

Crosslinked IIR의 블렌드비에 따른 EPDM의 내기체투과특성 향상

김 현 준 · 정 일 현 · 홍 인 권[†] · 박 재 우*

단국대학교 화학공학과, *(주)성남 전기 공업

(1998년 6월 12일 접수)

Gas Impermeability Enhancement of EPDM/Crosslinked IIR Blends

Hyun Jun Kim, Il Hyun Jung, In Kwon Hong[†] and Jae Woo Park

Dankook University, Seoul. 140-714, Korea

*Sungnam Electrics IND. Co., Ltd. Kyunggi 464-K120, Korea

(Received June 12, 1998)

요약: 고무소재는 다양한 종류별로 구조에 따라 다른 물성을 갖는 것으로 알려져 있다. 일반적으로 EPDM 고무는 내후성과 내오존성이 뛰어나고 열이나 냉기, 습기의 노출에도 잘 견디는 것으로 밝혀진 바 있다. 한편 crosslinked IIR은 물과 기체투과에 대한 저항성이 큰 것으로 알려져 두가지 성분의 장점을 갖도록 EPDM/crosslinked IIR의 블렌드를 새로운 형태의 소재로 추천할 수 있다. 따라서 본 실험에서는 EPDM과 crosslinked IIR의 블렌드비를 변화시키면서 가교시간과 블렌드후 물리/화학적 특성의 개선을 목표로 하였다. 결과적으로 30wt.%의 crosslinked IIR 조성을 갖는 블렌드소재가 내후성, 내오존성 및 내기체투과 특성이 뛰어나, O-링이나 전기관련 제품에 상업적으로 응용가능한 것으로 판단되었다.

ABSTRACT: It is well known that EPDM(ethylene propylene diene monomer) rubber has inherently excellent resistance to the weathering, ozone, heat, cold and moisture, whereas crosslinked IIR(isobutylene isoprene divinyl benzene terpolymer) shows proper resistance to the water and gas permeation. Various characteristics of EPDM blend with crosslinked IIR such as curing characteristics, mechanical properties, dispersion of minor component and gas impermeability were explored.

The optimum curing time(t_{90}) examined with peroxide was decreased by adding small amount of crosslinked IIR to the EPDM rubber. Mechanical properties of blends such as tensile strength, hardness and elongation at break were enhanced by increasing EPDM content. These results might be explained with the affinity of carbon black to the EPDM rubber.

On the other hand, the physical properties were not changed significantly after aging, and the increase of crosslinked IIR fraction caused the decrease of compression set to small rate. EPDM rubber shows different behavior with crosslinked IIR in oxygen permeability. By adding 30wt.%

[†]대표저자

crosslinked IIR to the EPDM rubber, the resistance to the oxygen permeation was improved up to three times than that of pure EPDM rubber. Conclusively, EPDM blend containing 30wt.% crosslinked IIR might be commercially applied to the o-ring and electric parts because of its proper resistance to the weathering, ozone and oxygen permeability.

Keywords : EPDM/Crosslinked IIR Blend, Gas Impermeability, Optimum Curing Time.

I. 서 론

EPDM(ethylene propylene diene monomer)은 에틸렌단위와 프로필렌 단위로 이루어진 random copolymer에 가교를 위한 제3성분으로 diene monomer를 도입한 것을 말하며,¹ 제3성분의 형태나 양에 따라 다른 특성을 갖게 된다. 주요 특성으로서는 IIR (isobutylene isoprene rubber)에 비해 우수한 내오존성, 내후성을 가지고 있기 때문에 전선관계용품, 가전용품이나 내열성을 개선하기 위한 제품 등에 널리 사용되고 있으나, 내기체투과특성이 나쁜 단점을 지니고 있으며 황, 퀴노이드(quinoid), 과산화물(peroxide), 페놀-포름알데히드(phenol-formaldehyde)수지로 가교가 가능하다. IIR은 이소부틸렌과 소량의 이소프렌(0.5~3.0mol%)을 액상저온 이온중합하여 제조하는 합성고무로 다른 합성고무에 비해 불포화도가 낮기 때문에 내오존성, 내후성, 내유성(동식물유), 우수

한 내기체투과성을 가지고 있는 고분자²로 황, 퀴노이드, 페놀-포름알데히드 수지로 가교할 수 있지만,³ 과산화물가교가 불가능한 단점을 가지고 있다. 그러므로 방수막이나 inner tube에 사용되는 EPDM/IIR 블렌드는 대부분이 황가교시스템이나 수지가류시스템을 사용하고 있으나, 황가교의 경우는 과산화물가교와 비교하면 내열성이 떨어지고, 압축영구줄임율이 나쁘며, 수지가교의 경우 우수한 내열성을 가지고 있으나 가교시간이 길어 생산성이 떨어지므로 IIR의 내기체투과성과 EPDM의 내후성의 장점을 지닌 o-ring이나 전자부품 등에 적용하기가 어려운 실정이었다.

접착제공업을 위하여 개발된 crosslinked IIR(isobutylene isoprene divinyl benzene terpolymer)은 고분자의 중합반응동안의 divinyl benzene에 의한 고분자내에 부분적으로 가교를 이루고 있는 고분자로서, 1968년에 Oxley *et al*⁴는 isobutylene/isoprene/divinyl benzene이 crosslinked IIR의 중합반응시

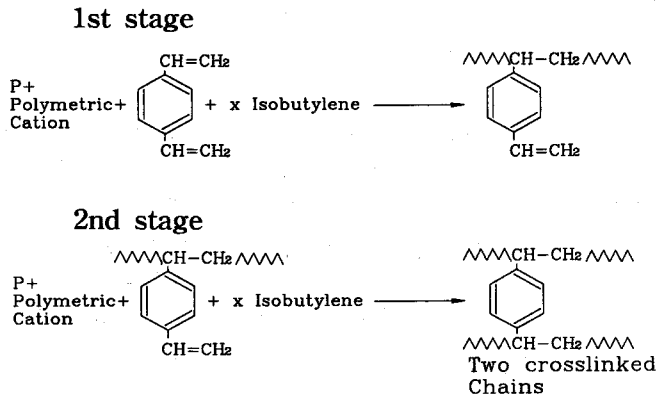


Fig. 1. The entry of divinyl benzene into the isobutylene molecule.

divinyl benzene에 의한 가교 메커니즘에 대하여 Fig. 1과 같이 2단계로 연속적으로 고분자내에 가교가 형성되는 것으로 설명하고 있다. 고분자내에 그림과 같은 가교구조에 기인하는 일반 IIR은 cyclohexane(또는 di-isobutylene)에 전량 용해되지만 crosslinked IIR은 미가교량에 따라 20~30% 정도만 용해되고, 이 미가교된 부분에 잔량의 divinyl benzene group이 과산화물가교가 가능하게 한다. 따라서 과산화물 가교가 가능한 crosslinked IIR과 EPDM을 블렌드하여 각각의 장점을 활용한 우수한 기능성 고분자를 얻을 수 있을 것으로 판단된다. 현재 선진각국에서는 crosslinked IIR을 이용하여 o-ring이나 전자 부품 등 여러분야에 응용을 위한 연구가 활발히 진행되고 있으나, 국내에서는 아직 미가교된 상태로 실란트레이프나 접착용도에 소량 사용하고 있는 형편이다. 따라서 본 연구에서는 EPDM과 crosslinked IIR을 블렌드시 과산화물로 가교시켜 EPDM과 crosslinked IIR의 블렌드비에 따른 가교 특성 및 물성변화를 관찰하고, 분산도 및 기체투과특성 변화를 고찰하였다.

II. 실험

1. 재료 및 시약

EPDM(KEP 435, 금호폴리켄(주))과 crosslinked IIR(XL-10000, Polysar Co.)를 사용하였다. EPDM(ENB Type)과 crosslinked IIR(solubility in cyclohexane : 20~30%)의 mooney viscosity는 각각 ML125°C(1+8)33과 ML125°C(1+8)60~75이다.

- Semi reinforcing furnace black(SRF) : LG화학(주)
- Zinc oxide : 한일 화학
- Stearic acid : 평화유지
- Dicumyl peroxide(Active Content : 40%) : Concord(대만)

2. 배합 방법

시험편을 제작하기 위한 배합표를 Table 1에 나타

Table 1. Recipe of EPDM/crosslinked IIR

Chemicals		Samples				
		A	B	C	D	E
Blends	EPDM(wt.%)	100	70	50	30	0
	Crosslinked IIR(wt.%)	0	30	50	70	100
SRF(phr)		30	30	30	30	30
Zinc oxide(phr)		5	5	5	5	5
Stearic acid(phr)		1	1	1	1	1
Dicumyl peroxide(phr)		4	4	4	4	4

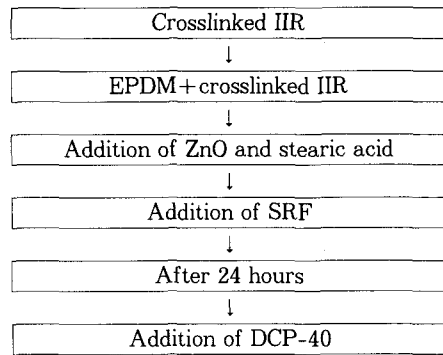


Fig. 2. Mixing procedure for EPDM/crosslinked IIR blend.

내었다. 혼합 및 분산은 실험용 open mill(8"×20" : 앞,뒤 roll 회전비 1 : 1.18)을 사용하여 초기 roll 온도(30°C)에서 작업을 개시하여 Fig. 2의 순서에 따라 master batch(M.B.)를 만들고, 항온실에서 M.B.를 24시간이상 충분히 방치시킨 후, M.B.와 가교제(dicumyl peroxide, DCP-40C)를 넣어 실험용 open mill에서 5분간 균일하게 혼합하여 최종 배합물을 제조하였다.

3. 가황 및 물성 시험

각 시험편에 대한 가황곡선은 rheometer(Monsanto사 M100)를 이용하여 150°C에서 최적 가교 시간(t_{90})을 측정(참고로 DCP의 1분간 분해온도인 171°C에서도 측정)하였고, rheometer graph를 활용하여 50ton 시험 프레스를 사용하여 150°C에서 50분간 200kg/cm²의 압력으로 압축 성형하여 시험편

을 제조하였다. 가황된 시험편을 아령형 3호(JIS형)로 절단하여 초기물성은 인장시험기(Orientec Co.)에서 test speed 500mm/min의 crosshead 속도와 100kg_f의 load cell 조건으로 하여 인장강도 및 신장율(JISK-6301)을 시험하였고, 노화시험은 공기가열시험기(gear oven)에서 100℃(온도편차±1)에서 96시간 aging한 후 인장시험기를 이용하여 노화후 물성변화를 측정하였다. 압축영구줄음율(JIS형 K-6301)은 공기가열시험기를 이용하여 시험편을 25%로 압축하여 100℃에서 70시간 동안 노화시킨 후 상온에서 방치하여 측정하였다. 분산도 측정을 위하여 가교된 시험편의 파단 표면을 주사전자 현미경(Scanning Electron Microscopy, JEOL)을 이용하여 고분자간의 분산도를 관찰하였고, 기체투과도시험은 시험프레스에서 압축성형하여 시험편을 제조하고 G.T.R Tester(MODEL M-C3 : 측정범위 1~1,000cm³/m²·day·atm)를 사용하여 25℃에서 산소를 투과시켜 기체투과도를 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 가황 특성

Fig. 3은 150℃에서 EPDM/crosslinked IIR 블렌드비에 따른 각 시험편의 가교곡선을 나타내고 있다. 블렌드에서 crosslinked IIR의 분율 증가에 따라 최대 torque가 낮아지며, 이는 결정성 고분자인 crosslinked IIR이 비결정성 고분자인 EPDM보다 carbon black에 대한 친화력이 낮기 때문으로 생각된다.

Fig. 4는 crosslinked IIR의 분율 증가에 따른 최적 가교시간(t_{90})의 변화를 나타낸 그림이다. 순수한 EPDM의 경우 150℃에서 crosslinked IIR에 비해 최적 가교시간이 약 5배 정도 느리게 나타나고 있는데, 이는 crosslinked IIR은 고분자의 중합반응동안 70~80%가 divinyl benzene에 의해 가교되어 있으므로 소량의 과산화물의 분해만으로도 미가교된 부분의 가교가 가능하기 때문이다. 따라서 EPDM에 cro-

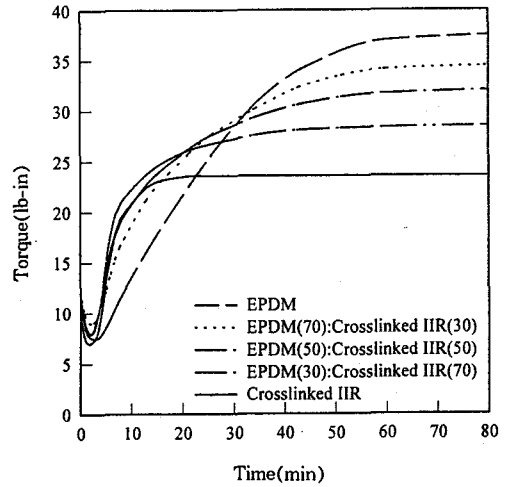


Fig. 3. Rheograph of crosslinked IIR/EPDM blends at 150℃ curing temperature.

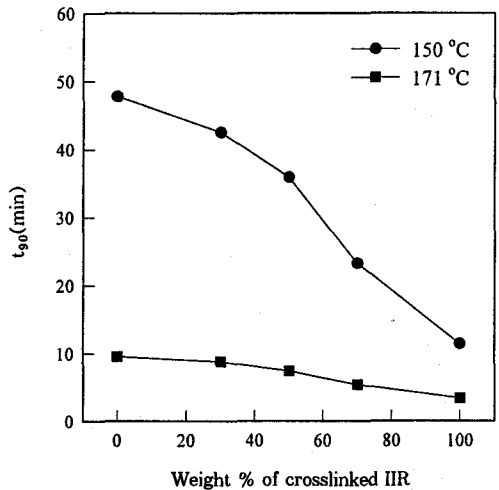


Fig. 4. Rheometer cure curve of EPDM/crosslinked IIR blends.

sslinked IIR을 첨가함에 따라 최적 가교시간은 단축되는 것을 알 수 있었다. 이는 EPDM으로 과산화물 가교를 하여 제작하는 제품에 crosslinked IIR을 소량 투입함으로써 최적 가교시간을 단축하여 생산성 향상에 기여할 수 있을 것으로 사료된다. 또한 실제 고무공업 현장에서 DCP에 의한 과산화물 가교로 제품을 생산할 때 생산성의 향상을 위하여 DCP의 1분간 분해온도이상에서 작업온도를 설정하므로 실제 공정

온도인 171°C에서의 최적 가교시간을 비교하였다. Crosslinked IIR의 증가에 따라 비슷한 경향을 나타내고 있다.

2. 물리적 특성 및 노화 특성

Fig. 5는 EPDM과 crosslinked IIR의 블렌드에 따른 초기물성 시험결과를 나타낸 것이다. Crosslinked IIR의 증가에 따라 EPDM/crosslinked IIR의 인장강도는 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 EPDM/IIR의 결과와 유사한 경향으로서 일반적으로 IIR과 EPDM을 블렌드한 후 carbon black을 혼합하면 mooney 점도가 낮은 고무나 IIR과 혼합되어 카본량의 증대와 함께 carbon black이 EPDM쪽으로 이동된다. 이는 EPDM이 IIR보다 carbon black과의 친화력이 크기 때문에 carbon black의 영향에 의해 EPDM량이 증가되면 carbon black의 첨가에 따라 인장강도는 증가하는 반면, IIR은 감소되는 것으로 보고되고 있다.⁵ 결정성 고분자의 경우 비결정성 고분자에 비해 고분자 자체의 강도는 강하지만, 첨가제를 첨가할 경우 강도가 감소된다. 결정성고무인 일반 IIR

의 경우 carbon black에 의한 보강배율이 물성변화가 없는 1.0으로 나타나는데,⁶ 이는 부분적으로 가교되어 있는 crosslinked IIR의 경우에도 마찬가지로 carbon black이나 첨가제에 의해 보강효과가 거의 없는 것으로 나타났다. EPDM/IIR 블렌드의 경우 IIR이 증가됨에 따라 신장율이 증가되지만 crosslinked IIR과의 블렌드시에는 가교구조에 의해 신장율도 급격히 감소하였다.

Fig. 6은 crosslinked IIR의 증가에 따른 노화후의 물성변화를 나타내었다. EPDM과 crosslinked IIR 블렌드에 있어서 가교시스템을 과산화물(DCP)을 사용함에 따라 황가교(C-Sx-C)보다도 물성변화가 거의 없는 우수한 내열성을 가진 고분자의 특성을 나타내고 있으며, aging후 물성변화가 적은 crosslinked IIR의 첨가에 의해 EPDM에 비해 blend후의 물성변화가 적게 나타났으며, 전 시험편 모두 과산화물가교에 의한 압축영구줄음율이 개선되는 것으로 나타났다. 그러나 EPDM에 crosslinked IIR이 증가됨에 따라 압축영구 줄음율이 다소 개선되는 경향을 나타내고 있는데, 이는 crosslinked IIR의 가교구조에 기인한 것으로 판단된다. 그러므로 EPDM에 crosslinked IIR을 블렌드하여 과산화물 가교를 시켜 내열성이 우수한 특성을

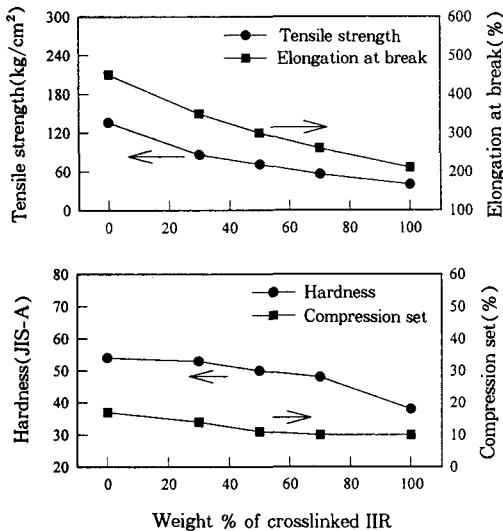


Fig. 5. Physical properties of EPDM/crosslinked IIR blends examined without aging.

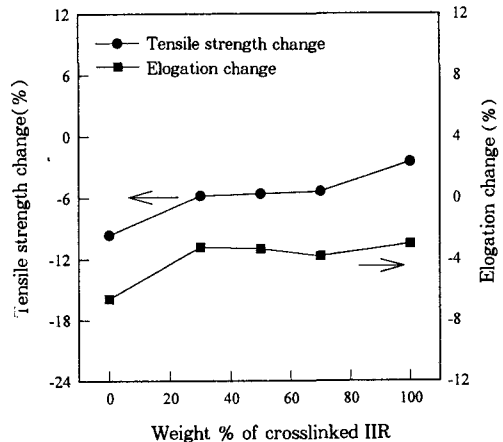


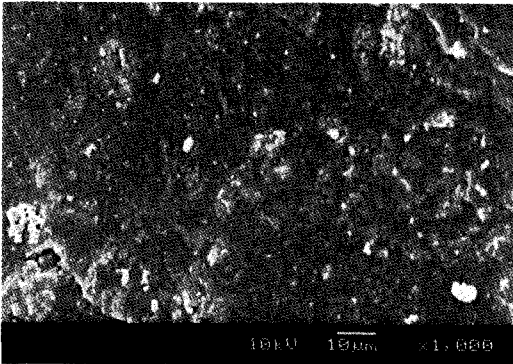
Fig. 6. Physical properties of EPDM/crosslinked IIR blends after aging.

지닌 제품을 제작할 수 있을 것으로 사료된다.

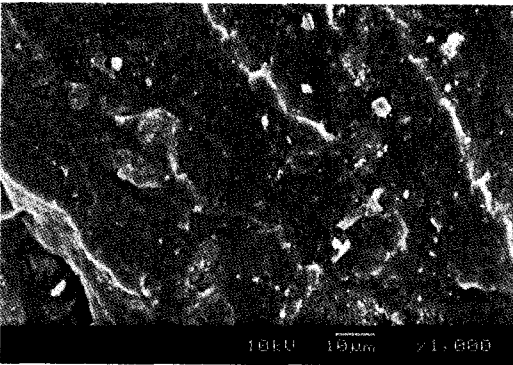
3. EPDM/crosslinked IIR 블렌드의 상용성

Fig. 7은 EPDM(Fig. 7(a))에 crosslinked IIR (Fig. 7(e))의 블렌드에 따른 시험편의 파단표면을

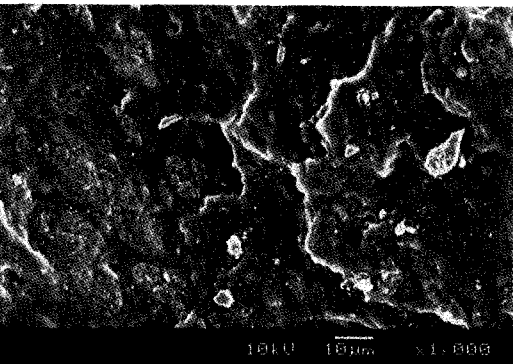
주사 전자 현미경으로 관찰하였다. 일반적으로 IIR과 EPDM의 용해도 파라미터(solubility parameter)는 각각 7.85, 7.95로 거의 차이가 없어 상용성(compatibility)이 좋을 것으로 사료되나,^{7,8} crosslinked IIR의 경우는 일반 IIR과는 달리 고분자 자체가 divinyl benzene에 의해 가교된 부분이 많고, 두 고분자 모두 roll작업에 있어서 접착성이 불량하기 때문에 고분자간의 분산성을 위해 세심한 주의를 기울여야 한다. EPDM과 crosslinked IIR 블렌드는 먼저 낮은 roll 온도상태에서, roll 간격을 좁히고, crosslinked IIR을 투입하여 정착시킨 후 EPDM을 소량씩 첨가하고 충분히 혼합시킨 후 첨가제를 소량씩 첨가하면 분



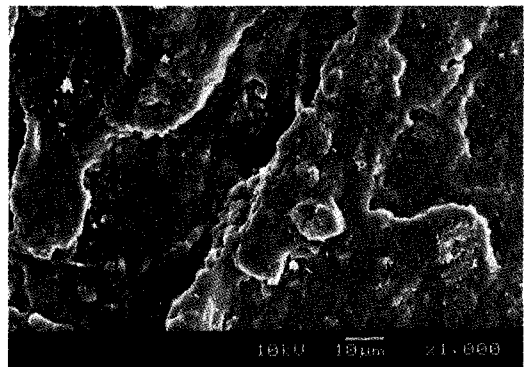
(a) EPDM(100)



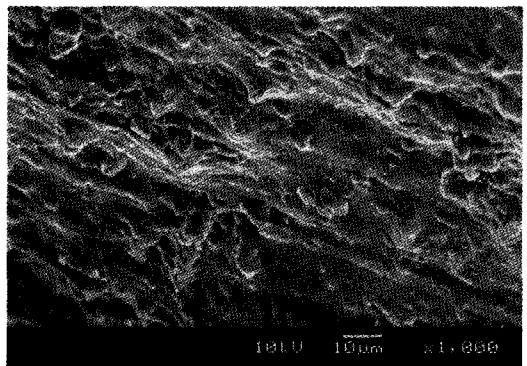
(b) EPDM(70) : Crosslinked IIR(30)



(c) EPDM(50) : Crosslinked IIR(50)



(d) EPDM(30) : Crosslinked IIR(70)



(e) Crosslinked IIR(100)

Fig. 7. SEM micrographs of EPDM, crosslinked IIR and their blends at various compositions.

산이나 작업성이 양호하게 된다. EPDM과 cross-linked IIR의 블렌드의 사진에서 crosslinked IIR은 가교구조에 기인하여 유동성이 불량하기 때문에 층상으로 적층되는 것이 관찰되고 있는데, 실제 cross-linked IIR을 가교시킨 후 파단하면 육안으로도 횡적으로 파단된 층상을 확인할 수 있다. 또한 crosslinked IIR의 증가에 따라 층상구조가 증가하는 경향을 나타내는데, 30wt.% 이상에서는 유동성이 저하되어 층상구조가 증가하므로 press 및 roll 작업성이나 흐름성 등에 문제가 있을 것으로 사료된다. 따라서 crosslinked IIR은 30wt.% 이하의 혼합비율을 추천할 수 있다. Fig. 7(b)의 EPDM(70) : crosslinked IIR(30)의 조건에서 분산성이 가장 양호하게 나타나므로 이를 최적 조건으로 선택할 수 있다.

4. 경도와 내기체투과특성

Fig. 8은 EPDM에 crosslinked IIR을 블렌드한 고분자의 산소 투과도를 나타낸 그림이다. 기체투과도는 확산도와 용해도의 곱으로 나타내며, 기체가 고무막을 통과하는 것은 분자쇄사이의 결합부에 기체가 흡착하고 고무분자의 열진동을 받아 활성화에너지를 얻어 그 다음의 결합부로 이동해 가는 확산현상으로 설명된다.⁸ 순수한 IIR과 EPDM의 기체투과도 차이는 일반적으로 25°C에서 산소를 투과시켰을 때 약 20배 정도의 차이를 나타내는데, IIR의 경우 이소부틸렌에 붙어있는 메틸기의 입체장애에 의해 열진동이 적어 기체투과성이 현저히 적다.³ Fig. 8에서 보는 바와 같이 crosslinked IIR이 30wt.%에서 내산소투과 특성이 현저히 향상되었다. 일반적으로 기체투과특성은 온도에 비례하고 경도에 반비례하므로 온도를 25°C로 고정시키고 crosslinked IIR의 블렌드비는 고정시킨 후 첨가제를 변량하여 경도를 70으로 일정하게 유지하여 산소 투과도를 관찰한 결과 crosslinked IIR이 30wt.% 이상 첨가될 때 내기체투과특성의 변화가 거의 없는 것을 알 수 있었다. 따라서 고온에서 장시간 사용하는 제품의 경우를 제외하고는 내기체투과특성을 향상시

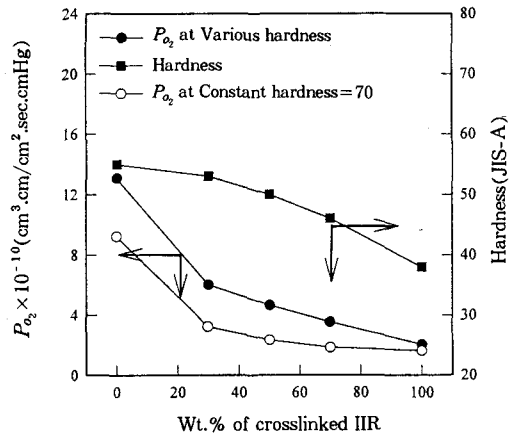


Fig. 8. Oxygen permeabilities and hardness of EPDM/crosslinked IIR blends.

키는 배합 설계시 crosslinked IIR(30wt.%)을 첨가하는 것이 바람직한 것으로 사료된다.

IV. 결 론

내후성 및 내오존성이 뛰어난 EPDM과 내수성 및 내기체투과특성이 우수한 crosslinked IIR의 블렌드시 과산화물 가교에 의한 가교특성, 물성변화, 분산성 및 내기체투과특성을 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. EPDM과 crosslinked IIR 블렌드시 과산화물에 의한 가교 특성은 crosslinked IIR의 가교구조에 기인하여 EPDM에 소량의 crosslinked IIR을 첨가함으로써 최적 가교 시간(t_{90})을 단축시킬 수 있었다. 또한 블렌드에서 EPDM의 분율증가에 기인한 carbon black과의 친화력의 영향으로 인장강도, 경도, 신장율이 높게 나타나고, 열노화후의 물성변화는 고분자의 특성이나 과산화물 가교에 기인하여 거의 변화가 없었으며, crosslinked IIR의 증가에 따라 압축영구줄임율은 다소 개선되었다.
2. EPDM과 crosslinked IIR의 산소 투과도는 현저한 차이를 나타내고 있으나, 동일경도에서 crosslinked IIR의 30wt.% 정도 혼합으로 내기체투과 특성이 3배 이상 향상되었다. 따라서 EPDM/crosslinked

IR의 블렌드시 블렌드비를 각각 70/30wt.%로 하여 내후성, 내오존성 및 내기체투과성이 우수한 고분자를 제조할 수 있었으며, o-ring 등의 전자부품과 의료용 packing에 사용할 수 있을 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

1. 李榮根, *ゴム學會誌*, **27**, p. 215 (1992).
2. 田泰介, “*合成ゴム加工技術全書(中)*”, pp. 2-5, 1983.
3. 日本ゴム協會編, “*ゴム工業便覽*”, pp. 113-115 (1990).
4. J. E. Mantan, C. E. Oxley, and J. Waker, “Curing Reaction of Crosslinked Butyl” Polymer Corporation Limited DKG Meeting, (1968).
5. J. E. Collan, B. Topcik, and F. P. Ford, “*Rubber World*”, p. 151 (1960).
6. 日本ゴム協會, “*フィラーハンドブック*”, p. 28, 1985.
7. 金子秀男, *應用ゴム物性論20講*, p. 293, 1985.
8. Maurice Morton, “*Rubber Technology*”, 3rd ed., p. 375 (1987).
9. 홍청석, “*고무재료의 특성과 배합설계*”, p. 40 (1995).