

오존 防止劑 役割을 하는 EPDM

金 鍾 爽*

1. 序 論

새로운 합성고무가 하나 하나登場함에 따라 서로가 그用途의擴張에 努力하였으나 各己의 物理的 性質과 其他의 與件에 따라 勢力伸張의 競争도 自然히 限界를 갖게 되었다. 그러나 그 限界도 劃一的이고 明瞭한 限界일 수 없으며 恒常 境界를 蠶食할 蓋然性을 內包하고 있다.

이런 現象에서 特히 注目되는 것은 EPDM의 境遇라고 하겠다. 開發初期에 있어서는 늦은 加黃, 接着性的 低下, 고무갈지 않은 性質, 多少 高價格等 여러가지 事情이 複合하여 難航의 時期가 相當히 繼續되었으나 이것이 빛을 보게 된 것은 여러가지 理由도 있겠지만 가장 重要的 理由는 一般고무와의 blend 技術의 向上에 隨伴하여 耐오존性的 付與劑로서의 效果가 널리 認識 되었기 때문이다.

2. 高分子性오존 防止劑

합성고무의 登場에 따라 天然고무 하나만을 使用하던 時期에는 問題가 되지 않았던 現象이 擡頭되고 顯著한 技術의 向上을 가져오게 된 例는 數없이 많다. 그 중에도 가장 代表的인 例를 들 수 있는 것은 美國 軍需用 SBR tire가 大量的 龜裂發生防止策의 一環으로서 오존防止劑의 開發이었다. 이는 比較的 短期間이 면서도 어느程度 軌道에 到達한 것은 合成고무 加工技術史上 劃期的인 成果라고 할 수 있다. 그간의 經緯나 새로이 開發된 p-페닐렌디아민系 오존防止劑의 作用機

構等的 論議는 本稿에서 省略하지만 다만 確言할 수 있는 것은 이의 添加만으로 고무의 龜裂을 防止할 수 없다. 이 分野의 最大功勞者의 한사람인 Ossefort 自身이 디아민系 오존防止劑에 關하여 未解決點을 다음과 같이 述解하고 있다.

- (1) 汚染성과 變色性
- (2) NR이나 NBR에는 그다지 有效하지 않고
- (3) 有機過酸化물에 의한 加黃에는 不適當하며
- (4) 熱帶地方에서 暴露하면 龜裂防止效果는 低下하며
- (5) 老化後 例컨데 100°C (75°C에서도 같은) 短時間 放置할 때에는 龜裂防止效果가 顯著하게 減少하며
- (6) 이의 防止效果는 他의 配合劑 例컨데 充填劑, 加黃劑, 可塑劑의 種類에 따라 顯著하게 左右되며
- (7) 一般的으로 stereo고무에 對하여는 充分히 作用하지 않으며
- (8) 加黃後 別로 引張力을 付與하지 않고 放置하여도 防止效果는 漸減하며
- (9) 未加黃配合고무이라도 放置하면 같은 現象을 일으키며
- (10) 動的試驗에서는 이의 防止效果가 相當히 制限을 받으며
- (11) 이것을 配合한 고무는 scorch하기 쉬우며
- (12) 多少 毒性이 있고 取扱에 注意를 要한다.

以上과 같은 脆弱點을 改善하기 위하여서는 고무 그自體를 源泉의으로 改質하여야 한다. 即 EPR로서 改質한다고 하는 着想이 Buist에 依해 發表되었다. 이 EPR의 blend에 依한 耐오존性 付與라고 하는 생각은 그後 몇 篇의 報文에서 다루어졌으나 綜合整理된 것은 별로 없는 것 같다. 이렇게 말할 수 있는 것은 EPR

*國立工業試驗院 고무研究室

은 勿論 그 後 共加黃性を 考慮하여 開發된 EPDM이라고 할지라도 아직도 많은 問題를 內包하고 있고 實用化 되기에는 相當한 迂餘曲折을 겪지 않으면 안되기 때문이다. 그러므로 各論에 들어가기 前에 從來의 아민系오존防止劑와 같은 低分子와는 달리 高分子性 오존防止劑로서 EPR 또는 EPDM의 役割에 若干의 理論的 考察을 할 必要가 있다.

3. Blend고무의 耐오존性 理論

Andrews는 EPR과 他고무와의 混合에 의한 耐오존성 效果에 關係 研究를 하였던 바 그의 說은 現在에 이르기 까지 거의 定說로 되어있다. Braden, Gent, Andrews의 師弟 trio가 어떤 때는 함께 어떤 때는 서로 論爭하면서 오존 龜裂에 關係 分野의 研究를 始作한 時期는 벌써 10年の 歲月이 흘렀다. 그 當時 提出된 Andrews의 論文은 많은 關心을 보였다. 이에 依하면 NR과 EPR을 100/0, 90/10, 75/25, 50/50의 組成으로 blend하여 各己 有機 過酸化物(NR와 EPR을 同時加黃한다), 黃(NR만 加黃)에 依하여 約 1mm의 취이트로 加黃하고 이들을 電子顯微鏡으로 調査하였더니 兩者는 完全히 서로 分離하여 있고 EPR이 $1\mu\sim 200\text{\AA}$ 의 粒子로서 NR中에 分散되어 있음을 알았다.

다음에 $1\text{cm}\times 5\text{cm}$ 의 短冊狀의 試驗片을 5~100% 單一方向으로 伸張하고 $1\text{mg}/1$ 의 오존空氣中에 暴露한다. 모든 blend고무는 오존龜裂을 일으켰으나 그 密度는 表 1에 나타낸 바와 같이 EPR의 blend의 增加와 더불어 減少하였다(平行한 龜裂間의 平均間隔이 增大해진다)

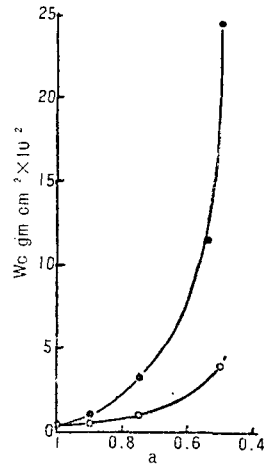
表 1.

加 黃 系	NR:EPR blend比	平行한 龜裂間의 平均間隔(μ)
有機過酸化物	100 : 0	0.5~1
	90 : 10	3~4
	75 : 25	3~7
	50 : 50	~20
黃 加 黃	100 : 0	0.5~1
	90 : 10	1~2
	75 : 25	3~5
	50 : 50	~25

이 龜裂이 생긴 試驗片의 레프리카를 取하여 電子顯微鏡으로 調査하였더니 NR相에 생긴 龜裂의 大部分은 오존에 安定性을 갖는 EPR粒子에 衝突하여 成長이 停止되지만 그 中 一部는 粒子를 破壞하지 않고 이를 뛰어 넘는 것이 判明되었다.

이 現象을 說明하기 위하여 그는 Brade, Gent가 提出

한 “臨界 energy說”을 根據로 하였다. 이 說은 NR의 單一龜裂의 成長過程을 研究하고 그 成長에 使用되는 energy가 적은 臨界值에 達할 때까지는 결코 成長하지 않고 이 energy는 試驗片中에 彈性變形에 依하여 蓄積된 energy에서 生기는 것을 알았다. Andrews는 上記 試料를 使用하여 簡單한 試驗에 依해 各試料의 臨界 energy W_c 를 求하였으며 그 結果는 그림 1과 같다.



●有機過酸化物 ○黃加黃

그림 1. 龜裂生成의 臨界 Energy에 미치는 NR 重量分率 a 의 影響

이 그림에서 NR의 blend比(重量分率 a 로 表示한다)가 減少하면(換言하면 EPR의 그것이 增加하면) 龜裂의 生成에 必要한 臨界 energy가 顯著히 上昇하는 것을 알 수 있다(또한 加黃劑에 依한 差도 뚜렷하다) 그 는 以上の 現象을 다음과 같이 說明하고 있다.

오존에 不安定한 NR 相中에서 成長하고 있는 龜裂은 早晚間에 安定性을 갖는 EPR粒子에 衝突하여 停止한다. 또한 그 EPR粒子를 迂回하든지 이를 건너뛰어 成長한다. 迂回하는 境遇 龜裂의 成長方向은 應力의 方向과 平行해진다. 即 蓄積된 energy의 減少가 最小로 되는 方向을 包含하기 때문에 大端히 작은 粒子를 除하고는 迂回는 일어나지 않는다고 생각된다. 또 하나의 成長法으로서 龜裂이 EPR의 粒子를 破壞하지 않고 그 粒子를 건너뛰는 것은 前述한 바와같이 電子顯微鏡으로서 確認되어 있고 EPR 粒子에 衝突한 龜裂에 依하여 그 粒子의 反對側에 새로운 龜裂이 일어나는데 있어 充分한 應力이 集中된 境遇에는 龜裂이 건너 뛴다고 생각된다.

이와같이 보다 긴 龜裂로 成長하고 끝내는 마크로의 인 龜裂이 생긴다는 理論이다. 이 건너 뛰는 確率은 龜裂의 길이(龜裂의 先端의 應力은 길이에 關係한다)와 試驗片에 加해진 應力에 依存한다. 그런데 이 龜裂의 길이는 오존에 安定的인 고무相, 이 境遇는 EPR相의

妨害 때문에 이 blend比의 增加와 함께 當然히 짧게 되고 따라서 건너 뛰는 確率도 작아진다고 한다.

4. Andrews說에 對한 批評

以上은 極히 明確한 理論이지만 고무에 關한 限 簡單 明瞭하게 말할 수 없는 境遇가 있다. Baldwin은 大體로 Andrews의 理論에 同調하지만 具體的인 面에서는 아직도 問題點이 있다고 한다. 예컨대 安定된 EPR相과 不安定된 NR相과의 彈性모듈러스가 同一하다는 前提에서 出發하고 있지만 이는 어느 程度 無理라고 指摘하고 있다. 또한 兩相의 사이에 무엇인가 結合력이 存在한다면 說明하기 困難할 것이다. 또한 EPR의 粒子的 크기의 分布가 어떤 影響을 미치는가도 考慮하지 않고 있다. 더욱이 Andrews 自身이 明白히 한 有機過酸化물加黃과 黃加黃의 境遇 Wc의 差異에 對하여서는 明確하지 않다. 또한 여러 報文中에서 Wc를 求하고 이를 比較하였더니 여러가지 複雜한 面을 內包하고 있고 더욱 다른 因子를 考慮하지 않으면 참다운 說明이 되지 않을 것이라는 批判이 나온다. 그렇다고 해서 特別한 代案을 내고 있는 것은 아니다.

이에 對하여 Ossfort는 各種 實驗에 依한 結果로 bloom說을 내세우고 있다. 이것은 臨界 energy의 測定 등을 避하고 直接 blend 고무表面에 發生하는 龜裂만을 觀察하여 歸納적으로 整理한 結論이다. 그는 各種의 EPR 및 EPDM을 使用하여 NR, SBR, NBR 및 BR와의 blend고무를 1) 有機過酸化물 2) 黃 3) 코발트 照射에 依하여 架橋시킨 많은 試料을 製作하여 ASTM의 벤드루프법에 따라 折曲하여 50pphm 100°F의 오존槽中에 放置하고 龜裂이 생기는 時間을 測定하였다. 이 資料는 相當히 방대하기 때문에 여기서는 省略하고 表2에 나타낸 表面 닦기 效果의 影響만을 取하여 檢討하고자 한다. 이 表面 닦기 處理는 다음의 順序에 따른다.

- 1) 메틸에틸케톤(以下 MEK라 略함)을 含有한 布로 表面을 닦는다……한번 닦음
 - 2) 다음에 MEK를 含有한 에메리케이퍼로 表面을 가볍게 연마한다.
 - 3) 再次 MEK를 含有한 布로 닦는다……두번 닦음
- 以上과 같이 處理한 後 오존槽中에 放置한다.
- 이 表 2에서 表面 닦기 效果가 相當히 크다는 것을 알 수 있다. 이는 왁스, 오존防止劑(DOPP), CR의 境遇도 例外는 아니다.

以上의 結果를 거쳐 Ossefort는 다음과 같은 提案을 하였다. 從來의 定說에 따르면 왁스나 오존防止劑의 役割은 于先 內部에서 表面으로 블르음해 오며 오존의 攻擊에 견디는 安定된 表面層을 形成하는 것을 前提로 하

고 있다. 따라서 表面을 닦으므로써 이 블르음層을 除去해버리면 그 效果가 極端으로 低下함은 當然하다. 表 2에서 보는 바와같이 blend 고무의 경우 같은 傾向이 認定된다고 한다면 高分子性 오존防止劑인 EPDM도 또한 블르음이 되어 表面의 大部分을 被覆해 버리기 때문에 오존防止效果를 나타내는 것이라고 假定하였다 그는 또한 同時에 얻어진 다음과 같은 見解는 前述한 Andrews의 說로서는 到底히 說明할 수 없다고 主張하고 있다.

- 1) blend고무에 카아본블랙을 配合하면 耐오존性이 向上한다.
- 2) 같은 카아본블랙이라도 SAF와 HAF에 對하여 더욱 우수하다.
- 3) 有機過酸化물加黃의 경우 少量의 黃과 加黃促進劑를 添加하면 耐오존性이 向上한다.
- 4) 디에스테르系 加塑劑를 添加하면 blend系의 耐오존性은 심히 低下되지만 炭化水素系 可塑劑의 경우에는 低下가 거의 없다.

이 現象은 고무에 對한 膨潤으로는 到底히 說明할 수 없고 디에스테르系 可塑劑에 對한 오존의 高溶解度性에 依하여 解釋될 것이다.

5) 그리고 EPR을 blend하기 보다 EPDM쪽이 耐오존性을 向上시키는데 效果가 크다고 하는 것은 블르음說에서는 反對現象이라고 述解하면서

6) 同一한 條件下에서 放射線으로 架橋한 EPR/SBR blend 고무는 耐오존性이 뒤떨어짐에 比해 EPDM/SBR blend 고무가 우수하다.

以上의 結果에 따라 “EPDM의 blend에 依한 耐오존性의 向上”이란 現象을 簡單한 理論으로는 이를 明白하게 結論지을 수 없다. 다음은 實際例를 들면서 이를 考察하기로 하라.

表 2. 耐오존性에 미치는 溶劑 닦기 效果(龜裂發生까지의 時間)

配合고무	無 處理	한번 닦기	두번 닦기
SBR 1500 DOPP 3部 왁스 1部	12月後 OK	9日後 OK	2時間 以下
SBR 1500/ EPDM 70/30	"	"	"
SBR 1500 왁스 5部	"	2時間 以下	"
CR	6月後 OK	9月後 OK	"

5. SBR와의 blend

이 分野는 住友化學의 研究陣이 오래 前부터 EPDM

表 3. SBR의 耐오존性에 미치는 영향

加 黃 系	有機過酸化物加黃				黃 加 黃					
	低 15	高 15	高 15	高 20	低 0	高 15	低 15	高 20	低 20	高 20
EPDM의 blend比										
카이본블랙	SAF	SAF	HAF	HAF	HAF	HAF	SAF	SAF	HAF	HAF
龜裂發生까지의 時間	2時間	6時間	2時間	OK	2時間	2時間	2時間	6日OK	2時間	6日OK

과 SBR 1500과의 blend에 관한 研究를 행한 바 있고 最近에는 du Pont의 Ziegler이 興味있는 報告를 하였다. 이에 依하면 EPDM과 BR의 blend를 電子顯微鏡으로 觀察하여 다음과 같은 結論을 얻었다. 即 高 무오니(80)이고 分子量 分布가 좁은 EPDM을 選擇하고 于先 SBR와 blend한 後 約 10分間 높은 剪斷力으로 混合시키면 EPDM은 纖維狀이 되어 分散한다. 이와같이 高度의 纖維狀으로 分散한 EPDM은 粒子狀으로 比較하여 前述한 Andrews의 理論에서 檢討할 때 SBR相中에 發生한 龜裂이 成長함을 防止하는데 있어 極히 能率의인 것은 쉽게 想像할 수 있다. 더욱 blend量을 많이 하여 連續相을 形成한 境遇 當然히 오존發生이 減少된다. 한편 Ossefort도 普通의 EPDM과 高무오니 EPDM을 各各 SBR에 配合한 境遇의 耐오존性을 比較하여 表 3과 같은 結果를 얻었으며 此外에 高무오니 EPDM은 低무오니 EPDM 보다 뛰어난 耐오존性을 얻을 수 있다고 한다.

6. 폴리이소프렌과의 blend

Good year社의 O'mahone은 폴리이소프렌으로서는 Natsyn 400을 選定하고 이에 對한 各種의 EPDM을 blend한 境遇의 影響을 叙述하고 있다.

이에 依하면 Natsyn 400의 하나의 큰 魅力은 NR, 其他의 合成고무에 比較하여 roll 操作에 依해 粘度가 急速하게 低下하는 것이고 따라서 이에 添加하는 EPDM은 低무오니 이어야 한다. 또한 配合劑를 添加하는 順序가 重要한바, 例컨데 兩고무의 masterbatch를 만들어 그것에 blend하면 決코 良好한 耐오존性을 얻을 수 없다고 強調하고 반버리操作의 境遇 다음과 같은 配合劑 添加方法을 勸奨하고 있다.

1) 첫째 고무끼리 加한다

2) 第1 配合劑群 全量, 第2 配合劑群 1/2量, 第3 配合劑群 1/2量

3) 第2 配合劑群 1/2量, 第3 配合劑群 1/2量

※第1 配合劑群 : 酸化亞鉛, 스테아르酸, 老化防止劑, 其他 少量의 것

第2 配合劑群 : 카이본블랙, 클레이, 其他 大量 添加하는 充填劑

第3 配合劑群 : 可塑劑, 其他 油類

實驗室에서는 黃은 반버리에서는 添加하지 않고 roll에서 添加하였으나 現場의 境遇 반버리中에서 溫度가 그다지 上昇하지 않으면 그 안에서 添加하여도 無妨하다고 한다.

또한 그는 各種의 data를 發表하고 있으나 어느 것이나 單의으로 EPDM이라고 하지 않고 具體的으로 商品名을 들고 있다. 그 理由로서 같은 分子構造라 할지라도 合成고무製造會社에 따라 差異가 있어 商品名을 들지 않으면 別로 意味가 없기 때문이라고 한다. 또한 폴리이소프렌으로서 Natsyn 400을 選定하였는데 萬一 다른 폴리이소프렌에 blend한다면 耐오존性의 數値는 相當히 달라질 것이므로 이 data는 別로 參考가 되지 않을 것이라 한다.²⁾

7. CR와의 blend

CR는 其他의 一般고무에 比較하여 相當히 耐오존性이 뛰어나므로 EPDM을 blend할 必要가 없다고 하겠으나 Spenadel 등은 다음의 세가지 理由에서 CR, 特別히 네오프렌에 미치는 EPDM의 blend에 依한 效果를 들고 있다.

1) CR는 自動車用 其他 産業資材用으로 널리 採用되고 있고 이의 改良에 關한 問題는 實際의 立場에서 볼때 얻는 點이 꽤 크다고 볼 수 있다.

2) CR는 EPDM이 長點으로하는 分野 特別히 耐오존性 등이 優秀한 것은 事實이지만 그래도 差가 있음은 否定할 수 없다.

3) CR의 長點인 耐油性이 EPDM의 blend에 依하여 어느 程度 低下하는지 確認할 必要가 있다.

그는 많은 EPDM中에서 黃加黃性을 考慮하여 Vistaroon 6505를, CR로서는 네오프렌 W를 選定하였다. 또한 加黃系로서는 通常의 CR用 以外에 EPDM 때문에 黃, MBTS 및 少量의 TMTMS를 添加하였다. 그는 各種 充填劑의 高配合量, 低配合量, 더욱 스콘지의 境遇에 있어 耐오존性은 勿論 그 以外의 物性도 詳細히 追求하였다. 그 中 一部를 表 4에 나타낸다.²⁾

그는 얻어진 結果를 다음과 같이 要約하고 있다. EPDM을 25~30部 blend하면 耐오존性은 顯著히 向上하고 EPDM 單獨과 가가워진다. 그 외에 耐熱性과 低溫性도 어느 程度의 改良이 期待된다. 더욱 EPDM을

blend하므로써 比重이 低下하고 또 充填劑의 많은 配合이 可能하여 코스트節減의 利點도 있고 念慮된 耐油性 低下는 別로 問題가 없었다고 하며 以上の 傾向은 다른 不飽和性고무에도 認定되지 않겠느냐고 結論지우고 있다.

參 考 文 獻

- 1) Rubber Age 70年 3月號
- 2) Rubber Age 70年 12月號

表 4. CR의 耐오존성에 미치는 영향

EDPM	100	50	25	15	0
CR	0	50	75	85	100
龜裂發生까지의 時間(h)	100 以上	100 以上	100 以上	12	10 以上

20% 伸張 O₃ 100pphm 100°F

<토막 소식>

美國內 工業用 호오스類와 벨트類의 需要展望

1982年度 美國의 工業用 호오스類와 벨트類의 總豫想需要는 1977年度 不變價格으로 換算 約 17억 9천 3백만 달러로 推算될 것이라고 고무제조사협회(RMA)가 發表하였음.

이 金額은 1977年度 同製品의 總 需要額 14억 30백만(暫定值임) 달러보다 25% 以上 增加한 金額이며 同期間 中の 年平均增加率은 4.6%로 伸張할 것으로 豫想하고 있음.

細部的인 需要實績에 있어서 1976年度 호오스類의 需要는 1975年度の 610백만 달러보다 增加된 720백만 달러였는 바, 이 중 平벨트가 267백만 달러에서 275백만 달러, V벨트가 235백만 달러에서 274백만 달러로 各各 增加된 需要金額이었음.

한편 1978年度 需要展望에 있어서, 호오스類는 1977年の 835백만 달러에 比하여 6%가 增加한 885백만 달러 平벨트가 1977年の 280백만 달러에서 1978年에도 7% 上昇한 300백만 달러, V벨트는 1977年の 315백만 달러에서 1978年은 4% 增加한 328백만 달러로 豫想됨.

더우기 앞으로 石炭과 鑛物資源의 需要가 增加함에 따라 콘베어 및 平벨트의 需要도 比例的으로 增加할 것으로 豫想되는 바, 1982年度 이들의 豫想需要는 1977年 比 40% 增加한 390백만 달러, V벨트가 18.4% 增加한 373백만 달러, 호오스(庭園用 除外)類가 23.4% 增加한 10억 3천만 달러로 豫想하고 있음.

Elastomerics, 109 # 11(1977)

乘用車當 타이어의 交換回數

Dunlop AG(西獨所在)가 發表한 資料에 의하면 1970年 初半단 하터라도 乘用車當 타이어의 交換回數는 年間 2.16本이었으나, 1976年에 이르러서는 1.23本으로 크게 줄었다고 함.

이같은 타이어의 使用回數가 減少된 理由는 ① 家口當 自動車臺數가 增加되었을 뿐만 아니라 ② 自動車走

行距離가 從前보다 짧아졌으며 ③ 스틸코오드를 使用한 라디얼타이어의 出現때문이라고 함.

現在 스틸코오드로 된 라디얼타이어의 市場占有率은 西獨內에서 約 9% 를 차지하고 있음.

European Rubber Journal 159, #10 (1977)

高溫 蒸發湯用 溶液에 실리콘油를 使用

美國의 Celanese社에 의하면 實驗用 蒸發湯(water bath)의 溶液으로 실리콘油를 使用하면 理想的이라고 함. 실리콘의 種類는 phenyl-methyl 실리콘이며 溶液의 溫度調節은 ±1°C까지 正確히 할 수 있을 뿐만 아니라 使用된 용액은 損失 또는 劣化가 일어나지 않는다. 例컨대 Dow Corning社의 550 phenyl methyl 실리콘을 蒸發湯用 溶液으로 使用한 試驗結果에 의하면 다음과 같은 바, 100°C에서 하루 24時間씩 365日 동안 使用하여도 溶液의 損失이 없었으며 260~280°C에서 몇 달동안 使用하여도 同一한 結果이었음.

이 실리콘油의 特性을 보면 低 粘性溶液으로써 引火點이 308°C이다. 代表的인 粘度로서 250°C와 99°C의 粘度가 各各 125, 20 centistoke이며 12個月後의 蒸發量은 150°C에서 4%, 200°C에서 15%인 매우 經濟的인 것이라고 함.

새로운 오일 익스텐디드 EPDM고무

Exxon chemical社에 따르면 同社는 새로히 開發된 오일 익스텐디드 EPDM고무가 商品名으로 vistalon 3777로서 市販하였다 함.

이 새로운 고무의 代表的인 長點은 加工性的 容易뿐만 아니라 押出作業, 틀作業, 칼렌더作業이 容易하다고 함.

이 외에도 加工성을 維持하면서도 多量의 充填劑을 加할 수 있다고 함.

이 고무의 特徵은 耐熱, 耐오존 및 耐化學藥品에 優秀할 뿐만 아니라 低溫에서도 優秀한 彈力성을 保持한다고 함.