

부분적으로 가황된 EPDM 배합의 유변학적 특성

김 상 구* · 이 석 현

*한국타이어제조(주) 기술연구소
아주대학교 공과대학 화학공학과
(1987年 6月 26日)

Rheological Properties of a Partially Vulcanized Filled EPDM

Sang Koo Kim*, Suck-Hyun Lee

**Reach Development Division Hankook Tire MFG. Co., LTD
Department of Chemical Engineering, Ajou University, Suwon 170, Korea
(Received on June 26, 1987)*

ABSTRACT

In this study, the rheological properties of a partially vulcanized black filled EPDM were investigated as a function of degree of crosslinks using capillary rheometer. In order to obtain the samples having various degree of crosslinks between 0 and 6 percent, the vulcanization kinetics was also studied by Monsanto rheometer.

The results showed that the die swell and the pressure drop at the capillary entrance and exit increase nearly linearly with the increase in degree of crosslinks. However, melt fracture occurred at a lower shear rate for the samples of higher degree of crosslinks.

These results were discussed in terms of the melt elasticity produced at the entrance region of capillary by the partial vulcanization. It is also interesting to note that the fluctuation of die swell during the practical extrusion or calendering process in the factories can be caused by the partial vulcanization occurred during the process.

1. 서 론

점탄성 고분자의 가공은 점성과 탄성에 의한 유동효과 때문에 대단히 복잡하다. 특히, 고무에는 카아본블랙과 같은 충전제, 프로세스 오일, 가황제 및 가황촉진제, 노화방지제, 점착부여제 그리고 가공조제 등이 첨가되기 때문에 완제품의 성능상 요구되는 좋은 물리적 성질과 함께 좋은 가공성을 부여하기는 더욱 어렵다.

일반적으로 카아본블랙과 같은 충전제가 순수 고무에 혼합되면 탄성효과가 전혀 없는 충전제가 일종의 회석역할을 하므로 순수고무보다 낮은 탄성을 갖게 되고 점도는 증가한다^{1,2)}.

점탄성 고분자를 용융상태에서 구멍이나 모세관을 통과시키면 보통 구멍의 크기나 모세관의 직경보다 크게 팽창하는데 이러한 현상을 die swell 또는 extrudate swell이라 하며, 흔히 직경비로부터 구해진다.

$$B = D/D_0$$

여기에서, D 는 압출물의 그리고 D_0 는 die의 직경을 가리킨다. Extrudate swell은 die 입구에서 발생하는 저장된 탄성의 회복과 die 내에서 shear flow에 의한 고분자사슬의 conformation 변화에 기인한다. 따라서 die swell의 근원이 에너지 및 엔트로피 탄성변형에 있음을 알 수 있고 die swell 측정으로부터 first normal stress difference $\tau_{11} - \tau_{22}$ 및 recoverable shear S_R 을 구할 수 있는 많은 관계식들이 문헌에 보고되고 있다^{3~8)}.

본 연구에서는 압출도중 야기될 수 있는 국부적인 가교가 die swell에 미치는 영향을 검토하고자, 고무중에서 플라스틱 용융체와 가장 유사한 EPDM을 택하여, 가황반응속도를 조사하고, 이를 토대로 일정한 온도에서 가황시간을 달리 하여 부분적으로 약간 가교시킨 배합고무의 제반 유변학적 특성, die swell을 탄성도의 관점에서 이해하고자 시도하였다.

2. 실험

2.1 재 료

실험에 사용한 고무는 중량평균분자량이 510,000인 Exxon chemical사의 EPDM vistalon 2200을 그대로 사용하였다.

2.2 배 합

이 실험에 사용된 배합은 일반적인 EPDM 배합으로써 배합표는 Table 1 과 같으며 실험실용 internal mixer와 8" open mill을 사용하였고 혼합시간은 각각 4분 30초와 5분간이었다. 또한 internal mixer의 시작온도는 80°C, mill 표면온도는 60°C로 하였다. 가황제와 가황촉진제는 mill에서 혼합하였다.

Table 1. Formulation of compound

Compound	Phr
EPDM	100
ISAF	50
ZnO	3
Stearic acid	1.5
MOR	1.2
TMTD	0.5
Sulfur	1.3
Total	157.5

2.3 시편제조

Monsanto Rheometer 100에 의하여 140°C에서 구한 가황곡선은 Fig.1과 같다. 가황곡선을 이용하여 가황시간을 달리함으로써 가교도를 0, 1.5, 3, 6%의 네가지로 변화시켰다. 이때 급냉시 열전달을 빨리 유도하기 위하여 가황시편은 두께 1mm 미만의 얇은 필름 상태로 만들었으며, 가교도(D.C)는 다음 식(1)에 따라 구하였다.

$$D.C = \frac{T_t - T_{min}}{\Delta T} \times 100 \dots \dots \dots (1)$$

여기에서, T_t = 시간 t에서의 rheometer torque, lb. in

T_{min} = 최소 torque

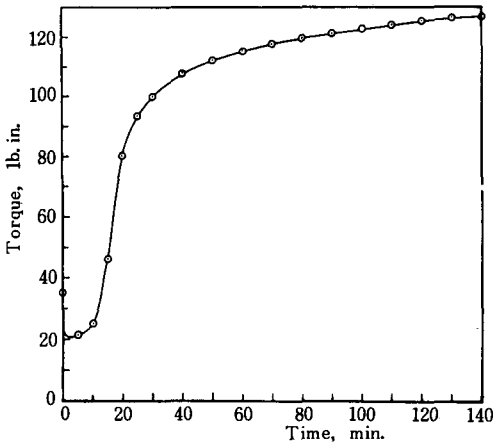


Fig. 1. Rheometer curve for EPDM compound at 140°C

$$\Delta T = T_{\max} - T_{\min}$$

이다.

2.4 Capillary Rheometer

유변학적 성질을 측정하기 위해서 Instron capillary rheometer model 3211을 사용하였다. capillary의 직경은 0.05인치이고 L/D는 20, 60인 것을 사용하였으며 entrance angle은 90°이다.

시료를 barrel에 충전한 후 평형온도에 도달시키기 위하여 10분이 경과된 후에 압출하였다.

Die swell은 압출물의 직경이 평형상태에 이른 후 그 밀도를 측정하고 무게와 길이를 측정하여 식(2)에 의하여 구하였다¹⁾.

$$D = 2 \sqrt{\frac{W}{\pi \rho L}} \dots \dots \dots (2)$$

여기에서, D=압출물의 직경, cm

W=압출물의 무게, g

ρ = 압출물의 밀도, g/cm³

L = 압출물의 길이, cm

3. 결과 및 고찰

3.1 가황속도

배합된 EPDM compound의 가황곡선은 Fig.

1과 같다. 이로부터 이미 언급한 식(1)에 의한 가교도와 시간과의 반 대수 곡선을 Fig.2에 나타내었다.

본 연구에서 관심있는 반응초기에는 거의 직선의 관계를 보이고 있으며 일차반응속도식을 따름을 알 수 있다. 직선의 식(3)으로부터 7분 23초, 9분 16초, 11분 6초간 가황시킴으로써 가교도를 1.5, 3.0, 6.0%로 변화시켰다.

$$\log\left(\frac{T_t - T_{\min}}{\Delta T}\right) = 0.16t - 3.00 \dots \dots \dots (3)$$

위와 같이 열처리된 시편의 가교도가 원하는 대로 시행되었는 지를 확인하기 위하여 새로이 가황곡선을 조사하였다(Fig.3 참조). 가교도에 따라 곡선의 모양은 달라지지 않고 시간축으로의 수평이동에 의한 중첩이 가능하므로 이미 열처리된 효과를 확인할 수 있으나 수평이동된 시간의 크기는 가황도가 높을 수록 이미 열처리시킨 시간에 비하여 감소하였다. 그것은 고온의 rheometer내에서 가황반응이 일어나기 까지의 induction time이 감소한 때문인 것으로 생각된다.

3.2 유변학적 특성

3.2.1 시료의 열안정성

가황계가 혼합된 배합고무는 가공과정에서의

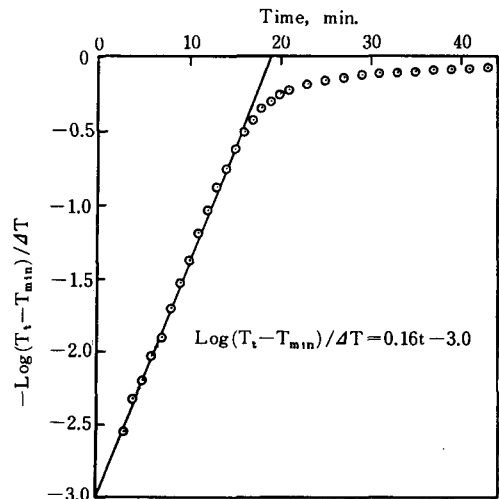


Fig. 2. Kinetics of vulcanization for EPDM compound at 140°C

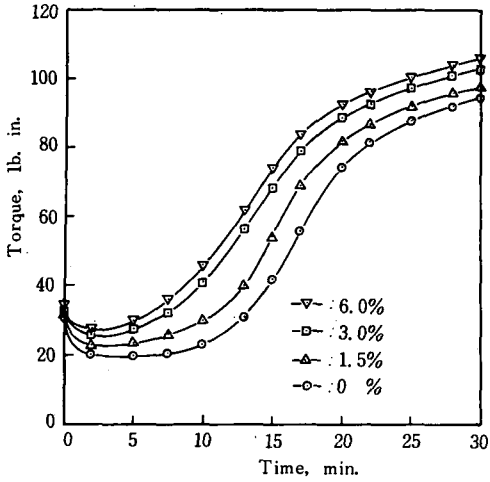


Fig. 3. Rheometer curves for the samples having different degree of crosslinks at 140°C

열이력에 따라 가황반응이 일어나는 induction time이 감소한다. 만약 시료가 capillary rheometer의 barrel내에서 실험하는 동안 가황반응이 induction time을 지나서 시작된다면 시간이 경과함에 따라 capillary를 통한 압력강하는 증가하게 될 것이다.

그러나 본 실험에서 택한 80°C의 비교적 낮은 온도에서는 stress overshoot는 관측되었으나 응력은 곧 평형상태에 도달하였다.

3.2.2 Bagley 보정

벽면에서의 shear stress τ_w 는 식(4)로써 나타내어진다.

$$\tau_w = \frac{\Delta P}{4(L/D+e)} \dots\dots\dots (4)$$

여기에서 ΔP 는 전체 압력손실이고 e는 Capillary 입구에서의 압력손실 ΔP_{ent} 를 보정해주는 Bagley end correction factor이다^{9,10}.

Fig.4에는 1.5% 시료에 대한 전형적인 Bagley 보정을 나타내었다. 또한, Fig.5에 각 가교도에 따른 ΔP_{ent} 를 나타내었으며 가교도가 증가할수록 일정한 shear rate에서 거의 직선적으로 ΔP_{ent} 가 증가함을 알 수 있다.

capillary 입구에서의 압력손실은 흔히 입구에서 받은 탄성변형에 의한 것으로 지금까지 알려

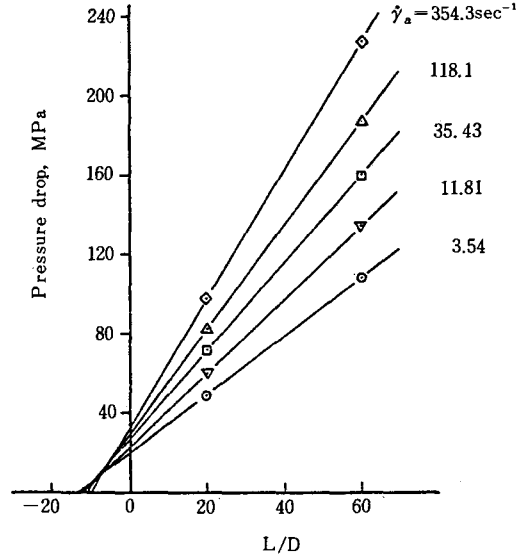


Fig. 4. Bagley plot for the sample having degree of crosslinks of 1.5 percent

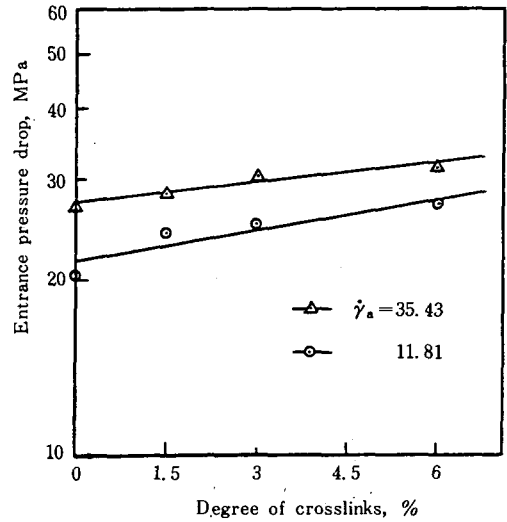


Fig. 5. Entrance pressure drop as a function of degree of crosslinks

진 사실과 위 결과는 잘 일치하고 있다. 또한 가교도가 증가하면 출구에서의 압력손실도 커질 것으로 예측된다.

3.2.3 Flow curve

Log τ_w 와 log $\dot{\gamma}_a$ 를 작도하면 Fig. 6과 같다.

직선의 관계를 보이고 있으며 그 기울기로부터 flow index를 구하면 0, 1.5, 3.0, 6.0% 시료에 대해서 각각 0.19, 0.18, 0.17, 0.17 이다. 흐름특성은 power law를 따르며 가교도가 증가할 수록 비뉴턴성 유체의 성격이 두드러지게 나타남을 볼 수 있다. table 2에 capillary rheometer로부터 얻은 data를 나타내었다.

3.3 Die swell

3.3.1 Shear rate의 영향

Fig. 7에서 shear rate가 증가할 수록 die swell이 증가함을 알 수 있다. 그러나 일정한 critical shear rate를 지나면 Fig. 8의 D와 E처럼 melt fracture 현상이 나타나 die swell의 측정이 불가능하였다. 또한 본 실험에서 관측된 melt fracture가 일어나는 critical shear stress는 680~720KPa이다.

위와 같은 melt fracture 현상은 가교도가 증가하면 더 낮은 shear rate에서 관측되었으며 그 근원이 탄성도에 있음을 간접적으로 확인할

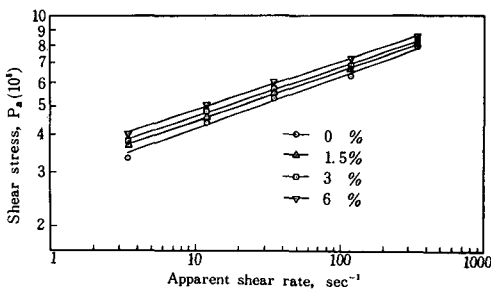


Fig. 6. Flow curves for the samples having different degree of crosslinks

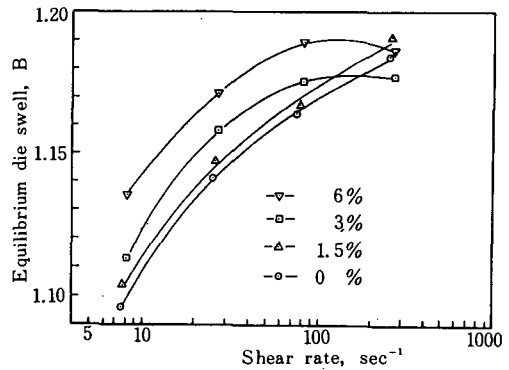


Fig. 7. Die swell of the samples having different degree of crosslinks as a function of shear rate

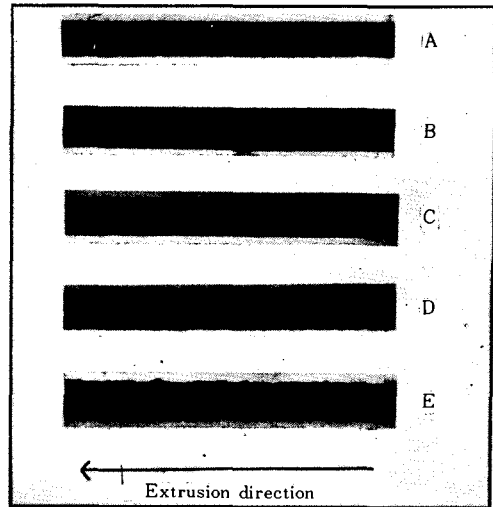


Fig. 8. Photographs of extrudates obtained at following shear rate; A. 3.54sec⁻¹, B. 11.81sec⁻¹, C. 35.43sec⁻¹, D. 118.1sec⁻¹, E. 344.3sec⁻¹

Table 2. Capillary rheometer data (Temperature 80°C, L/D=20)

0% Sample				1.5% Sample				3% Sample				6% Sample			
τ_w KPa	γ_w sec ⁻¹	ΔP_{ent} MPa	B	τ_w KPa	γ_w sec ⁻¹	ΔP_{ent} MPa	B	τ_w KPa	γ_w sec ⁻¹	ΔP_{ent} MPa	B	τ_w KPa	γ_w sec ⁻¹	ΔP_{ent} MPa	B
337	7.6	19.2	1,096	372	7.9	18.7	1,104	380	8.2	21.4	1,113	394	8.2	24.5	1,135
447	25.3	20.5	1,141	459	26.2	24.3	1,147	482	27.2	25.0	1,158	506	27.2	27.0	1,171
535	75.8	26.8	1,164	555	78.6	28.4	1,167	569	81.8	30.7	1,175	598	81.8	31.7	1,189
627	252.7	28.6	1,184	660	262.2	30.0	1,191	678	272.8	33.2	1,177	726	272.8	30.0	1,186
812	758.2	30.8	1,121	815	786.6	33.1	1,124	827	818.4	36.1	1,129	845	818.4	38.4	1,136

수 있었다.

3.3.2 가교도의 영향

Fig.9에 die swell과 가교도의 관계를 나타내었으며 가교도가 증가하면 일정한 shear rate에서 die swell은 거의 직선적으로 증가함을 알 수 있다.

이 사실은 die swell로부터 recoverable shear strain S_R 과 normal stress differences를 구하는 경험적인 식의 도출과정에서, 가교도에 따른 탄성도의 영향을 정량화하는데 도움이 될 수 있을 것으로 생각된다.

한편, 가교도의 미세한 차이에도 die swell이 의미있게 다르게 나타난 점은 압출이나 압연등의 공정에서 야기될 수 있는 부분적인 가황반응으로 인하여 반제품의 크기의 변화가 일어날 수 있음을 의미한다. 따라서 제품의 치수 안정성을 가져오기 위해서는 가공도중 열이력을 일정하게 유지하고 기계적인 힘에 의한 국부적인 열발생에 주의하지 않으면 안된다.

4. 요약

고무중에서 polymer melt와 가장 유사한 유

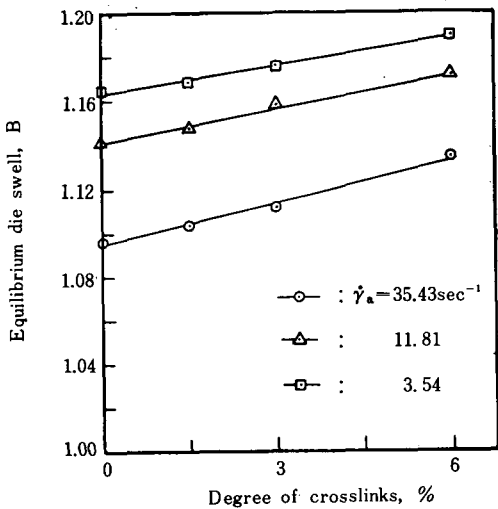


Fig. 9. Die swell as a function of degree of crosslinks

변학적 거동을 보이는 EPDM을 택하여, 가황 반응속도를 조사하였으며, 이에 따라 부분적으로 가교도를 달리한 시편의 유변학적 특성을 capillary rheometer를 사용하여 검토하였다.

가교도가 0, 1.5, 3, 6%로 증가함에 따라 die 입구 및 출구에서의 압력 손실은 커지고, melt fracture가 일어나는 전단속도는 낮아지며 특히 die swell은 거의 직선적으로 증가하였다.

본 연구를 통하여 die swell, melt fracture, end effects등의 근원이 고분자 사슬의 탄성변형에 있음을 확인하였으며, 또한 압출, 압연등에서 흔히 관측되는 die swell의 요동이 가공중 발생할 수 있는 가황반응에 기인할 수도 있음을 보여준 것이다.

5. 참고 문헌

1. I. Pliskin : *Rubber Chem. and Tech.*, **46**, 1218 (1973)
2. I. Pliskin, and N. Tokita : *J. of Applied Polymer Science*, **16**, 473 (1972)
3. Jean L. Leblanc : *Rubber Chem. and Tech.*, **54**, 905 (1981)
4. N. Nakajima and M. Shida : *Trans. Soc. Rheol.*, **2**, 263 (1958)
5. W. W. Graessley, S. D. Glasscock and R. L. Crawley : *Trans. Soc. Rheol.*, **14**, 519 (1970)
6. E. B. Bagley and H. J. Duffey : *Trans. Soc. Rheol.*, **14**, 545 (1970)
7. C. D. Han : "Rheology in Polymer Processing", Academic Press, New York (1976)
8. E. B. Bagley and H. J. Duffey : *Trans. Soc. Rheol.*, **14**, 454 (1970)
9. E. B. Bagley : *J. of Applied Physics*, **28**, 624 (1957)
10. E. B. Bagley : *Trans. Soc. Rheol.*, **5**, 355 (1961)