

TG/DTG 방법에 의한 EPDM/IIR 고무 블렌드의 열분석

안 원 술[†]

계명대학교 공과대학 화학공학과

(2007년 1월 24일 접수, 2007년 3월 6일 수정 및 채택)

Thermal Characterization of an EPDM/IIR Rubber Blend using TG/DTG Analysis

WonSool Ahn[†]

Department of Chemical Engineering, Keimyung University, Daegu 704-701, Korea

(Received January 24, 2007, Revised & Accepted March 6, 2007)

요약 : TG/DTG 열분석법을 이용하여 EPDM/IIR 고무 블렌드의 열적 성질을 각각의 EPDM 및 IIR 샘플과 비교하여 시험하고 그 둘 상호간의 상용성을 연구하였다. 실험에서 EPDM/IIR 고무 블렌드 샘플의 TGA 열분석곡선은 EPDM 및 IIR의 고유한 열분해 특성을 동시에 반영하는 모습을 나타내었다. 각각의 샘플에 대한 DTG 곡선을 구하여 본 결과, 블렌드의 DTG 곡선은 EPDM과 IIR 의 DTG peak 특성을 각각 나타내는 두 개의 peak로 분리되어 나타났으며, 특히 IIR의 특성 peak는 원래 IIR peak보다 약 25 °C 정도 고온으로 이동하여 나타난 반면 EPDM의 특성 peak는 약 15 °C 정도 저온으로 이동하여 나타났다. 이러한 결과로부터 EPDM이 IIR에 비해 상대적으로 열적 안정성이 더 큰 것으로 생각되었으며, 또한 EPDM과 IIR의 블렌드는 부분적으로 상용성이 있는 것으로 판단되었다. 또한 미리 결정된 EPDM/IIR 블렌드의 조성비에 따른 DTG 곡선과의 관계를 미리 준비해 두게 되면, 본 실험에서와 같이 비교적 간단한 TGA 실험을 통하여 미지의 EPDM/IIR 블렌드에 대한 조성비도 다른 고무 블렌드에서와 마찬가지로 정량적인 정보를 얻어 낼 수 있었다.

ABSTRACT : Thermal Characterization of an EPDM/IIR rubber blend was performed using TG/DTG analysis. While TGA thermograms of a virgin EPDM and IIR showed their own characteristic thermal decomposition curves, that of an EPDM/IIR blend sample showed a characteristic curve, exhibiting both decomposition characteristics of EPDM and IIR. This finding was more clarified from DTG analysis obtained by differentiation of TGA thermograms, being exhibited as two distinct shifted-peaks. Degrees of peak-shift (ΔT) compared to their original positions were +25 °C for IIR and -15 °C for EPDM, respectively. From these facts, thermal stability of EPDM is considered comparatively better than IIR, and moreover, it can be an evidence for the characteristics of a partial compatibility between EPDM and IIR. It is noteworthy that, if we prepare in advance a calibration curve for the composition about EPDM/IIR blend, it may be possible to analyze quantitatively an EPDM/IIR blend, using comparatively simple TGA experiments as in the present work.

Keywords : EPDM, IIR, EPDM/IIR Blend, TG/DTG, Compatibility

[†] 대표저자(e-mail : wahn@kmu.ac.kr)

I. 서 론

EPDM(ethylene-propylene-diene copolymer)고무는 에틸렌과 프로필렌 및 약간의 디엔(diene)성분과의 삼원중합체로서 내오존성이나 내화학성이 좋아 내후성이 우수하면서도 내약품성을 요구하는 데에 널리 활용되고 있다.^{1,4} 특히 하수나 폐수 등의 산성이나 화학적인 부식성을 지닌 물질과 직접 접촉하게 되는 분야에 매우 유용하게 활용될 수 있으며, 그 중 한 가지 예를 들면, 일반적인 폐수처리장의 산기장치(aerator)에 사용되는 기포발생판은 EPDM 고무판을 미세천공 하여 제조된다. 이 기포발생판은 하-폐수와 직접 접촉하면서도 미세기포를 만들기 위하여 유입되는 공기에 대해 탄성을 지녀야 하므로 내후성, 내화학성, 내부식성과 더불어 유연한 고무탄성을 필수적으로 지녀야 한다. 그러나 Table 1에 보이는 바와 같이 본 연구에서 사용된 기포발생판 EPDM 고무 재료의 일반적인 조성비의 예에서도 보이고 있는 가공조제 또는 가스제로 함유되어 있는 오일류는 현장에서의 지속적인 사용에 의하여 외부로 침출되어 나오게 되고 이는 곧바로 제품의 열화를 촉진시키는 직접적인 원인이 된다. 이러한 현상을 방지하기 위해서는 오일 첨가량을 줄이면서도 가공성과 물성을 그대로 유지할 수 있게 되는 고무 조성을 생각하게 되는데, 그 중 한 가지 방법이 EPDM 기본수지 내의 diene함량이 적은 grade와 IIR(isobutylene-isoprene rubber)수지를 혼합하여 블렌드로서 사용하는 경우이다. 실제 현장에서는 이와 같이 EPDM과 IIR의 블렌드 제품을 상용화하여, 앞에서 기술한 고무 특

성을 그대로 유지하면서도 가공성과 저오일 함량을 필요로 하는 분야에 사용하고 있는 예도 있다.³ 이 때 가장 중요하게 고려해야할 사항은 블렌드의 상용성과 이에 따른 혼합물의 가공성에 관한 정보이며 이 정보는 DSC, TMA, DMA 등의 다양한 기기분석을 통하여 얻어질 수 있다.^{5,6} 그러나, 실제적인 응용이나 현장에서의 품질관리 등의 측면에서는 간단하게 활용할 수 있는 기기분석 방법은 또한 그렇게 많지 않다.

따라서 본 연구에서는 EPDM/IIR의 상용성에 관하여 비교적 실험이 간편한 TGA (thermogravimetric analysis)를 이용하는 방법과 TGA 곡선의 미분에 의하여 얻어지는 DTG (differential thermogravimetric analysis) 곡선을 이용하여 두 개 조성간의 상용성을 판단하고 이에 따른 부가적인 정보를 더 얻을 수 있는 방법에 관하여 연구하였다.

II. 실 험

실험에 사용된 EPDM 원재료는 금호폴리캠의 KEP570C 등급을 사용하고 IIR은 Exxon의 Butyl 268을 사용하였다. 이들의 formulation 및 혼련된 시험 샘플은 효광테크에서 제조한 것을 사용하였다. EPDM/IIR 블렌드는 현재 만들어지고 있는 기포발생판 formulation의 물성을 개량하기 위하여 개발된 재료로서 효광테크로부터 입수한 재료를 그대로 사용하였다. TGA 열분석은 EPDM과 IIR, 및 EPDM/IIR 블렌드 샘플에 대하여 각각 상온에서 800 ℃까지 10 ℃/min의 승온속도로 열분석하고 이를 서로 비교하였다.

Table 1. An example of typical EPDM Rubber formulation for the aerator membrane

	Components	Grade/Name	Composition (Phr)
1	EPDM base rubber	KEP570C etc.	123.0
2	Carbon Black (CB)	N-550/N-330	70.0
3	Accelerators	CBS, MBT, DMTD etc.	2.6
4	Curatives	S/ZnO	5.5
5	Process Oil/ Process Aids	Paraffine Oil/Stearic Acid	19.2

III. 결과 및 고찰

Figure 1에는 EPDM 과 IIR 고무 및 EPDM/IIR 블렌드 샘플의 TGA 열분석 곡선을 함께 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 EPDM 고무는 에틸렌과 프로필렌 고무의 공중합체이므로 TGA곡선도 두 가지 물질의 분해특성 pattern으로 나뉘어 나타나는 것을 관찰할 수 있으며, IIR은 한 개의 특징적인 분해 pattern을 나타내고 있다. 이에 반해 EPDM/IIR 블렌드 샘플의 TGA 열분석 곡선은 분해 초기에는 IIR의 특성을 따르다가 점차 EPDM의 분해거동을 따라가는 모양의 열분해 패턴을 보이고 있다. 즉, 초기에는 약 300 °C 정도까지는 IIR의 열분해 곡선을 따라가다가 300 °C 이후부터는 EPDM의 분해곡선을 따른다. 이러한 정보로부터 EPDM/IIR 블렌드 샘플이 EPDM과 IIR의 양쪽 성질을 동시에 가지는 부분 상용성 혼합체일 것이라고 예측할 수 있다.⁸ 그러나 두 개 성분의 상용성 정도나 상대적인 열적 안정성 등에 대한 정보를 좀 더 정량적으로 얻어내기에는 TGA 열분해 곡선만으로는 매우 어려운 것으로 생각된다.

이에 반하여 앞에서 얻은 열분해 곡선들에 대한 미분곡선을 서로 비교하여 나타내면 Figure 2에 보이는 바와 같다. Figure 1의 곡선에서와 달리 여기에서는 각각의 샘플들에 대한 최대분해속도점에서의 온도(T_p)가 peak로 표시되어 있으므로 앞에서 기술한 내용을 좀 더 명확하게 판정할 수 있다.⁹ 그림에서 보듯이 IIR의 T_p 는 약 410 °C이며, EPDM의 T_p 는 각각 350과 480 °C에서 보인다. EPDM/IIR 블렌드 샘플에서의 경우에는, IIR의 T_p 에 해당하는 온도는 약 25 °C 정도 고온으로 이동하여 나타나며 EPDM의 고온쪽 T_p 에 해당하는 온도는 저온쪽으로 약 15 °C 정도 이동하여 나타나는 것을 분명하게 관찰할 수 있다. 이러한 결과는 일반적인 고분자/고분자 혼합물의 경우에서 나타나는 현상과 같이 EPDM과 IIR이 부분적으로 상용성이 있으며,¹¹ 또한 두 성분 중 EPDM 성분이 IIR 성분에 비해 열적으로 더 안정하다는 것을 나타내는 것이다. 두 성분의 상용성이 좋아질수록 T_g 또는 $\tan\delta$ 등의 측정법에 의해 상용성의 정도를 판별하는 다른 열분석

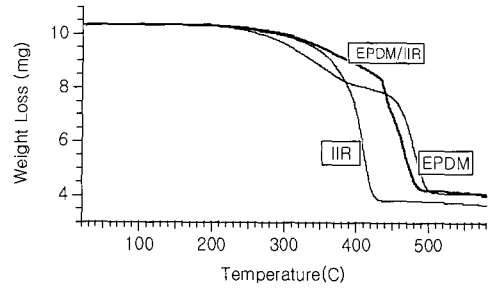


Figure 1. TGA thermograms of IIR, EPDM, and EPDM/IIR blend sample.

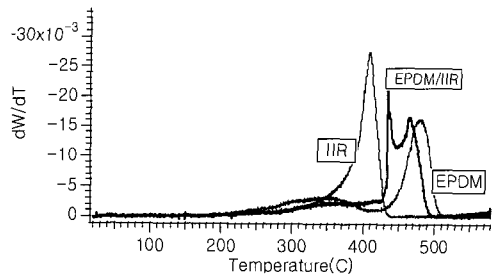


Figure 2. DTG Analysis obtained by differentiations of thermograms in Figure 1.

법에서와 마찬가지로 이 peak들의 이동 정도는 더 커질 것으로 생각된다.⁷ 한편 이렇게 성분 간의 부분적인 상용성을 나타내는 재료는 블렌드 조성비에 따라 최종 제품의 물성에 상당한 영향을 미치게 되며 따라서 적절한 조성비에 의한 가공방법의 개발이 현장에서의 큰 과제이며, 또한 미리 결정된 EPDM/IIR 블렌드의 조성비에 따른 DTG 곡선에서의 T_p 온도와의 관계를 미리 준비해 두면, 본 실험에서와 같이 비교적 간단한 실험을 통하여 미지의 EPDM/IIR 블렌드에 대한 조성비도 다른 고무 블렌드에서와 마찬가지로 정량적으로 알아 낼 수 있어 품질관리 측면에서도 매우 유용한 방법이 될 수 있음을 예측할 수 있다.^{9,10}

IV. 결론

EPDM/IIR 블렌드의 상용성에 관하여 상대적으로 실험이 간편한 TGA를 이용하는 방법과, TGA 곡선의 미분에 의하여 얻어지는 DTG 곡선을 이용

하여 두 개 조성간의 상용성을 판단하고 이에 따른 부가적인 정보를 더 얻어내는 방법에 관하여 연구하였다. EPDM/IIR 블렌드 샘플의 TGA 열분해 곡선은 초기에는 약 300 °C 정도까지는 IIR의 열분해 곡선을 따라가다가 300 °C 이후부터는 EPDM의 열분해 곡선을 따르는 것이 밝혀졌으며, 이로부터 EPDM/IIR 블렌드 샘플이 EPDM과 IIR의 양쪽 성질을 동시에 가지는 부분 상용성 혼합체임을 예측할 수 있었다. 한편, TGA 열분해 곡선들에 대한 미분곡선을 서로 비교하여 본 결과, 각각의 샘플들에 대한 최대분해속도점에서의 온도(T_p)가 peak로 나타났으며, 이로부터 두 성분 간의 부분적인 상용성을 좀 더 명확하게 판정할 수 있었다. 블렌드 샘플에서의 peak 온도의 이동 정도는 IIR의 T_p 에 해당하는 온도는 약 25 °C 정도 고온으로 이동하여 나타나며 EPDM의 고온쪽 T_p 에 해당하는 온도는 저온쪽으로 약 15 °C 정도 이동하여 나타났으며, 이로부터 두 성분의 부분적 상용성 판정 이외에도 EPDM 성분이 IIR 성분에 비해 열적으로 더 안정하다는 부가적인 정보를 얻을 수 있었다. 한편, 공장의 생산 현장에서는 입수되는 미지 재료에 관한 일반적인 정보를 알 수 있는 경우, 미지 블렌드의 성분이나 조성, 및 상용성 등에 관한 품질관리에 필요한 정보들을 본 연구에서와 같이 비교적 간단한 TG/DTG 분석법을 통하여 매우 신빙성 있는 정도까지 알아 낼 수 있음도 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부-한국산업기술평가원 지정 계명대학교 저공해자동차부품기술개발센터의 지원에 의한 것입니다.

참고 문헌

1. 제갈영순, "EPDM 고무 및 그 응용", *고분자과학과 기술*, **10**(3), 325 (1999).
2. E. K. Easterbrook and R. D. Allen, "Ethylene-Propylene Rubber", in "Rubber Technology", ed. by M. Morton, Van Nostrand Reinhold Company Inc., N.Y., 1987.
3. 금호폴리켄 홈페이지, <http://www.kumhopolychem.co.kr>
4. J. J. Maurer, "Elastomers" in "Thermal Characterization of Polymeric Materials", ed. by E. A. Turi, Academic Press, N.Y., 1983.
5. B. Wunderlich, "Thermal Analysis of Polymeric Materials", Ch. 4, Springer-Verlag, Berlin, 2005.
6. S. C. Moldoveanu, "Analytical Pyrolysis of Synthetic Organic Polymers", Elsevier, N.Y., 2005.
7. T. Hatakema, "Handbook of Thermal Analysis", John Wiley & Sons, N.Y., 1998.
8. J. J. Maurer, "Advances in Thermogravimetric Analyses of Elastomer Systems", *J. Macromol. Sci., Chem.*, **A8**, 73 (1974).
9. D. W. Brazier and G. H. Nickel, "Thermoanalytical Methods in Vulcanizate Analysis II. Derivative Thermogravimetric Analysis", *Rubber Chem. Technol.*, **48**, 661 (1975b).
10. D. W. Brazier and G. H. Nickel, "Thermoanalytical Methods in Vulcanizate Analysis I. Differential Scanning Calorimetry and the Heat of Vulcanization", *Rubber Chem. Technol.*, **48**, 26 (1975a).
11. D. R. Paul and S. Newman, ed., "Polymer Blends", Vol. 1., Ch. 2, Academic Press, N.Y., 1978.