

EPDM의 接着

金 鍾 奭*

1. 序 論

現在 需要가 날로 增加하고 있는 EPDM(ethylene propylene diene terpolymer)은 ethylene 과 propylene 을 骨格으로하고 側鎖에 少量의 diene 을 包含하는 三元共重合體로서 그 特性으로서 耐侯性 耐오존性 耐熱性이 대단히 優秀하고 또한 電氣特性이 良好하므로 電線 및 工業用製品 車輛用部品 其他 많은 利用度를 가진 合成고무이다. 많은 特性中에서 問題視 되어오던 接着力은 어느 程度이며 改質方法은 없는가를 살펴 보기로 한다

2. 概 要

EPDM의 接着力에 影響을 미치는 여러가지 因子中에서도 가장 重要한 因子는 表面의 清潔이다. 萬一 表面이 清潔하지 못하면 마지막 作業狀態에서 濕潤老化 網性化 等 많은 問題가 若起되므로 溶劑 또는 洗滌劑를 使用하여 清潔하게 하여 paint의 適應性을 改善하는 方法은 널리 適用되고 있는 現實이다. polyethylene 이나 polypropylene 과 같은 材質은 濕潤性의 表面張力을 약간 가지므로 EPDM의 表面이 清潔하게 된 後라도 painting, coating 및 接着力의 適應性을 改善해야 하며 EPDM에 對한 表面處理로서 가장 좋은 技術은 USM 工程이라 할 수 있는데 이는 實際로 EPDM의 表面處理를 爲해 最初로 開發된 技術이다. 이 技術은 U.V의 暴露로서 benzophenone 과 같은 感光劑가 必要하게 되고 또 溶劑系로서는 benzophenone의 最適 濕潤을 調

節하기 위하여 特別히 考慮되었던 것인바 benzophenone 等으로 表面을 塗게 한다는 것은 무엇보다도 重要한 일이다. benzophenone은 20°C에서 約 45 dyne/cm의 높은 表面張力을 가지고 있으며 benzophenone 溶液은 95~98%가 溶劑이므로 媒質의 表面張力은 溶劑들의 目的과 寸함에 잘 부합되는 것이라야하고 이들 溶劑蒸發 역시 重要한 問題가 되는데 萬一 高沸點 溶劑를 使用한다면 表面張力 曲線은 fig 1과 같이 나타나게 되어 주어진 時間에 高沸點 溶劑의 蒸發에 앞서 表面에 있는 benzophenone의 表面張力이 빨리 增加될 것이고 濕潤性이 나쁘게 될 것이다.

融點(122°F) 또는 그 以上의 溫度에서 benzophenone의 放射는 더욱 效果의이 되는데 이는 液狀이나 氣狀에서의 感光劑에 對한 放射로 表面衝突의 回數가 增加되어 光化學의 成果가 좋아진다. 이러한 理論點을 뒷바침 하기 위하여 一定한 放射照射量下에서 結合力과 感光劑의 融點에 關한 graph를 Fig 2에 나타낸다.

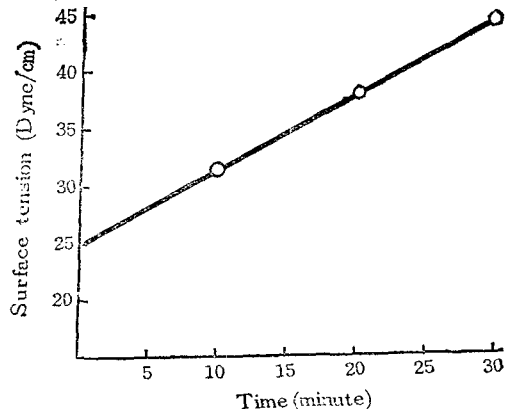


fig.1 Surface tension curve (high boiling solvent)

* 國立工業標準試驗所

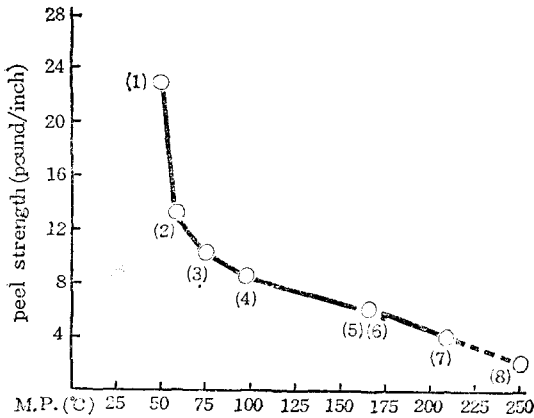


fig.2 Bonded strength VS. sensitizer melting point

註: Ketone Sensitizers(5 percent concentration in acetone)

- (1) Benzophenone m.p 48~49°C
- (2) 2'-Acetonnaphthone, m.p. 53~55°C
- (3) Fluoren-9-One, m.p. 81~82°C
- (4) Benzil, m.p. 94~95°C
- (5) 4,4'-bis-(dimethylamino) Benzophenone, m.p 171~173°C
- (6) Xanthen-9-One, m.p 174~175°C
- (7) Thioxanthen-9-one, m.p 211~212°C
- (8) None

Ca. 2per cent in methylene chloride.

Fig.2에 나타난 바와 같이 感光劑의 融點이 一定한 放射照射量下에서 增加하는데 따라 結合強度는 減少된다. 各 感光劑는 放射하기前에 I.R lamp로 表面을 加熱할 때 모든 結合強度는 一定한 放射照射量下에서 benzophenone으로 얻어진 것과 같게 되는데 I.R의 暴露 기간은 녹기시작 할 때 까지 行하게 되므로 實際의 으로는 benzophenone이 오히려 感光劑로서 더 좋은 特性을 가지고 있다는 것이다. EPDM은 ethylene과 propylene의 共重合體이므로 polyethylene과 polypropylene에 비슷한 作用이 일어난다고 期待할 수도 있다.

Fig.3에서 polyethylene과 polypropylene의 曲線은 EPDM의 假定 曲線일지도 모른다. Polyethylene은 UV 暴露時間 40秒以上에서 架橋結合을 일으키는 동안에 40~80秒 사이에 極性群의 生成이 일어나고 polypropylene은 暴露時間 40秒間에 極性群의 生成이 일어나고 40~80秒 사이에 架橋結合이 일어난다. EPDM도 어떤 暴露時間에 있어서 架橋結合도 일어나고 極性群도 生成된다면 假定한 曲線은 틀린 것이 아닌바 그 例로서 EPDM은 어느 最低期間의 放射後에는 暴露時間을 無視할 程度로 더 以上의 變化는 가져오지 않는다. 萬一

이 假定이 옳다면 EPDM은 rc 와 rs 사이에 平衡이 이루어질 것이고 濕潤의 臨界表面張力 rc 는 더 良好한 濕潤을 調節하기 위하여 더 增加할 것이고 더구나 EPDM의 表面 energy rs 는 接着, painting, coating性은 最適의 相互作用에 依한 架橋結合에 依하여 增加할 것이다.

Fig.3에 나타난 假定의 曲線은 더 높은 基能의 isocyanate가 모든 放射量下에서 EPDM에 有益하다는 것을 暗示하고 있다. isocyanate處理는 rc 및 rs 에 有效한데 이는 表面이 더 많은 極性化가 일어나므로 rc 가 增加할 수 있고 化學的 架橋結合에 依해서 rs 로 增加될 수 있기 때문이다. 試驗에 依해 나타난 table I은 EPDM에 對해 paint는 各種의 接着力을 說明해주고 있는데 USM 工程으로 處理된 EPDM에 固着될 것이 이미 설명한 바와 같이 USM 工程을 거친 EPDM 表面에 rc 와 rs 가 balance로 存在하고 있다는 것도 알 수 있을 것이다.

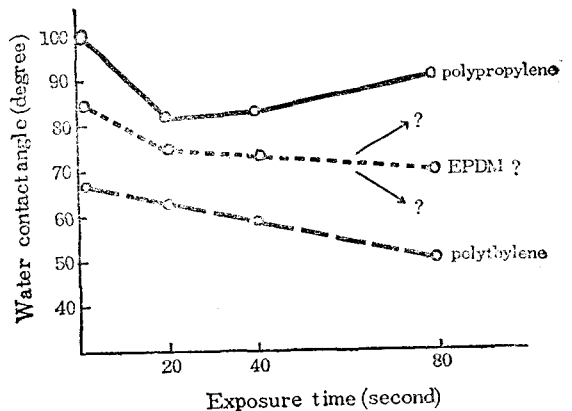


fig.3 The hypothetical curve for EPDM(contact angle as a function of radiation dosage)

Table 1-Adhesion of paints to EPDM

Second(d)	Acrylic(a) % Paint Failure	Epoxy(b) % Paint Failure	Urethane(c) % Paint Failure
0	100	100	100
20	0	0	10
40	0	0	0
80	0	0	0

(a) Cured 20 minutes at 160°F

(b) Cured 15 minutes at 212°F

(c) Cured 30 minutes at 212°F

(d) 5kw Hanovia lamp, 2 percent benzophenone in methylene chloride used as sensitizer

Table II는 處理된 EPDM에 加黃될 수 있는 우레탄 paints의 接着力을 試驗한 것으로 그 効果는 이미 論議된 現象의 一部를 보여주고 있으며 benzophenone을 移行시키는 溶劑가 噴霧等에 依해서 빨리 蒸發되지 않을 때나 또는 試料를 물에 浸漬시켰을 때 失敗할 수가 있는데 이는 benzophenone으로 一部分의 適用範圍가 얻어졌을 때 一部分의 架橋結合이 일어난다는 것을 나타내고 있으며 그 部分에서 일어나는 架橋보다 더 많은 極性群의 構成이 그 部分에서 界面 hydrophilic을

만드는 benzophenone에 依해서 이룩되지 못하므로 물에 對한 浸透를 더 可能하게 하는 것이다. isocyanate 處理는 極性範圍를 架橋結合할 수 있고 물에 對한 可能性을 더 적은 範圍로 만들 수 있으므로 table II에 나타난 바와같이 다시 表面을 單一化할 수 있고 benzophenone으로 表面의 濕潤을 똑같이 한다는 것은 USM 工程을 成功의으로 이끌 수 있는 重要한 要素가 되며 benzophenone의 희석용 溶劑의 適切한 選擇 역시 대단히 重要한 問題의 하나라고 볼 수 있는 것이다.

Table II-Adhesion of a curable urethane paint to treated EPDM*

How benzophenone Applied**	Post treatment	Initial room temp. % paint failure	1-hour boiling water % paint failure
30-Pound Gun pressure- 2feet from target	None	0	100
50-Pound Gun pressure- 2feet from target	None	0	100
50-Pound Gun pressure- 3feet from target	None	0	0
50-Pound Gun pressure- 2feet from target	Isocyanate Wipe	0	0

*Curable urethane paint primer cured 20 minutes at 250°F. Curable urethane top coat cured 40 minutes at 250°F.
**Sprayed in a high boiling solvent

Table III은 역시 EPDM에 대한 接着効果에 있어서 isocyanate가 有效함을 나타내는 것으로서 table III에서 보여주는 것과 같이 放射後에 isocyanate로 닦아내는 것으로도 有利하다는 것을 알 수 있다. U.V를 暴露하지 않고서도 isocyanate 處理를 할수 있으나 EPDM에 對한 接着에는 도움이 되지 못한다는 것이 試驗的으로 나타났으며 이 試驗을 改善한 것이 table IV에 要約되었고 또 補完된 試驗이 table V에 나타난 바와같이 EPDM을 coating 하는데 isocyanate가 有利한 影響을 나타내고 있는 것이다.

Table III Effect of isocyanate in improving adhesion to EPDM*

Adhesive system	Scrape test (Cycles)	Peel strength (Pound/Inch)
(a) Isocyanate wipe**	1,160	28.5
(b) Urethane flocking adhesive		
(c) Cure 4minutes at 420°F		
(a) Urethane flocking adhesive	550	12.5
(b) Cure 4 Minutes at 420°F		

*Irradiation for 5 seconds in both cases: 5per cent solution of benzophenone used as sensitizer.
**70 per cent solution of PAPI in MEK 1,000 grans weight; apply 5drops of Sovasol number 4; wait

1 minute;begin scrap cycles; if 500 cycles is achieved, add 5more drops of Sovasol number 4 but without the one-minute delay.

Table IV Summary of control experiments

Benzophenone concentration	irradiation time(Sec- onds)	adhesive System	peel strength (pound/inch)	type of failure
0	0	(a) Isocyanate wipe* (b) Therm- 2.9 oplastic Urethane (Average) adhesive	22.3	Stock Interfacial Failure
5	5	(c) Heat Activated 30 seconds at 145°F " " "	22.3	Stock (Average) Failure

*70 per cent PAPI in MEK

Table V Additional experiments showing effect of I socyanates in the coating of EPDM

Coating	U.V Exposure (Seconds)	Result
Linear glycol adipate and blocked isocyanate containing high Con- centration of methylene	0	interfacial failure of coating f- rom EPD

Chloride designated as "A"		M
Linear glycol adipate and blocked isocyanate containing high concentration of methylene chloride and also some free isocyanate (PAPI) —Designated as "B"	0	Interfacial failure of coating from EPDM
"A"	5	Interfacial failure of coating from EPDM
"B"	5	Stock failure (coating can not be removed without tearing EPDM)

3. 結 論

結論的으로 말하면 表面清潔은 EPDM의 painting, coating 및 bonding에 가장 重要的 因子가 되는 것이지만 90°F에서 물에 浸漬시켰다가 表面處理 하기에 앞서 清潔하게한 것과 不清潔한 것에 對하여 painted된 EPDM 試料를 比較하므로써 說明할 수 있는 것이며 또한 濕潤과 表面張力(rc 와 rs)도 EPDM의 接着에 역시

重要的 要素가 됨은 물론이다. 이것은 EPDM이 變化되는 實際機構가 接近할 수 있도록 U.V 處理下에 polypropylene과 polyethylene에 類似한 作用을 한다고 믿을 수 있기 때문이다. 그러나 感光劑의 存在下에서 U.V 處理는 架橋結合과 濕潤에 있어 약간의 向上이 있으며 濕潤(rc)과 表面張力(rs)의 平衡은 polyethylene과 polypropylene 사이에서 分子內 作用으로 豫想되므로 放射照射量의 모든 平衡에서 平衡이 잘 이루어지고 있으며 感光된 U.V 處理에서 PE, PP 및 EPDM은 rs 의 增加가 始作되지만 rc 가 最小가 안되더라도 rc 에서는 적은 增加를 보일 뿐이나 EPDM의 painting, coating 또는 液體 cement 附着에 있어 rc 는 이들 溶液에서 溶劑 中間體에 依해서 큰 도움을 주고 있으며 이는 benzopenone으로 適當한 濕潤을 調節할 수 있는 溶劑의 選擇도 重要的 것이다.

rs 의 增加는 이미 나타낸 바와같이 polyethylene과 polypropylene에 painting이나 coating을 하는데 相互作用性을 增加시키며 USM 工程은 EPDM을 效果的으로 處理할 수 있으며 EPDM의 bonding, coating, painting에 있어서 有利하도록 使用할 수 있는 活性基를 技術的으로 發生시킬 수 있을 것이다. <끝>

참고문헌

- (1) Bragole, R.A., *Journal of Elastoplastics*, 4, 226. (1972)
- (2) Knox, R.E., *Modern plastics*, 56. 1972
- (3) Knox, R.E., *Rubber world*, 31. 1972
- (4) Bragole, R.A., *Rubber Age*, 53. 1974
- (5) Bragole, R.A., Patents Pending.
- (6) Zisman, W.A., "Advances in Chemistry Series, 43, 1, American Chemical Society Washington, D.C. (1964)