



Characteristics with Casting Molding of Functional EPDM Through Grafting Polymerization

Yoo Mi Yoon, Donghyun Kim*, Jeong Hoe Kim*, Minseub Kim*, Won Ki Lee*, and Chan Young Park*[†]

Korea Institute of Footwear & Leather Technology

**Dept. of Polymer Engineering, Pukyong National University, Busan 48547, Korea*

(Received September 4, 2017, Revised September 12, 2017, Accepted September 18, 2017)

Abstract: After the grafting of methacrylic acid (MA) to ethylene propylene diene monomer (EPDM), a new peak at 1704 cm^{-1} corresponding to the carboxylic acid group was observed in the infrared (IR) spectrum. This characteristic MA molecule peak grew larger as the MA contents were increased. After casting films were prepared from pure EPDM and MA-grafted EPDM, differential scanning calorimeter (DSC) measurements were made the pure EPDM exhibited a melting point of approximately 45°C while that of the MA-grafted EPDM was 135–140°C. As the graft ratio of MA increased, the absorbed heat capacity increased at temperatures near 135–140°C, indicating that an increased amount of MA reacted. Furthermore, owing to the addition of crystalline MA, it is expected that strength of the elastomer will improve as the graft ratio increases, as a result of the increased number of hard segments.

Keywords: EPDM, IR spectrum, MA, DSC, MA grafted EPDM, graft ratio

Introduction

탄성체는 우수한 기계적 물성, 탄성력을 갖고 있어서 자동차, 조선, 건축자재 등 산업전반에 걸쳐 필수적인 재료로 사용되고 있다. EPDM은 에틸렌과 프로필렌을 혼성 중합시켜 얻은 비결정성 고분자 물질로, 불포화 이중결합이 극히 적고 존재하는 이중결합도 분자의 곁가지에 위치해서 산소나 오존에 의해 주쇄가 쉽게 파괴되지 않아 내오존성, 내후성, 내열성, 내용제성 등이 우수해서 자동차용 실링재, 타이어, 벨트, 전기부품 등 다양한 용도로 사용되고 있다.¹ 하지만 천연고무 (NR, natural rubber), styrene butadiene rubber (SBR), butadiene rubber (BR) 등 다른 종류의 고무와는 분자간 결합력이 약해 EPDM과 다른 고무배합물을 붙여 성형을 하는 경우에 접착력이 나빠 두 배합물 사이의 가교가 이루어지지 않아 사용하는 데 어려움이 있다.^{2,3} 또 이렇게 산업전반에 걸쳐 널리 사용되고 있는 탄성체는 일반적으로 황이나 퍼옥사이드 등으로 가교하여 사용하므로 사용 후에는 대부분이 재활용되지 못하고 폐기되고 있으며, 일부는 분말화하여 재사용하기는 하지만 극히 일부분만이 재활용되고 있는 실정이고 보관할 때는 많은 공간이 필요할 뿐만 아니라 다이옥신 등 이차 오염의 문제점이 발생되고 있다.⁴ 이와 같이 탄성체의 폐기량이 증가하면서 지구의 자원고갈 및 폐기된 제품에 의한 환경파괴 문제

가 대두되었다. 따라서 사용하고 난 폐기물을 재사용하여 환경오염을 줄이고 자원의 재사용으로 지속적인 발전이 가능하게 하는 것이 다양한 산업분야에서 중요한 이슈로 떠오르고 있다.^{5,6} 이러한 탄성체의 리사이클을 위해서 1970년대 이후로 다양한 열가소성 탄성체(thermoplastic elastomer: TPE)가 개발되고 지속적으로 물리적, 화학적 특성 개선연구가 진행되어 왔다. 열가소성 탄성체(thermoplastic elastomer: TPE)란 가열하면 소성을 보이고 사용조건에서는 탄성체적 성질을 가진 기존의 가황 고무를 대체할 수 있는 소재로 가공성이 우수하고 재활용이 용이한 장점을 가진다.^{7,8} TPE 가운데 실제로 기존의 열경화형 가황고무와 같은 특성을 나타낼 수 있는 고무/플라스틱 블렌드체는 고무상이 충분히 가교된 열가소성 가황(thermoplastic vulcanizate: TPV) 방법으로 제조되며, 동적 가교 방법을 사용하여 TPV를 제조하는 방법이 다양하게 개발되었다.^{9,10} 그러나 TPV에서 사용되는 가교 방법은 화학적 가교 공정과 재활용의 한계에 문제점이 있어, 새로운 가교방법의 개발을 필요로 하고 있다. 이러한 화학적 가교(chemical crosslinking)를 대체할 수 있는 방법의 일환으로는 강한 물리적 가교(physical crosslinking)를 도입하는 것으로 블록 공중합체와 이오노머를 도입하는 방안을 들 수 있다.¹¹ 이중 이오노머는 분자 사슬에 이온기를 도입한 것으로 특히 탄성체에 이온그룹을 도입한 것은 이온그룹의 정전기적 인력에 의해 회합체를 형성하여 물리적 가교결합을 하여 물리적 성질의 향상 효과를 보인다.^{12,13} 이렇듯 일반 가교탄성체의 단점을 극

[†]Corresponding author E-mail: parkcy@pknu.ac.kr

복하기 위하여 상온에서는 경질 세그먼트의 물리적 응집에 의해 고무의 특성인 탄성을 가지고 고온에서는 물리적 응집이 해리되어 재활용이 가능한 열가소성 탄성체가 개발되어 고무 적용분야에 사용되고 있으며 최근에는 환경문제가 사회 및 산업 전반에 걸쳐 크게 부각되고 있는 가운데 고무를 이러한 소재로 대체하기 위한 연구 개발이 활발히 진행되어 적용 분야가 점차 확대되는 추세이다.^{14,15}

본 연구에서는 다른 고무배합물과의 접착특성이 우수하고 기계적 물성이 향상되며 리사이클이 가능한 grafted EPDM 탄성체를 제조하기 위해서 EPDM에 수소결합이 가능한 카르복시산을 포함하는 아크릴 단량체를 도입하였으며 그 이상의 기계적 물성의 향상을 위하여 이온기를 도입해 이오노머를 제조하여 그 특성을 알아보았다.

Experimental

1. 실험재료

Ethylene propylene diene monomer (EPDM, grade: KEP 570P, ethylene content: 70 wt%, ENB type: 4.5 wt%)는 Kumho Polychem에서 구입하였으며, methacrylic acid (MA, Sigma Aldrich), benzoyl peroxide (BPO, Sigma Aldrich), toluene (Junsei Chemical Co., Ltd), acetone (Junsei Chemical Co., Ltd)은 추가적인 정제없이 사용하였다. EPDM vulcanizate 제조에 사용되는 sulfur (Sigma Aldrich), tetramethylthiuram disulfide (TT, co-crosslinking agent, OCI Co., Ltd), 2-mercaptobenzothiazole (M, co-crosslinking agent, OCI Co., Ltd) 또한 정제과 정 없이 사용하였다. EPDM에 반응기의 도입을 위해 사용된

Table 1. Characteristics of the Monomers, Reagents and Materials Used in the Grafting Polymerization

Abb.	Chemical Name	Characteristics	Maker/Supplier
MA	Methacrylic acid	· MW : 86.06 · m.p. : 14~15°C · b.p. : 161°C	Aldrich
ODA	Octadecylamine	· MW : 269.51 · m.p. : 50~52°C	Aldrich
ATA	3-Amino-1,2,4-triazole	· MW : 84.08 · m.p. : 157-159°C	Aldrich
BPO	Benzoyl peroxide	· Colourless solid, · MW : 242.23	Fluka
S	Sulfur	vulcanizing agent	Aldrich
TT	bis(2-benzothiazoly)disulfide	promoter	OCI
M	Tetramethylthiuram monosulfide	promoter	OCI
S-1076	-	antioxidant	Song-won Chem. Co.
Toluene	Toluene	solvent	Junsei

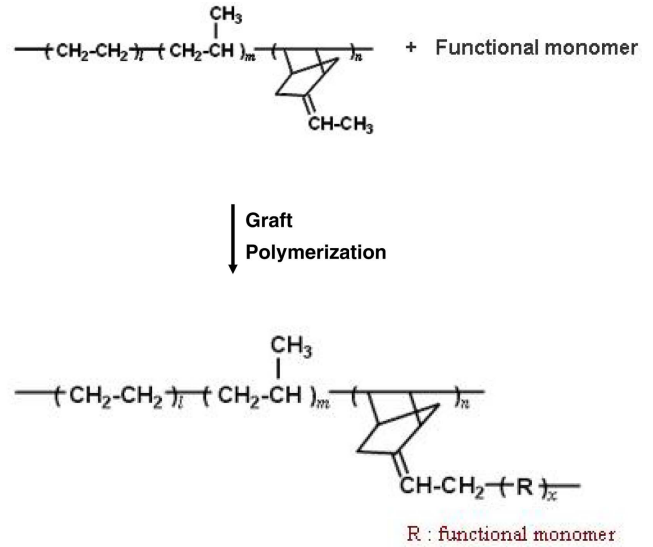


Figure 1. Scheme of functional monomer grafted EPDM.

단량체 및 기타 시약의 특성은 Table 1에 나타내었다.

2. 실험 방법

Stirrer, condenser, thermometer, nitrogen inlet이 장착된 5구 분리형 플라스크에 EPDM 100 g과 toluene 1,000 g 넣은 후 80°C로 온도를 높여서 질소를 투입하면서 100~300 rpm의 속도로 교반해서 고무를 완전히 용해시킨 다음 dropping funnel을 사용하여 그라프트 하고자 하는 MA를 넣은 후 30 min 정도 교반해서 잘 혼합한다. 그 다음 80°C의 온도조건에서 질소를 투입하면서 toluene에 용해시킨 benzoyl peroxide 1 g을 dropping 하고 6 h 동안 반응시켜서 반응성 단량체가 그라프트된 탄성체를 합성하였다. Grafted EPDM (g-EPDM)의 합성 개요는 Figure 1에 나타내었으며, 이렇게 합성된 중합물을 과량의 아세톤에 부은 후 녹는 부분과 녹지 않는 부분으로 분리, 정제하여 미반응물이 제거된 순수한 grafted EPDM를 얻었다.

3. 물성측정

3.1. 기기 측정

FT-IR (Fourier transform infrared spectrometer; FT-IR)은 화합물의 구조를 분석하는 데 사용하였고, 인장강도와 신장률은 ASTM D412에 따라 만능인장 시험기(Universal Testing Machine; UTM)를 사용하여 평가하였다. 또 탄성체의 열적 특성을 평가하기 위해서 Differential Scanning Calorimeter (DSC, DSC-Q100)를 사용하였다. 다음으로 온도에 따른 탄성체의 점탄성을 평가하기 위해서 Dynamic Mechanical Thermal Analyzer (DMA-RSA3, TA-Instruments)를 사용하였고 측정 시 single

Table 2. Equipments Used in the Experiment

Instrument	Usage	Model	Manufacturing Co.
FT-IR	Structural Analysis of Compound	FT-IR 430	JASCO
Universal Testing Machine (UTM)	Measurement of Resin Property	UTM 1433	Instron
DSC	Measurement of Thermal Property	DSC-Q100	TA instruments
DMA	Measurement of Thermal Property	RSA3	TA instruments
Hardrometer	Hardness Estimation	ASKER A	Kobunshi keiki
Roll mill	Compound Processing	10"	Daejung Precision Co.
Press	Compound Molding	150 ton	Daejung Precision Co.

cantilever bending mode를 사용하였다. 아래의 Table 2에 사용된 기기의 특성을 나타내었다.

3.2. 기계적 특성 측정

합성된 grafted EPDM은 정제 후 톨루엔에 용해시켜서 Teflon mold에 부은 다음 건조과정을 거쳐서 약 1.5 mm 두께의 시편으로 제조하여 기계적 물성을 평가하였다. 또한 황으로 가교된 EPDM의 물성평가를 위해서 Table 3의 배합조성으로 150~170°C의 오픈롤(open roll)에서 구성 성분들을 혼련한 다음 압축 프레스를 이용하여 200°C에서 10 min 동안 성형한 후 냉각과정을 거쳐서 평가시편을 제조하였다. 경도는 ASTM D2240에 따라 ASKER A type의 경도계로 시편의 임의 지점을 5회 측정하여 그 평균값을 사용하였다. 인장강도와 신장률은 ASTM D412에 따라 만능인장 시험기(UTM, Zwick-1435, Zwick)을 사용하여 평가하였다. 영구압축줄음률(compression set, Cs)은 탄성체를 약 10 mm의 두께의 지름 300 mm인 원기둥 형태로 제조한 시험편으로 ASTM D-3754에 준하여 측정하였다. 크롬 도금한 2장의 평행 금속판 사이에 시험편을 넣고 시험편 두께의 75%에 해당하는 스페이서(spacer)를 끼운 후 압축시켜 70°C가 유지되는 공기 순환식 오븐에서 22 hr 동안 열처리한 후 압축장치에서 시험편을 꺼내어 실온에서 30 min간 냉각시킨 후 두께를 측정하였다. 동일 시험에 사용된 시험편은 3개로 하였으며, Cs는 아래 식에 의하여 계산된다.

$$Cs (\%) = [(t_0 - t_f)/(t_0 - t_s)] \times 100$$

t_0 : 시험편의 초기 두께

t_f : 열처리 후 냉각되었을 때의 두께

t_s : 스페이서(spacer)의 두께

3.3. 열적 특성 측정

DSC는 sample과 reference furnace에 공급된 보상 에너지로부터 얻은 온도, 열량 변화 데이터로부터 시료의 물리적, 화학적 성질을 알 수 있다. 이때 피크의 위치, 모양, 개수 등으로부터 정량적인 정보들을 얻을 수 있으며 피크의 면적으로부터 열량 변화의 정량적인 정보를 얻을 수 있다. 특히 시료

Table 3. Composition of EPDM Vulcanizate

Material	Weight
Elastomer	EPDM(KEP 570P) or grafted EPDM 100
Sulfur	1
TT	1.5
M	1

가 고분자 물질인 경우에는 매우 중요한 정보들을 얻기에 유용하다. 이와 같은 DSC thermogram으로부터 유리전이 온도(glass transition temperature: T_g), 냉결정화온도, 녹는 온도, 결정화 온도 등외에도 결정화시간, 순도, 산화, 분해 등에 관련된 정보를 얻을 수 있고 이를 통해 알고자 하는 고분자의 열적 특성을 알 수 있다. 본 연구에서는 탄성체의 열적특성을 평가하기 위해서 differential scanning calorimeter (DSC, DSC-Q100)를 사용하였다. 측정온도 범위는 -80~200°C이고 heating rate는 10°C/min이었다.

3.4. 접착 시험

타이어용 고무조성 배합물과 EPDM 또는 g-EPDM 가교배합물을 200°C, 10 min의 성형조건으로 동시 성형한 다음 계면의 접착력을 평가하였다. 접착강도는 KSM 3725(접착제의 박리강도 시험방법)에 준해서 측정하였으며 접착 후 상온에서 30 min 방치한 다음 만능인장시험기(UTM, Zwick, Zwick-1435)를 사용하여 200 mm/min의 박리속도로 180° 박리시험을 실시하였으며 접착력은 동일시편 3개의 평균 측정값으로 하였다.

Results and Discussion

1. 조성 및 graft ratio

EPDM 100 g과 toluene 1,000 g을 교반기, 콘텐서, 온도계, 질소 주입장치 등이 장착된 5구 분리형 플라스크에 넣은 후 질소를 투입하면서 80°C로 승온시켜 100~300 rpm의 속도로 교반하면서 고무를 완전히 용해시킨 다음 dropping funnel에

Table 4. Composition and Graft Ratio of Casting MA-grafted EPDM

Exp. No. Material	MA-EPDM-g-1	MA-EPDM-g-2	MA-EPDM-g-3
EPDM	100	100	100
MA	7	14	20
Benzoyl peroxide	1	1	1
Toluene	1,000	1,000	1,000
Graft ratio (%)	5	10	15

투입한 MA를 약 30 min 동안 적하하면서 교반하여 그래프팅을 수행한다. 이어서 80°C의 온도조건에서 질소를 투입하면서 toluene에 용해시킨 benzoyl peroxide 1 g을 dropping 하고 6 hr 동안 반응시켜서 반응성 단량체가 그래프트된 탄성체를 합성하였다. 그래프트 반응을 통해서 MA가 도입된 EPDM을 합성한 배합과 graft ratio를 Table 4에 나타내었다. MA의 함량이 높아질수록 graft ratio가 증가하는 것을 확인할 수 있었다.¹⁶

2. Grafted EPDM의 특성분석

그래프트 반응을 통해서 MA가 도입된 EPDM을 합성하여 정제한 후의 IR spectra를 Figure 2에 나타내었고, 관찰되는 특징적인 흡수띠는 Table 5에 나타내었다. EPDM에 MA를 graft한 후의 IR spectrum에서는 carboxylic acid group에 의한 1704 cm⁻¹ peak이 새로 생성된 것이 관찰되었으며, 이와 같은 MA 분자의 특징 peak들의 크기는 그래프트된 MA의 함량이 높아질수록 더 커졌다. FTIR spectrum에서 관찰되는 특징적인 peak들의 assignment를 Table 5에 나타내었으며, 이러한 결과들로부터 그래프트 반응이 잘 진행된 것을 확인할 수 있었다.

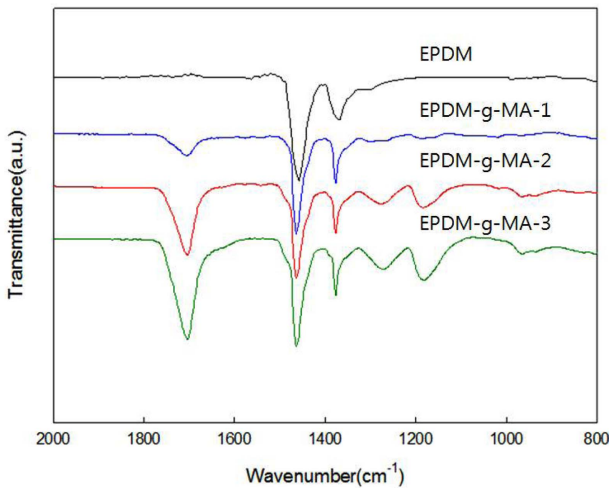


Figure 2. FTIR spectra of casting MA-grafted EPDM.

Table 5. Assignment of the Characteristic FTIR Absorption Bands of Casting MA-grafted EPDM

Wavenumber (cm ⁻¹)	Assignment
2920, 2850	EPDM C-H stretch
1704	Carboxylic acid C=O stretch
1460, 1380	Overlapping CH ₃ bending, CH ₂ bending vibrations of the EPDM backbone
1270, 1180	C-O stretch

3. DSC 분석

EPDM 자체와 합성된 grafted EPDM으로 캐스팅 필름을 제조한 다음 differential scanning calorimeter (DSC)를 사용하여 탄성체의 열적 특성을 관찰하였고, 그 결과를 Figure 3에 나타내었다. EPDM 자체는 45°C 정도에서 melting point가 확인되었고 MA가 그래프트된 경우에는 135~140°C 부근에서 MA가 grafted EPDM에서 보이는 듯한 melting point가 확인되었다. MA의 graft ratio가 증가할수록 135~140°C 부근에서 흡수되는 열량이 증가되는 것으로 보아 더 많은 양의 MA가 반응했다는 것을 확인할 수 있었으며, 결정성인 MA의 첨가로 인해 graft ratio가 증가할수록 hard segment가 증가되어 탄성체의 강도가 향상될 것으로 예상되었다.¹⁷

4. Grafted EPDM의 저장탄성률

합성된 grafted EPDM으로 제조한 캐스팅 필름을 사용하여 온도에 따른 저장탄성률의 변화를 관찰하였고 그 결과를 Figure 4에 나타내었다. 저장탄성률 비교를 위해 황으로 가교한 EPDM의 조성은 Table 3에 나타내었다. EPDM 자체는 가교가 되어있지 않기 때문에 온도가 높아짐에 따라서 저장탄성률이 지속적으로 감소되었으나 황으로 가교한 EPDM의 경

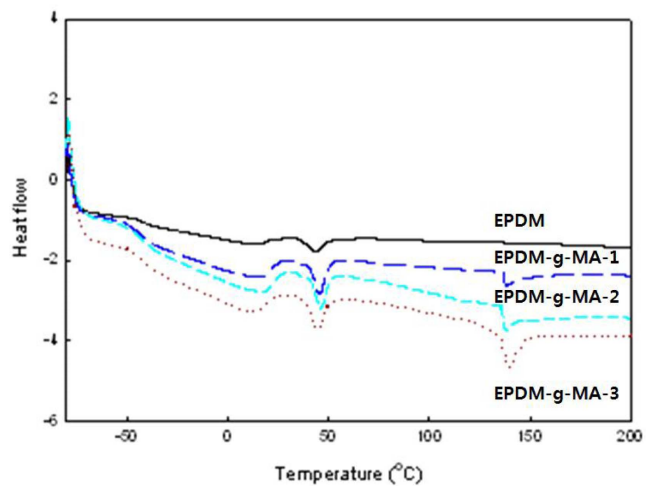


Figure 3. DSC spectra of casting MA-grafted EPDM.

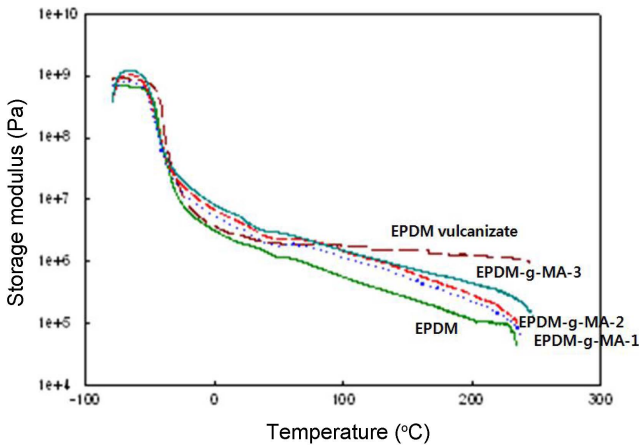


Figure 4. Storage modulus of casting MA-grafted EPDM.

우에는 저장탄성률이 250°C 정도까지 유지되는 것이 확인되었다. grafted EPDM의 경우에는 T_g 가 높은 MA가 hard segment로 작용하고 또한 수소결합에 의한 네트워크 구조가 형성되어 상온에서의 저장탄성률이 EPDM 자체 뿐만 아니라 황으로 가교한 EPDM 보다 높게 나타났다. MA의 graft ratio가 5%인 MA-g-EPDM-1의 경우에는 저장탄성률이 40°C 부근까지는 황으로 가교한 EPDM 보다 높게 유지되다가 그 이후에는 완만한 기울기로 지속적으로 감소되었고 200~220°C 부근에서는 저장탄성률이 좀 더 급격하게 감소되었다. MA의 graft ratio가 10, 15%인 경우에는 저장탄성률이 80°C 부근까지는 황으로 가교한 EPDM보다 높게 유지되다가 그 이후에는 지속적으로 감소되었고 MA-g-EPDM-2에 비해서 MA-g-EPDM-3은 더 높은 온도에서 저장탄성률의 감소 기울기가 커지는 것으로 확인되었다. MA가 도입된 grafted EPDM의 경우에는 공

유결합이 아닌 수소결합으로 물성을 나타내는 구조이므로 온도가 높아지면 이러한 2차 결합력이 약해져서 저장탄성률이 감소되는 것으로 판단된다.¹⁸ 그리고 MA의 graft ratio가 증가될수록 저장탄성률이 더 높은 것은 EPDM 분자구조 내에 MA의 함량이 높아져서 hard segment 함량이 증가되고 또한 더 강한 수소결합을 형성하여 견고한 결합 네트워크 구조를 형성하기 때문으로 추정되었다.

5. 기계적 특성

grafted EPDM의 기계적 물성을 측정해서 수소결합에 의해 aggregate를 형성하는 MA의 함량이 물성에 미치는 영향을 검토하였다. EPDM 자체 및 MA 함량별 grafted EPDM을 실험 부분에서 기술한 방법으로 평가시편을 제조하여 경도, 인장강도, 신장률, 300% modulus, C_s 를 평가하였으며 결과를 Table 6에 나타내었다. 황을 사용해서 가교하지 않고 캐스팅 필름으로 제조하여 물성을 평가한 경우 g-EPDM에 수소결합을 유도할 수 있는 반응기를 도입했을 때, EPDM 자체 뿐만 아니라 황으로 가교한 EPDM과 비교해서도 인장강도가 더 높았다. 이러한 결과는 MA가 결정성을 띠고 있어 분자간에 비교적 강한 힘이 작용하고, grafted EPDM 분자들 간에 수소결합이 작용하여 aggregate가 형성되어 응집력이 높아졌기 때문인 것으로 추정되었다. 그래프된 MA의 함량이 증가될수록 EPDM 탄성체 분자 내 수소결합을 형성할 수 있는 반응기가 많아져서 더 강한 결합력을 갖는 aggregate가 형성되기 때문에 경도, 인장강도, 300% modulus가 향상되었다. C_s 평가결과, EPDM 자체의 경우에는 C_s 측정 후 평가시편의 형태가 초기상태로 거의 복원되지 않는 정도로 탄성력이 낮았다. 수소

Table 6. Mechanical Properties of the Casting MA-grafted EPDM

	EPDM	MA-g-EPDM-1	MA-g-EPDM-2	MA-g-EPDM-3
Graft ratio (%)	-	5	10	15
Tensile Strength (MPa)	2	8.1	9.3	14
Elongation at Break (%)	1240	1,000	920	890
Hardness (Shore A)	35	45~47	49~50	49~51
300% modulus (MPa)	0.6	1.7	2.0	2.5
C_s (%)	99	86.9	81.6	80.6

Table 7. Mechanical Properties of the Cross-linked Casting MA-grafted EPDM by Sulfur

	EPDM vulcanizate	MA-g-EPDM-1 vulcanizate	MA-g-EPDM-2 vulcanizate	MA-g-EPDM-3 vulcanizate
Graft ratio (%)	-	5	10	15
Tensile Strength (MPa)	5.4	9.7	16.1	17.5
Elongation at Break (%)	640	690	710	740
Hardness (Shore A)	48~50	50~53	53~55	53~55
300% modulus (MPa)	2.1	2.3	3.4	3.7
C_s (%)	28	26	27	25

결합이 결합력으로 작용하는 grafted EPDM의 경우에는 EPDM 자체보다 Cs값이 낮아져 탄성력이 향상된 것을 확인할 수 있었다. 황 가교한 EPDM 및 황 가교한 MA 함량별 grafted EPDM을 실험부분에서 기술한 방법으로 평가시편을 제조하여 경도, 인장강도, 신장률, 300% modulus, Cs를 평가하였으며 결과를 Table 7에 나타내었다. grafted EPDM에 황을 배합하여 가교했을 때에는 가교제에 의해 가교되지 않고 2차 결합력만으로 물성을 나타내는 grafted EPDM에 비해 경도, 인장강도, 300% modulus, Cs 등의 기계적 물성이 더 향상되었으며 신장률은 감소되었다. 그리고 grafted EPDM보다 황으로 가교된 grafted EPDM의 기계적 물성이 더 우수하였는데¹⁹ 이러한 결과는 그래프트된 아크릴 모노머의 수소결합에 의한 2차 결합력과 황에 의한 공유결합의 두 가지 결합력이 동시에 작용했기 때문으로 추정되었다.

6. 접착 특성

Grafted EPDM의 접착력 측정용 피착재로 타이어용 가교고무(ATR:automotive tire rubber)를 사용하였으며 타이어용 가교고무의 배합은 Table 8에 나타내었다. 즉 타이어용 가교고무와 피착재 간의 접착특성을 검토하기 위하여 상·하 2장의 타이어용 가교고무 사이에 EPDM고무 가황체 단독/또는 g-EPDM 가황체를 삽입한 후 프레스에서 접착, 성형한 다음 접착력을 평가하였으며, 접착한 결과를 Table 9에 나타내었다. MA가 그래프트되지 않은 가교 EPDM 배합물은 타이어용 가교고무 배합물과 함께 성형한 후 접착강도가 낮아서 손으로도 쉽게 박리가 가능하였다. 이렇게 낮은 접착강도는 극성이 낮은 EPDM의 자체 특성에 의한 것으로 접착력 평가 후에 서로 다른 두 종류의 고무가 제대로 접착이 되지 않아서 박리

가 발생된 것이 확인되었다. 그래프트된 MA의 함량에 따른 접착특성을 평가하기 위해서 가교고무 배합물을 상, 하로 배치한 후 프레스해서 접착, 성형한 결과 MA의 graft ratio가 높아질수록 EPDM 탄성체의 극성이 높아져서 타이어용 고무배합과의 접착강도가 더 높아졌다. MA의 graft ratio가 10% 이상일 때에는 접착력이 1500 kPa 이상으로 평가되었으며, 이러한 경우에는 성형 후 접착된 고무시편의 부분적인 파괴가 관찰되었다.

Conclusion

그래프트 중합 방법을 이용하여 EPDM에 methacrylic acid를 도입시켜 분자간 수소결합을 유도하였고, 여기에 아민기를 도입하여 onium 염을 형성하는 것으로 이온결합을 유도함에 따라서 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

1. EPDM에 MA를 그래프트 중합한 grafted EPDM은 IR spectrum 상에서 EPDM에서는 보이지 않던 1704 cm⁻¹의 carboxylic acid의 C=O stretch가 보이는 것으로 보아 중합이 잘된 것으로 판단할 수 있었고, MA의 함량이 높아질수록 peak가 강하게 나오는 것으로 보아 MA의 함량이 증가할수록 더 많은 MA가 그래프트되는 것으로 판단할 수 있었다.
2. EPDM에 MA를 그래프트 중합한 것으로 타이어배합 고무와 동시에 성형 후 박리시험한 결과 EPDM 자체의 접착력은 손으로 쉽게 박리가 가능하였으나 MA를 도입한 것은 타이어배합 고무의 부분적인 파괴가 관찰될 만큼 접착력이 향상되었다.
3. EPDM에 MA를 그래프트 중합한 grafted EPDM은 EPDM보다 인장강도, 경도, 영구압축줄임율 등이 증가하였으므로 기계적 물성이 증가하였고, 이는 recycling 평가 시 5회까지는 초기물성을 유지한 것으로 recycling 가능성이 있다고 판단되었다.

Table 8. Cross-linked Rubber Composition for Automobile Tire

Material	ATR
NR	40
SBR	60
Carbon Black	30
Processing Oil	5
Oxidizing Oil	4
Stearic Acid	3
Antioxidant	4
Promoter	1
Sulfur	3

References

1. A. Eisenberg, *Ions in Polymers*, Ed.; American Chemical Society: Washington, DC (1980).
2. C. X. Sun, M. A. J. van der Mee, J. G. P. Goossens, and M. van Duin, "Thermoreversible cross-linking of maleated ethylene/propylene copolymers using hydrogen-bonding and ionic interactions", *Macromolecules*, **39**, 3441 (2006).
3. M. A. J. van der Mee, R. M. A. l'Abee, G. Portale, J. G. P.

Table 9. Peel Strength of ATR/MA-grafted EPDM

	P-1	P-2	P-3	P-4
Elastomer	ATR/EPDM	ATR/MA-g-EPDM-1	ATR/MA-g-EPDM-2	ATR/MA-g-EPDM-3
Peel strength (kPa)	100	500	1,500 RsF	1,600 RsF

*RsF: Rubber surface failure

- Goossens, and M. van Duin, "Synthesis, structure, and properties of ionic thermoplastic elastomers based on maleated ethylene/propylene copolymers", *Macromolecules*, **41**, 5493 (2008).
4. Prince Antony, S. K. De, "The effect of zinc stearate on melt-processable ionomeric blends based on zinc salts of maleated high density polyethylene and maleated EPDM rubber", *Polymer*, **40**, 1487 (1999).
5. G. Holden, M. R. Legge, and R. P. Quirk, *Thermoplastic Elastomers: A Comprehensive Review*, Eds., Hanser, Munich (1987).
6. M. A. J. van der Mee, J. G. P. Goossens, and M. van Duin, "Thermoreversible crosslinking of maleated ethylene/propylene rubber using ionic interactions, hydrogen bonding and a combination thereof", *Rubber Chem. Technol.*, **81**, 96 (2008).
7. G. Holden, *Understanding Thermoplastic Elastomers*, Ed., Hanser, Munich (2000).
8. S. K. De and A. K. Bhowmick, *Thermoplastic Elastomers from Rubber-Plastic Blends*, Eds., Ellis Horwood, New York (1990).
9. S. Schick, *Ionomers; Characterizations, Theory and Application*, Ed.; CRC Press: Boca Raton, FL (1996).
10. 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", *Materials Letters*, **60**, 3118 (2006).
11. T. Kurian, A. K. Bhattacharya, P. P. De, D. K. Tripathy, and S. K. De, *Plastics, Rubber and Composites Processing and Applications*, **24**, 285 (1995).
12. K. Chino, *Jap. Rubber Soc.*, **78**, 106 (2005).
13. Bengt Mattson and Bengt Stenberg, "Surface modification and stabilization of rubber materials: Plasma polymerization and photografting", *J. Appl. Polym. Sci.*, **50**, 1247 (1993).
14. Olivier Colombani, Chantal Barioz, Laurent Bouteiller, Corinne Chanéac, Lionel Fompérie, Frédéric Lortie, and Hélène Montès, "Attempt toward 1D cross-linked thermoplastic elastomers: structure and mechanical properties of a new system", *Macromolecules*, **38**, 1752 (2005).
15. Keisuke Chino and Makoto Ashiura, "Thermoreversible crosslinking rubber using supramolecular hydrogen-bonding networks", *Macromolecules*, **34**, 9201 (2001).
16. Keisuke Chino¹, Makoto Ashiura¹, Junichiro Natori¹, Masahiro Ikawa¹, and Tetsuji Kawazura¹, "Thermoreversible crosslinking rubber using supramolecular hydrogen bonding networks", *Rubber Chem. Technol.*, **75**, 713 (2002).
17. A. Eisenberg and J. S. Kim, *Introduction to Ionomers*, Eds.; John Wiley & Sons.
18. Chih-Cheng Peng and Volker Abetz, "A simple pathway toward quantitative modification of polybutadiene: a new approach to thermoreversible cross-linking rubber comprising supramolecular hydrogen-bonding networks", *Macromolecules*, **38**, 5575 (2005).
19. M. A. J. van der Mee, J. G. P. Goossens, and M. van Duin, "Thermoreversible cross-linking of maleated ethylene/propylene copolymers with diamines and amino-alcohols", *Polymer*, **49**, 1239 (2008).