

EPDM 과 各種 Polymer 의 Blend 에 依한 性能變化 및 그 應用에 關한 研究 (第 2 報)

EPDM 과 Butadiene-Styrene Rubber 의 Blend 에 對하여

國 防 科 學 研 究 所

金 駿 洙

(1971. 11. 28. 受理)

Studies on the Physical Properties and Application of EPDM-Polymer Blends. Part 2. Physical Properties for EPDM-SBR Blends

by

Joon Soo Kim

Abstract

As a series of the studies of EPDM-Polymer blends, the experiments are concentrated to the investigation of the physical properties of the EPDM-SBR blends.

The results are shown as follows:

1. Tensile strength decreased with increase in EPDM contents and the decreasing value was good results than NR blending.
2. It was found that the aging were much improved after blending and experiments data was good results than NR blending.

緒 論

第 1 報의 結果들을 土臺로하여 本報에서는 EPDM 으로는 역시 Esprene 501 을 選定하여, 가장 오랜 歷史와 또한 第 1 의 常用合成고무라 불리우면서 그 需要에 있어서도 世界的으로 天然고무에 肉迫하고 있는 butadiene-styrene rubber 를 變量混和^{1,2,3,4,5} 하므로서 理化學的性能^{6,7,8,9,10,11}에 미치는 影響 即 配合고무의 mooney viscosity 와 mooney scorch time 그리고 rheograph 를 測定하였고 加黃고무^{12,13,15}에 對한 硬度, 引張強度, 伸張率, modulus, 引裂強度, 反撥彈性, 切

傷成長率, 耐摩耗性, 壓縮永久歪¹⁶, 耐老化性^{17,18,19} 및 耐 ozone 性^{20,21} 등에 對하여 實驗檢討 하였기에 報告 한다.

實 驗

1. 材 料

1) 原料고무

EPDM: Ethylene propylene terpolymer
(Esprene 501)

SBR: Butadiene-styrene rubber
(Ameripol 1502)

2) 其他 配合材料

HAF: High abrasion furnace black.
(Continex HAF)

SRF: Semi-reinforcing furnace black
(Continex SRF)

NOBS spec: N-oxydiethylene. benzothiazyl
-2-sulfenamide (Cyanamide)

D: Diphenyl guanidine (Soxinol D)

PBN: Phenyl-β-naphthylamine (Monsanto)

ZnO: 東信合成, 特號品

Process oil: Naphthenic oil (ESSO L-2)

Stearic acid: 愛敬油脂

Sulfur: 미원산업

2. 配合實驗

1) 配合

配合^{22, 23, 24, 25, 26})은 roll size 20cm×68cm 에 回轉比 1:1.25의 混合 roll 을 使用하였고 roll temperature 를 50±5°C 로하여 第1報에서 報告한 順序와 方式에 따라 Table 1 과 같이 EPDM 과 SBR 을 變量 混練하여 試驗에 供하였다.

Table 1. Rubber formulation

Materials	1	2	3	4	5
Esprene 501	—	25	50	75	100
Ameripol 1502	100	75	50	25	0
Zinc oxide	5	5	5	5	5
Stearic acid	1	1	1	1	1
HAF black	30	30	30	30	30
SRF black	20	20	20	20	20
Esso L-2	10	10	10	10	10
Sulfur	2	2	2	2	2
Acc.NOBS special	0.8	0.8	0.9	1	1
" D	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
Ant. PBN	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5

2) 加黃條件

위에서 混合된 配合고무를 常溫에서 約 48時間 放置한 다음 自動溫度調節器가 달린 電氣加熱式 press 를利用하여 153±2°C 에서 加黃하여 試驗에 供하였다.

試驗方法 및 結果

1. Mooney viscosity and mooney scorch time.

Mooney viscosity 와 mooney scorch time 은 Shimazu 製 空氣作動式 viscometer 를 使用하여 第1報에서와 같이 測定하였고 그 結果는 Table 2 와 같다.

Table 2. Mooney viscosity & mooney scorch time

EPDM/SBR blending ratio	Mooney viscosity M.S. 1+4 120°C	Mooney scorch time min. 120°C		
		t ₅	t ₃₅	t _{Δ30}
0/100	37	70'20"	81'00"	10'40"
25/75	36	57'00"	67'20"	10'20"
50/50	38	41'00"	35'10"	12'10"
75/25	41	33'50"	52'00"	18'10"
100/0	44	40'50"	65'20"	24'30"

2. Rheograph

Rheograph 는 Toyoseiki 製 壓縮空氣作動式 type III 의 rheometer 를 使用하여 第1報에서와 같은 方法과 條件에서 試驗한 結果는 Fig.1 과 같으며 그 data 는 Table 3 과 같다.

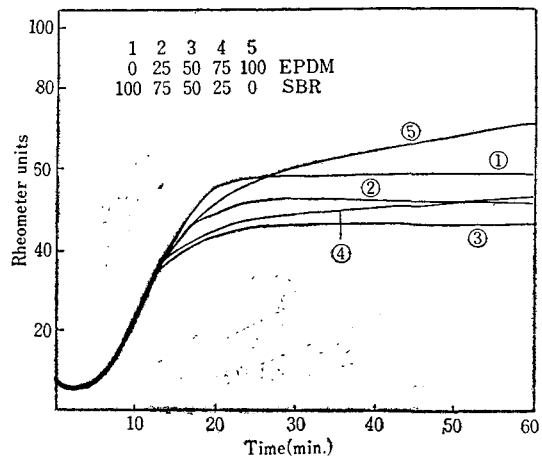


Fig.1 Relation between rheograph of EPDM and SBR blend.

Table 3. Rheograph data

EPDM/SBR blending ratio	0/100	25/75	50/50	75/25	100/0
Ti	8	9.5	9.6	10.8	9.9
Tmin	5.6	5.6	5.2	6.2	5.0
Tthermo	2.4	3.9	4.4	4.6	4.9
Tmin+2	7.6	7.6	7.2	8.2	7.0
t min.+2	7'00"	6'20"	5'30"	4'40"	4'20"
Tmax.	59	53	48	53	78
T ₉₀	53.7	48.3	43.7	48.1	70.7
t ₉₀	19'00"	17'20"	18'00"	26'00"	60'00"
Δt	12'00"	11'00"	12'30"	21'20"	55'40"

3. 理化學的 性能

硬度, 引張強度, 伸張率, modulus, 引裂強度, 反撥彈性, 切傷成長率, 耐摩耗性, 壓縮永久歪, 耐 ozone 性

Table 4. Physical properties

Physical properties EPDM/SBR blending ratio	Hardness (Shore A)			Tensile strength (kg/cm ²)			Elongation (%)			300% Modulus (kg/cm ²)		
	Initial	After aging		Initial	After aging		Initial	After aging		Initial	After aging	
		100°C	120°C		100°C	120°C		100°C	120°C		100°C	120°C
0/100	56	55	55	208	201	145	440	370	240	116	164	—
25/75	62	62	66	152	143	112	400	300	210	114	143	—
50/50	64	65	63	96	94	95	330	240	100	92	—	—
75/25	68	68	71	107	105	113	420	350	320	81	94	86
100/0	66	66	65	182	178	180	560	500	420	67	94	120

physical properties EPDM/SBR blending ratio	Tearing strength (kg/cm)						Rebound (%)	Cut growth (%)	Abrasion index		Compression set (%)
	A Type			B Type					Initial	After aging (100°C)	
	Initial	After aging		Initial	After aging						
		100°C	120°C		100°C	120°C					
0/100	46	40	28	58	47	41	60.5	60	135	99.35.0(30%)	
25/75	33	27	23	45	42	30	57.4	90	48	55.37.0 (//)	
50/50	28	27	22	35	33	25	55.9	500	29	31.45.4(25%)	
75/25	40	37	35	52	50	44	51.5	40	29	40.41.4 (//)	
100/0	50	48	49	67	52	49	54.4	20	43	46.59.2 (//)	

및 耐老化性 共히 第1報에서와 같은 方法으로 試驗測定하였으며 그 諸般 理化學的 性能^{27,28)}의 綜合 結果들

은 Table 4와 같다.

考 察

1. EPDM 및 SBR의 變量에 따른 配合고무의 mooney viscosity와 mooney scorch time에 미치는 影響.

Mooney viscosity는 EPDM이 SBR보다 높은편이며 EPDM이 增量될에 따라 viscosity도 若干씩 커진다. 한편 mooney scorch time은 Fig.2에서 보는바와 같이 EPDM보다 SBR이 若干 길고 EPDM이 增量될수록 t_5 , t_{35} 共히 짧아진다.

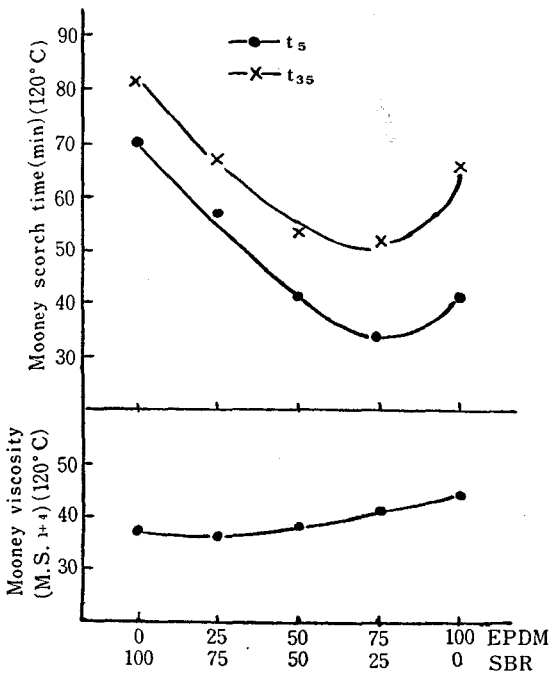


Fig.2 Comparison of the mooney viscosity and mooney scorch time

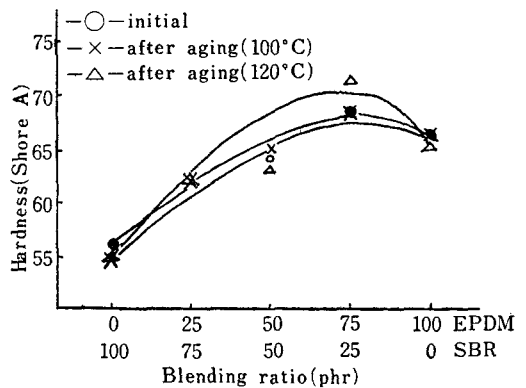


Fig.3 Comparison of the hardness

2. EPDM 및 SBR의 變量에 따른 老化前後의 硬度에 미치는 影響.

硬度는 EPDM 보다 SBR 이 相當히 낮은 便이고 Fig.3에서 보는바와 같이 EPDM 이 增量될수록 硬度도 上昇하고 있으며 老化後에도 큰 影響을 받지 않고 있다.

3. EPDM 및 SBR의 變量에 따른 老化前後의 引張強度에 미치는 影響.

引張強度는 EPDM 이 SBR 에 比較해서 若干 떨어진다. 그러나 EPDM 이 增量됨에 따라 나타나는 強度의 低下는 天然고무에서 처럼 甚하게 나타나지는 않는다. 한편 老化後의 低下率도 Fig.4에서 보는바와 같이 거의 無視할 程度이고 特히 EPDM : SBR = 50 : 50 以上에서는 耐老化性이 顯著하게 向上되는 것을 볼 수 있다.

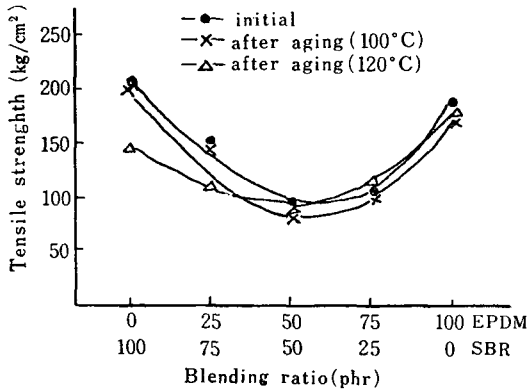


Fig.4. Comparison of the tensile strength

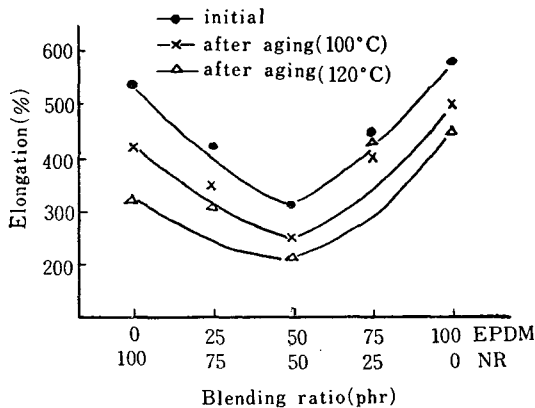


Fig.5. Comparison of the elongation

4. EPDM 및 SBR의 變量에 따른 老化前後의 伸張率에 미치는 影響.

伸張率은 Fig.5에서 보는바와 같이 EPDM 이 增量됨에 따라 伸張率도 低下되나 天然고무와 混用했을 때에 比較해서 甚한 便이 아니며 역시 EPDM : SBR = 50 : 50 일때 低下率이 가장 크게 나타나고 있으며 老化後에는 伸張率이 相當히 低下되는 現象을 나타낸다.

5. EPDM 및 SBR의 變量에 따른 老化前後의 300% modulus에 미치는 影響.

Modulus는 Fig.6에서 보는바와 같이 EPDM 보다 SBR 이 좋았고 100°C에서 老化시켰을 때는 거의 比例적으로 上昇했으나 120°C에서 老化시킨 것은 測定不可能한 것이 많았다.

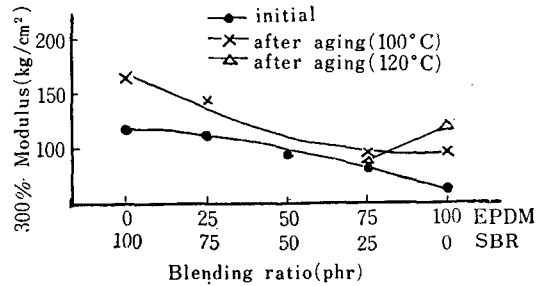


Fig.6. Comparison of the modulus at 300%

6. EPDM 및 SBR의 變量에 따른 老化前後의 引裂強度에 미치는 影響.

引裂強度는 Fig.7에서 보는바와 같이 EPDM 과 SBR 이 거의 비슷하나 두가지 共に 相當히 낮은 便이며 A 型과 B 型의 結果도 거의 비슷한 傾向으로서 B 型의 試驗結果가 若干 높게 나타난다. 한편 EPDM 을 混用한 引裂強度는 伸張率에서와 마찬가지로 僅少한 低下와 傾向을 나타내며 老化後에 對한 低下率도 僅少한 便이다.

7. EPDM 및 SBR의 變量에 따른 反撥彈性에 미치는 影響.

反撥彈性은 EPDM 이 SBR 보다 낮으며 Fig.8에서 보는바와 같이 EPDM 이 增量될수록 反撥彈性도 낮아지는 것을 볼 수 있다.

8. EPDM 및 SBR의 變量에 따른 切傷成長率에 미치는 影響.

切傷成長率은 EPDM 이나 SBR 共に 좋은 便이며 EPDM 混用時에도 큰 影響이 없으나 EPDM : SBR = 50 : 50 일때에는 顯著하게 低下되는 것을 볼 수 있다.

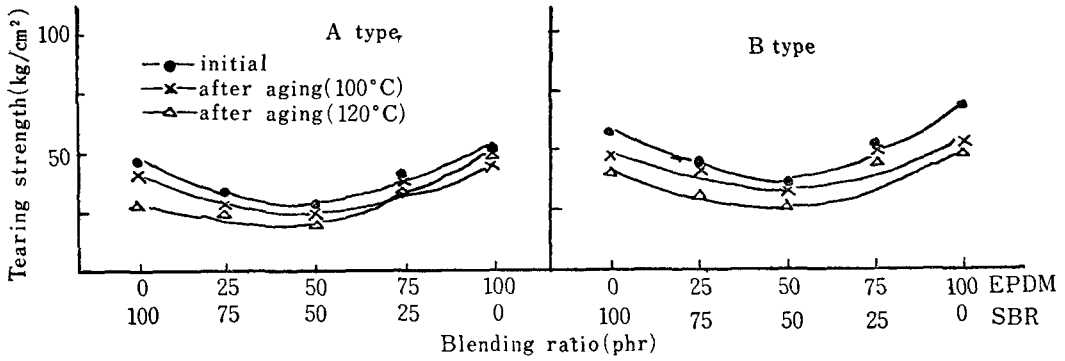


Fig. 7 Comparison of the tearing strength

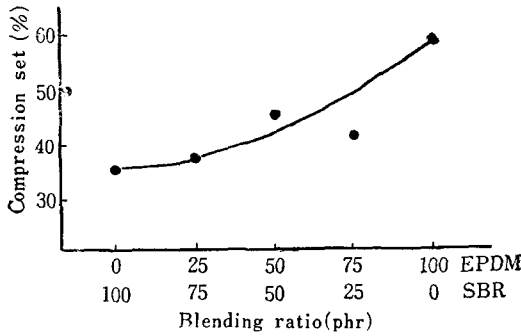


Fig. 8 Comparison of the rebound

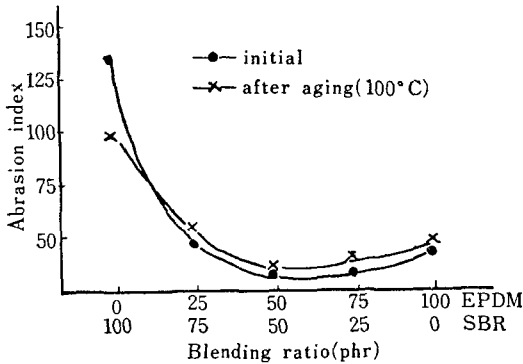


Fig. 9. Comparison of the abrasion index

9. EPDM 및 SBR의 變量에 따른 老化前後의 耐摩耗性에 미치는 影響.

耐摩耗性은 EPDM이 SBR 보다 顯著하게 떨어진다 한便 EPDM이 增量될수록 耐摩耗性도 低下되었으

나 老化後에는 SBR 單獨일때는 相當히 低下되었으나 EPDM을 混用했을 때는 오히려 若干씩 改善되는것을 볼 수 있다.

10. EPDM 및 SBR의 變量에 따른 壓縮永久歪에 미치는 影響.

壓縮永久歪는 Fig. 10에서 보는바와 같이 EPDM이 增量될수록 大體로 漸次 커지는것을 볼 수 있다.

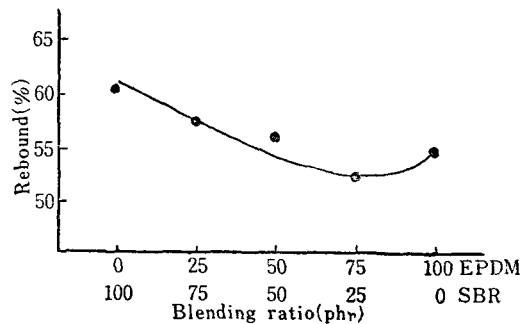


Fig. 10 Comparison of the compression set

11. EPDM 및 SBR의 變量에 따른 耐ozone性에 미치는 影響.

耐ozone性은 EPDM 單獨이 SBR 單獨에 比하여 越等하게 優秀한것으로서 EPDM이 增量됨에 따라 耐ozone性도 顯著하게 改善되는것을 볼 수 있다. photo. 1 및 Table 5에서 보는바와 같이 static test에서 EPDM이 25phr blend 되었을때 若干은 改善되나 192時間後에는 完全히 龜裂되며 EPDM : SBR = 50 : 50 以上에서는 全然 異常이 없음을 알 수 있다.

한便 dynamic test에서는 SBR 單獨일때는 龜裂이

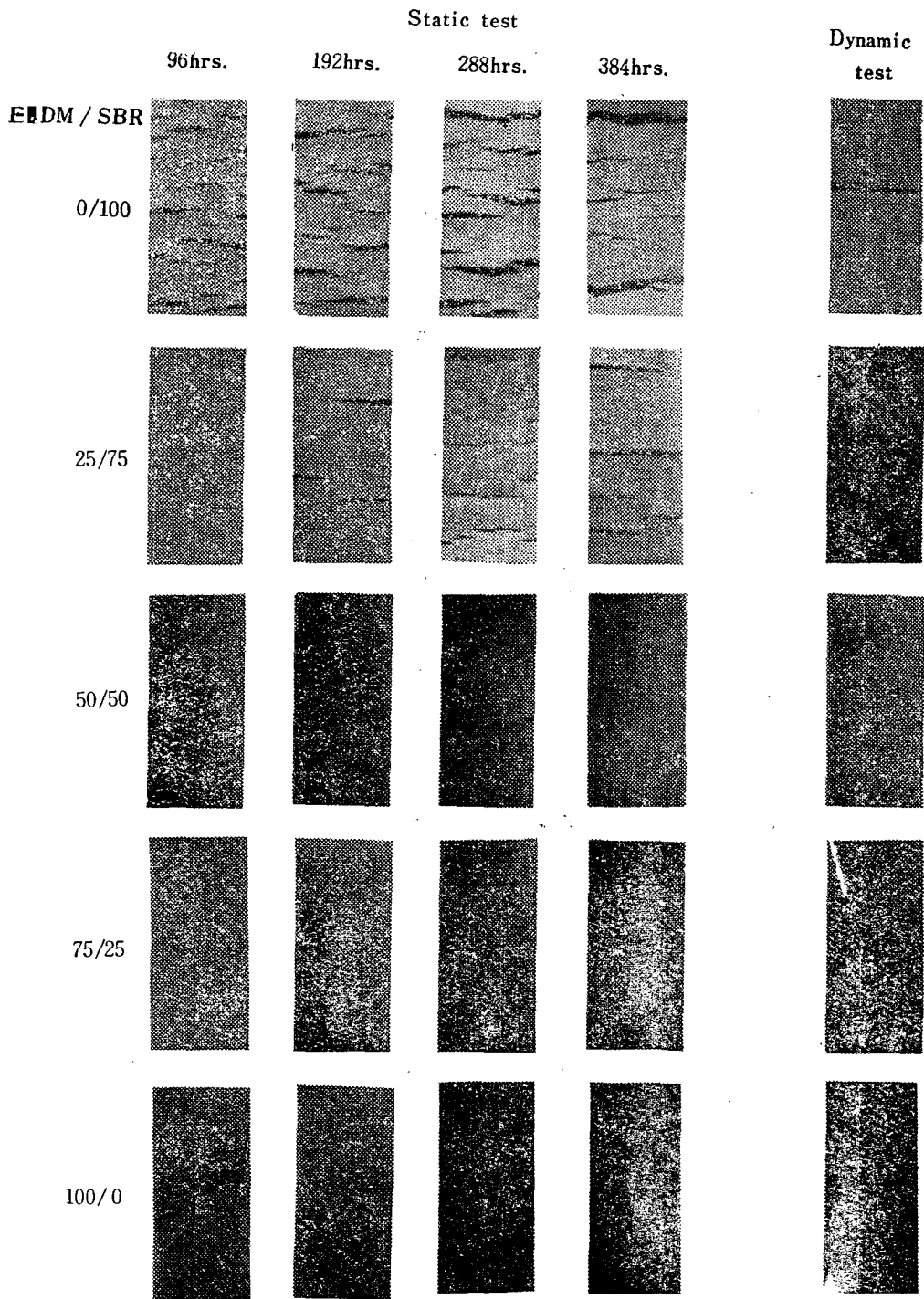


Photo1 Results of ozone test

Table.5. Ozone resistance of EPDM and SDR blend

Ozone test EPDM/SBR blend ratio	Static test				Dyna mic test
	96hrs	192hrs	288hrs	384hrs	
0/100	E-5	E-5	E-5	E-5	C-4
25/75	A-1	C-5	E-5	E-5	A-1
50/50	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1
75/25	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1
100/0	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1

※ Criterion of judgement

Number of cracks

- A: No crack
- B: Less than a few cracks
- C: Several cracks here and there
- D: Many cracks
- E: Countless cracks(all over the surface)

Size of cracks

- 1: No crack
- 2: Barely seen by naked eyes
- 3: Small(~1mm)
- 4: Medium(1~3mm)
- 5: Large(3mm~)

생기지만 EPDM 이 25phr 만 混和되어도 全然 影響을 받지 않는다.

結 論

1. EPDM 이 增量됨에 따라서 역시 引張強度가 相當히 低下되나 天然고무와 blending 했을 때 보다 甚하지 않다.
2. 耐老化性에 있어서는 天然고무와 blending 했을 때 보다 顯著하게 向上되며 大體로 EPDM 이 25phr 만 混和되어도 耐老化性은 相當히 向上되는 것을 알 수 있다
3. 伸張率은 其他 性能에 比해서 低下現象이 적으나 EPDM : SBR=50 : 50 일때는 相當히 低下되는 것을 볼 수 있다.
4. EPDM, SBR 共히 引裂強度가 낮기 때문에 引裂強度로 보아서는 EPDM 과 SBR blending 은 不適合하다.
5. 耐 ozone 性은 EPDM 을 blending 하므로서 顯著하게 向上되나 天然고무와 blending 했을때에 比해서는 若干 떨어진다.

文 獻

1) Ichiro Iwami *et al.*: *J. of the Soc. of Rubber*

Ind., 41, 540 (1968)

2) 府川通博 等 : 合成ゴム, 12 (2), 5(1970)

3) Kunio Satake *et al.*: *J. of the Soc. of Rubber Ind.*, 44, 38 (1971)

4) Kunio Satake *et al.*: *J. of the Soc. of Rubber Ind.*, 44, 299 (1971)

5) Minoru Imoto *et al.*: *J. of the Soc. of Rubber Ind.*, 42, 439 (1969)

6) Yuji Minoura: *J. of the Soc. of Rubber Ind.*, 36, 918 (1963)

7) Kunio Satake *et al.*: *J. of the Soc. of Rubber Ind.*, 44, 445, (1971)

8) Minoru Imoto *et al.*: *J. of the Soc. of Rubber Ind.*, 41, 1095 (1968)

9) M.S.Sutton: *Rubber world*, 149, 62 (1966)

10) Sumitomo Chem. Co.: *Esprene EPDM Technical Information.*

11) Sumitomo Chem. Co. Technical Data: *Esprene EPDM の 特性と 配合.*

12) Minoru Imoto *et al.*: *J. of the Soc. of Rubber Ind.*, 41, 442 (1968)

13) Minoru Imoto *et al.*: *J. of the Soc. of Rubber Ind.*, 41, 520 (1968)

14) J.F.Qurk *et al.*: *Rubber Age*, 94, 733 (1964)

15) 古澤米正 等 : 合成ゴム, 11(5), 53 (1969)

16) Minoru Imoto *et al.*: *J. of the Soc. of Rubber Ind.*, 41, 1103 (1968)

17) Minoru Imoto *et al.*: *J. of the Soc. of Rubber Ind.*, 41, 583(1968)

18) Minoru Imoto *et al.*: *J. of the Soc. of Rubber Ind.*, 42, 191 (1969)

19) 小西新治郎 等 : 合成ゴム, 12(3), 26 (1970)

20) E.H.Andrews: *J. polymer Sci.*, 10, 47 (1966)

21) Sumitomo Chem. Co. Technical Data: *EPDM blend ゴムの 耐 ozone 性*

22) K.H.Wirth: *Rubber Age*, 101, 51 (1969)

23) H.Baldyga *et al.*: *Rubber Chem. & Tech.*, 39, 1347 (1966)

24) 黃海升美 : 合成ゴム, 11(5), 23 (1969)

25) 向井昭郎 等 : 合成ゴム, 12(1), 14 (1970)

26) Mitsui Petrochem. Ind.: *EPDM Technical Report*

27) Hitoshi Nishizawa: *J. of the Soc. of Rubber Ind.*, 44, 725 (1971)

28) R.F.McCabe: *Rubber Age*, 96, 395 (1964)

— 技術 NOTE —

Chemical shoes의 接着材料

軟質鹽化비닐과 고무와의 代表的인 接着으로서 Chemical shoes를 들 수가 있는바 이들의 接着은 고무 hose의 外面에 鹽化비닐 paste resin을 塗布하거나 工業用部品에 軟質의 鹽化비닐과 고무를 接着시키는 경우에 應用한다.

다음에 이들의 接着材料에 대하여 約述하고자 한다.

1. 軟質鹽化 Vinyl 面의 primer.

軟質鹽化 Vinyl 面의 primer로서는 CR 나 NR를 graft 重合한 것이 많이 사용되고 있으며 제조법의 要領을 살펴보면 다음과 같다.

[Graft polymerization의 配合例]

CR 또는 NR	100
MMA monomer	100
식초산 vinyl monomer	100
BPO	適量
Toluol	900

素練시킨 CR 나 NR의 10% toluol 용액에 BPO를 加한 monomer를 添加하고 均一하게 混合하여 80~90°C에서 7~8 시간 加熱反應시킨다. 重合이 끝난 것에 toluol 이나 MEK를 加하고 固形分을 3~5%로 調整하고 기타약품을 添加하여 primer로 한다. 이 외에도 各種 藥品과 polymer의 종류에 따라 여러가지 graft polymer를 얻을 수 있다.

2. Cement

NR系 Cement는 5% 前後의 고무용액이나 domo糊로 使用되며, CR系 cement는 用途와 作業性에 따라 17~25%, 粘度는 20~120ps.까지의 여러종류가 市販되고 있다. CR系 cement의 配合例를 보면 다음과 같다.

[Chloroprene cement의 配合例]

CR	100
Antioxidant. SP	2
Magnesia	4
Zinc oxide	5

Ethylene thio urea	2
Toluol	400

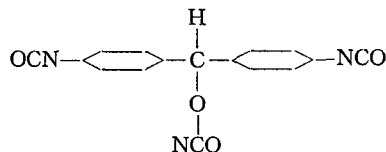
CR cement에는 初期 凝集力을 向上시키기 위하여 또는 而熱性을 좋게 하기 위하여 white carbon 이나 magnesia로 chelate化 하고 phenol resin을 添加시킨다. 使用할 때는 cement 100部에 대하여 Desmodur R나 RF를 3~5部 添加하여 使用한다.

3. Isocyanate

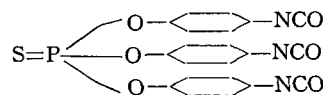
Chloroprene系 cement에는 室溫 加黃型의 境遇나 加熱 加黃의 경우에도 polyisocyanate를 첨가하여 使用한다. 使用量에는 cement 100部에 대하여 3~5部가 普通이다. isocyanate를 첨가한 cement는 使用時間이 짧아지는 것이 보통이며 cement의 配合에 따라 30~200分의 여러종류가 있다. 또 使用時間이 짧은 cement일 수록 初期 凝集力이 커지며 初期 耐熱性도 좋아진다.

Polyisocyanate로는 tri-isocyanate와 di-isocyanate가 使用되고 있으며 tri-isocyanate 쪽이 더욱 良好한 接着性을 보여주고 있다.

Desmoolur R (tri-phenyl methane tri-isocyanate)



Desmodur RF



Desmodur M (diphenyl methane di isocyanate)



Desmodur TT (toluol di-isocyanate의 2 量體)

— By H., D.S. —