



선택된 단량체와 가교제에 의한 아크릴고무의 물성 변화에 관한 연구

김준호 · 조을룡[†]

한국기술교육대학교 응용화학공학과

접수일(2012년 1월 4일), 수정일(2012년 2월 7일), 게재확정일(2012년 2월 7일)

A Study on Property Change of Acrylic Rubber by Selected Monomers and Crosslinking Agent

Jun Ho Kim and Ur Ryong Cho[†]

Department of Applied Chemical Engineering, Korea University of Technology and Education,
1800, Chungjeol-ro, Byeongcheon-Myeon, Cheonan, Chungnam 330-708, Republic of Korea

(Received January 4, 2012, Revised February 7, 2012, Accepted February 7, 2012)

요약 : 주단량체로 에틸 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 메톡시에틸 아크릴레이트, 가교 단량체로 글리시딜 메타아크릴레이트를 유화중합하여 아크릴고무를 제조한 후, 가교제로써 2,2-bis[4-(4-aminophenoxy)phenyl]propane를 첨가하여 고무컴파운드를 제조하였다. 주단량체의 조성에서 에틸 아크릴레이트의 함량이 증가하면 내열성이 증가하는 경향을 보였는데 이는 아크릴고무의 유리전이온도가 감소되었기 때문이다. 또한 에틸 아크릴레이트의 에스테르 그룹 농도가 3개의 주단량체 중 가장 높기 때문에 에틸 아크릴레이트 함량이 증가할수록 내유성이 향상되었다. 2,2-Bis[4-(4-aminophenoxy)phenyl]propane의 함유량에 따른 영향은 2 phr 첨가까지 인장강도와 신장율은 증가하지만, 그 이상의 첨가에서는 가교밀도의 증가에 따른 점성과 탄성이 감소하여 그 값들이 감소하였다.

ABSTRACT : Acrylic rubber was synthesized using ethyl acrylate, butyl acrylate, methoxyethyl acrylate as main monomers and glycidyl methacrylate as cure site monomer by emulsion polymerization. Rubber compound was made by adding 2,2-bis[4-(4-aminophenoxy)phenyl]propane as crosslinking agent. Increase of ethyl acrylate content in the main monomer ratio resulted in enhancement of heat resistance due to decrease of glass transition temperature in acrylic rubber. And also oil resistance was increased with increasing content of ethyl acrylate because ethyl acrylate has the highest ester concentration in the three main monomers. With content of 2,2-bis[4-(4-aminophenoxy)phenyl]propane, both tensile strength and elongation were increased until 2 phr, but in higher content than that, they decreased owing to reduction of viscosity and elongation by increase of crosslinking density.

Keywords : acrylic rubber, methoxy ethylacrylate, 2,2-bis[4-(4-aminophenoxy)phenyl]propane, rubber compound

I. 서 론

자동차에 사용되는 고무부품은 차량 전체 무게의 5%에 불과하지만 자동차의 성능을 좌우하는 중요한 부분에 주로 사용되며, 그 특성상 진동 및 소음이 발생하는 부위에 적용되는 부분과 내열·내유성이 필요한 부위에 적용되는 부분 등 중요한 부품으로 자리 잡고 있다. 이러한 여러 가지 특수한 고무 중 아크릴고무는 내열성과 내유성, 내오존성 등이 우수한 고무로 자동차용 씰이나 패킹에 주로 사용되는데 자동차용 부품으로서 그 중요성이 발견되어 널리 사용되어지고 있다. 특히 높은 힘을 요구하는 소형차 엔진의 경우 우수한 내열성과 내구성을

가진 소재가 필요하다.

아크릴고무는 아크릴 에스테르 단량체와 반응성 가교점 단량체(cure site monomer)로 이루어진 포화된 주쇄와 측쇄에 존재하는 에스테르 기로 인하여 탁월한 내열성과 내유성을 가지고 있다. 초기 제품은 에틸 아세테이트 또는 부틸 아크릴레이트로부터 만들어졌고, 일부는 메톡시에틸 아크릴레이트와 에톡시에틸 아크릴레이트와 같은 알콕시알킬(alkoxyalkyl) 형태의 아크릴 단량체도 함께 사용되어 오래전부터 개발이 되었으나 가공성이 매우 나쁘고, 가격이 고가이기 때문에 개발이 부진하였다.^{1,4}

최근에는 가공성의 향상, 기계적물성이 증가되고 내열성이 개선된 제4세대 아크릴고무가 등장하여 수요가 증대되면서 불소고무 다음가는 내열, 내유성 고무로 활용이 증대될 것으

[†] 대표저자 E-mail: urcho@kut.ac.kr

로 예상된다.⁵

본 연구에서는 이러한 요구에 부합하는 아크릴고무 소재를 합성하기 위하여 기존에 주로 사용하는 에틸 아크릴레이트와 부틸 아크릴레이트 외에 2-메톡시에틸 아크릴레이트를 도입하고 적절한 가교를 주기위한 단량체로 글리시딜 메타크릴레이트를 사용하여 유화중합법에 의하여 합성하였다. 각각의 주 단량체가 나타내는 특징은 에틸 아크릴레이트는 내유성과 내열성을 부여하고, 부틸 아크릴레이트의 경우는 저온 유연성을 보여주며, 메톡시에틸 아크릴레이트는 저온 안정성과 내유성을 부여한다. 이 세가지 단량체의 조합에서 최적의 물성을 얻고자 하였다. 특히, 메톡시에틸 아크릴레이트의 함량에 따른 열적성질과 내유성 변화를 조사하였다. 가교제로는 내구성과 동적물성에 좋은 아민계 가교제인 2,2-bis[4-(4-aminophenoxy)phenyl]propane을 사용하여 그 효과를 보고자 하였다. 특히, 가교제의 함량에 따른 무니 점도, 최적가황시간, 경도, 기계적물성, 내유성 등을 조사하였다.

II. 실험

1. 시약 및 재료

본 연구에서 사용한 단량체는 n-butyl acrylate (BA, 덕산이화학), ethyl acrylate (EA, 덕산이화학), 2-methoxyethyl acrylate (MEA, Tokyo chemical industry co.) glycidyl methacrylate (GMA, Aldrich), 유화제로 dodecyl benzenesulfonic acid sodium salt (SDBS, Junsei), 개시제로 ammonium persulfate (APS, Aldrich), 분산매로는 deionized water(DIW)를 사용하였다. 배합에 사용된 시약으로 충전제 carbon black (N550, FEF 타입, 대정화금), 가교제 triethylenetetramine (TETA, Aldrich), 가교 촉진제 di-phenyl guanidine (DPG, Aldrich), 가교제 2,2-bis[4-(4-aminophenoxy)phenyl] propane (BAPP, Aldrich), 가교촉진조제 stearic acid (Aldrich)를 특별한 정제없이 사용하였다.

2. 실험장치

중합에 사용된 반응기는 파이렉스 상하 분리형 4구 플라스크를 사용하였다. 반응기는 날개가 상하 4개인 패들타입의 철재질 임펠러를 사용하였다. 교반기는 회전속도를 120 rpm으로 조절하여 사용하였다. 반응온도 조절을 위해 0~100 °C까지 조절되는 항온조를 사용하였고, 온도계는 1~100 °C까지 측정 가능한 온도계를 사용하였다. 반응 도중 증발에 의한 단량체나 물의 손실을 방지하기 위해 환류냉각기를 설치하였다.

3. 실험방법

3.1 프리에멀전의 제조

교반기를 사용하여 1000 ml 플라스크에 DIW(170 g)와 유화제(6 g)를 넣고 약 20분간 교반하며 유화제를 녹인 후 여기에 Table 1에 따라 BA, EA, MEA, GMA를 넣고 30분 동안 900 rpm으로 고속교반하여 프리에멀전을 제조하였다.^{6,9}

3.2 유화중합

2L 파이렉스 반응기에 소량의 유화제(1 g)와 DIW(420 g)를 넣고 78~82 °C로 온도를 유지시키면서, 프리에멀전 10 g과 10 g의 DIW에 0.5 g의 개시제를 녹여 함께 투입하여 반응기 내부에 seed가 생성될 때까지 약간의 시간을 준 후 seed가 생성되면 나머지 프리에멀전과 개시제를 3시간 동안 연속적으로 투입하여 seed를 성장시켜 나가면서 중합하였다. 이때 교반기의 속도는 120 rpm으로 고정시켰다. 그 후 동일온도에서 60분 동안 숙성시키고, 미량의 개시제(0.3 g)를 투입하여 미 단량체를 제거해 주었다.^{6,9} 합성에 사용된 처방은 Table 1에 표시하였는데 BA와 GMA는 고정시키고 EA와 MEA를 변량시켰다.

3.3 유화중합물의 응고

유화중합물을 냉각하고 여과한 후 과량의 MgSO₄ 수용액을 적하하면서 고액 분리하여 침전된 아크릴 원료고무를 얻은 후 물에 씻고, 80 °C에서 48시간 건조하여 순수한 아크릴 원료고무를 얻었다.^{6,9}

3.4 배합과 가황

오픈 롤밀을 사용하여 상온에서 carbon black, DPG, stearic acid를 넣고 50분간 혼련한 후 가교제를 넣고 또 50분간 혼련하여 배합고무를 제조하였다. 고무의 배합은 Table 2와 같이 처방하였다.¹⁰ 고무의 가황은 온도조절이 가능한 압축프레스로 160 °C에서 최적가황시간으로 가황하고 생성된 고무 시트에서 원하는 모양의 시편을 얻었다.^{10,11}

Table 1. The Basic Emulsion Polymerization Recipe

(단위 : g)

구 분	BA	EA	MEA	GMA
M0	75	210	0	15
M2	75	190	20	15
M4	75	170	40	15
M6	75	150	60	15
M8	75	130	80	15

Table 2. Compounding Formulation

(단위 : phr)

구 분	B0	B1	B2	B3	B4
Acrylic Rubber	100	100	100	100	100
Carbon Black	30	30	30	30	30
TETA	2	2	2	2	2
DPG	2	2	2	2	2
BAPP	0	1	2	3	4
Stearic Acid	3	3	3	3	3

4. 측정 및 분석

4.1 유리전이온도 측정

아크릴 원료고무의 유리전이온도를 측정하기 위하여 시차 주사열량계 (Perkin Elmer DSC 4000)을 사용하였다. 시료는 5.0±1.0 mg을 알루미늄 측정 팬에 넣고 -50 °C까지 냉각시킨 후 50 °C까지 10 °C/min의 속도로 질소분위기 하에서 승온시키면서 그 변화를 측정하였다.

4.2 FT-IR 측정

제조된 아크릴고무의 기능성 작용기의 유무를 확인하기 위하여 적외선 분광분석기(Perkin Elmer, spectrum 100)를 이용하여 확인하였다. 측정범위는 400-4000 cm⁻¹로 하였고, scan수는 4, resolution은 8 cm⁻¹로 측정하였다.

4.3 열분해성 측정

아크릴 원료고무의 열분해성을 측정하기 위하여 열중량 분석기(Perkin Elmer TGA 4000)을 사용하여 온도에 따른 무게감소를 측정하였다. 이때 시료는 질소분위기 하에서 상온에서

600 °C까지 40 °C/min로 승온 하면서 측정하였다. 50% 분해온도를 측정함으로써 원료고무의 열적 안정성을 측정하였다.

4.4 무니 점도 측정

ASTM 1646에 의해 배합된 고무의 무니 점도를 측정하기 위하여 Mooney Viscometer(MV, Myungji Tech 사, TH-200)을 이용하여 측정하였다. 이때 측정환경은 100 °C에서 시험편을 1분간 예열한 후 4분간 무니 점도를 측정하여 평균값을 구하였다.

4.5 Rheology 측정

ASTM 6204에 의해 배합된 고무의 유변학적 성질을 측정하기 위하여 Rheometer(RM, Myungji Tech 사, DMR 200)을 이용하여 측정하였다. 이때 측정환경은 160 °C에서 50분간 측정하였다.

4.6 경도 측정

ASTM D 2240에 의해 제작된 고무의 경도를 측정하기 위하여 Shore A 경도계(TIME 사, TH 200)를 이용하여 4개의 시편 (100 mm×100 mm×2 mm)을 제작 후 3회씩 꼭지점 부분과 가운데 부분을 측정하여 평균값을 구하였다.

4.7 인장강도와 신장률 측정

성형가공시 압축프레스의 형틀의 두께를 약 2 mm로 하여 고무시트를 제작 후 이 시트를 ASTM D-412의 규격에 맞추어 아령형 2호 시편을 제작하여 만능재료시험기 (UNITED CALIBRATION 사, SFM-1)을 사용하여 측정하였다. 이때 인장속도를 500 mm/min으로 총 5개의 시편을 측정하여 최대값, 최소값을 제외한 나머지 3개의 평균값을 구하였다.

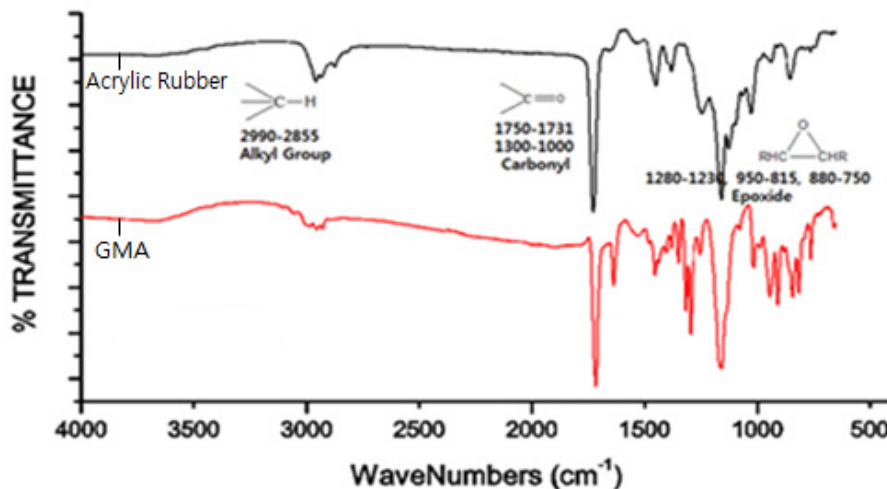


Figure 1. The infrared spectrum of acrylic rubber.

4.8 내구성 실험

가황이 완료된 고무 시편을 THF용매에 48시간 동안 침전시킨 후 침전 전과 후의 무게를 측정하여 백분율로 환산하여 수치화시켰다.¹¹

III. 결과 및 고찰

1. FT-IR 구조분석

Figure 1은 아크릴 원료고무의 작용기 분석을 나타내고 있는데 GMA 단량체와 비교한 것이다. 2990-2855 cm^{-1} 및 1750-1731 cm^{-1} 영역에서 각각 알킬기와 카보닐기의 피크를 확인할 수 있었고, 1280 cm^{-1} 에서 글리시딜 아크릴레이트의 에폭시 피크를 확인할 수 있었다.

2. 유리전이온도 측정

Figure 2는 유화중합으로 제조한 아크릴 원료고무의 유리전이온도를 나타내고 있다. -24 $^{\circ}\text{C}$ 의 EA고무보다 높은 -20 $^{\circ}\text{C}$ 의 T_g 를 갖고 있는 MEA고무의 함유량이 많아질수록 유리전이온도가 상승하는 것을 확인할 수 있었다.

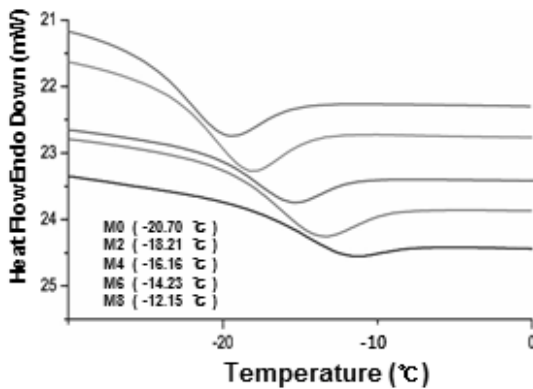


Figure 2. DSC curves of acrylic rubber with monomer ratio.

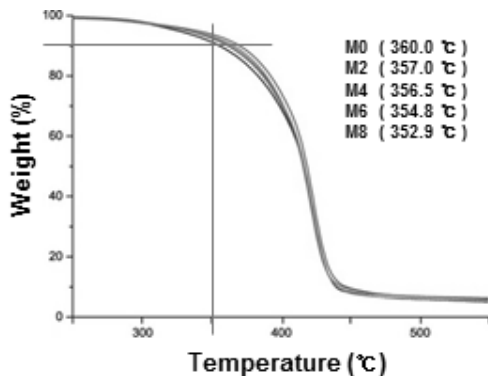


Figure 3. TGA curves of acrylic rubber with monomer ratio.

3. 열안정성 측정

유화중합을 통해 제조된 아크릴고무의 열안정성을 측정하여 Figure 3에 나타내었다.

EA의 함량이 감소하고, MEA의 함량이 증가하면서 유리전이온도가 상승되는 것과 반비례로 열안정성은 감소되는 경향을 보였다. Table 2에서 MEA의 첨가효과를 보기 위하여 배합 및 가황 공정을 마친 고무 시료(Table 1에서 M2 사용)의 열안정성을 측정하여 Figure 4에 나타내었다. BAPP 함유량의 증가에 의해 가교도가 증가하면서 BAPP 4 phr일 때 가장 좋은 열안정성을 보여주었다.

4. 무니 점도 측정

Figure 5는 Table 1의 M2 아크릴 원료고무에서 BAPP 첨가량에 따른 무니 점도 변화를 보여 주고 있다. BAPP 함유량이 많아질수록 무니 점도가 높아지는 것을 볼 수 있다. 이러한 이유는 BAPP의 양이 증가될수록 가교 밀도의 증가로 인해서 유연성이 감소하면서 무니 점도가 상승하는 것으로 판단할 수 있다.

5. Rheology

Table 1에서 M2 아크릴 원료고무의 가황 진행 상태와 최적 가황시간을 알기 위해 레오미터를 사용하여 실험한 결과를 Table 3과 Figure 6에 나타내었다. M_H - M_L 는 최대 토크에서 최소 토크를 뺀 값으로 가황시간에 따른 가교도를 나타내는 수치로 BAPP 함유량이 많아질수록 M_H - M_L 값이 상승하는 경향을 보여 주었다.

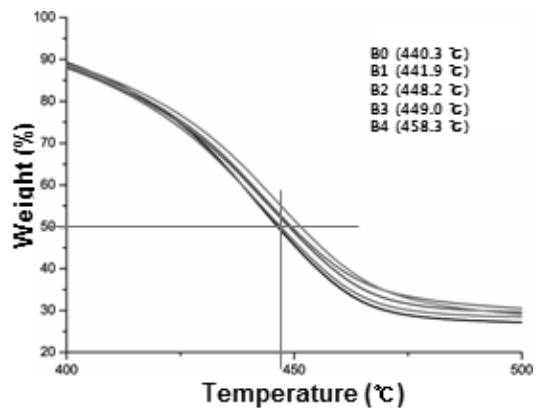


Figure 4. TGA curves of acrylic rubber with BAPP content at M2.

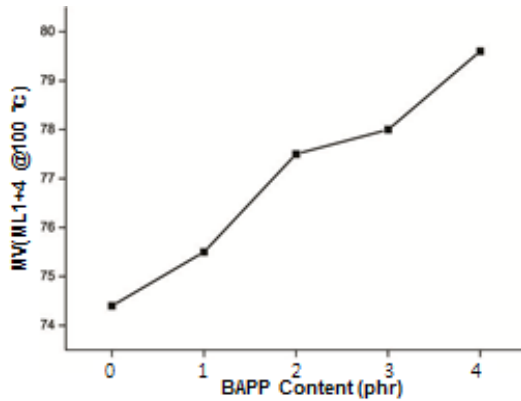


Figure 5. Mooney viscosity of acrylic rubber with BAPP content at M2.

Table 3. Rheometer data of Acrylic Rubber with BAPP Content at M2

Compounds	T _{s1} (min)	T ₉₀ (min)	CRI (min ⁻¹)	M _L (lb-in)	M _H (lb-in)	M _H -M _L (lb-in)
B0	1.57	30.93	3.41	0.2	8.6	8.4
B1	1.00	20.83	5.04	0.0	11.7	11.7
B2	1.07	20.95	5.03	0.0	11.9	11.9
B3	0.98	22.93	4.56	0.0	12.7	12.7
B4	0.92	22.08	4.72	0.0	13.1	13.1

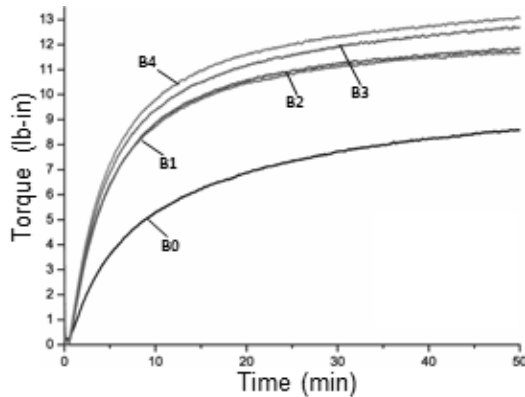


Figure 6. Vulcanization curves with BAPP at M2.

6. 경 도

내노화성 실험을 위해 dry oven에서 48시간 동안 숙성시킨 샘플과 숙성시키지 않은 샘플의 경도를 함께 측정하여 Figure 7에 나타내었다. 우선 숙성시키지 않은 샘플의 경우 BAPP 함량이 증가함에 따라 경도는 점차 상승하는 경향을 보이고 있

는데 이는 가교도가 상승함에 따라 고무의 성질이 점차 단단해지기 때문이다, 숙성시킨 후의 샘플의 경도는 숙성 동안 고분자의 열 노화에 의해 전반적으로 경도가 감소하는 현상을 나타내었다.

7. 인장강도 및 신장율

Figure 8과 9는 아크릴고무의 신장율과 인장강도를 나타낸 그래프이다. BAPP를 함유하지 않은 아크릴고무는 약 4.8 Mpa의 인장강도를 보였고, BAPP의 함량이 2 phr이 될 때 가장 큰 인장강도를 보이며 이후 감소하는 것을 볼 수 있었다. 이러한 이유는 가교제로 사용된 BAPP가 가교도를 점차 증가시켜 인장강도가 증가되고 3 phr이후부터는 가교밀도의 증가에 의해 점성과 탄성이 감소되어 고무컴파운드가 점성과 탄성을 잃고 brittle해 지면서 인장강도가 감소되는 것으로 보여진다. 신장율도 인장강도와 함께 2 phr까지 증가하다 3 phr부터 감소되는 현상을 보였는데 이러한 현상은 점성과 탄성이 감소하면서 인장율이 감소하는 것으로 판단된다.

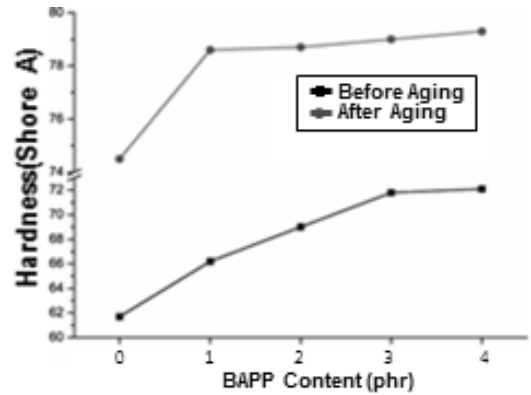


Figure 7. The hardness before and after aging with BAPP contents at M2.

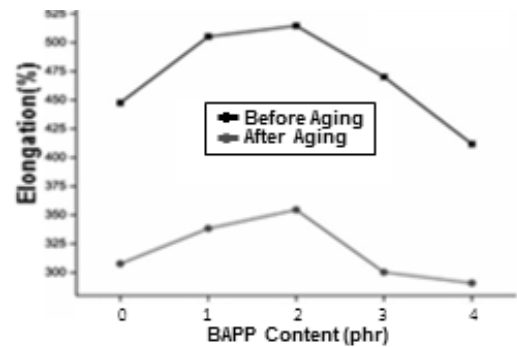


Figure 8. Elongation before and after aging with BAPP content at M2.

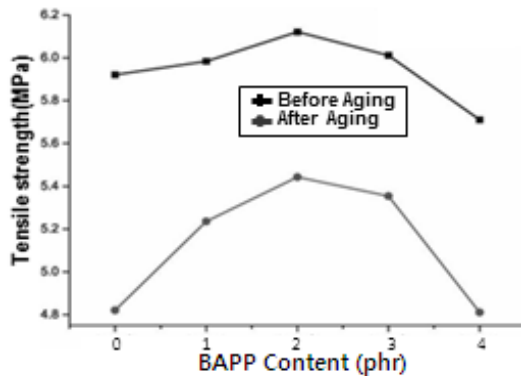


Figure 9. Tensile strength before and after aging with BAPP content at M2.

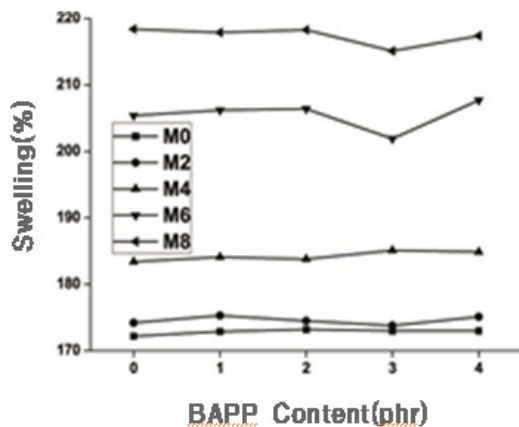


Figure 10. Swelling behavior of acrylic rubber with monomer ratio and BAPP contents.

8. 내유성 측정

팽윤거동 실험을 통해 고무샘플의 무게 증가율을 측정된 결과를 Figure 10에 나타내었다. 가교제인 BAPP의 변량에 있어서는 수치상으로 큰 변화가 없었다. MEA 함량이 증가하고 상대적으로 EA 함량이 감소하면서 무게증가율이 점차 증가하게 되었다. 이러한 이유는 EA가 MEA보다 에스테르 농도가 많은 단위체로 탁월한 내유성을 보여 줌을 알 수 있었다.¹¹

IV. 결 론

본 연구에서는 아크릴 단량체를 유화중합법으로 합성하여 원료고무를 얻은 후 원료고무의 단량체 조성에 따른 물성과 가황한 고무 컴파운드 물성을 측정하여 각각의 장단점을 알아보았다.

EA가 감소하고, MEA의 함량이 증가할 때 T_g 는 점차 증가되었고, 그와 반비례로 열안정성은 점차 감소하는 경향을 확인하였다. 내유성의 경우 MEA보다 EA의 에스테르기 농도가

커서 EA 함량이 많은 아크릴 고무가 내유성이 좋은 결과를 보였다.

가교제인 BAPP 함유량의 증가에 따라 열분해 온도가 점차 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 기계적물성 측정을 통해 BAPP함유량 증가는 2 phr까지는 인장강도 및 신장율이 함께 증가되는 경향을 보였지만 이후 3 phr부터는 오히려 고무의 물성을 저해하는 현상으로 과 가교 현상을 보였다. 노화 실험을 통해 BAPP의 존재 여부에 따라 열안정성이 크게 향상되는 것을 확인하였다. 또한 내유성 실험을 통해 가교제인 BAPP의 증가는 무게 변화가 없는 것을 확인함으로써 내유성을 좌우하는 인자는 원료고무의 조성임을 알 수 있었다.

본 연구에 이어서 계속되는 연구로써 MEA 첨가 효과를 조사하기 위하여 인열강도, 내구성, 성형성 측정을 진행하여 그 결과를 논문화할 계획이다.

감사의 글

본 연구는 교육과학기술부와 한국연구재단의 지역혁신인력양성사업으로 수행된 연구결과임.

참 고 문 헌

1. N. C. Baek, "Rubber Material & Processing Technology", 2nd eds., *The Rubber Society of Korea*, **54**, 7 (2008).
2. D. R. Bassett and K. L. Hoy, "Nonuni form Emulsion Polymerization, in Emulsion Polymers and Emulsion Polymerization", D. R. Bassett and A. E. Hamielec, Eds., ACS Symp. Ser., **165**, 371 (1981).
3. L. A. Goettler, K. R., Richwine, and F. G. Wille, "The Rheology and Processing of Olefin-Based Thermoplastic Vulcanizates", *Rubber Chem. Technol.*, **1448**, 55 (1982).
4. M. W. Kim, "Recent Rubber Industrial Chemistry", *SunJin Cultural History*, **133**, 11 (2006).
5. A. J. F. Carvalho, A. E. Job, N. Alves, A. A. S. Curvelo, and A. Gandini, *Carbohydrate Polymer*, **53**, 95 (2003).
6. G. Odian. "The Principle of Polymerization", 3th, sile, New York 1991.
7. M. S. El-Aasser, "Emulsion Polymerization", p. 1, ed. by F. Candou and R. H. Ottewill, Kluwer Academic Publishers, New York, 1990.
8. J. L. Gardon, "In Emulsion Polymerization", p. 225, Wiley Interscience, New York, 1982.
9. P. A. Lovell and M. S. El-Aasser, "Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers", p. 3-53, John Wiley and Sons, New York, 1997.
10. Lee, Ki Mun and Cho, Ur Ryong, *Elastomers and Composites*, **44**, 308 (2009).
11. Khairi Nagdi, "Rubber as an Engineering Material: Guideline for Users", p. 190-214, 2001.
12. Nigel A. St John and Graeme A. George, "Cure Kinetics and

- Mechanisms of a Tetraglycidyl-4,4-diaminodiphenyl-methane/using near I.R. spectroscopy”, *Polymer*, **33**, 13 (1992).
13. Nouredine Amdouni, Henry Sautereau, Jean-Francois Gerard and Jean-Pierre Pascault, “Epoxy Networks Based on Dicyandiamide: Effect of the Cure Cycle on Viscoelastic and Mechanical Properties”, *Polymer*, **31**, 1245 (1990).