

# EPDM 과 各種 Polymer 의 Blend 에 依한 性能變化 및 그 應用에 關한 研究(第 4 報)

EPDM 과 Acrylonitrile-Butadiene Rubber 의 Blend 에 對하여

國 防 科 學 研 究 所

金 駿 洙

(1972年 5月 15日 受理)

## Studies on the Physical Properties and Application of EPDM-Polymer Blends. Part 4.

### Physical Properties for EPDM-NBR 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-NBR blends.

The results are shown as follows;

1. As EPDM addition ratio is increased, the physical properties such as resistance to ozone and aging have also improved, on the other hand, elongation and abrasion resistance decreased.
2. Tear strength is less influenced by blending and character after aging exhibited the same result.
3. Tensile strength decreased with increase in EPDM contents, especially the ratio of EPDM/NBR are 50/50 and 75/25.

永久歪<sup>23)</sup> 耐老化性<sup>24,25,26)</sup> 및 耐 ozone 性<sup>27,28)</sup> 등에 對하여 實驗檢討하였기에 報告한다.

#### 緒 論

本報에서는 前報<sup>1,2)</sup>에서 報告한 結果들을 土臺로하여 混用고무로서 耐油性, 耐熱性, 耐摩耗性等 이 큰 Acrylonitrile butadiene rubber<sup>3,4,5,6)</sup>를 選定 實驗하였다. 本 實驗에 使用한 EPDM 으로서는 역시 Esprene 501 을 選定하였고 NBR 로서는 N230SL 을 擇하여 配合條件, 加黃條件<sup>7,8,9)</sup> 등은 第 1 報<sup>1)</sup>에서와 같은 方法으로 變量混和<sup>10,11,12,13,14)</sup> 하므로서 理化學的性能<sup>15,16,17,18,19)</sup>에 미치는 影響 即 配合고무의 mooney viscosity 와 mooney scorch time 그리고 rheograph 를 測定하였고 加黃고무<sup>20,21,22)</sup>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

#### 實 驗

##### 1. 材 料

###### 1) 原料고무

EPDM: Ethylene propylene terpolymer(Esprene 501)

NBR: Acrylonitrile-butadiene rubber (N-230SL)

###### 2) 其他 配合材料

HAF: high abrasion furnace black (Continex HAF)

SRF: Semi-reinforcing furnace black(Continex SRF)

CZ: Cyclohexyl benzothiazyl sulfenamide(Bayer)

TT: Tetramethyl thiuram disulfide(Nocceler TT)

PBN:  $\beta$ -naphthylamine(Monsanto)

DOP: Dioctyl phthalate(Denka)

ZnO: 東信合成 特號品

Stearic acid: 愛敬油脂

Sulfur: 미원산업

## 2. 配合實驗

### 1) 配合

配合<sup>29,30,31)</sup>은 roll size 20cm×68cm 에 回轉比 1 : 1.25 의 混合 roll 을 使用하였고 roll temperature를 50±5°C 로 하여 第1報<sup>1)</sup>에서 報告한 順序와 方式에 따라 Table 1-4. 와 같이 EPDM 과 NBR 을 變量混練하여 試驗에 供하였다.

Table1-4. Rubber formulation

Materials	1	2	3	4	5
Esprene 501	—	25	50	75	100
N230 SL	100	75	50	20	—
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
DOP	10	10	10	10	10
Sulfur	1	1	1	1	1
Acc. CZ	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
" TT	1.5	1.5	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<sup>1)</sup>에서와 같은 方法으로 測定하였고 그 結果는 Table 2-4 와 같다

Table 2-4. Mooney viscosity & mooney scorch time

Blending ratio	Mooney viscosity MS 1+4 120°C	Mooney scorch time min. 120°C		
		t <sub>5</sub>	t <sub>53</sub>	t <sub>Δ30</sub>
EPDM/ NBR 0/100	33	7'25''	9'25''	2'00''
" 25/75	34	7'30''	9'50''	2'20''
" 50/50	38	6'10''	8'20''	2'10''
" 75/25	43	7'25''	10'10''	2'45''
" 100/0	44	13'00''	18'05''	5'05''

## 2. Rheograph

Rheograph 는 Toyoseiki 製 壓縮空氣作動式 type III 의 rheometer 를 使用하여 第1報<sup>1)</sup>에서와 같은 方法과 條件에서 試驗한 結果는 Fig.1-4 와 같고 그 data 는 Table 3-4 와 같다.

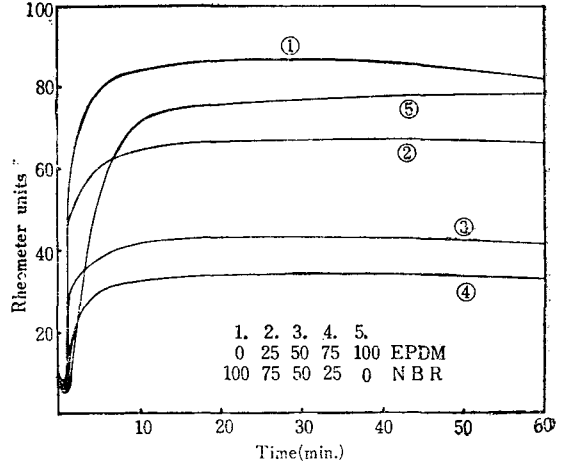


Fig. 1-4. Relation between rheograph of EPDM and NBR blend.

Table 3-4 Rheograph data

EPDM/NBR blending ratio	0/100	25/75	50/50	75/25	100/0
Ti	5.2	7.1	11.0	10.0	9.6
Tmin	4.0	5.0	6.5	7.0	5.0
T thermo	1.2	2.1	4.5	3.0	4.6
Tmin+2	6.0	7.0	8.5	9.0	7.0
t min+2	1'20''	1'00''	1'20''	1'20''	2'20''
T max	87.4	67.2	43.6	34.0	77.4
T 90	81.1	61.0	39.9	31.3	70.2
t 90	6'00''	4'40''	5'00''	6'00''	8'20''
Δ t	4'40''	3'40''	3'40''	4'30''	6'00''

### 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 및 耐老化性 共히 第1報<sup>1)</sup>에서와 같은 方法으로 試驗測定 하였으며 그 諸般 理化學的性能<sup>32,33)</sup>의 綜合 結果들은 Table4-4 와 같다.

Table 4-4. Physical properties

EPDM/NBR blending ratio	Physical properties			Hardness(Shore A)			Tensile strength (kg/cm <sup>2</sup> )			Elongation(%)			100% Modulus (kg/cm <sup>2</sup> )		
	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	70	70	71	245	230	195	360	340	300	24	28	31			
25/75	69	70	71	176	162	148	300	270	250	32	39	42			
50/50	70	71	72	106	104	100	220	200	190	43	48	50			
75/25	69	70	71	104	103	101	260	240	220	38	43	48			
100/0	65	66	68	186	182	180	550	510	470	24	29	34			

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					
47	44	41	60	54	48	50.3	20	89	78	40.0(25%)
40	38	35	53	49	44	47.2	80	52	57	39.2(//)
32	30	28	45	40	36	46.1	170	40	48	36.4(//)
46	43	41	59	55	51	42.5	300	38	45	41.2(//)
54	52	51	66	62	58	55.0	20	45	47	47.1(//)

考 察

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

Mooney viscosity는 NBR이 EPDM보다 낮으며 EPDM이 增量됨에 따라서 차츰 viscosity도 커지는 것을 볼 수 있다.

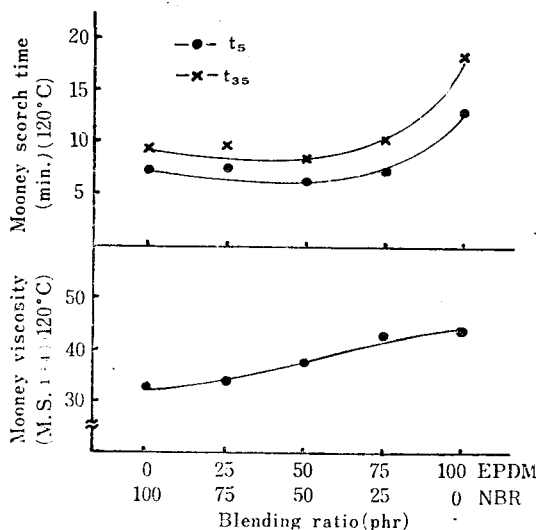


Fig. 2-4. Comparison of the mooney viscosity and mooney scorch time

한편 mooney scorch time은 Fig. 2-4에서 보는 바와 같이 NBR이 EPDM보다 짧은 편이며 EPDM이 增量됨에 따라 scorch time도 길어지지만 EPDM : NBR=50 : 50일 때는 若干 짧아졌다가 EPDM의 增量에 따라 다시 길어지는 것을 알 수 있으며 이는 t<sub>5</sub>, t<sub>35</sub> 같이 같은 傾向을 나타내고 있다.

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

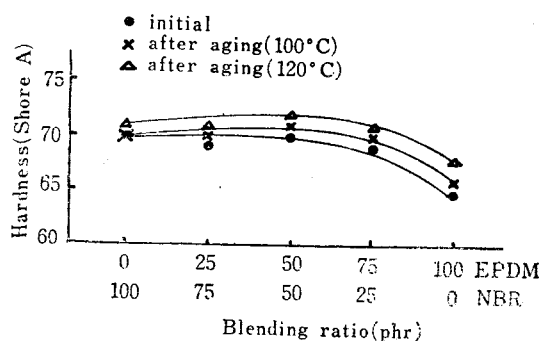


Fig. 3-4. Comparison of the hardness

硬度는 EPDM이 NBR보다 낮으며 Fig. 3-4에서 보는 바와 같이 EPDM이 增量됨에 따라 硬度도 若干씩 낮아지고 있으며 老化試驗後에도 거의 비슷한 傾向을 나타내고 있다.

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

引張強度는 EPDM 보다 NBR 이 越等하게 높은 便이다. 그러나 EPDM 을 混用하게 되면 顯著하게 低下되는 現象을 나타내며 EPDM 이 增量될수록 引張強度도 繼續 低下되고 있음을 알 수 있다.

한편 老化試驗後에도 같은 傾向을 나타내지만 Fig. 4-4. 에서 보는 바와 같이 EPDM 이 增量될수록 耐熱老化性은 漸次 改善되는 것을 볼 수 있으며 特히 EPDM : NBR=50 : 50 以上에서는 顯著하게 向上되어 거의 老化 現象이 일어나지 않는 것을 볼 수 있다.

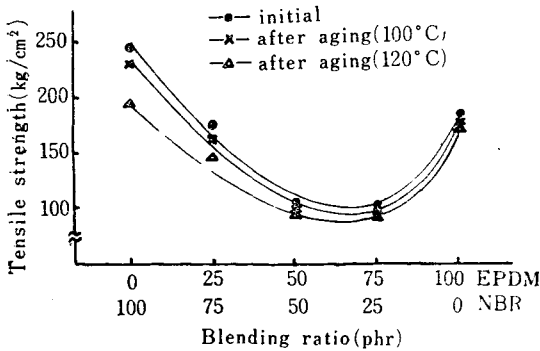


Fig. 4-4. Comparison of the tensile strength

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

伸張率은 Fig. 5-4 에서 보는 바와 같이 EPDM 이 NBR 보다 顯著하게 높다. 그러나 EPDM 을 混用했을 때는 EPDM 이 25 phr 만 混用되어도 NBR 單獨일 때 보다 伸張이 顯著하게 低下되며 EPDM 이 50 phr 混用되면 더욱 低下되고 75 phr 일 때는 50 phr 일 때에 比하여 若干 커지는 現象을 나타내고 있다. 한편 老化試驗後에도 거의 비슷한 傾向을 나타내고 있다.

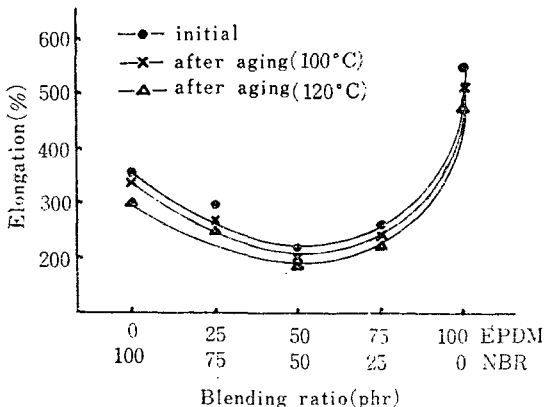


Fig. 5-4. Comparison of the elongation

**5. EPDM 및 NBR의 變量에 따른 老化前後의 100% modulus에 미치는 影響**

Modulus 는 伸張率 關係로 100% modulus 를 測定하였으며 100% modulus 는 Fig. 6-4 에서 보는 바와 같이 EPDM 과 NBR 이 거의 비슷하다. 다만 EPDM 이 增量됨에 따라 modulus 도 커졌다가 EPDM : NBR=50 : 50 을 pick 로 하여 다시 떨어지는 것을 볼 수 있으며 老化試驗後에는 거의 같은 傾向을 나타내고 있다.

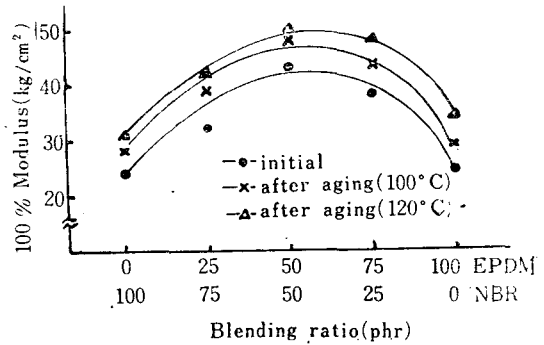


Fig. 6-4. Comparison of the modulus at 100%

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

引裂強度는 EPDM 과 NBR 이 A型에서나 B型에서 試驗한 結果가 共히 거의 비슷한 것을 알 수 있으며 比較的 낮은 便이다. 다만 EPDM 을 混用했을 때는 Fig. 7-4에서 보는바와 같이 다른 物性에 比해서 極히 僅少한 低下를 招來하고 있으며 老化試驗後에 있어서도 큰 影響을 받지 않는 것을 알 수 있다.

**7. EPDM 및 NBR의 變量에 따른 反撥彈性에 미치는 影響**

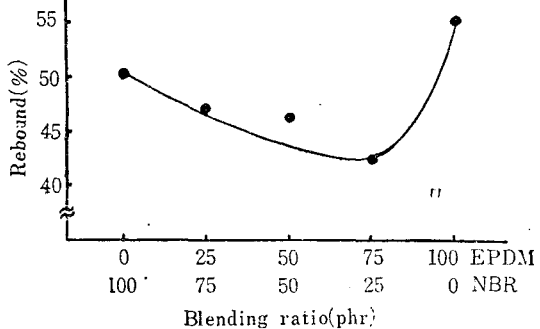


Fig. 8-4. Comparison of the rebound

反撥彈性은 EPDM 單獨이 NBR 單獨보다 若干 크나 그러나 Fig. 8-4 에서 보는 바와 같이 EPDM 을 混用했을 때는 NBR 單獨보다 漸次的으로 떨어지는 것을 알 수 있다.

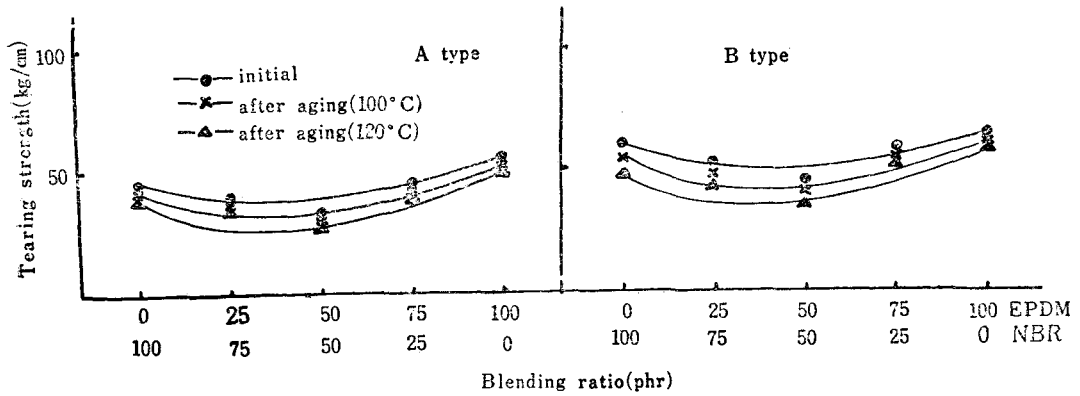


Fig. 7-4. Comparison of the tearing strength

8. EPDM 및 NBR의 변량에 따른 切傷成長率에 미치는 影響

切傷成長率은 EPDM 과 NBR 共히 同一하며 優秀한 便이나 混用했을 때는 漸次 低下되어 EPDM : NBR = 50 : 50 및 75 : 25 일 때는 相當히 低下되는 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 NBR의 변량에 따른 老化前後의 耐摩耗性에 미치는 影響

耐摩耗性은 EPDM 이 NBR 에 比해서 顯著하게 떨어진다. 한편 EPDM 이 增量될수록 耐摩耗性도 漸次 低下되어 EPDM : NBR = 50 : 50 및 75 : 25 일 때는 單獨일때와 거의 비슷하도록 低下되지만 實際 製品에 應用하는데 있어서는 相當히 滿足스러운 結果임을 알 수 있다. 老化試驗後에 있어서는 Fig. 9-4 에서 보는바와 같이 거의 비슷한 傾向을 나타내고 있으나 老化前에 比해서는 오히려 若干씩 向上되는 것을 볼 수 있는데 이는 老化試驗을 하므로써 適正加黃에 가까워지는 現象인 것으로 判斷된다.

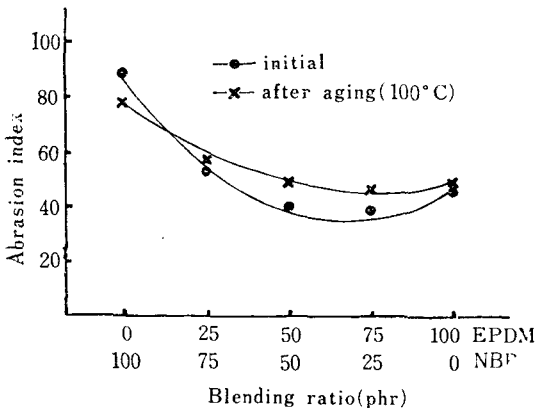


Fig. 9-4. Comparison of the abrasion index

10. EPDM 및 NBR의 변량에 따른 壓縮永久歪에 미치는 影響

壓縮永久歪는 Fig. 10-4 에서 보는 바와 같이 EPDM 이 NBR 보다 크다. 한편 EPDM 을 混用했을 때는 NBR 單獨일때와 거의 비슷한 結果를 나타내고 있는 것을 볼 수 있다.

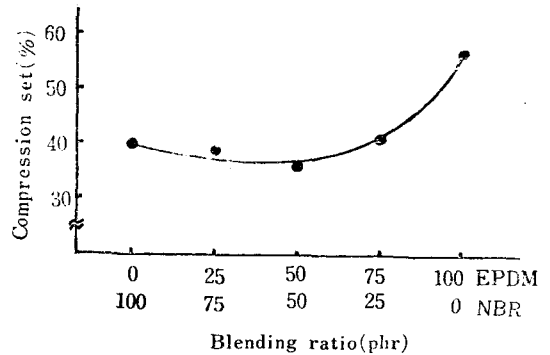


Fig. 10-4. Comparison of the compression set

11. EPDM 및 NBR의 변량에 따른 耐ozone性에 미치는 影響

耐ozone性은 EPDM 이 NBR 에 比하여 越等하게 優秀한 것으로서 EPDM 이 增量됨에 따라 耐ozone性도 顯著하게 改善되는 것을 볼 수 있다. Photo 1-4 및 Table 5-4 에서 보는 바와 같이 static test 에서 EPDM 이 25 phr 만 blending 되어도 相當히 改善되기는 하나 時間이 經過됨에 따라 ozone cracking 의 數나 size 가 漸次 늘어나는 것을 볼 수 있고 EPDM 이 50 phr 以上 混用되면 全然 ozone 에 對한 影響을 받지 않게 된다.

한편 dynamic test 에서는 EPDM 單獨, NBR 單獨 및 blending 한 것 共히 全然 ozone 에 對한 影響을 받지 않는 것을 알 수 있다.

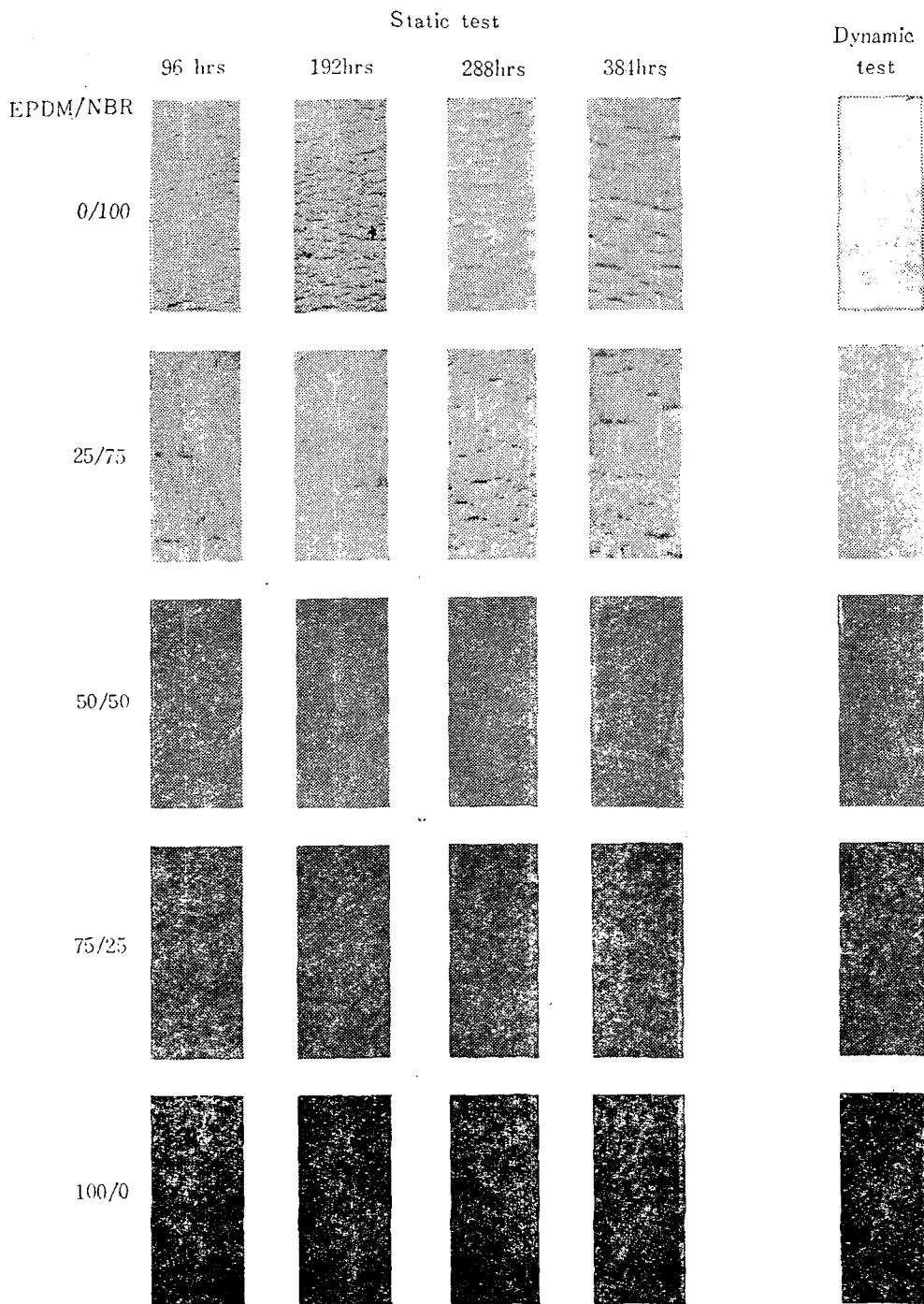


Photo 1~4.

Results of ozone test

**Table 5-4.** Ozone resistance of EPDM and NBR blend

Ozone test EPDM/NBR blend ratio	Static test				Dynamic test
	96hrs	192hrs	288hrs	384hrs	
0/100	D-2	D-3	E-4	E-4	A-1
25/75	C-2	C-3	D-4	E-3	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 crack(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. EPDM 이 増量됨에 따라 引張強度가 顯著하게 低下되는데 特히 EPDM 이 50 phr 일때와 75 phr 일때 가장 甚하게 나타난다.

2. 伸張率은 EPDM 쪽이 越等하게 높은 便이지만 EPDM 을 blending 했을때는 伸張率도 漸次 低下된다.

3. 耐熱老化性은 EPDM 이 増量될수록 漸次 向上되며 特히 EPDM 을 50 phr 以上 blending 했을때는 顯著하게 改善되어 거의 老化現象이 나타나지 않는다.

4. 引裂強度는 EPDM, NBR 共히 낮은 便이나 blending 했을때는 다른 物性에 比해서 極히 僅少한 低下를 보였다.

5. 耐摩耗性은 NBR 쪽이 越等하게 큰 便이며 EPDM 이 増量될수록 漸次 低下되지만 實際 製品에의 應用面으로 볼때는 比較的 満足스러운 結果이다.

6. 耐 ozone 性은 EPDM 을 混用하므로서 顯著하게 改善된다. 그러나 EPDM 이 25 phr 일때는 時間經過에 따라 ozone cracking 이 發生한다.

**文 獻**

1) Kim, Joon Soo: *J. of the Korean Institute of*

*Rubber Eng.*, 6(2), 65 (1971)

2) Kim, Joon Soo: *J. of the Korean Institute of Rubber Eng.*, 5(2), 73 (1971)

3) Japan Synthetic Rubber Co. Ltd.: JSR News., 1971 Vol. 9.

4) Japan Synthetic Rubber Co. Ltd.: JSR Polymer Data

5) Japan Synthetic Rubber Co. Ltd.: JSR Technical Data, JSR NBR.

6) Naugatuck Chem. Div. of U.S. Rubber Co.: Technical Bulletin(Paracril)

7) P.E. Wei *et al*: *Rubber Chem. & Tech.*, 39, 1094 (1966)

9) Masawaky Kurabayash *et al*: *J. of the Soc. of Rubber Ind. Japan.* 40, 406 (1967)

10) Ichiro Iwami *et al*: *J. of the Soc. of Rubber Ind.*, 41, 540(1968)

11) 技術 Service 部 : 合成ゴム, 11(5), 48(1969)

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

13) Kunio Satake *et al*: *J. of the Soc. of Rubber Ind.*, 44, 229(1971)

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

15) M.S. Suttan: *Rubber World*, 149, 62 (1966)

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

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

18) Sumitomo Chem. Co. Tech. Data: Esprene EPDM 特成と配合

19) Sumitomo Chem. Co: Esprene EPDM Technical Information.

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

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

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

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

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

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

26) 小西新治郎 等 : 合成ゴム, 12 (3), 26 (1970)

- 27) E.H. Andrews: *J. Polymer Sci.*, **10**, 47(1966)
- 28) Sumitomo Chem. Co. Tech. Data: EPDM blend  
の耐 ozone 性
- 29) K.H. Wirth: *Rubber Age*, **101**, 51 (1969)
- 30) H. Baldyga *et al*: *Rubber Chem. & Tech.*, **39**,  
1347 (1966)
- 31) Mitsui Petrochem. Ind.: EPDM Technical  
Report.
- 32) Hitoshi Nishizawa: *J. of the Soc. of Rubber  
Ind.*, **44**, 725 (1971)
- 33) R.F. McCabe: *Rubber Age*, **96**, 395 (1964)