

EPDM 과 各種 Polymer 의 Blend 에 依한 性能變化 및 그 應用에 關한 研究 (第 5 報)

EPDM 과 Chloroprene Rubber 의 Blend 에 對하여

國 防 科 學 研 究 所

金 駿 洙

(1972 年 11 月 4 日 受 理)

Studies on the Physical properties and Application of EPDM-Polymer Blends. Part 5. Physical Properties for EPDM-CR 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-CR blends.

The results are shown as follows:

1. In blending, tensile strength decreased with increase in EPDM contents and decreasing value was good results than various EPDM blending.
2. As EPDM Addition ratio is increased physical properties such as elongation have also improved, on the other hand, hardness and abrasion resistance decreased.
3. Aging resistance is less influenced by blending.
4. Tear strength is less influenced by blending and character after aging exhibited the same result.
5. Ozone resistance was much improved after blending. It was effective more than the ratio of EPDM/CR is 25/75.

緒 論

本報에서는 前報^{1,2,3,4})에서 報告한 結果들을 土台로 하여 混用고무로서 耐熱性, 耐候性, 耐摩耗性, 耐油性, 耐燃性 등을 가진 chloroprene rubber^{5,6,7,8,9,10,11})를 選定 試驗하였다.

本 實 驗 에 使 用 한 EPDM 으 로 서 는 역 시 Sumitomo Chemical Co. 의 Esprene 501 을 選定 하 였 고 CR 로 서 는

Du Pont 의 neoprene W 를 擇하여 配合條件, 加黃條件^{12,13,14}) 등은 第 1 報¹)에서와 같은 方法으로 變量 混和 15,16,17,18,19,20,21) 하므로서 理化學의 性能^{22,23,24,25,26})에 미치는 影響 即 配合고무의 mooney viscosity 와 mooney scorch time 그리고 rheograph 를 測定 하 였 고 加黃고무^{27,28,29})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³⁰), 耐熱老化性^{31,32,33}) 및 耐 ozone 性^{34,35}) 등에 對하여 實驗 檢討 하 였 기 에 報 告 한 다.

實 驗

1. 材 料

1) 原料고무

EPDM : Ethylene propylene terpolymer (Esprene 501)

CR : Chloroprene rubber (Neoprene W)

2) 其他 配合材料

HAF : High abrasion furnace black (Continex HAF)

SRF : Semi-reinforcing furnace black (Continex SRF)

Acc. 22 : 2-Mercaptoimidazoline (Nocceler 22)

Acc. TS : Tetramethyl thiuram monosulfide (Accel TS)

Acc. DM : Dibenzo thiazyl disulfide (김세라 DM)

Ant. PBN : Phenyl-β-naphthyl amine (Monsanto)

ZnO : 東信合成 特號品

Stearic acid : 愛敬油脂

MgO : 協和化學

Process oil : Naphthenic oil (Esso L-2)

Sulfur : 미원산업

2. 配合實驗

1) 配 合

配合^{36, 37, 38)}은 roll size 20 cm×68 cm 에 回轉比 1 : 1. 25 의 混合 roll 을 使用하였고 roll temperature 를 50±5°C 로 하여 第1報¹⁾에서 報告한 順序와 方式에 따라 Table 1-5 와 같이 EPDM 과 CR 을 變量 混練하여 試驗에 供하였다.

Table 1-5. Rubber formulation

Materials	1	2	3	4	5
Esprene 501	—	25	50	75	100
Neoprene W	100	75	50	25	—
Zinc oxide	5	5	5	5	5
Stearic acid	1	1	1	1	1
Magnesium oxide	4	4	4	4	4
HAF black	30	30	30	30	30
SRF black	20	20	20	20	20
Esso L-2	10	10	10	10	10
Sulfur	1	1	1	1	1
Acc. 22	1	1	1	1	0.5
" TS	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
" DM	0.5	1.0	1.5	1.5	1.5
Ant. PBN	1	1	1	1	1

2) 加黃條件

위에서 混合된 配合고무를 常溫에서 約48時間 放置

하였다가 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¹⁾에서와 같은 方法으로 測定하였고 그 結果는 Table 2-5 와 같다.

Table 2-5 Mooney viscosity and mooney scorch time

Blending ratio	Mooney viscosity MS. 1+4 120°C	Mooney scorch time min. 120°C		
		t ₅	t ₃₅	t ₄₀
EPDM/CR 0/100	76	5'00"	12'30"	7'30"
" 25/75	65	8'30"	33'55"	25'25"
" 50/50	53	62'30"	153'00"	90'30"
" 75/25	47	61'50"	336'00"	274'10"
" 100/0	43	20'30"	370'00"	349'30"

2. Rheograph

Rheograph 는 Toyoseiki 製 壓縮空氣作動式 type III 의 rheometer 를 使用하여 第1報¹⁾에서와 같은 方法과 條件에서 試驗한 結果는 Fig. 1-5 와 같으며 그 data 는 Table 3-5 와 같다.

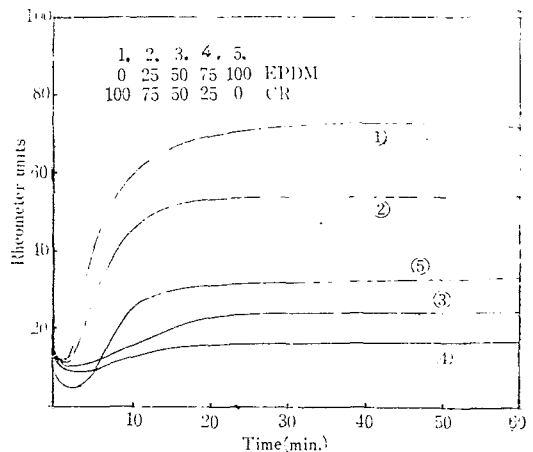


Fig. 1-5. Relation between rheograph of EPDM and CR blend

Table 3-5. Rheograph data

EPDM/CR blending ratio	0/100	25/75	50/50	75/25	100/0
Ti	14.3	14.4	11.4	12.3	8.0
Tmin	10.9	11.3	9.9	7.3	4.3
Tthermo	3.4	3.1	1.5	5.0	3.7
Tmin+2	12.9	13.3	11.9	9.3	6.3
t min+2	2'30"	2'40"	6'00"	7'00"	2'20"
Tmax	72.7	54.0	23.5	16.2	30.4
T ₉₀	66.5	49.7	22.1	15.3	27.8
t ₉₀	15'00"	14'20"	19'00"	15'00"	11'30"
Δt	12'30"	11'40"	11'00"	8'00"	9'10"

3. 理化學的性能

위의 實驗에서 얻어진 加黃 고무에 對하여 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 및 耐熱老化性 共히 第1報¹⁾에서와 같은 方法으로 試驗 測定 하였으며 그 諸般 理化學的性能^{30,40)}의 綜合結果들은 Table 4-5 와 같다.

Table 4-5. Physical properties

EPDM/CR blending ratio	Hardness (Shore A)			Tensile strength (kg/cm ²)			Elongation (%)			200% 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	73	73	74	230	218	215	300	280	250	120	129
25/75	72	72	73	167	152	149	320	290	270	92	97	105
50/50	70	70	71	153	147	140	350	320	290	74	79	84
75/25	69	69	70	165	153	145	460	430	400	46	52	55
100/0	67	68	68	187	183	182	540	510	480	32	38	42

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					
39	37	34	50	45	41	55.2	40	58	54	52(25%)
36	33	30	49	43	40	52.4	60	42	38	50(")
34	32	30	47	43	39	50.5	140	36	32	47(")
38	36	34	52	47	44	47.7	350	41	43	51(")
46	43	41	58	55	53	56.3	20	48	49	60(")

수 있다.

考 察

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

Mooney viscosity는 CR이 EPDM보다 越等하게 크고 EPDM이 增量됨에 따라서 viscosity도 顯著하게 떨어지는 것을 볼수 있다.

한편 mooney scorch time은 CR이 EPDM보다 짧은 便이나 Fig. 2-5에서 보는 바와 같이 t₃에서는 EPDM이 增量됨에 따라 scorch time도 漸次 길어지서 EPDM : CR=50 : 50 일때 가장 길게 나타났다가 다시 低下하는 現象이 나타나지만 t₃₅에서는 EPDM이 增量됨에 따라 scorch time이 越等하게 길어지는 것을 볼

2. EPDM 및 CR의 變量에 따른 老化前後의 硬度에 미치는 影響

硬變는 EPDM이 CR보다 낮으며 EPDM이 增量됨에 따라서 硬度도 거의 比例的으로 낮아지고 있으며 老化試驗後에도 Fig. 3-5에서 보는 바와 같이 老化前과 거의 비슷한 傾向을 나타내고 있다.

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

引張強度는 EPDM보다 CR이 多少 높은 便이며 EPDM이 增量됨에 따라 低下되는 現象을 나타내기는 하나 다른 polymer와 blending 했을 때에 比해서 顯著한 低下는 아니며 EPDM : CR=25 : 75, 50 : 50 및 75

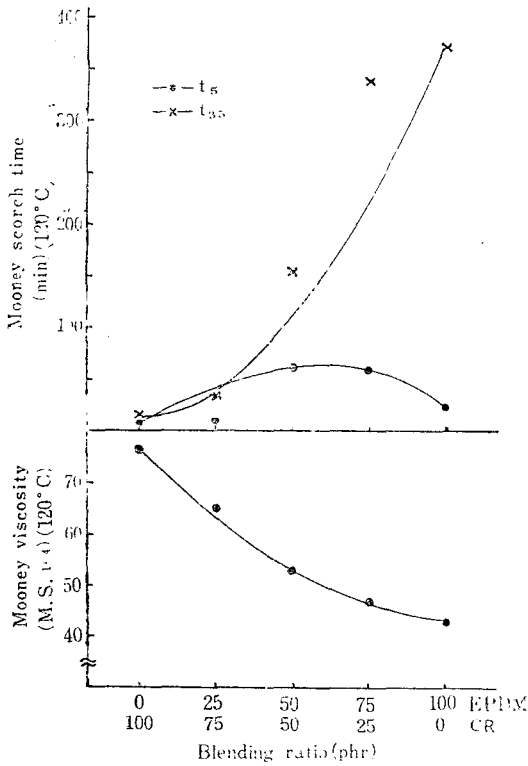


Fig. 2-5. Comparison of the mooney viscosity and mooney scorch time.

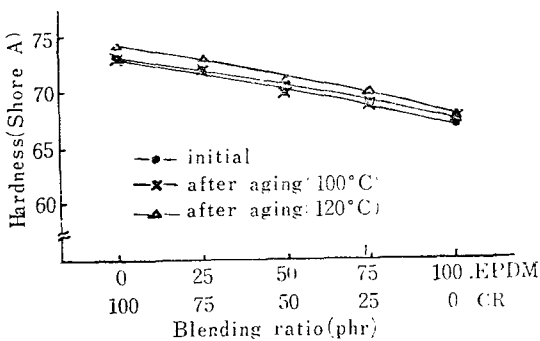


Fig. 3-5. Comparison of the hardness

:25 共히 큰 差異가 없는 것을 알 수 있다.

한편 EPDM 및 CR 共히 耐熱老化性이 優秀한 polymer 이기 때문에 Fig. 4-5 에서 보는 바와 같이 老化實驗後에도 거의 비슷한 傾向을 나타내고 있다.

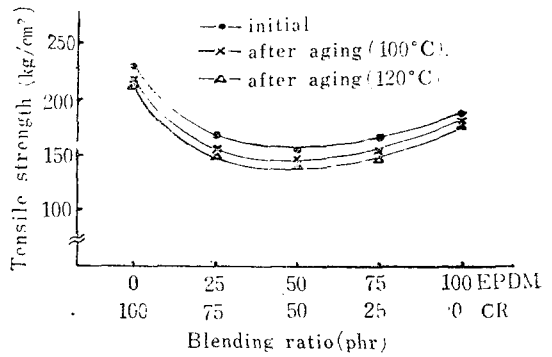


Fig. 4-5. Comparison of the tensile strength

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

伸張率은 EPDM 이 CR 보다 顯著하게 높다. 그리고 Fig. 5-5 에서 보는 바와 같이 EPDM 이 增量됨에 따라 伸張率도 거의 比例的으로 커져가는 것을 볼 수 있다. 한便 두가지 條件의 老化試驗後에도 老化前과 거의 비슷한 傾向을 나타내고 있음을 알 수 있다.

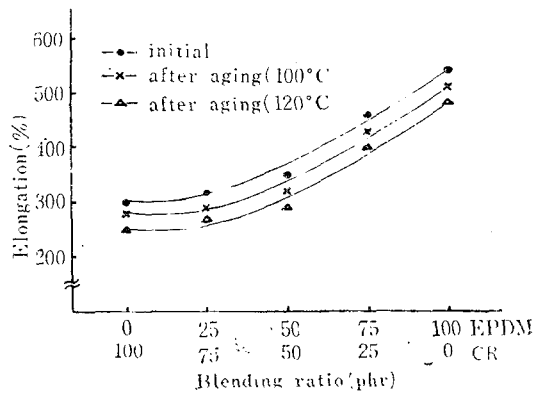


Fig 5-5. Comparison of the elongation

5. EPDM 및 CR의 變量에 따른 老化前後의 200% modulus에 미치는 影響.

Modulus 는 供試한 試驗片의 伸張率關係로 200% modulus 를 測定하였으며 Fig. 6-5 에서 보는 바와 같이 EPDM 의 modulus 가 CR 의 modulus 보다 顯著하게 낮으며 EPDM 이 增量될수록 modulus 도 거의 比例的으로 低下하는 現象을 나타내고 있으며 한便 老化試驗後에도 老化前과 거의 비슷한 傾向을 나타내고 있다.

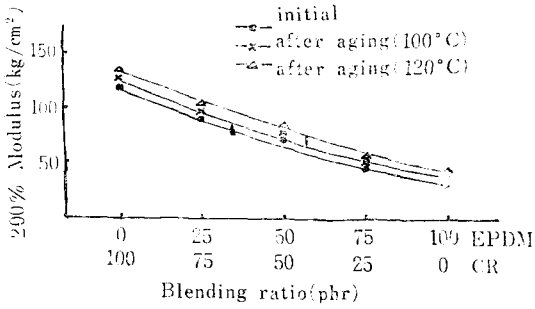


Fig. 6-5. Comparison of the modulus at 200%

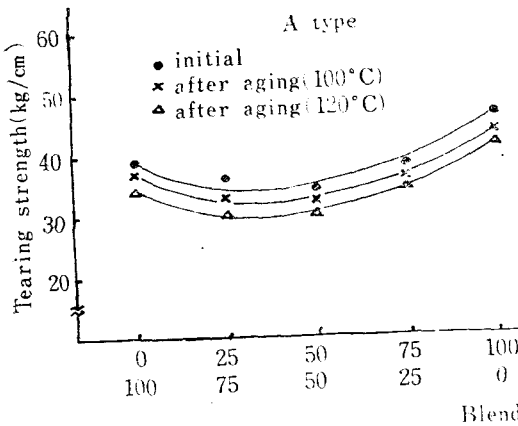


Fig. 7-5. Comparison of the tearing strength

7. EPDM 및 CR의 變量에 따른 反撥彈性에 미치는 影響.

反撥彈性은 Fig. 8-5에서 보는 바와 같이 EPDM 單獨과 CR 單獨이 거의 비슷하나 EPDM을 混用했을 때는 EPDM이 增量됨에 따라 反撥彈性도 漸次 떨어지는 것을 볼 수 있다.

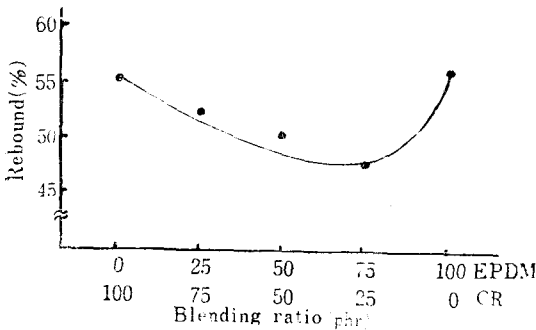


Fig. 8-5. Comparison of the rebound

8. EPDM 및 CR의 變量에 따른 切傷成長率에 미치는 影響.

切傷成長率は EPDM과 CR 共히 優秀하며 거의 비

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

引裂強度는 A型으로 試驗했을 때 B型으로 試驗한 것에 比하여 若干 떨어지는 現象을 나타내고 있으나 A型, B型 共히 引裂強度는 相當히 낮다. 한便 EPDM이 增量됨에 따른 引裂強度의 低下는 매우 僅少하게 나타나고 있으며 Fig. 7-5에서 보는 바와 같이 老化試驗後에도 거의 비슷한 傾向을 나타내고 있음을 알 수 있다.

숫하나 EPDM을 blending 했을 때는 漸次 低下되어 EPDM : CR=50 : 50일 때는 相當한 低下를 나타내고 EPDM : CR=75 : 25일 때는 더욱 越等하게 떨어지는 것을 볼 수 있으나 實際 製品에의 應用에 있어서는 큰 影響이 없을 程度임을 알 수 있다.

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

耐摩耗性은 Fig. 9-4에서 보는 바와 같이 EPDM이 CR보다 若干 떨어진다. 한便 EPDM이 增量될수록 耐摩耗性은 顯著하게 低下되고 特히 EPDM : CR=50 : 50일 때는 越等하게 떨어지지만 實際 製品에의 應用은 可能할 것으로 判斷된다.

한便 老化試驗後에 있어서도 거의 같은 傾向을 나타내고 있으나 EPDM : CR=75 : 25일 때 若干 向上된 것은 老化試驗을 하므로서 오히려 適正加黃이 되기 때문이라고 본다.

10. EPDM 및 CR의 變量에 따른 壓縮永久歪에 미치는 影響

壓縮永久歪는 EPDM이 CR보다 크다. 그러나 Fig.

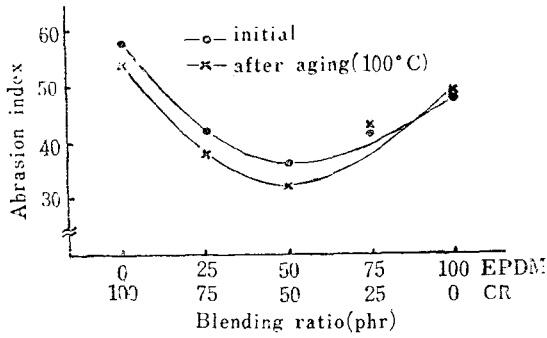


Fig. 9-5. Comparison of the abrasion index

10-5에서 보는 바와 같이 EPDM을 混用했을 때는 低下되며 특히 EPDM:CR=50:50일 때 甚하게 떨어지는 것을 볼 수 있다.

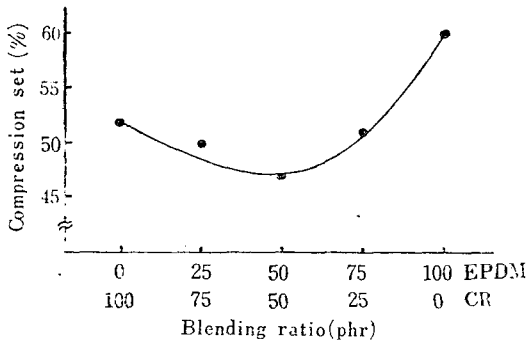


Fig. 10-5. Comparison of the compression set

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

耐 ozone 性은 勿論 EPDM이 越等하게 優秀하지만 CR 역시 다른 polymer에 比하여 相當히 優秀한 고무임을 알 수 있다. Photo 1-5 및 Table 5-5에서 보는 바와 같이 static test에서 CR 單獨에서도 96時間 試驗後에는 全然 ozone의 影響을 받지 않으며 192時間에서는 若干 cracking 現象이 나타나며 時間의 經過에 따라 cracking의 數나 size가 增加하는 것을 볼 수 있으나 EPDM이 25 phr 만 blending 되어도 384時間 試驗後에도 全然 ozone에 對한 影響을 받지 않는 것을 볼 수 있다.

한편 dynamic test에서는 EPDM 單獨일 때나 CR 單獨일 때 그리고 blending 했을 때 모두 全然 ozone에 對한 影響을 받지 않는 것을 알 수 있다.

Table 5-5. Ozone resistance of EPDM and CR blend

EPDM/CR blend ratio	Ozone test				Dynamic test
	Static test				
	96hrs	192hrs	288hrs	384hrs	
0/100	A-1	B-2	C-3	D-3	A-1
25/75	A-1	A-1	A-1	A-1	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 judgment

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~)

結 論

1. EPDM이 增量될에 따라 引張強度의 低下가 나타나기는하나 다른 polymer와 blending 했을 때에 比하여 CR과 blending 했을 때 가장 差異가 적다.
2. 伸張率은 EPDM이 CR보다 越等하게 높으며 EPDM이 增量될수록 伸張率도 거의 比例的으로 커져간다.
3. 硬度는 EPDM이 CR보다 낮고 EPDM이 增量될수록 硬度도 거의 比例的으로 낮아진다.
4. 耐老化性은 EPDM, CR共히 優秀한 polymer로서 blending에 따른 別다른 큰 影響을 받지 않는다.
5. 引裂強度는 EPDM, CR共히 相當히 낮은 便이나 blending에 依한 低下는 僅少하였다.
6. 耐摩耗性은 EPDM을 blending 하므로서 顯著하게 低下되기는 하지만 實際 製品에의 應用에는 支障이 없을 것으로 判斷된다.
7. EPDM 및 CR共히 耐 ozone 性이 優秀한 polymer로서 CR 單獨일 때는 若干 cracking이 생기나 EPDM이 25 phr 만 blending 되어도 384時間 試驗後에도 全然 ozone에 對한 影響을 받지 않는다.

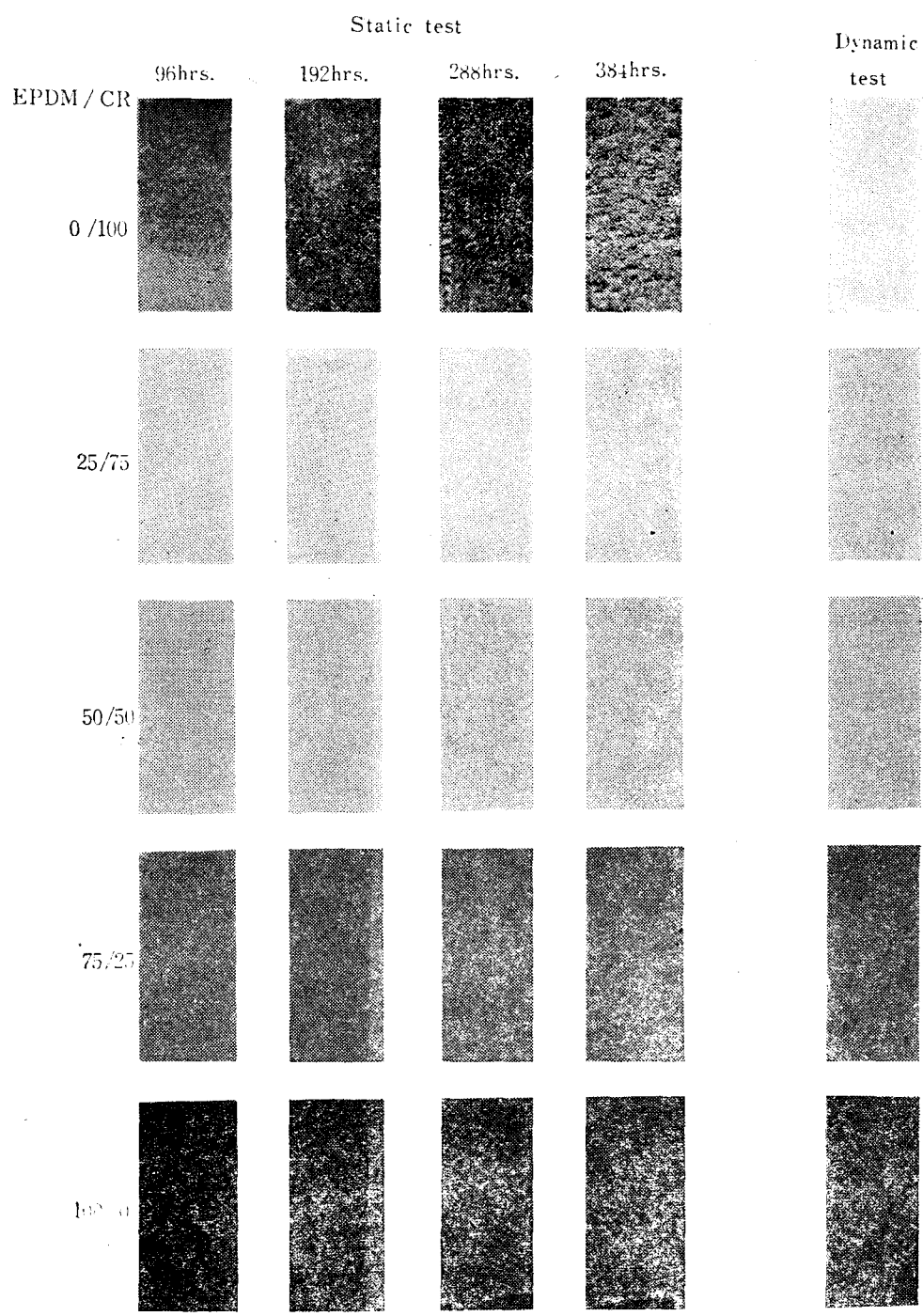


Photo. 1 5 Results of ozone test

文 獻

- 1) Joon Soo Kim: *J. of the Korean Institute of Rubber Eng.*, 6(2), 65 (1971)
- 2) Joon Soo Kim: *ibid.*, 6(2), 73 (1971)
- 3) Joon Soo Kim: *ibid.*, 7(1), 38(1972)
- 4) John Soo Kim: *ibid.*, 7(1), 45 (1972)
- 5) Neil L. Catton: *Neoprene., E.I. du pont de Nemours & Co. (Inc.)* (1952)
- 6) D.C.Thompson: *Mechanical Molded Goods., E. I. du pont de Nemours & Co. (Inc.)* (1955)
- 7) R.M.Murray & D.C.Thompson: *The Neoprene., E.I. du pont de Nemours & Co. (Inc.)* (1963)
- 8) Shu Kanbara et al: *Synthetic Rubber Handbook.*
- 9) E.I.Du pont Co. Inc.: *Du pont Easto mer Netebook.*
- 10) E.I.Du pont Co. Ind.: *Du pont Elastomer in Industry.*
- 11) E.I.Du Pont Co. Inc.: *Engineering Guide to the Du Pont Elastomers.*
- 12) Masawaky Kurabayash et al: *J. of the Soc. of Rubber Ind. Japan.*, 40, 406 (1967)
- 13) P.E.Weil et al: *Rubber Chem. & Tech.*, 39, 1094 (1966)
- 14) P.E.Weil et al: *Rubber Chem. & Tech.*, 39, 1105 (1966)
- 15) Magoichi Kitajima: *J. of the Soc. of Rubber Ind.*, 45, 714 (1972)
- 16) Ouchi-Shin Ro Chem. Ind. Co. LTD: NOC., 39, 27 (1967)
- 17) Minoru Imoto et al: *J. of the Soc. of Rubber Ind.*, 42, 439 (1969)
- 18) Kunio Satake et al: *ibid.*, 44, 38 (1971)
- 19) Kunio Satake et al: *ibid.*, 44, 229 (1971)
- 20) Ichiro Iwami et al: *ibid.*, 41, 540 (1968)
- 21) 技術 Service 部: 合成ゴム., 11 (4), 22 (1969)
- 22) Sumitomo Chem Co. Tech. Data: *Esprene EPDM の 特性と配合*
- 23) Sumitomo Chem. Co.: *Esprene EPDM Technical Information.*
- 24) Kunio Satake et al: *J. of the Soc. of Rubber Ind Ind.*, 44, 445 (1971)
- 25) Yu.ji Minoura: *ibid.*, 36, 918 (1963)
- 26) M.S.Suttan: *Rubber World.*, 149, 62 (1966)
- 27) Minoru Imoto et al: *J. of the Soc. of Rubber Ind.*, 41, 442 (1968)
- 28) Minoru Imoto et al: *ibid.*, 41, 520 (1968)
- 29) J.F. Qurk et al: *Rubber Age.*, 94, 73 (1964)
- 30) Minoru Imoto et al: *J. of the Sec. of Rubber Ind.*, 41, 1103 (1968)
- 31) Minoru Imoto et al: *J. of the Soc. of Rubber Ind.*, 41, 583 (1968)
- 32) Minoru Imoto et al: *J. of the Sec. of Rubber Ind.*, 42, 191 (1969)
- 33) 小西新治郎 等: 合成ゴム., 12(3), 26 (1970)
- 34) E.H.Andrews: *J. Polymer Sci.*, 10, 47 (1966)
- 35) Sumitomo Chem. Co. Tech.Data: *EPDM blend の 耐 ozone 性*
- 36) Mitsui Petroleum Ind.: *EPDM Technical Report*
- 37) K.H.Wirth: *Rubber Age.*, 101, 51 (1969)
- 38) H.Baldyga et al: *Rubber Chem & Tech.*, 39, 1347 (1966)
- 39) Hitoshi Nishizawa: *J. of the Soc. of Rubber Ind.*, 44, 725 (1971)
- 40) R.F.McCabe: *Rubber Age.*, 96, 395 (1964)