

고분자재료의 물성에 미치는 환경인자의 영향 : 오일 및 오존반응시간

박 찬 영
부경대학교 화학공학부
(2000년 6월 29일 접수)

Effect of Environmental Factors on the Properties of Polymeric Material : Oil and Ozone Reaction Time

Chan-Young Park

Division of Chemical Engineering, Pukyong National University, Pusan 608-739, Korea
(Manuscript received 29 June, 2000)

The purpose of this experiment is to prepare ethylene propylene diene terpolymer(EPDM)/acrylonitrile butadiene rubber(NBR) blend which represents good environmental resistant properties including favorable oil and ozone resistance. With incorporation of EPDM, NBR and other ingredients, the rubber and chemical additives were mixed by mechanical method such as Banbury mixer and open 2-roll mill. Then rubber vulcanizates were manufactured by hot press and mechanical properties, oil and ozone resistance of the test specimens were measured.

The oil resistance and ozone resistance of EPDM and NBR, respectively, is remarkably improved by blending EPDM with NBR. The optimum results of oil and ozone resistant characteristics were obtained at EPDM/NBR(=25/75 wt%) composition ratio.

Key words : EPDM, NBR, oil resistance, ozone resistance, rubber vulcanizates, blend

1. 서 론

고무는 플라스틱, 섬유와 더불어 중요한 고분자 소재 중의 하나로서 자동차 타이어, 각종 설비의 벨트, 호스, 스포츠용품에 이르기까지 다양하게 쓰이고 있다. 고무의 화학적 조성이 밝혀지고 합성고무에 대한 연구가 본격적으로 시작된 이후 상업적으로 생산되기 시작하였으며, 오늘날에는 다양한 종류의 합성고무가 개발되어 널리 쓰이고 있다.^{1,2)} 하지만 근래에 자동차가 증가함에 따라 다량의 타이어 폐기물이 발생하여 이를 매립, 투기 또는 소각함으로써 환경오염 문제를 야기시키고 있다. 따라서 폐타이어를 재활용하는 방안이 강구되고 있으며 탈가교 공정에 관한 연구가 주류를 이루고 있으나 최근에는 화학약품 사용하지 않고 2차 공해문제를 일으키지 않는 환경 친화적인 미생물처리 기술 등이 주목을 받고 있다. 박 등³⁾은 폐타이어에서 황 복합물을 제거하기 위하여 *Thiobacillus perometabolis*를 이용한 탈황방법에 관한 연구를 행하였다.

한편 고무공업의 급격한 발전과 더불어 고분자 재료에 대한 고성능화 및 고기능화가 요구되어지고 있으나 새로운 재료의 개발에는 많은 시간과 비용이 소요되므로 소재개발의 한 방법으로서 두 종류 이상의 고분자를 물

리적으로 혼련하여 다양한 물성을 갖는 고분자 블렌드법이 각광을 받고있다.^{4~6)} 이러한 방법에 의하여 얻는 재료는 구성재료의 물성을 더욱 보강함과 동시에 가공성이 향상되어야 한다. 고무 블렌드에서는 가황방식, 그리고 보강제 및 연화제 등의 배합약품이 상호간의 작용에 큰 영향을 미치며, 열가소성 수지 블렌드와 비교하여 훨씬 복잡한 양상을 나타낸다.⁷⁾

일반적으로 EPDM(ethylene propylene diene terpolymer) 고무는 내오존성, 내후성, 내열성 및 내약품성 등이 우수할 뿐 아니라 특히 균열이 생기지 않는다는 이점⁸⁾이 있다. 즉 EPDM 고무는 내오존성은 양호하나 oil에 대한 저항성이 낮은 반면, NBR(acrylonitrile butadiene rubber) 고무는 오존에 대한 저항성은 낮으나 내유성은 상대적으로 양호하다. 여러 가지 물성면에서 천연고무에 상응할 만한 합성고무가 없는 실정이지만 천연고무 및 각종 합성고무들이 가진 단점을 보완·개선하기 위하여 학계 및 산업계에서 이들 블렌드에 대한 연구가 활발히 전개되고 있을 뿐 아니라 산업계에서도 실용화되고 있는 실정이다.⁸⁾

따라서 본 연구에서는 EPDM 고무와 NBR 고무를 블렌딩하여 EPDM 고무의 낮은 내유성과 NBR 고무의 낮

은 내오존성을 개선함으로써 oil 및 오존 등의 환경인자에 대하여 저항성을 갖는 재료를 개발하고자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험재료

EPDM은 유공(주) 제품의 EPDM 501 grade를 사용하였으며, NBR은 acrylonitrile의 함량이 41%인 JSR(Japanese Synthetic Rubber) 제품의 N220S를 사용하였다. 가교제는 유황을 사용하였고, 활성제는 산화아연을 사용하였다. 가교촉진제는 N-cyclohexyl-2-benzothiazyl sulfenamide (CZ)와 tetramethythyuram disulfide(TT)을 함께 사용하였다. 윤활제로서는 스테아린산이 사용되었으며, 노화방지제 N-phenyl-2-naphthylamine(PBN)을 사용하였고, 충진제로서는 high abrasion furnace(HAF), semi reinforcing furnace(SRF)가 함께 사용되어졌다. 가소제로는 dioctyl phthalate(DOP)를 사용하였다.

2.2. 실험방법

본 연구에 이용된 시편은 1차 혼련(mixing)과 2차 혼련으로 나누어 배합하였다. 1차 혼련에서는 용량 1.6 L의 Banbury mixer를 이용하여 30 rpm 속도에서 초기온도 50°C, 최종온도 80°C를 유지하였으며, 고무 소련(mastication)은 1분 동안 행한 후 충진제와 약품을 함께 투입하여 4분간 더 혼련하였다. 1차 혼련물(compound)은 상온에서 24시간 방치하였다. 2차 혼련은 6" × 12" 인 open roll에서 1차 혼련물과 가황 약품을 넣어 40°C에서 5분간 균일하게 혼련하여 최종 혼련물을 제조하였다. EPDM/NBR 혼련물의 조성비는 Table 1에 나타내었다. T-1, T-2, T-3, T-4 및 T-5는 각각 EPDM/NBR의 무게비를 0/100, 25/75, 50/50, 75/25 및 100/0 wt%로 하여 혼련시킨 EPDM/NBR 블렌드계이다. 최종배합 시편은 Rheometer (Monsanto ODR 2000)를 이용하여 ASTM D 2084¹⁰⁾에 의거하여 160°C에서 가류도를 조사하였으며, Mooney 점도계(Monsanto R100)를 이용하여 125°C에서 점도를 측정함으로써 공정 안정성을 조사하였다. 여러 가지 물성 측정을 위한 각 시편은 160°C에서 최적 가황시간을 선정하여 이를 기준으로 press에서 제조하였다.

2.3. 물리적 특성 시험¹¹⁾

경도 시험은 스프링식 경도계(Shore-A)로 측정하였으며 인장시험은 만능인장시험기(Instron 6012)를 사용하여 실험하였다. 측정된 시료의 제조는 press에서 성형하여 만든 sheet상의 고무판을 절단하여 아령형 3호로 제조하였다. 시험조건은 인장속도를 500mm/min의 crosshead 속도, 100kg의 load cell, 표선 거리는 20mm로 하였다. 인장강도의 계산식은 아래와 같다.

$$T_b = F_b/A \tag{1}$$

여기서 T_b 는 인장강도(kg/cm²), F_b 는 시편이 절단되었을 때의 최대 하중(kg)이며, A는 시편의 단면적(cm²)을 나타낸다. 신장율은 시편이 절단될 때의 표선이

Table 1. Basic Formulation of EPDM/NBR Blends (Unit : g)

	T-1	T-2	T-3	T-4	T-5
EPDM-501	-	25	50	75	100
N220S	100	75	50	25	-
ZnO	5	5	5	5	5
ST/ACID	1	1	1	1	1
HAF	30	30	30	30	30
SRF	20	20	20	20	20
DOP	10	10	10	10	10
S	1	1	2	2	2
CZ	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
TT	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
PBN	1	1	1	1	1
TOTAL	171	171	171	171	171

* Remarks Ingredients

- EPDM-501 : ethylene propylene diene monomer (U-Gong, Korea)
- N220S : acrylonitril butadiene rubber (JSR, Japan)
- HAF : high abrasion furnace (carbon black)
- SRF : semi reinforcing furnace (carbon black)
- DOP : dioctylphthalate
- ZnO : zinc oxide
- ST/ACID : stearic acid
- S : sulfur
- CZ : N-cyclohexyl-2-benzothiazyl sulfenamide (accelerator)
- TT : tetramethylthiuram disulfide (accelerator)
- PBN : N-phenyl-2-naphthylamine (antioxidant)

늘어난 길이를 조사하여 아래 식으로 계산하였다.

$$E_b = (L_1 - L_0)/L_0 \times 100 \tag{2}$$

여기서 E_b 는 신장율(%), L_0 는 초기길이 그리고 L_1 은 늘어난 길이를 나타낸다.

2.4. 내유성 시험

내유성 시험에서의 부피 변화 시험편은 ASTM D-412 규격¹¹⁾에 의거하여 나비 20mm, 길이 50mm, 두께 2.00±0.15mm 하였다. 인장강도 및 신장율 변화 시험편은 3호형 시험편을 사용하였으며 경도변화 시험편은 시험편을 겹쳐서 두께 12mm 이상으로 하여 시험하였다. 시험 용기는 유리 시험관을 사용하며 액체에 완전히 침적시켰다. 소정시간 시험 후 시험편을 같은 종류와 새로운 액체 중에 30~60분 동안 담구어 냉각시켰다. 시험용 액체가 휘발성일 때는 칭량 이외의 조작은 30초 이내에 수행하였다.¹²⁾ 부피 변화율의 계산식은 아래와 같다.

$$\Delta V = \frac{(w_3 - w_4) - (w_1 - w_2)}{(w_1 - w_2)} \tag{4}$$

여기서 ΔV 는 부피 변화율(%), w_1 은 시료를 액체에 담그기 전 공기 중에서의 무게(g), w_2 는 담그기 전의 수 중에서의 무게(g), w_3 은 담근 후의 공기 중의 무게(g),

w_1 는 담근 후의 수중의 무게(g)를 나타낸다.

2.5. 내오존성 시험¹³⁾

일반적으로 고무제품은 동적 또는 정적이거나 신장시에는 공기 중에 미량 존재하는 오존에 의하여 장시간 후에는 신장된 방향과 직각으로 균열이 생긴다. 이 경우에 신장방향에 따라 균열의 크기, 깊이 및 발생시간이 변한다. 대기 중의 오존농도는 미량일지라도 순간적으로 40 pphm(parts per hundred million) 정도의 고농도로 될 때도 있지만 대개는 5~6pphm 이하이다. 그러나 최근에는 자동차의 격증으로 인한 도시주변의 오존농도가 높아져 오존주의보가 발령되는 사례가 증가하고 있다. ASTM D 1149 항목의 시험방법에 따르면 65.5~81.9cm³의 용적을 가진 시험조 내에 석영 수은램프에서 발생된 오존을 보낸다. 내부공기의 교반혼합은 회전날개의 직경이 152.4 mm, 날개의 경사가 20~30°인 팬을 1700rpm의 회전속도로 작동시켜 내부의 풍속을 30.5cm/sec로 하여 1분 동안 용적의 3/4을 교체한다. 오존농도는 50pphm, 온도는 50°C를 표준으로 하고 있다. 시험편은 다양한 형태가 있으며, 직사각형(1 in x 6 in)은 20% 신장시켜 24시간 방치한 다음에 오존 탱크에 두고 시험 결과는 균열 발생시간 및 적당할 시간마다 균열상태를 관찰하여 기록하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 경도에 영향을 미치는 요인

경도는 고무가황체의 움푹 들어감(indentation)에 대한 저항의 정도를 나타내는 것으로 Shore A 및 Shore D의 두 종류로 크게 나누어지나 여기서는 Shore A를 사용하였다. 고무 혼련물의 가황체로부터 얻은 시편에 대하여 노화시키지 않은 것과 노화시험을 행한 것들의 물성치를 Table 2~3에 나타내었다.

Table 2. Experimental Results of Unaged EPDM/NBR Blends

	T-1	T-2	T-3	T-4	T-5
Hardness (Shore A)	70	69	67	64	63
Tensile Strength (kg/cm ²)	178	136	83	60	82.5
Elongation at break (%)	253	272	290	321	415

Table 3. Experimental Results of Air Aged EPDM/NBR Blends Determined at 100°C

Time	Item	Run				
		T-1	T-2	T-3	T-4	T-5
48 hrs	Hardness (Shore A)	71	71	70	66	65
	Tensile Strength (kg/cm ²)	174	130	79	56	78
	Elongation at break (%)	235	240	245	270	350
72 hrs	Hardness (Shore A)	72	72	71	67	66
	Tensile Strength (kg/cm ²)	160	120	68	47	69
	Elongation at break (%)	200	210	230	258	332
96 hrs	Hardness (Shore A)	75	75	72	68	67
	Tensile Strength (kg/cm ²)	140	115	65	43	65
	Elongation at break (%)	180	185	198	230	306

Fig. 1에는 노화시키지 않은 시편과 노화시간을 달리 하여 100°C의 oven내에서 노화시킨 시편의 경도변화를 나타내었다. 그림에서 보여진 것처럼 NBR의 비율이 증가함에 따라 고무시료의 경도는 전반적으로 증가하는 경향을 보였다. 그 이유는 NBR 고무에 있는 nitrile 측쇄기와 편재화된 극성기 사이의 정전기적 인력으로 고무분자의 자유로운 운동이 저하되어 유연성이 떨어지게 기인하는 것으로 생각된다.¹⁴⁾ 가열 노화시험에 있어서 열은 산화를 가속화시킴으로써 주요한 劣化(degradation) 요인이 된다. 노화시험 시간이 증가함에 따라 시료의 경도가 증가함을 알 수 있는 데 이것은 노화처리 동안 후경화(post cure)가 진행되어 경도가 증가하는 것으로 생각된다.

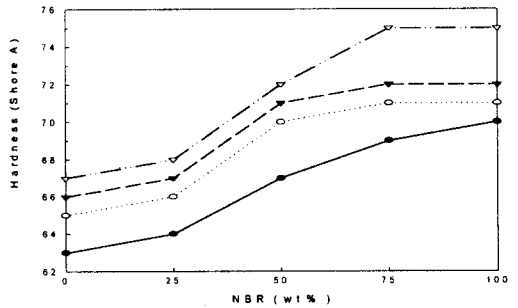


Fig. 1. Hardness of unaged and air aged blends for different measuring time at 100°C. (●) unaged, (○) 48hrs, (▼) 72hrs, (▽) 96hrs.

3.2. 인장강도에 영향을 미치는 요인

EPDM/NBR의 조성비율에 따른 인장강도의 변화를 Fig. 2에 나타내었으며 측정값은 5회 시험한 평균값이다. 그림에서 EPDM/NBR의 조성비율에 따른 인장강도의 변화를 살펴보면 NBR 고무의 첨가량이 25wt% 까지는 인장강도가 감소하다가 EPDM/NBR(=75/25)에서 가장 낮은 인장강도 값을 나타내었고 그 이후는 서서히 증가하는 경향을 보이는 데, 이는 Botros 등¹⁵⁾의 실험결과와 잘 일치한다. 무게비가 75/25인 경우에 인장강도가 최소 값을 나타내는 것은 가교밀도의 감소에 의한 것으로 생각된다. NBR-rich영역에서의 인장강도 값의 증가는 극성고무 분자의 측쇄기에 의한 유연성의 저하 및 가교밀도의 증가와 관련이 있을 것으로 추측되며, 공기 중에서의 노화시간이 길어질수록 인장강도 값이 감소하는 것은 후경화에 의한 고무분자의 열화에 기인하는 것으로 보여진다.

3.3. 파단신률에 영향을 미치는 요인

고무혼련물의 조성비율에 따른 파단신률의 변화를 보여주는 Fig. 3의 경우에 있어서 노화하지 않은 시편의 파단신률은 극성기의 존재로 인하여 NBR 함량이 증가함에 따라 감소하다가 이후 NBR-rich 영역에서는 서서히 감소하는데 이와 같은 경향은 부분적으로는NBR의

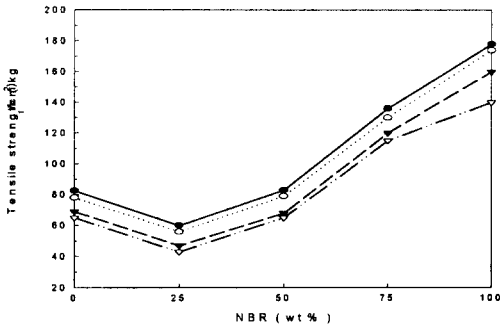


Fig. 2. Tensile strength of unaged and air aged blends for different measuring time at 100°C. (●) unaged, (○) 48hrs, (▼) 72hrs, (▽) 96hrs.

극성성분의 증가에 따른 경도증가 및 유연성의 저하와 관련 있는 것으로 생각된다. 또한 공기 중에서 노화시간이 길어질수록 시편의 파단신율이 감소하는 것은 후경화에 의하여 야기된 경도증가에 기인한 것으로 보여진다.

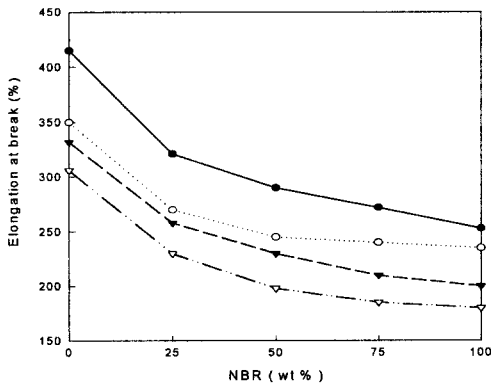


Fig. 3. Elongation at break of unaged and air aged blends for different measuring time at 100°C. (●) unaged, (○) 48hrs, (▼) 72hrs, (▽) 96hrs.

3.4. 내유성에 관한 비극성 용매의 영향

내유성 시험은 오일에 대한 저항의 척도로서 부피변화는 시료의 팽창을 나타내는 지표가 된다. 시험시편을 오일에 침적시키고나서 일정시간 후의 부피변화를 Fig. 4에 나타내었다. 그림에서 보여지는 것처럼 NBR의 첨가량이 증가할수록 부피 변화는 감소하였다. 이것은 역설적으로 EPDM의 양이 많을수록 부피 변화가 아주 심하게 일어났음을 의미하는 것으로 EPDM 고무의 낮은 내유성, 즉 NBR 고무를 우수한 내유성을 확인할 수 있었다.¹⁶⁾ 상기와 같은 결과는 비극성 용매인 오일과 극성 고무인 NBR 사이의 친화성의 결여로 인하여 NBR-rich 영역에서는 고무 안으로 오일 분자가 쉽게 침투할 수 없기 때문에 비롯된 것으로 생각된다.

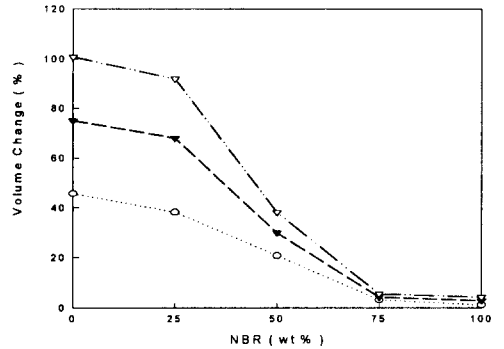


Fig. 4. Volume change of oil aged blends for different measuring time at 100°C. (○) 48hrs, (▼) 72hrs, (▽) 96hrs.

3.5. 내오존성에 관한 오존반응시간의 영향

일정농도의 오존의 반응시간이 시편의 환경 저항성에 끼치는 영향을 Fig. 5에 나타내었다. 일반적으로 오존의 존재는 고무의 표면에 눈에 띄는 뚜렷한 기계적 손상을 일으켜 crack을 만든다. 본 연구에서는 20% 신장된 시편을 사용하여 오존농도 50pphm, 분위기 온도 100°C에서 내오존시험을 행하였다. 그림에서 보면 오존에 노출된 채 5 시간 후의 사진에서 보여주는 것 처럼 순수한 NBR 고무(T-1)에 약간의 crack이 발생하기 시작하였으며, 30 시간까지의 시험에 있어서 오존과의 반응시간이 길어짐에 따라 NBR 고무 단독의 경우(T-1)에는 전반적으로 표면에 crack이 발생함으로써 내오존성이 약한 것을 확인할 수 있었다. 하지만 NBR 고무에다 EPDM 고무를 첨가함으로써 내오존성이 크게 개선됨을 확인할 수 있었다. 즉 EPDM 고무를 첨가량이 25wt% 이상(T-2, T-3, T-4 및 T-5)에서는 시편 표면에 어떠한 crack 흔적도 보이지 않아 EPDM 고무를 우수한 내오존성이 입증되었다.¹⁾

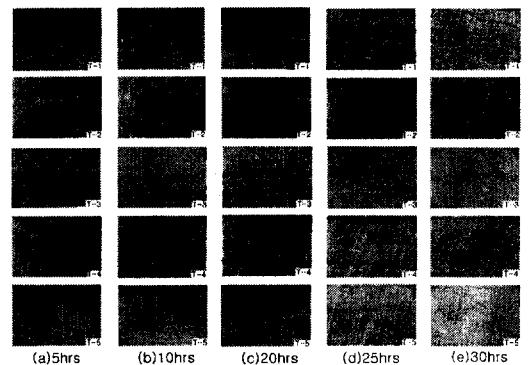


Fig. 5. Photographs representing ozone resistance test at 100°C for various reaction time.
 T-1 : EPDM/NBR(=0/100), T-2 : EPDM/NBR(=25/75)
 T-3 : EPDM/NBR(=50/50), T-4 : EPDM/NBR(=75/25)
 T-5 : EPDM/NBR(=100/0)

4. 결 론

open 2-roll을 사용하여 먼저 EPDM과 NBR을 소련한 다음 다른 배합약품들을 첨가하여 통상적인 polymer blend법에 따라 혼련한 후 압축프레스를 사용하여 고무 가황체를 제조하였다. EPDM/NBR 블렌드의 기계적 성질, 내유성 및 내오존성 등의 물성을 측정하여 검토한 결과, 아래와 같은 결과를 얻을 수 있었다.

1. NBR 고무량이 증가함에 따라 경도가 전반적으로 증가하는 경향을 보였다.
2. NBR 고무량이 증가함에 따라 내유성이 크게 개선되었다.
3. EPDM 고무량이 증가함에 따라 내오존성이 크게 개선되었다.
4. 내유성과 내오존성을 동시에 만족시키는 최적배합은 EPDM/NBR(=25/75)의 조성비율이었다.

참 고 문 헌

- 1) Coran A. Y., 1988, *Handbook of Elastomer-New Developments and Technology*, Dekker, New York, 249pp.
- 2) Choudhury N. R. and A. K. Bhowmick, 1989, Compatibilization of Natural Rubber-Polyolefin Thermoplastic Elastomer Blends by Phase Modification, *J. Appl. Polym. Sci.*, 38, 1091-1109.
- 3) 박진원, 노현석, 김진국, 조영일, 1997, 페타이어 재활용을 위한 미생물처리, *엘라스토머*, 32(5), 325-329.
- 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) Gupta A. K., A. K. Jain, B. K. Ratnam and S. N. Maiti, 1990, Studies on Binary and Ternary Blends of Polypropylene with ABS and LDPE. II. Impact and Tensile Properties, *J. Appl. Polym. Sci.*, 39, 515-530.
- 7) Kallitsis J. K. and N. K. Kalfoglou, 1989, Compatibility of Epoxidized Natural Rubber with Thermoplastic and Thermosetting Resins, *J. Appl. Polym. Sci.*, 37, 453-465.
- 8) Hess W. M., P. C. Vegvari and R. A. Swor, 1985, Carbon Black in NR/BR Blends for Truck Tires, *Rubber Chem. Technol.*, 58, 350-382.
- 9) Morton M., 1987, *Rubber Technology*, 3rd ed. Van Nostrand Reinhold, New York, 284-321pp.
- 10) ASTM Designation, D 2084 76T, 1972.
- 11) ASTM Designation, D-412-66T, 1967.
- 12) Brown R. P., 1986, *Physical Testing of Rubber*, 2nd ed. Elsevier Appl. Sci., London & New York, 283pp.
- 13) Brown R. P., 1986, *Physical Testing of Rubber*, 2nd ed. Elsevier Appl. Sci., London & New York, 291pp.
- 14) Kim B. K and I. H. Kim, 1993, Blends of Epoxidized Natural Rubber with Chloroprene Rubber, *Polym.-Plast. Technol. Eng.*, 32(3), 167-180.
- 15) Botros S. H. and Abdel-Nour, 1998, Preparation and Characterization of Butyl/NBR Vulcanizates, *Polymer Degradation and Stability*, 62, 479-485.
- 16) Brydson J. A., 1988, *Rubbery Materials and their Compounds*, Elsevier Applied Science, London and New York, 147pp.