

EPDM 고무 및 그 응용

제 갈 영 순

1. 서 론

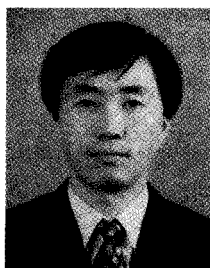
EPM에서 E는 에틸렌, P는 프로필렌, M은 폴리메틸렌 $[-(CH_2)-]$ 형태의 주쇄를 의미하는 즉 에틸렌과 프로필렌의 단순 공중합체를 의미한다.^{1,2} EPDM에서의 D는 분자내에 불포화된 부분을 도입하기 위한 제 3의 단량체인 디엔(diene)을 의미한다. Ziegler촉매가 이용되기 전까지 자유라디칼 개시제를 사용한 고압의 조건에서도 가치가 많은 저분자량, 저밀도 폴리에틸렌이 합성되었으나 1951년 전이금속할라이드와 알킬알루미늄과 같은 유기금속환원제의 조합으로 이루어진 Ziegler촉매 system의 적용으로 낮은 온도와 압력하에서도 고밀도를 갖는 높은 분자량의 선형고분자를 합성할 수 있게 되었다.³ 이어서 Natta는 이를 더욱 발전시켜 높은 분자량의 선형 폴리프로필렌의 합성을 가능케 했으며 또한 생성되는 고분자 사슬에의 입체특이성(isotactic, syndiotactic, atactic)을 부여할 수 있게 되었다.⁴ 그 결과 무정형이며 탄성체인 에틸렌과 프로필렌의 공중합체를 만들 수 있게 되었다. 입체특이성 폴리프로필렌을 만드는데 사용된 촉매 system은 불균일 촉매가 아니라 용해하는 균일 촉매 system이 주로 사용되었다. 이 촉매 system은 바나듐 할라이드와 할로젠화 알킬알루미늄을 조합해서 사용하며 필요시 활성화제를 같이 사용하기도 한다. 이들의 중합은 슬러지형 공중합 방식이 사용되기도 하지만 탄화수소 용매하에서 보통 진행된다.

에틸렌-프로필렌(ethylene-propylene) 고무(EPM 혹은 EPDM)는 1962년 미국에서 제한된 상업적 용

도로 소개되고 1963년에 상업적 생산이 개시된 이래 1981년 미국의 Monsanto사에 의해서 EPDM과 폴리프로필렌의 블렌드인 Santoprene®이 출하되면서 괄목할 만한 성장을 이루게 된다.⁵⁻⁸ EPDM계 고무는 현재 일반 산업용 슈이트, 라디에이터 호스, 전선 및 케이블 등으로 다양하게 적용되고 있을 뿐만 아니라 항공우주산업 제품의 고온용 단열재, 완충체로서도 광범위하게 사용되고 있다. 본 고에서는 EPM/EPDM 고무에 관한 기초적인 내용과 이들 고무류의 다양한 응용에 관하여 간단히 소개하고자 한다.

2. 고분자 구조

EPM은 에틸렌과 프로필렌의 무정형의 규칙적인 교대 공중합체이며 이러한 구조는 천연고무(cis-1,4 polyisoprene)를 수소화반응시켜서 얻은 생성물과 같은 구조이다.² 이 화합물의 구조는 포화되어 있으

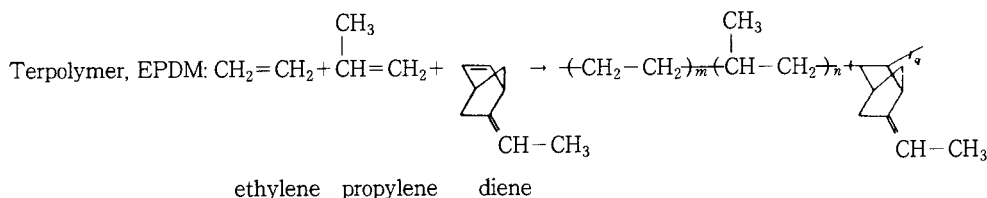
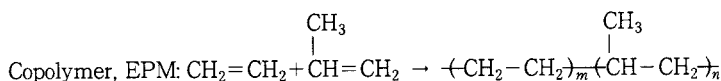


제갈영순

1983 경북대학교 화학과(학사)
1985 한국과학기술원 화학과(석사)
1988 한국과학기술원 화학과(박사)
1988~ 국방과학연구소 고분자복합재
1995 연구실 선임연구원
1995~ 경일대학교 교양학부 조교수
현재

EPDM Rubber and Its Applications

경일대학교 교양학부(Yeong-Soon Gal, Polymer Chemistry Laboratory, College of General Education, Kyungil University, Hayang 712-701, Kyungsangbuk-Do, Korea)



Scheme 1. Synthesis of EPM copolymer and EPDM terpolymer.

표 1. Dienes in EPDM Elastomers

Name	Abbreviation	Structure	Characteristics	Branching
5-ethylidene-2-norbornene	ENB		fast cure good tensile strength good set	some
1,4-hexadiene	HD	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	best compression set normal cure rate scorch-safe	none
dicyclopentadiene	DCPD		low cost very slow cure good set odor	high

므로 일반 형태의 황화합물 경화제를 가황화반응에 적용할 수 없으므로 대신에 퍼옥사이드 화합물을 경화에 사용하는데 이러한 경화제는 가격이 비싸고 범용의 고무제조설비로는 성형하기 어려운 점이 있다. 이러한 이유로 EPDM 고분자가 많이 사용되고 있다. 여기서 EPDM은 불포화된 부분을 포함하는 EPM을 의미한다(Scheme 1). 불포화된 부분은 에틸렌, 프로필렌과 함께 제3의 단량체인 비공액 디엔(nonconjugated diene)과의 공중합을 통하여 도입된다. 실제 산업체에서 많이 사용하고 있는 제3의 단량체인 비공액 디엔 화합물의 종류, 분자구조, 및 그 특성을 표 1에 제시하였다.

이중에서 가장 많이 사용되는 단량체는 구하기가 쉽고 가황속도가 빠른 ENB이다. 2개의 이중결합이 공액화되어 있지 않은 관계로 공중합시 하나의 이중결합이 중합반응에 참여하고 남아 있는 다른 하나의 이중결합이 고무의 가황화반응에 참여하게 된다. 가황화반응에 참여하는 이중결합 부분은 고분자 주쇄에 존재하는 것이 아니라 측쇄에 존재하도록 설계되어 있다. 그 결과 이 고분자들은 우수한 내오존

특성을 보이게 된다.²

3. 기본 조성과 물성

일반적인 E-P 탄성체는 에틸렌 부분을 45~75%의 무게비로 포함하며 단량체들이 무질서하게 분포하는 무정형의 고분자로 이루어져 있다. 고분자 조성내에 결정성을 보이는 에틸렌의 함량이 많을수록 높은 그린강도(green strength)를 보이며 더 많은 충전물을 부가할 수 있으므로 펠릿화가 용이하고 사출성이 우수하게 된다. 반면에 높은 에틸렌 부분을 갖는데 따른 단점은 저온에서의 밀가공작업성이 떨어지며 저온에서의 특성이 떨어진다는 점이다. 온도가 낮을수록 결정화되는 정도가 증가하므로 에틸렌부분을 많이 함유한 고분자의 경우 이러한 문제를 최소화하기 위하여 어느 정도 온도를 주어 보관해야 한다. EPDM류의 점도는 보통 125 ℃의 온도조건에서 측정된 무니점도(Mooney viscosity, ML)는 보통 20에서 100사이의 값을 보인다. 높은 분자량

의 고분자로 존재하는 경우도 많은 함량의 오일류를 포함할 수 있으며(25~100 phr), 이러한 조성은 자외선의 존재하에서 산화분해반응에 의한 겔화가 가속화되는 경향이 있으므로 보관에 주의를 요한다. 분자량이 큰 조성의 장점은 앞에서 설명한 에틸렌의 함량이 많은 경우와 유사하게 인장 및 그린강도가 우수하며 보다 많은 양의 충전제나 오일류를 부가할 수 있다는 것이다.²

고분자의 분자량분포(MWD)를 고분자재료의 물성 변수로 체계적으로 연구하지는 않았지만 이것은 공정상 매우 중요한 공정변수중의 하나로 알려져 있다. 많은 경우 135 °C에서 GPC로 측정한 MWD값은 2-5범위의 값을 보이며, 넓은 분자량분포를 갖는 고분자인 경우 E-P 조성에 있어서의 변화폭 또한 큰 것으로 알려져 있다. 넓은 분자량분포를 갖는 고분자들은 우수한 mill가공성, calendering 특성 및 높은 그린강도를 보인다. 이러한 고분자들은 충전제나 오일을 많이 충전시킬 필요가 없는 용도로 광범위하게 사용되고 있으나 이의 단점으로는 느린 경화속도를 들 수 있다. 좁은 분자량분포를 갖는 경우가 EPDM에서 더 일반적인 형태인데 그 이유는 이들의 경화속도가 빠르고, 경화상태가 우수하며, 작업성이 양호하기 때문이다.⁹

앞에서도 간단히 언급한 바와 같이 EPDM제조에 사용되는 제3의 단량체로 DCPD, ENB, 1,4-HD 등이 있는데 이들이 공중합에 참여하여 하나의 불포화된 이중결합을 남기게 되는데 디엔 단량체의 구조가 최종 탄성체의 특성에 큰 영향을 미치게 된다. ENB는 자체의 가격은 비싸지만 제3의 단량체로 가장 많이 사용되는 디엔 화합물인데, 그 이유는 ENB가 공중합반응에 쉽게 참여하며 또한 공중합으로도 입된 남아있는 이중결합의 가황화반응이 가장 빠르기 때문이다.¹⁰⁻¹² 또 하나의 특징으로는 합성시 반응조건을 변화시킴으로써 가지달린(branched) 고분자뿐만 아니라 선형의 고분자제조를 하게 한다는 점이다. Branching은 고분자의 유변학적 특성을 조절하는데 큰 역할을 하며¹³ 따라서 특수한 응용분야에 맞도록 이의 조절을 통하여 EPDM에 특성을 부여할 수 있다. 1,4-HD를 포함하는 고분자인 경우는 ENB를 포함한 EPDM에 비해서 경화속도가 느리지만 열적 특성이 우수하고 사슬절단과 가교화반응을 효과적으로 조절할 수 있는 장점이 있다. 1,4-HD를 사용하여 제조한 EPDM은 그것의 구조가 주로 선형이므로 우수한 가공특성을 보인다.¹⁴ 세 번째 디엔

표 2. Physical Constants of Ethylene-Propylene Rubbers

Constant	Units	Value
Density	g/cc	0.854
Expansivity(1/V)(dV/dT) _p	(°C) ⁻¹	7.5 and 8.8×10 ⁻⁴
(1/L)(dL/dT) _p	(°C) ⁻¹	2.5×10 ⁻⁴
Specific heat, C _p	cal/g/°C	0.53
Thermal conductivity	cal/s/cm/°C	4.2×10 ⁻⁴
Refractive index		1.4740 ^{23°C} 1.4524 ^{90°C} 1.4423 ^{120°C}
Dielectric constant	10 ³ Hz	2.5
Dissipation factor	10 ³ Hz	0.2
Diffusion constant, D ₍₀₎	cm ² /s	
benzene 23 °C		6.1×10 ⁻⁸
n-hexane 23 °C		4.1×10 ⁻⁸
CH ₂ Cl ₂ 23 °C		1.3×10 ⁻⁷
CHCl ₃ 30 °C		1.2×10 ⁻⁷
Permeability coefficient	cm ² /s/atm °C	
CH ₂ Cl ₂ 30 °C		2.8×10 ⁻⁷
H ₂ O 37.5 °C		4.5×10 ⁻⁸
Glass-transition temperature	°C	-60

단량체인 DCPD의 장점은 가격이 저렴하며 ENB와 같이 상대적으로 쉽게 조합해서 사용할 수 있다는 점이다. 여기서 제시한 3종의 디엔 단량체중에서 DCPD를 사용했을 경우의 경화속도가 가장 느리다. DCPD를 사용하여 제조한 고분자의 경우는 디엔 분자내에 존재하는 제2의 이중결합이 이 단계에서 어느 정도 반응하며 그 결과 가치를 많이 가지고 있는데 디엔계 고무 블렌드에 내오존성을 부여하는데 유용하다.

지금까지 개략적으로 설명한 EPM/EPDM 고분자의 기초 물성값을 표 2에 나타내었다.¹⁵

이 값들은 대표적인 고분자의 물성치이며 고분자의 종류나 조건에 따라서 다소 다를 수 있다. 예를 들면 DCPD나 ENB를 함유한 고분자의 밀도나 굴절율이 1,4-HD 단위를 포함한 고분자보다 크다. 이런 사실을 이용하여 90 °C에서 굴절율을 측정하여 ENB형 고분자의 함량을 정량적으로 결정할 수 있다. 유리전이온도와 이와 관련된 취화온도(brittle point) 역시 고분자의 에틸렌 및 디엔 부분의 함량에 따라 달라지는 특성이다. 높은 에틸렌 함량을 갖는 고분자는 일반적으로 결정성의 영향으로 높은 취화온도를 보인다. 1,4-HD를 사용하여 제조한 고분자의 저온에서의 물성이 END나 DCPD를 사용한 경우보다 다소 우수한 것으로 나타났으나 EPDM계 고분

자 모두 저온물성은 우수한 것으로 알려져 있다.

4. EPDM 고무의 조성에

EPDM 고무의 경화거동은 앞에서 간단히 언급한 바와 같이 분자량, 분자량분포, 조성차이 등 여러 가지 변수에 의해서 달라지게 된다. EPDM은 측쇄에 가황화반응을 가능하게 하는 불포화된 이중결합 부분을 가지고 있으며 다른 합성고무와 같이 이들을 가교화시키기 위해서는 경화촉진제가 필요하게 된다. 이 경화촉진제는 여러 가지 인자, 즉 성형방법, 요구 물성, 가격, 상용성 등을 고려하여 선택하게 되지만 보통 thiozole계 촉진제인 2-mercaptobenzothiozole (MBT), 2,2'-dibenzothiazyl disulfide (MBTS) 등과 thiuram 혹은 dithiocarbamate로 조합된 경화 system을 이용하게 된다. 성형설비를 조절하게 되면 황주제(sulfur donor)형 경화촉진제를 원소형태의 황을 대신하여 사용할 수 있다.¹⁶

범용적으로 많이 사용되는 경화촉진제와 그 사용량은 다음과 같다.²

MBT, MBTS, CBS, ZMBT, ZBBDP	3.0 phr
ZBDBC, DTD	2.0 phr
ZDEDC, ZDMDC, TDEDC, TMTD	0.8 phr
DPTT, TMTM, TETD, FDMDC	0.8 phr

소량의 황을 사용하거나 황주제 경화 system을 이용하면 우수한 내열특성과 개선된 압축성을 보이는 것으로 알려져 왔다. Thiuram 혹은 dithiocarbamate와 3-4 phr의 MBT, MBTS, 혹은 CBS (N-cyclohexyl-2-benzothiozole sulfenamide)로 조합된 경화 system을 사용함으로써 황의 함량을 1 phr이하로 줄일 수 있으며 그 결과 우수한 내열성을 보여주게 된다. 150 °C 이상의 온도에 노출되는 경우 내열성을 더욱 향상시키기 위하여 선택된 산화방지제를 반드시 사용하여야 한다.

많은 비결정성 고분자에서와 마찬가지로 EPDM 역시 미충진 고무의 기계적 물성이 매우 떨어지므로 강화제를 사용해야 된다. 카본 블랙은 이런 목적으로 가장 많이 사용되는 강화제이며, 실리카, clay, talc 및 다른 관물류의 충전제를 사용한다.^{2,17-19} 다른 고무류에서와 마찬가지로 EPDM 고무에서 충전제가 강화제로써 충분한 역할을 하기 위해서는 카본 블랙

과 다른 충전제들이 효과적으로 분산되어야 한다. 높은 인장특성, 우수한 인열저항(tear resistance) 및 우수한 내마모성 등의 특성은 보강제를 어떻게 잘 선정하고 조합하느냐에 달려 있다.

나프테닉 오일(naphthenic oils)은 가격이 적당하며 자체가 우수한 상용성을 보이므로 EPDM 컴파운드용 가소제로 가장 많이 사용되어 왔다. 고온용이거나 색이 요구되는 컴파운드인 경우 휘발성이 적고 자외선에도 보다 안정한 파라핀 오일(paraffinic oils)을 보통 사용하는데 일부 파라핀 오일은 높은 에틸렌 함량을 갖는 경화된 컴파운드로부터 빠져 나오기도 한다. 따라서 파라핀 오일을 사용해야 할 경우는 높은 에틸렌 부분을 갖는 고무를 좀더 낮은 에틸렌 함량을 갖는 재료로 바꾸어 주는 것이 합리적이다. 방향성 오일류를 사용할 경우 컴파운드 특성에 영향을 미칠 수 있으나 피옥사이드를 사용하는 경화 system에는 같이 적용할 수 없는 단점이 있다. 스테아릭 산, zinc stearate, 혹은 윤활제를 컴파운드의 가공조제로서 사용한다. EPDM 컴파운드는 근본적으로 tack성이 부족하므로 실제 제품성형시에 요구되는 tack성을 부여하기 위하여 tackifier를 부가하여야 한다. 이 때 상용성의 문제나 과량의 불포화물로 이루어진 tackifier가 경화반응에 미치는 영향 등을 고려하여 이의 선정과 사용에 주의를 기울여야 한다.

5. EPDM 고무의 응용

EPDM 고분자가 가지고 있는 특성은 이 재료를 다양한 분야에 걸쳐 여러 가지 용도로 개발되어 사용되게 만들었다. EPM/EPDM 고무의 생산량이 괄목할만하게 증가되어 왔는데 주로 roofing, agriculture 및 water distribution용 고무막으로 사용되어 왔으며 이들 고무가 가지는 장점을 살려서 공업용 기계/기구의 부품이나 특수용도의 부품 등으로 다양하게 응용하고 있다. EPDM 고무의 응용사례를 표 3에 개략적으로 표시하였다.²

EPDM 컴파운드의 몇가지 예를 간단히 살펴보면 다음과 같다. 가장 많이 사용되는 분야중의 하나가 합성고무 쉬이트 분야이다. 합성고무 쉬이트의 많은 부분이 방수용으로 사용되는데 쉬이트 방수는 기존의 아스팔트 방수와 같은 막 방수공법의 일종이다.²⁰ 쉬이트 방수는 합성고무나 합성수지 등의 얇은 쉬이

트인 합성고분자 루핑(두께 0.8~2.0 m/m)을 콘크리트 스타브 등의 방수하지 상에 합성고무나 합성수지계 접착제를 사용하여 접착시켜 방수층을 형성하는 공법이다. 예전에는 값싼 아스팔트재료에 비해

가격경쟁력이 떨어져 그 사용에 제약이 되어 왔으나 고무의 성능개선과 대량생산에 따른 가격하락으로 광범위한 분야에 사용되고 있다. 모든 고무류가 방수쉬이트로 사용될 수 있으며 각 경우의 요구사항, 조건에 따라서 달라지나 최근에 와서는 EPDM계 쉬이트가 많이 사용되고 있다.

표 3. Applications for EPDM

Tire sidewalls
Inner tubes
Automotive
Weatherstripping(sponge and dense) for doors, windows, trunk lids
Radiator and heater hose
Air emission hose
Tubing
Brake components
Isolators and mounts
Grommets, body rubber
Appliances
Inlet and drain hose
Boots
Seals
Mounts
Building and construction
Glass sealers
Curtain wall gaskets and tapes
Rubber sheeting for roofing
Pond and ditch liners
Reservoir liners
Agricultural equipment
Hoses
Seed tubes
Cushioning
Sheeting for grain storage
Liquid fertilizers
Silos
Tank linings
Wire and cable
Mechanical goods
Dock fenders
Belting
Gasketing
Seals
O-rings
Faucet washers
Roll covers

쉬이트용으로 제안된 조성은 이 고분자류가 갖는 높은 연신율, 우수한 그린강도, 우수한 성형성 등의 특성과 밀접한 관계가 있다. 우수한 성형성을 보장하고 요구되는 기계적 물성치를 만족하도록 충전제를 선정하고 그 함량을 결정하며 장기간에 걸친 노화조건에 만족하도록 저취발성 파라핀 오일과 황주게인 즉 황의 함량이 적은 경화 system을 적용해야 한다. 특히 현장에서 작업시 lap-seal splices를 만드는 과정이 필수적이므로 경화된 컴파운드가 우수한 접착성을 보이기 위해서는 블루움 현상(bloom-ing)이 일어나지 않아야 된다.

루프(roof) 쉬이트로 적용하는데 요구되는 물성 시험 data는 그린강도, 경화물의 물리적 특성, 내열성, 방수성, 내오존성 등이다. 표 4는 쉬이트용 EPDM 컴파운드의 대표적인 조성예와 그 기본 특성을 나타낸 것이다. 표 5에는 경화된 EPDM 쉬이트의 물리적 특성을 표시한 것이다.²

EPDM 고무가 자동차 산업에 도입되면서 자동차 산업의 발전과 함께 비약적인 성장을 하게 되었다.

표 4. Typical Recipe for EPDM Sheeting

EPDM A	100.00
N-347 black	120.00
Talc	30.00
PARAFFINIC oil type 104B	95.00
Zinc oxide	5.00
Stearic acid	1.00
MBTS®	2.20
TMTD	0.65
TETD	0.65
Sulfur	0.75
	355.25
Mooney viscosity, ML-4@100 °C	53
Mooney scorch MSR-135 °C, min	16.0
Rheometer 150 °C, 1° arc, 1.7 Hz, micro-die	
Torque, min.	0.6
(N.m)max.	2.6
time, ts ₁	5.0
(min)tc ₅₀	10.3
tc ₉₀	27.0

표 5. Physical Properties of Uncured and Cured EPDM Sheet (표 4)

	Calendered Sheet	Specification ASTM D-8(tentative)
Uncured		
Tensile strenght, max., KPa	965	-
100% modulus, kPa	690	-
Elongation, %	650	-
Cured		
Dusted/wrap cure/ 3h/60 psi g. steam		
Unaged		
Tensile strength, MPa	17.4	9.0 min
Elongation, %	450	300 min
200% modulus, MPa	8.1	
Hardness, durometer A	65	60±5 min
Tear strength, die C, N/mm	36.8	22 min
Tensile set-50% extension, %	3.0	5 max
Aged 7 days/125 °C Air Oven		
Tensile strength, MPa	17.6	8.3 min
Elongation, %	290	225 min
Hardness, durometer A	71	-
Linear shrinkage, %	0.5	2.0 max
Aged 7 days/70°C Water		
Weight increase, %	1.6	2.0 max
Ozone Resistance		
100 pphm, 50% extension, 7 days, no cracks	Pass	Pass

문, 창문, trunk lids의 스폰지나 틈마개용 고무, 라디에이터 및 히타 호스, 공기방출 호스, 여러 가지 튜브류 등에 다양하게 사용되고 있으며, boots, diaphragms, gyromets, isolators, mounts 등을 포함한 브레이크 부품으로도 많이 사용되고 있다.

자동차 라디에이터 호스용 EPDM 컴파운드의 조성예를 표 6에 표시하였다. 에틸렌의 함량이 높은 EPDM을 많이 사용하고 있는데 이것은 원하는 형상을 유지하기 위해서는 높은 그린강도가 필요하기 때문이다. 에틸렌의 함량이 낮은 EPDM을 소량 같이 사용하는 이유는 오일류와의 상용성을 부여하기 위해서이다. Ground whitening은 가격을 낮추기 위해서 조합하여 사용하는 것이며 비휘발성 오일류는 요구되는 내열성을 충족시키기 위하여 첨가한다. 경화 속도, 내열성, 압축조건, 냉각제에 대한 안정성 등의 요구사용을 만족하도록 경화 system을 선정하게 되며 이와 같은 작업을 통하여 저렴한 가격의 만족스러운 성능을 갖는 제품을 제조할 수 있다. Master

표 6. Radiator Hose Compound

EPDM B	105.0
EPDM A	25.0
Zinc oxide	3.0
N-650 black	130.0
N-762 black	95.0
Ground whitening	40.0
Hight-viscosity, paraffinic oil type 104B	130.0
Stearic acid	1.0
TMTD	3.0
DTDM	2.0
ZDBDC	2.0
ZDMDC	2.0
Sulfur	.5
	538.5

cylinder reservior seal은 특별한 성능이 요구되는 자동차 브레이크 부품의 한 예이며, 이의 특성을 만족시키기 위한 컴파운드는 가공성을 좋게 하기 위하여 E/P비가 50/50에 근접하는 저분자량의 고분자로 구성되어 있다.²

EPDM 성분의 함량이 많은 경우에 해당되면서 아직도 많이 사용되고 있는 가격이 비교적 싼 사출성형용 컴파운드의 조성예를 표 7에 나타내었다.

분자량이 크고 에틸렌 함량이 높으며, 오일 함량이 많은 형태의 화합물로 이루어진 블렌드는 요구되는 가공성을 만족시키기 위해서 사용하는데, 오일 함량이 많은 블렌드는 혼합을 용이하게 하며 이들은 저가의 호스, 튜브, 틈마개 등에 사용된다. 이의 그린강도는 제품의 형태를 유지시키는데 문제가 없을 만큼 적당하며, 이 경우 전체 오일의 함량은 고분자 자체에 포함되는 오일과 컴파운딩 과정에서 포함되는 오일을 합하여 220 phr정도이다.

자동차 문이나 트렁크의 틈마개용으로는 보통 closed cell extruded EPDM 스폰지를 사용하며, 일반적으로 경화속도를 빠르게 조절할 수 있는 ENB의 함량이 많은 EPDM 고분자를 사용하게 된다. 성형한 스폰지는 이들의 요구물성을 만족하는 우수한 물리적 특성과 낮은 흡수성을 보여 주고 있다.

EPDM 고무는 그 자체가 갖는 내오존성, 내열, 내한, 내습성 등의 특성과 더불어 우수한 전기적 특성을 가지고 있으므로 wire나 cable 용으로 많이 이용된다. 위에서 언급한 특성외에도 상대적으로 오일 및 clay의 함량이 적은 컴파운드인 경우 우수한 사출성형성을 보여주고 있으며, 장기간의 안정한 전기적 특성

표 7. Highly Extended, Low-cost Compound (Grade 8BA705C12)

EPDM D	50.0	
EPDM B	105.0	
Zinc oxide	3.0	
N-650 black	250.0	
N-774 black	100.0	
Ground whiting	200.0	
Type 103 Oil	165.0	
Zinc stearate	1.5	
MBTS®	3.0	
TMTD	.8	
ZDBDC	1.5	
Sulfur	2.0	
	881.8	
	30' @	8' @
	160 °C Cure	182 °C Cure
Unaged Physical Properties		
Hardness, durometer A	75	75
Tensile strength, MPa	5.9	5.3
Elongation, %	150	180
Heat-aged, D573, 70 hr @ 100°C		
Hardness change, pts.	+4	+5
Tensile strength change	+5	+23
Elongation change, %	-27	-33
Compression Set, D395 Method B, 22 hr @ 70°C		
% Set	30 ^a	30 ^b
Suffix C12-Ozone Resistance, D1171, 72 hr @ 50 pphm @ 40°C		
Quality retention rating	100	100

^a Solid specimen. ^b Plied specimen.

을 유지하기 위해서 red lead를 부가하며 노화특성을 향상시키기 위하여 퍼옥사이드계 경화 system을 사용할 필요가 있다.¹⁶

EPM/EPDM 고무는 근본적으로는 특수고무로 분류되기는 하나 산업 전반에 걸쳐 광범위하게 이용되고 있는 실정이며 이 탄성체의 광범위한 용도전개는 이 고분자류가 가지는 다기능성에 기인한다. 전형적인 고무 응용분야와의 분야에까지 상당량 사용되고 있는데 이는 윤활용 오일에 대한 점도지수 향상제, 폴리올레핀류에 대한 개질제, 열가소성 탄성체 등이다.

다른 고분자 재료와 마찬가지로 EPM/EPDM 고분자류는 필요에 의해서 화학적 개질, 즉 할로젠화 반응이나 환경노화특성을 향상시키기 위하여 그래프팅, polystyrene, poly(acrylonitrile-co-styrene), nylon 등에 의한 화학적 개질이 가능하므로 다양한

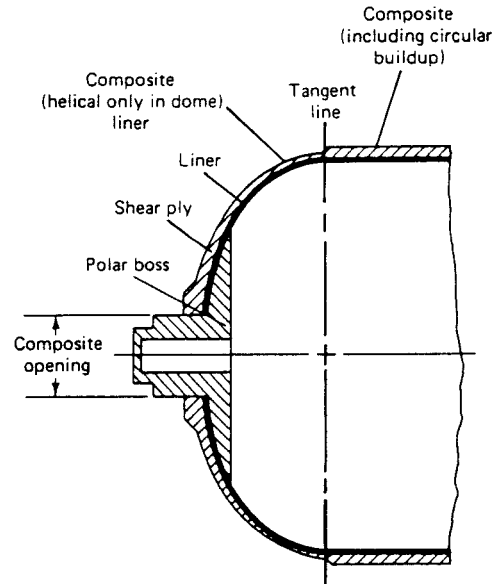


그림 1. Dome section of typical pressure vessel.

용도로의 응용이 기대된다.²

복합재료로 제조되는 압력용기의 경우(그림 1) 제품자체의 요구사항이나 공정적 필요에 의해서 압력용기의 앞, 뒤쪽 부위에 금속재의 보스(boss)부를 갖게 되는데, 이 경우 이중 재질, 즉 금속과 복합재와의 접착과정이 필수적이며 galvanic corrosion에 의한 금속의 부식방지나 고압용기의 sealing을 목적으로 EPDM계 고무를 사용하게 된다.²¹⁻²³

이 경우 최종 용도에 따라서 다소 달라질 수 있겠으나 열적인 요소를 고려하여 보통 실리카 혹은 카본으로 충전된 EPDM 고무를 사용한다. 보스의 크기가 소형인 경우 카본과 실리카를 함유한 쉬이트형 B-stage EPDM 고무를 사용하게 된다. 이 경우의 공정을 간단히 살펴보면 다음과 같다. 금속 보스의 접착면에 Primer 205/Chemlok 252로 처리하고 EPDM 쉬이트 1층을 적층한 후 vacuum bag 성형(150 °C에서 3시간)한다. 성형완료 후 복합재와 접착할 면의 연마 및 세척작업을 수행하고 Primer 7701/Chemlok 238로 최종 처리한 후 복합재료 적층공정에 들어가게 된다. 경우에 따라서는 Chemlok을 사용하지 않고 접착필름인 FM 73 등을 사용하여 금속과 고무, 고무와 복합재 사이에 삽입하기도 한다.

그림 2는 전형적인 대형 복합재 로켓모타케이스의 개략도와 단면을 도식적으로 나타낸 것이다.^{23,24}

이 구조물의 최외면층인 외부 인슐레이터와 복합

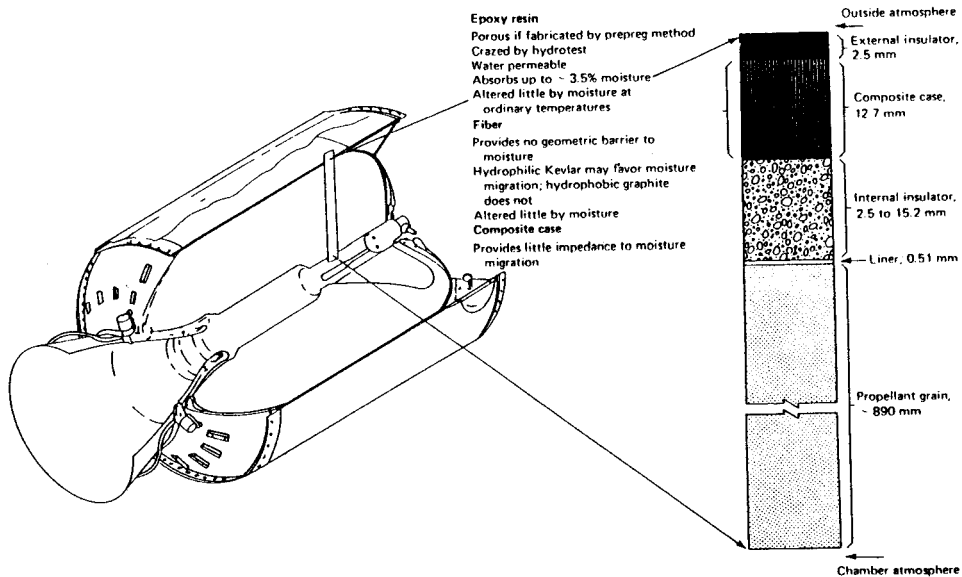


그림 2. Radial section of typical rocket motor case. Courtesy of united technologies corporation.

표 8. Properties of Carbon Filled EPDM Rubber (FLEXWARP1046B)

(Uncured)

항 목	물 성	시험규격
Resin solids, %	46-54	R-45
Volatile content, %	1-4	V-1
Filler content, %	46-54	R-45
Nominal uncured thickness, in	0.035	
Nominal weight lb/Lin yard	16.7	
Nominal broadgoods width, in	20	

(Cured)

항 목	물 성	시험규격
Tensile strength 0°, psi	750	D-368
elongation, %	4.5	D-638
Tensile strength 90°, psi	450	D-638
elongation, %	5.5	D-638
Specific gravity	1.28	
cured ply thickness, in	0.024	
Hardness, shore "A"	91	

경화조건 : 1 hr at 295 °F at 100 psi (295 °F로 예열된 Mold에 6 Ply를 적층한 후 경화시).

재 구조물과 추진제층 사이에 있는 내부 인슐레이터로 나누어 볼 수 있는데, 대부분의 경우 그 조성은 제품제조사의 비밀사항으로 공개되어 있지 않다. 그러나 그간 알려진 많은 자료들을 참고해 볼 때, 로켓모타케이스의 인슐레이터의 소재로는 주로 EPDM계

고무가 많이 사용되고 있다. 표 8과 표 9에 이러한 용도로 사용되는 EPDM 고무 컴파운드의 조성예와 그 경화물의 물성을 참고로 표시한 것이다.

표 8은 미국 Fiberite사에서 판매하고 있는 카본 충전형 EPDM 컴파운드의 예로써 그 기본 조성과 경화물의 대표적인 물성을 나타낸 것이다. 이 소재를 모타 케이스의 내부 인슐레이션으로 적용한 사례로는 Trident C-4, space shuttle, Ariane, Terrier, Penguin, Tow 등이 있다. 표 9 역시 Fiberite사에서 고체 로켓 모타케이스의 내부 인슐레이션의 용도로 개발하여 판매하고 있는 실리카 충전 EPDM 컴파운드의 예와 성형한 EPDM 고무의 물성을 참고로 나타낸 것이다. 이 경우 컴파운드의 세부조성은 제품제조사의 비밀사항으로 알려져 있지 않다. 이들 재료의 구조물 제작에의 적용방식은 제품제작후 제거될 금형상에 선정된 B-stage 쉬이트를 설계된 두께에 맞추어 적층한 후 오토클레이브 성형을 통하여 경화시키고 복합재와 접착될 외면을 잘 연마한 후 보스제작사의 전처리와 같이 Primer 7701/Chemlok 238 등으로 전처리한 후 그 외부에 복합재 구조물을 성형하게 된다. 구조물이 큰 경우 수작업에 의한 공정에 의해서는 최적의 균일한 두께를 갖는 EPDM의 적층이 어려우므로 EPDM 컴파운드를 회전하는 금형상에 적층할 수 있는 Strip winder 등의 장비를 이용하기도 한다.

표 9. Properties of Silica-Filled EPDM Rubber (MXSE-280RT)

(Uncured)

항 목	물 성	시험규격
Resin solids, %	68-70	R-55A
Volatile content, %	0-4	V-52A
Flow, psi, %	N/A	
Filler content, %	24-32	R-55A
Nominal uncured thickness, in	0.120	
Nominal weight 1b/Lin yard	1.5	
Nominal broadgoods width, in	22	

(Cured)

항 목	물 성	시험규격
Tensile strength 0°, psi	700	D-412
elongation, %	8.0	Die C
Tensile strength 90°, psi	400	D-412
elongation, %	10.0	Die C
Specific gravity(g/cm ³)	1.10	D-792
Cured ply thickness, in	0.05	
Hardness, shore "A"	86	D-2240
Specific heat(150 °F)	0.41	C-351
Thermal conductivity 200 °F, BTU/ft-hr-°F	0.16	C-177

경화조건 : 1 hr at 300 °F at 100 psi.

소형 모터케이스의 경우 외부의 튜브형 케이스와 내부의 내열튜브사이의 공간에 고무류를 충전하게되는데 폴리우레탄 등의 경우 내열성이 부족한 문제가 제기되어²⁴ 내열 및 내삭마특성이 우수한 액상의 EPDM 고무를 사용하여 열을 가하며 프레스 압력으로 EPDM 고무를 채울 수 있는 TPM(trans-power molding)공법으로 그 틈새를 충전시킨 사례도 있다.²⁵

EPDM 고무류를 이중 재질(복합재 또는 금속재)과의 층간 교체성형으로 그림 3과 같은 라미네이트 베어링이나,²⁶ 방진 패드류의 제조 및 지진 등의 진동조건에서의 거동 등에 관한 연구가 광범위하게 진행되어 왔다.²⁷ 또한 그림 4에 그 개념을 제시한 운용중 16°의 원추각으로 방향조절이 가능한 flex joint 등의 분야에도²⁸ EPDM계 고무가 자체가 가지는 내열성을 포함한 우수한 물성을 근간으로 하여 적용되고 있다.

6. 결 론

지금까지 산업용 일반 부품에서부터 항공우주산업

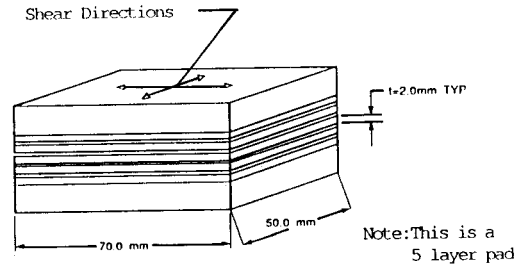


그림 3. Laminate bearing.

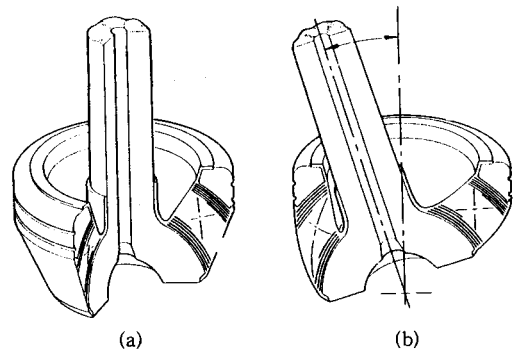


그림 4. Schematics for the Hutton TLP flex joint : (a) no deflection and (b) 16° conical deflection.

용 부품에 이르기까지 다양하게 사용되고 있는 EPDM 고무를 기본개념과 조성/특성 및 이들의 적용사례 등을 간단히 제시하고 설명하였다. 국내 고무산업의 발전으로 산업용 일반 분야의 경우 광범위하게 그 영역을 확대하여 사용되고 있으나 고무가 가지는 특수한 부품에 사용되는 EPDM 고무 컴파운드의 경우 세부 기술력 및 충분한 양의 수요창출 미비로 그 개발과 생산에 어려움이 있어 왔다. 이들의 경우 외국에서의 수입에도 여러 가지 제약이 있는 실정이다. 따라서 국내에서도 산·학·연간의 유기적인 협동연구를 통해서 이러한 문제점을 해결할 수 있을 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

1. W. Cooper, "Synthetic Elastomers", in "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", vol. 5, p. 406, John Wiley & Sons, Inc., 1966.
2. E. K. Easterbrook and R. D. Allen, "Ethylene-Propylene Rubber", in "Rubber Technology", ed. by M. Morton, p. 375, Van Nostrand Reinhold Company

- Inc., New York, 1987.
3. K. Ziegler, H. Martin, and E. Holzkamp, U. S. Patent 3,113,115 (1963).
4. G. Natta and G. Boschi, U. S. Patent 3,330,359 (1967).
5. G. E. O'Connor and M. A. Fath, *Rubber World*, **185** (3), 25 (1981).
6. G. E. O'Connor and M. A. Fath, *Rubber World*, **185** (4), 26 (1982).
7. J. A. Kim, J. C. Cho, S. J. Kwak, and K. U. Kim, *Polymer Science and Technology (Korea)*, **8**, 700 (1997).
8. Y. W. Chang, *Polymer Science and Technology (Korea)*, **8**, 730 (1997).
9. E. K. Easterbrook, "A Discussion of Some Polymerization Parameters in the Synthesis of EPDM Elastomers", XXII IUPAC, *Macromolecular Reprint*, Vol. II, 712 (1971).
10. K. H. Wirth, U. S. Patent 3,492,370 (1970).
11. R. E. Barret, U. S. Patent 3,492,371 (1970).
12. I. J. Gardner and G. Ver Strate, *Rubber Chem. Technol.*, **46**, 1018 (1973).
13. K. P. Beardsley and C. C. Ho, *J. Elastomers and Plastics*, **16**, 20 (1984).
14. V. R. Landi and K. E. Easterbrook, *Polym. Eng. & Sci.*, **18**, 1135 (1978).
15. F. P. Baldwin and G. Ver Strate, *Rubber Chem. Technol.*, **45**, 768 (1972).
16. T. J. De Groot and A. G. Bollen, *Rubber World*, February, 19 (1989).
17. J. H. DuBois, "Handbook of Fillers for Plastics", Van Nostrand Reinhold Company, Inc., USA, 1987.
18. G. R. Hamed and S. Hatfield, *Rubber Chem. Technol.*, **62**, 143 (1989).
19. H. W. Tomlinson and D. F. Sheridan, Jr., *Rubber Chem. Technol.*, **62**, 643 (1989).
20. S. Y. Choi, *Polymer Science and Technology (Korea)*, **8**, 748 (1997).
21. "Filament-Wound Pressure Vessels", Brunswick Corporation, Oct., 1985.
22. R. W. Magness and J. W. Gasaway, AIAA-88-3325, 1988.
23. S. T. Peters and W. D. Humphrey, "Filament Winding", in "Composites", ed. by T. J. Reinhart, p. 503, ASM International, USA, 1987.
24. S. K. Chung, N. G. Yun, and B. Jung, *J. Kor. Soc. for Composite Materials*, **10**(4), 18 (1997).
25. S. K. Chung and N. G. Yun, *J. Kor. Soc. of Propulsion Engineers*, **2**(3), 107 (1998).
26. P. M. Sheridan, F. O. James, and T. S. Miller, "Design of Component", in "Engineering with Rubber", ed. by A. N. Gent, p. 218, Hanser Publishers, Munich, 1992.
27. J. M. Kelly and M. S. Chalhoub, "Earthquake Simulator Testing of a Combined Sliding Bearing and Rubber Bearing Isolation System", Report No. UCB/EERC-87/04, Univ. of California at Berkeley, Dec., 1990.
28. A. Stevenson and R. P. Champion, "Durability", in "Engineering with Rubber", ed. by A. N. Gent, p. 192, Hanser Publishers, Munich, 1992.