

EPDM/NR 블렌드의 물성에 관한 연구

고진환 · 박성수

(주)금호 연구소

The Study on the Properties of EPDM/NR Blends

Jin-Hwan Go and Sung-Soo Park

Research Center of Kumho Co., Ltd. Kwang-ju 506-040, Korea

ABSTRACT

The physical properties of rubber blend between natural rubber(NR) and ethylene propylene diene terpolymer(EPDM) were investigated as a study of EPDM composite materials. For EPDM/NR blends, the effects of ethylene and diene contents in EPDM, blend ratio, dicumyl peroxide(DCP) curing system on the physical properties, interfacial adhesion force and dynamic crack growth etc. were studied. EPDM/NR blends loaded with carbon black were prepared by mechanical mixing and cured by plate heating cure press. Crosslinking density was measured by swelling method with toluene. The physical properties of all blends were measured with Instron, fatigue to failure(FTF), Demattia flex cracking tester(DMFC), scanning electron microscopy (SEM), etc.

As the ethylene and diene contents in EPDM increased, the physical properties, such as dynamic crack growth, adhesion to other component were increased too. Interfacial adhesion force of EPDM/NR blends to dissimilar layer was improved by the use of optimum peroxide curing system.

I. 서론

고분자 재료의 요구 특성이 점차 고기능, 고성능화되면서 기존의 소재보다 더 나은 성능을 갖는 새로운 재료의 필요성과 아울러 고분자 블렌드에 대한 많은 연구가 활발히 수행되고 있다.¹⁾ 특히 최근에 내오존특성과 내후성 등이 매우 뛰어난 EPDM은 여러 용도에서 사용될 뿐 아니라 여러 고무 제품의 유망한 소재로서 그 사용 가능성에 대해서 많은 시도가 이루어지고 있으며, 더욱이 기존의 NR이나 SBR 등 대체합성고무로 크게 관심이 높아지고 있는 추세이다.^{2~3)}

현재까지 사용되는 폴리머중 35~40%의 EPDM을 블렌드할 경우 제반성능을 발현한다고 보고한 바 있고,^{4~5)} 조화된 특성을 얻기 위해서는 특정 폴리머와 폴리머를 블렌드하게 되는데 대부분 블렌드는 비상용성으로 인해 기계적 성질은 요소성분의 성능보다 하락됨을 보여준다. 이는 주로 다음과 같은 세가지 유형의 비상용성에 기인된다고 사료된다. 즉, 점도 차로 인한 비상용성, 열역학적 비상용성, 그리고 가교속도의 불일치로 인한 비상용성 등이다.^{6~10)}

고무블렌드의 가교는 각 상(phase)에서 만족스러운 망상구조를 형성하는 것이다. 여기서 가교제는 블렌드의 혼합과정에서 보다 낮은 점도상과 상대적으로

휠씬 많이 접촉하게 되며, 가교제의 유동은 불포화 고무에 대한 황의 높은 용해도 때문에 일어나게 된다. 또한 고무 블렌드상의 가교 밀도에서는 뚜렷한 차이를 갖는 극성고무에 더욱 많은 가황촉진제의 친화력이 커지게 되고, 블렌드 고무간에 가교속도가 상당히 다르다면 보다 빠른 가교성분에서 가교제의 고갈로 인해 이동이 일어나게 되며, 최종적으로 이 가교는 극도로 나빠질 수 있다. 이와 같이 가교제의 균형에 대한 문제는 블렌드 성분이 동일한 경우 더욱 현저해진다.

이상과 같이 EPDM/NR 블렌드는 각각 그들 물질의 고유한 기계적 성질의 손실없이 NR의 내오존성에 대한 향상수단으로서 우수한 성능을 보여주는 반면에 다른 기계적 특성이 저하될 수 있는데, 이는 주로 가교제와 고무간의 반응성 차이 또는 고무에서 가교제의 용해도 차이 때문일 것으로 추측된다. 이러한 단점을 극복하기 위해서는 보다 늦은 가교나 덜 용해되는 고무를 기능성화 하는 방법이 연구 검토되어질 수 있다. 그리고 내오존성과 내후성 등이 아주 뛰어난 EPDM을 도입하여 NR과의 블렌드에 있어서 EPDM 적용에 따른 가장 큰 문제점으로 대두되어온 인장특

성저하, 빠른 동적 균열 성장성 그리고 이종 성분과의 접착력저하 등을 들 수 있는데, 본 연구에서는 이의 개선에 주안점을 두고 EPDM의 구성성분비 및 고무 조성비, 그리고 황과 과산화물의 공동가교제, 이종 성분간 계면 접착력, 그리고 동적 균열 성장 특성에 미치는 영향을 체계적으로 고찰 규명하고자 한다.

II. 실험

1. 재 료

본 연구에서 사용된 주요재료는 Table 1에 정리하였다. 톨루엔은 무수염화칼슘을 넣어서 수분을 제거한 후 사용하였으며 다른 시약, 고무들은 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

2. 시편제조

본 연구에 이용된 모든 시편은 ASTM D3184-80에 의해 1차 혼련과 2차 혼련으로 나누어 배합하였다. 1차 혼련에서는 용량 1.6ℓ 밀폐식 혼합기(BR LAB Banbury mixer, Farrel Co.)를 이용하여 40rpm속도로 초기온도 70℃, 최종온도 155℃를 유지하였으며

Table 1. Materials

Ingradients	Description	Source
NR	<i>cis</i> 1,4-polyisoprene(98%)	Malaysia Mardec
EPDM A	Ethylene propylene diene terpolymer (Ethylene/diene=54.7/2.3)	Kumho E. P
B	Ethylene propylene diene terpolymer (Ethylene/diene=49.7/7.3)	Kumho E. P
C	Ethylene propylene diene terpolymer (Ethylene/diene=74.0/10.5)	Polysar Co.
C/B	Carbon Black(N-660)	Lucky Co.
S/A	Stearic Acid(Acid number 200)	Lucky Co.
OIL	Paraffinic Oil(Aniline point 95℃)	Michang Co.
Tackifier	Octyl phenol formaldehyde resin(S. P. 95℃)	P. M. C.
Sulfur	S(M. P. 120℃)	Miwon Co.
CZ	<i>N</i> -cyclohexyl-2-benzothiazol sulfenamide	Dongyang
DCP	Dicumyl peroxide(Active content : 40%)	Hercules
DPG	Diphenyl guanidiene(M. P. 144℃)	Kumho Monsanto

고무, 충전제 그리고 약품순으로 넣어 6분 동안 혼합하였다. 1차 배합물은 상온에서 24시간 이상 충분히 방치시켰다. 또한 2차 혼합은 6"×12"인 오픈밀(open mill, Farrel Co.)에서 1차 배합물과 가황약품을 넣어 100°C에서 5분 동안 균일하게 혼합하여 최종배합물을 제조하였다. 제조된 시편은 고무의 탄성 구조의 열적 안정성(수축 변화 등)을 고려하여 상온에서 충분히 방치하였다. 본 연구의 실험에 사용한 각 고무 배합물의 배합구성은 Table 2에 나타내었다. 최종 배합 시편은 레오미터(rheometer, Monsanto ; ODR2000)를 이용하여 160°C에서 가교도를 조사하였으며, 무으니점도계(Mooney viscometer, Monsanto ; R-100)를 이용하여 125°C에서 공정안정성을 조사하였다. 여러 물성 측정을 위한 각 시편은 160°C에서 최종가교점(end cure point)를 기준으로 적정가교시간을 선정하였고 압력평판식 전열기(한일종합)를 사용하여 제조하였다. 이때 압력은 단위면적당 500psi이었다.

Table 2. Recipes of EPDM/NR blends

Exp. No.	Polymer ratio (phr)	Cure system (phr)
a	NR/EPDM A(60/40)	S/CZ(1.8/0.7)
b	NR/EPDM B(60/40)	S/CZ(1.8/0.7)
c	NR/EPDM C(60/40)	S/CZ(1.8/0.7)
d	NR/EPDM C(90/10)	S/CZ(1.8/0.7)
e	NR/EPDM C(80/20)	S/CZ(1.8/0.7)
f	NR/EPDM C(50/50)	S/CZ(1.8/0.7)
g	NR/EPDM C(60/40)	S/CZ/DPG(1.6/0.5/0.2)
h	NR/EPDM C(60/40)	S/CZ/DPG/DCP (1.8/0.5/0.2/2)
i	NR/EPDM C(60/40)	S/CZ/DPG/DCP (1.8/0.5/0.2/3)
j	NR/EPDM C(60/40)	S/CZ/DPG/DCP (1.8/0.5/0.2/4)

Note : Other ingredients were carbon black(N660) 50phr, ZnO 5phr, stearic acid 2phr, paraffinic oil 15phr, octyl phenol formaldehyde resin 4phr.

3. 측 정

3.1 가교밀도

2mg의 BHT(산화방지제)가 용해되어 있는 75cc의 톨루엔에 약 0.8~1.0g의 시편을 넣어 평형 상태에 이르도록 16시간동안 팽윤시킨 후 시편을 꺼내어 표면을 거름종이로 잘 닦은 후 칭량병에 시편을 신속하게 넣어서 wet 중량을 측정하고 이 시편을 은박지 위에 25°C에서 24시간동안 충분히 건조한 다음 dry 중량을 측정하여 Gregg의 BFG실험식을 이용하여 가교밀도를 계산하였다.¹¹⁾

3.2 인장특성(tensile properties)

노화 전 및 노화 후(105°C, 24hr)의 인장특성은 ASTM-D412에 따라 시편을 제조하여 인장시험기(Instron 6012)를 사용하여 25°C에서 500mm/min의 crosshead 속도와 100kgf의 load cell 조건으로 측정하였다.

3.3 동적굴곡 특성(Demattia flex cracking ; DMFC)

DMFC시험기(Getty Inc.)를 이용하여 ASTM-D 813에 따라 온도 50°C 응력하에서 반복굴곡에 의해 발생하는 균열 정도를 측정하였다. 보통 굴곡속도는 분당 300사이클 정도이다.

3.4 피로파열 특성(fatigue to failure ; FTF)

동적 운동 조건에서 균열성장을 야기시키는 과정에서 FTF시험기(Monsanto Co.)를 이용하여 ASTM-D430에 따라 측정하였다. 이때 고무신장율은 130%로 하였으며 반복된 strain 사이클은 failure까지 자동적으로 계산하여 측정된다.

3.5 상이한 NR 고무요소에 대한 계면접착력(cured adhesion)

NR성분과 시험성분으로 pad시편을 제조하여 peel adhesion은 인장시험기(Instron 6012)를 이용하여 상온에서 측정하였다.

3.6 발열 특성(heat-build up)

가황체의 진동 피로에 따른 온도 상승은 발열시험기(BFG Flexometer, Ferry Co.)를 이용하여 ASTM

D623-78의 방법으로 측정하였다.

3.7 마모 특성(abrasion)

마모시험기(Pico abrasion tester, B model)를 이용하여 ASTM-D2228 방법으로 시편의 무게 감소를 측정하였다.

3.8 Morphology 특성(SEM 관찰)

Peel strength 시험 후 카아카스의 표면에 금을 증착시킨 후 주사 전자현미경(Jeol: JXA 840)을 사용하여 계면의 모르포지를 관찰·비교하였다.

III. 결과 및 고찰

EPDM/NR 블렌드에서 EPDM의 에틸렌과 디엔함량이 의한 영향을 알아보기 위하여 EPDM의 구성성분(ethylene, propylene, diene)을 달리한 EPDM/NR 블렌드의 가황곡선을 Fig. 1에 나타내었다. 그림에서와 같이 디엔, 에틸렌함량이 많을수록 가교속도가 빨라지면서 최대, 최소 토오크(torque)가 증가함을 보여준다. 이는 디엔함량이 증가할수록 황가교(sulfur curing) 및 과산화물의 자유라디칼에 의한 가교가 보다 큰 반응성을 갖게되어 가교밀도가 증가하기 때문으로 생각되며, 특히 에틸렌함량이 증가한 경우 프로필렌에 의한 가교밀도 저하 효과¹²⁾를 감소시켜 주기 때문으로 생각된다.

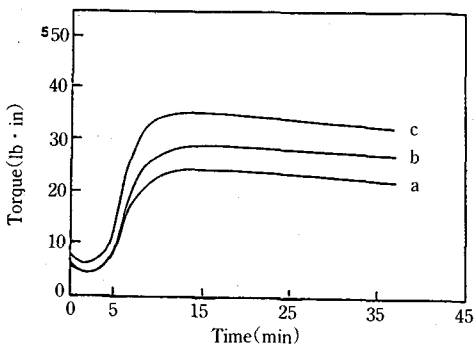


Fig. 1. Rheometer of NR/EPDM blends with EPDM compositions. (a) NR/EPDM A(60/40), (b) NR/EPDM B(60/40), (c) NR/EPDM C(60/40)

Table 3. Mechanical properties of NR/EPDM blends with EPDM compositions

	a	b	c
Unaged			
Hardness[JIS]	54	56	59
100% modulus[kgf/cm ²]	17	20	24
200% modulus[kgf/cm ²]	38	44	51
300% modulus[kgf/cm ²]	64	76	89
Tensile strength[kgf/cm ²]	95	145	179
Elongation at break[%]	390	500	505
Aged*1			
Hardness[JIS]	53	54	56
100% modulus[kgf/cm ²]	22	22	28
200% modulus[kgf/cm ²]	—	46	50
300% modulus[kgf/cm ²]	—	80	—
Tensile strength[kgf/cm ²]	25	57	67
Elongation at break[%]	125	240	265

*1: aged at 105°C, 6days

a: NR/EPDM A(60/40) S/CZ(1.8/0.7)

b: NR/EPDM B(60/40) S/CZ(1.8/0.7)

c: NR/EPDM C(60/40) S/CZ(1.8/0.7)

Table 3에는 EPDM내 성분함량에 따른 상이한 NR/EPDM 블렌드의 인장특성을 나타내었다. 디엔과 에틸렌의 함량이 증가할수록 경도, 모듈러스, 인장강도가 증가하는 것을 보이는데, 이는 가교특성에서 보듯이 가교도 변화와 밀접한 관계가 있는 성질로서 가교반응의 활성화에 의한 가교도의 증가와 에틸렌 함량에 따른 결정화 영향으로 기계적 강도가 증가하는 것으로 사료된다.

마찰외력에 의해 고무 자체가 변형 또는 파괴를 받는 마모특성을 경도, 인열강도와 비교하여 Fig. 2에 나타내었다. 마모 현상은 표면마찰력, 발열, 내산화성, 경도, 모듈러스, 인장, 인열강도, 충전제의 분산상태 등의 물리·화학적 성질과 사용 조건의 영향을 받아 그 거동이 복잡하게 나타난다.^{13,14)}

마모특성을 경도와 인열강도와의 관계를 보인 Fig. 2에서는 경도, 인열강도가 증가할수록 내마모성이 향상됨을 보여주고 있다. 고무의 마모 특성은 경도, 인열강도와 아주 밀접한 관계가 있다는 Buist 의견과

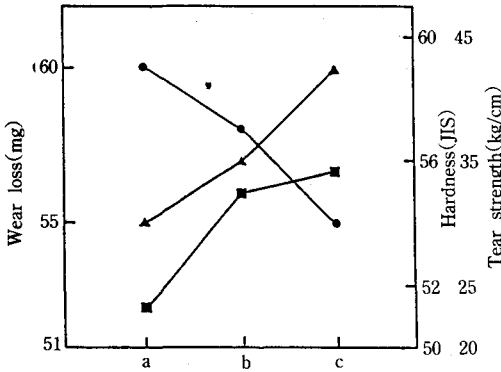


Fig. 2. Wear loss, hardness and tear strength of NR/EPDM blends with EPDM composition. (●) wear loss, (▲) hardness, (■) tear strength. (a) NR/EPDM A(60/40), (b) NR/EPDM B(60/40), (c) NR/EPDM C(60/40)

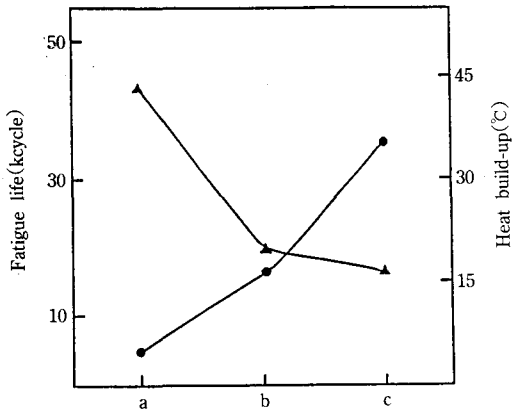


Fig. 3. Fatigue life and heat build up of NR/EPDM blends with EPDM composition. (●) fatigue life, (▲) heat build-up. (a) NR/EPDM A(60/40), (b) NR/EPDM B(60/40), (c) NR/EPDM C(60/40)

일치하였다.^{15,16)}

Fig. 3에 피로수명과 발열과의 관계를 나타내었다. 고무 굴곡에 의한 피로특성 역시 블렌드내의 각 상의 분산상태, 카본블랙의 분산상태 등의 물리적 영향과 히스테리시스에 의한 발열, 균열의 발생, 성장에 미치는 산소, 오존 등의 화학적 영향으로 인해 그 거동이

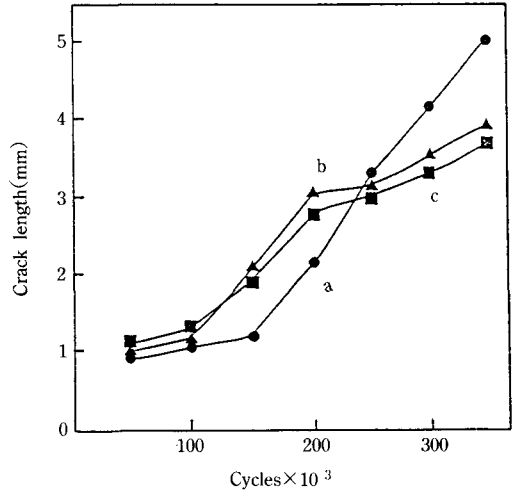


Fig. 4. Crack growth against flexing cycle of NR/EPDM blends with EPDM compositions. (a) NR/EPDM A(60/40), (b) NR/EPDM B(60/40), (c) NR/EPDM C(60/40)

복잡하게 나타난다.¹³⁾ 내산화, 내오존성이 뛰어난 EPDM이 NR 매트릭스에 같은 함량비로 분포하고 있으므로 블렌드내에 미치는 오존, 산소의 공격은 거의 없을 것으로 생각되며, 에틸렌함량이 많은 EPDM C가 가장 긴 피로수명을 나타내었는데, 이는 분자배향 효과에 의한 것으로 생각된다. 전반적으로 발열이 감소할때 피로수명은 증가하는 경향을 보였는데 이는 Lee¹⁷⁾의 결과와 일치하는 거동을 보였다.

Fig. 4에 시편의 precut하에서 굴곡 횟수에 따른 굴곡균열성장 특성을 나타내었다. 그림에서 처럼 초기 균열성장속도는 EPDM C가, 후기에는 EPDM A가 가장 빠르게 진행되었다. 이는 디엔함량 증가에 따른 가교도의 증가로 가교결합력이 높기 때문에 분자사슬의 유연성이 낮아서 균열성장 속도가 빠르게 진행된다고 보여진다.

Fig. 5에 상이한 고무요소(NR)와 NR/EPDM 블렌드간의 계면에서 접촉력을 나타내었다. 고분자간의 접촉에 대한 이론은 용해도차,^{18,19)} 확산,²⁰⁻²²⁾ 화학결합,²³⁾ van der Waals력²⁴⁾ 등에 대해 많은 연구가 되어왔다. 그러나 wetting에 의한 계면간의 접촉을

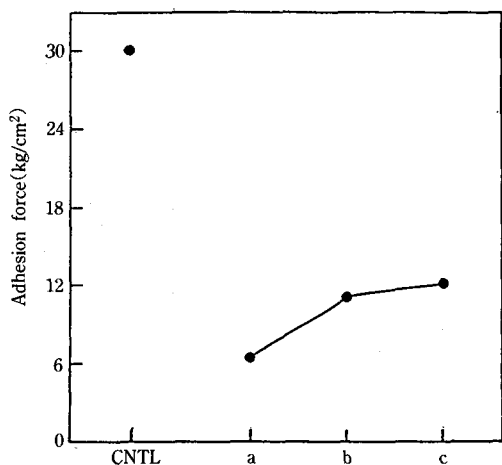


Fig. 5. Adhesion force of NR/EPDM blends with EPDM compositions. CNTL : NR(100). (a) NR/EPDM A(60/40), (b) NR/EPDM B(60/40), (c) NR/EPDM C(60/40)

형성하고 상호확산이나 화학결합에 의해 접착이 이루어진다는 이론이 가장 보편적으로 받아들여지고 있다. 그림에서 디엔함량이 많은 EPDM C가 가장 좋은 접착력을 보여주고 있다. 이는 NR계 성분과 접착력 시험후의 SEM 사진에서 나타낸 Fig. 6에서 보듯이 디엔과 에틸렌함량이 많을수록 높은 불포화도를 가지는 NR계 성분과의 높은 반응성에 의한 두 계면간에 결합력이 증가되기 때문이라고 추정된다.

NR/EPDM C 블렌드의 조성비에 따른 인장특성을 Table 4에 정리하였다. EPDM함량이 증가할수록 경도와 모듈러스는 전반적으로 증가하였으나, 인장강도와 신장율은 약간 저하됨을 보였다. 이는 EPDM의 함량과 가교밀도와 상관됨을 나타낸다. Fig. 7에서는 NR/EPDM C 조성비에 따른 마모특성, 경도, 인열강도와 상관관계를 나타내었다. EPDM함량이 증가함에 따라 고무경도는 높아지며 인열강도는 미약하나마 증가하는 경향을 보여준다. 또한 마모량은 고무경도와 인열강도에 비례하여 적어짐을 알 수 있었다. 이는 EPDM 고무 분자цеп인의 강한 결합력 증가에 기인한다고 보며 이와 더불어 가교밀도의 증가에 의한다고 생각된다.

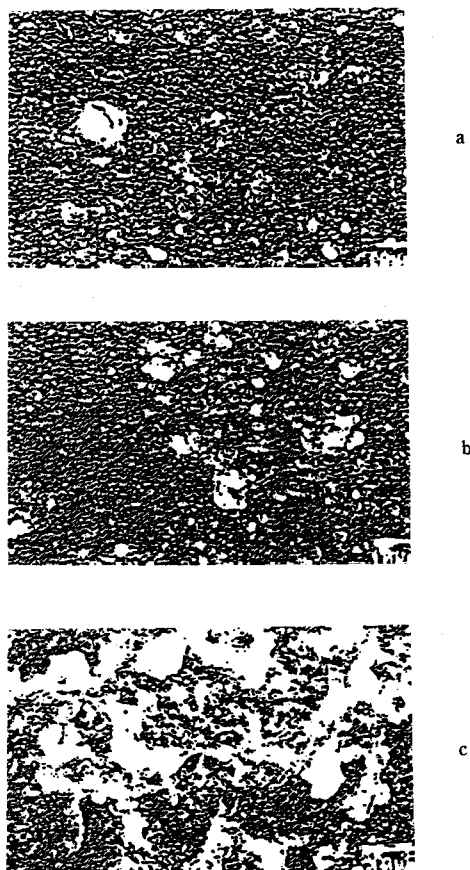


Fig. 6. Scanning electron micrography of surface of carcass after peel test. (a) NR/EPDM A(60/40), (b) NR/EPDM B(60/40), (c) NR/EPDM C(60/40)

Fig. 8, 9은 NR/EPDM 블렌드의 조성비에 따른 발열과 피로수명과의 관계, precut하에서의 굴곡균열성장 특성을 나타내었다. 豊本²⁵⁾에 따르면 조작반복에 의해 가해지는 기계적 에너지의 일부가 화학적에너지로 전환하여 산소나 오존 흡수에 의하여 기계적 에너지의 일부가 화학적에너지로 전환하여 산소나 오존 흡수에 의하여 굴곡균열을 유발한다 하였다. 즉 응력을 받은 상태에서의 고무는 산화를 받기 쉬운 상태로 된다. 주쇄에 상대적으로 많은 불포화도를 가지는 NR의 함량이 증가할수록 산소, 오존 흡수에 의한 굴곡균열이 쉽게 발생되어 피로수명이

Table 4. Mechanical properties of NR/EPDM blends with blend ratio

	c	d	e	f
Unaged				
Hardness[JIS]	59	54	56	60
100% modulus[kgf/cm ²]	24	19	20	24
200% modulus[kgf/cm ²]	51	46	48	53
300% modulus[kgf/cm ²]	89	86	87	94
Tensile strength[kgf/cm ²]	182	184	184	182
Elongation at break[%]	505	510	505	490
Aged*1				
Hardness[JIS]	56	47	48	62
100% modulus[kgf/cm ²]	26	18	20	33
200% modulus[kgf/cm ²]	50	-	32	67
300% modulus[kgf/cm ²]	-	-	-	-
Tensile strength[kgf/cm ²]	67	32	36	75
Elongation at break[%]	215	180	190	230

*1 : aged at 105°C, 6days

c : NR/EPDM C(60/40) S/CZ(1.8/0.7)

d : NR/EPDM C(90/10) S/CZ(1.8/0.7)

e : NR/EPDM C(80/20) S/CZ(1.8/0.7)

f : NR/EPDM C(50/50) S/CZ(1.8/0.7)

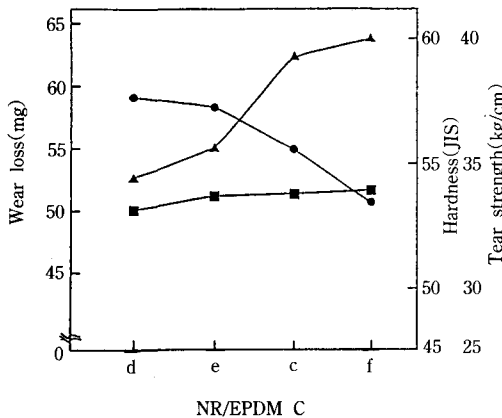


Fig. 7. Wear loss, hardness and tear strength of NR/EPDM blends with EPDM composition. (●) wear loss, (▲) hardness, (■) tear strength. (d) NR/EPDM C(90/10) S/CZ(1.8/0.7), (e) NR/EPDM C(80/20) S/CZ(1.8/0.7), (c) NR/EPDM C(60/40) S/CZ(1.8/0.7), (f) NR/EPDM C(50/50) S/CZ(1.8/0.7)

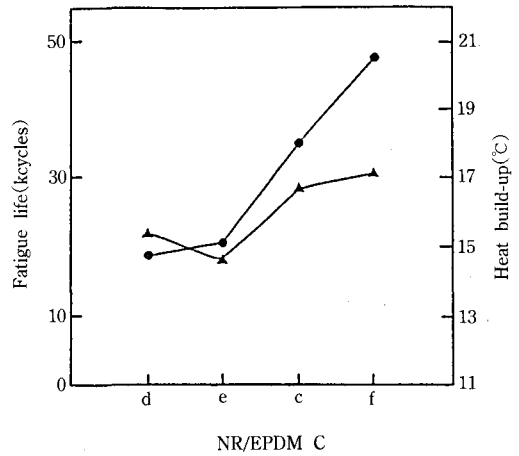


Fig. 8. Fatigue life and heat build up of NR/EPDM blends with EPDM composition. (●) fatigue life, (▲) heat build-up. (d) NR/EPDM C(90/10) S/CZ(1.8/0.7), (e) NR/EPDM C(80/20) S/CZ(1.8/0.7), (c) NR/EPDM C(60/40) S/CZ(1.8/0.7), (f) NR/EPDM C(50/50) S/CZ(1.8/0.7)

짧아지리라 보여진다. 그러나 Fig. 9처럼 precut하에서의 굴곡 균열 성장은 NR이 많을수록 낮은 균열 성장 속도를 나타내었다. 이는 NR의 구조 cis 1,4-isoprene의 입체규칙성으로 인한 고무가 신장되었을 때 결정화가 용이하게 일어나서 균열의 성장을 억제시켜 주는 효과²⁶⁾와 가해지는 기계적 에너지가 클 경우 산화균열보다는 기계적 균열에 의한 파괴가 우선적으로 일어나기 때문이라 생각된다. EPDM이 10~40phr일 때의 균열성장속도는 비슷하였으나, 50 phr일 때의 균열성장속도는 현저하게 빨라짐을 보였다.

Fig. 10은 NR/EPDM 블렌드에서 EPDM 함량에 따른 NR계 성분과의 계면접착력을 나타내었다. EPDM의 함량이 증가함에 따라 접착력이 저하됨을 보여주는데 이는 고분자간의 용해도 파라미터(solubility parameter)차가 증가할수록 접착력은 감소되며,^{19,20)} 접착에 있어서 1차 결합력이 지배적으로 작용하므로 상간에 불분화기가 많이 존재하는 NR함량이

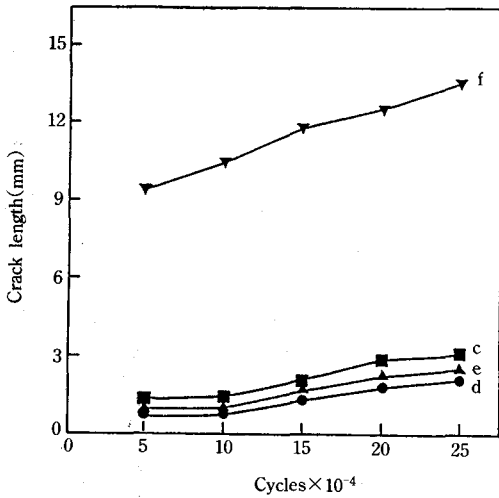


Fig. 9. Crack growth against flexing cycle of NR/EPDM blends with EPDM composition. (d) NR/EPDM C(90/10) S/CZ(1.8/0.7), (e) NR/EPDM C(80/20) S/CZ(1.8/0.7), (c) NR/EPDM C(60/40) S/CZ(1.8/0.7), (f) NR/EPDM C(50/50) S/CZ(1.8/0.7)

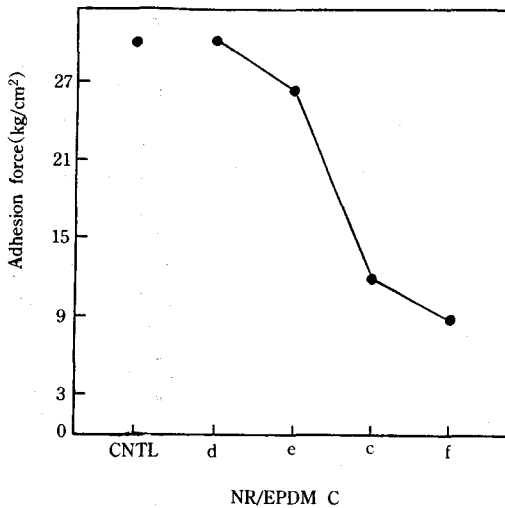


Fig. 10. Adhesion force of NR/EPDM blends with EPDM composition. CNTL : NR(100). (d) NR/EPDM C(90/10) S/CZ(1.8/0.7), (e) NR/EPDM C(80/20) S/CZ(1.8/0.7), (c) NR/EPDM C(60/40) S/CZ(1.8/0.7), (f) NR/EPDM C(50/50) S/CZ(1.8/0.7)

Table 5. Curing characteristics of NR/EPDM blends with curing system

	c	g	h	i	j
Rheometer(160°C)					
Min. torque[lb·in]	6.03	5.81	6.12	5.74	5.95
Max. torque[lb·in]	35.08	29.00	33.16	36.36	36.36
T ₄₀ [min]	5'34	2'38	2'27	2'27	2'32
T ₉₀ [min]	8'29	6'21	6'19	7'04	8'13
Mooney viscometer (125°C)					
Mooney viscosity [ML ₁₊ ,125°C]					
	35.2	25.2	35.2	32.4	32.4
T ₅ [min]	31'0	10'8	8'7	8'5	7'8
Total crosslinking density[×10 ⁻⁵]					
	10.7	7.9	10.4	11.4	11.9

c : NR/EPDM C(60/40) S/CZ(1.8/0.7)

g : NR/EPDM C(60/40) S/CZ/DPG(1.6/0.5/0.2)

h : NR/EPDM C(60/40) S/CZ/DPG/DCP(1.8/0.5/0.2/2)

i : NR/EPDM C(60/40) S/CZ/DPG/DCP(1.8/0.5/0.2/3)

j : NR/EPDM C(60/40) S/CZ/DPG/DCP(1.8/0.5/0.2/4)

Table 6. Mechanical properties of NR/EPDM blends with curing system

	c	g	h	i	j
Unaged					
Hardness[JIS]	59	56	58	57	57
100% modulus[kgf/cm ²]	24	17	22	23	24
200% modulus[kgf/cm ²]	51	38	50	55	59
300% modulus[kgf/cm ²]	89	67	92	102	112
Tensile strength[kgf/cm ²]	179	172	175	174	183
Elongation at break[%]	505	580	480	440	435
Aged*1					
Hardness[JIS]	56	49	49	51	53
100% modulus[kgf/cm ²]	26	13	17	18	19
200% modulus[kgf/cm ²]	50	25	35	37	41
300% modulus[kgf/cm ²]	-	40	51	52	-
Tensile strength[kgf/cm ²]	57	53	62	59	83
Elongation at break[%]	215	400	320	295	260

*1 : aged at 105°C, 6days

c : NR/EPDM C(60/40) S/CZ(1.8/0.7)

g : NR/EPDM C(60/40) S/CZ/DPG(1.6/0.5/0.2)

h : NR/EPDM C(60/40) S/CZ/DPG/DCP(1.8/0.5/0.2/2)

i : NR/EPDM C(60/40) S/CZ/DPG/DCP(1.8/0.5/0.2/3)

j : NR/EPDM C(60/40) S/CZ/DPG/DCP(1.8/0.5/0.2/4)

증가할수록 분산성이 상대적으로 좋아지기 때문으로 보여진다.

NR/EPDM 블렌드의 재래적인 황가교제에서 크게 제기된 인접층과의 계면접착력의 향상과 강한 분자간 결합력으로 인한 굴곡균열성장 특성의 개선을 위해 과산화물을 첨가하였다. 과산화물로는 DCP를 사용하였으며 이 경우 가교토포크가 증가하는 경향을 보였으며 가교밀도 역시 증가하는 경향을 보였다. (Table 5) 또한, DCP를 사용하였을 경우 모듈러스 및 인장강도가 증가한 결과는 Table 6에 나타내었다. 이는 과산화물에 의한 C-C 결합의 증가로 인한 분자간 결합력이 증대되기 때문으로 생각된다.

Fig. 11은 NR/EPDM C(60/40) 조성에서 촉진제의 DCP 함량이 증가함에 따라 계면 접착력이 증가함을 나타내고 있으며, Fig. 12의 SEM 사진에서도 DCP 량이 증가할수록 계면간의 상호 침투도가 증가하는 결과를 나타내고 있다.

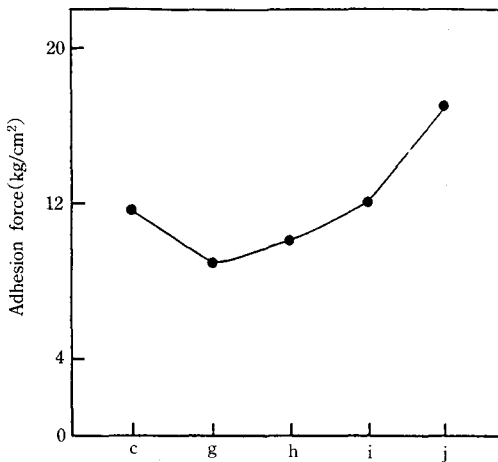
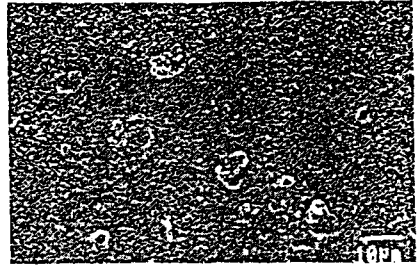
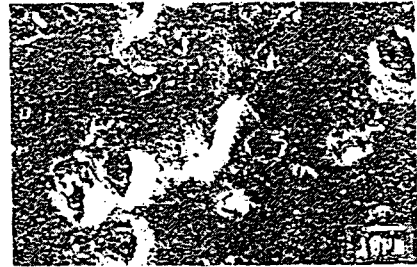


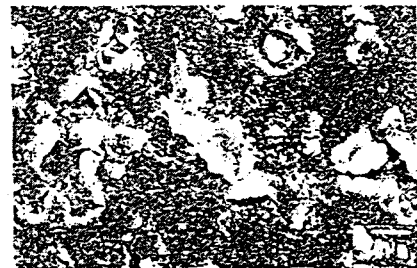
Fig. 11. Adhesion force of NR/EPDM blends with EPDM composition. (c) NR/EPDM C(60/40) S/CZ(1.8/0.7), (g) NR/EPDM C(60/40) S/CZ/DPG(1.6/0.5/0.2), (h) NR/EPDM C(60/40) S/CZ/DPG/DCP(1.8/0.5/0.2/2), (i) NR/EPDM C(60/40) S/CZ/DPG/DCP(1.8/0.5/0.2/3), (j) NR/EPDM C(60/40) S/CZ/DPG/DCP(1.8/0.5/0.2/4)



h



i



j

Fig. 12. Scanning electron micrography of surface of carcass after peel test. (h) NR/EPDM C(60/40) S/CZ/DPG/DCP(1.8/0.5/0.2/2), (i) NR/EPDM C(60/40) S/CZ/DPG/DCP(1.8/0.5/0.2/3), (j) NR/EPDM C(60/40) S/CZ/DPG/DCP(1.8/0.5/0.2/4)

IV. 결 론

내오존성과 내후성 등이 우수한 고분자 소재인 EPDM과 NR간의 블렌드에 있어서 EPDM의 화학성분, 블렌드의 조성비, 황과 peroxide(DCP) 공동가교제의 변화에 따른 물성거동, 이중간의 접착력 및 동적균열성장에 미치는 영향을 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. EPDM성분중 에틸렌, 디엔함량이 많을수록

NR/EPDM 블랜드의 가교특성은 물론 인장물성(경도, 모듈러스, 신장율), 계면접착력, 동적균열특성이 우수하였다.

2. NR/EPDM 블랜드에서 EPDM함량이 많을수록 노화 후 인장강도와 신장율이 우수하였다.

3. 내오존특성을 발현하기 위해서는 EPDM함량을 40phr이상 사용하여야 함을 확인하였으나, EPDM함량이 증가할수록 이중간의 계면접착력과 동적균열 특성은 저하되었다.

4. 재래의 황가교계에 DCP를 첨가한 가교계는 블랜드의 이중간 계면접착력을 증진시킬 수 있었으며 열안정성이 우수하였다.

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. D. D. Flowers, J. V. Fusco, L. J. Gursky, D. G. Young, *Presented at a meeting, ACS, Paper*, 81 (1991).
5. Walter Von Hellens, *Presented at a meeting, ACS, Paper* 40 (1989)
6. A. Y. Coran, *Rubber Chem. Technol.*, **61**, 281 (1988).
7. I. S. Miles and A. Zuppek, *Polym. Eng. Sci.*, **28**, 796 (1988).
8. K. Min, J. L. White, and J. F. Fellers, *ibid*, **24**, 1327 (1984).
9. S. Wu, *Ibid*, **27**, 335 (1987).
10. S. Danesei and R. S. Porter, *Polym*, **19**, 448 (1978).
11. E. C. Gregg and S. E. Katrenick, *Rubber Chem. Technol.*, **45**, 549 (1972).
12. Robert C. Keller, *Rubber Chem. Technol.*, **254**, 61 (1988).
13. *ゴム協誌*, **30**, 594 (1957).
14. 金子秀男 應用ゴム物性論 20講 p.114, (1987).
15. J. M. Buist, *Trans. Inst. Rubber Ind.*, **26**, 192 (1950).
16. J. M. Buist, *Rubber Chem. Technol.*, **24**, 483 (1951).
17. D. F. Twiss, *J. Soc. Chem. Ind.*, **44**, 1067 (1925).
18. S. S. Voyutskii, *et al.*, *Rubber Age(February)*, p.37 (1973).
19. Y. Iyengar and D. E. Erickson, *J. Appl. Polym. Sci.*, **11**, 2311 (1967).
20. S. S. Voyutskii, *Autohesion and Adhesion of High Polymers, Wiley(Interscience), New York* (1963).
21. S. S. Voyutski and V. L. Vakula, *J. Appl. Polym. Sci.*, **7**, 475 (1963).
22. S. S. Voyutski and B. V. Deryagin, *Kollid. Zh.*, **27**, 624 (1965).
23. A. Ahagon and A. N. Gent, *J. Polym. Sci. Phys.*, **13**, 1285 (1975).
24. S. S. Voyutskii, *J. Adhes.*, **5**, 69 (1971).
25. 豊本 “高分子” 12.132, 252 (1963).
26. D. J. Elliot, Chap. 1 in *Development in Rubber Technology*, Vol. 1, Appl. Sci. London, (1985).