

Ethylene-Propylene Rubber

白 南 哲

1. 序 言

1950년에 獨逸의 K. Ziegler 에 의한 α -Olefin 의 이온重合技術의 開發에 이어 1955년에 이르러서 伊太利의 G. Natta에 의하여 이의 立體特異性重合方法이 發見된 以來 α -Olefin 의 重合 및 合成고무 分野에 劃期的인 發展을 보게 되었다. 即 Stereo block 重合體의 登場이 天然고무의 彈性理論에 새로운 概念을 가져다 주었고 이어서 Ethylene-Propylene 共重合體가 誕生하게 되었다.

最初로 市場에 나타난 것이 伊太利 Montecatini 社에서 生産한 Propylene 40~70%의 EPR인 Dutral 이었다. 그後 고무工業에서 一般的으로 많이 使用되고 있는 黃에 의한 加黃 (Vulcanization)이 可能하게서 小量의 Diene을 Ethylene-Propylene과 함께 重合시켜 만든 Ethylene-Propylene-Terpolymer (EPT)가 研究되기 始作되었다.

한편 美國에서는 Enjay Chemical Co. 가 Enjay EPR 및 Enjay EPT란 商品名으로, Du Pont 이 Nordel, U.S. Rubber가 Royalene, Esso Research Ltd. 가 Esso EPT로 各各 製品을 市場에 내놓았다. 此外에도 Sun Oil, Phillips Petroleum, Firestone, Goodyear, Goodrich-Gulf 등이 生産計劃을 推進시키고 있고 西獨의 Höchst, Canda의 Canada Polymer Corp., 英國의 Dunlop Rubber 등의 各社가 亦是 이 計劃

을 進行시키고 있다. 日本에서는 三井石油化學, 住友化學 및 旭化成이 Montecatini社로부터, 三井化學, 三菱油化 및 東洋 Rayon의 三社가 Dunlop社로부터 各各 技術導入을 計劃하고 있다.

이 Ethylene-Propylene고무(EPR)는 天然고무에 匹敵할 만한 彈性을 가지고 있을 뿐아니라 不飽和 結合이 없기 때문에 耐오존性, 耐候性, 耐藥品性, 耐熱老化性등의 長點들을 가지고 있어 汎用고무로서 그 用途가 廣範圍할 것으로 豫想된다. 實際로 EPR의 加工技術이 開發됨에 따라 壓縮 또는 押出成型製品인 Shoe sole, Heel, Flooring, Conveyor belt, Hose, Gasket, 塗裝材料, Wire 絶緣用品등을 만들어 낼 수 있으며 電氣의 特殊性과 耐오존性의 利點을 살리면 케이블線의 絶緣材料로서 理想的이다. 또한 EPR의 機械的 性質의 優秀성은 앞으로 타이어製造에 크게 利用될 것이며, 또한 이를 爲한 加工技術이 거의 完成段階에 있다.

이와같이 EPR, EPT (ASTM에서는 EPM EPDM로 命名)가 世界的으로 耳目을 集中하게 된 緣由는 原料가 豊富하다는 點, 優秀한 特性을 가지고 있다는 點 및 값이 싸다는 點에 있다. 近來 石油化學工業이 發展함에 따라 Naphtha cracking分野에서 Ethylene 및 Propylene 의 需要가 클 것으로 期待되며, 또한 이 兩者의 消費面에서 볼 때, 價格上의 長點과 더불어 EPR의 生産이 激增할 것으로 期待되는 바이다.

EPR에 關하여 記述한다면 于先 이 共重合體의 組成, 重合方法, 詳細한 構造, 粘彈性 및 機械的 性質 등에 對하여 言及하는 것이 順序이겠지만 다음 機會로 미루고 여기서는 實際面과 가까운 加黃(Vulcanization)을 中心으로하여 記述하고자 한다.

2. 物理的 性質

EP 共重合體의 代表的인 性質을 다음 表에 나타 내었다. 여기서 보는 바와 같이 가장 獨特한 것의 하나가 比重이 낮다는 것이다. 이 事實은 이 點으로 因해서 特殊한 用途에 適合한 利點을 가지고 있을 뿐아니라 完製品의 單位容積當價格을 低下시킴으로써 經濟的이라는 것이다.

熱的 性質도 다른 고무들과 마찬가지로 滿足할 만하며, 脆化溫度(brittle temperature)는 天然고무나 普通의 合成고무들의 그것보다는 分明히 낮다.

溶解度를 보면 EPR이 炭化水素重合體이기 때문에 다른 보통의 炭化水素고무들과 特히 同一하다는 것이다.

表 1. EPR生고무의 性質

比 重	0.86—0.87
X-ray 結晶性	無
灰 分	0.5%以下
外 觀	無 色
Heat Capacity cal/g. °C	0.52
Thermal Conductivity, cal/cm. sec °C	8.5×10^{-4}
Thermal Diffusivity, cm/sec.	1.9×10^{-8}
Thermal Coefficient of linear expansion/°C	1.8×10^{-4}
Brittle point(ASTM D746)/°C	-95
溶解度:	
1) Aliphatic, Cycloaliphatic, Aromatic 및 Chlorinated hydrocarbons	溶 解
2) Methanol, Butanol, Acetone	不溶解

表 2. EPR의 電氣的性質

	單 位	ASTM試驗法
固有抵抗	ohm. cm	D257 5×10^6
絶緣強度	kv/mm	D149 28—30
誘電率(1000 cycles)		D150 2.2
Loss factor(1000 cycles)		D150 0.001—0.002

3. 加 黃(Vulcanization)

EP 共重合體를 加黃고무로 만들기 爲하여는 結局에 있어서 重合體構造上 架橋結合을 形成시키면 된다는 것이다. 이 問題를 各各 다른 세가지의 方法으로 解決할 수가 있다.

1) 即 有機過酸化물에 依한 架橋結合: 다 시 말하면 파라핀 炭化水素와 反應할 수 있는, 高度로 反應性인 架橋結合劑를 使用함으로써

2) 少數의 高度로 反應性인 官能基를 共重合體의 主鎖에 導入하는 方法: 이 方法에는 두 가지가 있어 그 하나는 이미 合成된 共重合體에 反應性基를 導入하는 것과, Elastomer를 合成할 때에 同時에 反應시켜서 얻는 方法(Synthesis of terpolymers)이 있다.

3) 有機過酸化물 以外의 化合物을 加黃劑(Vulcanizing agent)로 하는 方法: 最近의 傾向을 보면 다음에 보는 바와 같은 有機塩素化合物을 加黃劑로 使用하고 있다.

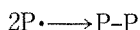
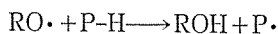
- a) Trichloromethane Sulfonylchloride
- b) Trichloromelamine
- c) Quinone-N-Chlorimide
- d) Octachloro cyclopentene
- e) Hexachloro ethane
- f) N, N, N', N'-Tetrachlorobenzoguanamine
- g) Perchlorofulvalene
- h) Quinone dioxime

A. 有機過酸化물에 의한 加黃

有機過酸化물에 의한 飽和炭化水素重合體의 架橋結合機構는 一般的으로 그 基本的인 概念이 잘 알려져 있다고 생각되나, 이에 對하여 簡單히 言及하면 다음과 같다.

有機過酸化물을 加熱하면 두 개의 라디칼로 分解한다. 이 라디칼이 飽和炭化水素와 反應하여 重合體主鎖에 붙어 있는 水素原子를 奪取하여 主鎖에 induced radical 이 生成되어 이와 같이 別個의 主鎖에 생긴 라디칼이 서로 結合하여 架橋結合을 形成하게 되는 것이다. 이 反應을 다음과 같이 나타낼 수 있다.

即



그런데 이때에는 副反應이 附隨되어 過酸化물의 架橋效果가 減少하게 된다. 왜냐하면 過酸化물의 分解에 依하여 生成된 라디칼들은 서로가 다시 結合되어 重合體主鎖에 induced radical을 生成치 못하는 結果를 招來할 때가 있으며 또한 重合體의 主鎖를 切斷하여 重合體의 分解를 일으키게 된다.

다시 말하면 重合體에서 有用한 脫水素反應을 低下시키는 dismutation과 scission 反應이 일어나는 것이다. 한 예로서 Polyisobutylene을 有機過酸化물과 함께 加熱하면 完全히 分解되어서 油狀物質이 되어 버린다. 또 Polypropylene 및 Polybutene의 경우는 架橋結合을 하기는 하나 收率이 매우 적다. 그러나 Polyethylene 및 Silicone 고무의 경우에는 주로 架橋가 이루어진다고 한다. 普通의 組成을 한 EP 共重合體의 경우에는 前記한 바와 같은 副反應에 比하여 架橋結合이 優勢하게 일어 난다

고 한다.

EP 共重合體에 過酸化물을 使用하여 얻는 架橋結合效率은 共重合體의 組成에 따라 다르다(Swelling Method에 依한 測定). 即 25mol %의 propylene unit가 含有되었을 때의 效率은 70%, 33mol % propylene일 때는 65%, 90mol %일 때는 10%가 된다.

이와 같은 效率의 低下는 主原因이 chain scission 反應인 것이 確認되었다.

이러한 缺點을 改善하기 爲한 試圖에서 CO-agent를 使用하는 方法을 發見하였다. 即 EP 共重合體의 架橋結合效率은 Vulcanization CO-agent를 使用함으로써 顯著하게 上昇시킬 수가 있다는 것이다. 또한 結果의으로 加黃體의 物理的 性質도 얻을 수가 있었다.

CO-agents로는 다음과 같은 化合物들이 提起되었다. 即

1. Sulfur 및 Sulfur donor agents(Sulfasan R, (Sulfads 등)
2. Maleic anhydride 및 그 誘導體
3. Quinondioxime 및 그 誘導體
4. Dinitrosobenzene 및 Divinylbenzene
5. Triallylcyanurate, Divinyladipate, Diallylphthalate, Triallylaconitate
6. Diallylmelamine, Itaconic acid 등

이들 CO-agents에 依한 反應機構는 거의 同一하다. 다음의 反應機構에서 보는 바와 같이 CO-agents가 重合體의 主鎖에 生成된 라디칼과 反應하여 急速히 附加하게 되므로서 成長이 이룩된다. 故로 鎖의 切斷反應은 顯著하게 低下되며 架橋가 이루어진다.

다음은 飽和炭化水素彈性體가 CO-agent인 黃과 作用하는 加黃機構를 나타낸 것이다.



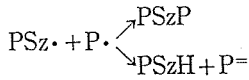
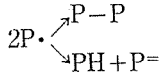
成長反應 : $P \cdot + Sz \rightarrow PSz \cdot$

$P \cdot + PSzP \rightarrow PSxP + PSy$

$PSz \cdot + P = \rightarrow PSzP \cdot$

$PSzP \cdot + PH \rightarrow PSzP + P \cdot$

終止反應 :



$PSx \cdot + PSy \cdot \rightarrow PSzP$

實際面에서 黃의 使用量이 架橋效果의 重要한 要因이 된다. 黃의 使用量이 加黃體에 미치는 影響을 다음의 그림 1 에 나타내었다. 이 그림에서 300% Modulus 를 架橋度의 指數로 본다면 Sulfur atom, g 對 過酸化物 mol 의 比가 1:1인 경우에 架橋度의 顯著的增加가 있었고 이 限度外의 黃의 增加는 架橋度의 低下를 招來하였다.

過酸化物 : 여러가지의 過酸化物을 들 수 있으나 이들은 各各 構造를 달리하며, 生成된 라디칼의 反應性이 다르며 또한 여러 溫度에서의 熱分解率이 다르다. 加黃劑로서의 過酸化物의 效率는 過酸化物 라디칼의 反應性에 달려있으며 또한 架橋率은 過酸化物의 分解率에 달려 있다.

EP 共重合體를 爲한 過酸化物은 많이 알려져 있으며 이들은 大部分이 Alkyl 或은 Alkylaryl 化合物로 되어 있다.

이들을 列擧하면 다음과 같다.

Peroxides :

- a) Dicumyl-peroxide (Di-cup R, Di-cup 40C)
- b) Di-t-butyl-peroxide
- c) Cumyl-t-butyl-peroxide 및 그의 誘導體

Biperoxides :

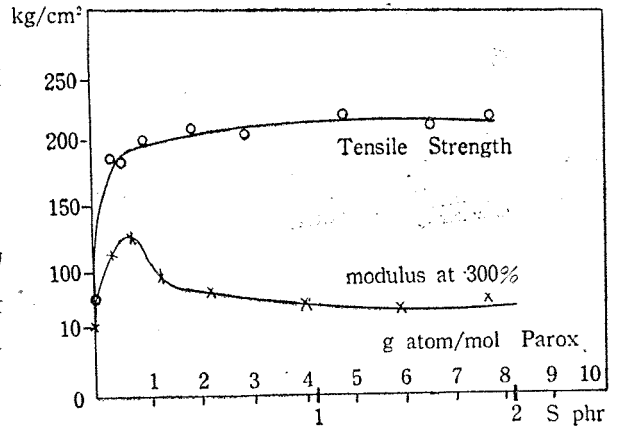
- a) 2,5-dimethyl-2,5-di(t-butyl peroxy) hex-

ane (Varox)

- b) 2,5-dimethyl-2,5-di(t-butyl peroxy)hexyne-3 (Luperco 130-XL)

一般的으로 100g의 共重合體에 對하여 0.01 Mole 의 過酸化物을 使用하면 EP 共重合體에 가장 滿足할만한 性質을 나타내는 加黃이 이루어진다.

다음의 그림 2 는 여러 加黃溫度에서의 加黃時間對 300% Modulus를 나타낸 것이다.



1. Effect of quantity of sulfur on tensile strength and on 300% modulus of EPR Vulcanizates.

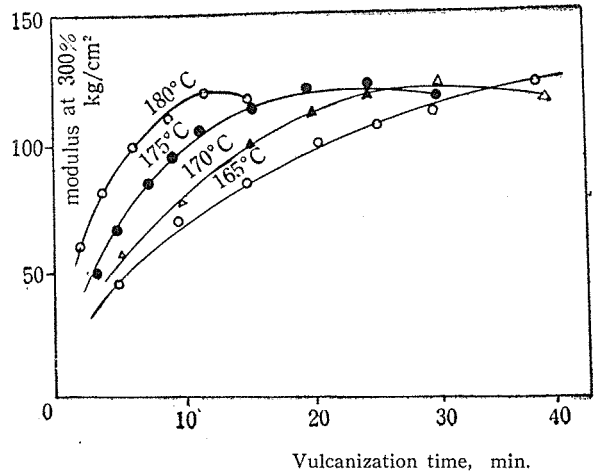


Fig. 2. Effect of curing temperature on crosslinking degree (300% modulus) for different times (Recipe EPR 100 parts, HAF black 50, terx. butylcumylperoxide 1.54, Sulfur 0.2)

다음의 그림 3 은 黃이 存在할 때와 하지 않았을 때의 EPR 의 加黃率의 比較이다.

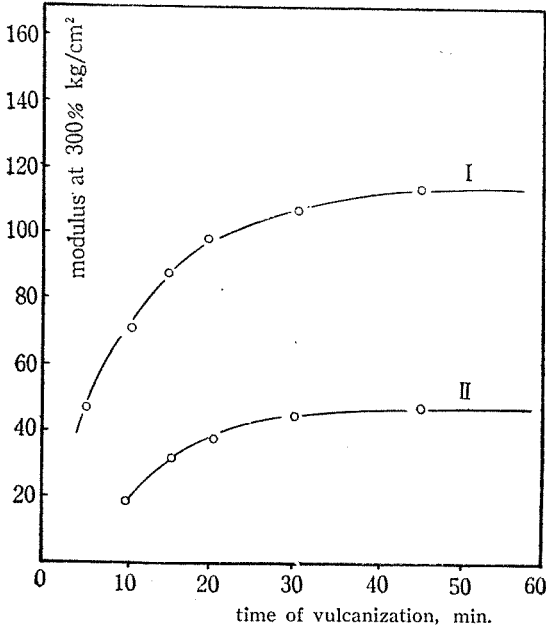


Fig. 3. Comparison between vulcanization rate of EPR in the absence(II) and in the presence of sulfur (I). 300% modulus vs. vulcanization time at 165°C.

B. 不飽和基를 含有하는 EP 共重合體의 加黃

EP 共重合體의 主鎖에 少量의 不飽和基를 가진 化合物을 導入시키면 現在고무工業界에서 普遍的으로 使用하고 있는 黃 및 促進劑

에 依하여 加黃이 可能的한 彈性體가 되는 것이다. 또 EP 共重合體에 塩素化를 시켜 그 後에 完全히 脫塩化水素를 하면 亦是 主鎖에 不飽和基가 生成되어 一般的인 加黃이 可能하게 된다. 그러나 主成分이 Ethylene 및 Propylene 이며 若干의 不飽和基를 含有하는 彈性體에서 가장 興味있는 경우가 Terpolymer 이다. 이 경우에는 Ethylene 및 Propylene 外에 하나 或은 그 以上の 官能基를 가지고 있는 單量體를 同時에 重合시켜서 만들어 黃 및 促進劑로 一般的인 加黃條件下에서 架橋反應이 可能토록 한 것이다. 一般的으로 加黃條件이 良好한 Terpolymer 는 主鎖內에 單量體 單位(monomeric unit) 100에 對하여 二重結合이 最高 3~4包含되었을 때이다.

普遍的으로 Ethylene 및 Propylene 外에 少量의 第3의 單量體가 含有된 彈性體는 同一한 性質을 가지게 된다. 特히 密度, 氣體의 透過性 및 彈性이 그러하다.

이제 Terpolymer 合成에 適合한 單量體들을 紹介하면 다음과 같다.

Table 2. Monomers Suitable for Terpolimerization with Ethylene and Propylene

Aliphatic dienes		Endomethyleneic	Cyclic polyenes
Conjugated	Unconjugated		
butadiene isoprene	pentadiene 1-4 2-methylpentadiene 1-4 hexadiene 1-5 hexadiene 1-4 2-methylhexadiene 1-5	dicyclopentadiene norbornadiene methylenenorbornene	cyclo-octadiene 1-5

EPT의 加黃은 黃 및 促進劑外에 活性劑(activator)로서 ZnO의 存在下에 行하는 것이 效果的이다. 또한 促進劑는 "Ultrarapid"型의 것을 單一로 또는 第2의 促進劑와 함께 使用하는 것이 좋다. 前述한 바와 같이 EPT의 加黃時 ZnO를 使用하면 便利하게 良好한 加黃體를 얻을 수가 있다. 一般的으로 優

秀한 機械的 性質을 가진 加黃體를 爲한 ZnO의 配合量은 고무 100에 對하여 最下 3의 比率이다.

加黃體의 性質은 Terpolymer의 平均分子量, 補強充填劑 및 Carbon Black 등의 條件에 따라 影響을 받으나 여기서는 省略하기로 한다. 다음은 各種 製品을 爲한 配合例를 들고 보

다 詳細한 部門에 對하여는 다음 機會로 미루겠다.

Table 3. Typical Tread and Sidewall Stock

Royalene 304(EPDM U.S. Rubber)	100
SAF Black	60.0
HS-ISAF Black	20.0
Circosol 4240 ¹⁾	50.0
Zinc Oxide	5.0
Stearic acid	1.0
MBT	1.5
Tuex ²⁾	0.5
Butazate ³⁾	2.0
Sulfur	3.0
	243.0

Note : 1) Circosol 4240—Plasticizer, Naphthenic type oil
 2) Tuex—Accelerator, Tetramethylthiuram disulfide
 2) Butazate—accelerator, Zinc dibutyl dithiocarbamate

Table 4. Tread Stock의物理的 性質

	Cured @	320°F
300% Modulus, psi	30'	830
	60'	1150
Tensile Strength, psi	30'	3000
	60'	3400
Elongation, %	30'	690
	60'	610
Durometer, Shore A	30'	62
ML-4 @ 212°F	—	89
Mooney Scorch @ 270°F—Minutes		15

Table 5. Typical Polymer Characteristics

	Tread Polymer ⁽¹⁾	Carcass Polymer ⁽²⁾
ML-4 @ 212°F	120	90
Ethylene-Propylene Weight Ratio	65/35	65/35
Iodine Number	6	12
Ash-%	0.05	0.05
X-ray Crystallinity	amorphous	amorphous
Stabilizer-%	1.0	1.0

Note : (1) Royalene 304, (2) Royalene 302

Table 6. Typical Carcass Stock

Royalene 302	100.00
FEF Black	36.00
SPF Black	36.00
Circosol 4240 ¹⁾	45.00
ZnO	10.00
MBT	0.25
Tuex ²⁾	2.00
Tellurac ³⁾	0.50
Sulfur	2.00
	232.75

Note : 1) Circosol 4240—Naphthenic type oil, Plasticizer, Sun oil Co.
 2) Tuex—Tetramethylthiuram disulfide, accelerator, U.S. Rubber Co.
 3) Tellurac—Tellurium diethyldithio carbamate, Accelerator, Vanderbilt Co.

Table 7. Physical Properties of Carcass Stock

	Cured @	320°F
300% Modulus, psi	30'	1800
	60'	1960
Tensile Strength, psi	30'	2900
	60'	2630
Elongation, %	30'	465
	60'	400
ML-4 @ 212°F		61
Mooney Scorch @ 270°F—Minutes		19

Table 8. Extrusion Formula of EPDM

	First Stage(Banbury, 390°F)	Second Stage
Nordel 1040(du Pont)	100	Sulfur 1.5
Silene D	100	MBT 0.5
Naphthenic oil	25	DPG 1.0
Zinc Oxide	5	TMTM 1.5
Sulfasan R	1-0	
Mooney Plasticity ML	212	105
	MS 280	36
Mooney Scorch @280°F, Ts Minutes		11
Stress-strain, Cured 4 min./340°F		
Hardness, Shore A		60
300% Modulus, psi		620
Tensile, psi		1620
Elongation, %		820
Tear, Die B, 1b/in.		270

Table 9. Formula for Insulation Compounds

EPM (Enjay EPR 404)	100
Translink clay	110
SRF	10
ZnO	5
Lead dioxide	5
Age Rite Resin D. (antioxidant)	1
Di-Cup R (dicumyl peroxide)	2.7
Sulfur	0.32
Banbury, mix time	5 min.
dump temp.	300°F
Press cured,	30 min./320°F
Hardness, Shore A	63
300% Modulus, psi	320
Tensile Strength, psi	790
Elongation	600
Dielectric constant	3.22/3.35
Power factor, %	0.31/1.58

(Electrical at 1 KC-initial vs. 2WKS in 90°C water)

Table 10. Sulfur-Type Cure Systems for an EPDM

	Conventional Sulfur	Low Sulfur high accelerator	Sulfur donor
Sulfur	1.5	0.5	—
TMTDS	1.5	—	2.0
MBT	0.5	—	—
CdDEDC	—	3.75	—
MBTS	—	0.5	—
DTDM	—	—	2.0

Note : (1) Esso EPT 3509

Table 11. Typical Cover Stock for Conveyor Belt

EPR 404	100
EPC Black	50
Elastopar	0.5
Process oil(Flexon 846)	10
ZnO	5
Di-Cup 40C	7
Sulfur	0.3
Cured, @ 160°C/20 min.	
300% Modulus, psi	700
Tensile strength, psi	2410
Elongation, %	660
Hardness, shore A	55

參 考 文 獻

1. Rubber Reviews for 1963, (Rubber Chemistry and Technology) vol. 36, No. 5 PP. 1583~1668(1963)
2. Rubber Age, vol. 98 No. 4 P. 65~68(1966)
3. Rubber Age, vol. 98 No. 7 P. 53~56(1966)
4. Rubber World vol. 153 No. 4 P. 79~89(1966)
5. Rubber World vol. 153 No. 5 P. 78~83(1966)
6. Rubber World vol. 154 No. 2 P. 99~106(1966)
7. L. D. Loan, Journal of Polymer Science, vol. 2 PP. 3053~3066(1964)
8. 合成 고무, 建林賢司著 P. 138~156(1966年版)
9. Stereo Rubber, 日刊工業技術叢書 P. 125~145 (1963年版)

(中央工業研究所)

<토막소식>

△ 「印尼業者」 滯韓中 「타이어」 等 年間 100萬弗規模 購入確約

「인도네시아」 輸入業者 一行 7名이 「자카르타」 주재 池秉珠 貿易館長의 案內로 지난 12月 15日 來韓하여 1週日間 滯韓하면서 韓國의 輸出商品 全般에 關한 現況을 視察하고 各種規格의 「타이어」 等を 年間 1百萬弗

規模로 輸入할 것을 協約한바 있는데 이번 輸入結果가 좋으면 이제까지 日本에서 發注해 온 商品中 韓國에서 供給possible 商品은 우리나라로부터 輸入하겠다는 뜻을 表明 한바 있다 한다,