

## 천연고무와 EPDM의 노화 거동

김진국·김인환·신진수†

경상대학교 고분자공학과, 생산기술연구소

(1998년 5월 7일 접수)

### Aging Behavior of Natural Rubber and EPDM

Jin K. Kim, In Hwan Kim and Jin Soo Shin†

Dept. of Polymer Sci. & Eng. Institute of Industrial Technology

Gyeongsang National Univ., Chinju 660-710, Korea

(Received May 7, 1998)

**요약:** 고무제품의 노화는 인간의 노화 처럼 오존, 자외선, 산소 등의 작용에 의하여 매우 복잡하게 진행된다. 노화에 대한 이해는 매우 중요하나 너무나 복잡하기 때문에 이에 대한 논문이 매우 드물다. 본문에서는 EPDM과 천연고무의 노화거동을 이해하고자 하였고 가황물과 과산화물 가교물의 노화 거동을 서로 비교하여 보았다. 실험결과 과산화물에 의한 가교물이 황에 의한 가교물보다 노화면에서는 좋게 나타났다. 저자는 본 연구가 고기능성 고무 제품을 제조하는데 도움이 되리라 믿는다.

**ABSTRACT :** Rubber products are aged like human complexion by the attack of oxygen, ultra violet, ozone, etc.. Aging is very important and also very complicated phenomenon to understand. This may explain the rarity of papers on this subject. In this study, we tried to understand the aging behavior of EPDM compared to that of natural rubber. We also compared the sulfur vulcanized system to the peroxide vulcanized one. In our experiment, the peroxide vulcanizates were more advantageous in aging than the sulfur vulcanizates. The authors believed that this study about the high performance EPDM would be applicable to rubber industry.

*Keywords :* Aging, EPDM, Natural Rubber, Sulfur Vulcanizates.

### I. 서론

고무는 점탄성을 지니고 여러 가지 독특한 성질을 나타내는 고분자로서 많은 사슬이 엉켜져 이루어져 있다. 이 많은 사슬들은 산소나 오존의 침투에 의하여

끊겨, 즉 노화가 이루어져 점탄성을 잃을 뿐 아니라 고무로서의 우수한 기능을 잃게 되어 특이한 고무 제품으로서의 생명을 잃게 된다.

그러므로 노화방지제 첨가 등을 통하여 노화 현상을 막는 방법을 사용하고 있으나 노화 현상의 진행을 더디게 할뿐 근본적인 대책은 되지를 못한다.

노화 메카니즘은 매우 복잡하여 이를 밝히기 위해

†대표저자

많은 노력과 연구가 진행되어 문헌에 정리되어 있으나<sup>1~4</sup> 아직 명확히 밝혀지지 않았다.

고무는 산소나 오존의 침투에 의하여 노화되며 특히 열은 노화 현상을 촉진시키며 노화가 진행되면 탄성 등의 고무의 독특한 특성을 잃게 된다.

고무 제품은 가교 공정을 통해서 비로소 제품으로 완성이 되는데 가교에는 유황과 과산화물을 사용하여 반응시킨다.<sup>2</sup>

가교 방법에 따라 노화의 반응기수도 매우 다르게 진행되는데 대체로 과산화물에 의해 가교된 고무시편은 고무사슬 사이에 단순히 가교를 이루고 있고 이에 반해 황에 의한 가교반응은 구조가 더욱 복잡하게 진행된다. Fig. 1에 가황공정에 의하여 가교 반응이 진행된 천연고무(NR)의 고분자 구조를 나타내었다.

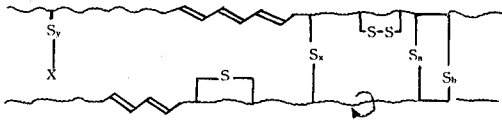
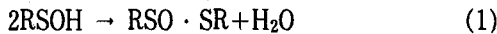
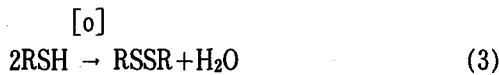
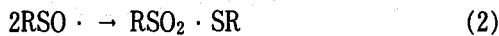


Fig. 1. The generalized structure of a sulphur vulcanizate of NR. X is accelerator residue; a, b, x, and y are in the range 1-6. The curved arrow signifies cis/trans isomerization.<sup>4</sup>

대개의 경우 가황물의 노화는 라디칼이 생기는 반응기로서 아래와 같이 진행된다고 보고 되어 있다.<sup>5</sup>



식 (1)에서 sulphanyl radical은 thiosulphonate를 형성한다.



그러나 노화 반응기수는 위에 나타난 것처럼 간단하지는 않아 NMR,<sup>6</sup> GLC-mass spectrometry<sup>7</sup>과

radiochemical<sup>8</sup> 기술로 측정하여 연구가 진행중이다.

고무의 구조는 고분자 사슬이 엉켜진 상태로 3차원의 그물 모양으로 이루어져 있는데 사슬이 끊어짐으로써 노화가 이루어진다. 그러면 사슬은 무슨 이유로 끊어지나? 그 이유는 다음과 같이 정리 될 수 있다.

첫째, 산소의 침투로 끊어진다.

둘째, 가교 결합에 이상이 생겨서 끊어진다.

셋째, 심한 기계적 응력을 받았을시 고무구조에서 120°C 이상이 되면 산화가 촉진되어 끊어진다.

그러면 어떻게 사슬이 끊어짐으로써 진행되는 노화를 막을 것인가? 이 질문에 대한 대답은 현재까지의 연구 결과 다음 방법으로 해결하고 있다.

첫째, 노화방지제 첨가, 둘째, 열 안정제 투입, 셋째, 가황공정을 포함한 배합(compounding) 기술개발로써 그 해답을 찾고 있다.

노화는 위에서 설명한 바와 같이 고분자 사슬이 끊어짐으로써 노화가 진행되었다는 것을 알 수 있는데 이러한 사슬의 끊어짐은 평균분자량( $\bar{M}_n$ )의 감소를 측정함으로써 알 수 있고 O<sub>2</sub>의 흡수량을 측정함으로써 알 수 있다. 이 외에도 여러 가지 방법으로 노화거동을 알 수 있다. 대표적인 예로서 응력완화를 측정함으로써 노화의 진행상황을 알 수 있는데 아래 식으로 계산한다.

$$f = nkTA_0(\lambda - \lambda^{-2}) \quad (4)$$

여기서 f는 응력, n은 단위 체적에 있는 사슬의 수, k는 볼츠만 상수, T는 절대온도 A<sub>0</sub>는 신장 안하였을 시의 면적, λ는 신장비(stretching ratio)이다. 위의 식은 통상  $f = \rho NR T A_0 (\lambda - \lambda^{-2})$ 로 쓰이고 있다. ρ는 밀도, N은 단위 무게의 mole수이고 R은 기체 상수이다.

또한 응력-변형 관계로부터 아래의 Mooney-Rivlin<sup>9</sup> 식을 적용하여 노화반응을 알 수 있다.

$$f = 2A_0(C_1 + C_2/\lambda)(\lambda - 1/\lambda^2) \quad (5)$$

여기서  $A_0$ 는 신장 안하였을 시의 면적이고  $C_1$ 과  $C_2$ 는 상수를 나타낸다.

화학적인 조사 방법으로는 radiochemical을 이용하여 사슬의 구조를 조사함으로써 알 수 있는 방법이 있는데 Percy,<sup>8</sup> Houseman<sup>10</sup>는  $^{14}C$ -labelled dime-done으로 조사하였다.

본문에서는 이러한 노화거동을 이해하고자 합성고무인 에틸렌-프로필렌 고무(EPDM)을 사용했다. 황에 의한 가교 반응과 과산화물에 의한 가교 반응에 대한 기교를 하였는데 EPDM에 대하여는 DCP (dicumyl peroxide)에 의한 가교 화합물이 황에 의한 가교 화합물 보다 노화의 진행속도가 매우 늦다는 것을 발견하였다. 과산화물가교에 의한 노화거동을 알아보기 위하여 DCP 첨가량에 따른 노화에 대한 영향을 알아보았다. 실험결과 DCP가 4.5phr 혼합하면 노화축진이 되나 3.0phr 이하의 첨가량에는 노화속도에 큰 영향을 끼치지 않았음을 알 수 있으며 120°C 이상인 경우 노화축진제 첨가량과 관계 없이 노화 진행이 촉진됨을 나타내어 열 노화가 진행됨을 알 수 있었다.

내후성이 우수한 EPDM 고무는 이러한 노화거동에 관한 연구를 통하여 노화성 및 내열성을 더욱 더 증가시켜 우수한 건축 자재, 전기 절연재료의 원료로서 응용이 될 수 있다고 생각된다.

## II. 실험 방법

### 1. 시험편 제조

일정한 배합비에 따라 Table 1에 나타낸 바와 같이 EPDM과 NR 컴파운드를 6"×12"인 시험롤에서(속도 1:1.15) 10°C~12°C의 온도에서 EPDM은 12분간, NR은 11분간 혼합한 후 11분 동안 가교 시료를 투입하여 혼련하였다. 혼련된 고무 혼합물은 160°C의 온도에서 8분 동안 시험 프레스를 이용하여 125kgf/cm<sup>2</sup>의 압력 하에서 가교시켜 판모양으로 제조한 후 시험제조기로 아령형 3호의 인장시험편과 인열시험편을 제조하였다. Compression set 측정을 위하여

Table 1. Recipe of Rubber Compounds

Rubbers	NR	EPDM
Agents	phr	phr
SMR 10	100	
Vistalon 2504		100
N-774	12	
W/C	5	
N-2 oil	18	10
6 PPD	2	1.5
Flex-G	1.5	1.5
P-wax	0.7	0.7
CaCO <sub>3</sub>	15	10
S/Acid	1.5	0.7
ZnO	5	5
WB-16	2	
N-550		30
S	1.8	
CZ	1.0	
TT	0.1	
DCP		4.5

160°C의 온도에서 15분 동안 버튼형의 시험편을 제조하였다.

### 2. 측정 방법

인장강도, 신장률은 KS M 6518의 규정에 따라 온도 22°C, 습도는 50% 조건하에서 인장 시험기(Instron series IX Automated Materials Testing System 7.25)를 사용하여 500mm/min의 속도로 load cell 500kgf로 실험하였다.

시험 결과는 시험편 4개를 측정하여 측정값이 높은 것에서 차례로  $S_1, S_2, S_3, S_4$ 로 하고 각각 다음 계수를 곱한 값의 합으로 표시하였다.

$$T_B \text{ 또는 } E_B = 0.5S_1 + 0.3S_2 + 0.1(S_3 + S_4) \quad (6)$$

압축 영구줄음 시험 역시 2매의 크롬 도금한 평행 금속판 사이에 (두께  $12.70 \pm 0.13$ mm 안지름  $28.7 \pm 0.05$ mm의 원기둥)을 넣고 두께의 25%에 상당하는 스페이서를 끼우고 압축시켜 열처리한다. 열처리하는 노화시험기에서 각각 온도별로 (70°C, 100°C, 120°C, 150°C)에서 인장시험은 72시간, 압축 영구 시험은

22시간 처리 했다. 영구 압축 시편은 압축 장치에서 시험편을 꺼내어 30분간 실온 중에 방치 냉각시킨 후 두께를 측정한 후 압축률을 계산하였다.

경도 측정은 KS M 6518에서 규정한 3가지 방식 중 스프링식 Shore-A type으로 4번의 실험 결과의 평균값으로 그 값을 결정하였다.

### III. 결과 및 토론

Fig. 2에 DCP 4.5phr을 사용하여 가교한 EPDM 컴파운드의 온도에 따른 인장강도 변화를 나타내었다. Fig. 2에 나타난 바와 같이 120°C까지는 인장강도가 증가하였는데 이는 120°C까지 미가교 반응이 된 functional기가 온도를 높여줌에 따라 가교 반응이 진행되어 가교가 이루어짐에 따라 인장강도가 높아지고 150°C에서는 열에 의한 노화반응에 따라 사슬이 끊어져 인장강도가 낮아진다.

이러한 거동은 노화 온도에 따른 신율 변화에서도 120°C를 기점으로 매우 급격하게 감소함을 나타냄으로써 알 수 있었다.(Fig. 3) 이러한 거동은 형태학적으로 설명되는데 Fig. 4에 주사전자현미경(SEM) 사진에 나타나 있듯이 실온에서의 파단면의 모습이 노화 온도가 100°C까지는 변화를 나타내지 않았으며 120°C 때 시료의 파단면은 EPDM의 프로펠렌기가 용융되기

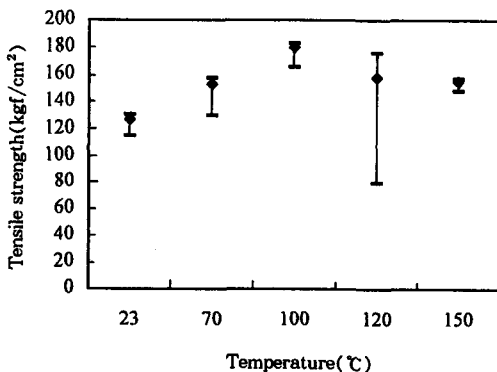


Fig. 2. Tensile strength vs. temperature for EPDM compound.

시작하여 구조상 변화를 나타냈으며 150°C에서는 이러한 변화가 뚜렷하게 형태학적으로 나타났다.

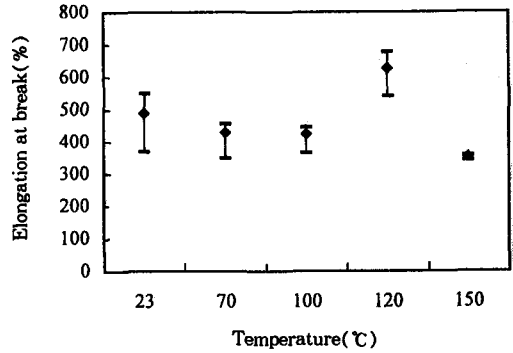
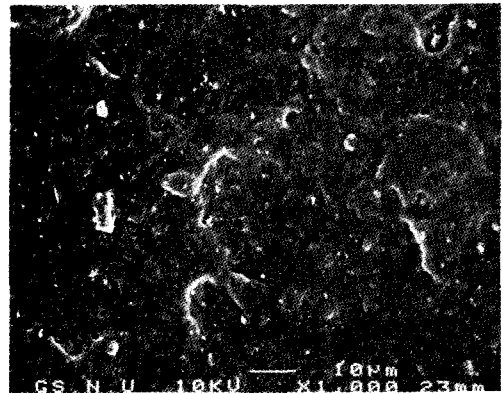
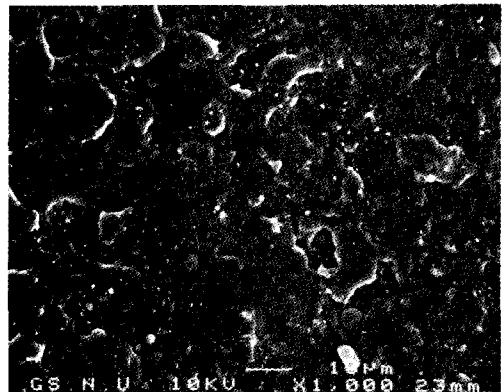


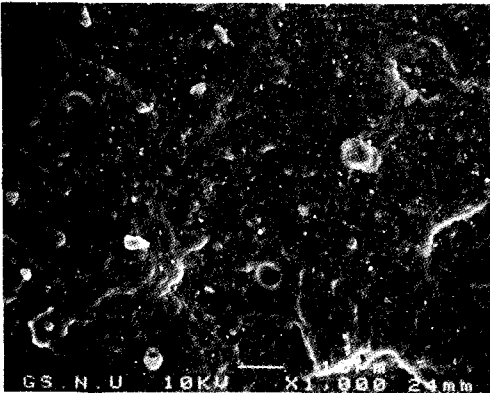
Fig. 3. Elongation at break vs. temperature for EPDM compound.



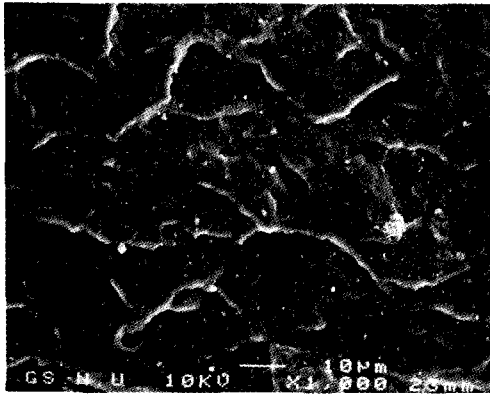
(a) Before aging 23°C, 4.5phr.



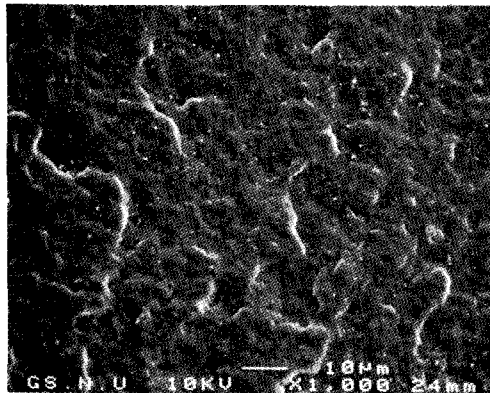
(b) 70°C × 70hrs, 4.5phr, aging.



(c) 100°C × 70hrs, 4.5phr, aging.



(d) 120°C × 70hrs, 4.5phr, aging.



(e) 150°C × 70hrs, 4.5phr, aging.

Fig. 4. SEM micrographs of vulcanized EPDM using peroxide.

이러한 거동을 천연고무와 비교하기 위하여 천연고

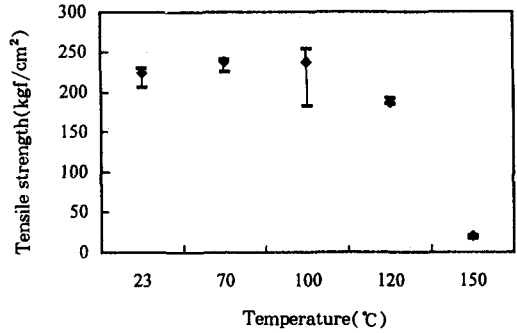


Fig. 5. Tensile strength vs. temperature for NR compound.

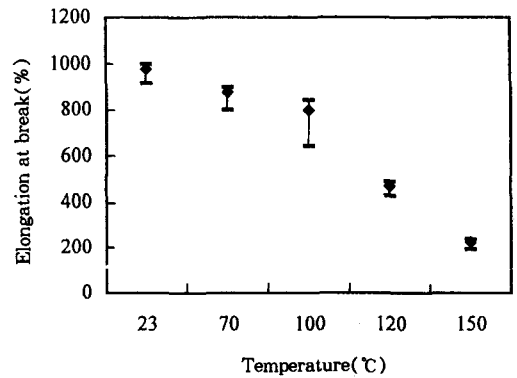
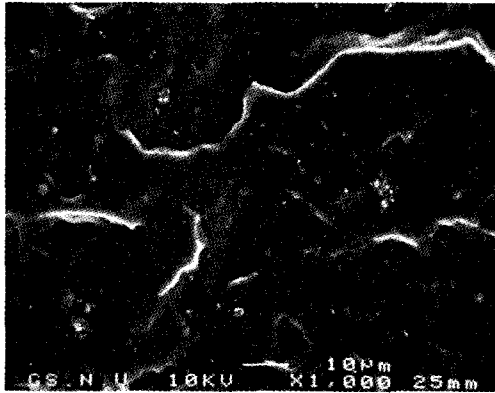


Fig. 6. Elongation at break vs. temperature for NR compound.

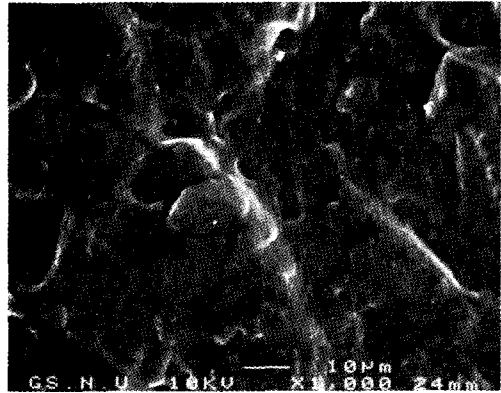
무 배합물에 대한 노화 거동 조사를 하였다. 널리 알려진 바와 같이 천연고무는 분자구조상 노화가 비교적 쉽게 이루어지는 고무로서 Fig. 5에서 보는 바와 같이 120°C에서는 82%의 인장강도 감소를 나타내고 150°C에서는 거의 고무의 성질을 잃어 버리는 정도까지 나타났다.

노화 조건에 따른 신율의 변화는 Fig. 6에 나타내었는데 여기서도 120°C의 온도에서부터 더욱 노화가 빨리 진행됨을 알 수 있었다. 이러한 거동을 합성고무 EPDM에서 조사한 바와 같이 형태학적으로 주사현미경 사진으로 관찰한 결과 Fig. 7에 나타난 것과 같이 150°C의 표면에서는 내부 분자사슬이 파괴된 모습으로 형태가 많이 다른 양상으로 나타났다.

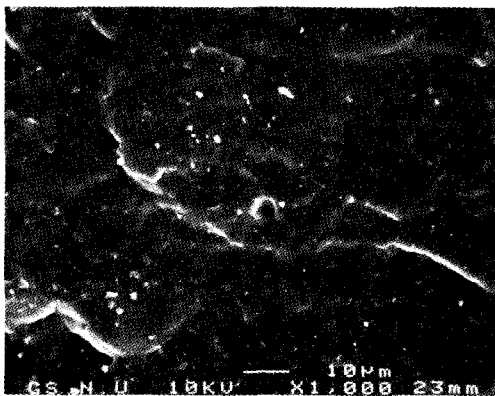
노화 온도에 따른 영구 압축율 변화를 Fig. 8에 나



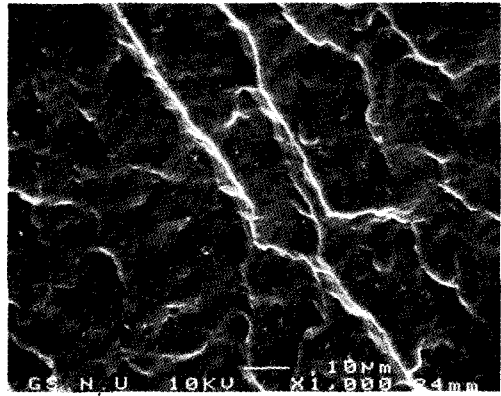
(a) Before aging 23°C.



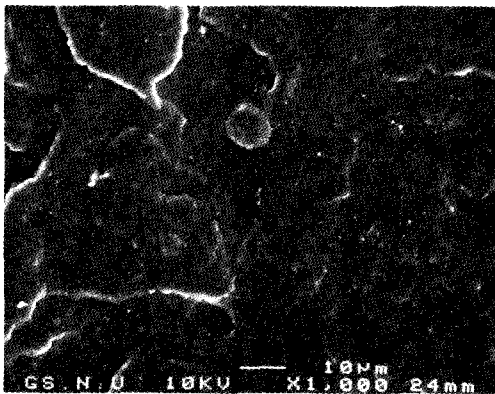
(d) 120°C × 70hrs, aging.



(b) 70°C × 70hrs, aging.



(e) 150°C × 70hrs, aging.



(c) 100°C × 70hrs, aging.

Fig. 7. SEM micrographs of NR compounds.

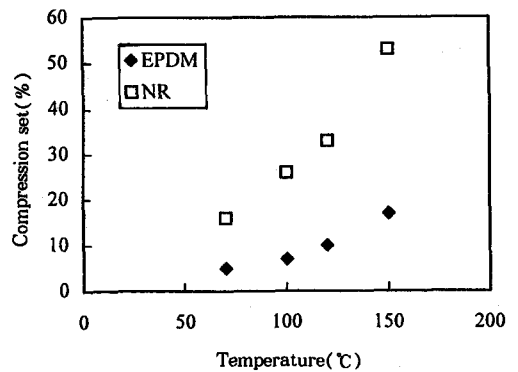


Fig. 8. Compression set vs. temperature for EPDM and NR compounds.

타내었는데, 실험 결과 EPDM과 NR 컴파운드 모두 다 온도가 증가함에 따라 영구 압축률의 변화가 증가하였는데 이는 노화가 진행됨에 따라 사슬이 끊어져

압축후 복원되는 힘이 약화된다는 증거이다.

영구 압축율의 변화는 EPDM보다는 현격히 많이

압축이 되었음을 나타내어 천연고무가 열 노화조건에 매우 약함을 나타내었다. 뿐만 아니라 황가교 화합물이 과산화물 가교물보다 노화조건에 따라 매우 약하다

는 것을 알 수 있었다. 노화가 경도에 미치는 영향을

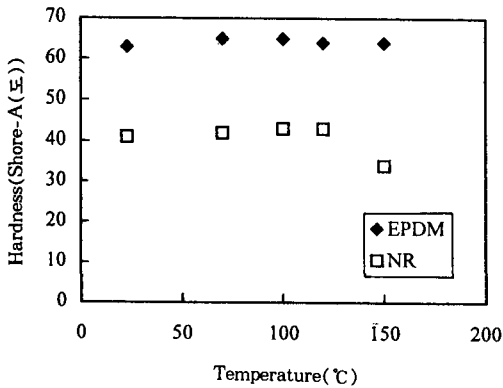


Fig. 9. Hardness vs. temperature for EPDM and NR compounds.

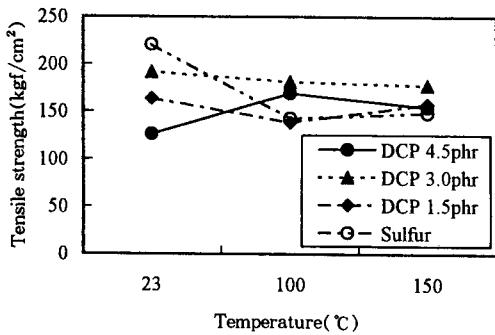


Fig. 10. Comparison of tensile strength for vulcanized EPDM using sulfur and peroxide.

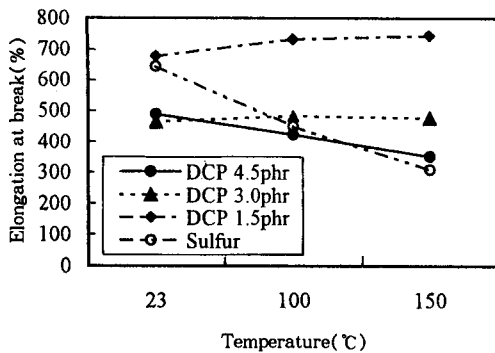
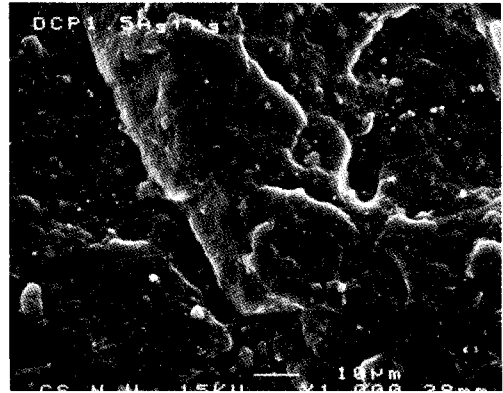
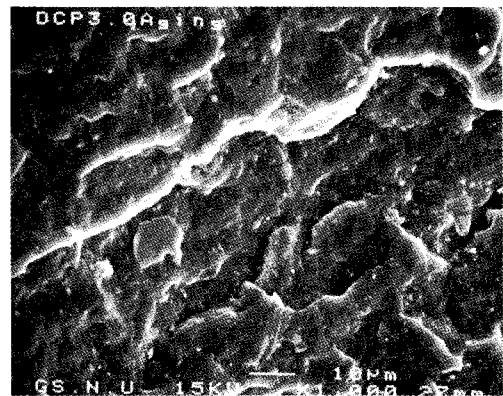


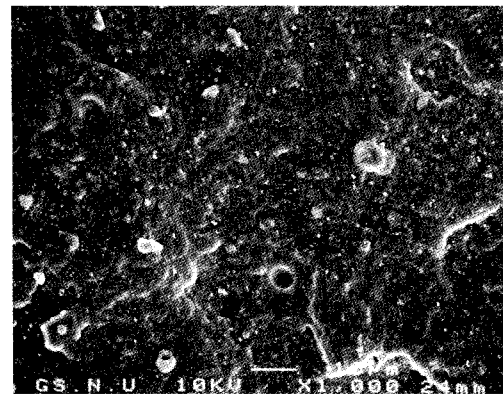
Fig. 11. Comparison of elongation for vulcanized EPDM using sulfur and peroxide.



(a) 1.5phr, 100°C × 70hrs.



(b) 3.0phr, 100°C × 70hrs.



(c) 4.5phr, 100°C × 70hrs.

Fig. 12. SEM micrographs of vulcanized EPDM using peroxide.

알아보기 위하여 온도에 따른 경도의 변화를 Fig. 9에 나타내었다. 온도변화의 영향을 별로 받지 않았으며 다만 NR 컴파운드의 경우 150℃ 이상에서는 reversion 현상에 의해 경도의 감소를 나타냈다.

본문에서는 가교의 방법으로 황에 의한 가교와 과산화물에 의한 가교를 하여 이 두가지 계의 가교 화합물을 비교하였다. 또한 DCP양에 따른 변화를 알기 위하여 1.5, 3, 4.5phr 변화를 하면서 조사하였다.

Fig. 10에 인장강도의 변화를 나타내었는데 황에 의해 가교된 EPDM은 DCP로 가교된 EPDM에 비해 상온에서는 우수한 기계적 물성을 가진다. 그러나 온도가 올라감에 따라 노화가 급격히 진행되어 물성의 저하가 현저하다는 것을 볼 수가 있다. 즉 과산화물에 의해 가교된 EPDM의 경우는 온도변화에 따라 황가교물보다 노화가 천천히 진행됨을 알 수가 있다.

Fig. 11에 온도변화에 따른 신율변화를 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 황가교의 경우 DCP 가교보다 내열 특성이 떨어지고 과산화물보다 가교시간이 길어 노화가 급격히 진행되는 것을 다시 한 번 확인할 수 있었다. DCP 첨가량도 노화반응에 커다란 요인이 된다는 것을 알 수 있었는데 DCP의 양이 3.0phr 이하 첨가된 가교물에서는 내열성은 강하게 나타났으나 첨가량이 4.5phr인 경우 노화반응이 진행함을 나타내었다.

Fig. 12에 DCP 첨가량에 따른 노화 후의 표면을

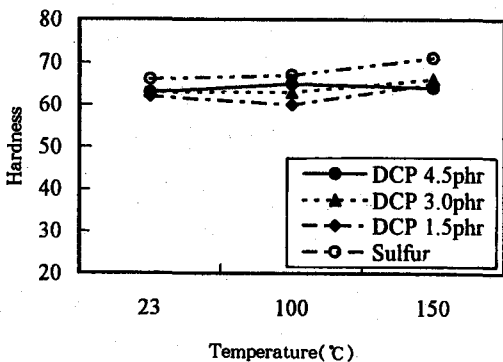


Fig. 13. Comparison of hardness for vulcanized EPDM using sulfur and peroxide.

주사전자현미경(SEM) 사진으로 나타내었다. 결과 1.5phr과 3.0phr을 혼합한 경우는 그림에서 보듯이 노화 후의 표면형태가 비슷한 양상을 보였으며, 4.5phr의 경우는 이와는 달리 많은 노화가 진행되었음을 나타내었다.

Fig. 13에서 나타나듯이 DCP의 투입량과 가교방법은 온도에는 영향을 크게 주지는 못하고 거의 비슷한 경도를 가진다.

#### IV. 결 론

본문에서는 노화의 반응기구를 알아보려고 천연고무와 합성고무로서 내열성이 강한 EPDM을 선정하여 노화거동을 다루었다. 이 두 가교화합물 모두 노화시간 72시간을 고려할 경우 120℃에서 기계적 물성이 약해짐을 나타내어 노화반응이 120℃에서 시작됨을 알 수 있었다. 이는 형태학적으로 관찰하여 표면상의 상태를 조사하여 본 결과도 뚜렷하게 나타났다.

특히 천연고무의 경우는 120℃ 이상에서 72시간 방치할 경우 기계적 물성이 급격하게 감소함을 나타내어 EPDM보다 훨씬 노화진행이 빠름을 나타내어 온도가 높은 곳에서 사용할 경우 내열성을 보강할 수 있는 노화방지제나 내열성이 강한 고무와 블렌딩의 조치가 필요하다. 또한 황과 과산화물의 가교 시스템에서의 노화거동을 비교하였는데 EPDM의 황가교 화합물은 과산화물 가교 화합물보다 내열 특성이 떨어지고 노화반응이 촉진된다는 것을 알 수 있었다.

#### 참 고 문 헌

1. M. Morton, "Rubber Technology" 2nd Ed. Van Nostrand Reinhold, NY, 1973.
2. A. Y. Coran, in Science and Technology of Rubber(J. E. Mark, B. Erman F. R. Eirich, Eds.) Academic Press, NY, 1994.
3. W. Hofmann, "Rubber Technology Hand-



- book”, Hanser Publishers, Munich, 1989.
4. A. D. Roberts, “Natural Rubber Science and Technology”, Oxford Univ. Press, Oxford, 1988.
  5. D. Barnard, M. E. Cain, J. I. Cunneen and T. H. Houseman, *Rubber Chem. Tech.*, **42**, 381 (1972).
  6. E. J. Percy, A radiochemical study of the oxidation of thiolsulphinates and of their effect on free radical chain processes. Ph. D. Dissertation, London University, 1964.
  7. M. A. Golub, M. S. Hsu and L. A. Wilson, *Rubber Chem. Tech.*, **48**, 953 (1975).
  8. J. L. Morand, *Rubber Chem. Tech.*, **50**, 373 (1977).
  9. S. M. Gumbrell, L. Mullins and R. S. Rivlin, *Trans. Faraday Soc.*, **49**, 1495 (1953).
  10. T. H. Houseman, Radiochemical studies of the oxidation of natural rubber. PhD Dissertation, London University, 1970.