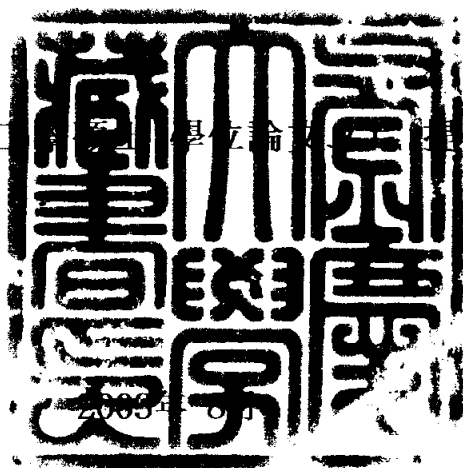


工學碩士學位論文

EPDM고무와 CR고무 블렌드의
Mooney점도, 최대토오크, 스코오치
시간 및 기계적 성질

指導教授 朴 讚 英

이 論文을 2003년 6월 10일 釜慶大學校 大學院 高分子工學科 提出함



釜慶大學校 大學院

高分子工學科

朴 藝 鎭

朴藝鎭의 工學碩士 學位論文을 認准함.

2003年 6月

主 審 工學博士 李 奉 (印)

委 員 工學博士 朴 相 保 (印)

委 員 工學博士 李 元 基 (印)

목 차

List of Tables	II
List of Figures	III
Abstract	V
I. 서 론	1
II. EPDM과 CR 브렌드 필요성	3
III. 실험	10
III-1 실험재료	10
III-2 시편제조	10
III-3 Rheometer 측정	11
III-4 기계적 물성시험	14
IV. 결과 및 고찰	18
V. 결 론	45
VI. 참고문헌	46

List of Tables

Table 1 Basic Formulation of EPDM/CR Blends

Table 2 Cure Characteristics of the EPDM/CR Blends

Table 3 Experimental Results of Unaged EPDM/CR Blends

Table 4 Experimental Results of Air-aged EPDM/CR Blends
measured at 70°C

Table 5 Ozone Resistance Test of EPDM/CR for Various
measuring time

List of Figures

- Fig. 1.** Cure characteristics of EPDM/CR rubber blends at 160°C
- Fig. 2.** Maximum torque value of EPDM/CR blends
- Fig. 3.** Mooney viscosities of EPDM/CR blends
- Fig. 4.** Scorch time and optimum cure time of EPDM/CR blends
- Fig. 5.** Hardness of unaged and air-aged EPDM/CR blends with different times at 100°C
- Fig. 6.** Tensile strength of unaged and air-aged EPDM/CR blends with different times at 100°C
- Fig. 7.** Elongation at break of unaged and air-aged EPDM /CR blends with different times at 100°C
- Fig. 8.** 100% Modulus of unaged and air-aged EPDM/CR blends with different times at 100°C
- Fig. 9.** Compression set of air-aged EPDM/CR blends with different times at 100°C

Fig. 10. Photographs of ozone resistance test of Exp-1 at 100°C for various reaction times.

Fig. 11. Photographs of ozone resistance test of Exp-2 at 100°C for various reaction times.

Fig. 12. Photographs of ozone resistance test of Exp-3 at 100°C for various reaction times.

Fig. 13. Photographs of ozone resistance test of Exp-4 at 100°C for various reaction times.

Fig. 14. Photographs of ozone resistance test of Exp-5 at 100°C for various reaction times.

Mooney Viscosity, Maximum Torque Value, Scorch Time and Mechanical Properties of EPDM Rubber and CR Rubber Blend

Ye-Jin Park

Department of Polymer Engineering, Graduate School,

Pukyong National University

ABSTRACT

In the blends of chloroprene rubber(CR) with ethylene propylene diene terpolymer(EPDM), tensile strength increased with increasing in CR contents. As CR addition ratio is increased physical properties such as elongation decreased, on the other hand, hardness increased. Aging resistance is less influenced by EPDM blends with CR. Ozone resistance showed much better improvement by adding above 25wt% EPDM while the aging resistance of blends was observed to be independent on the blend composition.

Key words : Mooney viscosity, optimum cure time

I. 서 론

고분자 재료의 특성은 점차 고기능, 고성능화되면서 기존의 소재보다 더 나은 성능을 갖는 새로운 재료의 필요성과 더불어 고분자 블렌드에 대한 많은 연구가 이루어지고 있다.¹⁾ 특히 내오존성과 내후성이 뛰어난 ethylene propylene diene terpolymer (EPDM)는 여러 용도로 사용될 뿐만 아니라 여러 고무제품의 유망한 소재로서 그 사용 가능성에 대해서 많은 시도가 이루어지고 있으며, 더욱이 기존의 NR이나 SBR 등을 대체할 수 있는 합성고무로 크게 관심이 높아지고 있는 추세이다.^{2,3)}

고무는 자동차용 부품 및 타이어, fender, 각종 설비의 벨트, 호스, 신발, 인쇄용 고무 로울러, 스포츠 용품에 이르기까지 광범위하게 이용되는 고분자 재료중의 하나이다. 그리고 합성고무에 대한 연구가 본격적으로 시작되어 고무의 화학적 조성이 밝혀진 이후, 계속적인 고분자의 구조와 특성에 대한 연구에 힘입어 다양한 종류의 합성고무가 개발되었으며 오늘날에는 대량생산되어 시판되기에 이르렀다. 합성고무는 출발물질인 단량체의 특성과 중합방식에 따라 조성과 분자 구조를 비롯하여 물성에 이르기까지 다양한 특징을 가지며 그 응용특성도 광범위하다.^{4,5)}

고무공업이 급격하게 발전함에 따라 고분자 재료에 대한 고성능

화 및 고기능화 등의 특성 요구가 증가하고 있으나 한가지 고무만으로는 물리·화학적 특성을 만족시키지 못하기 때문에 서로 다른 두 종류 이상의 고분자를 물리적으로 혼련하여 다양한 물성을 갖는 고분자 블렌드법을 사용함으로써 각각의 장점을 살리고 단점을 상호 보완할 수가 있다.^{6,7)}

블렌딩에서의 문제점은 batch 기준으로 동일한 성질을 갖는 부품들을 일관되게 얻기가 어려운 데 있다. 물성이 일관되지 않는 점은 블렌드계에 있어서 혼련도가 다른 데에 기인될 수 있다. 불균일 블렌드물은 대개 두 개의 화학적으로 유사하지 않은 고무가 혼련될 때 얻어지며 이것에 관한 형태학을 검토한 보고가 있다.^{8~12)} 그러한 블렌드의 기계적 성질을 결정하는 데에 중요한 인자들에 관한 연구가 알려져 있으며¹³⁾ 몇몇 연구자들은 고무블렌드의 상용성에 관하여 조사하였다.^{14~16)}

본 실험에서는 EPDM 고무에 대하여 CR 고무를 블렌딩하여 얻은 혼련물(compound)의 가황특성, 기계적 성질 및 물성을 측정하여 CR고무량이 물성에 미치는 영향을 검토한다. 본 실험의 결과로부터 얻는 자료는 자동차부품용 고무제조에 있어서 중요한 data로 활용될 수 있을 것으로 판단된다.

II. EPDM 과 CR 브렌드 필요성

II-1. EPDM의 특성

EPDM 에서의 D는 분자 내에 불포화된 부분을 도입하기 위한 제3의 단량체인 디엔(diene)을 의미한다. Ziegler 촉매가 이용되기 전까지 자유 라디칼 개시제를 사용한 고압의 조건에서 가지가 많은 저분자량, 저밀도 폴리에틸렌이 합성되었으나 1951년 전이 금속 할라이드와 알킬 알루미늄과 같은 유기금속화합물의 조합으로 이루어진 Ziegler 촉매 system의 적용으로 상온상압 하에서도 고밀도를 갖는 높은 분자량의 선형고분자를 합성 할 수 있게 되었다.¹⁷⁾ 이어서 Natta는 이를 더욱 발전시켜 높은 분자량의 선형 폴리프로필렌의 합성을 가능케 했으며 또한 생성되는 고분자 사슬에의 입체특이성을 부여 할 수 있게 되었다. 그 결과 무정형이며 탄성체인 에틸렌과 프로필렌의 공중합체를 만들 수 있게 되었다.¹⁸⁾ 일반적으로 EPDM(ethylene propylene diene terpolymer) 고무는 내오존성, 내후성, 내열성 및 내약품성 등으로 여러 고무 제품의 유망한 소재로서 그 사용 가능성에 대해서 많은 시도가 이루어지고 있으며, 더욱이 NR, SBR 등에 대한 대체 합성고무로 각광을 받고 있을 뿐만 아니라 특히 균열이 생기지 않는다는 이점이 있다. 즉, 2개의

이중결합이 공액화 되어 있지 않은 관계로 공중합시 하나의 이중결합이 중합반응에 참여하고 남아 있는 다른 하나의 이중결합이 고무의 가황화 반응에 참여하게 된다. 가황화 반응에 참여하는 이중결합 부분은 고분자 주쇄에 존재하는 것이 아니라 측쇄에 존재하도록 설계되어 있다. 이 내용들은 아래 내오존성 이론에 잘 나타나 있다. EPDM 고무는 내오존성은 양호하나 oil에 대한 저항성 등의 물성이 떨어지는 단점이 있다. ¹⁹⁾

II-2. CR의 특성

CR(chloroprene rubber) 고무의 특징은 내후성, 내오존성, 내열노화성, 및 내유성 내약품성이 뛰어나며 이들 성질 전부가 측쇄인 -Cl 때문이다. 즉 다시 말하면 측쇄 할로젠 그룹에 의한 주쇄의 보호효과라 일컬어진다. CR은 불포화 이중결합을 갖고 있지만 염소원자가 주쇄 구조 중의 전자 밀도가 높은 이중결합으로부터 π 전자를 흡수하기 때문에 이중결합부분은 전자밀도가 낮아지고 단일결합에 가까운 상황으로 되어 오존과 반응하지 않게 된다. CR 고무의 최대의 특징은 물리적 특성도 포함한 넓은 범위에서 밸런스가 상당히 좋은 고무라는 점으로 이러한 특성이 복합적으로 요구되는 고무제품에 결함이 없게 하는 재료로 많이 사용되고 있다. CR고무는 내후성, 내노화

성에 뛰어나 극히 안정적이지만 CR고무를 장시간 방치해두면 가스성이 감소하여 가공이나 가황물의 성질이 나빠지는 경향이 있다.

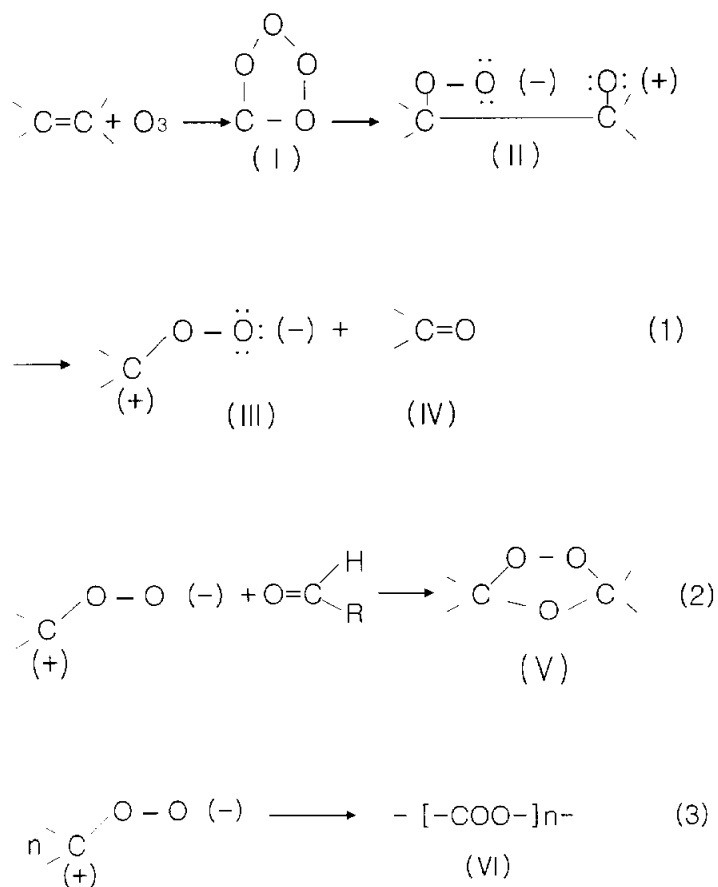
II-3. Blend 고무의 내오존성이론²⁰⁾

대기중에서 발생된 오존은 고무나 기타 올레핀 화합물에 대하여 다음과 같이 반응하는 것으로 생각된다.

도식1은 오존이 고무나 기타 화합물과의 반응 메커니즘을 나타낸다. 올레핀화합물의 이중결합의 탄소원자가 오존 분자의 작용을 받아 ozonize(I)를 생성한다. (I)은 불안정하여 산소-산소결합이 끊어져서 (II)와 같은 양성이온이 생성한다. 이것은 탄소-탄소 결합으로부터 전자를 끌어당겨 (III)의 양성이온과 (IV)의 알데히드 또는 케톤을 생성한다. 그리고 이 양성이온(III)이 식(2)와 같은 알데히드 또는 케톤과 재결합하여 안정한 구조(V)로 되거나 혹은 식(3)과 같이 중합하여 고분자 유기과산화물을 형성하기도 하고 반응(4)와 같이 활성수소를 가진 화합물과 반응하여 히드로퍼옥시드를 생성한다. 더욱이 분자내 전이에 의해 에스테르, 락톤, 산 등을 생성하여 안정화하는 것으로 생각된다.

오존과 고무가 반응하여 고무분자쇄를 절단하여도 분자쇄 말단이 재결합하면 안정한 ozonide(V)을 만들어 균열은 생기지 않는다. 미

신장시료에서는 재결합이 아주 용이하여 균열발생이 보이지 않지만 신장시료에서는 절단 분자쇄 중에서 재결합은 불가능하고 절단된 채 미소한 균열로 성장하는 것으로 생각된다. 결국 분자쇄 말단의 분리 원인은 신장이라는 설이 현재 가장 많은 연구자에 의해서 지지되고 있다. Barden²⁰⁾은 절단된 고무분자쇄가 분리하는데 필요한 최저응력을 가정하였으며 이것을 임계응력이라 한다.



Scheme 1. The Mechanism of antiozone theory.

근래에 고무 블렌드에 의해서 내오존성을 향상하는 방법이 보급되고 있다. 일반적으로 고무블렌드에서는 기계적 성질, 내열성, 내유성 등은 블렌드시킨 성분중에서도 성능이 떨어지는 성분의 영향이 현저하게 나타나며 가성성이 기대되지 않는 것이 보통이다. 그런데 내오존성 만큼은 다르며 예를 들면, IIR에 약 1%의 SBR을 블렌드하는 것만으로도 내오존성은 반 이하로 저하하는 반면 EPDM을 소량 첨가했을 때 현저히 향상하는 것을 알려져 있다. NR, IR, SBR, BR, NBR 등에 내오존성이 우수한 CR, EPDM, PVC 등을 블렌드하는 방법이 널리 행하여지고 있다. 이러한 조합 중에 비교적 잘 연구되어 있는 것이 NR 70phr, EPDM 30phr 의 경우로 NR 의 해상 중에 수 μm 의 EPDM이 도상으로 되어 불균일하게 분산되어 있으면 NR상중에 생긴 오존균열의 성장이 EPDM상과의 경계면에서 정지하고 있는 것이 분명히 확인되고 있다.

II-4. 환경이 고무블렌드에 미치는 영향

고무재료의 결점 중의 하나로 오존에 대하여 약한 것을 거론할 수 있다. 특히 디엔계 가황고무는 5% 이상의 신률로 응력을 부여한 상태에서 오존에 노출시키는 경우 곧 응력에 대하여 직각 방향으로 균열이 생긴다. 이와 같은 오존 균열에 대한 저항성을 내오

존성이라 부르고 옥외에서의 용도나 방전을 일으키기 쉬운 고압 전기기기 등의 적용에서 극히 중요한 성능으로 간주되고 있다. 대기 중의 산소에 일광 중의 자외선이 작용하면 오존이 발생하고 도시에서의 농도는 2~5pphm 정도이다. 자동차의 배기가스나 공장 매연이 많은 지역에서는 과산화물 농도와 함께 오존농도는 더욱 높게 된다. 또한 수은등이나 xenon 램프의 점등 또는 고압 방전 시에도 오존이 상당량 발생한다.²¹⁾ 고무의 노화의 원인에는 2가지 인자가 있다. 하나는 외부인자이며, 다른 하나는 내부인자이다. 외부인자는 산소, 산화성물질, 오존, 열, 빛, 방사선, 역학적피로 등이며, 내부인자는 고무의 종류, 가황방법, 및 가교도, 가교제 종류, 가황촉진제의 종류, 가공 공정중의 인자, 노화방지제 등으로 되어 있다.

고무의 노화현상은 상온에서의 자연노화, 고온에서의 산화현상 등에 의하여 고무가 점착, 경화, 연화, 균열 등의 과정을 거쳐 물성이 저하되는 것을 의미한다. 고무의 노화현상에 있어서 산소에 의한 노화는 열에 의하여 촉진된다.

고무는 공기 또는 산소에 의한 열화 이외에 일광에 의한 산화촉진과 오존에 의한 산화에 기인하여 균열 현상이 발생한다. 전화 코드 등에서처럼 고무 제품은 거의 대부분 약간의 신장을 받으면서 사용

되므로 장기간 사용 후에는 오존 균열이 나타난다. 따라서 일반적으로 고무제품이 신장될 때는 동적조건 또는 정적조건이냐에 상관없이 공기 중에 미량 존재하는 오존의 영향에 의하여 장시간 후에는 신장이 진행된 방향과 직각으로 균열이 생긴다. 이 경우에 신장 방향에 따라 균열의 크기, 깊이 및 발생시간이 변한다.

III. 실험

III-1. 실험재료

EPDM은 금호석유화학(주) 제품의 KEP 2504 grade를 사용하였으며, CR은 일본의 Denka Co.에서 공급하는 S-40 grade를 사용하였다. 가교제는 유기과산화물인 MgO, ZnO를 사용하였다.

가황촉진제는 tetramethyl thiuram disulfide(TT), 2-mercaptoimidazolin(or ethylene thiourea) (Na-22) 사용하였다. 윤활제로서는 스테아린산이 사용되었으며, 노화방지제로는 Polymerized 2,2,4-trimethyl-1,2-dihydroquinoline (RD)를 사용하였다. 충전제로는 HAF 형태의 carbon black이 사용되었다. 그리고 가공유로는 Dioctyl phthalate (DOP)를 사용하였다.

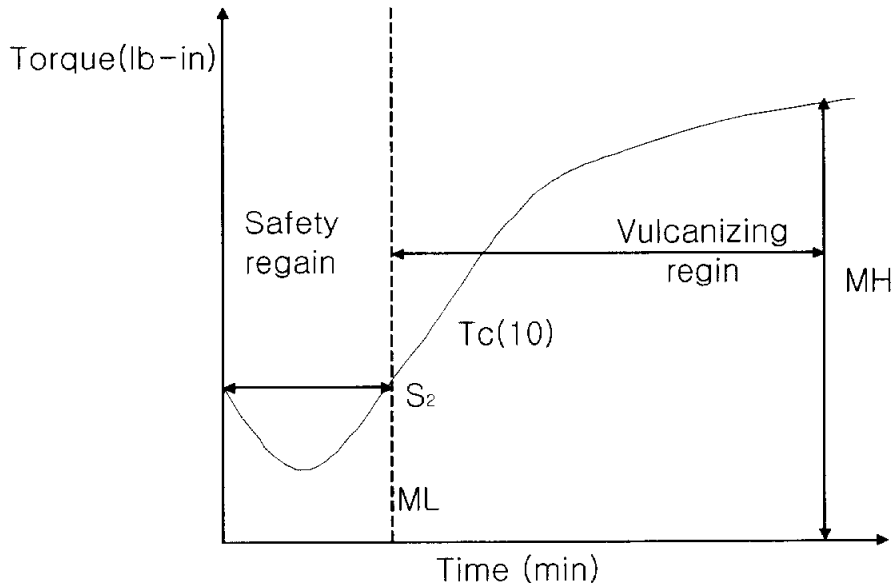
III-2. 시편제조

본 연구에서 1차 혼련은 용량 1.6 ℓ Banbury mixer를 이용하여 초기온도 50℃, 최종온도 80℃ 에서 30 rpm의 속도로 유지하여 실험하였다. 고무 소련은 1분 동안 행하였으며 충전제와 약품을 함께 투입하여 4분간 더 혼련한 후, 1차 혼련물은 상온에서 24 시간 방치하였다. 2차 혼련은 6" × 12" 인 open roll에서 1차 혼련물과 함

깨 가황 약품을 넣어 40℃에서 5분 간 균일하게 혼련하여 최종 혼련물을 제조하였다. 제조된 시편은 고무의 탄성구조의 열적안정성을 고려하여 상온에서 충분히 방치하였다. EPDM/CR 혼련물의 조성비를 표 1에 나타내었다. Exp-1, Exp-2, Exp-3, Exp-4, Exp-5는 각각 EPDM/CR의 비를 100/0 75/25, 50/50, 25/75, 0/100 wt%로 하여 혼련시킨 EPDM/CR 블렌드계이다. 물성측정에 사용된 모든시편은 노화 및 비노화된 시편을 사용하였으며, Rheometer에 사용된 시편은 노화시키지 않은 시편을 사용하였다.

III-3. Rheometer 측정

최종 배합 시편은 ASTM D 2084²²⁾에 의거하여 Rheometer (Monsanto ODR 2000)를 이용하여 160℃에서 가황도를 조사하였으며, Mooney 점도계(Monsanto R100)를 이용하여 125℃에서 공정 안정성을 조사하였다. 160℃에서 최종가교점을 기준으로 하여 적정 가황시간을 결정하여 hot press에서 압축성형법으로 시험시편을 제조하여 물성을 측정하였다.



Scheme 2. Typical cure characteristics measured from Rheometer

ML : minimum torque

MH : maximum torque at reversion cure

T_{S_2} : scorch time, time for 2lb-in rise above ML

$T_c(10)$: time to 10% of maximum torque

$T_c(90)$: optimum cure time, time to 90% of maximum torque

Table 1. Basic Formulation of EPDM/CR Blends

	Exp-1	Exp-2	Exp-3	Exp-4	Exp-5
KEP2504	100	75	50	25	0
CR S-40	0	25	50	75	100
C/B HAF	24	24	24	24	24
DOP	10	10	10	10	10
St/acid	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
MgO	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
RD	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
S	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
Na-22	1	1	1	1	1
TT	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
ZnO ^{#s}	5	5	5	5	5
TOTAL	148.8	148.8	148.8	148.8	148.8

III-4. 기계적 물성 시험

III-4-1. 경도 및 인장강도

경도는 스프링식 경도계(Shore-A)를 사용하여 측정하였고, 인장 물성은 ASTM-D412²³⁾에 따라 시편을 제조하여 만능인장시험기 (Instron 6012)를 사용하여 실험하였다. 그리고 고온 프레스에서 가압·가열 성형하여 만든 Sample을 아령형 3호로 절단하여 시편을 제조하였다. 시편은 Scheme3에 나타내었다.

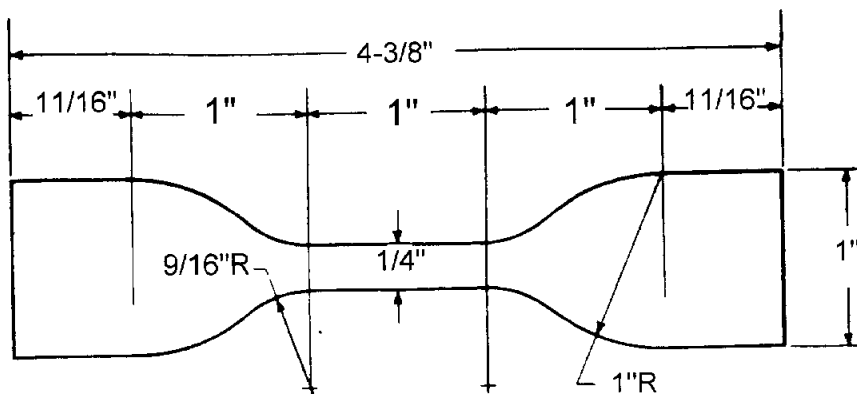
시험 조건은 500 mm/min의 crosshead 속도, 100 kgf의 load cell, 표선 거리는 20 mm로 하였으며 아래의 계산식에 따라 인장강도를 계산하였다.

$$T_b = F_b/A \quad (1)$$

여기서 T_b 는 인장강도(kgf/cm²), F_b 는 시편이 절단되었을 때의 최대 하중(kgf)이며, A 는 시험편의 단면적(cm²)을 나타낸다. 파단신률은 시편이 파괴되는 순간, 그 때까지 표선이 늘어난 길이를 측정하여 아래 식으로 계산하였다.

$$E_b = (L_1 - L_0)/L_0 \times 100 \quad (2)$$

여기서 E_b 는 신장율(%), L_0 는 표선간의 거리, 그리고 L_1 은 절단 시 표선간의 거리를 나타낸다.



Scheme 3. Test specimen of tensile strength and elongation.

III-4-2. 영구 압축 줄임율 시험

ASTM D 395²⁴⁾에 따라 행하였으며, 정적 압축이나 전단력을 받는 부분에서 가황고무의 가열 압축에 의하여 잔류줄임율을 측정하였다. 시험편의 두께는 28.70 ± 0.13 mm, 지름은 약 29 mm의 원주형으로 하였다. 시험편을 압축판 사이에 끼우는 경우에는 두께 9.52 ± 0.02 mm의 스페이스(spacer)를 끼우고 위, 아래의 압축판이 스페이스에 밀착할 때까지 압력을 가하고 너트를 조여 고정시킨 후 열처리하였다. 열 처리는 노화시험기 중에서 70°C에서 22 시간 행하고 열 처리가 끝난 후 곧 압축장치에서 시험편을 꺼내어 30분간 실온에 방치하여 냉각시켰다. 계산은 다음 식에 따랐다.

$$C_s = (t_0 - t_1) / (t_0 - t_2) \times 100 \quad (1)$$

여기서 C_s 는 압축 영구 줄임율(%), t_0 는 시험편의 원래 두께(mm), t_1 은 압축 장치에서 꺼낸 후 30 분이 경과된 뒤 시험편의 두께(mm), t_2 는 스페이스의 두께(mm)를 나타낸다.

III-4-3. 내열성 시험

본 실험에 있어서의 내열성시험은 ASTM D-573²⁵⁾에 의거하여 수행하였으며 기어식 열 노화시험기를 사용하여 열·공기 항온조 내에 시험편을 걸고 회전시키면서 가열공기와 접촉·노화시켰다.

이 경우 내부 공기가 1시간에 1 회 순환되고, 내부 온도차이는 항온조 내의 중앙부에 대하여 $\pm 2^{\circ}\text{C}$ 이내, 내부용적 10ml 당 시료 1g 을 초과하지 않도록 하였다. 또한, 노화시험을 행하기 전에 먼저 시험편의 두께측정 및 표선 긋기를 행하였으며, 인장시험은 시험편을 노화시킨 후 꺼내어 실온에서 8~96 시간 내에 실시하였다.

III-4-4. 내오존성 시험

본 연구에서의 내오존성시험은²⁶⁾ 65.5~81.9 cm³의 용적을 가진 시험조 내에 석영 수은램프에서 발생된 오존을 보내어 수행하였다. 그리고 회전날개의 직경이 152.4 mm, 날개의 경사가 20~30° 인 팬을 1700 rpm의 회전속도로 작동시켜 내부의 풍속을 30.5 cm/sec로 하여 1분 동안 용적의 3/4을 교체함으로써 내부의 공기를 교반·혼합시켰다. 한편, 오존농도는 50 pphm, 온도는 40°C로 하였다. 직사각형(1" x 6")의 시험편을 20% 신장시켜 70시간 동안 방치한 후 오존 탱크 내에 넣어두고 균열 발생시간 및 균열상태를 관찰하여 기록하였다.

IV. 결과 및 고찰

IV-1 Rheometer 측정

그림 1에는 ASTM D2084²²⁾에 의거하여 Rheometer로부터 얻어진 실험결과를 나타내었다. 본 연구에서의 실험결과는 표 2~3에 정리하였다. EPDM/CR 블렌드는 무게비로 100/0, 75/25, 50/50, 25/75 및 0/100의 비율로 제조하였다. 일반적으로 시간이 지남에 따라 torque값이 증가하는 경향을 보였는데, 이것은 시간의 경과에 따라 명백히 가황이 일어났다는 것을 의미한다. 그림 1로부터 알 수 있는 것처럼 CR고무의 함량이 증가함에 따라 torque 값이 커지는 것은 가교밀도의 증가에 기인한 것으로 생각된다.

한편 그림 1에 보여진 가황곡선은 Rheometer를 사용하여 얻어진 실험결과로서, 일정온도 하에서 가황시간이 증가함에 따라 고무시편의 중심에 놓인 판을 일정한 각도로 주기적으로 회전시키는 데 필요한 힘을 시간에 대한 torque의 함수로써 나타내었다. 이 때 가해진 힘, 즉 torque는 가황도에 비례하며 다음 식을 이용하여 구할 수 있다²⁷⁾.

$$\text{Degree of crosslinking}(\%) = T(t) - T_{\min} / (T_{\max} - T_{\min}) \times 100 \quad (1)$$

여기서 $T_{\max}$: 최대 torque 값(Newton · m)

$T_{\min}$: 최소 torque 값

$T(t)$: 가황시간 t 에서의 torque 값을 가리킨다.

EPDM/CR 블렌드계열에 있어서 블렌드 조성비에 따른 최대 torque 값의 변화를 그림 2에 나타내었다. 그림에서 알 수 있는 것처럼 EPDM고무 함량이 100wt%에서 torque가 최소값을 나타낸 후 CR 고무 첨가량이 증가함에 따라 거의 선형적으로 torque값이 상승하였다. CR 고무 단독의 경우에 최대 torque 값이 얻어지는 데 이러한 결과는 결정성 고무인 CR에 의해 결정성이 증가함에 따라서 가교밀도가 증가하기 때문이다.

그림 3에는 EPDM/CR 블렌드계열에 있어서 CR 고무량의 변화에 따른 Mooney 점도값의 변화를 나타내었다. Mooney 점도는 CR 고무가 EPDM보다 현저하게 크며, CR 고무의 함량이 증가에 따라 Mooney 점도 값이 증가하였고, 순수한 CR 고무의 Mooney 점도는 CR 매트릭스내의 보다 강한 입자간 상호작용 때문에 EPDM 고무 단독의 점도값 보다도 더 큰 값을 갖는 것으로 생각된다.

그림 4는 EPDM/CR 블렌드계열에 있어서 블렌드 조성비에 따른 스코오치 시간 및 최적 가황시간의 변화를 나타내었다. 그림에서

보여지는 것처럼 CR 고무량이 증가함에 따라 최적 가황 시간이 짧아지는 경향을 보이고 있다. 이것은 CR고무의 결정성이 가황을 촉진한 데 기인한 것으로 판단된다.

Table 2. Cure Characteristics of the EPDM/CR Blends

	Mooney Viscosity ^{e)}				
		T _{min} ^{a)}	T _{max} ^{b)}	t _{sl} ^{c)}	t ₉₀ ^{d)}
Exp-1	27.4	6.2	17.4	2:35	11:40
Exp-2	30.5	5.8	18.6	2:29	9:49
Exp-3	32.8	5.8	20.4	2:29	8:41
Exp-4	35.2	5.8	24.3	2:33	8:32
Exp-5	37.8	5.0	28.5	2:08	8:12

a) : Minimum torque value(lb · in)

b) : Maximum torque value(lb · in)

c) : Scorch time (min : sec)

d) : Optimum cure time(min : sec)

e) : ML1+4(100°C)(dn · m)

(large rotor preheating time : 1min, operating time : 4min,
temperature)

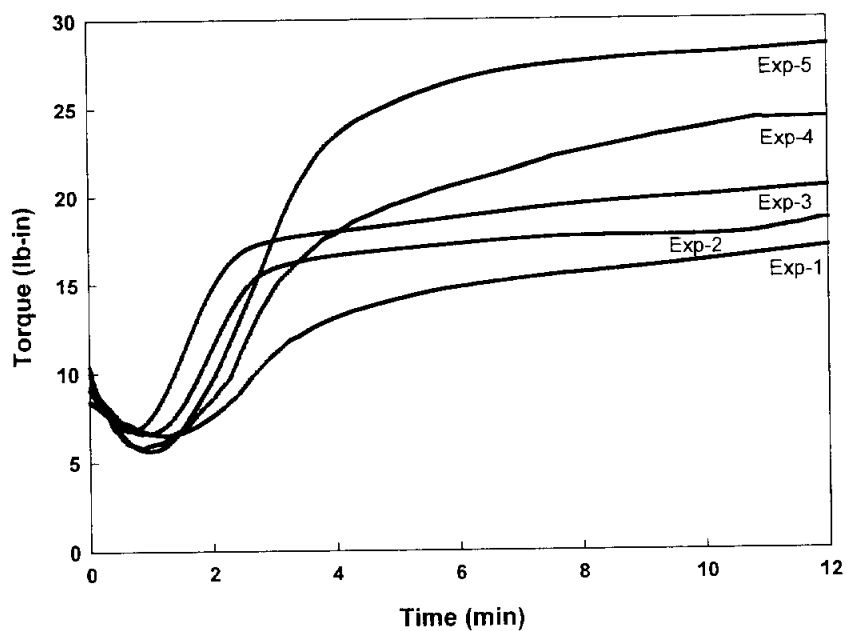


Fig. 1. Cure characteristics of EPDM/CR rubber blends at 160°C.

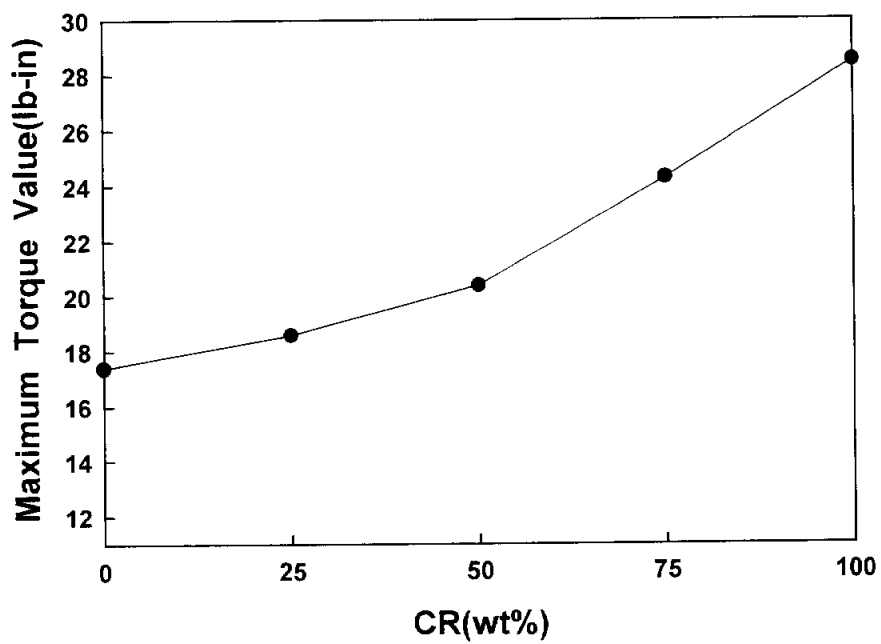


Fig. 2. Maximum torque values of EPDM/CR blends.

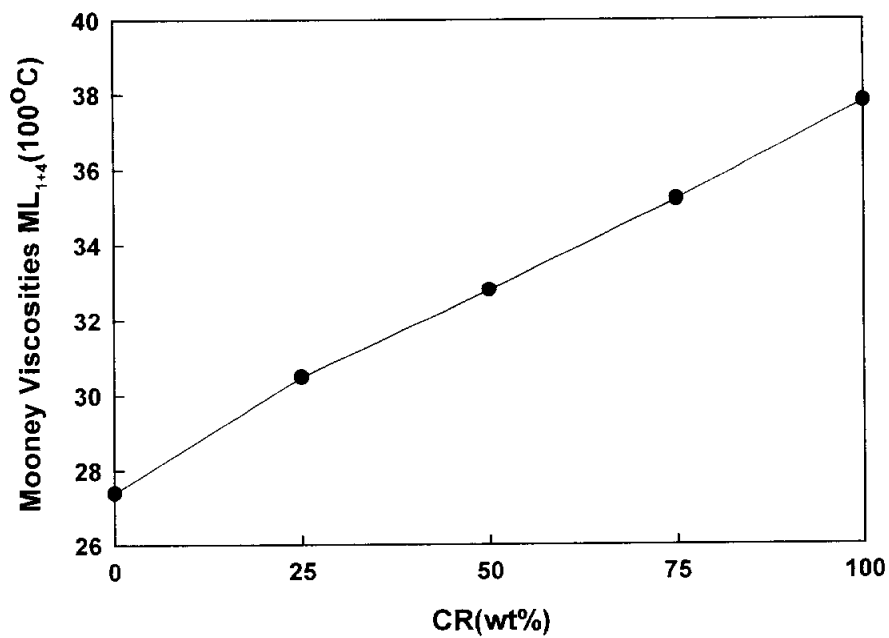


Fig. 3. Mooney viscosities of EPDM/CR blends.

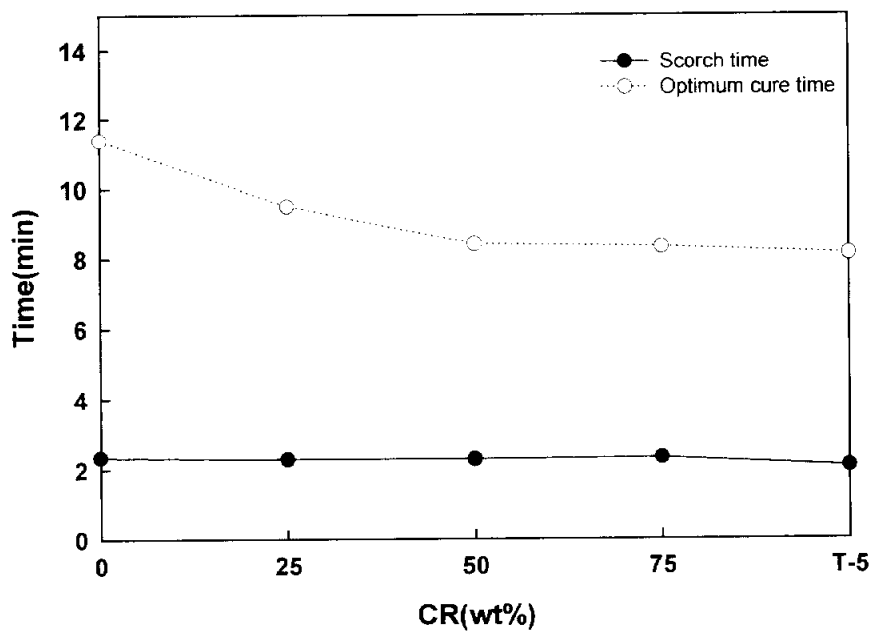


Fig. 4. Scorch times and optimum cure times of EPDM/CR blends.

IV-3 경도 및 인장강도

그림 5에는 EPDM/CR 블렌드계열에 있어서 공기 중에서의 노화시험을 거치지 않은 시편 및 100°C 의 oven내에서 노화시간을 달리하여 노화시험을 거친 시편의 경도변화를 나타내었다. EPDM/CR 고무 블렌드의 가황체로 부터 얻은 시편에 대하여 노화시키지 않은 것과 노화시험을 행한 것들의 물성치를 표 4, 5에 나타내었다. 경도는 Shore A 및 Shore D의 두 종류로 크게 나누어지며, 고무가황체의 움푹 들어감(indentation)에 대한 저항의 정도를 나타낸다.

경도는 EPDM이 CR 보다 낮으며 그림으로부터 알 수 있는 것처럼 CR고무의 량이 증가할수록 경도가 증가하는 것은 CR고무의 결정성 증가로 인한 것으로 판단되어 진다. 한편 공기 중의 가열 노화시험의 경우에 열은 산화를 가속화시킴으로써 주요한 열화 인자가 된다. 공기 중의 노화시험에 있어서는 후경화(post cure)에 기인하여 노화처리 시간이 길어짐에 따라 시료의 경도가 증가함을 알 수 있었다.

그림 6에는 노화시키지 않은 EPDM/CR고무 혼련물 및 100°C의 오븐에서 8~96 시간 동안 가열 노화시킨 EPDM/CR고무 혼련물의 조성비율에 따른 인장강도 변화를 보여주고 있으며, 측정값은 5회 시험한 평균값이다. 인장강도는 EPDM 보다 CR이 다소 높은 편이

며, 공기 중에서 가열 노화시키지 않은 EPDM/CR의 조성비율에 따른 인장강도 변화를 보면 CR고무의 량이 증가할수록 인장강도 값이 증가하는 것을 볼 수 있다. 이것 또한 CR고무의 결정성이 인장강도 증가에 기인한 것으로 판단되어진다. 전반적으로 공기 중에서의 노화시간을 달리하여 가열노화 시킨 경우는 가열 노화시키지 않은 시료의 경우와 비슷한 경향을 보이고 있다. 또한 노화시간이 길어짐에 따라 인장강도 값이 감소하는 것은 열열화에 의한 물성의 저하가 원인이 된 것으로 생각되어 진다.

두 성분 고무 블렌드의 조성비율에 따른 파단신률의 변화를 그림 7에 나타내었으며, 파단신률은 CR이 증가할수록 감소하는 경향을 나타내었으며 이것은 CR의 결정성 증가에 기인한 것으로 생각되며 또한 공기 중에서의 시간을 달리한 가열노화 시험 후의 파단신률값은 CR 고무량이 증가함에 따라 감소하는 경향을 보이는 데 이것은 후경화에 의하여 야기된 경도증가에 기인하는 것으로 판단된다.

EPDM/CR 블렌드계열에 있어서 블렌드 조성비에 따라 공기 중에서의 노화 가열시험을 거치지 않은 시료와 노화 가열시험을 거친 블렌드 시료에 있어서 100% modulus의 변화를 그림 8에 나타내었다. EPDM의 modulus 가 CR modulus 보다 낮고, EPDM/CR의 조성비에 있어서 CR 고무의 첨가량이 증가함에 따라 서서히 증가하는 경

향을 보인다. 그리고 공기 중의 가열 노화시간이 길어짐에 따라 100% modulus 값이 증가하고 있다.

Table 3. Experimental Results of Unaged EPDM/CR Blends

	Exp-1	Exp-2	Exp-3	Exp-4	Exp-5
Hardness(Shore A)	55	56	58	61	66
Tensile Strength(kg _f /cm ²)	160	165	179	202	230
Elongation at break(%)	650	512	431	371	360
100% Modulus(kg _f /cm ²)	19.55	20.12	21.00	23.05	25.08

Table 4. Experimental Results of Air-aged EPDM/CR Blends
measured at 70°C

Measurement Condition : 70°C × 8hr

	Exp-1	Exp-2	Exp-3	Exp-4	Exp-5
Hardness(Shore A)	56	57	59	62	68
Tensile Strength(kg _f /cm ²)	155	160	168	192	220
Elongation at break(%)	647	500	410	360	348
100% Modulus(kg _f /cm ²)	19.86	20.64	21.98	24.12	26.1
Compression Set(%)	12.63	11.26	9.54	8.12	7.21

Measurement Condition : 70°C × 30hr

	Exp-1	Exp-2	Exp-3	Exp-4	Exp-5
Hardness(Shore A)	58	59	61	64	70
Tensile Strength(kg _f /cm ²)	147	152	156	180	215
Elongation at break(%)	638	487	391	352	341
100% Modulus(kg _f /cm ²)	20.52	21.65	22.86	24.56	26.88
Compression Set(%)	17.85	15.62	12.98	10.98	9.23

Measurement Condition : 70°C × 70hr

	Exp-1	Exp-2	Exp-3	Exp-4	Exp-5
Hardness(Shore A)	59	60	62	67	74
Tensile Strength(kg _f /cm ²)	140	141	146	168	212
Elongation at break(%)	632	472	377	339	331
100% Modulus(kg _f /cm ²)	20.67	21.88	23.26	25.22	27.12
Compression Set(%)	24.26	18.96	14.62	12.86	11.48

Measurement Condition : $70^{\circ}\text{C} \times 96\text{hr}$

	Exp-1	Exp-2	Exp-3	Exp-4	Exp-5
Hardness(Shore A)	60	61	64	69	78
Tensile Strength(kgf/cm^2)	133	135	141	158	210
Elongation at break(%)	621	464	364	328	318
100% Modulus(kgf/cm^2)	21.26	22.12	23.45	25.43	27.56
Compression Set(%)	28.65	22.21	17.45	14.86	13.22

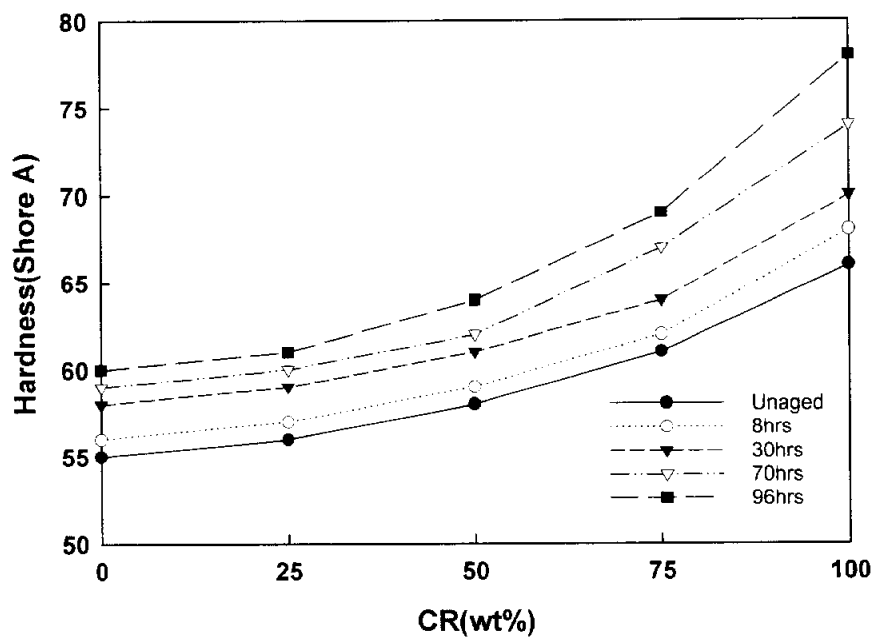


Fig. 5. Hardness of unaged and air-aged EPDM/CR blends with different times at 100°C.

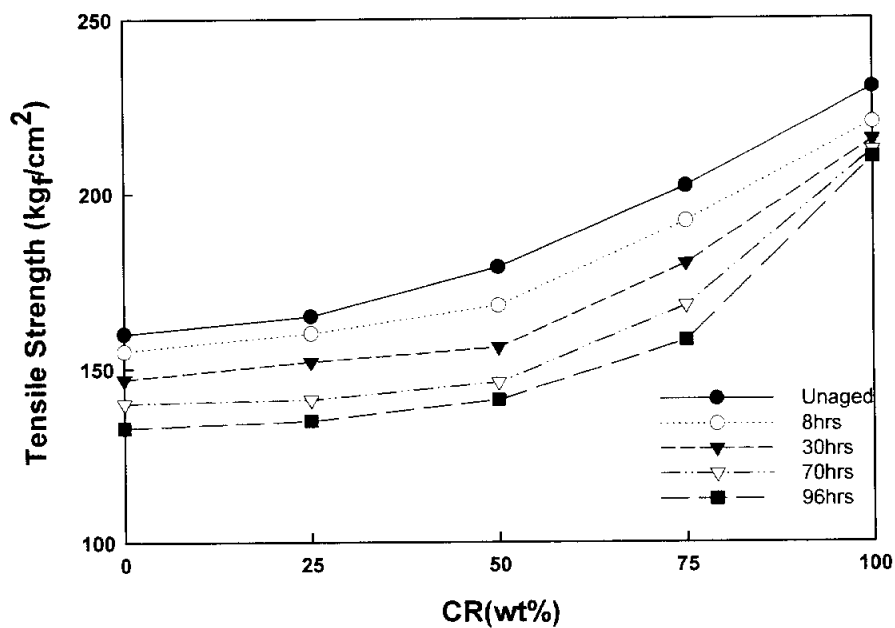


Fig. 6. Tensile strengths of unaged and air-aged EPDM/CR blends with different times at 100°C.

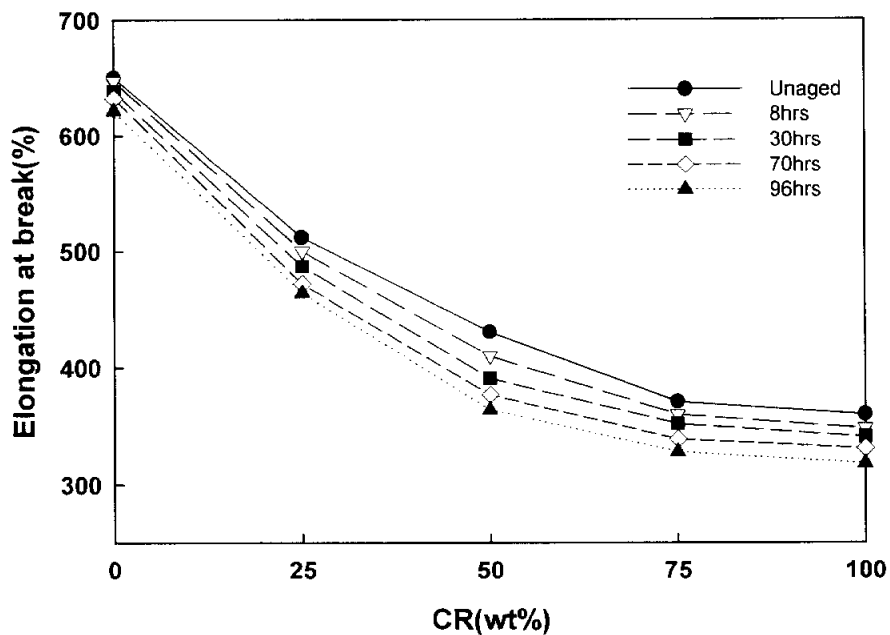


Fig. 7. Elongations at break of unaged and air-aged EPDM/CR blends with different times at 100°C.

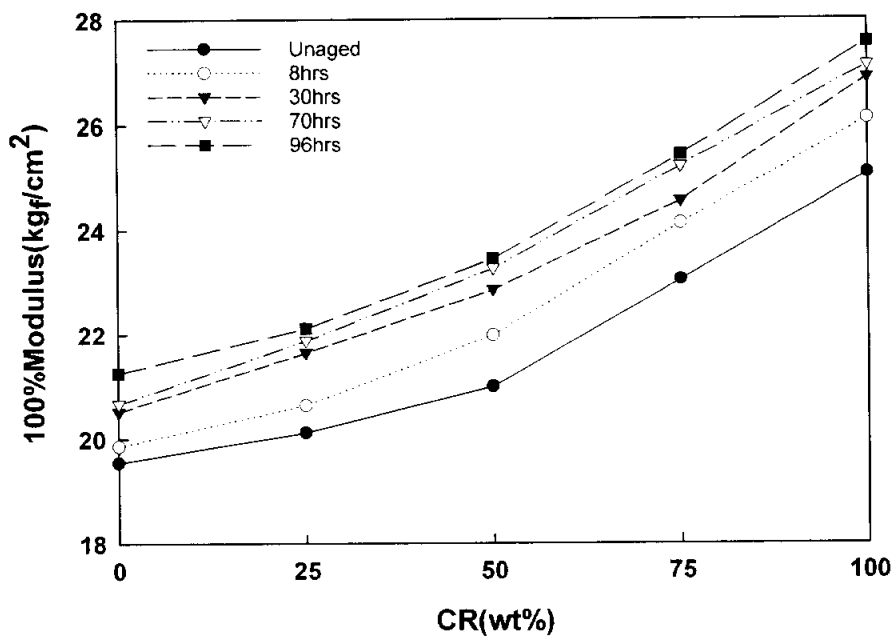


Fig. 8. 100% Modulus of unaged and air-aged EPDM/CR blends with different times at 100°C.

IV-4 영구압축률 시험

그림 9에는 EPDM/CR 블렌드계열에 있어서 CR 고무량의 변화에 따른 영구 압축 줄임율의 변화를 나타내었다. 즉 ASTM D 395²⁴⁾에 의거한 공기가열 노화시험에 있어서 가열시간을 달리하여 측정한 영구 압축 줄임율을 보여준다. 고무 시편은 일정시간 동안 표준압축 하중 또는 표준압축 변형에 주어지는 데, 시험이 끝난 후 시편이 최초의 두께로 회복되지 않는 량을 측정하여 영구 압축 줄임율로 표시하고 있다. 영구 압축 줄임율이 감소하는 것은 반발탄성, 즉 복원력이 개선됨을 의미한다. 공기 중에서의 가열 노화시간이 길어짐에 따라 영구 압축 줄임율은 전반적으로 커지는 경향을 보이는데 이것은 후경화(post-cure)에 따른 정도의 증가 및 탄성의 감소에 기인한 것으로 판단되어진다. 그리고 블렌드 조성비에 있어서 CR 고무의 함량이 증가함에 따라 영구 압축 줄임율은 감소하는 경향을 보인다.

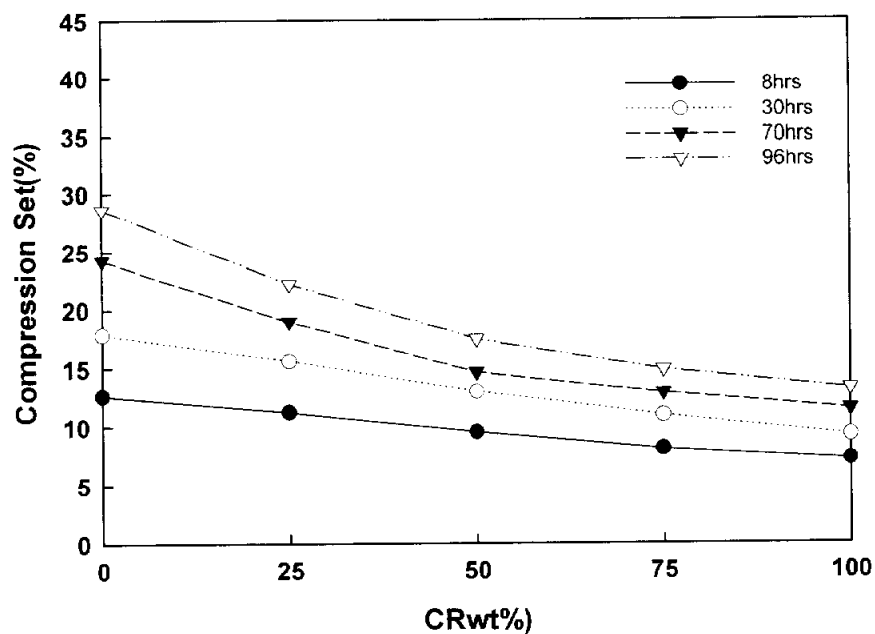


Fig. 9. Compression sets of air aged EPDM/CR blends with different times at 100°C.

IV-5 내오존실험 결과

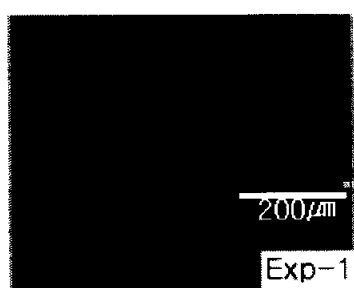
그림 10에는 일정농도의 오존에 대한 노출시간이 시편의 환경 저항성에 끼치는 영향을 나타내었다. 본 실험에서는 오존농도 50 pphm, 분위기 온도 100°C의 조건하에서 20% 신장된 시편을 사용하여 내오존시험을 행하였다. 일반적으로 오존의 존재는 고무의 표면에서 눈에 띄는 뚜렷한 기계적 손상을 일으켜 crack을 만든다.

내오존성은 EPDM이 월등하게 높으며 CR 역시 다른 고무에 비하여 상대적으로 양호하다. 그림에서 보는 바와 같이 블렌드 시켰을 경우에는 오존에 대해 영향을 받지 않으며, CR 단독일 경우 8시간 이후에 미세한 crack이 생겼으나 EPDM이 25wt%만 블렌드 되어도 전혀 ozone에 대한 영향을 받지 않는다.

Table 5. Ozone Resistance Test of EPDM/CR for Various
measuring times

Test time(hrs)	Exp-1	Exp-2	Exp-3	Exp-4	Exp-5
8	NC	NC	NC	NC	After 6hrs fine crack
30	NC	NC	NC	NC	After 6hrs fine crack
70	NC	NC	NC	NC	After 6hrs fine crack
96	NC	NC	NC	NC	After 6hrs fine crack

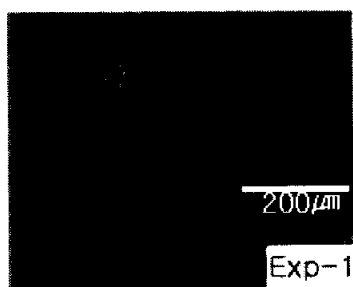
NC : NO Crack



8hrs



30hrs



70hrs



96hrs

Fig. 10. Photographs of ozone resistance test of
Exp-1 at 100°C for various reaction times.

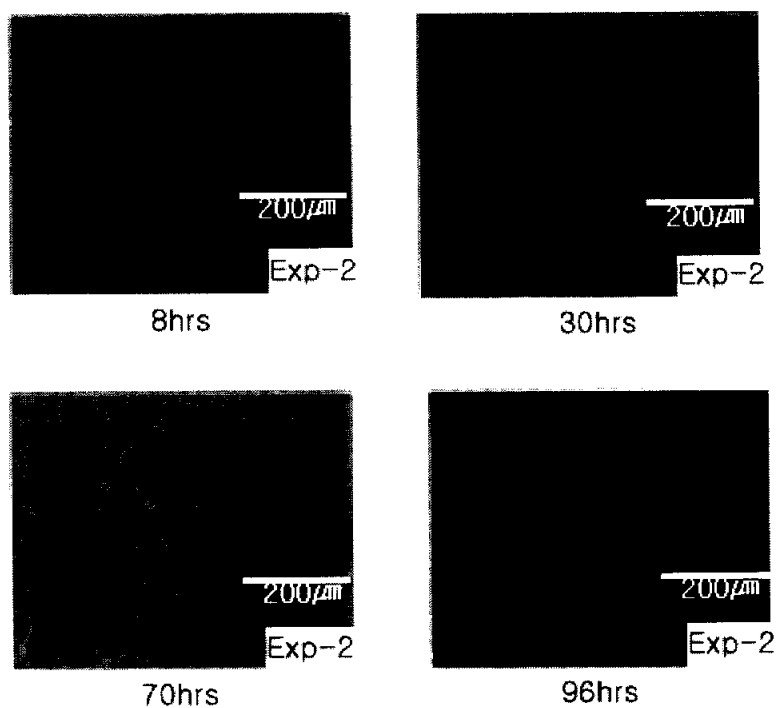


Fig. 11. Photographs of ozone resistance test of
Exp-2 at 100°C for various reaction times.

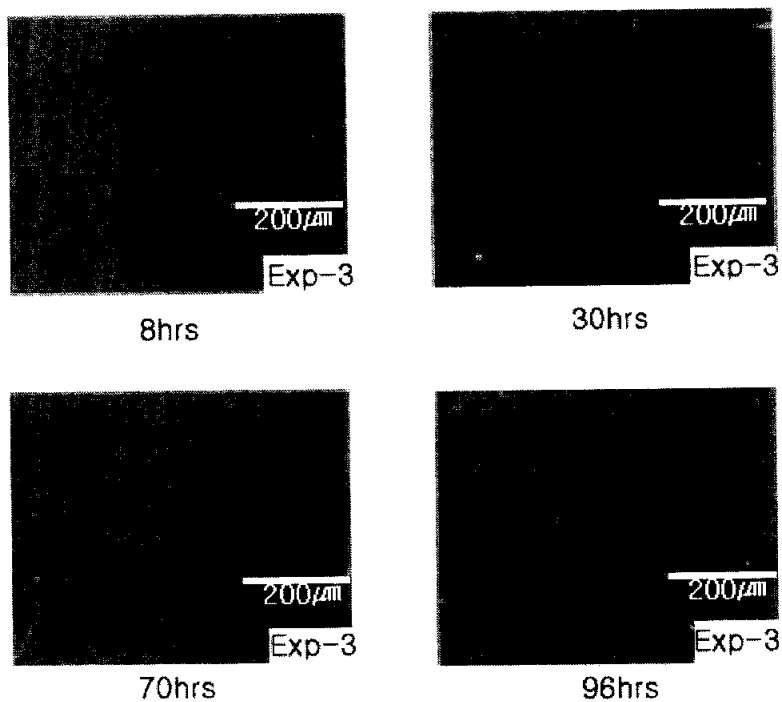


Fig. 12. Photographs of ozone resistance test of
Exp-3 at 100°C for various reaction times.

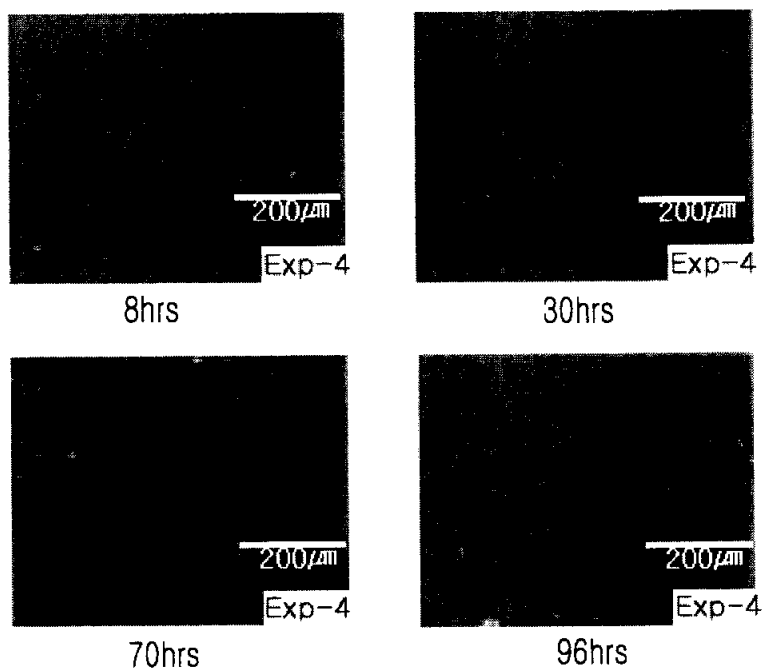


Fig. 13. Photographs of ozone resistance test of
Exp-4 at 100°C for various reaction times.

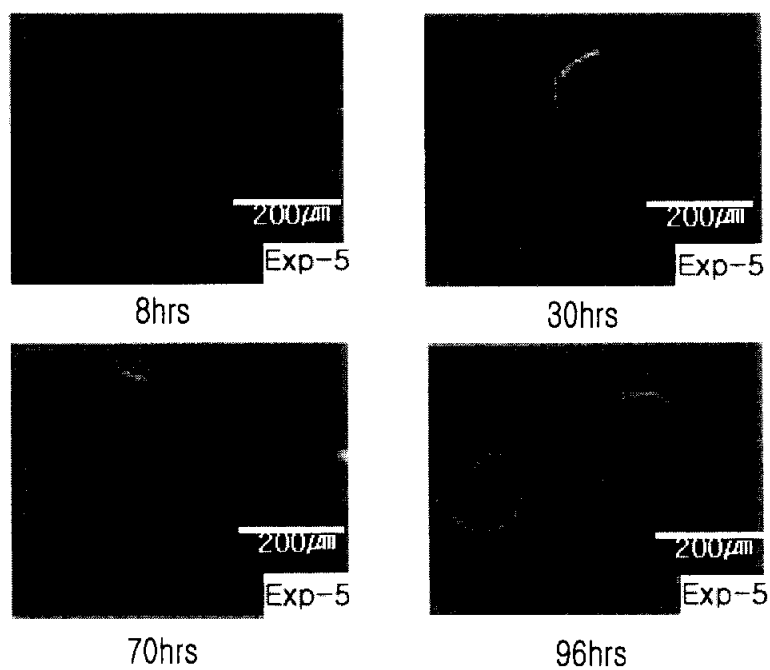


Fig. 14. Photographs of ozone resistance test of
Exp-5 at 100°C for various reaction times.

V. 결 론

먼저 open roll에서 EPDM과 CR을 소련한 후 다른 배합약품들을 첨가하여 고분자 블렌드법에 따라 혼련하였다. 그리고 나서 가열프레스에 의한 압축성형법으로 고무가황체를 제조하여 아래와 같은 결과를 알 수 있었다. 즉 EPDM과 CR의 블렌드에 있어서

1. CR의 함량이 증가할수록 최적 가황시간은 단축되는 경향을 보였다.
2. CR의 함량이 증가할수록 최대 torque값이 증가됨을 알 수 있었다.
3. 노화시간이 증가할수록 경도, 100% modulus, 영구압축줄임률은 높은 값을 나타내는 반면에, 파단신율과 인장강도는 낮은 값을 보였다.
4. EPDM 및 CR고무는 내오존성이 좋은 고무이지만 내오존성 시험에서 CR 단독일 경우 8시간 이후에 미세한 crack이 생겼으나 EPDM이 25wt%만 블렌드 되어도 전혀 ozone에 대한 영향을 받지 않는다

참 고 문 헌

1. T.Yamaada and T.Okumoto, *Rubber Chem. Technol.*, 64, 191 (1990)
2. Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chem. Technol.* 3rd Ed., Vol. 8, John Wiley and Sons., (1979)
3. S. Cesca, *J. Polym. Sci., Macromol. Rev.*, 10, 1(1975)
4. Bauer, R. F. and E. A. Dudley, 1977, Compatibilization of Rubber Blends through Phase Interaction, *Rubber Chem. Technol.*, 50, 35-42.
5. Akhtar, S., P. P. DE and S. K. De, 1986, Short Fiber-Reinforced Thermoplastic Elastomers from Blends of Natural Rubber and polyethylene, *J. Appl. polym. Sci.*, 32, 5123-5146.
6. Coran, A. Y., 1988, *Handbook of Elastomer-New Development and Technology*, Dekker, New York, 249pp.
7. Choudhury, N. R and A. K Bhowmi, 1989, Compatibilization of Natural Rubber-Polyolefin Thermoplastic Elastomer Blend by Phase Modification, *J. Appl. polym. Sci.*, 38, 1091-1109.
8. Walters, M. H. and Keyte, D. N., *Trans. Inst. Rubbers Ind.*, 1962, 38, T 10
9. Gardiner, J. B., *Rubber Chem. Technol.*, 1970, 43, 370
10. Kazhdan, M. V., Bakeyev, N. F. and Berestneva, Z. I., *J. Polym. Sci.*, 1972, 38, 443

11. Corish, P. J., *Rubber Chem. Technol.*, 1967, 40, 324
12. Rehner Jr J. and Wei, P. F., *Rubber Chem. Technol.*, 1969, 42, 985
13. Hamed, G. R., *Rubber Chem. Technol.*, 1982, 55, 151
14. Yehia, A. A., Helaly, F. M. and El-Sabbagh, S. H., *Modeling Measurements and Control.*, 1992, 32, 53-64, AMSE Press.
15. Yehia, A. A., Abdel-Aal, N. S., Helaly, F. M. and El-sabbagh, S. M., *Proceedings of the 2nd Arab International Conference on Advances in Material Science & Engineering(Polymeric Materials)*, Cairo-Fayom, Egypt, Sep 6-9, 1993
16. Yehia, A. A., Mansour, A. A. and Stoll, B., *J. Thermal Analysis*, 1997, 48, 1299
17. S. Danesei and R. S. Porter, *Polym*, 19, 448 (1978).
18. G. Natta and G. Boschi, U. S. patent 3,330,359 (1967).
19. E. K. Easterbrook and R. D. Allen, "Ethylene -Propylene Rubber", in "Rubber Technology", ed. by M. Morton, P. 375, Van Nostrand Reinhold Company Inc., NewYork, 1987.
20. S. Wu, *Ibid*, 27, 335 (1987).
21. 山下 晋三, 1985, ゴム 奇術の 基礎, 日本ゴム 協会, 135pp.
22. ASTM Designation, D-2084, 1985.

23. ASTM Designation, D-412, 1985.
24. ASTM Designation, D-395, 1985.
25. ASTM Designation, D-573, 1985.
26. Brown R. P., 1986, Physical Testing of Rubber, 2nd ed.
Elsevier Appl. Sci., London & New York, 291pp.
27. D. W. Cho and C. H. Yoon, *J. Kor. Inst. Rubber Ind.*, **27**(4),
275 (1992).

논문을 정리하며

권투란 무엇일까. 맞는 걸까, 때리는 걸까. 때릴 땐 꿈속 같고 맞을 땐 안타까워 승리에 웃고 패배에 울며 살아온 우리네 가슴에 오늘도 남모르게 샌드백을 때린다. 사실, 권투의 사각 링이 곧 우리들의 학업과도 마찬가지일겁니다. 배움이라는 링. 벗어나선 안되는 사각 링... 라운드마다 싸우는 상대가 다르지만 늘 힘든 상대는, 역시, 새로운 배움이라는 상대일겁니다. 이제 저는 대학이라는 좁은 사각의 링을 벗어나 사회라는 더 큰 사각의 링으로 나가게 되었습니다. 본 논문이 완성되기까지는 저에게 도움을 주시고 관심을 가져주신 분들이 이루 해야될 수 없이 많습니다.

고분자란 단어도 생소하게 들리던 때에 대학을 다니면서 미처 자리를 잡지 못한 학문에 배움이 부족하였으며, 걸음마 단계에 있던 나에게 배움이라는 길에 있어 저를 이끌어 주신 박찬영 교수님께 감사의 마음을 전합니다. 그리고 부족한 저를 따뜻한 칭찬과 격려로 저를 붙들어주신 자상함을 지니신 민성기 교수님, 박상보 교수님, 이봉 교수님, 박성수 교수님, 이원기 교수님께도 감사의 마음을 전합니다.

논문이 완성되기까지 실험을 도와주신 유광남 선배님께도 감사의 마음을 전합니다. 저를 도와주신 모든 분들이 있었기에 무사히 논문을 완성할 수 있었습니다.

그리고 항상 나를 격려해준 중원선배, 태훈선배 그리고 많은 선배님께 감사의 마음을 전합니다. 나의 실험을 도와준 학부생 세환, 채호 에게도 감사의 마음을 전하며, 같이 공부하며 이야기를 나누었던 인영이형, 준호, 혜진, 필경, 지영 에게도 감사의 마음을 전합니다. 또한 같은 사무실에 근무하며 저를 격려 해주신 여러 선생님

들께도 감사의 마음을 전합니다. 항상 나의 마음에 짐을 들어준 나의 친구들에게도 감사의 마음을 전하며 무엇보다도, 나의 곁에서 나를 지켜주며 힘이 되어주신 부모님께 감사의 마음을 전합니다.

감사의 마음을 전할 만한 사람이 있다는 것은 참으로 다행스러운 일인 것 같습니다. 그런 마음 하나하나를 느낄 수 있어 저는 참으로 행복하며 이 논문을 무사히 끝마칠 수 있었습니다.

여러분들에게서 노력과 끈기와 집념을 배웠고, 작은 일에도 열정을 바치는, 작은 기쁨에도 감사할 줄 아는 그런 사람이 되겠습니다. 한 분 한 분의 건강과 행복을 기원합니다.