



보강제에 따른 EPDM의 원적외선 가교 특성 연구

김 정 수·이 진 혁·정 우 선·배 종 우[†]·박 희 창*·강 동 필**

한국신발·피혁연구소 고무재료연구부,

*한국기계연구원 지능형정밀기계연구본부, **한국전기연구원 재료응용연구단
(2008년 11월 11일 접수, 2009년 1월 7일 수정 및 채택)

Effects of Reinforcing Fillers on Far-infrared Vulcanization Characteristics of EPDM

J. S. Kim, J. H. Lee, W. S. Jung, J. W. Bae[†]
H. C. Park*, and D. P. Kang**

Rubber Material Research Division, Korea Institute of Footwear & Leather Technology,
P.O. Box 786-50 Danggam-Dong, Jin-Gu, Busan 614-100, Korea

*Intelligent & Precision Machinery Research Division, Korea Institute of Machinery & Materials,
P.O. Box 20 171 Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea

**Nano Composite Materials Research Group, Korea Electrotechnology Research Institute,
P.O. Box 20, Changwon, 641-600, Korea

E-mail : jwbae@kiflt.re.kr

(Received November 11, 2008, Revised & Accepted January 7, 2009)

요약 : 본 연구에서는 다양한 종류의 보강제를 혼합한 EPDM 컴파운드의 원적외선에 의한 가교 반응을 조사하였다. 보강제가 원적외선에 의한 가교 반응에 미치는 영향을 평가하기 위하여 컴파운드의 발열 온도 및 DSC 분석에 의한 가교도를 측정하였으며, 특히 원적외선에 의한 가교 특성을 비교하기 위하여 동일 조건에서 열풍에 의한 가교 반응을 조사하였다. 원적외선 가교 조건에서 카본블랙을 혼합한 EPDM 컴파운드는 입자크기가 증가함에 따라 열전도도가 증가하며 이에 따라 원적외선에 의한 가교도 역시 증가하였으나, 열풍에 의한 가교도의 변화에는 거의 영향을 주지 못하였다. 보강제 종류에 따른 원적외선 가교 특성 평가 결과, 열전도도가 높은 아세틸렌 블랙을 함유한 컴파운드의 가교도가 가장 높게 나타났으며, 열전도도가 유사한 카본블랙 및 침강실리카의 경우 상대적으로 원적외선 흡수 특성이 우수한 침강실리카 배합 컴파운드의 경우 원적외선에 의한 가교도가 높게 나타났다.

ABSTRACT : EPDM(Ethylene-propylene-diene-terpolymer) compound reinforced with carbon black having four different particle size, acetylene black(thermal conductivity carbon black), and silica were manufactured by internal mix and open mill. To investigate the effect of particle size of filler and filler type on far-infrared vulcanization, internal temperature of compound, degree of curing, infrared spectroscopy, and thermal analysis were measured. The thermal conductivity of far-infrared vulcanized EPDM compound increased with increasing particle size of carbon filler, but hot air vulcanized EPDM compound is not affected by particle size. The thermal conductivity was increased in the order of carbon black<silica < acetylene black(thermal conductivity carbon black).

Keywords : far-infrared vulcanization, EPDM, reinforcement, thermal conductivity, far-infrared absorbability

I. 서 론

고무 산업에서의 생산성 향상 및 고효율 가공 기술에 대한 요구가 증가함에 따라 고무 제품의 생산 방식 역시 기존의 배치(batch)식에서 연속(continuous)식으로 옮겨가는 추세이다. 이에 따라 연속식 고무 제품 성형을 위한 효율적인 고무 가교 기술의 중요성이 지속적으로 높아지고 있는데, 특히 자동차용 고무 부품을 중심으로 호스, 벨트, 웨더스트립(weather strip) 등의 압출 고무 제품의 성형을 위해 저에너지/고속가교

가 가능한 연속가교 기술에 대한 필요성이 급증하고 있다. 연속가교 공정은 압출기에 단일 혹은 복합 가교 장치를 채용하여 라인이 구성되며, 일반적으로 열전달 매체 및 가교 방식에 따라 열풍가교(HAV, hot air vulcanization), 고주파가교(UHF, ultra high frequency vulcanization) 등의 방법이 주로 사용되어진다.^{1,2} 그러나 열풍가교 및 고주파가교의 경우 각각 상대적으로 낮은 가교 효율 및 카본블랙 이외의 충전제 배합 적용이 어려운 단점 등을 가지므로 이들 가교 방식의 단점을 개선할 수 있는 고효율의 연속가교 방법을 적용하려는 시도가 다양하

Table 1. Classification of Continuous Vulcanization

Classification	Heat transfer mass	Characteristics
Hot air vulcanization	Hot air	- the oldest vulcanization method - applicable for very thin walled articles - low energy efficiency
UHF vulcanization	Ultra high frequency	- heat of the dielectric loses - depending on reinforcement - expensive vulcanization equipment
LCM vulcanization	Liquid bath	- lower extrusion rate compared to conventional processes - surface contamination

게 진행되고 있다. 고무의 연속 가교 공정별 특성은 다음의 Table 1에 나타내었다.

적외선은 영국의 천문학자 William Herschel이 발견한 이래 많은 연구와 다양한 측정 장치의 개발에 힘입어 현재에는 각 분야에서 다양하게 활용되고 있으며 점차 응용범위가 확산되고 있다.³ 적외선은 측정상 0.76~4 μm 까지를 근적외선(near-infrared), 4~400 μm 까지를 원적외선(far-infrared)으로 나누어지며, 적외선은 에너지를 흡수한 대상 물질의 내부 분자가 공명에 의해 발생하는 격렬한 진동에너지를 대부분 열로 변화시켜 물질의 발열을 촉진하게 된다. 특히, 원적외선은 빛과 같은 성질을 갖고 있기 때문에 굴절, 반사, 투과 등의 작용을 하며 특정한 매체 없이 대상 물질에 직접 복사될 뿐만 아니라, 가시광선이나 근적외선과는 달리 표면 깊숙이 침투되는 물리적 특성을 가진다.⁴

원적외선을 고무 배합물의 가교 공정에 이용하기 위해서는 원적외선에 의한 고무 컴파운드의 가열 특성을 비롯하여 가교 반응 등의 상호 작용에 대한 연구가 요구되며, 특히 연속가교 공정에 적용되는 압출 고무 제품의 경우 보강제 첨가량이 높기 때문에 보강제에 따른 원적외선 가교 특성에 대한 연구가 필수적이다. 따라서 본 연구에서는 고무의 배합에서 가장 중요한 요소인 보강성 충전제의 종류에 따른 원적외선 가교특성을 연구하고자 하였으며, 특히 연속가교공정에 가장 많이 쓰

Table 2. Specification of Reinforcing Filler

Type	Code	Particle size (nm)	Nitrogen adsorption (m^2/g)	DBP adsorption numer (cc/100g)
Furnace black	ISAF(N220)	20-25	115	114
	HAF(N330)	26~30	79	102
	FEF(N550)	40~48	41	122
	SRF(N774)	61~100	29	72
Acetylene black	A-black	30~40	69	190
Precipitated silica	Z-175	15~20	150-200	250~310

이는 EPDM에 적용하여 보강제에 따른 원적외선 가교 특성의 상호 작용을 조사하고자 하였다.

II. 실험

1. 실험 재료

본 연구에서는 EPDM(KEP510, 금호석유화학)을 기재 고무로 사용하였다. 보강성 충전제에 따른 영향을 평가하기 위하여 입자 크기별 카본블랙 4종과 도전성 카본블랙인 아세틸렌블랙 및 침강실리카를 사용하였으며, 카본블랙은 코리아카본블랙(주)의 furnace black 계열의 ISAF(N220), HAF(N330), FEF(N550) 및 SRF(N774)를, 도전성 카본블랙은 Denka의 Denka black, 침강실리카는 로디아 실리카 코리아의 Zeosil-175를 각각 사용하였다. 본 연구에서 사용된 보강성 충전제의 특징을 Table 2에 나타내었다. 보강제에 따른 컴파운드의 경도 및 작업성을 일정하게 유지하기 위하여 파라핀계 프로세스오일(P-3, 미창석유)을 사용하였으며, 첨가제로서 산화아연(ZnO) 및 스테아린산을 사용하였다. 또한, 가교제로는 황, 가교촉진제로는 티우람계(TT, Tetramethylthiuram disulfide), 벤조티아졸계(M, 2-Mercaptobenzothiazole)를 사용하였으며, 실험에 사용된 재료의 종류와 배합표는 Table 3에 나타내었다.

Table 3. Formulation of EPDM Compounds

Component	EPDM	Filler	ZnO	St/A	P-3	S8	TT	M
Composition [phr]	100	80	5	1	50	1	1.5	1

2. 혼 합

고무 컴파운드는 Table 3의 배합에 따라서 인터널 믹서(Moriyama Co., Model D3-10 Dispersion mixer, 2.0L)에서 10분간 혼합(배출 온도: 120 $^{\circ}\text{C}$)하여 CMB를 제조하고 오픈 밀(Yasuda Seiki Co., Model 191-TM, 6")에서 5분간 혼합하여 FMB를 제조하였다.

3. 원적외선 가교장치

고무 컴파운드를 가교시키기 위하여 Figure 1과 같은 원적외선 가교 장치를 제작하여 사용하였다. 실험에 사용된 가교 장치는 열풍가교(hot air vulcanization) 대비 원적외선가교(far-infrared vulcanization)의 효율성을 평가하기 위하여 가교 방식에 따라 각각 대류 히터(convection heater) 및 원적외선 히터(far-infrared heater)를 채용하여 원적외선 및 열풍에 의한 가교 반응이 각각 가능하도록 설계하였으며, 특히 원적외선 가교 시에는 니크롬선에 250 °C, 6~8 μm 영역에서 최대 600 $\text{W}/\text{m}^2 \cdot \mu\text{m}$ 방사 출력(emission power)을 가지는 원적외선 방사 코팅제를 도포하여 제작한 원적외선 히터(far-infrared heater) (대량실리콘(주), Model HI-080)를 채용하였다. Figure 2는 본 연구에 사용된 원적외선 히터의 300 °C의 방사율과 플랑크 법칙에 의거하여 계산한 250 °C 및 200 °C의 방사율을 나타낸 것이다. Figure 2에 나타난 바와 같이 본 연구의 가교조건인

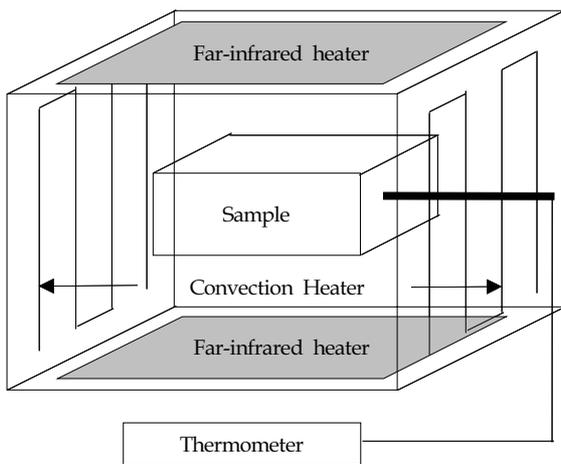


Figure 1. Schematic diagram of vulcanization equipment.

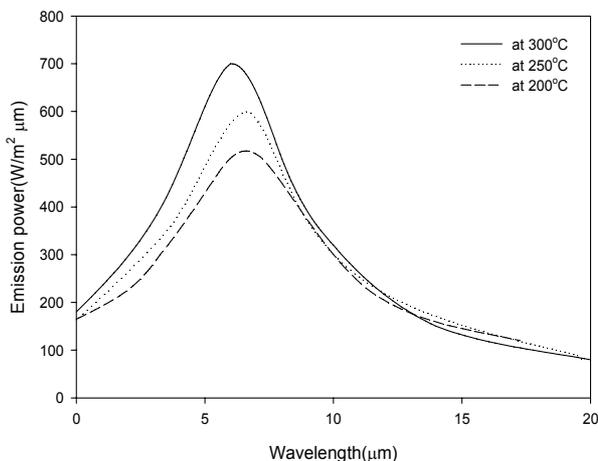


Figure 2. Temperature dependency of far-infrared emission power.

250 °C에서 약 6~8 μm 파장 영역에서 원적외선이 최대 방사율을 나타내고 있다.⁵ 본 연구에서의 가교 온도는 일반적인 연속 가교 공정 온도인 210~230 °C 보다 높은 250 °C로 설정하였다. 이는 실제 조건에서는 초기 압출물의 온도가 약 80~90 °C가 되지만, 실험 조건에서는 상온에서 보관된 고무 컴파운드를 사용하는 점과 최대 방사율을 감안하여 실제 조건 보다 약 30 °C 높게 설정하여 실험을 진행하였다.

4. 발열온도 측정

발열온도 측정은 보강성 충전제의 종류에 따라 제작된 컴파운드를 크기가 90 mm×90 mm가 되도록 시료로 제작하여 챔버 내부 온도 250 °C에서 반응시간을 1~15분, 시료 두께를 1~3 mm로 변화시켜 측정하였다. 컴파운드 온도 측정을 위하여 디지털 온도계(Center Co., model 309)를 사용하였으며, 1 mm 두께로 균일하게 가공된 컴파운드를 적층하고 적층된 컴파운드 사이에 온도 센서를 삽입하여 시험을 수행하였다. 이때 내부 기포 등에 의한 열손실을 줄이기 위하여 공극을 최소화하였으며, 원적외선 및 열풍 가교 공정에서 각각 온도 측정 시험을 진행하여 보강제에 따른 가교 방식별 컴파운드의 발열 특성을 비교하였다.

5. 가교도 측정

가교도(degree of curing) 측정을 위하여 발열온도 측정과 동일한 방법으로 컴파운드를 크기가 90 mm×90 mm가 되도록 시료로 제작하여 챔버 내부 온도 250 °C에서 시료 두께를 3 mm로 하여 3분 동안 가교시켰다. 가교된 시료들은 잔열에 의한 추가 가교를 예방하기 위해 반응 종료 즉시 냉각하여 DSC를 이용한 가교도 측정시험을 실시하였다. 가교도는 DSC를 측정하여 얻어진 미가교 및 가교 고무 컴파운드의 열분석도(thermogram)을 비교하여 분석하였으며, DSC는 TA사의 열분석기기인 DSC Q-100을 사용하여 질소기류 하에서 온도범위 50~300 °C, 시편량 10 mg 조건으로 측정하였다. 각 시료의 가교도(degree of curing)는 식(1)로부터 10 °C/min 승온속도로 측정된 미가교 고무 배합물 및 가교반응을 거친 고무 배합물의 열분석도를 통해 각각의 피크 면적을 측정하여 구할 수 있었다. ΔH_0 은 미가교 시료의 피크 면적, ΔH 는 가교 공정을 거친 시료의 피크 면적이다.

$$\text{Degree of curing} = \frac{\Delta H_0 - \Delta H}{\Delta H_0} \times 100 (\%) \quad (1)$$

6. 적외선 분광 분석 및 열전도도 측정

미가교된 EPDM 컴파운드의 적외선 흡수 특성을 조사하기

위하여 적외선 분광 분석을 수행하였다. 미가교 EPDM 컴파운드의 적외선 흡수 스펙트럼 측정을 위해 고무 컴파운드는 상온에서 용매에 용해시켜 추출과정을 거쳐 시료로 제작하였으며, 적외선 분광분석기는 Jasco사의 Model FT/IR-6200 분광기에 ATR을 채용하여 사용하였다. 또한, 보강성 충전체에 따른 고무 배합물의 특성을 평가하기 위하여 EPDM 컴파운드의 열전도도를 측정하였으며 열전도도 측정 장치는 Netzsch사의 표면 열전도도 측정장치인 TCA200-LT/A를 사용하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 카본블랙 입자 크기에 따른 원적외선 가교 특성 연구

고무 재료는 사용 조건에서 만족할만한 성능을 얻기 위해서 보강제를 첨가해서 사용하게 되는데 일반적으로 고무 배합물에는 카본블랙이 적용된다. 카본블랙은 그 제조 조건에 따라 다양한 입자 크기(*particle size*), 응집체 구조와 표면 관능기 등의 성질을 갖는 것으로 알려져 있으며,⁶ 이러한 특징에 따라 고무 배합물은 다양한 물리적, 기계적 거동을 나타내는데, 이때 카본블랙의 입자 크기는 배합물의 물리적 성질에 가장 큰 영향을 준다.⁷

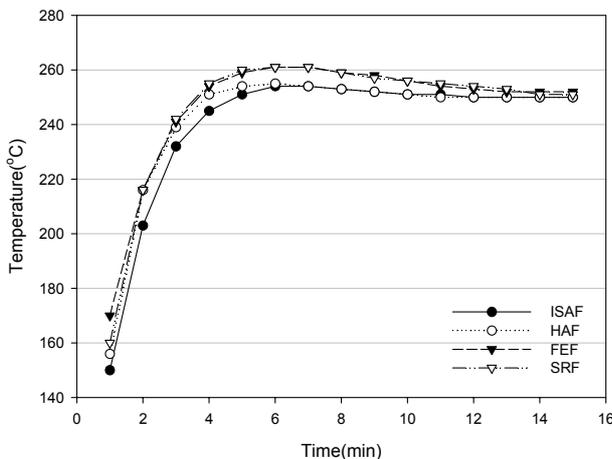
1.1 컴파운드 내부 온도

카본블랙의 입자 크기에 따른 EPDM 컴파운드의 가교 특성을 평가하기 위하여 입자크기별로 카본블랙을 80 phr 충전한 EPDM 컴파운드의 두께 및 가교시간에 따른 내부온도를 측정하여 Figure 3에 나타내었다. 250 °C 시험 조건에서 1 mm 두께 컴파운드의 시간에 따른 온도 변화를 비교해 보면 원적외선에 의한 가교 공정에서는 초기의 온도 상승이 빠르게 일어나며 4-6분대에서 급격한 온도의 증가 현상이 발생하는데 이는 가

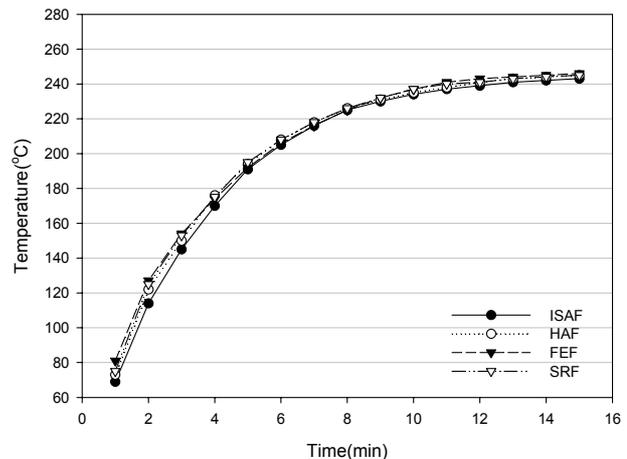
교시 발생하는 발열에너지 때문으로 판단된다. 특히, 입자크기별 카본블랙 종류에 따른 컴파운드의 발열 특성을 비교해 보면 원적외선에 의한 가교 공정에서는 입자크기가 작은 ISAF 및 HAF가 상대적으로 낮은 온도 분포를 나타내는데 비해 입자크기가 큰 FEF 및 SRF의 경우 약 5~10 °C 가량 높은 온도 분포를 나타내었으며 이러한 경향은 챔버 내부 온도인 약 250 °C로 안정화될 때까지 지속적으로 관찰되었다. 또한 원적외선으로 가열된 컴파운드는 챔버 내부 온도 보다 높은 온도를 나타내고 이후 안정화되는 거동을 보이는데, 이러한 현상은 가열된 챔버 내부의 공기와 더불어 원적외선 히터에서 발생한 원적외선이 직접 시료의 가열효과를 나타내기 때문으로 판단된다. 반면, 열풍 공정에서는 초기 컴파운드의 온도가 상대적으로 낮고 원적외선 가교 공정에 비해 온도가 더디게 증가되는 현상을 나타내어 챔버 내부 온도에 비해 10 °C 가량 낮은 240 °C까지 서서히 증가하는 경향을 보이거나 카본블랙 종류에 따른 온도 편차는 뚜렷하게 나타나지 않았다.

1.2 가교도

원적외선 및 열풍에 의한 입자크기에 따른 카본블랙별 EPDM 컴파운드의 가교 특성을 평가하기 위하여 컴파운드의 가교도 분석 시험을 시행하였다. Figure 4는 EPDM에 카본블랙을 입자크기별로 80 phr 배합한 미가교 고무 배합물의 열분석도이다. DSC에 의해 측정된 미가교 컴파운드의 열분석도 및 250 °C에서 3분간 원적외선에 의해 가교한 3 mm 컴파운드의 열분석도를 분석하여 발열량을 측정하였으며 그 결과를 Table 4에 각각 나타내었다. 원적외선 및 열풍에 의해 가교된 컴파운드 각각의 발열량을 측정하여 상기의 식(1)로부터 가교도를 분석하였으며 이를 Figure 5에 나타내었다. 원적외선에 의해 가교된 EPDM 컴파운드는 카본블랙 입자크기가 증가함에 따라 가교도가 증가하는 경향을 나타내었는데, 이는 앞선



(a) far-infrared vulcanization



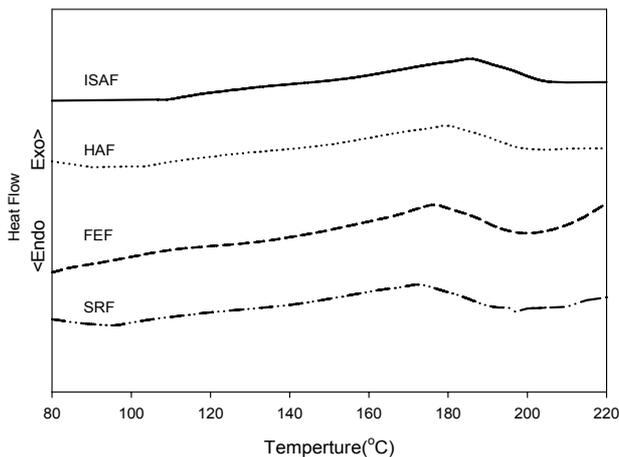
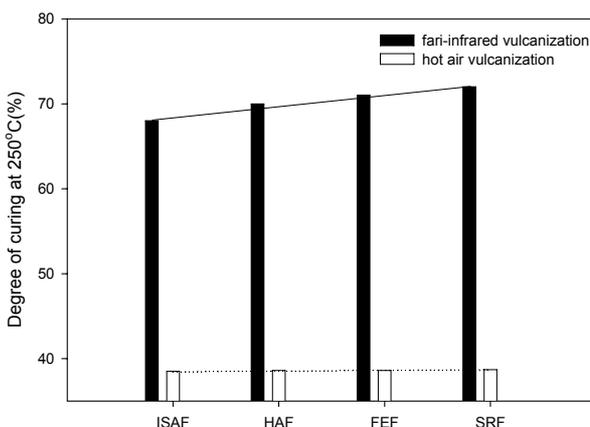
(b) hot air vulcanization

Figure 3. Temperature of EPDM compounds with various carbon black by different vulcanization method(thickness: 1mm) at 250 °C.

Table 4. Analytical Data Based on DSC Thermogram of Unvulcanized and Vulcanized* EPDM Compound with Various Carbon Blacks(80phr) by Different Vulcanization Method

Code		ISAF	HAF	FEF	SRF
ΔH_0 (J/g)		1.263	1.196	1.149	1.030
ΔH (J/g)	Far-infrared vulcanization	0.40	0.35	0.33	0.28
	Hot air vulcanization	0.78	0.73	0.71	0.63

* thickness: 3 mm; vulcanization condition: 250 °C×3 min

**Figure 4.** DSC thermograms of unvulcanized EPDM compound with various carbon black(80 phr) under N₂.**Figure 5.** Degree of curing of EPDM compounds with various carbon black(80 phr) by different vulcanization method(thickness: 3 mm; vulcanization condition: 250 °C×3 min).

내부 온도 측정결과와 마찬가지로 카본블랙의 입자크기가 커질수록 원적외선에 의한 발열 특성에 유리하기 때문으로 판단할 수 있었다. 이에 반해 열풍 공정에서는 카본블랙 입자크기에 따른 가교도 편차가 거의 나타나지 않으며 원적외선 가교에 비해 상대적으로 낮은 가교도를 나타내었다. 이를 통해 열

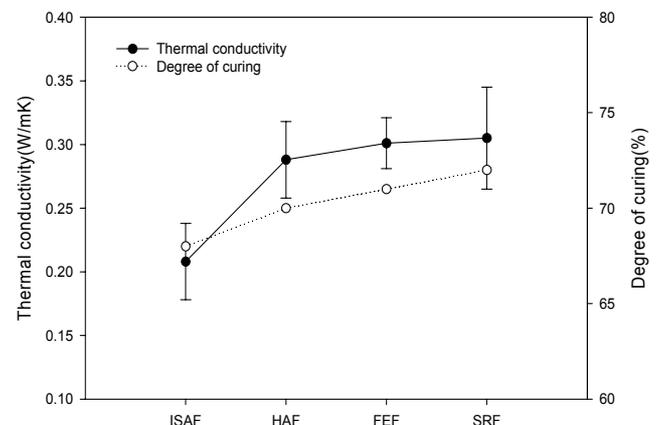
풍에 의해 발열을 일으키는 열풍 가교 공정의 경우 카본블랙을 함유한 컴파운드의 발열 특성에 미치는 영향이 상대적으로 작고 이로 인해 카본블랙의 입자크기별 온도 편차가 뚜렷하게 나타나지 않는 것으로 판단할 수 있었다.

1.3 카본블랙 입자크기에 따른 특성 인자의 영향

앞선 시험 결과를 통하여 원적외선에 의한 가교 공정에서는 카본블랙을 함유한 EPDM 컴파운드의 발열 특성이 입자크기에 영향을 받는 것을 알 수 있었다. 따라서 입자크기에 따른 원적외선 가교 특성에 영향을 미치는 인자를 분석하기 위하여 각 컴파운드의 열전도도를 측정하고 이를 가교도 분석 결과와 비교하여 Figure 6에 나타내었다. 카본블랙 입자크기가 증가할수록 열전도도가 증가하며 원적외선에 의한 EPDM의 가교도 역시 열전도도의 측정 결과와 유사한 경향을 나타내는 것을 관찰할 수 있었는데, 이는 원적외선 가교 특성에 대한 앞선 논문에서도 기술하였듯이 원적외선에 의한 가교는 전자선 형태의 가열로 컴파운드 내부(최대 3 mm)까지 열에너지가 침투하기 때문에 열전도도가 컴파운드의 온도 상승에 민감하게 작용하며 이로 인해 가교도가 증가하는 것으로 판단된다.⁸ 특히, 원적외선 및 열풍 가교방식별 가교도 편차가 크고 열풍 가교 조건에서는 입자 크기에 따른 가교도 편차가 나타나지 않음을 감안할 때 원적외선에 의한 가교 조건에서는 컴파운드의 열전도도가 가장 주요한 원인으로 작용하는 것으로 생각된다. 또한 카본블랙의 입자크기가 클수록 상대적으로 고무 분자와 결합할 수 있는 비표면적이 낮아짐을 고려할 때 원적외선 가교에서는 카본블랙의 입자크기가 증가할수록 열전달이 보다 유리하게 작용하여 나타나는 현상으로 판단된다.

2. 보강제 종류에 따른 원적외선 가교 특성 연구

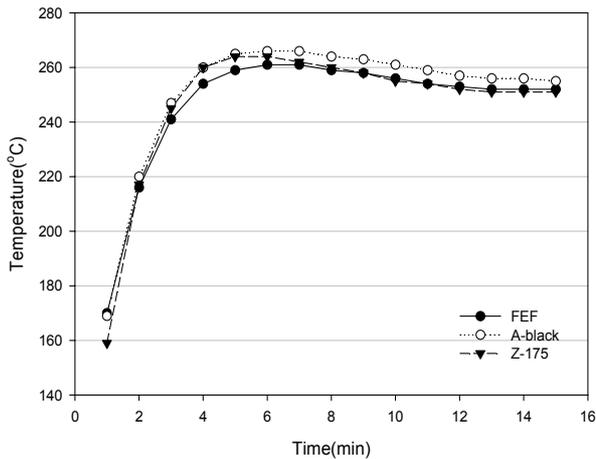
연속식 고무 압출 제품의 가교를 위해 일반적으로 사용되는

**Figure 6.** Degree of curing vs. thermal conductivity of EPDM compounds with various carbon black(80 phr) by far-infrared (thickness: 3 mm; vulcanization condition: 250 °C×3 min).

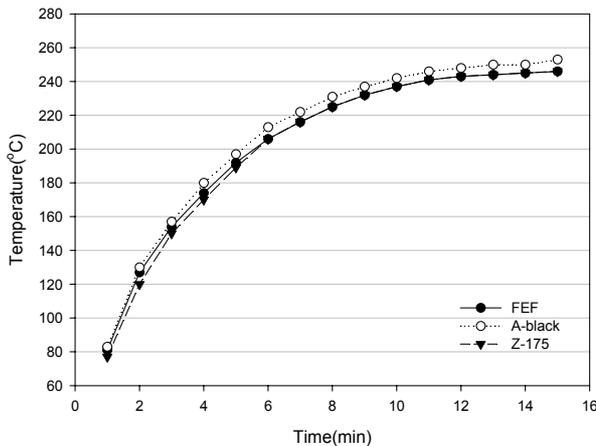
열풍가교 및 고주파가교 방식은 배합 고무 재료의 특성에 따라 가교 특성이 큰 차이를 나타내는데, 이는 열전달 매체 및 가교 방식에 따른 배합 재료 간의 상호작용으로 인해 가열 특성 및 가교 효율이 달라지기 때문으로 알려져 있다.⁹ 특히 고무 컴파운드의 경우 기재(Matrix) 자체 보다는 충전제에 따라 크게 배합 특성이 달라지는데,¹⁰ 이에 따라 원적외선을 이용한 고무 컴파운드의 가교 특성 분석을 위해서는 보강성 충전제에 따른 영향에 대한 연구가 요구된다.

2.1 컴파운드의 내부 온도

원적외선에 의한 보강성 충전제별 EPDM 컴파운드 의한 온도 변화를 관찰하기 위하여 열전도도가 우수한 아세틸렌 블랙 및 퍼니스 블랙 중 상기 아세틸렌 블랙과 입자크기가 유사한 FEF 및 백색 또는 착색고무에 보편적으로 사용되는 보강성



(a) far-infrared vulcanization



(b) hot air vulcanization

Figure 7. Temperature of EPDM compounds with various reinforced filler(80 phr) by different vulcanization method(thickness: 1 mm) at 250 °C.

충전제인 침강실리카를 선택하여 시험을 진행하였으며, 보강제 종류에 따른 컴파운드의 발열 특성을 비교하기 위하여 열풍에 의한 온도 변화를 측정하여 그 결과를 Figure 7에 나타내었다. 250 °C 시험 조건에서 원적외선에 의한 1 mm 두께 컴파운드의 온도 변화를 비교해 보면 1~3분대의 초기에는 보강성 충전제의 종류에 관계없이 온도 편차를 나타내지 않으나 이후에는 FEF에 비해 A-black 및 Z-175 배합에서 급격한 온도 상승이 일어나 FEF 보다 높은 온도 분포를 나타내었다. 특히 Z-175의 경우는 약 6분 이상 영역에서 온도가 안정화 되는 경향을 나타내며 다소 온도가 감소하는 경향을 나타내는 반면 아세틸렌 블랙의 경우 기타 충전제에 비해 높은 온도 영역을 유지하였다. 컴파운드의 급격한 온도 상승 이후 온도 편차를 비교해 보면 (A-black)>(Z-175)>(FEF) 순으로 높은 온도 분포를 나타내었으며 이를 통해 원적외선 가교 조건에서는 Z-175 배합 컴파운드가 FEF에 비해 발열에 유리한 것으로 판단할 수 있었다. 열풍에 의한 컴파운드의 온도 측정 결과는 원적외선과는 달리 (A-black)>(FEF)≥(Z-175) 순으로 높은 온도 분포를 나타내며 온도가 증가하는 경향을 나타내었으며 이러한 결과를 통해 열풍 가교 공정에서는 침강 실리카인 Z-175 배합이 카본 블랙인 FEF에 비해 온도 상승에 유리하지 않은 것으로 판단된다.

2.2 가교도 및 열전도도 영향

컴파운드 내부온도 측정 시험과 마찬가지로 보강제별 EPDM 컴파운드의 가교 특성을 평가하기 위하여 원적외선 및 열풍에 의해 가교된 EPDM 컴파운드의 가교도를 DSC를 이용하여 분석하였다. Figure 8은 보강제별 미가교 고무 배합물의 열분석도이며, Table 5의 미가교 컴파운드 및 가교 컴파운드의 발열량 측정 결과를 통해 각 컴파운드의 가교도를 분석하였다. Figure 9에 나타낸 바와 같이, 컴파운드 온도 측정 결과와 마찬가지로 동일 가교 조건(3 mm; 250 °C×3분)에서 원적외선

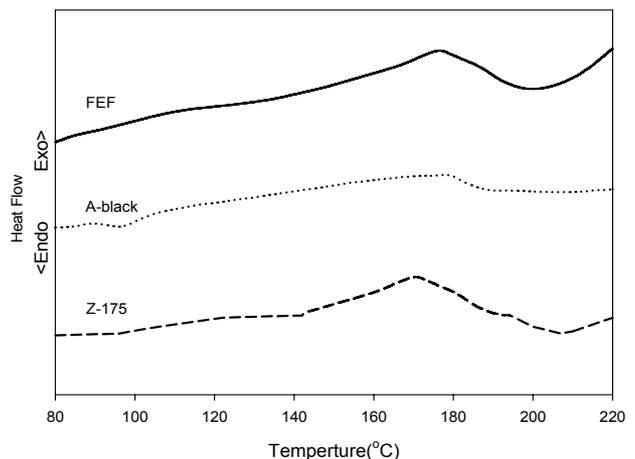


Figure 8. DSC thermograms of unvulcanized EPDM compound with various reinforced filler(80 phr) under N₂.

Table 5. Analytical Data Based on DSC Thermogram of Unvulcanized and Vulcanized* EPDM Compound with Various Reinforcing Fillers(80phr) by Different Vulcanization Method

Code		FEF	A-black	Z-175
ΔH_0 (J/g)		1.149	0.923	1.117
ΔH (J/g)	Far-infrared vulcanization	0.33	0.16	0.22
	Hot air vulcanization	0.71	0.55	0.69

* thickness: 3 mm; vulcanization condition: 250 °C×3 min

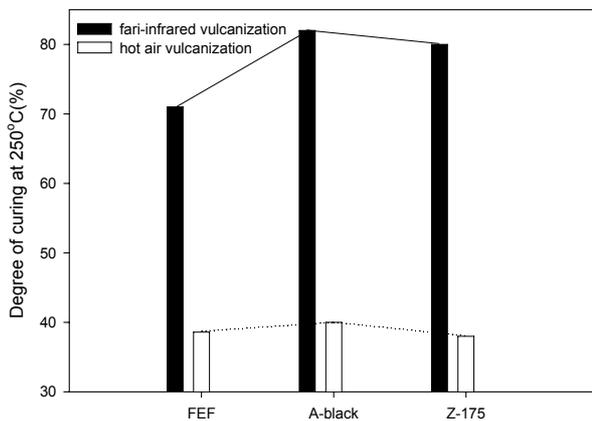


Figure 9. Degree of curing of EPDM compounds with various reinforced filler(80 phr) by different vulcanization method(thickness: 3 mm; vulcanization condition: 250 °C×3 min).

에 의한 컴파운드의 가교도는 (A-black)>(Z-175)>(FEF) 순으로 높게 나타남을 확인할 수 있었다. 특히, A-black의 경우 약 80%가 넘는 가교도를 나타내었으며 Z-175 역시 FEF에 비해 상대적으로 높은 가교도를 나타내었는데 이는 앞선 시험 결과와 마찬가지로 보강제에 따른 컴파운드의 특성차가 원적외선에 의한 발열 특성에 영향을 미치는 것으로 생각된다. 열풍에 의한 컴파운드의 가교도는 전반적으로 원적외선에 비해 낮게 나타났으며, 특히 보강제에 따른 가교도를 비교해보면 원적외선 공정과 마찬가지로 A-black 배합 컴파운드의 가교도가 상대적으로 높게 나타나는 반면 FEF 및 Z-175 배합 컴파운드의 가교도는 큰 편차를 나타내지 않았다.

250 °C에서 3분간 원적외선에 의해 가교된 보강제 종류별 EPDM 컴파운드의 가교도 측정 결과를 열전도도 측정 결과와 비교하여 Figure 10에 나타내었다. Figure 10에 나타난 바와 같이 A-black을 함유한 EPDM 컴파운드의 가교도가 상대적으로 가장 높게 나타났으며 이는 A-black이 EPDM 컴파운드의 열전도도 향상에 기인하고 이에 따라 컴파운드의 발열 특성 및 가교도 증가를 나타내는 것으로 판단된다. 그러나 FEF 및 Z-175 배합 EPDM 컴파운드의 열전도도가 유사한 측정 결과를 나타내는 반면 침강 실리카 배합시 상대적으로 높은 가교

도를 나타내었는데 이를 통해 유사한 열전도도를 가지는 경우 원적외선 가교에 영향을 미치는 여타의 요인이 작용되는 것으로 판단할 수 있었다.

2.3 보강성 충전제에 따른 원적외선 감응 특성

Figure 11는 보강제 종류에 따른 미가교 EPDM 컴파운드의 원적외선 흡수 스펙트럼을 나타낸 것으로 보강제 종류에 따라 특성 피크 및 투과율이 달라지는 것을 알 수 있었다. 원적외선의 흡수는 공명 흡수 현상으로 인해, 원적외선 고유의 진동수와 대상물질의 진동수가 같을 때 일어나며, 진동수가 같지 않을 경우에는 에너지가 흡수되지 않고 그대로 통과하기 때문에 이에 따른 발열 현상은 나타나지 않는다.¹¹ 앞서 Figure 2에 나타난 바와 같이 본 연구에서 사용된 원적외선 가열 장치의 경우 6~8 μm 영역에서 최대 방사율을 나타냄을 고려하여 보강제 종류에 따른 발열 특성 및 가교도 측정 결과를 고찰해 보면,

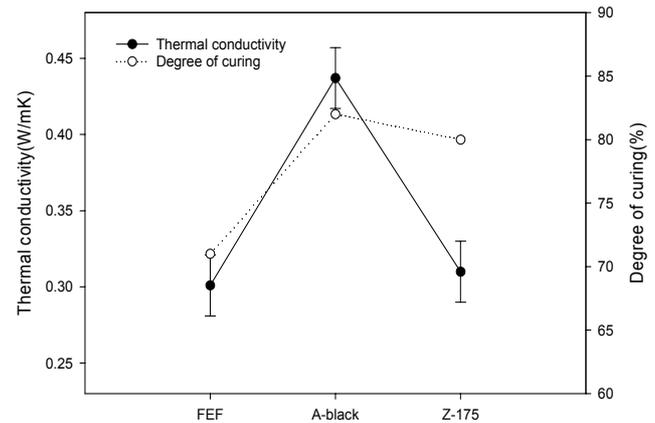


Figure 10. Degree of curing vs. thermal conductivity of EPDM compounds with various reinforced filler(80 phr) by far-infrared(thickness: 3 mm; vulcanization condition: 250 °C×3 min).

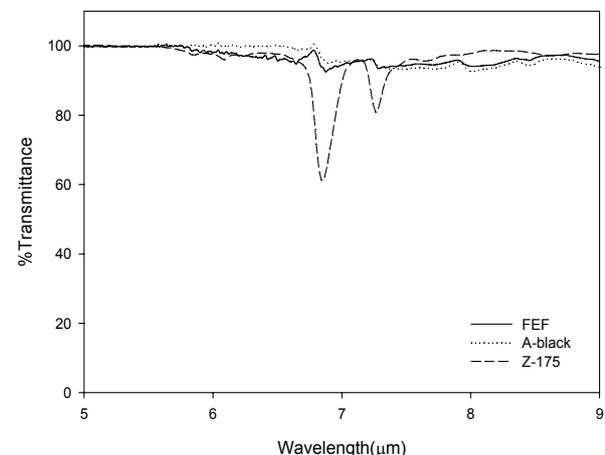


Figure 11. FT-IR spectra of unvulcanized EPDM compounds with various reinforced filler(80 phr).

열전도도가 우수한 A-balck 배합 고무와는 달리 유사한 열전도도 측정 결과를 나타내는 FEF 및 Z-175의 경우 원적외선 흡수 스펙트럼의 차이에 의해 원적외선 가교 특성이 달라지는 것으로 판단되며 이는 6~8 μm 영역에서 침강실리카의 경우 상대적으로 높은 흡수율을 나타내는 결과에 기인하는 것으로 생각된다.

IV. 결 론

보강제에 따른 EPDM의 원적외선 가교 특성에 대한 연구를 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 입자크기에 따른 카본블랙을 배합한 EPDM 컴파운드의 온도 변화를 측정한 결과 열풍에 의한 가교시에는 카본블랙 입자 크기에 따른 발열 특성이 크게 나타나지 않으나 원적외선에 의한 가교 조건에서는 카본블랙 입자크기가 클수록 컴파운드가 높은 온도 분포를 나타내었다. 이러한 입자크기별 카본블랙의 원적외선 가교 특성은 카본블랙 입자크기가 증가함에 따라 컴파운드의 열전도도가 증가하기 때문으로 판단되며 이러한 열전도도 측정 결과에 따라 가교도 분석 결과 역시 증가하는 경향을 나타내었다.

2) 퍼니스 블랙 중 FEF, 아세틸렌 블랙 및 침강실리카 등의 보강제 종류에 따른 EPDM 고무 배합물의 원적외선에 의한 컴파운드 발열 특성 및 가교도 분석 결과 열전도도가 우수한 아세틸렌 블랙이 가장 높은 온도 분포를 나타내었으며 이에 따라 가교도 역시 가장 높게 나타났다. 이는 앞선 연구 결과와 마찬가지로 보강제에 따른 열전도도가 원적외선 가교 특성에 영향을 미치기 때문으로 풀이된다. 그러나, 유사한 열전도도를 가지는 카본블랙 FEF 및 침강실리카 Z-175 배합 컴파운드를 비교해보면 침강실리카가 카보블랙 배합 컴파운드에 비해 상대적으로 높은 온도 분포 및 가교도를 나타냄을 알 수 있는데 보강제에 따른 컴파운드의 원적외선 흡수 스펙트럼 결과를 통해 6-8 μm 영역에서 침강 실리카 배합의 높은 원적외선 흡수

특성이 공명 흡수 현상에 의해 발열을 일으켜 나타나는 현상으로 판단할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 에너지관리공단이 시행하는 에너지·자원기술개발사업(과제코드: 2006-E-ID11-P-41-3-010)의 연구 결과의 일부이며 연구비 지원에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. W. Hofmann, "Rubber Technology Handbook", ed. by W. Hofmann, p. 399, Oxford University Press, USA, 1989.
2. 조원제, 최세영, 유종선, 하창식, 윤정식 譯, "고무기술의 기초", p. 197, 한국신발과학연구소, 2000.
3. 박래준, "광선치료학", p. 10, 대학서림, 2005.
4. 방인수, 이광익, "원적외선에 관한 고찰", *대한물리치료사협회지*, 7(1), 41 (1986).
5. 특허청, "원적외선 원료 및 응용제품", *신기술동향조사보고서*, 472, 2004.
6. A. M. Gessler, W. M. Hess and A. I. Medalia, "Reinforcement of Elastomers with Carbon black", *Plastics and Rubber; Processing*, 3, 37 (1978).
7. 류창석, 홍창국, 문채우, 강신영, "충전제 입자 크기 및 구조에 따른 고무 배합물의 마찰 마모특성", *엘라스토머*, 41(3), 195 (2006).
8. 김정수, 이진혁, 정우선, 배종우, 작희창, 가동필, "원적외선에 의한 EPDM 가교 특성 연구", *엘라스토머*, 43(1), 6 (2008).
9. W. Hofmann, "Rubber Technology Handbook", ed. by W. Hofmann, p. 402, Oxford University Press, USA, 1989.
10. 김진국, "전도성 카본블랙이 충전된 도전성 고분자 복합재료 (I): 카본블랙이 전기전도성에 미치는 영향", *엘라스토머*, 33(5), 356 (1998).
11. 지철근, "원적외선의 특성", *조명설비학회지*, 15(1), 11 (2001).