

EPDM과 各種 Polymer의 Blend에 의한 性能變化 및 그 應用에 關한 研究(第 6 報)

EPDM과 Natural Rubber 및 Butadiene-Styrene Rubber의 Blend에 對하여

國 防 科 學 研 究 所

金 駿 洙

(1972年 12月 1日 受理)

Studies on the Physical Properties and Application of EPDM-Polymer Blends. Part 6. Physical Properties for EPDM-NR-SBR Blends.

by

Joon Soo Kim

Abstract

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

The results are shown as follows:

1. In blending, tensile strength decreased with increase in EPDM contents, especially the ratio of EPDM/NR-SBR is 75/25.
2. Elongation and tear strength were much influenced by blending, especially the ratio of EPDM/NR-SBR is 50/50.
3. Ozone resistance is much improved after blending. It was effective more than the ratio of EPDM/NR-SBR is 25/75.
4. Aging resistance is much improved after blending. It was effective more than the ratio of EPDM/NR-SBR is 50/50.
5. Hardness increased with increase in EPDM contents and on the other hand, abrasion resistance decreased.

緒 論

本報에서는 前報^{1,2,3,4)}에서 報告한 結果들을 土臺로 하여 混用고무로서 一般的인 物性和 加工性 等に 있어 他의 追從을 不許하는 天然고무와 第一의 常用合成 고무로 알려져 있는 butadiene-styrene rubber^{5,6,7,8,9)}를 選定하였다. 本 實驗에 使用한 EPDM 으로서는 역시 Sumitomo Chemical의 Esprene 501을 選定하였고 NR 로서는 RSS#3을, SBR 로서는 Ameripol 1502를 擇하여 配合條件, 加黃條件^{10,11,12,13,14)} 등은 第 1 報¹⁾에

서와 같은 方法으로 變量混和^{15,16,17,18,19,20)}하므로서 理化學的 性能^{21,22,23,24,25,26,27)}에 미치는 影響 即 配合고무의 mooney viscosity와 mooney scorch time 그리고 rheograph를 測定하였고 加黃고무^{28,29,30)}에 對한 硬度, 引張強度, 伸長率, modulus, 引裂強度, 反撥彈性, 切傷成長率, 耐摩耗性, 壓縮永久歪³¹⁾, 耐熱老化性^{32,33,34)} 및 耐ozane性^{35,36)} 등에 對하여 實驗檢討하였고 EPDM과 各種 polymer를 blend한 加黃고무들의 分散狀態를 觀察하기 위하여 位相差顯微鏡寫眞을 撮影하여 檢討하였기에 報告한다.

實 驗

1. 材 料

- 1) 原料 고무
 - EPDM: Ethylene Propylene terpolymer(Esprene 501)
 - NR: Natural rubber(RSS#3)
 - SBR: Butadiene-styrene rubber(Ameripol 1502)
- 2) 其他 配合材料
 - HAF: High abrasion furnace black(Continex HA F)
 - SRF: Semi-reinforcing furnace black(Continex SR F)
 - NOBS spec: N-oxydiethylene benzothiazyl-2-sulf-enamide(Cyanamide)
 - D: Diphenyl guanidine(Soixinol D)
 - PBN: Phenyl-β-naphthyl amine(Monsanto)
 - ZnO: 東信合成 特號品
 - Stearic acid: 愛敬油脂
 - Process oil: High aromatic oil(Esso H-1)
 - Sulfur: 미원산업

2. 配合實驗

- 1) 配 合

配合^{37,38,39}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 1-6 과 같이 EPDM 과 NR 및 SBR 을 變量 混練하여 試驗에 供하였다.

Table 1-6 Rubber formulation

Materials	1	2	3	4	5
Esprene 501	—	25	50	75	100
RSS#3	50	37.5	25	12.5	—
Ameripol 1502	50	37.5	25	12.5	—
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 H-1	10	10	10	10	10
Sulfur	2	2	2	2	2
Acc. NOBS spec.	0.8	0.8	0.9	1.0	1.0
" D	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
Ant. PBN	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5

- 2) 加黃條件

위에서 配合된 混合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°C에서 加黃하여 試驗에 供하였다.

試驗方法 및 結果

1. Mooney viscosity and mooney scorch time.

Mooney viscosity와 mooney scorch time은 Shimadzu 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 2-6 과 같다.

Table 2-6 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/NR/SBR 0/50/50	37	42'00"	45'20"	3'20"
" 25/37.5/37.5	37	10'00"	12'20"	2'20"
" 50/25/25	38	25'40"	32'10"	6'30"
" 75/12.5/12.5	40	21'40"	34'40"	13'00"
" 100/0/0	43	38'40"	65'10"	26'30"

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. 1-6 과 같으며 그 data 는 Table 3-6 과 같다.

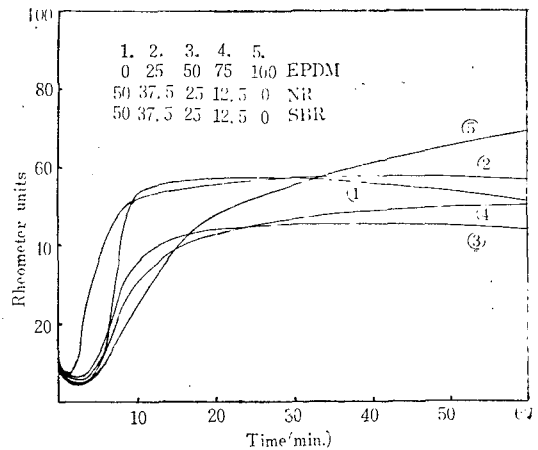


Fig. 1-6. Relation between rheograph of EPDM, NR and SBR blend.

Table 3-6 Rheograph data

EPDM/NR/SBR blending ratio	0/50/50	25/37.5/37.5	50/25/25	75/12.5/12.5	100/0/0
Data					
Ti	9.0	7.0	7.3	8.3	7.7
Tmin	4.3	5.7	5.0	5.2	4.5

Tthermo	4.7	1.3	2.3	3.1	3.2
Tmin+2	6.3	7.7	7.0	7.2	6.5
t min+2	4'25"	1'55"	4'00"	4'10"	4'40"
Tmax	56.3	55.6	45.5	48.0	69.0
T ₉₀	51.1	50.6	41.5	43.7	61.8
t ₉₀	9'50"	8'25"	16'00"	19'30"	38'20"
Δt	5'25"	6'30"	12'00"	15'20"	33'40"

3. 理化學的 性能

위의 實驗에서 얻어진 加黃 고무에 對하여 硬度, 引張強度, 伸長率, 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⁾와 같은 方法으로 試驗測定하였으며 그 諸般 理化學的 性能^{40,41)}의 綜合結果들은 Table 4-6 과 같다.

Table 4-6 Physical Properties

Physical properties EPDM/NR/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
0/50/50	57	57	58	226	191	113	500	370	260	101	145	—
25/37.5/37.5	61	61	60	150	140	85	400	320	220	96	115	—
50/25/25	63	63	62	85	83	72	320	240	200	80	—	—
75/12.5/12.5	64	64	65	82	79	81	430	380	370	85	98	100
100/0/0	64	65	66	183	180	179	560	520	480	70	98	120

Tearing strength(kg/cm)					Rebo- undgro- wth (%)	Cut with (%)	Abrasion index		Compression set (%)	
A type		B type		Initial			After aging (100°C)	Initial		After aging (100°C)
Initial	After aging	Initial	After aging							
	100°C	120°C	100°C	120°C						
93	68	29	98	74	32	62.1	20	130	92	43.7(30%)
37	32	24	43	36	30	57.6	170	45	50	40.4(25%)
34	29	28	42	34	27	55.2	400	20	24	47.6(//)
44	42	38	48	44	41	54.7	220	18	18	50.3(//)
51	50	48	68	65	60	54.0	20	39	43	62.8(//)

考 察

1. EPDM 과 NR 및 SBR 의 變量에 따른 配合 고무의 mooney viscosity 와 mooney scorch time 에 미치는 影響

Mooney viscosity 는 EPDM 이 NR 이나 SBR 보다 多少 높은 便으로서 EPDM 이 增量됨에 따라 mooney viscosity 도 漸增的으로 높아지고 있다.

그리고 mooney scorch time 은 Fig. 2-6 에서 보는 바와 같이 EPDM 이 t₅ 에서는 NR 나 SBR 보다 若干 짧고 t₃₅ 에서는 相當히 길게 나타나는 데 EPDM 을 blend 했을 때는 顯著하게 짧아지는 것을 볼 수 있으며 특히 EPDM 이 25 phr blend 되었을 때 가장 甚하게 떨어지는 것을 볼 수 있다.

2. EPDM 과 NR 및 SBR 의 變量에 따른 老化前 後의 硬度에 미치는 影響

硬度는 EPDM 이 NR 이나 SBR 보다 相當히 높은 便

으로서 Fig. 3-6 에서 보는 바와 같이 EPDM 이 增量됨에 따라서 거의 比例的으로 높아지는 傾向을 나타내고 있으며 老化試驗後에도 거의 같은 傾向을 나타내고 있는 것을 볼 수 있다.

3. EPDM 과 NR 및 SBR 의 變量에 따른 老化前 後의 引張強度에 미치는 影響

引張強度는 EPDM 이 NR : SBR=50 : 50 에 比해서 顯著하게 떨어진다. 더구나 EPDM 이 增量됨에 따라서 引張強度는 EPDM 單獨일 때 보다 越等하게 低下되는 現象을 나타내며 특히 EPDM : NR : SBR=75 : 12.5 : 12.5 일 때 가장 甚하게 低下된다. 한편 老化試驗後에는 Fig. 4-6 에서 보는 바와 같이 EPDM 이 增量됨에 따라서 耐熱老化性은 顯著하게 向上되는 것을 볼 수 있다.

4. EPDM 과 NR 및 SBR 의 變量에 따른 老化前 後의 伸張率에 미치는 影響

伸張率은 EPDM 이 NR : SBR=50 : 50 에 比해서 若

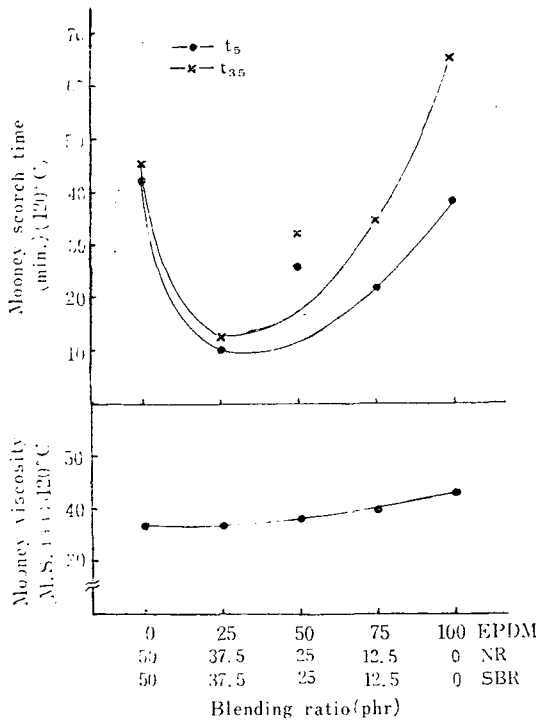


Fig. 2-6. Comparison of the mooney viscosity and mooney scorch time

干 높은 便이다. 그러나 3者를 blend 했을 때에는 伸張率은 急激히 低下되는데 特히 EPDM : NR : SBR = 50 : 25 : 25 일 때 가장 顯著하게 低下되는 것을 볼 수 있다. 한 便 老化試驗後에도 Fig. 5-6에서 보는 바와 같이 거의 비슷한 傾向을 나타내고 있으나 EPDM 이

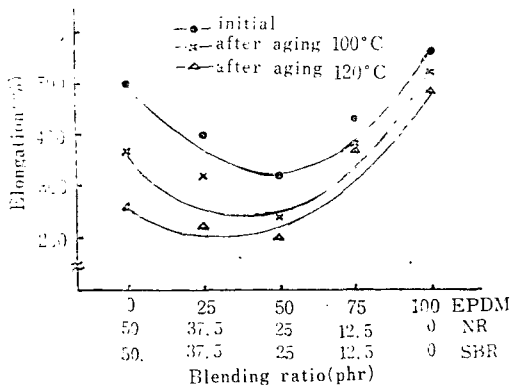


Fig. 5-6. Comparison of the elongation

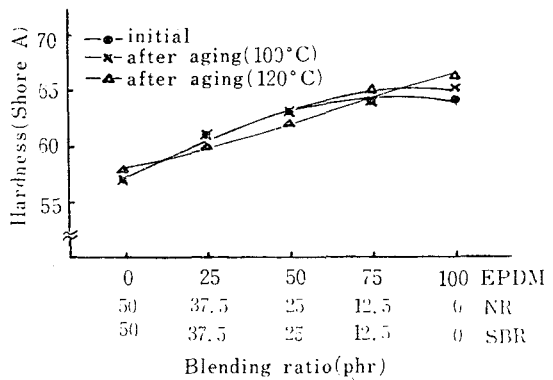


Fig. 3-6. Comparison of the hardness

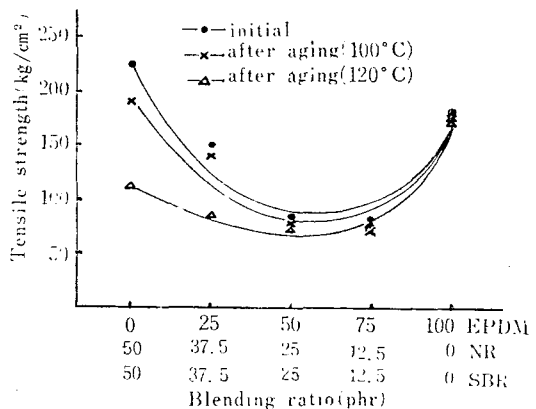


Fig. 4-6. Comparison of the tensile strength

增量될수록 耐熱老化性은 向上되는 것을 알 수 있다.

5. EPDM과 NR 및 SBR의 變量에 따른 老化前 後的의 300% modulus에 미치는 影響

Modulus는 Fig. 6-6에서 보는 바와 같이 EPDM 이 NR : SBR = 50 : 50일 때 보다 若干 낮으며 3者를 blend 하여 EPDM 이 增量됨에 따라 modulus는 조금씩 低下한다.

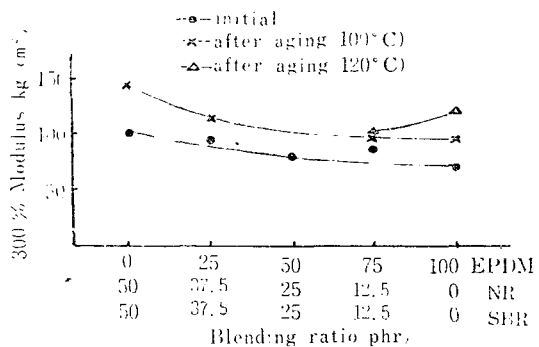


Fig. 6-6. Comparison of the modulus at 300%

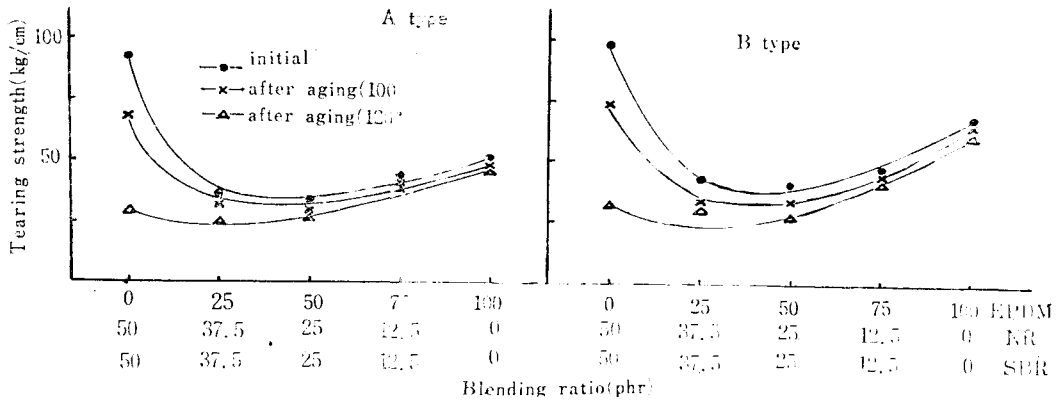


Fig. 7-6. Comparison of the tearing strength

한편 100°C에서 老化試驗을 實施한 것은 modulus가 多少 上昇되었으나 initial과 거의 비슷한 傾向을 나타내고 있으며 120°C에서 老化試驗을 한 것은 modulus의 測定이 不可能한 것이 많았다.

6. EPDM과 NR 및 SBR의 變量에 따른 老化前後的 引裂強度에 미치는 影響

引裂強度는 EPDM이 NR : SBR=50 : 50에 比較해서 相當히 떨어진다. 그리고 A型和 B型에 依한 試驗結果는 Fig. 7-6에서 보는 바와 같이 거의 비슷한 結果를 나타내고 있으며 3者를 blend 했을 때 EPDM이 25 phr만 混和되어도 引裂強度는 顯著하게 低下하는 現象을 나타내며 EPDM이 50 phr일 때 가장 낮은 結果를 보여 준다. 한편 EPDM을 blend 하므로서 耐熱老化性은 顯著하게 向上되는 것을 볼 수 있다.

7. EPDM과 NR 및 SBR의 變量에 따른 反撥彈性에 미치는 影響

反撥彈性은 EPDM이 NR : SBR=50 : 50에 比較해서 顯著하게 떨어진다. 한편 3者를 blend 했을 때는 Fig. 8-6에서 보는 바와 같이 EPDM이 增量됨에 따라 反撥彈性은 거의 比例적으로 低下되는 것을 볼 수 있다.

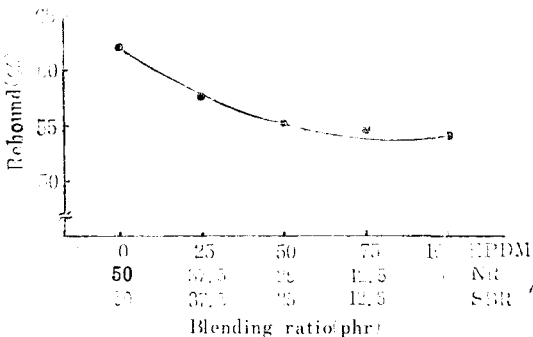


Fig. 8-6. Comparison of the rebound

8. EPDM과 NR 및 SBR의 變量에 따른 切傷成長率에 미치는 影響

切傷成長率은 EPDM과 NR : SBR=50 : 50 共히 同一하였고 3者를 blend 했을 때는 顯著하게 低下되는데 特히 EPDM이 50 phr일 때 가장 甚하게 나타난다. 그러나 實際 應用面에 있어서는 支障이 없을 程度임을 알 수 있다.

9. EPDM과 NR 및 SBR의 變量에 따른 老化前後的 耐摩耗性에 미치는 影響

耐摩耗性은 EPDM이 NR : SBR=50 : 50에 比較해서 越等하게 떨어진다. 그리고 3者를 blend 했을 때에도 耐摩耗性은 顯著하게 떨어져서 特히 EPDM이 75 phr일 때 가장 甚하게 低下되는 것을 알 수 있다.

한편 Fig. 9-6에서 보는 바와 같이 EPDM을 blend 하므로서 耐熱老化性은 向上되는 것을 볼 수 있다.

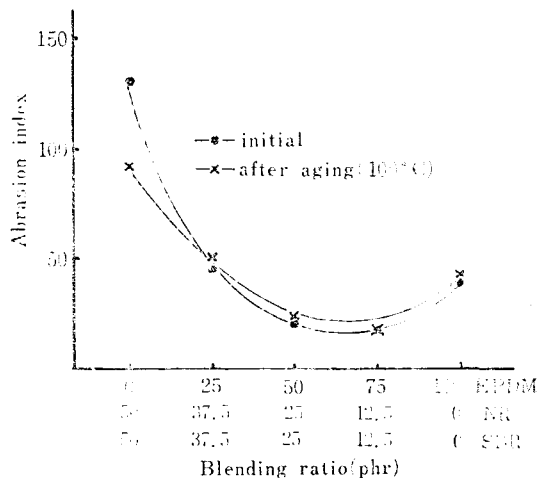


Fig. 9-6. Comparison of the abrasion index

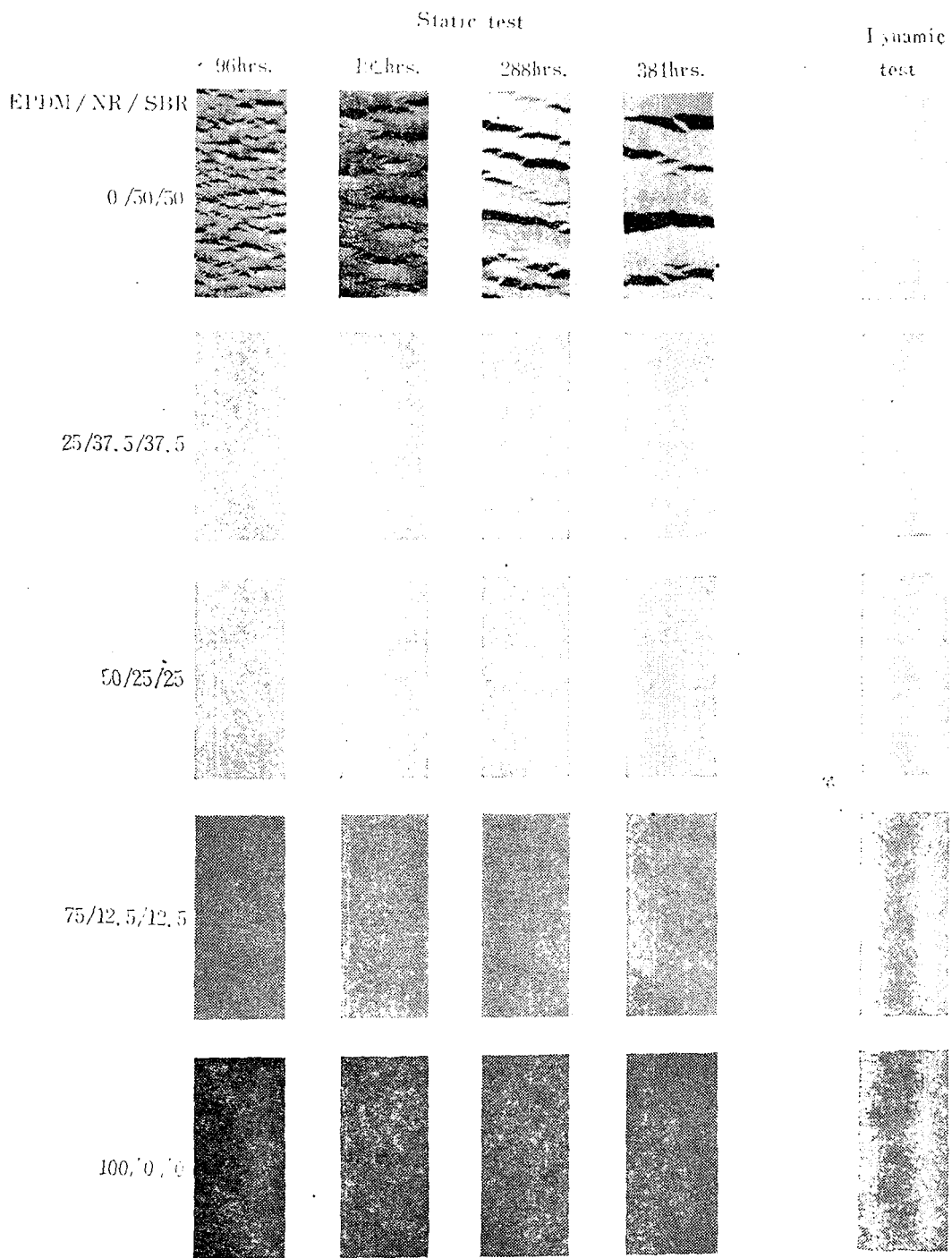


Photo. 1 - 6. Results of ozone test

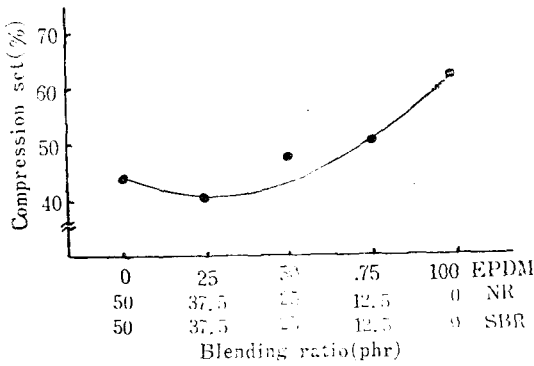


Fig. 10-6. Comparison of the compression set

10. EPDM과 NR 및 SBR의 변량에 따른壓縮永久歪에 미치는影響

壓縮永久歪는 EPDM이 NR : SBR = 50 : 50에 비해 顯著하게 크며 3者를 blend 했을 때는 Fig. 10-6에서 보는 바와 같이 EPDM이 增量됨에 따라서 壓縮永久歪도 上昇하는 것을 볼 수 있다.

11. EPDM과 NR 및 SBR의 변량에 따른耐ozone性에 미치는影響

耐ozone性은 EPDM이 NR이나 SBR에 比하여 越等하게 좋은 것으로서 3者를 blend 하므로서 耐ozone性이 顯著하게 改善되는 것을 알 수 있다. Photo 1-6 및 Table 5-6에서 보는 바와 같이 NR : SBR = 50 : 50일 때는 靜的인 試驗에서 96時間에서도 相當한 crack

Table 5-6. Ozone resistance of EPDM, NR and SBR blend

EPDM/NR/SBR blend ratio	Ozone test				Dynamic test
	Static test				
	96hrs	192hrs	288hrs	384hrs	
0/50/50	E-4	E-5	E-5	E-5	C-3
25/37.5/37.5	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1
50/25/25	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1
75/12.5/12.5	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1
100/0/0	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(~1 mm)
- 4 : Medium(1~3 mm)
- 5 : Large(3 mm~)

king이 發生하며 動的인 試驗에서도 cracking이 생기지만 3者를 blend하여 EPDM이 25 phr만 blending되어도 靜的인 試驗에서나 動的인 試驗에서나 共히 全然 cracking이 생기지 않을 程度로 向上되는 것을 알 수 있다.

12. EPDM과 各種 Polymer를 blend 했을 때 位相差顯微鏡에 依한 分散狀態의 觀察

EPDM과 各種 polymer를 blending 하였을 때 polymer와 carbon black의 分散狀態를 觀察하기 위하여 位相差顯微鏡 寫眞을 撮影하였다. 寫眞撮影用 試料는 加黃한 고무를 使用하였으며 各已 여러 가지 比率로 混和, 加黃한 고무試驗片을 -20°C에서 凍結시킨後 microtome을 使用하여 0.05 mm의 얇은 皮膜을 만든 다음 Olympus製 位相差顯微鏡을 使用하여 shutter speed는 1秒로 하고 寫眞倍率은 800倍로 하여 撮影하였으며 그 結果는 Photo 2-1~2-6과 같다.

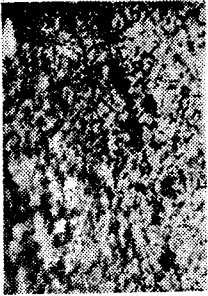
이 寫眞에서 觀察하여 볼 때 白色部分이 polymer이고 黑色部分이 carbon black으로서 大體的인 分散狀態를 認할 수 있으며 寫眞에서도 보는 바와 같이 大體로 polymer 50 : 50으로 blending 했을 때 比較的 均一하게 分散되어 있는 것으로 볼 수 있다.

結 論

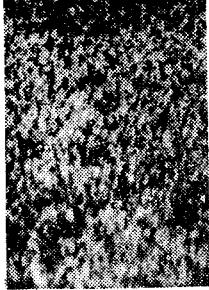
1. EPDM이 增量됨에 따라서 引張強度의 低下가 顯著하게 나타나는데 特히 EPDM이 75 phr일 때 가장 甚하게 나타나는 것을 알 수 있다.
2. 伸張率은 EPDM이 NR이나 SBR보다 若干 높은 便이나 3者를 blend 하므로서 顯著하게 低下되나 特히 EPDM이 50phr일 때 가장 甚하게 나타난다.
3. 硬度는 EPDM이 NR이나 SBR보다 相當히 높으며 EPDM이 增量됨에 따라 硬度도 거의 比例的으로 높아진다.
4. 耐熱老化性에 있어서는 EPDM을 blend 하므로서 顯著하게 向上되나 特히 EPDM을 50phr以上 blend 했을 때는 高溫에서도 큰 影響을 받지 않는다.
5. 引裂強度 亦是 EPDM이 blend 되므로서 顯著하게 低下되는데 特히 EPDM이 50 phr일 때 가장 甚하게 나타난다.
6. EPDM의 耐摩耗性은 元來 낮은 便이나 3者를 blend 하므로서 더욱 低下된다.
7. EPDM을 blend 하므로서 耐ozone性이 顯著하게 向上되는데 EPDM이 25 phr만 混和되어도 耐ozone性이 越等하여 全히 耐ozone藥品을 使用하지 않고도 充分히 利用可能하다.
8. Polymer와 carbon black의 分散狀態를 觀察하기 위한 位相差顯微鏡 寫眞撮影 結果는 大體로 polymer

EPDM/NR

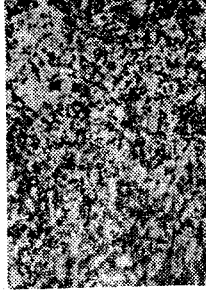
0/100



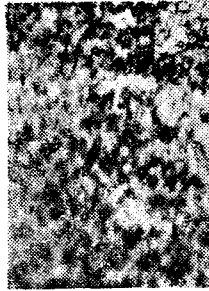
25/75



50/50



75/25



100/0

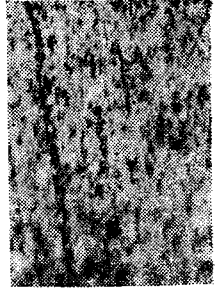
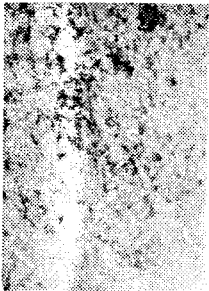


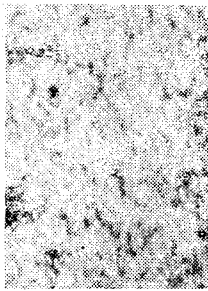
Photo. 2 - 1. Photograph of phase contrast microscope.

EPDM/SBR

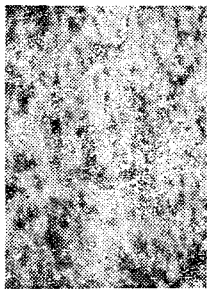
0/100



25/75



50/50



75/25



100/0

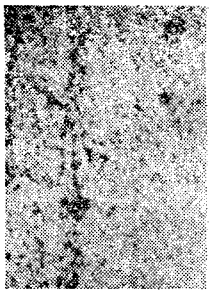


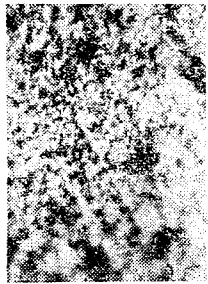
Photo. 2 - 2. Photograph of phase contrast microscope.

EPDM/BR

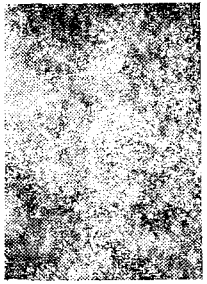
0/100



25/75



50/50



75/25



100/0

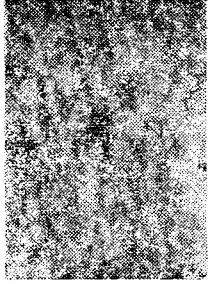


Photo. 2 - 3. Photograph of phase contrast microscope.

EPDM / NBR

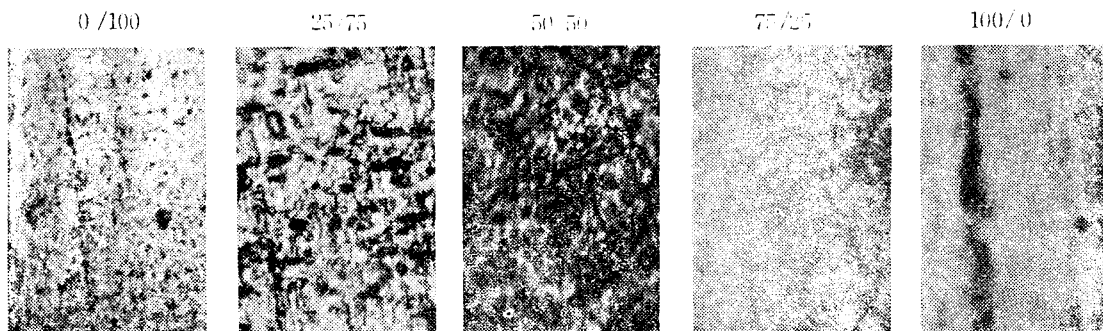


Photo. 2 - 4. Photograph of phase contrast microscope.

EPDM / CR

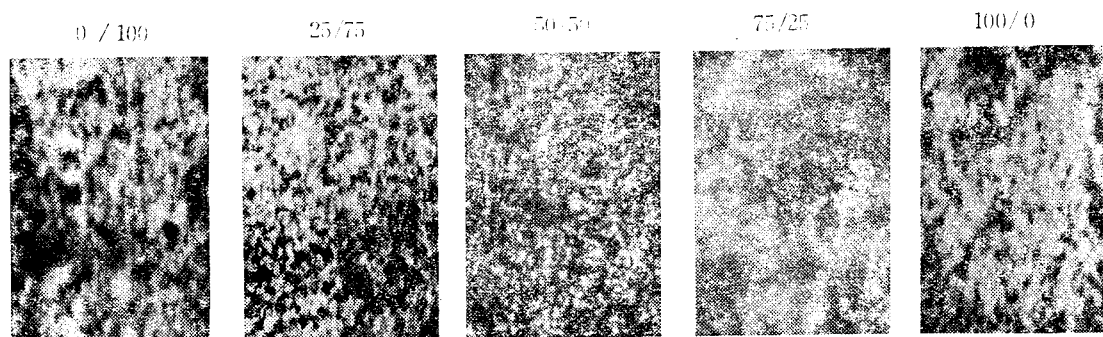


Photo. 2 - 5. Photograph of phase contrast microscope.

EPDM / NR / SBR

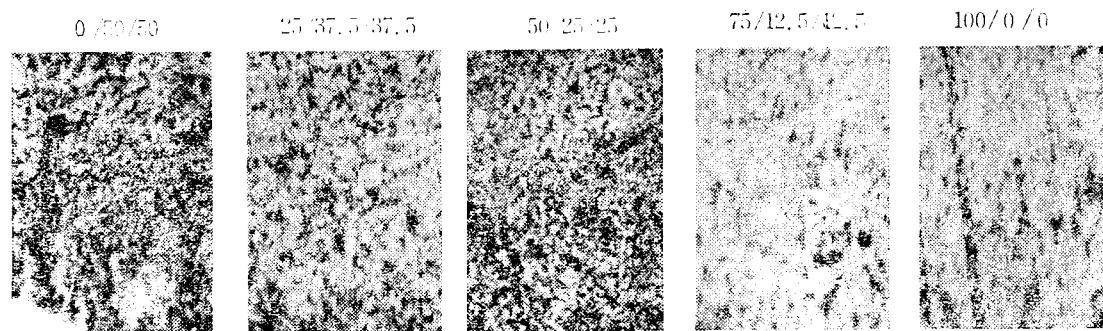


Photo. 2 - 6. Photograph of phase contrast microscope.

50 : 50 일 때 比較的 均一하게 分散되어 있는 것을 볼 수 있다.

文 獻

- 1) Joon Soon 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) Joon Soo Kim: *ibid.*, 7 (1), 45 (1972)
- 5) Firestone Synthetic Rubber & Latex Co.: *Synthetic Rubber Facts.*
- 6) Japan Synthetic Rubber Co. LTD: JSR News.
- 7) Japan Synthetic Rubber Co. LTD: JSR Tech-Data.
- 8) Japan Synthetic Rubber Co. LTD: JSR
- 9) Sumitomo Chem. Co. LTD: Sumitomo SBR
- 10) Tomio Ishitobi: *J. of the Soc. of Rubber Ind. Japan.*, 45 745 (1972)
- 11) P.E. Wei et al: *Rubber Chem & Tech.* 39, 1094 (1966)
- 12) Masawaky Kurabayash et al: *J. the Soc. of Rubber Ind.*, 40, 406 (1967)
- 13) P.E. Wei et al: *Rubber Chem. & Tech.*, 39, 1105 (1966)
- 14) Kenkichi Murakami et al: *Rubber Chem. & Tech.*, 44, 1334 (1971)
- 15) Magoichi Kitajima: *J. of the Soc. of Rubber Ind.*, 45, 714 (1972)
- 16) Junkichi Yamada: *ibid.*, 45, 729 (1972)
- 17) Ichiro Iwami et al: *J. of the Soc. of Rubber Ind.*, 41, 540 (1968)
- 18) Kunio Satake et al: *ibid.*, 44, 38 (1971)
- 19) Kunio Satake et al: *ibid.*, 44, 229 (1971)
- 20) Minoru Imoto et al: *ibid.*, 42, 439 (1969)
- 21) Yoshitaka Takano: *ibid.*, 45, 822 (1972)
- 22) M.C.Kirkham: *Rubber Chem. & Tech.*, 44, 1326 (1971)
- 23) M.S.Suttan: *Rubber World.*, 149, 62 (1966)
- 24) Sumitomo Chem. Co.: *Esprene EPDM Technical Information*
- 25) Kunio Satake et al: *J. of the Soc. of Rubber Ind.*, 44, 445 (1971)
- 26) Yuji Minoura: *ibid.*, 36, 918 (1963)
- 27) Sumitomo Chem. Co. Tech. Data: Esprene EPDM의 特性と配合
- 28) J.F.Qurk et al al: *Rubber Age.*, 94, 733 (1964)
- 29) Minoru Imoto et al: *I. of the Soc. of Rubber Ind.*, 41, 442 (1968)
- 30) Minoru Imoto et al: *ibid.*, 41, 520 (1968)
- 31) Minoru Imoto et al: *ibid.*, 41, 1103 (1968)
- 32) 小西新治郎 等: 合成ゴム, 12 (3), 26 (1970)
- 33) Minoru Imoto et al: *J. of the Soc. of Rubber Ind.*, 41, 583 (1968)
- 34) Minoru Imoto et al: *ibid.*, 42, 191 (1969)
- 35) E.H. Amdrews: *J. Polymer Sci.*, 10, 47 (1966)
- 36) Sumitomo Chem. Cc. Tech. Data: EPDM blend의 耐ozone性
- 37) H. Baldyga et al: *Rubber Chem. & Tech.*, 39, 1347 (1966)
- 38) K.H. Wirth: *Rubber Age.*, 101, 51 (1969)
- 39) Mitsui Petrochem Ind.: EPDM Technical Report
- 40) Hitoshi Nishizawa: *J. of the Soc. of Rubber Ind.*, 44, 725 (1972)
- 41) R.F. McCabe: *Rubber Age.*, 96, 395 (1964)