

페타이어 분쇄고무를 포함한 EPDM 가황물의 가황거동 및 물리적 성질

김 상 우·임 학 상*·김 대 진·서 관 호†

경북대학교 공과대학 고분자공학과, *세명대학교 공학부 환경공학과

(1996년 7월 11일 접수)

Cure Behaviors and Physical Properties of EPDM Vulcanizates Containing Ground Rubber

S. W. Kim, H. S. Lim*, D. J. Kim, and K. H. Seo†

Department of Polymer Science, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

*Department of Environmental Engineering, Semyung University, Chechon, Chungbuk, Korea

(Received July 11, 1996)

요약: 충진제로 분쇄고무를 포함하고 있는 EPDM 가황물의 가황거동과 물성을 분쇄고무의 입자 크기 및 함량의 함수로 조사하여 보았다. 분쇄고무를 사용하였을 때 분쇄고무를 사용하지 않았을 때보다 스코치타입과 최적경화시간 및 최대토크를 나타내는 시간이 짧았다. 이는 분쇄고무에 포함되어 있는 가황촉진제가 EPDM의 경화반응에 관여하기 때문이다. 분쇄고무가 포함됨에 따라 EPDM의 가교밀도는 감소하고 따라서 인장강도, 신장률 및 압축영구줄임률이 감소하였다. 오존균열시험 결과 분쇄고무를 첨가하더라도 EPDM의 내오존성에는 별다른 물성의 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다. 인장시험의 절단면을 SEM으로 관찰한 결과 EPDM과 분쇄고무의 계면에서 주로 절단이 일어났으며 이는 낮은 계면접착력 때문이다.

ABSTRACT: Cure behaviors and physical properties of EPDM vulcanizates containing ground rubber (GR) as a filler were studied with respect to the particle size and the amounts of GR. As GR was added into EPDM compounds, decrease in scorch time, optimum cure time and maximum torque was observed. This indicates that accelerator fragments in GR affect vulcanization reactions. Addition of GR decreases crosslink density of EPDM vulcanizates. Modulus, elongation at break and compression set of EPDM vulcanizates are on the decrease with respect to the addition of GR. From the results of air oven aging test and ozone cracking test, the resistances of EPDM rubber to weather and ozone cracking don't seem to be adversely affected by the addition of GR. Tensile fracture surfaces become rougher as the amount of GR increases. SEM fractographs of tensile fracture surfaces show that there is little adhesion between EPDM and GR, so tensile fractures mainly occur at the interface of EPDM and GR.

Keywords: EPDM, ground rubber (GR), scorch time, filler.

서 론

제 2차 세계대전 이후 고무공업은 새로운 고무합성법과 사용용도에 적합한 배합기술, 새로운 생산기술 등의 개발에 힘입어 비약적인 발전을 거듭해 왔

다. 하지만 고무공업의 발달에 따른 고무 생산량과 소비량의 증가는 폐고무의 효율적 처리라는 문제를 야기시켰다.

폐고무는 일반적인 열가소성 수지와는 달리 3차원 망상구조를 이루고 있어 용제에 불용이며 가열에 의

해 용융되지 않아 재활용이 어렵다. 그렇기 때문에 주로 매립이나 소각의 방법으로 처리되어 왔지만 이런 방법들은 매립지의 부족과 토양의 오염, 대기오염 등과 같은 많은 문제를 야기하므로 궁극적인 해결책이 될 수 없었다. 따라서 많은 연구자들에 의해 폐고무를 유용한 자원으로 재활용하려는 연구가 활발히 진행되어 왔다.¹⁻⁵

현재까지 행해진 연구는 폐고무를 탈황시켜 재생고무를 생산하는 방법에 대한 연구와 분쇄하여 사용하는 방법에 대한 연구로 크게 나눌 수 있다.

탈황과정에 의해 얻어지는 재생고무란 가황고무에 기계적·화학적 처리를 행하여 가황고무가 가지고 있는 탄성을 감소시켜 고무에 가소성과 점착성을 부여함으로써 재사용이 가능한 형태로 만든 것을 말한다.⁶ 그러나 일반적으로 재생고무는 원래의 고무에 비해 낮은 기계적 성질을 갖는데 이는 재생과정이 탈황반응에 의해 진행되는 것이 아니라 주로 고무사슬의 절단에 의해 일어나기 때문이다.^{6,7}

분쇄고무는 분쇄기 (grinder)를 이용하는 mechanical grinding process와 액체질소를 이용하는 저온 분쇄법 (cryogenical grinding process) 및 고무에 지방산 (fatty acid)을 흡수시킨 후 고상의 알칼리와 함께 milling한 다음 높은 전단력 (shear force) 하에서 분산상을 형성시키거나 THF와 같은 용매에 고무를 팽윤시킨 후 분쇄하는 습식분쇄법 (wet 또는 solution grinding process) 등에 의해 얻어진다.^{4,8} 이렇게 얻어진 분쇄고무는 고무배합시 충전제로^{8,9} 사용되거나 고무·아스팔트 포장재,¹⁰ 열가소성 수지의 충전제¹¹⁻¹³ 등으로 사용될 뿐만 아니라 바인더를 이용하여 바닥재나 구조재 등의 생산에 이용되거나 재생고무 생산시 원료로⁸ 사용되기도 한다.

특히 분쇄고무가 고무배합시 충전제로 사용된 고무배합물을 압축성형할 경우 고무입자가 주형 (mold) 내의 공기를 제거하는 것을 도울 뿐만 아니라 고무의 흐름성 (mold flow)을 향상시키고, 성형된 고무제품의 수축정도를 감소시켜 고무제품의 치수 안정성을 증가시킨다는 보고도 있다.¹⁴

현재까지 분쇄고무를 고무배합시 충전제로 사용하는 것에 대한 연구는 주로 styrenebutadiene rubber (SBR)나 천연고무 (NR)에 대해 연구되어져 왔다.^{8,15} 이러한 연구에 의하면 분쇄고무의 첨가에 의해

가황물의 scorch time과 최적가황시간 및 reversion time이 감소하고 가황물의 인장강도, 유연성 등이 감소하는 것으로 조사되었다.⁸ 또한 G. Adam 등은 분쇄고무와 virgin 고무와의 점착력을 증가시키기 위해 분쇄고무에 γ 선을 조사하거나 화학반응에 의한 표면 처리를 행하기도 하였다.^{16,17}

본 연구에서는 내노화성, 내후성과 내오존성 등이 뛰어나 자동차 부품 등에 널리 이용되고 있는 에틸렌-프로필렌-디엔계고무 (EPDM)에 분쇄고무를 충전제로 사용하였을 경우 첨가된 분쇄고무가 EPDM 가황물의 가황거동과 물성에 미치는 영향을 조사하였다. 또한 충전제로 사용되는 분쇄고무의 입자의 크기를 달리하였을 경우의 영향도 살펴보았다.

실 험

재 료. EPDM 고무는 (주)유공의 SUPRENE 501A를 사용하였다. 분쇄고무는 천연고무 (NR)와 SBR 고무 등으로 이루어진 타이어 분쇄물을 사용하였다. 분쇄된 고무를 표준체망으로 걸러서 고무입자 크기별로 분리한 뒤 실험에 사용하였으며 입자의 크기를 Table 1에 나타내었다. 이 밖에 실험에 사용된 여러 원료를 Table 2에 나타내었다.

배 합. 실험에 사용된 각 조성에 따른 고무배합은 70 °C의 two-roll mill을 이용하여 먼저 EPDM 고무를 5분간 mastication시킨 다음 분쇄고무, 카본블랙의 순으로 각각 4분간 혼합하였다. 여기에 processing oil을 5분간 혼련시킨 다음 나머지 첨가제를 3분간 분산시켰다. 실험에 사용된 고무배합의 조성은 Table 3과 같다.

Gum은 충전제가 포함되지 않은 조성을, C10, C20, C30과 C60은 SRF가 각각 10, 20, 30, 60 phr씩 첨가된 조성을 가리킨다. R10(20)~R30

Table 1. Particle Size Distribution of Ground Rubber

particle size (microns)	mesh	percent(%)
850-600	20-30	2.5
600-425	30-40	19.8
425-300	40-50	33.4
300-250	50-60	27.3
250-	60-	17.0

Table 2. Materials Used in This Experiment

ingredients	description	source
SRF	carbon black (N770)	Korea steel chemical Co.
processing oil	naphthenic oil (RN-2)	Michang Co.
S	sulfur	Miwon Chemical Co.
ZnO	zinc oxide (KS#2)	Kukdong Co. Ltd.
S/A	stearic acid	Lucky Co.
M	2-mercaptobenzo-thiazole	Oriental chemical Co.
TT	N,N,N',N' -tetramethylthiuramdisulfide	Oriental chemical Co.

Table 3. Compositions of Compounds

code of compounds	Gum	C10	C20	C30	R10 (20)	R20 (20)	R30 (20)	R10 (50)	R20 (50)	R30 (50)	C60
EPDM	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
GR ^a	-	-	-	-	10	20	30	10	20	30	-
SRF	-	10	20	30	-	-	-	-	-	-	60
Oil	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
S	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
ZnO	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
S/A	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
M	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
TT	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5

^a Ground rubber.

(20)은 20 mesh의 채로 친 분쇄고무를 10~30 phr씩, R10(50)~R30(50)은 50 mesh의 채로 친 분쇄고무를 10~30 phr씩 첨가한 조성을 가리킨다.

가황거동의 조사 및 시편의 제조. 각 조성에 대한 가황거동은 oscillating disk type rheometer를 이용하여 170 °C에서 1° arc를 가하여 측정되었다.

물성시험을 위한 시편은 각 조성의 가황곡선 (rheometer cure curve)으로부터 얻어진 최적가황시간 ($t_{\Delta 90}$) 동안 전기가열식 유압프레스를 이용하여 170 °C에서 제조되었다.

물성 조사. 각 조성의 인장강도, 신장률, 인장응력 등은 KSM규격의 아령형 3호 시편을 사용하여 상온에서 Monsanto Tensometer10으로 500 mm/min의 인장속도로 조사되었다.

인열강도는 KSM규격의 인열 측정용 B형 시편을 사용하여 상온에서 위와 같이 조사되어졌다.

노화시험을 위해 100 °C로 조절된 공기 가열식 노화시험기에 각 시편을 48시간 방치한 후 각 시편에 대해 위와 같은 조건으로 인장강도, 신장률, 인장응력, 인열강도 등을 조사하였다.

압축영구줄음률의 측정은 두께가 12.70 ± 0.13 mm이고 지름이 약 29.0 mm인 직 원주형의 시편을 9.52 mm의 스페이서를 이용하여 압축한 상태로 100 °C에서 24시간 방치한 후 꺼내어 냉각시킨 다음 30분 이내에 두께를 측정하여 아래의 식에 의해 압축영구줄음률을 구했다.

$$C = \frac{t_0 - t_1}{t_0 - t_2} \times 100$$

여기에서 C 는 압축영구줄음률(%)을, t_0 는 시험편의 원래 두께, t_1 은 압축장치에서 꺼낸 시편의 두께, t_2 는 스페이서의 두께 (mm)를 나타낸다.

경도시험은 상온에서 스프링식 JIS K 6301 경도계를 이용하여 각 가황물의 경도를 조사하였다.

오존 (ozone) 균열시험은 KSM규격의 아령형 1호 시편을 20% 신장시킨 다음 SUGA Test Instrument사의 ozone weatherometer OMS-HVCR을 이용하여 각 시편의 내오존성을 조사하였다. 사용한 오존의 농도는 50 pphm이고 시험조 내부의 온도는 40 °C로 하여 144시간 (6일)을 방치한 후 각 시편의 표면상태를 관찰하였다.

가교밀도의 조사.^{18,19} 10 × 20 mm의 크기와 약 2.6 mm의 두께를 갖는 시료의 무게를 정확히 칭량한 후 100 mL의 시험관에 넣은 다음 여기에 톨루엔 70 mL를 가한 다음 시료가 들어 있는 시험관을 25 °C의 항온조에 담구어 24시간 동안 방치한 후 시료를 꺼내어 표면의 톨루엔을 거름종이로 닦아낸 후 팽윤된 시료의 무게를 측정하였다. 팽윤 후의 시료와 팽윤 전의 시료의 무게 차이로부터 Flory-Rhener식과 Mullins-Moore-Waston의 관계식을 이용하여 화학적 가교점의 농도를 계산하였다.

Morphology 관찰. 인장시험과 인열시험이 끝난 후 HITACH사의 scanning electron microscopy S-2300을 이용하여 20 Kev에서 절단면의 morphology를 관찰하였다.

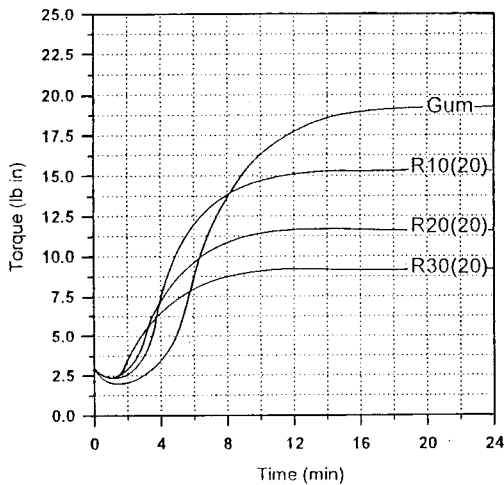


Figure 1. Rheometer cure curves of Gum, R10(20), R20(20), and R30(20).

결과 및 고찰

EPDM 가황물에 분쇄고무가 첨가되었을 경우의 가황거동을 알아보기 위해 분쇄고무의 첨가량에 따른 가황곡선을 Fig. 1에 나타내었다. 그림에서 보듯이 분쇄고무의 첨가량이 증가할수록 scorch time (t_{s2})과 최적가황시간 (t_{90})이 짧아지고 있으며 최대토크 또한 감소하고 있는 것을 볼 수 있다. R. W. Layer는 황이 녹아 있는 용매에 가황고무를 팽윤시킨 후 용매를 제거한 다음 가열함으로써 첨가된 황에 의한 가황고무의 재가황현상을 관찰하였으며 이러한 재가황현상은 가황고무 중에 존재하는 가황촉진제가 가황반응에 이용되기 때문이라고 설명하고 있다.^{20,21} 즉, 분쇄고무의 첨가에 의한 scorch time과 최적가황시간의 감소는 분쇄고무에 존재하는 가황촉진제가 EPDM 고무의 가황에 참여하기 때문으로 생각된다. 또한 최대토크의 감소는 David Gibala와 Gray R. Hamed의 보고와¹⁵ 같이 첨가된 황이 분쇄고무쪽으로 이동하기 때문으로 생각된다. 즉 분쇄고무의 첨가량이 증가함에 따라 EPDM에 영향을 주는 가황촉진제의 양이 증가하므로 분쇄고무를 포함하지 않은 조성(Gum)에 비해 scorch time과 최적가황시간이 감소하며 동시에 황의 이동량도 증가하므로 EPDM 고무의 가황에 참여하는 황의 농도가 떨어지므로 최대토크의 감소가 일어나는 것으로 생각된다.

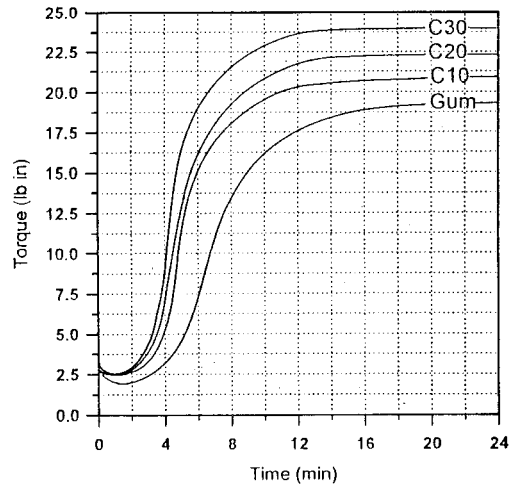


Figure 2. Rheometer cure curves of Gum, C10, C20, and C30.

Fig. 2에는 카본블랙을 10~30 phr씩 첨가하였을 경우의 가황곡선을 나타내었다. 카본블랙의 첨가량이 증가함에 따라 scorch time과 최적가황시간의 감소가 관찰되며 이는 카본블랙이 황(S_8)의 개환을 촉진하기 때문이다.²² 또한 분쇄고무가 첨가된 조성과는 달리 SRF의 첨가량이 증가함에 따라 최대토크의 증가가 관찰되며 이는 카본블랙이 효과적인 보강성 충전제의 역할을 한다는 것을 의미한다. 카본블랙이 이러한 보강성을 가지는 것은 카본블랙이 고무배합이나 가황시 고무분자와 graft반응을 할 수 있는 작용기를 가지고 있어 고무분자와 물리적 흡착보다 더 큰 결합에너지를 갖는 화학흡착 또는 화학적 결합을 형성할 수 있기 때문이다. 이러한 결합이나 흡착의 양은 황의 존재 하에서 더욱 증가하는 것으로 알려져 있다.²³ 반면에 Fig. 1에서 보듯이 분쇄고무는 보강성 충전제의 역할을 하지 못하는 것으로 보인다.

지금까지 조사된 각 조성에 대한 가황특성을 Table 4에 종합하였다. 20 mesh의 분쇄고무가 첨가된 조성, R10(20)~R30(20)과 50 mesh의 분쇄고무가 첨가된 조성, R10(50)~R30(50)을 비교해 보면 50 mesh의 분쇄고무가 첨가된 조성이 20 mesh의 분쇄고무가 첨가된 조성에 비해 scorch time과 최적가황시간이 약간씩 짧아지는 것을 볼 수 있고 최대토크 또한 조금 낮은 것을 볼 수 있다. 이는 분쇄고무가 동일량 사용되었을 경우 50 mesh의 입자가 20 mesh의 입자에 비해

Table 4. Curing Characteristics of the Compounds

code of compounds	Gum	C10	C20	C30	R10 (20)	R20 (20)	R30 (20)	R10 (50)	R20 (50)	R30 (50)
scorch time (t_{s2}), min:sec	4:27	3:12	2:52	2:39	3:10	2:43	2:37	3:03	2:39	2:22
t_{s5} , min:sec	5:52	4:07	3:42	3:19	3:52	3:27	-	3:40	3:26	-
optimum cure time ($t_{\Delta 90}$), min:sec	10:33	8:22	7:53	7:27	7:59	7:38	7:18	7:54	7:42	7:04
maximum torque, lb-in	18.4	20.4	21.8	23.8	15.2	11.1	8.60	14.8	10.8	8.39

표면적이 보다 크므로 상대적으로 보다 많은 가황촉진제가 EPDM 고무의 가황에 참여할 수 있고 분쇄고무로 이동하는 황의 양이 증가하기 때문으로 생각된다.

지금까지 조사된 각 조성에 대한 최적의 가황조건으로 시험을 만든 후 이들의 물성을 조사하였다. Fig. 3~Fig. 7에는 충전제가 첨가되지 않은 조성(Gum) 및 20 mesh, 50 mesh의 분쇄고무와 SRF가 각각 10~30 phr씩 첨가된 조성(C10~RC30(50))에 대한 인장강도, 100% 인장시 인장율력, 신장률, 인열강도, 압축영구줄임률을 각각 나타내었다.

Fig. 3에서 보는 바와 같이 분쇄고무는 SRF와 같은 보강성 충전제의 역할을 하지 못하는 것을 알 수 있다. 또한 첨가된 분쇄고무의 입자가 작을수록 가황물의 인장강도가 증가할 것이라는 예상과는 달리 분쇄고무의 입자크기는 인장강도에 크게 영향을 주지 않는 것을 알 수 있다.

인장율력은 Fig. 4에서 보듯이 SRF의 첨가량이 증가함에 따라 계속 증가하는 경향을 보이지만 분쇄고무가 첨가된 경우에는 감소하는 것을 볼 수 있다. SRF의 첨가에 의한 인장율력의 증가는 화학흡착이나 화학결합의 존재 이외에도 strain amplication 효과 때문이기도 하다.^{24,25}

Fig. 5에 나타난 신장률을 살펴보면 SRF가 첨가된 경우 신장률의 변화는 크지 않지만 분쇄고무의 경우 첨가량이 증가함에 따라 신장률이 크게 증가하고 있다. 인장강도와 마찬가지로 인장율력과 신장률도 분쇄고무의 입자크기에 크게 영향을 받지 않는 것으로 보인다.

Fig. 6에는 분쇄고무와 SRF의 첨가량에 따른 인열

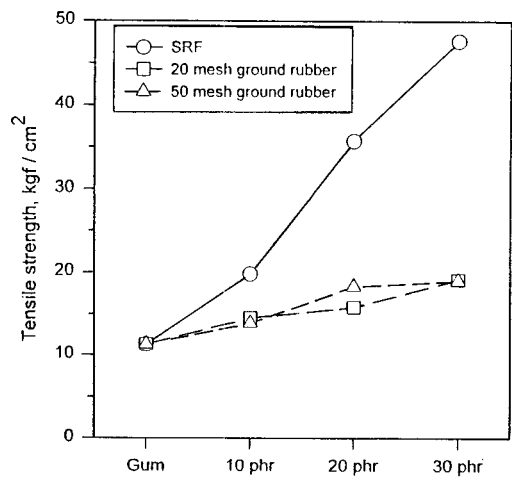


Figure 3. Tensile strength of vulcanizates with respect to the addition of SRF and ground rubber.

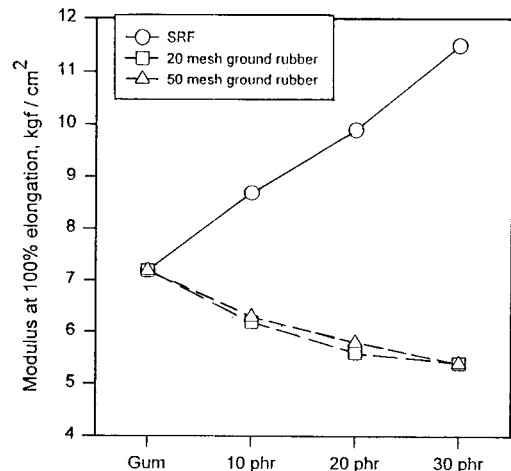


Figure 4. Modulus at 100% elongation of vulcanizates with respect to the addition of SRF and ground rubber.

강도의 변화를 나타내었다. 인열강도는 SRF나 분쇄고무가 첨가되었을 경우 모두 증가하고 있다.

Fig. 7에서 보듯이 분쇄고무와 SRF의 첨가량이 증가함에 따라 압축영구줄임률은 모든 조성에 대해 증가하지만 분쇄고무가 첨가된 조성의 증가폭이 카본블랙이 첨가된 경우보다 크다는 것을 알 수 있다. 분쇄고무의 첨가에 의한 EPDM 가황물의 인장율력의 감소와 신장률의 증가는 천연고무에 분쇄고무를 첨가하였을 경우에

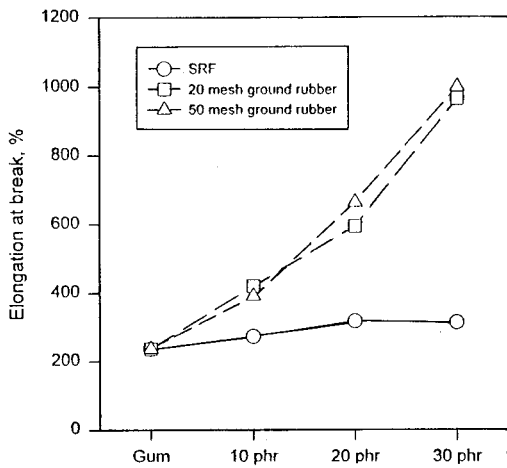


Figure 5. Elongation at break of vulcanizates with respect to the addition of SRF and ground rubber.

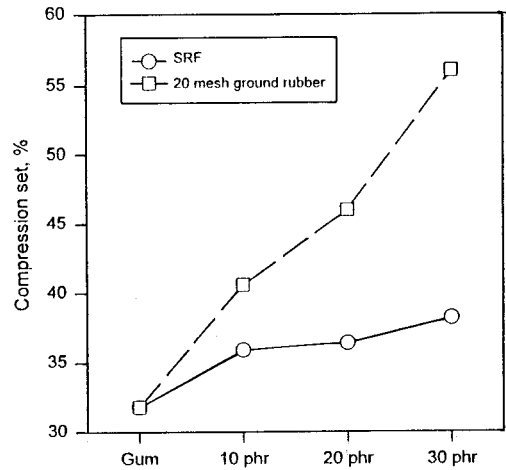


Figure 7. Compression set of vulcanizates with respect to the addition of SRF and ground rubber.

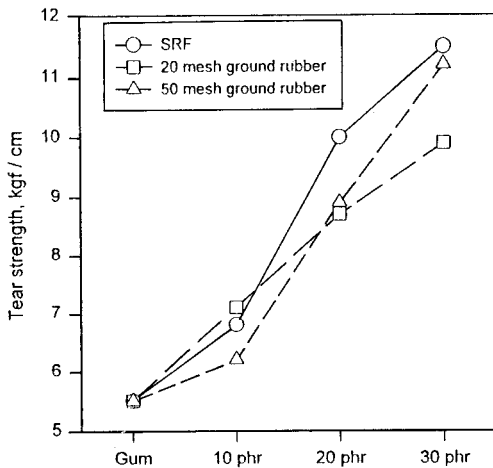


Figure 6. Tear strength of vulcanizates with respect to the addition of SRF and ground rubber.

인장응력이 증가하고 신장률이 감소한다는 A. A. Phadke, S. K. Chakraborty와 S. K. De의 보고와는⁹ 반대되는 결과이다. 분쇄고무가 첨가된 EPDM 가황물의 인장응력이 감소하고 신장률이 증가하는 이유는 첨가된 황이 가황과정에서 분쇄고무쪽으로 이동함에 따라 EPDM 고무의 가황에 참여하는 황의 농도를 감소시켜 가황물의 가교밀도를 감소시키기 때문으로 생각된다. 이러한 가교밀도의 감소는 가황물의 탄성회복력을 감소시켜 압축영구줄임율을 증가시키는 것으로 생각된다.

Table 5. Physical Properties of Vulcanizates before Air Oven Aging

code of compounds	Gum	C10	C20	C30	R10 (20)	R20 (20)	R30 (20)	R10 (50)	R20 (50)	R30 (50)
tensile strength, kgf/cm ²	11.3	19.8	35.7	47.6	14.5	15.8	19.1	13.9	18.3	19.0
M ₁₀₀ (modulus at 100% elongation), kgf/cm ²	7.2	8.7	9.9	11.5	6.24	5.6	5.4	6.3	5.8	5.4
M ₂₀₀	10.1	13.7	17.6	23.7	8.6	7.3	6.5	8.6	7.4	6.5
M ₃₀₀	-	-	32.2	44.4	11.5	9.3	7.8	11.4	9.3	7.9
elongation at break, %	236	273	318	314	420	594	965	391	664	999
tear strength, kgf/cm	5.8	8.3	9.3	14.4	7.1	8.1	9.8	7.7	9.4	10.1
hardness (JIS)	40	43	45	48	39	38	39	38	39	39

다. 지금까지 조사된 각 조성에 대한 물성치를 Table 5에 나타내었다. 가황물의 경도를 살펴보면 SRF의 첨가량이 증가함에 따라 가황물의 경도는 증가하고 분쇄고무가 첨가된 경우에는 감소하는 것을 볼 수 있다.

Table 6에는 공기가열노화시험과 오존균열시험의 결과를 나타내었다. Table 5의 결과와 비교해 볼 때 노화시험 전에 비해 인장강도와 인장응력은 모든 조성에서 증가하였으며 전반적으로 신장률은 약간 감소하는

Table 6. Physical Properties of Vulcanizates after Air Oven Aging and Ozone Cracking Test

code of compounds	Gum	C10	C20	C30	R10 (20)	R20 (20)	R30 (20)	R10 (50)	R20 (50)	R30 (50)
tensile strength, kgf/cm ²	13.8	23.6	38.6	42.8	15.8	18.1	26.6	15.8	19.8	25.5
M ₁₀₀										
(modulus at 100% elongation), kgf/cm ²	7.7	8.9	10.3	12.5	7.0	6.6	6.6	7.0	6.5	6.2
M ₂₀₀	10.7	15.2	20.0	27.7	9.2	8.3	8.1	9.5	8.7	87.7
M ₃₀₀	-	-	38.2	40.1	12.0	10.3	9.9	12.6	11.3	9.5
elongation at break, %	266	284	300	311	397	568	861	373	576	933
tear strength, kgf/cm ²	5.5	6.8	10.0	11.5	7.1	8.7	9.9	6.2	8.9	11.2
ozone crack ^a	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x

^a x, No crack.

경향을 보인다. 오존균열시험결과 모든 조성에 대해 본 실험의 시험시간 (144시간)내에서는 표면의 균열이 관찰되지 않았다. 위의 결과로 볼 때 첨가된 분쇄고무는 EPDM 가황물의 내노화성과 내오존성을 크게 손상시키지 않는 것으로 보인다.

일반적으로 가교밀도에 따른 가황물의 물성은 일정한 경향성을 갖는 것으로 알려져 있다.²⁶ 즉, 인장강도와 인열강도 등은 최대값을 갖는 포물선 형태를 나타내며 신장률과 압축영구줄임률은 가교밀도가 감소함에 따라 증가한다.

충진제가 포함되지 않은 Gum과 분쇄고무와 카본블랙이 첨가된 조성의 가교밀도를 Fig. 8에 나타내었다. 카본블랙이 첨가됨에 따른 가교밀도의 변화는 크지 않음을 알 수 있다. 반면 분쇄고무가 첨가된 조성의 경우 가교밀도의 급격한 저하가 관찰되며 분쇄고무의 입자 크기에 따라서는 큰 차이를 보이지 않는다. 이러한 결과는 앞서 언급한 바와 같이 고무배합시 첨가된 황이 분쇄고무로 이동함에 따라 EPDM 고무의 가황반응에 참여하는 황의 농도가 감소함으로써 EPDM 가황물의 가교밀도가 낮아지는 것으로 생각된다. 이러한 가교밀도의 저하로 인해 분쇄고무를 포함한 가황물의 인장응력이 감소하고 신장률과 압축영구줄임률이 증가하는 것으로 생각된다.

충진제가 포함되지 않은 조성 (Gum)과 분쇄고무가

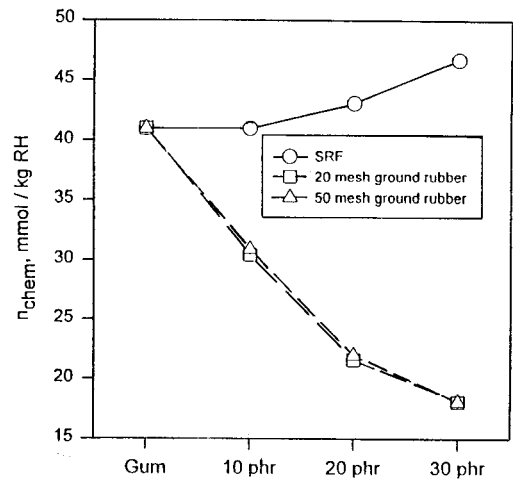


Figure 8. Crosslink density of vulcanizates with respect to the addition of SRF and ground rubber.

각각 10, 20, 30 phr씩 첨가된 조성 (R10(20)~R30(20))에 대한 인장시험의 절단면을 촬영한 SEM 사진을 Fig. 9에 나타내었다. 사진에서 보듯이 분쇄고무의 첨가량이 증가함에 따라 절단면이 거칠어지며 c)와 d)에서 보듯이 절단이 주로 분쇄고무와 EPDM 고무의 계면에서 일어나는 것으로 보인다. 이는 분쇄고무와 EPDM 고무간의 접착력이 취약하기 때문으로 생각된다. 이러한 결과와 위의 가교밀도의 결과로 볼 때 분쇄고무를 포함한 조성, R10(20)~R30(50)의 경우 분쇄고무의 첨가량이 증가할수록 가황물의 인장강도가 감소할 것으로 예상되지만 실제로는 Fig. 3에서 보듯이 인장강도가 약간씩 증가하고 있다. 이러한 인장강도의 증가는 신장률의 증가에 기인하는 것으로 생각된다. 즉 분쇄고무의 첨가에 의한 신장률의 증가폭이 인장응력의 감소폭에 비해 크므로 인장응력과 신장률의 곱에 비례하는 가황물의 인장강도가 약간씩 증가하는 것으로 생각된다.

결론

EPDM 고무에 분쇄고무가 첨가됨에 따라 scorch time과 최적가황시간이 단축되고 최대토오크는 감소하는 것으로 나타났다. 이는 분쇄고무에 존재하는 가황촉진제가 EPDM 고무의 가황반응에 참여함과 동시에 새로이 첨가된 황이 분쇄고무쪽으로 이동함

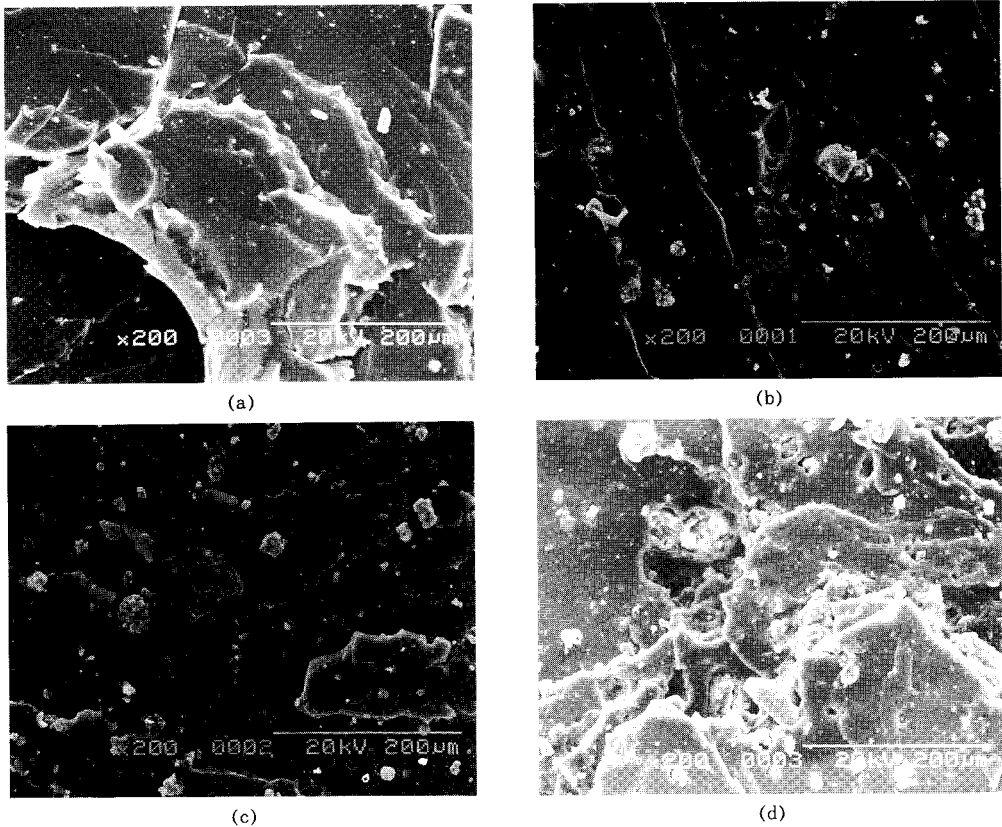


Figure 9. SEM fractographs of tensile fracture surface of : a) Gum; b) R10(20); c) R20(20); d) R30(30) ($\times 200$).

으로써 EPDM 가황물의 가교밀도를 떨어뜨리기 때문이다.

이러한 분쇄고무의 첨가에 의한 가교밀도의 감소는 분쇄고무를 포함한 가황물의 인장응력을 저하시키며 신장률과 압축영구줄임률을 크게 증가시킨다.

사용된 분쇄고무의 입자의 크기는 EPDM 가황물의 물성에 크게 영향을 주지 않았다.

공기가열노화시험과 오존균열시험 결과 분쇄고무의 첨가는 EPDM 가황물의 내후성과 내오존성에 큰 영향을 주지 않는 것으로 밝혀졌다.

분쇄고무의 첨가량이 증가할수록 인장시편의 절단면은 더욱 거칠은 형태를 가졌으며 EPDM 고무와 분쇄고무의 계면에서 절단이 주로 일어남을 확인하였다.

참 고 문 헌

1. D. S. leBeau, *Rubber Chem. Technol.*, **40**, 217 (1967).
2. J. A. Beckman, G. Crane, E. L. Kay, and J. R. Laman, *Rubber Chem. Technol.*, **47**, 597 (1974).
3. G. Crane and E. L. Kay, *Rubber Chem. Technol.*, **48**, 50 (1975).
4. G. Crane, R. A. Elefritz, E. L. Kay, and J. R. Laman, *Rubber Chem. Technol.*, **51**, 577(1978).
5. W. C. Warner, *Rubber Chem. Technol.*, **67**, 559 (1994).
6. G. Crane, J. W. Fieldhouse, and E. L. Kay, *Rubber Chem. Technol.*, **48**, 62 (1975).
7. S. R. Fix, *Elastomerics*, **112**, 38 (1980).
8. W. O. Murtland, *Elastomerics*, **113**, 13 (1981).
9. A. A. Phadke, S. K. Chakraborty, and S. K. De, *Rubber Chem. Technol.*, **57**, 19 (1984).
10. P. Rajalingam and W. E. Baker, *Rubber Chem. Technol.*, **65**, 908 (1992).

11. H. B. Takallou and M. B. Takallou, *Elastomerics*, **121**, 19 (1991).
12. K. Oliphant and W. E. Baker, *Polym. Eng. Sci.*, **33**, 166 (1993).
13. M. Pittolo and R. P. Burford, *Rubber Chem. Technol.*, **58**, 97 (1985).
14. B. Klingensmith, *Rubber World*, **203**, 16 (1991).
15. D. Gilbala and G. R. Hamed, *Rubber Chem. Technol.*, **67**, 636 (1994).
16. G. Adam, A. Sebenik, U. Osredkar, Z. Veksli, and F. Ranogajec, *Rubber Chem. Technol.*, **63**, 660 (1990).
17. G. Adam, A. Sebenik, U. Osredkar, F. Ranogajec, and Z. Veksli, *Rubber Chem. Technol.*, **64**, 133 (1991).
18. A. V. Champman and M. Porter, "Natural Rubber Science and Technology", Ed. by A. D. Roberts, p. 519, Oxford University Press, New York, 1988.
19. N. M. Mathew, A. K. Bhowmick, and S. K. De, *Rubber Chem. Technol.*, **55**, 51 (1982).
20. R. W. Layer, *Rubber Chem. Technol.*, **65**, 211 (1992).
21. R. W. Layer, *Rubber Chem. Technol.*, **65**, 822 (1992).
22. M. Studebaker, "Reinforcement of Elastomers", Ed. by G. Kraus, p. 342, Interscience Publishers, New York, 1965.
23. A. I. Medalia and G. Kraus, "Science and Technology of Rubber", Eds. by J. E. Mark, B. Erman, and F. R. Eirich, 2nd Ed., p. 395, Academic Press, London, 1994.
24. A. I. Medalia and G. Kraus, "Science and Technology of Rubber", Eds. by J. E. Mark, B. Erman, and F. R. Eirich, 2nd Ed., p. 409, Academic Press, London, 1994.
25. A. I. Medalia, *Rubber Chem. Technol.*, **60**, 45 (1987).
26. A. Y. Coran, "Science and Technology of Rubber", Eds. by J. E. Mark, B. Erman, and F. R. Eirich, 2nd Ed., p. 342, Academic Press, London, 1994.