



## 디클로로아세트산/톨루엔 공용매와 추출 온도를 이용한 무수말레산-그래프트 EPDM/산화 아연 복합체의 가교 특성 분석

권혁민 · 최성신<sup>†</sup>

세종대학교

접수일(2013년 10월 23일), 수정일(2013년 11월 14일), 게재확정일(2013년 11월 21일)

### Characterization of Crosslinks of Maleic Anhydride-Grafted EPDM/Zinc Oxide Composite Using Dichloroacetic Acid/Toluene Cosolvent and Extraction Temperature

Hyuk-Min Kwon and Sung-Seen Choi<sup>†</sup>

Department of Chemistry, Sejong University, 98 Gunja-dong, Gwangjin-gu, Seoul 143-747, Korea

(Received October 23, 2013, Revised November 14, 2013, Accepted November 21, 2013)

**요약** : 무수말레산-그래프트 EPDM (MAH-g-EPDM)/산화아연 복합체를 디클로로아세트산(DCA)/톨루엔 공용매로 처리하고 추출 온도에 따른 무게 감소와 가교밀도 측정을 이용하여 가교 특성을 조사하였다. 감쇠전반-후리에변환 적외선분광법(ATR-FTIR)을 이용하여 화학적 변화를 분석하였다. 상온 추출보다 고온(90 °C) 추출에 의한 무게 감소가 월등히 높았으며, DCA/톨루엔 공용매 추출에 의한 무게 감소는 톨루엔 추출에 의한 무게 감소보다 5배 이상 높았다. 용매 추출 후 가교밀도를 측정하였으며, 1차 가교밀도보다 2차 가교밀도가 높았다. 1차 가교밀도는 추출 온도가 높은 경우 더 낮았고 DCA/톨루엔 공용매로 추출한 것이 톨루엔으로 추출한 것보다 훨씬 낮았다. 2차 가교밀도는 DCA/톨루엔 공용매로 추출한 것이 톨루엔으로 추출한 것보다 높았다. 고온에서 DCA/톨루엔 공용매로 추출하면 강한 가교 그물망만 남는 반면, 상온에서 톨루엔으로 추출하면 미가교 고분자 사슬이 추출되는 등 추출 용매와 온도에 따라 추출되는 성분이 달랐다. 따라서 추출 용매와 온도에 따른 추출 성분의 비교와 연속 가교밀도 측정에 의해 MAH-g-EPDM/산화아연 복합체의 가교 특성을 분석할 수 있다.

**ABSTRACT** : Crosslink characteristics of maleic anhydride-grafted EPDM (MAH-g-EPDM)/zinc oxide composite were investigated by weight losses after dichloroacetic acid (DCA)/toluene cosolvent extraction at different temperatures and by measurement of crosslink densities. The chemical changes were analyzed using attenuated total reflectance-Fourier transform infrared spectroscopy (ATR-FTIR). The weight losses by extraction at high temperature (90 °C) were remarkably greater than those at room temperature and those by DCA/toluene cosolvent extraction were greater than those by toluene one by more than 5 times. The crosslink densities were measured after the solvent extraction, and the second crosslink densities were higher than the first ones. The first crosslink density was lower when the extraction temperature was high, and it was much lower for the toluene extraction than for the DCA/toluene cosolvent extraction. The second crosslink density of the sample extracted with DCA/toluene cosolvent was greater than that extracted with toluene. The extracted components were depending on the extraction solvents and temperatures, for example; only strong crosslinked networks were remained when extracting with DCA/toluene cosolvent at high temperature, while only uncrosslinked polymer chains were extracted when extracting with toluene at room temperature. Therefore, crosslink characteristics of the MAH-g-EPDM/zinc oxide composite can be analyzed by comparison of the extracted components according to the extraction solvents and temperatures and by measurement of successive crosslink densities.

**Keywords** : MAH-g-EPDM/ZnO composite, characterization, crosslink density, dichloroacetic acid, extraction temperature

#### I. 서론

Ethylene-propylene-diene monomer rubber (EPDM)은 불포화도가 낮아 산소나 오존, 열, 자외선 등에 대한 저항성이 매우

강하고 고온에서도 안정한 정련 특성과 사출성이 우수해, 내후성과 내열연성, 내연성이 요구되는 다양한 분야에 적용되고 있다.<sup>1,4</sup> 무수말레산(maleic anhydride, MAH)으로 그래프트된 EPDM (MAH-g-EPDM)은 열가소성 엘라스토머(thermoplastic elastomer, TPE)의 일종으로 탄성과 열가소성이 조합된 고분자

<sup>†</sup> Corresponding Author. E-mail: sschoi@sejong.ac.kr

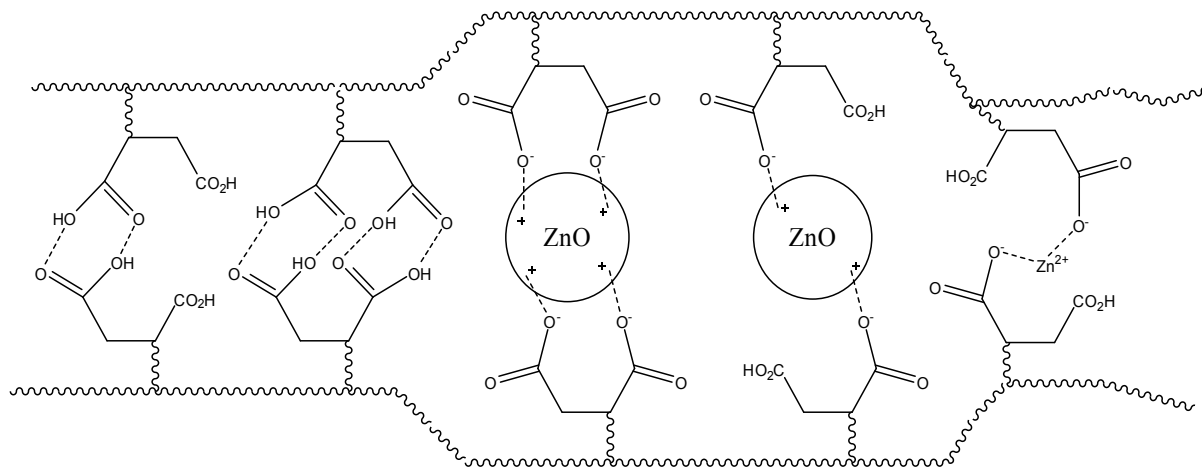


Figure 1. Possible types of crosslinks in MAH-g-EPDM/ZnO composite.

로서, 상온에서는 고무의 탄성을 가지며 고온에서는 소성 변형이 가능하여 성형할 수 있는 재료이다.<sup>5-9</sup> MAH-g-EPDM은 카르복실기(-CO<sub>2</sub>H) 간의 수소결합 등에 의해 가교점을 형성하며 극성/비극성 수지 혼합에 상용성을 증가시키고 충전제와의 결합력을 증가시키는 역할을 한다.<sup>10,11</sup> 또한 카르복실기는 산화금속(zinc oxide, copper oxide 등)이나 금속 이온 등과 이오노머(ionomer)를 형성할 수 있는데, 이 이오노머에 의해 고분자 사슬 간의 가교 형성이 이루어진다.<sup>12-15</sup>

일반적으로 고무의 화학적 특성과 물리적 성질은 가교형태와 가교밀도에 크게 의존한다. 가교밀도는 용매를 이용한 팽윤법<sup>16</sup>과 핵자기 공명 분광법(nuclear magnetic resonance spectroscopy, NMR)을 이용하여 측정할 수 있고,<sup>17-19</sup> 특히 팽윤법은 TPE 소재에도 적용 가능한 가교밀도 측정 방법이다.<sup>20</sup> 디클로로아세트산(dichloroacetic acid, DCA)은 이오노머의 이온결합을 끊는 역할을 한다고 알려져 있다.<sup>21</sup>

MAH-g-EPDM에 산화아연을 혼합한 MAH-g-EPDM/산화아연 복합체에서 형성될 수 있는 가교 형태는 카르복실기 간의 수소 결합, 아연 이온(Zn<sup>2+</sup>)에 의한 이오노머 형성, 그리고 산화아연 입자 표면과 카르복실기 간의 이오노머 등을 들 수 있다 (Figure 1). 본 연구에서는 DCA와 톨루엔의 공용매를 이용하여 MAH-g-EPDM/산화아연 복합체의 가교 특성을 조사하였다. DCA/톨루엔 공용매의 결과를 톨루엔만을 사용한 결과와 비교하였으며, 상온과 고온(90°C)에서의 실험 결과도 비교하였다. 용매에 의해 추출되는 성분은 가교점 형성이 거의 없거나 느슨한 것으로 판단할 수 있다. DCA/톨루엔 공용매에 의해 추출되는 성분에는 해체된 이오노머 성분 일부가 포함될 것이며, 고온 추출에서도 남아있는 성분은 비교적 가교점 형성이 발달된 것으로 볼 수 있다. 용매 추출에 의한 무게 감소 측정과 더불어 남아있는 성분에 대해 가교밀도를 측정하여 비교하였으며, 팽윤과 건조를 반복하여 1차, 2차, 3차 가교밀도를 측정하여 비교하였다. DCA 처리에 의한 시험편의 화학

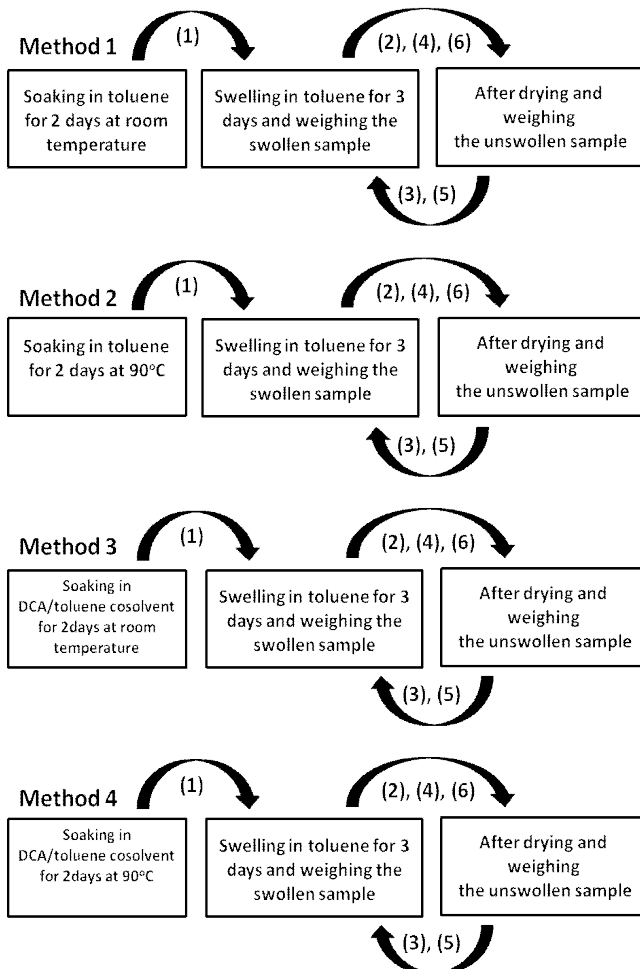
적 변화는 감쇠전반사-후리에 변환 적외선분광법(attenuated total reflectance-Fourier transform infrared spectroscopy, ATR-FTIR)를 이용하여 분석하였다.

## II. 실험

MAH-g-EPDM은 Chemtura 사의 Royaltuf 498 (ethylene 72.5 wt%, propylene 25.5 wt%, diene 1.0 wt%, maleic anhydride 1.0 wt%)을 사용하였다. 시험편은 원재료 MAH-g-EPDM에 노화방지제(0.3 phr, Songnox 1076, octadecyl 3-(3,5-di-*t*-butyl-4-hydroxy phenyl)-propionate, 송원산업)와 산화아연(1.0 phr, 평균 입자 크기 약 87 nm, 유진티피에스)을 배합하여 제조하였다. Haake Rheocorder를 사용하여 배합하였으며, 회전 속도는 50 rpm, 온도는 180°C, 배합시간은 15분이었다. 시험편은 압축 모드(10 MPa, 2 mm thickness)로 200 °C에서 10 분간 처리하여 제조하였다.

DCA는 Alfa Aeser 사의 것을, 톨루엔과 헥산 그리고 테트라하이드로푸란(THF)은 대정화금(주)의 것을 사용하였다. 가교밀도 측정을 위한 팽윤용매로는 톨루엔을 사용하였다. DCA/톨루엔 공용매는 DCA와 톨루엔을 부피비 1 : 9로 혼합하여 사용하였다. 시험편을 1 cm × 1 cm 정도의 크기로 잘라 사용하였으며, 시험 전 시험편 내에 잔류하는 유기물을 제거하기 위하여 THF와 헥산으로 각각 3 일간과 2 일간 추출한 후 2 일간 상온에서 건조시켰다.

추출과 팽윤 실험은 Figure 2에 제시한 것과 같이 4가지 방법으로 진행하였다. 4가지 방법 모두 시험편에 남아있는 유기물을 THF와 헥산으로 제거한 후 실시하였다. 방법 1(Method 1)과 방법 2(Method 2)는 추출 용매로 톨루엔을 사용한 것으로, 방법 1은 상온에서 방법 2는 90°C 오븐에서 실행하였다. 방법 3(Method 1)과 방법 4(Method 2)는 추출 용매로 DCA/톨루엔 공용매를 사용한 것으로, 방법 3은 상온에서 방법 4는



**Figure 2.** Extraction and swelling test procedures. Method 1: toluene at room temperature, Method 2: toluene at 90°C, Method 3: DCA/toluene cosolvent at room temperature, Method 4: DCA/toluene cosolvent at 90°C.

90°C 오븐에서 실행하였다. 최초 2 일간은 상온이나 90°C에서 톨루엔이나 DCA/톨루엔 공용매에 침지시켜 각 조건에서 추출되는 성분을 제거하였다. 최초 2 일간 추출 용매에 침지시킨 후 바로 상온에서 팽윤 용매에 넣어 3 일간 팽윤시킨 후 팽윤 시험편의 무게를 측정하였고, 이를 상온에서 건조시킨 후 건조 시험편의 무게를 측정하였다. 이후 팽윤과 건조 과정을 2회 더 반복하여 1차, 2차, 3차 가교밀도를 측정하였다. 가교밀도( $X_c$ )는 Flory-Rehner 방정식(1)에 의해 계산하였다.

$$X_c = -[\ln(1-v_2) + v_2 + \chi v_2^2] / [V_1(v_2^{1/3} - v_2/2)] \quad (1)$$

위에서  $v_2$ 는 가교된 고무의 부피 분율,  $\chi$ 는 고무와 용매 사이의 상호작용 파라미터,  $V_1$ 은 팽윤용매인 톨루엔의 몰랄 부피(106.3 cm<sup>3</sup>/mol)를 나타낸다.  $v_2$ 는 식 (2)에 의해 구한다.

$$v_2 = (m_2/\rho_2) / [(m_2/\rho_2) + (m_1/\rho_1)] \quad (2)$$

여기서  $m_1$ 은 팽윤 후 건조된 무게,  $m_2$ 는 팽윤 후 무게,  $\rho_1$ 은 팽윤용매의 밀도,  $\rho_2$ 는 고무의 밀도를 나타낸다. 팽윤용매인 톨루엔과 MAH-g-EPDM의 상호작용 파라미터는 EPDM에 대한 것( $\chi = 0.429 + 0.218v_2$ )을 사용하여 계산하였다.<sup>22</sup> 톨루엔( $\rho_1$ )과 EPDM( $\rho_2$ )의 밀도는 각각 0.86와 0.87 g/cm<sup>3</sup>이다.

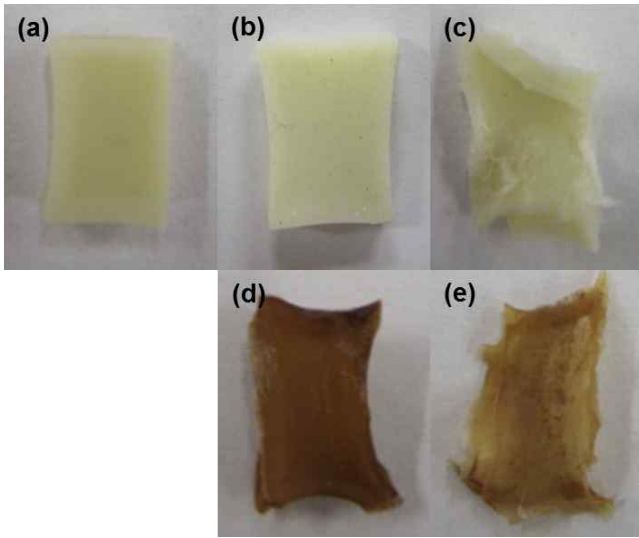
ATR-FTIR 분석은 PerkinElmer사의 spectrum100을 사용하여 650 - 4000 cm<sup>-1</sup> 범위의 파장에서 실행하였다. 영상 분석법은 EG Tech Video microscope IT Plus 4.0을 이용하여 실행하였다.

### III. 결과 및 고찰

시험편 처리 방법에 따른 무게 감소를 Table 1에 정리하였다. THF와 헥산으로 잔류 유기물을 추출하고 건조한 시험편과 3차 가교밀도 측정에 사용한 최종 건조 시험편의 무게를 비교한 것이다. 상온과 고온(90°C)에서 톨루엔 추출에 의한 무게 감소는 각각 0.9% ( $\Delta W_{TR}$ )와 10.9% ( $\Delta W_{TH}$ )였으며, DCA/톨루엔 공용매 추출에 의한 무게 감소는 각각 7.6% ( $\Delta W_{DR}$ )와 59.6% ( $\Delta W_{DH}$ )였다. 상온에서 톨루엔(방법 1)에 의해 추출될 수 있는 것은 MAH가 그래프트되지 않은 고분자 사슬이거나 MAH가 그래프트되었어도 단지 몇 개의 고분자 사슬끼리만 가교점을 형성한 그물 구조가 거의 발달하지 않은 경우에 해당할 것이다. 고온에서 톨루엔(방법 2)에 의해 추출될 수 있는 것은 상온에서 톨루엔에 의해 추출되는 성분에 더하여 거대 그물 구조를 형성하지 못한 고분자 사슬이 포함될 것이다. 따라서 가교점을 거의 형성하지 못한 성분이 약 1%이고 수십 개 미만의 고분자 사슬이 참여한 그물 구조 성분이 약 10% 정도인 것이라 할 수 있다. 상온에서 DCA/톨루엔 공용매(방법 3)에 의해 추출된 성분에는  $\Delta W_{TR}$  이외에 약한 이온노머 성분일 것으로 추측한다. 그리고 이온노머 형성에 참여하지 않은 산화아연은 DCA에 용해될 것이다. 산화아연과 DCA를 혼합하여 DCA가 산화아연을 녹이는 것을 확인하였다. 따라서 약한 이온노머 성분은  $\Delta W_{DR} - \Delta W_{TR} = 7.6 - 0.9 = 6.7\%$  정도라 할 수 있다. 고온에서 DCA/톨루엔 공용매(방법 4)에 의해 추출되지 않은 성분은 가교점 형성이 매우 발달하여 이웃한 고분자 사슬 간의 가교점이 잘 형성된 강한 그물망일 것이다. 따라서 고온 톨루엔이나 상온 DCA/톨루엔 공용매에 의해 추출되지 않으면서 고온 DCA/톨루엔 공용매에 의해 추출되는 성분에는 약한 이온 결합의 해리에 의해 거대 그물

**Table 1.** Weight losses ( $\Delta W$ ) of the MAH-g-EPDM/ZnO composite by solvent extraction according to the sample treatment methods (wt%).

Method	1	2	3	4
$\Delta W$	0.87	10.9	7.58	59.6

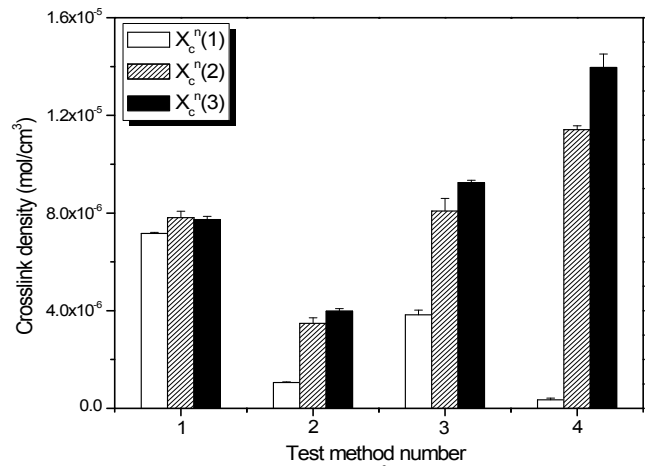


**Figure 3.** Photographs of the final dried MAH-g-EPDM/ZnO composites according to the test methods. (a) Before treatment, (b) Method 1, (c) Method 2, (d) Method 3, and (e) Method 4.

망에서 떨어져 나온 증소형 그물망이 포함될 것이다. 따라서 2가지 온도도와 2가지 추출 용매를 사용하면 MAH-g-EPDM/산화아연 복합체의 가교 결합 형태를 고차원 강한 그물망과 이온 결합이 해리된 증소형 그물망 ( $\Delta W_{DH} - \Delta W_{DR} - \Delta W_{TH} + \Delta W_{TR}$ ), 약한 이온노머 성분( $\Delta W_{DR} - \Delta W_{TR}$ ), 수십 개 미만의 고분자 사슬이 참여한 그물 구조( $\Delta W_{TH} - \Delta W_{TR}$ ), 그리고 가교점을 거의 형성하지 못한 성분( $\Delta W_{TR}$ ) 등으로 구별할 수 있다.

Figure 3은 시험편 처리 방법에 따른 최종 시험편의 형상이다. 상온 톨루엔(방법 1) 처리 후에는 초기 시험편과 형상 차이가 없다. 이는 무게 감소가 1% 미만으로 매우 적기 때문이다. 고온 톨루엔(방법 2) 처리 후에는 시험편 형상이 일그러졌고 두께가 줄어든 것을 볼 수 있다. 상온 DCA/톨루엔 공용매(방법 3) 처리 후에도 시험편 형상이 일그러졌고 두께가 줄어든 것을 볼 수 있었으나, 일그러진 정도는 방법 2에 비해 심하지 않았다. 고온 DCA/톨루엔 공용매(방법 4) 처리 후에는 시험편이 매우 심하게 변형되었고 두께도 매우 얇아졌다. 추출에 의한 무게 감소가 클수록 시험편 형상의 일그러진 정도가 심하다는 것을 알 수 있다.

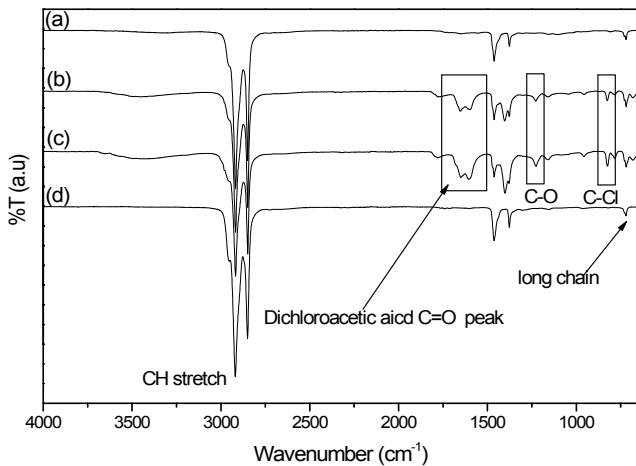
가교밀도는 팽윤과 건조 과정을 반복하여 1차, 2차, 3차 가교밀도를 측정하였다. 시험편이 팽윤 용매에 의해 부풀면 가교점을 형성하지 못한 카르복실기는 자유로운 상태로 흩어져 있다가 팽윤 용매가 증발하면서 분자 간 상호작용에 의해 다른 카르복실기와 수소결합하거나 아연 이온이나 산화아연 입자와 이온 결합을 형성할 것이다. 1차 가교밀도는 추출 조건이 다른 상황에서 각종 성분이 추출된 후 안정화 전 상태의 가교밀도이고, 2차와 3차 가교밀도는 가교점을 형성하지 못한 작용기 간의 가교점이 형성된 후의 가교밀도이다. 가교밀도 측



**Figure 4.** Crosslink density ( $X_c$ , mol/cm<sup>3</sup>) of the MAH-g-EPDM/ZnO composites measured by the methods 1, 2, 3 and 4. The  $X_c^n(1)$ ,  $X_c^n(2)$ , and  $X_c^n(3)$  indicate the first, second, and third crosslink densities, respectively. The superscript “n” on  $X_c^n(1)$ ,  $X_c^n(2)$ , and  $X_c^n(3)$  implies the test method number.

정 결과는 Figure 4에 요약하였다. Figure 4에서  $X_c^n(1)$ ,  $X_c^n(2)$ , 그리고  $X_c^n(3)$ 는 각각 1차, 2차, 3차 가교밀도를 뜻하고, 위첨자 “n”은 시험 방법 번호를 뜻한다. 추출 방법과 상관없이 2차 가교밀도는 1차 가교밀도보다 높다. 방법 1을 제외하고 3차 가교밀도는 2차 가교밀도보다 높다. 방법 1의 2차 가교밀도와 3차 가교밀도는 오차 범위 내에서 유사하므로 변화가 없다고 할 수 있다.

1차 가교밀도를 비교하면, 상온 톨루엔 처리(방법 1) 경우가 다른 경우에 비해 가교밀도가 모두 낮다. 이는 가교점을 형성한 성분들이 추출되면서 기존 가교 구조에 변화를 주었음을 의미한다. 특히, 고온 추출에서 가교밀도가 더 크게 감소한 것을 볼 수 있다. 고온 톨루엔 처리(방법 2) 후 1차 가교밀도가 상온 DCA/톨루엔 공용매 처리(방법 3) 후의 것보다 낮다는 것은 약한 이온 결합의 해리보다는 수십 개 미만의 고분자 사슬이 참여한 그물 구조의 추출이 기존 가교 구조에 더 큰 변화를 주었음을 의미한다. 고온 DCA/톨루엔 공용매 처리(방법 4) 후 1차 가교밀도는 다른 방법에 비해 매우 낮았다 (상온 톨루엔 대비 약 20배, 고온 톨루엔 대비 약 3배, 상온 DCA/톨루엔 대비 약 10배 정도). 고온 DCA/톨루엔 공용매에 의해 추출되지 않은 성분은 강한 그물망 구조를 가질 것으로 예상했으나 가교밀도는 매우 낮았다. 그 이유는 약한 이온 결합의 해리와 수십 개 미만의 고분자 사슬이 참여한 약한 그물망의 추출로 인해 추출되지 않은 성분의 가교점이 흩어지고 팽윤 상태에서는 재결합이 이루어지지 않기 때문으로 여겨진다. 방법 4의 1차 가교밀도는 가장 낮았으나 2차 가교밀도가 가장 높다는 결과가 이를 증명한다. 방법 2의 가교밀도는 방법 1의 가교밀도에 비해 모두 낮았다. 이는 수십 개 미만의 고분자 사슬이 참여한 그물망의 추출에 의해 생긴 공백을 소수의 가



**Figure 5.** ATR-FTIR spectra of (a) the raw MAH-g-EPDM/ZnO composite, (b) the final dried sample surface after the dichloroacetic acid/toluene cosolvent treatment at room temperature, (c) the final dried sample surface after the dichloroacetic acid/toluene cosolvent treatment at 90°C, and (d) the cross section of final dried sample surface after the dichloroacetic acid/toluene cosolvent treatment at room temperature.

교점으로 연결하기 때문인 것으로 해석할 수 있다.

DCA가 어떤 형태로 시험편 내에 존재하는 지를 파악하기 위해 초기 잔류 유기물만을 추출한 시험편과 DCA/톨루엔 공용매로 처리한 시험편의 표면과 내부를 ATR-FTIR로 분석하였으며, 그 결과를 Figure 5에 실었다. DCA/톨루엔 공용매로 처리한 시험편은 3차 팽윤 후 건조한 최종 시험편을 사용하였다. 주요 피크는 다음과 같다. 2920과 2840  $\text{cm}^{-1}$  피크들은 EPDM의 C-H 신축운동에 해당하며, 1653과 1596  $\text{cm}^{-1}$ 은 DCA의 C=O 피크에 해당하고, 1227  $\text{cm}^{-1}$ 과 825  $\text{cm}^{-1}$ 은 각각 C-O와 C-Cl 진동운동에 해당한다. 상온과 고온에서 DCA/톨루엔 공용매로 처리한 시험편의 표면에서 관찰된 C-Cl 피크들은 DCA가 시험편 내에 존재했었다는 것을 의미한다. DCA/톨루엔 공용매로 처리한 직후 시험편의 내부에서는 C-Cl 피크들이 약하게 관찰되었지만 세차레에 걸친 팽윤/건조 과정을 거친 시험편 내부에서는 C-Cl 피크들이 거의 관찰되지 않았다. 이는 DCA가 MAH-g-EPDM와 결합하거나 아연 이온이나 산화아연 입자와 반응하여 이온 결합을 형성하는 것은 거의 없다는 것을 의미한다. 즉, DCA는 대부분 시험편 내부에 자유 분자로 존재하다가 표면으로 이동하여 관찰되었다는 것이다.

MAH-g-EPDM/산화아연 복합체의 초기 처리 조건(온도와 DCA 사용 여부)을 달리하면 추출되는 성분이 달라지므로, 이를 이용하면 가교점을 거의 형성하지 못한 성분, 수십 개 미만의 고분자 사슬이 참여한 그물 구조, 약한 이오노머 성분, 이온 결합이 해리된 중소형 그물망, 그리고 고차원 가교 결합 형태의 강한 그물망 등이 어느 정도 존재하고 있는지를 비교할 수 있다. 또한 1차, 2차, 3차 가교밀도를 측정함으로써 각 구성 성분의 최대 가교밀도 정도를 구할 수 있다.

#### IV. 결론

MAH-g-EPDM/산화아연 복합체를 톨루엔이나 DCA/톨루엔 공용매로 처리하고 추출 온도에 따른 무게 감소와 가교밀도 측정을 이용하여 가교 특성을 조사하였다. 상온과 고온에서 톨루엔 추출에 의한 무게 감소는 각각 1%와 11%였으며, DCA/톨루엔 공용매 추출에 의한 무게 감소는 각각 8%와 60%였다. 용매 추출 후 팽윤과 건조를 반복하여 1차, 2차, 3차 가교밀도를 측정하였다. 고온에서 DCA/톨루엔 공용매로 추출한 시험편의 1차 가교밀도가 가장 낮았으며, 상온에서 톨루엔으로 추출한 시험편의 1차 가교밀도가 가장 높았다. 추출 방법에 상관없이 2차 가교밀도는 1차 가교밀도보다 높았다. 2차 가교밀도의 향상은 가교점을 형성하지 못한 작용기가 건조 과정에서 화학적 상호작용에 의한 재배열로 새로운 가교점을 형성하기 때문으로 여겨진다. 2차 가교밀도가 가장 높은 것은 고온에서 DCA/톨루엔 공용매로 추출한 경우이다. 상온 톨루엔 처리로 미가교 성분이 추출되고, 고온 톨루엔 처리에 의해 매우 약한 가교 그물망이 추출되며, 상온 DCA/톨루엔 공용매 처리로 산화아연과 미가교 고분자 사슬 등이 추출되고, 고온 DCA/톨루엔 공용매 처리에 의해 강한 가교 그물망을 제외한 나머지가 추출되는 현상을 이용하면 MAH-g-EPDM/산화아연 복합체의 가교 특성을 분석할 수 있다.

#### 감사의 글

이 연구는 지식경제부 지원 소재원천기술개발사업 (10037176)의 연구지원으로 수행되었기에 감사드립니다.

#### References

1. S.-S. Choi and H.-S. Chung, "Influence of filler and cure systems on whitening of EPDM composites by formation of metal salt", *Elast. Compos.*, **47**, 210 (2012).
2. Q. Zhao, X. Li, and J. Gao, "Aging behavior and mechanism of ethylene-propylene-diene monomer (EPDM) rubber in fluorescent UV/condensation weathering environment", *Polym. Degrad. Stab.*, **94**, 339 (2009).
3. Q. Zhao, X. Li, J. Gao, and Z. Jia, "Evaluation of ethylene-propylene-diene monomer(EPDM) aging in UV/condensation environment by principal component analysis (PCA)", *Mater. Lett.*, **63**, 1647 (2009).
4. H. Yu, G. Xu, X. Shen, X. Yan, C. Hu, and Y. Wang, "Corrosion resistance and infrared emissivity properties of EPDM (EPDM-g-MAH) film on low infrared emissivity PU/Cu coating" *Electrochim. Acta.*, **55**, 1843 (2010).
5. Y.-W. Chang, J. K. Mishra, S.-K. Kim, and D.-K. Kim, "Effect of supramolecular hydrogen bonded network on the properties

- of maleated ethylene propylene diene rubber/maleated high density polyethylene blend based thermoplastic elastomer”, *Mater Lett.*, **60**, 3118 (2006).
6. S. Saikrasun and T. Amornsakchai, “Self-reinforcing elastomer composites based on polyolefinic thermoplastic elastomer and thermotropic liquid crystalline polymer”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **107**, 2375 (2008).
  7. C. Yi, Z. Peng, H. Wang, M. Li, and C. Wang, “Synthesis and characteristics of thermoplastic elastomer based on polyamide-6”, *Polym. Int.*, **60**, 1728 (2011).
  8. J. Markarian, “Thermoplastic elastomer compounds continue upward trend”, *Plast., Additi. Compound.*, **10**, 38 (2008).
  9. D. Yamaguchi, M. Cloitre, P. Panine, and L. Leibler, “Phase behavior and viscoelastic properties of thermoplastic elastomer gels based on ABC triblock copolymers”, *Macromolecules*, **38**, 7798 (2005).
  10. P. Pasbakhsh, H. Ismail, M. N. Ahmad Fauzi, and A. Abu Bakar, “Influence of maleic anhydride grafted ethylene propylene diene monomer (MAH-g-EPDM) on the properties of EPDM nanocomposites reinforced by halloysite nanotubes”, *Polym. Test.*, **28**, 548 (2009).
  11. G. M. O. Barra, J. S. Crespo, J. R. Bertolino, V. Soldi, and A. T. Nunes Pires, “Maleic anhydride grafting on EPDM : Qualitative and quantitative determination”, *J. Braz. Chem. Soc.*, **10**, 31 (1999).
  12. C. Shao, G. Xu, X. Shen, H. Yu, and X. Yan, “Infrared emissivity and corrosion-resistant property of maleic anhydride grafted ethylene-propylene-diene terpolymer (EPDM-g-MAH)/Cu coatings”, *Surf. Coat. Technol.*, **204**, 4075 (2010).
  13. W. S. Chow, A. A. Bakar, Z. A. Mohd Ishak, J. Karger-Kocsis, and U. S. Ishiaku, “Effect of maleic anhydride-grafted ethylene-propylene rubber on the mechanical, rheological and morphological properties of organoclay reinforced polyamide 6/polypropylene nanocomposites” *Eur. Polym.*, **41**, 687 (2005).
  14. O. Grigoryeva and J. Karger-Kocsis, “Melt grafting of maleic anhydride onto an ethylene-propylene-iene terpolymer (EPDM)”, *Eur. Polym.*, **36**, 1419 (2000).
  15. C. D. Silva, B. Haidar, A. Vidal, J. M. Brendle, R. L. Dred, and L. Vidal, “Preparation of EPDM/synthetic montmorillonite nanocomposites by direct compounding”, *J. Mater. Sci.*, **40**, 1813 (2005).
  16. S.-S Choi and S.-H Ha, “Water swelling behaviors of silica-reinforced NBR composites in deionized water and salt solution”, *Ind. Eng. Chem.*, **16**, 238 (2010).
  17. Y. K. Chae, W. Y. Kang, J.-H. Jang, and S.-S. Choi, “A simple NMR method to measure crosslink density of natural rubber composite”, *Polym. Test.*, **29**, 953 (2010).
  18. M. E. Ries, M. G. Brereton, P. G. Klein, and P. Dounis, “A proton NMR investigation of crosslinks and entanglements in polyethylene networks and star polymers”, *Polym. Gel. Net.*, **5**, 285 (1997).
  19. J. Sohma, C. Qun, W. Yuanshen, X.-W. Qu, and M. Shiotani, “Solid-state high-resolution <sup>13</sup>C-NMR study of crosslinks in heavily gamma-irradiated polyethylene original research Article”, *Rad. Phys. Chem.*, **37**, 47 (1991).
  20. H.-M Kwon and S.-S Choi “Swelling behaviors of maleic anhydride-grafted EPDM by treatment with dichloroacetic acid”, *Elast. Compos.*, **48**, 55 (2013).
  21. B. Guo, F. Chen, Y. Lei, X. Liu, J. Wan, and D. Jia, “Styrene-butadiene rubber/halloysite nanotubes nanocomposites modified by sorbic acid”, *Appl. Surf. Sci.*, **255**, 7329 (2009).
  22. Z. Hrnjak-Murgic, J. Jelencic, M. Bravar, and M. Marovic, “Influence of the network on the interaction parameter in system EPDM vulcanizate-Solvent”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **65**, 991 (1997).