



Study on Surface Chemical Structure and Mechanical Properties of EPDM Rubber with Microwave Irradiation Time

SeoBin Eom*, Sun Young Lee**, Sung Han Park***, and Seung Goo Lee*†

*Department of Advanced Organic Materials & Textile System Engineering, Chungnam National University,
99, Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34134, Republic of Korea

**Bio-applied Chemistry Research Institute Chungnam National University

***Agency for Defense Development

(Received June 29, 2018, Revised July 16, 2018, Accepted July 20, 2018)

Abstract: Recently, microwaves have been used for desulfurization because they can selectively dissociate C–S and S–S bonds present in vulcanized rubber. In this study, we investigated the changes in structural and physical properties of EPDM (Ethylene propylene diene monomer) rubber by irradiating it with microwaves for different durations. The surface chemical composition of the irradiated EPDM rubber was analyzed by FT-IR, XPS, and EDS analyses. It was confirmed by XPS that C–S and S–S 2p peak heights greatly decreased when microwave irradiation was performed for more than 5 min. In the EPDM sample irradiated with microwaves for 10 min, the number of S–O bonds significantly increased owing to oxidation. As the microwave irradiation time was increased, SEM images showed cracks and voids on the EPDM surface. The 20% decomposition temperature of the EPDM rubber sample was investigated by TGA, and it was found to be about 435.23°C for the EPDM rubber irradiated for 10 min. The crosslinking density of the EPDM rubber was determined by measuring the degree of swelling, and the highest value was observed for the E5 sample irradiated for 5 min. The degree of swelling of the E10 sample irradiated for 10 min was lower than that of the E5 sample. These results indicate that when irradiated with microwaves for more than a certain time, desulfurization occurs and the side chain of the EPDM rubber dissociates and forms additional crosslinking bonds.

Keywords: rubbers, ethylene propylene diene monomer, microwave-processing, swelling, crosslinking density, thermal properties, XPS

Introduction

EPDM (Ethylene propylene diene monomer)은 합성고무로서 EPM 고무에 디엔계의 제 3성분을 공중합시킨 합성고무이다. EPDM은 일반 합성고무에 비하여 상대적으로 불포화결합이 적기 때문에 내후성이 우수하며, 내오존성, 내용제성이 뛰어나고 비중이 작으며, 열적 안정성 및 절연 특성을 지니고 있어서 압력이 주어지는 오링, 자동차 범퍼(충격보강재), 타이어, 절연전선 케이블 및 항공우주 분야의 고온 단열재 등으로 널리 사용되고 있다.^{1,2}

마이크로파(Microwave)는 300 MHz-300 GHz의 주파수 범위를 갖는 전자파를 말하며 고무산업에서는 가황 방법 중 하나라도 사용하고 있다. 최근에는 마이크로파를 펄스 EPDM고무에 조사하여 고무를 재활용하는 방법이 실용화되고 있다. 마이크로파 탈황기술은 마이크로파를 이용하여 분말화한 가황

고무의 내부에 존재하는 S-S, S-C 결합의 선택적인 절단이 가능하다. 고분자 사슬의 분해를 일으키지 않고 가황 결합만을 분리할 수 있는 에너지 범위인 915 또는 2450 MHz 정도의 마이크로파를 이용하여 탈황하게 되며, 이 방법은 설비가 단순하고 부피가 작으며 소요되는 시간이 적어 경제적이란 장점을 갖는다.^{3,4}

또한, 산업계에서 사용하는 열처리 공정 중 외부 가열인 열풍가교 방식은 낮은 열전도도로 인하여 시간에 따른 가열효율이 낮은 반면에, 마이크로파 기술은 물체에 외부 열원 없이 발열시키는 특색이 있어 큰 물체에서도 표면 및 내부를 거의 동시에 가열할 수 있기 때문에 이를 이용하여 연속적인 가교 방법으로 이용 가능하며, 다양한 분야에서 폭넓게 사용되고 있다.⁵

따라서 본 연구에서는 여러 분야에서 이용되는 마이크로파를 EPDM 고무에 조사하여 조사시간에 따른 EPDM의 구조적 변화 및 물성에 미치는 영향을 비교 고찰하였다.

†Corresponding author E-mail: lsgoo@cnu.ac.kr

Experimental

1. 재료

본 실험에서는 Kraiburg사에서 제조한 EPDM 고무를 사용했다. 혼련은 open mill을 이용하였으며, 충전제로 카본블랙을 사용하였고, 1차 배합 첨가제로는 산화아연(ZnO), 스테아르산($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$)을 사용하였다. 2차 배합 첨가제로는 고무용 황을 가교제로 사용하였고 N-cyclohexyl-2-benzothiazoyl-sulfenamide (CBS) 및 tetramethyl thiuram disulfide (TMTD)을 가황 촉진제로 사용하였다. 사용된 재료의 기본 배합비를 Table 1에 나타내었다.

2. 실험

마이크로파를 조사하기 위해 microwave oven (Samsung사의 model RE-C20JW)에 EPDM 고무(10 mm × 40 mm × 2 mm)를 넣고, 주파수는 2450 MHz 출력은 700 W로 설정하였다. 마이크로파 조사 시간에 따른 차이를 알아보기 위해 3, 5, 10분간으로 조사시간을 다르게 하여 실시하였으며 이에 따른 시료명과 기본 정보를 Table 2와 같이 표기하였다.

3. 측정 및 분석

3.1. FT-IR 측정

마이크로파를 조사한 시료 표면의 화학구조 변화를 확인하기 위해 감쇠 전반사 푸리에변환 적외선분광기(Attenuated Total Reflectance-Fourier Transform Infrared Spectroscopy; ATR-FTIR, ALPHA-P, Bruker Optics Inc., USA)을 이용하였다.

Table 1. Material Composition of EPDM Rubber

Component	Weight (phr)
EPDM	100
Carbon Black	90
Paraffinic oil	50
Zinc Oxide	4
Stearic acid	1
Sulfur	1.2
CBS	2
TMTD	1

Table 2. Basic Properties of EPDM Rubbers Samples

Sample ID	Size	Thickness	Irradiation time	Power output
E0			unirradiated	
E3	10 × 40	2 mm	3 min	700 W
E5	mm ²		5 min	
E10			10 min	

다. 500-4000 cm^{-1} 의 범위에서 resolution은 4 cm^{-1} 로 측정하였다.

3.2. XPS 측정

마이크로파 조사 전후 EPDM 고무표면의 화학조성을 측정하기 위해 X선 광전자분광기(X-ray Photoelectron Spectroscopy, ESCA-XPS, VG Multilab 2000)를 사용하였다. 주로 EPDM 고무표면에서의 황 성분의 함량 변화를 측정하였다.

3.3. Morphology 관찰

저전압형주사전자현미경(Low Voltage Field Emission Scanning Electron Microscope, LV-SEM, Merlin Compact + EDS (Oxford))을 이용하여 마이크로파가 조사된 시료 표면의 형태학적 변화와 조성 변화를 관찰하였고 10 kV의 가속전압과 500배율로 설정하여 관찰하였다.

3.4. 겉보기 가교밀도 측정

EPDM 고무를 겉보기 가교밀도를 측정하기 위해 팽윤법을 이용하였다. 팽윤도 측정은 ASTM D471에 따라 5.0 mm(길이) × 5.0 mm(너비) × 2.0 mm(두께)의 가황된 시편을 톨루엔에 담근 후 1, 3, 6, 12, 24시간이 되었을 때, 각 시료의 무게를 측정하였다. 팽윤되기 전 시료의 무게(w_0)와 팽윤된 후 시료의 무게(w_1), EPDM 고무를의 밀도(d_1)와 톨루엔의 밀도(d_2)를 이용하여 식 (1)을 통해 팽윤도를 계산하였다. 본 논문에서 사용한 EPDM 고무의 밀도는 1.27 g/ml, 톨루엔의 밀도는 0.865 /ml이다.⁶⁻⁸

$$Q(\%) = \frac{(w_1 - w_0)/d_2}{w_0/d_1} \times 100 \quad (1)$$

3.5. 열중량 분석

마이크로파가 조사된 EPDM의 열중량 변화는 TGA를 사용하여 측정하였다. 조사, 미처리 EPDM 시료를 3.5 mg의 동일한 양으로 측정하였으며, 열중량 분석을 통하여 EPDM 고무의 20% 분해온도를 확인하였다. 20% 분해온도는 질소분위기에서 승온속도를 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 하여 상온으로부터 700 $^{\circ}\text{C}$ 까지 가열하여 이에 따른 중량의 감소 곡선에서 80% 잔류량이 남는 부분에서의 온도를 그대로 구하였다.

3.6. 인장 물성 측정

EPDM 고무의 기계적 특성인 인장강도와 인장탄성계수, 파단신장률을 측정하여 마이크로파 조사가 시료의 물성에 미치는 영향을 알아보았다. 인장강도와 인장탄성계수 및 신율의 측정은 ASTM D412에 따라 아령형 시편을 만들어 만능재료 시험기(Instron 4467, USA)을 이용하였다. 이 때 500 N load cell을 이용하였고, crosshead 속도는 500 mm/min으로 총 7개의 시편을 측정하여 최대값, 최소값을 제외한 나머지 5개의 평

균값을 구하여 나타내었다.

Results and Discussion

1. FT-IR 구조분석

마이크로파 조사에 따른 EPDM 고무의 화학구조 변화를 확인하기 위해 IR 분석을 한 결과를 Figure 1에 나타내었다. EPDM의 IR 분석결과, 2845, 2915 cm^{-1} 에서 C-H bond의 신축운동에 해당하는 피크가 나타났고, 1370 cm^{-1} 와 1434 cm^{-1} 에서 각각 $-\text{CH}_3$ bonds와 $-\text{CH}_2-$ bonds에 해당하는 피크를 확인하였다. 미처리 EPDM 고무의 C-H bond의 흡수 피크는 조사된 EPDM 고무에 비해 피크 강도가 컸으나, 마이크로파 조사시간 증가에 따라 EPDM 고무의 C-H bond 피크는 점점 작아지는 것으로 보인다. 이러한 결과는 마이크로파 조사에 의한 EPDM 분자사슬의 절단에 기인한 것으로 사료된다.

2. 표면화학조성변화 분석

XPS 측정을 통해 마이크로파 조사에 의해 EPDM 화학구조 변화에 따른 원소함량 변화를 분석할 수 있었으며, 이를 Table 3에 나타내었다. EPDM 고무를 구성하는 주 피크인 탄소(C_{1s} , 285 eV) 피크는 조사시간이 증가함에 따라 피크가 증가하는

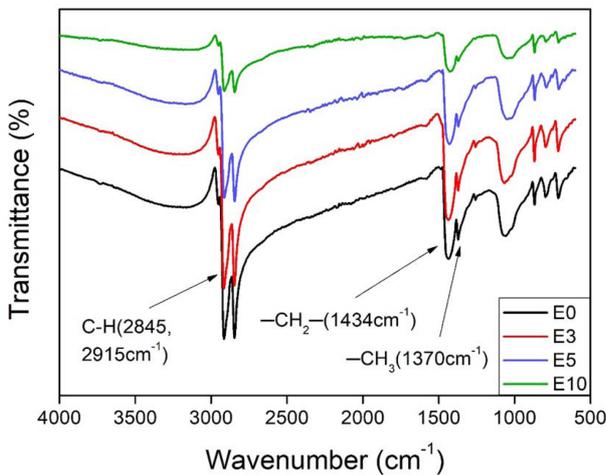


Figure 1. ATR-FTIR spectra of EPDM rubbers before and after microwave irradiation.

Table 3. Atomic Composition Ratio (%) of the EPDM Rubber according to Treated Microwave for Different Time

	C_{1s}	O_{1s}	S_{2p}
E0	80.93	11.98	1.67
E3	82.76	11.78	1.31
E5	87.97	13.91	0.21
E10	88.91	17.58	0.05

경향을 보였는데 이는 EPDM 고무의 분자의 일부 미가교된 사슬이 마이크로파 조사에 의해 측쇄가 절단되면서 추가적인 가교가 일부 형성되어 나타난 것으로 사료된다.

EPDM 시료의 S_{2p} 피크의 분석 결과를 Figure 2에 나타내었다. 각 EPDM 시료의 S_{2p} 피크는 3개의 특성 피크로 분석하였으며, C-S, S-S 그리고 S-O 결합 구조를 확인하였다. 미처리 EPDM 표준시료의 피크는 C-S (162.6 eV), S-S (163.8 eV), S-O (164.7 eV)로 나타내게 된다.⁹⁻¹¹ 이 때 S-O 피크는 EPDM 고무의 제조 및 보관 과정에서 발생하는 산화에 기인한 것으로 사료된다. 마이크로파 조사 후 시료의 피크도 3개의 특성 피크로 분석하였다. EPDM 고무 시료의 S_{2p} spectra를 통해 마이크로파 조사시간 증가에 따라 S_{2p} 피크 강도가 감소하는 것을 확인하였다. 이는 분자 내 탈황이 발생하면서 S-S, C-S 피크의 감소가 기인한 것으로 판단된다. 마이크로파를 10분간 조사한 E10 시료에서는 S-O 피크가 다소 크게 증가된 것을 확인하였다. 일정시간 이상으로 마이크로파를 조사했을 때, 황 가교 사슬이 분해되면서 산소에 의한 산화반응으로 진행된 것을 알 수 있다.

3. 형태학적 변화 및 원소 함량 변화 관찰

마이크로파 조사 전후의 EPDM 고무 표면의 형태학적 변화를 SEM image를 통해 관찰하였으며 Figure 3에 나타냈다. 전체적으로 미처리 시료(a)와 마이크로파를 3분 동안 조사한 시료(b)에서는 형태학적 변화가 명확히 보이지 않았으며, 10분 동안 조사한 시료(d)의 표면에서 변화가 뚜렷이 관찰되었다. 10분 동안 조사된 시료(d)의 SEM image에서 고무 표면에 크랙과 빈 공간이 형성된 것을 관찰하였고 조사시간이 증가함에 따라 표면에서의 변화도 증가하는 것으로 나타났다. Table 4는 조사 전후의 EDS 분석결과를 나타내며, 4가지의 특정원소 C, O, S 그리고 Ca 함량을 분석하였다. 측정된 Ca은 보강제로 사용된 탄산칼슘으로 추정하였다. 표를 통해 마이크로파 조사시간 증가에 따라 EPDM 고무 표면에서의 황 원소 함량이 크게 증가된 것을 확인하였다. 이러한 결과는 EDS의 표면 분석 깊이는 μm 단위까지 측정이 가능하여 XPS보다 더 깊게 시료의 표면을 측정할 수 있는데, 이 때 조사시간 증가에 따른 분자 내의 C-S, S-S 결합의 해리가 증가함으로써 황 원소 함량 또한 증가된 결과로 나타난 것으로 사료된다. 마이크로파 조사 후 EPDM 표면의 산소함량도 증가하는 경향으로 나타났다. 이는 앞서 XPS의 S_{2p} 피크 분석에서 언급한 바와 같이, 가교사슬의 해리가 발생하면서 산소와의 반응으로 산화가 발생한 결과로 판단된다.

4. 겔보기 가교밀도 측정

EPDM 고무의 겔보기 가교밀도를 확인하기 위해 팽윤도 측

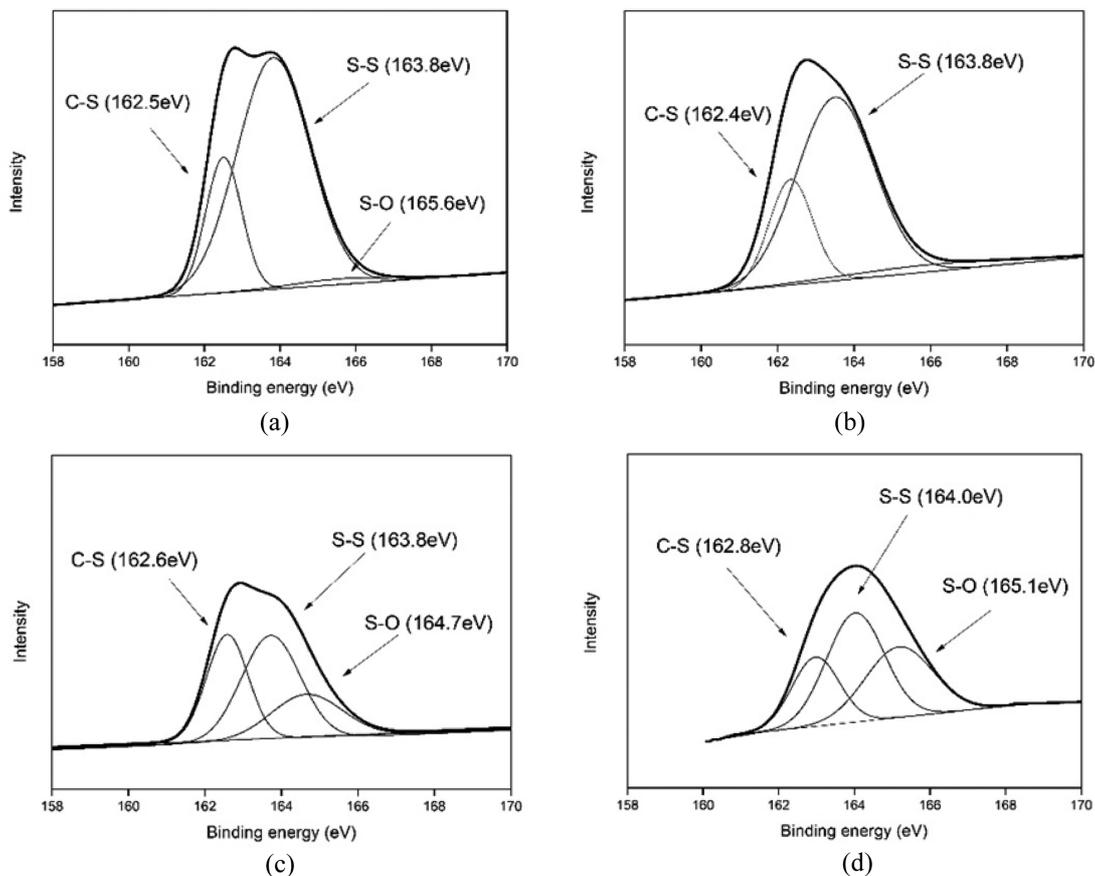


Figure 2. XPS spectra, S2p level of EPDM rubbers before and after microwave irradiation: (a) unirradiated, (b) irradiated for 3 min, (c) irradiated for 5 min, (d) irradiated for 10 min.

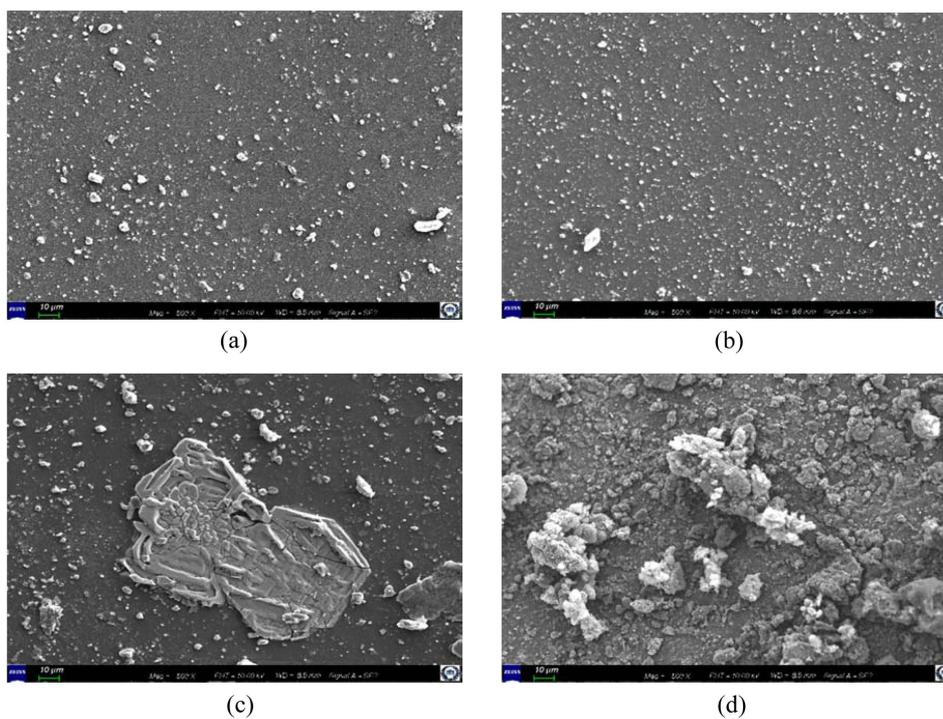


Figure 3. SEM images of EPDM rubbers before and after microwave irradiation: (a) unirradiated, (b) irradiated for 3 min, (c) irradiated for 5 min, (d) irradiated for 10 min.

Table 4. EDS Results on the EPDM Surface Before and After Microwave Irradiation

Element	Carbon (%)	Oxygen (%)	Sulfur (%)	Calcium (%)
E0	87.65	4.99	1.11	1.46
E3	86.23	9.35	3.57	0.85
E5	77.12	5.50	15.06	1.96
E10	66.12	3.66	28.73	1.49

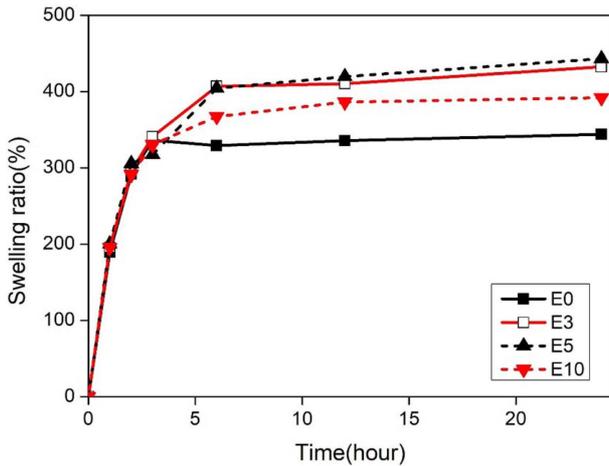


Figure 4. Swelling ratio of EPDM rubbers before and after microwave irradiation.

Table 5. Swelling Ratio of EPDM Rubber Before and After Microwave Irradiation

	E0	E3	E5	E10
Swelling ratio (%)	343.76	432.35	443.11	391.91

정을 이용하였다. 측정 결과는 Figure 4와 Table 5에 나타내었다. 분석 결과, 조사 후 시료 E3, E5, E10의 팽윤도는 E0 대비 각각 125%, 128%, 114% 높게 나타난 것을 확인하였다. 조사 전보다 조사 후 시료의 팽윤도가 높게 나타나는 것은 마이크로파 조사에 의해 가교를 이루고 있는 S-S, C-S 결합이 끊어지면서 가교밀도가 낮아지기 때문이다. 팽윤도 측정값은 E5 시료에서 가장 높게 나타났으며, 그보다 더 오랜 시간 조사된 E10 시료의 팽윤도는 E5 시료의 측정 값보다 낮으로 나타났다. 이는 일정시간 이상으로 마이크로파를 조사했을 시, 탈황이 발생함과 동시에 주변 사슬들의 해리로 인해 미가교된 사슬들이 가교결합을 이루는데 이로 인해 팽윤도 감소에 영향을 미친 것으로 사료된다.

5. 열중량 분석

EPDM의 마이크로파에 의한 열분해특성을 알아보기 위해, 마이크로파가 조사된 각 시험편에 대하여 TGA를 측정하였다. Figure 5은 EPDM 시료에 대하여 일정한 승온속도로 가열하

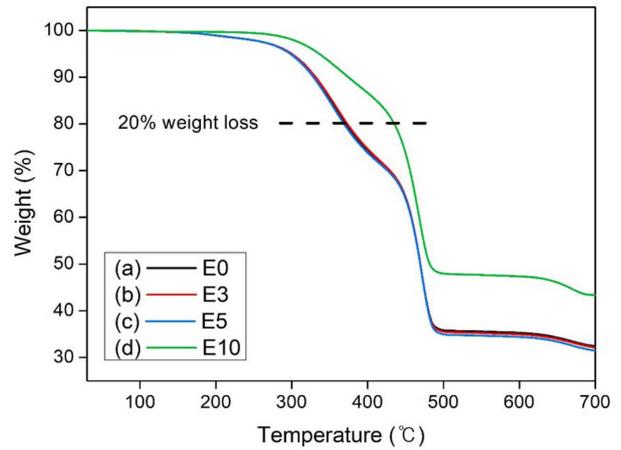


Figure 5. TGA curves of EPDM Rubbers before and after microwave irradiation: (a) unirradiated, (b) irradiated for 3 min, (c) irradiated for 5 min, (d) irradiated for 10 min.

Table 6. TGA Results of EPDM Rubber Before and After Microwave Irradiation

	E0	E3	E5	E10
20% Thermal degradation temperature (°C)	373.28	371.09	368.84	435.23
Residue (%)	32.5	32	31.5	43.4

면서 얻은 TGA 곡선을 나타낸다. 미처리 및 마이크로파 조사한 경우 모두 2차 분해 반응을 나타내고 있으며 10분 동안 마이크로파가 조사된 E10시료의 분해개시온도가 가장 높은 것을 확인하였다. 또한 시료의 20% 분해온도와 고온에서 분해가 종료된 후 시료의 잔류량을 Table 6에 나타내었다. EPDM 고무시료의 20% 분해온도는 마이크로파 조사 시간 증가에 따라 함께 감소하는 경향으로 나타났지만 E10 시료의 20% 분해온도는 약 435.23°C로 더 높은 온도에서 나타났다. 조사 후의 시료의 잔류량 값은 20% 분해온도 경향과 비례하여 나타났는데, 이러한 결과는 일정시간 동안의 마이크로파 조사는 EPDM 고무 구조에 탈황을 발생시켜 가교도를 감소시키고 이로 인해 시료의 열분해온도가 감소하지만, 그 이상으로 조사하게 되면 사슬 해리로 인한 추가적인 가교를 발생시키기 때문에 시료의 열분해온도와 열분해 잔류량이 증가했을 것으로 판단된다.¹²

6. EPDM 고무의 기계적 특성

Figure 6-8은 조사 전후의 시험편에 대한 인장강도 및 신율과 탄성계수의 결과를 나타낸 것이다. Figure 6에서 인장강도는 크게 변화하지 않다가 E10 시료에서 E0 대비 114%까지 증가하는 경향이 나타났는데 이는 마이크로파를 10분간 조사했을 때 황 가교결합이 해리됨과 동시에 일부 다른 사슬이 해

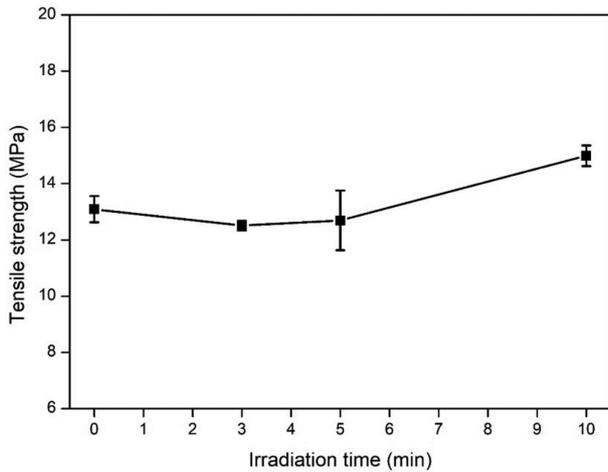


Figure 6. Tensile strength of EPDM rubbers before and after microwave irradiation.

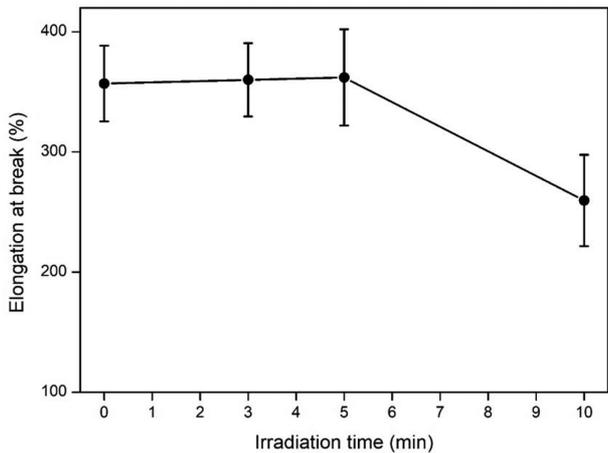


Figure 7. Elongation at break of EPDM rubbers before and after microwave irradiation.

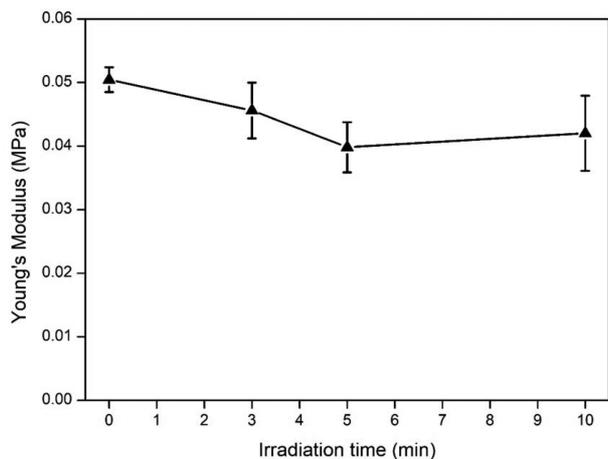


Figure 8. Young's Modulus of EPDM rubbers before and after microwave irradiation.

리되어 가교되지 않은 관능기가 가교반응에 참여하면서 가교도가 증가하면서 나타나는 현상으로 판단된다. Figure 7에서 나타난 마이크로파가 조사된 EPDM 시료의 신율은 E10 시료에서 급격히 감소하였는데, E0 대비 E10의 시료의 신율은 -137%까지 감소하였다. 이는 앞서 E10 시료에서 나타난 측쇄의 절단으로 인해 추가적인 가교반응이 작용하여 망상구조를 형성하면서 나타나는 결과로 사료된다. 탄성계수의 변화도 앞서 나타난 결과들과 상응하여 나타났는데, 마이크로파 처리 시간이 5분일 때까지 감소하는 경향을 나타내다가 10분 조사한 시료에서 추가적인 가교 생성으로 인해 탄성계수가 증가하는 것을 확인 하였다(Figure 8).

Conclusions

본 논문에서는 마이크로파를 이용하여 조사시간에 따른 EPDM 고무의 모폴로지 및 화학적 조성 변화를 확인하였으며, 열적 및 기계적 특성을 조사하고 팽윤도 측정을 통하여 겔보기 가교밀도의 변화를 확인하였다.

1. EPDM 시료의 모폴로지 관찰을 통해 마이크로파가 10분 동안 조사된 시료에서 빈 공극과 크랙이 형성된 것을 확인하였다. EDS 분석으로 EPDM 표면의 원소 조성 함량 변화를 관찰하였으며 조사시간 증가에 따라 시료 표면에서 황 원소 함량이 증가하는 것을 확인하였다.

2. XPS S_{2p} 피크에서 조사시간 증가에 따라 S-S, C-S의 피크 강도의 감소를 통해 탈황이 진행되는 것을 확인하였고, 마이크로파가 10분 동안 조사된 EPDM 시료에서 S-O 피크 강도가 크게 증가한 것을 확인하였다.

3. 열중량분석을 통해 시료의 20% 분해온도를 측정했으며, 마이크로파 조사시간 증가에 따라 EPDM 시료의 20% 분해온도는 감소하였지만 10분 동안 조사된 시료의 분해온도는 435.23°C로 증가하였다.

4. 마이크로파가 5분 이하로 조사된 시료의 경우 인장강도 및 신율은 큰 변화를 보이지 않았다. 10분 동안 조사된 시료의 경우 인장강도는 114% 증가, 신율은 -137%까지 감소하였고, 이에 따른 인장탄성계수도 증가하였다. 이를 통해 EPDM 고무의 기계적 물성에 마이크로파 조사가 영향을 미치는 시간은 10분 이상일 것으로 예상된다.

5. 팽윤도 측정을 통해 EPDM 시료의 겔보기 가교밀도를 측정하였으며, E3, E5, E10의 팽윤도는 E0 대비 각각 125%, 128%, 114% 높게 나타난 것을 확인하였다. E5, E10 시료를 비교했을 때 마이크로파 조사시간이 더 높은 E10 시료의 팽윤도가 더 낮게 측정되었다. 이는 측쇄가 절단되면서 추가적인 가교반응이 발생하여 가교도가 증가하여 나타난 결과로 사료된다.

Acknowledgements

이 연구는 국방과학연구소에서 주도하는 사업인 ‘실장착 오링 잔여노화수명평가’ 과제(2016-1988-01)의 일환으로 수행되었습니다.

References

1. C. A. Harper, "Handbook of Plastics and Elastomers", pp. 1-113, McGraw-Hill Company, New York, 1975.
2. Y. S. Gal, "EPDM Rubber and Its Applications", *Polym. Sci. Tech.*, **10**, 325 (1999).
3. S. R. Fix, "Microwave Devulcanization of Rubber", *Elastomers*, **112**, 38 (1980).
4. C. O. Kappe, D. Dallinger, and S. S. Murphree, "Practical Microwave Synthesis for Organic Chemists", Wiley-VCH, Weinheim, 2008.
5. A. Ciesielski, "An Introduction to Rubber Technology", RapraTech. Ltd., Shropshire, 2000.
6. A. N. Gent, "Engineering with Rubber", *Hanser*, 2001, pp. 13-34.
7. P. J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University Press, Ithaca, New York, 1969, pp. 576-589.
8. P. J. Flory and J. Rehner, "Statistical Mechanics of Cross-Linked Polymer Networks", *Chemical Physics*, **11**, 512 (1943).
9. Y. Li, S. Zhao, and Y. Wang, "Microbial desulfurization of ground tire rubber by *shingomonas* sp.: A novel technology for crumb rubber composites", *J. Polym. Environ.*, **20**, 372 (2012).
10. Y. Li, S. Zhao, and Y. Wang, "Improvement of the properties of natural rubber/ground tire rubber composites through biological desulfurization of GTR", *J. Polym. Res.*, **19**, 9864 (2012).
11. Y. Li, S. Zhao, and W. Yang, "Microbial desulfurization of ground tire rubber by *Thiobacillus ferrooxidans*", *Polym. Degrad. Stabil.*, **96**, 1662 (2011).
12. A. N. Gent, "Engineering with Rubber", *Hanser*, 2001, pp. 13-34.