Elastomers and Composites
Vol. 47, No. 3, pp. 210~215 (September 2012)
doi: http://dx.doi.org/10.7473/EC.2012.47.3.210

충전 시스템과 가교 시스템이 금속염 형성에 의한 EPDM 복합체의 백화에 미치는 영향

정혜승 · 최성신†
세종대학교 화학과
접수일(2012년 4월 20일), 수정일(2012년 6월 7일), 게재확정일(2012년 6월 18일)

Influence of Filler and Cure Systems on Whitening of EPDM Composites by Formation of Metal Salt

Hye-Seung Chung and Sung-Seen Choi†
Department of Chemistry, Sejong University, 98 Gunja-dong, Gwangjin-gu, Seoul 143-747, Korea
(Received April 20, 2012, Revised June 7, 2012, Accepted June 18, 2012)

요 약 : 무기첨가제의 조성이 다른 EPDM 복합체를 준비하여 90 ℃ 공기와 수돗물에서 각각 7일간 노화시켜 백화 현상을 관찰하였다. 공기 중에서 노화시킨 시험편들은 모두 백화가 발생하지 않았으나, 수돗물에서 노화시킨 시험편들 중 스테아린산이 함유된 시험편들은 백화가 심하게 발생하였다. 무기첨가제의 조성에 따른 백화 현상의 차이는 없었다. 백화 물질을 가스 크로마토그래피/질량분석법(GC/MS), 영상 분석(image analysis), 에너지 분산 X-선 분광법(EDX), 감쇠 전반사-후리에 변환 적외선 분광법(ATR-FTIR)을 이용하여 분석하였다. 백화 물질은 스테아린산의 금속염이라는 것을 확인하였다. 스테아린산의 금속염은 수돗물에 존재하는 금속 이온과 시험편 내에 존재하는 스테아린산과의 반응에 의해 형성된다.

ABSTRACT : Whitening phenomena of the EPDM composites with different inorganic filler compositions which were aged at 90 ℃ for 7 days in air and tap water atmospheres, respectively, were investigated. The aged samples in tap water containing stearic acid exhibited severe whitening phenomena, while all the samples aged in air did not show any whitening. Depending on the filler compositions, there was no big difference in the whitening phenomena. The whitening materials were analyzed using gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS), image analysis, energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), and attenuated total reflectance-Fourier transform infrared spectroscopy (ATR-FTIR). The whitening materials were identified to be salts of stearic acid. The salts of stearic acid were formed by reaction of metal cation in tap water and stearic acid in the sample.

Keywords : whitening; EPDM; cure system; metal cation; fatty acid

Ⅰ. 서 론

EPDM (ethylene-propylene-diene rubber)은 ethylene과 propylene에 탄소-탄소 이중 결합(~C=C~)을 갖는 diene이 도입된 것으로, ethylene과 propylene의 함량비는 물론이고 diene의 종류와 함량에 따라 그 특성이 좌우된다. 일반적으로 사용되는 diene은 5-ethylidene-2-norbornene (ENB), dicyclopentadiene (DCPD), 1,4-hexadiene (HD) 등을 들 수 있으며, 이 중 ENB가 가장 광범위하게 적용되고 있다. EPDM은 불포화도가 낮아 산화나 오존에 대한 저항성이 매우 강하고 고온에서도 안정한 절연 특성을 갖고 있으며, 충전제와 가소제를 충분히 첨가할 수 있으므로 사출성이 우수하다. EPDM의 이러한 우수한 특성은 내후성, 내절연성, 내열성이 요구되는 다양한 분야에 적용되고 있다.

고무 복합 재료는 고무, 충전제, 가교제, 노화방지제, 그리고 공정조제 등으로 이루어져 있다. 고무 가황물 혹은 배합물 내에 있는 저분자량 유기물은 표면으로 이동하여 쌓일 수 있다. 일반적으로 이를 백화 현상이라고 부르는데, 고무 부품의 백화 현상은 외관 불량으로 이어져 완제품의 상품 가치를 하락시킬 뿐만 아니라 품질 저하 및 불량의 원인이 되므로 원인 규명이 매우 중요하다. 이러한 백화 현상의 일반적인 원인은 고무 중 과포화된 유기물의 표면으로의 이동 및 적층에 의한 것이지만 다른 원인에 의해서도 발생할 수 있다.[1]

백화 원인을 규명하기 위해 가장 먼저 해야 할 일은 표면 적층물(백화 물질)의 채취 및 분석이다. 하지만 고무 시료를 손상시키지 않고 백화 물질만을 성공적으로 채취하는 것은

† Corresponding Author. E-mail: *sschoi@sejong.ac.kr*

쉽지 않다. 백화 물질의 채집 방법으로는 다듬어진 유리칼로 긁거나 셀룰로우스나 탈지면 혹은 멜라민 발포체를 용매에 적셔 사용하는 방법 등이 있다.[2] 채취한 유기물은 용매에 녹여 가스 크로마토그래프/질량분석기(gas chromatograph/mass spectrometer, GC/MS)로 분석하는 것이 일반적이다.

고무 가황물에서 노화방지제, 왁스, 스테아린산, 오일, 첨가제 등의 이동 특성에 대한 연구,[3-7] 가황물의 고무 조성이 유기물 이동에 미치는 영향에 대한 연구,[8-11] 가황물의 충진제가 유기물 이동에 미치는 영향에 대한 연구,[12-14] 왁스막 등 다른 물질이 유기물의 표면 이동에 미치는 영향에 대한 연구,[15-21] 가교 시스템 혹은 가교 밀도가 유기물의 표면 이동에 미치는 영향에 대한 연구[22-24]가 보고되었다.

내후성이 뛰어나 외장재로도 많이 사용하고 있는 EPDM의 경우, 태양광에는 물론이고 대기 중 수분이나 비 혹은 눈 등에도 직접 노출되는 경우가 많으므로 이러한 외부 환경의 수분이나 유기첨가제가 아닌 무기첨가제의 존재 여부에 따라서도 백화가 발생할 수 있다. 고무 배합 시 일반적으로 사용되는 무기첨가제인 탈크, 클레이, 탄산칼슘은 모두 흰색이다. 본 연구에서는 이들 무기첨가제의 조성과 스테아린산과 아연스테아레이트의 함량이 다른 EPDM 시험편들을 준비하여 90 ℃의 수돗물과 공기에서 7일 동안 노화시켜 백화 발생 여부를 관찰하였다. GC/MS, 영상 분석(image analysis), 에너지 분산 X-선 분광법(energy dispersive X-ray spectroscopy, EDX), 감쇠 전반사-후리에 변환 적외선 분광법(total reflectance-Fourier transform infrared spectroscopy, ATR-FTIR ATR-FTIR)을 이용하여 백화 물질을 분석하여, 백화 발생 원인을 규명하였다.

Ⅱ. 실 험

무기첨가제에 따른 백화 발생 영향을 관찰하기 위해 카본블랙 이외에 탈크, 클레이, 탄산칼슘이 함유된 배합물을 준비하였다. 스테아린산의 영향을 조사하기 위해 가교 시스템을 2가지로 구분하였다. 하나는 가황활성제로 산화 아연과 스테아린산을 사용한 것이고, 다른 한 가지는 아연 스테아레이트를 사용한 것이다. 총 6가지 EPDM 시험편들을 준비하였으며, 상세한 배합 사양은 Table 1에 나타내었다.

대류 오븐을 사용하여 시험편을 90 ℃의 공기와 수돗물에서 7일 동안 노화시킨 후, 백화 발생 여부를 관찰하였다. 공기 노화 시편은 대류 오븐 안에 클립으로 시험편을 고정시킨 뒤 걸어 두었고, 수돗물 노화의 경우 수돗물에 시험편을 담그고 수돗물이 증발하지 않도록 알루미늄 호일로 비커를 감싸 90 ℃ 오븐에 넣어두었으며, 24시간마다 수돗물을 교체하였다.

노화 전후 시험편의 표면 형상을 영상 분석기(image analyzer, EG Tech video microscope IT Plus 4.0)로 확대하여 관찰하였다. 백화 물질의 성분을 분석하기 백화 표면을 긁어내어 따로 채집한 후, THF에 녹여 Nylon 66 syringe filter를 사용하여 먼지 등의 미세 입자와 불용성 물질을 거른 후, GC/MS로 분석하였다. 시험편 표면의 전자현미경 분석과 원소 분석은 field emission scanning electron microscope (FE-SEM, Hitachi 사의 S-4700)을 이용하여 수행하였다. 무기첨가제들과 시험편들의 ATR-FTIR 분석은 PerkinElmer사의 spectrum100으로 650 - 4000 cm^{-1} 범위의 파장에서 실행하였다.

Table 1. Formulation (phr)

Compound No.	1	2	3	4	5	6
KEP960(EPDM)	150.0	150.0	150.0	150.0	150.0	150.0
N550	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
Talc	40.0	40.0	0.0	0.0	0.0	0.0
$CaCO_3$	0.0	0.0	40.0	40.0	0.0	0.0
Clay	0.0	0.0	0.0	0.0	40.0	40.0
ZnO	20.0	0.0	20.0	0.0	20.0	0.0
Stearic acid	4.0	0.0	4.0	0.0	4.0	0.0
Zinc stearate	0.0	4.5	0.0	4.5	0.0	4.5
TBBS	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
Sulfur	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6

Ⅲ. 결과 및 고찰

본 연구에서 수돗물 노화 시킨 시험편은 'W'로, 공기 노화 시킨 시편은 'A'로 표기하였다. 노화 결과, 공기 중에서 노화 시킨 시험편 표면은 모두 백화가 전혀 발생하지 않았으나, 수돗물에서 노화시킨 시험편 1-W, 3-W, 그리고 5-W는 백화가 심하게 발생하였다. 수돗물에서 노화시킨 시험편의 표면을 영상 분석기로 300배 확대하여 분석한 사진을 Figure 1에 실었다. 백화가 발생한 시험편 1-W, 3-W, 그리고 5-W 표면에는 흰색의 특이한 결정들이 적층되어 있는 것이 관찰 되었고, 수돗물에서 노화시켰지만 백화가 발생하지 않은 시험편 2-W, 4-W, 그리고 6-W 시험편의 표면은 노화 전의 시험편의 표면과 뚜렷한 차이가 관찰되지 않았다. 백화가 발생한 것과 그렇지 않은 시험편의 배합 사양의 차이점은 아연 스테아레이트의 배합 여부였다. 백화가 발생한 시험편에는 산화아연과 스테아린산이 함께 배합되었고, 백화가 발생하지 않은 시험편에는 산화아연과 스테아린산 대신 아연스테아레이트가 배합되었다. 흰색을 띠는 무기 충진제인 탄산칼슘, 클레이, 탈크의 영향을 조사하였으나, 충진제에 따른 백화 현상의 차이는 발견하지 못하였다.

백화 표면에 적층된 물질을 채취하여 THF에 녹인 후, 그 성분을 GC/MS로 분석하였으나, 오일 피크 이외에 다른 물질은 검출되지 않았다. 특히, 백화 물질은 유기 용매에 거의 녹지 않았다. 백화가 발생한 시험편의 표면을 EDX를 이용하여 원소 분석하여 표면에 존재하는 원소들을 확인하였으며, 그 결

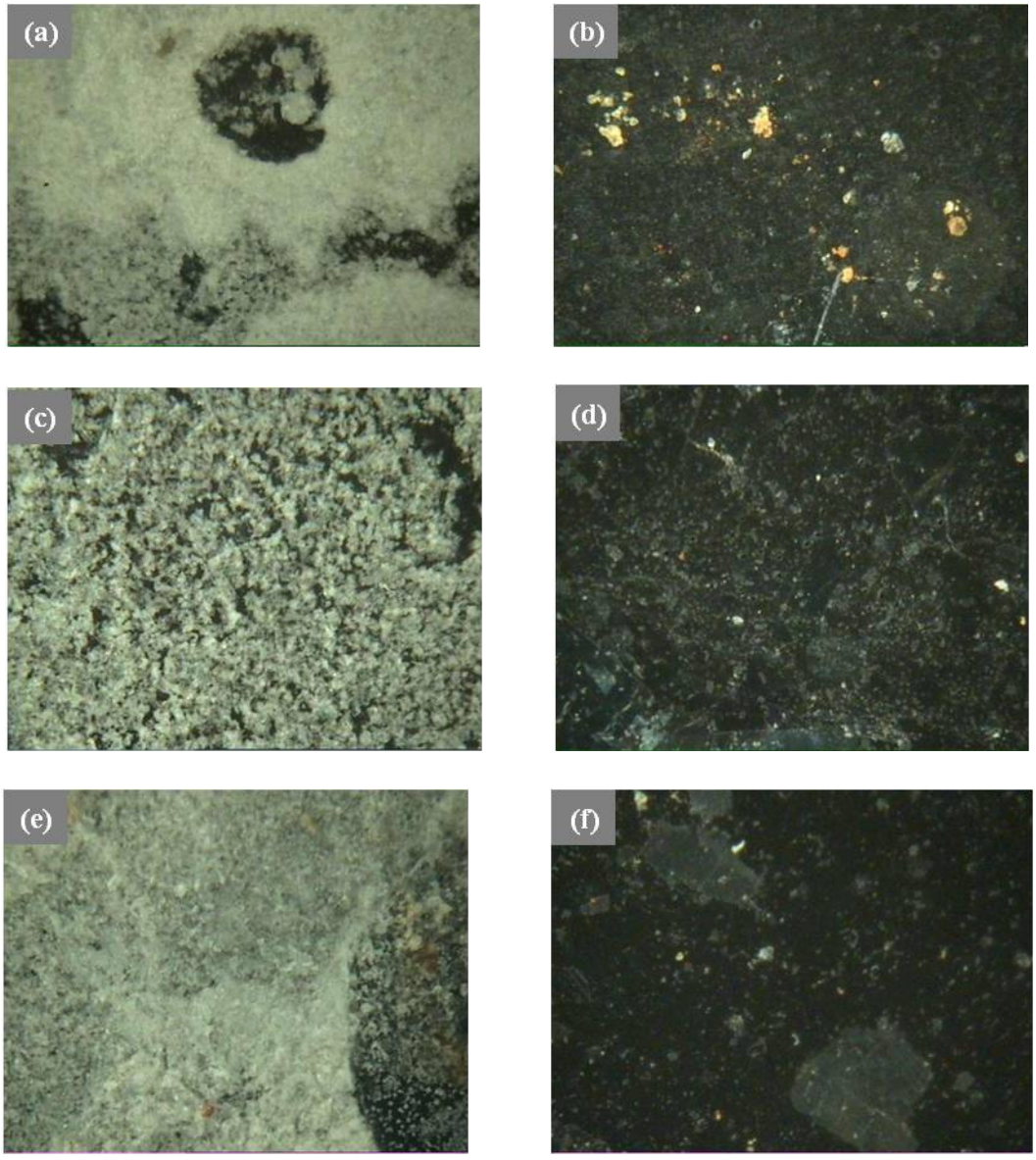

Figure 1. Magnified images (×300) of the tap water aged sample surfaces of the samples 1-W (a), 2-W (b), 3-W (c), 4-W (d), 5-W (e), and 6-W (f).

Table 2. EDX analysis results of the tap water aged samples (wt%)

Compound No.	O	Mg	Al	Si	S	Ca	Zn
1	50.13	-	-	-	-	24.99	24.88
2	46.09	9.72	3.96	21.47	3.11	0.85	11.99
3	47.76	1.68	-	1.72	2.07	27.12	19.66
4	48.23	12.88	5.11	16.32	1.32	7.25	8.90
5	52.77	-	-	-	1.33	36.32	4.92
6	41.14	5.08	16.83	25.47	1.07	5.71	4.70

과를 Table 2에 나타내었다. 마그네슘, 규소, 아연 등 여러 가지 원소들이 검출되었는데, 백화가 발생하지 않은 시험편 2-W, 4-W, 6-W 의 경우에는 대부분 고무 배합 시 첨가된 무기 첨가제 자체에 포함된 원소들이 검출되었고 백화가 발생한 시험편 1-W, 3-W, 5-W 의 표면에서는 배합된 무기 첨가제들과 관련된 원소들이 검출되지 않았다. 이는 백화 물질이 배합된 무기 첨가제와는 다른 새로운 물질이라는 것을 의미하며, 무기 첨가제에 의한 백화는 발생하지 않는다는 하나의 증거라 할 수 있다. 하지만 GC/MS와 EDX로는 백화 물질이 무엇인지 정확히 규명할 수 없었다.

백화가 발생한 시험편 1의 노화 전의 표면, 공기 중 노화

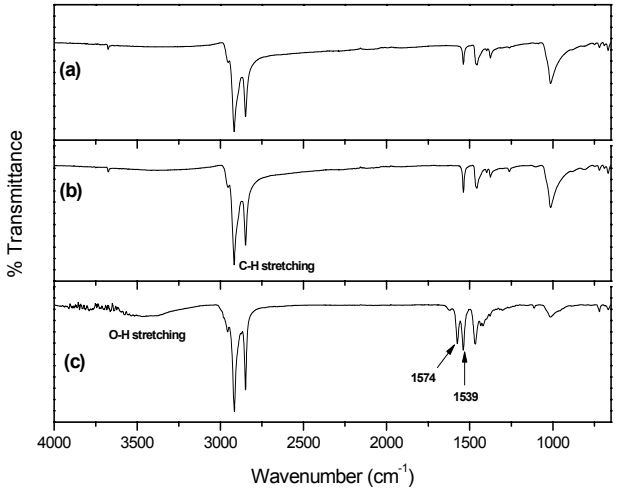

Figure 2. ATR-FTIR spectra of the sample 1 before aging (a), air aged 1-A (b), and tap water aged 1-W (c).

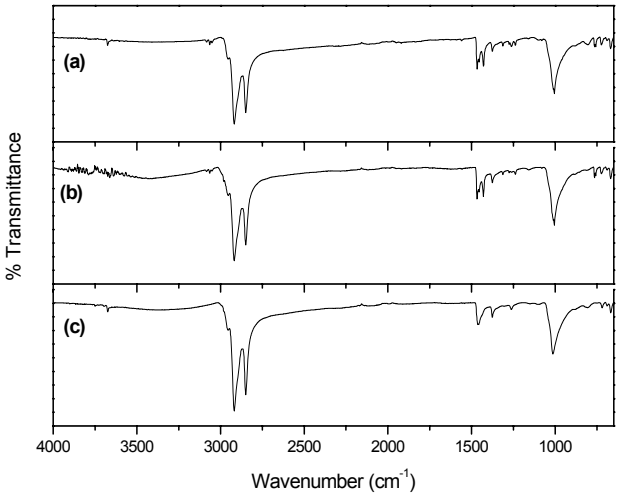

Figure 3. ATR-FTIR spectra of the sample 2 before aging (a), air aged 2-A (b), and tap water aged 2-W (c).

후 표면, 수돗물 노화 후의 표면을 ATR-FTIR로 분석하여 비교하였다 (Figure 2). 노화 전과 공기 중 노화 후의 결과는 뚜렷한 차이를 보이지 않았으나, 수돗물에서 노화시킨 시험편 표면의 ATR-FTIR 결과(Figure 2(c))에서는 1574 cm^{-1}와 1539 cm^{-1} 영역에서 특징적인 피크가 관찰되었다. 하지만 산화아연과 스테아린산 대신 아연스테아레이트를 사용한 시험편 2의 노화 전후의 ATR-FTIR 스펙트럼에서는 뚜렷한 차이가 보이지 않았을 뿐만 아니라, 위의 특징적인 영역의 피크가 전혀 관찰되지 않았다(Figure 3). 다른 시험편들도 마찬가지로, 산화아연과 스테아린산이 배합된 시험편을 수돗물에서 노화시킨 경우에만 이러한 특징적인 피크가 관찰되었고, 이는 백화가 발생한 시험편에서만 관찰되었다. Figure 4는 수돗물에서 노화시켜

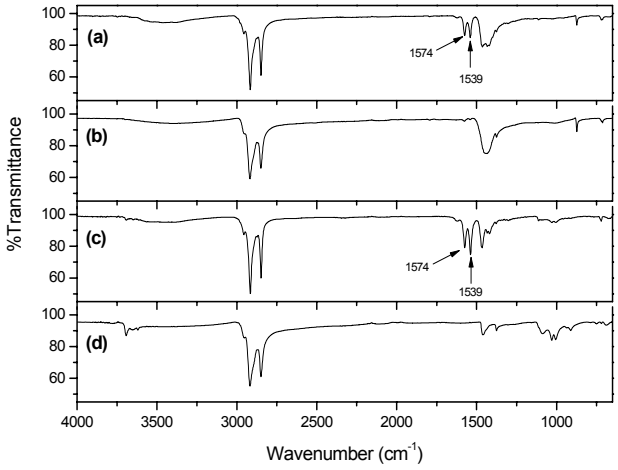

Figure 4. ATR-FTIR spectra of the tap water aged samples 3-W (a), 4-W (b), 5-W (c). and 6-W (d).

백화가 발생한 시험편들에 대한 ATR-FTIR 스펙트럼 들이다. 그러므로 이 영역의 피크가 백화 물질에 대한 것이라 할 수 있다.

백화의 일반적인 원인은 내부 물질이 이동하여 표면에 적층되는 것인데, 이와 같은 이유라면 시험편 내에 잔류하는 물질과 백화 물질과는 관련성이 있을 것으로 예상하였다. 백화 물질이 유기용매에 거의 녹지 않았으므로, 백화 물질은 배합시 첨가된 탈크, 탄산칼슘, 클레이와 같은 무기 첨가제와 관련이 있을 가능성을 조사하였다. 이러한 무기 첨가제들과 스테아린산을 ATR-FTIR로 분석하여 비교하였지만, 백화 물질에서 나타나는 특징적인 피크와 일치하는 것은 없었다 (Figure 5). 무기 첨가제들과 스테아린산 이외에 가능성 있는 내부 물질은 아연스테아레이트이다. Figure 6은 아연스테아레이트의 ATR-FTIR 스펙트럼으로 역시 백화 물질에서 나타나는 특징적인 피크와 일치하는 것은 없었다. 그러므로 백화 물질은 내부 물질의 표면으로의 이동이 아닌 새로운 물질의 형성이라 할 수 있다.

Figure 7은 칼슘스테아레이트의 ATR-FTIR 스펙트럼으로 백화물질의 특징적인 피크들을 잘 보여주고 있다. 따라서, 백화 물질은 칼슘스테아레이트이다. 칼슘스테아레이트의 생성은 공기 중에서 노화시킨 시험편에서는 백화가 발생하지 않았으나 수돗물에서 노화시킨 시험편에서는 백화가 발생한 결과에 대해 설명할 수 있다. 수돗물에는 칼슘 이온이 미량이기는 하나 존재하고, 이 칼슘 이온이 배합 시 첨가된 스테아린산과 반응하여 시험편 표면에 금속염인 칼슘스테아레이트를 형성하여 백화를 발생시킨 것으로 얘기할 수 있다. 이러한 이유로 인해 스테아린산 대신 아연스테아레이트를 사용한 시험편들에서는 칼슘 이온과 스테아린산이 반응하지 않았기 때문에 백화가 발생하지 않은 것이다.

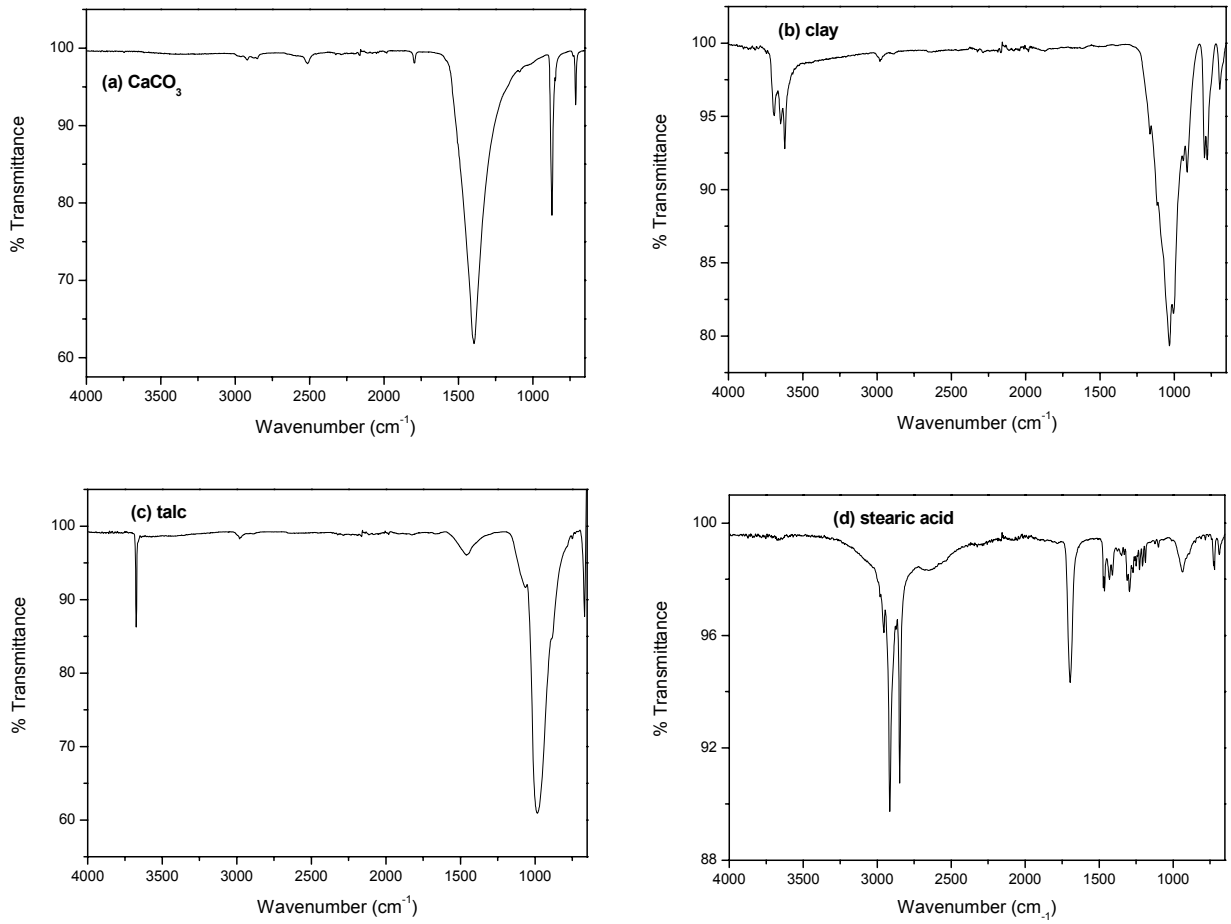

Figure 5. ATR-FTIR spectra of $CaCO_3$ (a), clay (b), talc (c), and stearic acid (d).

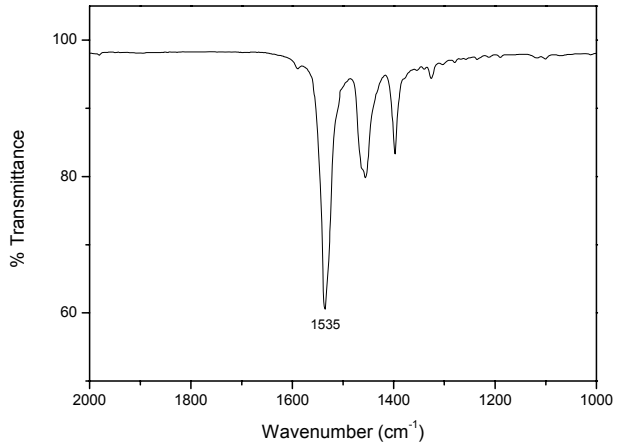

Figure 6. ATR-FTIR spectrum of zinc stearate.

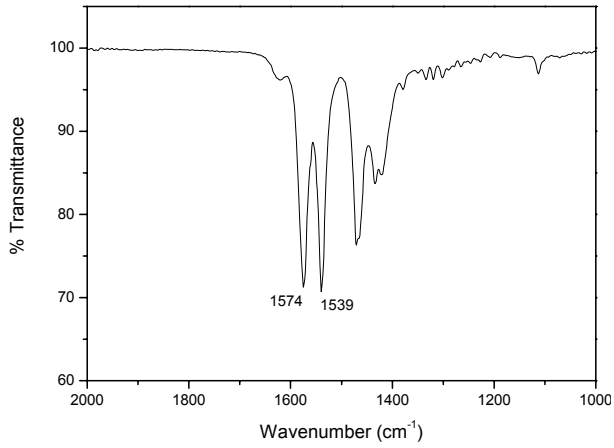

Figure 7. ATR-FTIR spectrum of calcium stearate.

칼슘스테아레이트의 용해도곱(solubility product)[25]은 3.61×10^{-15}으로 물에 녹지 않는다고 할 수 있고, 유기 용매에도 녹지 않는 물질이므로 GC/MS에서 검출되지 않은 결과와도 일치한다. 따라서, EPDM소재 표면의 백화 발생의 주된 원인 중 하나는 외부 수분 중의 칼슘 이온과 스테아린산이 시험편 표면에서 반응하여 스테아린산 금속염이 형성되는 것이다.

Ⅳ. 결 론

탈크, 클레이, 탄산칼슘의 함량과 스테아린산과 아연스테아레이트의 배합 여부가 다른 EPDM 시험편들을 90 ℃ 의 공기와 수돗물에서 7일간 노화시켜 백화 발생 여부를 관찰하였다. 공기 중 노화 시험편과 아연스테아레이트가 배합된 수돗물 노화 시험편에서는 백화가 발생하지 않았고, 스테아린산이 배합된 수돗물 노화 시험편에서 백화가 심하게 발생하였다. 백화 물질 분석 결과, 칼슘스테아레이트가 백화 물질임을 확인하였다. 백화 원인 물질은 시험편 내에 잔류하는 유기물의 표면 적층이 아니라는 것과 무기 첨가제인 탈크, 탄산칼슘, 클레이와 관련이 없음을 또한 확인하였다. 칼슘스테아레이트의 형성은 외부에 존재하는 칼슘 이온과 시험편 표면의 스테아린산이 반응하여 이루어진다. 백화를 일으키는 첨가제의 양과 종류를 조절하면 백화 현상은 어느 정도 제어될 수 있을 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

1. S.-S. Choi and H.-S. Chung, "Appearance contamination of EPDM article", *Elast. Compos*., **45**, 100 (2010)
2. S.-S. Choi and S.-H. Ha, "Collection and identification of organic materials accumulated on a rubber composite", *J. Appl. Polym. Sci*., **104**, 1260 (2007).
3. S. H. Nah and A. G. Thomas, "Migration and blooming of waxes to the surface of rubber vulcanizates", *Rubber Chem. Technol*., **54**, 255 (1981).
4. A. L. Volynskii, T. Y. Grokhovskaya, A. Sanchez, G. M. Lukovkin, and N. F. Bakeyev, "Mechanism of the migration of a low molecular weight component in the system natural rubber vulcanizate-low molecular weight hydrocarbon", *Polym. Sci. U.S.S.R*., **30**, 2220 (1988).
5. D. Bielinski, P. Glab, L. Slusarski, G. Boiteux, and J.-P. Chapel, "Surface migration of carboxylic acid in styrene-butadiene rubber and its tribological consequences", *J. Polym. Sci*., **86**, 3368 (2002).
6. M. Hakkarainen, A.-C. Albertsson, and S. Karlsson, "Migration and emission of plasticizer and its degradation products during thermal aging of nitrile rubber", *Int. J. Polym. Anal. Charact*., **8**, 279 (2003).
7. F. Ignatz-Hoover, B. H. To, R. N. Datta, A. G. De Hoog, N. M. Huntink, and A. G. Talma, "Chemical additive migration in rubber", *Rubber Chem. Technol*., **76**, 747 (2003).
8. S.-S. Choi, "Migration of antidegradants to the surface in NR and SBR vulcanizates", *J. Appl. Polym. Sci*., **65**, 117 (1997).
9. S.-S. Choi, "Migration behaviors of antiozonants in binary rubber-based vulcanizates of NR, SBR, and BR", *J. Appl. Polym. Sci*., **74**, 3130 (1999).
10. S.-S. Choi, "Migration behaviors of antiozonants in triblend ulcanizates of NR, SBR, and BR", *Elastomer*, **35**, 38 (2000).
11. S.-S. Choi, "Influence of rubber composition on migration behaviors of antiozonants in carbon black-filled rubber vulcanizates composed of NR, SBR, and BR", *J. Appl. Polym. Sci*., **81**, 237 (2001).
12. S.-S. Choi, "Migration of antidegradants to the surface in NR vulcanizates: Influence of content of carbon black", *Bull. Kor. Chem. Soc*., **19**, 170 (1998).
13. S.-S. Choi, "Influence of silica content on migration of antidegradants to the surface in NR vulcanizates", *J. Appl. Polym. Sci*., **68**, 1821 (1998).
14. S.-S. Choi, "Migration of antidegradants to the surface in NR vulcanizates containing both silica and carbon black", *Kor. Polym. J*., **6**, 256 (1998).
15. S.-S. Choi, "Influence of wax on migration of antiozonants in NR vulcanizates", *Bull. Kor. Chem. Soc*., **19**, 1121 (1998).
16. S.-S. Choi, "Migration behaviors of antiozonants to the surface in NR vulcanizates depending on season: The effect of wax", *J. Appl. Polym. Sci*., **71**, 1987 (1999).
17. S.-S. Choi, "Migration behaviors of wax to the surface in rubber vulcanizates", *J. Appl. Polym. Sci*., **73**, 2587 (1999).
18. S.-S. Choi, "Wax barrier effect on migration behaviors of antiozonants in NR vulcanizates", *Elastomer*, **34**, 147 (1999).
19. M. Giurginca and G. Ivan, "Antigradants migration from the rubber compositions in the presence of protective waxes", *Mater. Plast*., **33**, 806 (1996).
20. M. Sugiura, M. Horii, H. Hayashi, and M. Sasayama, "Application of sepiolite to prevent bleeding and blooming for EPDM rubber composition", *Appl. Clay Sci*., **11**, 89 (1996).
21. P. K. Freqkley and M. J. Bhala, "The effect of a coating materials on antiozonant blooming in natural rubber compounds", *Kautsch. Gummi Kunst*., **53**, 224 (2000).
22. O. A. Serenko, T. E. Grokhovskaya, A. L. Volynskii, and N. F. Bakeev, "The effect of vulcanizing agent on migration of low-molecular-mass component out of the system vulcanized rubber-low-molecular-mass hydrocarbon", *Polym. Sci*., **38**, 806 (1996).
23. O. A. Serenko, T. E. Grokhovskaya, A. L. Volynskii, and N. F. Bakeev, "The effect of fluctuation network in crosslinked rubber on the migration of low-molecular-mass component from the system comprising a rubber vulcanizates and a low-molecular-mass hydrocarbon", *Polym. Sci*., **38**, 899 (1996).
24. S.-S. Choi, "Influence of crosslink density on migration of antiozonants in NR vulcanizates", *Kor. Polym. J*., **7**, 317 (1999).
25. W. D. Langley, M. G. Rosenbaum, and M. M. Rosenbaum, "The solubility of calcium stearate in solutions containing bile and in water", *J. Biol. Chem*., **99**, 271 (1932).