

전단력하에서 가교된 EPDM과 HDPE 블렌드의 물성에 관한 연구

이 환 광 · 김 성 철

한국과학기술원 화학공학과

(1984년 10월 16일 접수, 1984년 12월 27일 심사완료)

Properties of Dynamically Cured EPDM/HDPE Blends

Hwan Kwang Lee and Sung Chul Kim

*Department of Chemical Engineering, Korea Advanced Institute of
Science and Technology, Seoul 131, Korea*

(Received October 16, 1984; Accepted December 27, 1984)

Abstract: Thermoplastic interpenetrating polymer networks (TIPN'S) were prepared using ethylene-propylene-diene terpolymer (EPDM), high density polyethylene (HDPE), and dicumyl peroxide (DCP) in a laboratory internal mixer. A conventional thermoset blend was also prepared for comparison by curing in a press. The effect of DCP concentration, shear intensity of the mixing, and rubber/plastic composition were studied. The melt viscosity was measured by an instron capillary rheometer, and the tensile tests were done according to ASTM D 1708. The degree of crystallinity was measured by differential scanning calorimetry (DSC). The melt viscosity increased with increasing DCP concentration, and decreased with shear intensity of the mixing presumably due to the formation of the segregated microdomain of the crosslinked EPDM gels. The crystallinity decreased with increasing DCP concentration and slightly increased with increasing shear intensity of the mixing. Increasing DCP concentration, the tensile strength increase and elongation at break had a maximum at particular DCP concentration. Dynamic cure gave somewhat lower tensile strength and elongation at break than press cured samples. But dynamically cured blends had better processability and superior mechanical properties when compared to linear EPDM/HDPE blends.

1. 서 론

IPN은 두가지 이상의 가교결합된 고분자의 혼합물로서^{1,2} 화학적 가교결합을 갖기 때문에 내열성·내약품성과 기계적 성질이 우수하지만 가공

성이 낮다는 단점이 있다. 이와같은 단점을 개선하기 위해서 화학적 가교결합이 아닌 물리적 가교결합을 이용한 열가소성 IPN이 시도되고 있다^{3,4,5}. 열가소성 IPN은 사용온도에서는 열경화성(thermoset)의 효과를 내고, 고온에서는 물리

적 가교결합이 깨어져 열가소성(thermoplastic)을 갖게 된다.

물리적 가교결합에는 3가지 종류가 있다. 첫째는 block공중합체의 글라스상 고분자의 domain 형성에 의한 것으로 예를 들면 styrene-butadiene-styrene block 공중합체에서 polystyrene domain이 물리적 가교결합의 역할을 한다^{6,7}. polystyrene상은 상온에서 글라스상이므로 유동성이 없고, 따라서 고분자 사슬 말단들을 물리적으로 가교결합시켜 주며 보강제 역할을 한다. 온도를 T_g 이상으로 올리면 물리적 가교결합은 깨어져서 흐를 수 있는 상태가 된다. 물리적 가교결합이 될 수 있는 구조는 글라스상 block외에도 결정구조의 block과 수소결합 구조의 block이 있다⁸. 둘째는 결정성 고분자로^{9,10}, 무정형 물질로 둘러싸인 결정성 영역은 물리적 가교결합 역할을 한다. 셋째는 ionomer형성으로서^{11,12,13} ethylene과 적은 양의 불포화 carboxylic acid(1~10wt%)의 공중합체를 magnesium acetate나 그 밖의 적당한 금속염으로 처리해 주면 ionomer를 형성한다. 이때 형성된 ionomer는 불안정한 metal-carboxylate결합때문에 열가역적인 가교결합을 갖는다. 이상의 서로 같거나 다른 물리적 가교결합을 이용해서 열가소성 IPN을 형성할 수 있다.

화학적 가교결합과 물리적 가교결합을 동시에 사용해서 열가소성 IPN을 만들 수 있다. 이는 1974년 Fischer^{14,15,16}에 의해서 처음 제시된 것으로, ethylene-propylene-diene terpolymer(EPDM)을 일정한 전단응력하에서 과산화물에 의해서 가교시키고 동시에 polypropylene과 blending 함으로써 얻을 수 있다. 이 방식은 EPDM의 화학적 가교와 polypropylene의 결정성을 이용한 물리적 가교를 활용한 방식이다. 전단응력하에서 가교된 EPDM은 완전한 연속상을 갖지 못하고 micro-gel 구조를 갖게되어 polypropylene이 연속상을 갖게되며¹⁷, 최종 blend는 압출 혹은 사출에 의해서 성형될 수 있는 열가소성을 갖는다.

본 연구에서는 EPDM과 HDPE를 전단응력하에서 가교시킴으로써 열가소성 IPN을 만들고 그

에 대한 물성을 조사하였다. EPDM을 가교시키기 위해서 dicumyl peroxide를 사용하였으며, 가교제의 농도, EPDM/HDPE조성의 효과를 관찰하였다. 또한 EPDM 가교시에 전단강도의 효과를 알기 위해서 mixer의 회전수를 바꾸면서 실험하였으며, 전단력이 없는 상태에서 가교된 열경화 blend의 성질을 알기 위해서 press에서 가교시킨 blend의 물성도 측정하였다.

2. 실험

2-1. 시 료

본 연구에서 사용한 시료는 Table 1과 같으며, EPDM의 diene은 ethylidene norbornene(ENB)이고 특성은 Table 2와 같다.

Inherent viscosity (η_{inh})는 70°C xylene에서 0.5g/dl의 농도에서 측정 한 값이다. Diene의 상대적인 양을 나타내는 iodine value (I.V.)는 ICI 적정법^{18,19}에 의한 것이고, polypropylene content는 적외선 분석법^{20,21}에 의해 얻었다. HDPE의 M.I.는 0.8이었다. 가교제는 순백색 granule상의 DCP (M.W. = 270.36)를 사용하였다.

2-2. 열가소성 IPN의 제조

EPDM과 DCP의 혼합은 Farrel사의 3"×7" Research Mill을 사용하여 80°C에서 10분간 행하였다. DCP의 혼합량은 EPDM을 기준으로 0에서 1.33phr (per hundred resin)까지로 하였다.

Table 1. Materials

Designation	Source
EPDM A	Roy. 521, Uniroyal
EPDM B	EP 51, JSR
HDPE	E 308, 대한유화
DCP	Mitsui Chem.

Table 2. EPDM Characterization

	η_{inh} (dl/g)	I.V.	PE/PP (mol%)
EPDM A	1.22	15.2	52.0/48.0
EPDM B	1.20	16.0	79.5/20.5

전단응력 하에서 가교시키기 위해서 Brabender Roller Mixer (Type W 50H)를 사용하였다. Mixer의 용량은 약 60cc이고 두 blade의 회전속도비는 2 : 3이었다.

HDPE가 mixing chamber 안에서 완전히 녹은 후에 DCP가 섞인 EPDM을 넣고서, 170°C에서 15분동안 반응시켰다. 이와같은 반응조건은 DSC 분석에 의한 반응속도식을 근거로 반응이 충분히 완료되는 조건으로 결정한 것이다²².

EPDM과 HDPE의 조성은 중량비로 25/75, 50/50, 75/25의 3가지로 변화시켰다. 가교시 전단응력의 효과를 알기 위해서 mixer의 회전수 (30, 60, 90 rpm)를 바꾸면서 실험하였다. 또한 전단력이 없는 상태에서 가교된 blend의 특성을 알기 위해서 가교를 press에서 행하였다. 이때에는 먼저 HDPE와 DCP가 섞인 EPDM을 Farrel Mill에서 혼합하고 (140°C, 5분), press에서 가교시켰다. 혼합조건은 DCP의 분해를 억제하도록 결정하였다.

2-3. 물성 시험

2-3-1. 용융점도

Instron Capillary Rheometer (Model 3211)를 사용하여 용융점도를 측정하였다. reservoir에 sample을 채우고 충분히 녹은 뒤 (약 7분 소요)에 측정하였다. 측정온도는 180°C로 고정하였고 capillary의 dimension은 다음과 같다.

Length : 5.0851cm

Diameter : 0.1257cm

Entrance Angle : 90°

apparent wall shear stress와 shear rate를 측정하였으며²³, capillary의 end effect는 무시하였다²⁴.

2-3-2. 결정도와 결정화 속도

결정도와 결정화 속도를 DSC (Du Pont Model 910)와 Thermal Analyzer (Du Pont Model 990)를 사용하여 측정하였다. 모든 sample에 일정한 열이력을 주기 위해서 10°C/min로 160°C까지 가열하고 같은 속도로 실온까지 냉각시킨 후, 다

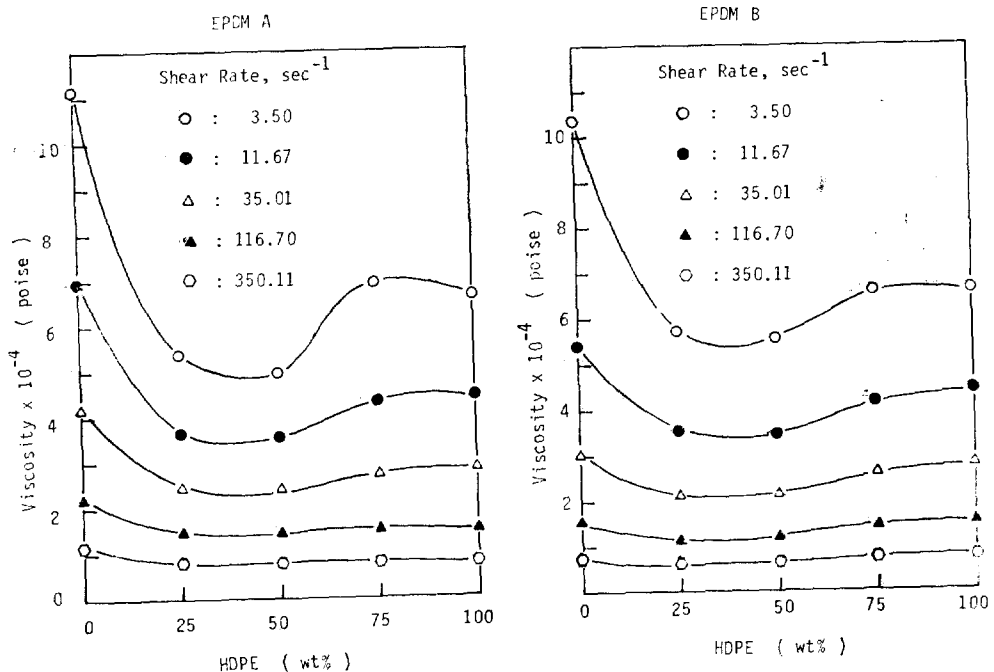


Fig. 1. Viscosity of the HDPE/EPDM blends at 180°C.

시 10°C/min로 가열하면서 얻어진 thermogram 으로부터 용융열을 구하였다.

결정화 속도를 관찰하기 위해서 dynamic DSC 방법을 사용하였다²². 160°C에서 sample을 충분히 녹인 다음(약 10분) 냉각속도를 3.6, 5, 7.6, 10, 15.3와 20°C/min로 바꾸면서 발열곡선을 얻었다.

2-3-3. 인장강도와 연신율

Instron 인장시험기(Model 1130)를 사용하여 연신율과 인장강도를 측정하였다. sample은 압축성형에 의해 만들었다. 가교된 제품을 180°C의 roll에서 약 1mm두께의 sheet를 만들고, 이를 200°C의 금형에서 7~9분 동안 50kg/cm²의 압력을 가한 다음 공기중에서 서서히 냉각하고 탈형하였다. 인장강도는 micro tensile specimen (ASTM 1708-66)²⁵을 만들어 측정하였으며, 초기 단면적을 측정하여 계산하였다. cross head 속도는 100mm/min으로 하였으며 3개 이상의 sample을 사용하여 평균값을 취하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 용융점도

DCP가 포함되지 않은 EPDM과 HDPE blend의 점도를 Fig.1에 나타내었으며, 점도 data로부터 flow behavior index를 계산하여 Fig.2에 도시하였다.

EPDM이 HDPE보다 점도가 높았으며, EPDM A가 EPDM B에 비해 높은 점도를 보여주었다. 각 조성에서의 점도는 두 성분 점도의 평균치보다 항상 낮고, HDPE조성의 40wt% 근처에서 최소값을 보였으며 이와같은 경향은 EPDM A에서 두드러졌다. 이는 PP/HDPE blend 에서와 마찬가지로^{26,27} EPDM의 PP성분과 HDPE의 incompatibility에 기인하는 것으로 생각되었다. EPDM A는 더 많은 PP unit를 가지고 있기 때문에 EPDM B에 비해 더욱 뚜렷한 최소 점도값을 보여주었고 특히 flow behavior index의 변화를 보면 EPDM A와의 blend에서 HDPE함량이 25~50%되는 조성에서 최대치를 보여주었으나 EPDM B는 그런 경향이 적었다.

PP/HDPE blend는 80wt% HDPE조성에서

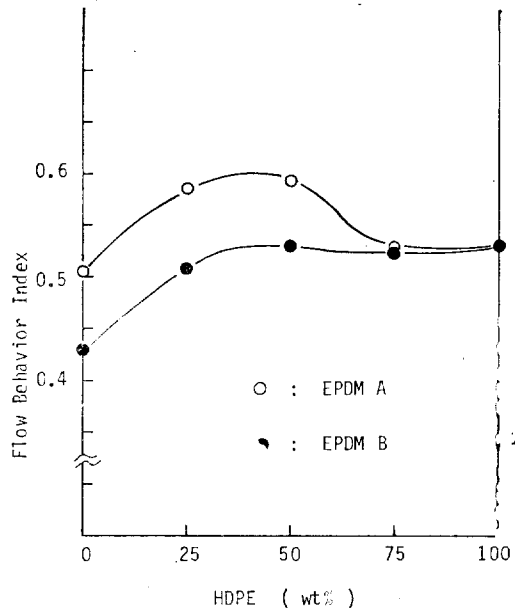


Fig. 2. Flow behavior index of EPDM/HDPE blends at 180°C.

flow behavior index가 최대치를 갖는다고 알려져 있다¹⁷. 본 실험의 EPDM/HDPE blend에서는 40wt% HDPE조성 근처에서 최대치를 나타내고 있으며 이는 EPDM에 포함된 polyethylene의 함량을 고려할때 PP/HDPE blend의 경향과 유사한 것으로 생각된다.

Fig.3, 4는 일정한 전단응력하에서(mixer rpm 60) DCP농도 변화의 효과를 본 것이다.

EPDM A/HDPE조성이 75/25인 경우 DCP함량이 증가함에 따라 점도가 증가하였다. 조성이 50/50인 경우 75/25와 비슷하나, shear rate가 높을 때 가교되지 않은 blend(0 phr DCP)의 점도가 약간 가교된 것(0.33 phr)에 비해 높았다. HDPE가 더 많아지면 이와같은 현상이 shear rate가 낮은 구역에서도 나타났다.

EPDM은 polyethylene에 비해 과산화물에 의한 가교반응에서 가교효율이 높고²⁸ 반응속도가 빠르기 때문에 가교반응은 주로 EPDM phase에서 일어난다고 생각되나 DCP함량이 많아짐에 따라 EPDM이 polyethylene에 graft될 수도 있고 polyethylene도 약간의 가교반응을 일으킬 수 있

다. 또한 polymer blend에서 연속상을 형성하려는 경향은 각 성분의 농도와 점도에 의존하는 것으로 농도가 높을수록 연속상이 되려하고, 점도가 낮을수록 연속상이 되기 쉽다²⁰. 본 실험에서 사용된 HDPE는 EPDM에 비해 점도가 낮기 때문에, 25/75와 50/50 EPDM/HDPE 조성에서 HDPE가 연속상이 될 것으로 생각된다.

25/75 조성에서 두 고분자의 상용성은 비교적 양호하나 EPDM이 약간의 DCP에 의해 가교됨에 따라 상용성이 감소하여 상분리가 일어나고

이에 따라 점도가 떨어지는 것으로 추정된다. 가교가 증가하면 분자량 증가효과에 의해서 점도는 다시 상승한다. 가교된 EPDM사슬과 HDPE사슬은 상용성이 좋지 않기 때문에 가교된 blend의 점도는 안된 것에 비해 낮다.

EPDM/HDPE 조성이 50/50인 경우에 높은 shear rate에서 가교농도가 클수록 점도가 떨어지는 현상은 shear를 받는 조건에서 morphology의 변화를 수반하기 때문인 것으로 생각되나 명확한 morphology의 관찰이 요구된다.

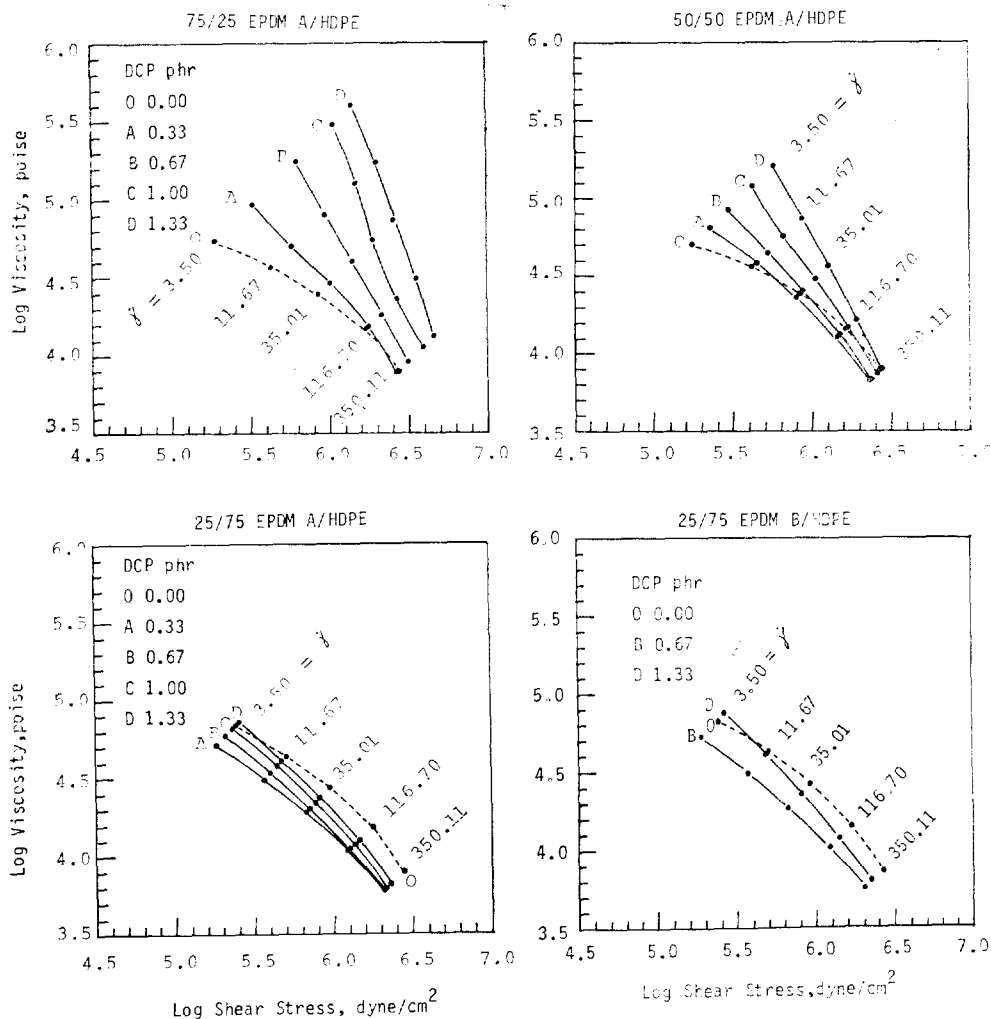


Fig. 3. Viscosity-shear stress relationship for EPDM/HDPE blends at 180°C with different DCP concentration.

75/25 조성에서 두 고분자의 상용성이 좋지 않기 때문에 DCP가 없는 경우에도 상분리가 많이 진행된 상태이며, EPDM이 DCP에 의해 가교됨으로써 분자량 증가효과를 유발하여 점도는 증

가하게 된다.

Flow behavior index는 DCP함량이 증가함에 따라 감소하여 pseudoplasticity가 증가하였다. EPDM이 많아짐에 따라 이러한 현상은 커졌다.

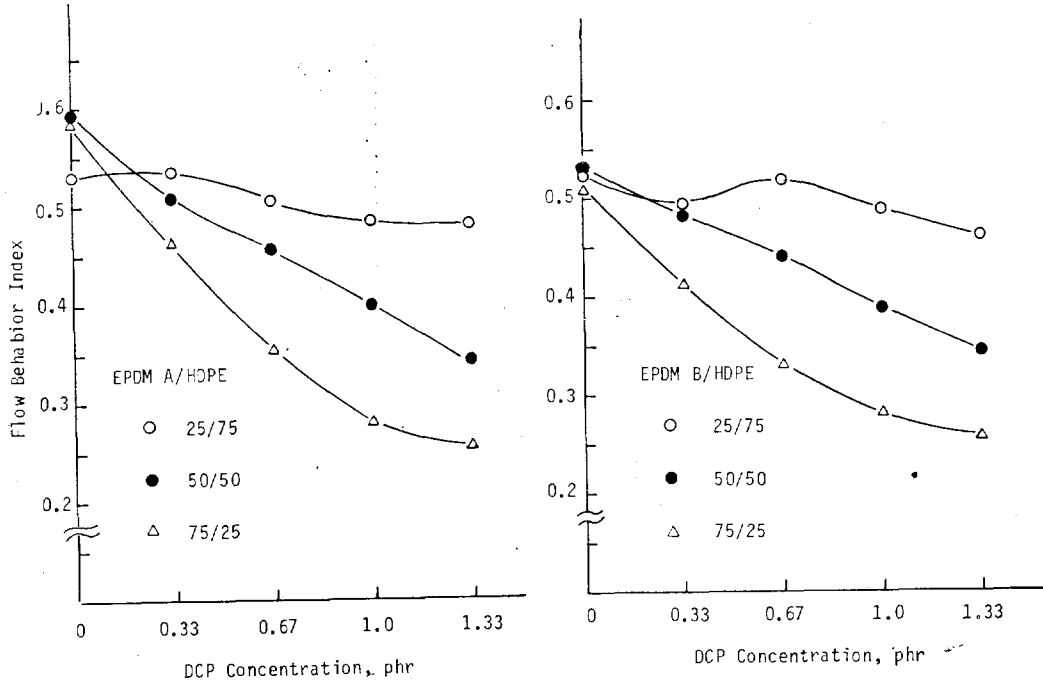


Fig. 4. Effect of DCP concentration on the flow behavior index.

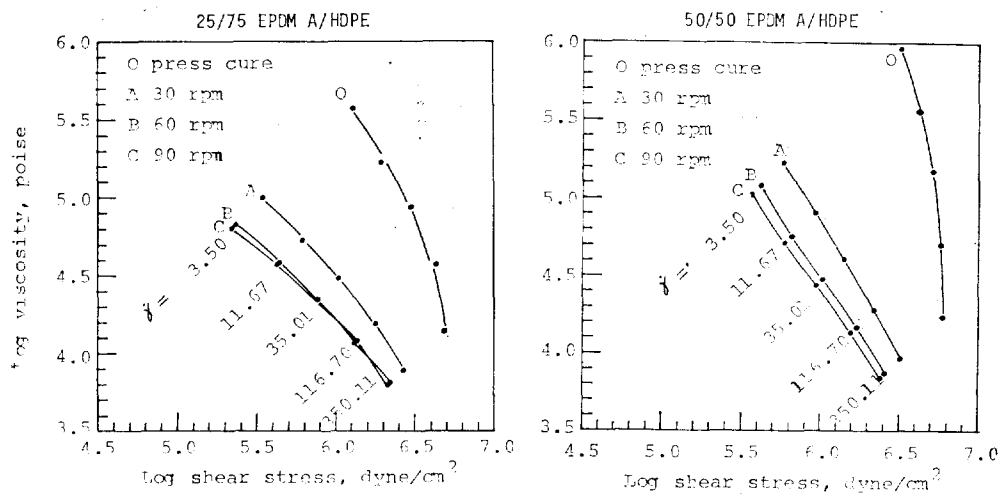


Fig. 5. Effect of the mixer rpm on the behavior of the EPDM/HDPE blends at 180°C.

상분리를 일으켜 점도가 떨어졌던 EPDM A/HDPE 25/75의 0.33 phr DCP와 EPDM B/HDPE 25/75의 0.67 phr DCP에서 flow behavior index는 어느정도 최대값을 가짐을 알 수 있다.

DCP 증가에 따른 pseudoplasticity의 증가는 가교반응에 의해 분자량이 증가하고 T_g 가 높아짐에 따라^{30,31} 고분자 사슬의 불규칙 운동이 줄어들기 때문이다.

Fig.5와 6은 DCP 농도가 1.0 phr에서 mixer 회전수의 효과를 나타낸 것이며 press에서 가교시킨 열경화성 blend의 점도도 같이 측정하였다.

press에서 가교시킨 제품은 capillary를 통해 연속적인 흐름이 생기지 못하고 가루로 떨어져 나왔으며 이와같은 현상은 EPDM 조성이 증가할수록 심하였다. 이는 press 가교에 의한 열경화성 blend는 가공성이 없음을 의미한다. mixer의 회전 속도를 증가시킬수록 점도는 떨어지는 경향을 보였으며, 이와같은 효과는 EPDM 조성이 증가할수록 mixer 회전속도가 빠른 구역에서 컸다. mixer의 회전속도가 빨라지면 가교반응시 생성된 구조가 infinite network를 형성하지 않고 micro-gel의 domain을 형성하기 때문에 점도가 떨어진다.

3-2. 결정도와 결정화 속도

EPDM A/HDPE blend에 대해서 mixer rpm 60에서 DCP 농도 효과와 DCP 농도가 1.0 phr일 때 mixer 회전속도의 결정도에 대한 효과를 Fig.7과 Fig.8에 도시하였다.

결정도는 순수한 HDPE의 결정도를 100으로 보았을 때의 상대치로 표시하였으며, 순수한 HDPE의 용융열은 251.86 J/g이었다. DCP함량이 증가함에 따라 결정도는 약간 증가하다가 감소하는 추세를 보여주었으며, mixer회전수가 증가함에 따라 약간 증가하는 경향을 보여주었다. 소량의 DCP를 넣어 가교시키면 상분리 효과를 유발하기 때문에 결정도는 약간 증가하지만, DCP함량이 어느정도 이상이면 HDPE 자체내에서 가교반응이 일어날 수 있고 많은 양의 EPDM-HDPE graft 공중합체가 생성할 것이므로 HDPE가 결정화를 형성하는데 결함으로 작용해 결정도가 떨어지는 것으로 추정된다.

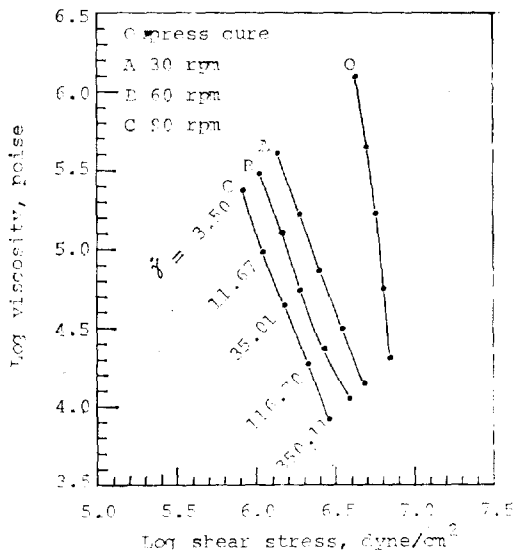


Fig. 6. Effect of the mixer rpm on the behavior of the 75/25 EPDM A/HDPE blends at 180°C.

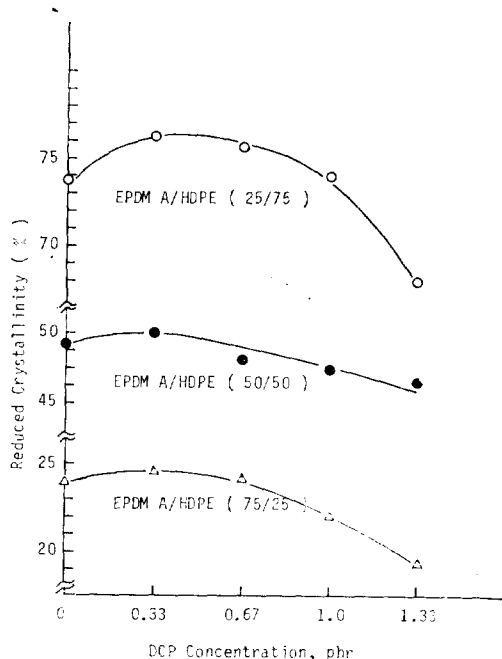


Fig. 7. Effect of DCP concentration on the reduced crystallinity.

mixer의 회전속도를 증가시키면 infinite network의 형성이 억제되므로 결정형성이 용이해

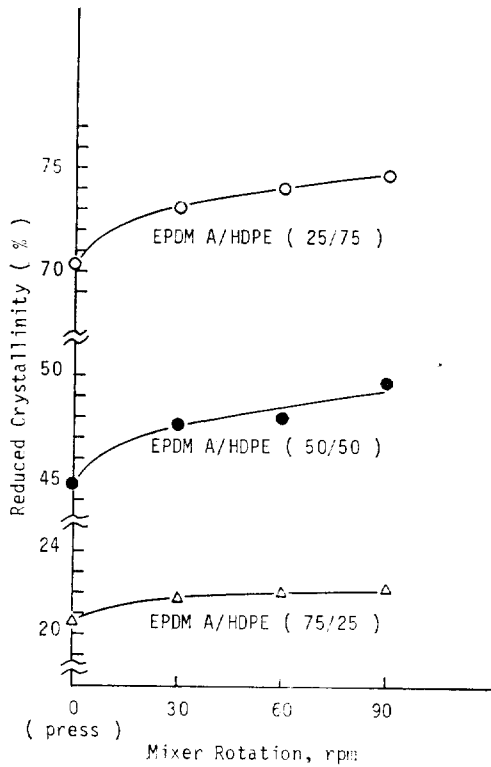


Fig. 8. Effect of mixer rpm on the reduced crystallinity.

저 결정도는 증가하였다. 또한 press에서 반응시키면 가교되는 EPDM이 micro-gel 구조가 아닌 완전한 3차원적인 그물구조를 가져서 결정을 형성하는데 방해요인이 되므로, 전단력하에서 가교했을 경우보다 결정도는 떨어졌다.

3-3. 인장강도와 연신율

mixer rpm이 일정할 때 DCP 농도가 증가함에 따른 인장강도의 변화를 Fig.9에 나타내었다. 이때 mixer rpm은 60으로 하였다. HDPE가 75%인 경우 인장강도가 증가하다 감소하였으며 이는 HDPE의 결정도 변화에 따른 물리적 가교결합의 차이와 같은 경향을 보였다.

Fig.10은 DCP 농도 증가에 따른 연신율의 변화를 보여주는 것으로 DCP 농도가 증가하면 EPDM의 가교결합이 증가하고 HDPE의 결정도가 떨어지므로 어느 농도에서 최대값을 가지게 된다. EPDM의 조성이 증가함에 따라 연신율이 최대가 되는 DCP의 농도가 증가함을 알 수 있다.

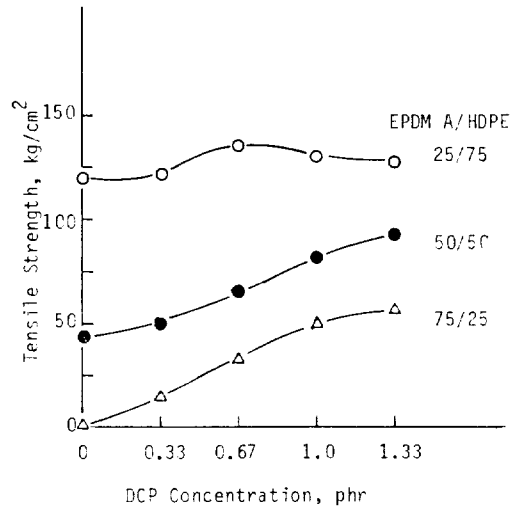


Fig. 9. Effect of DCP concentration on the tensile strength (60 rpm).

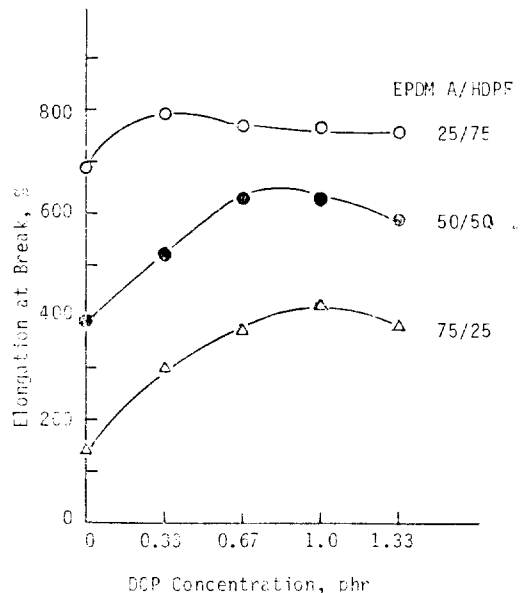


Fig. 10. Effect of DCP concentration on the elongation at break (60 rpm).

Fig.11에서 전단력하에서 가교된 blend와 press에서 가교된 blend를 비교할 수 있으며 전단력하에서 가교된 blend가 약간 인장강도가 떨어지나 가공성이 있기 때문에 그 활용성이 크다.

Fig.12에서 press가교에 비해 전단력하에서 가

교하면 연신율이 낮아지며, 이같은 효과는 EPDM이 많을때 두드러진다. HDPE가 많을 경우

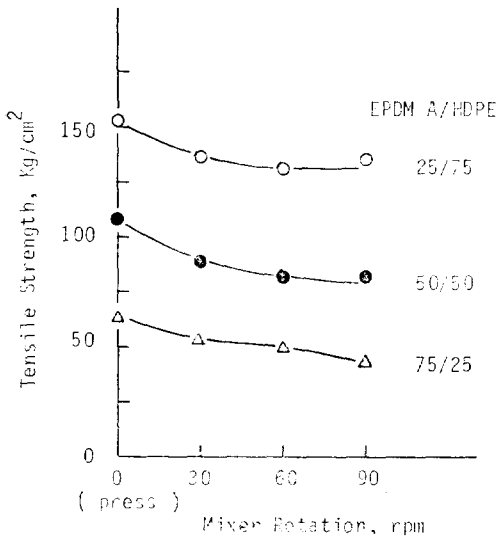


Fig. 11. Effect of mixer rpm on the tensile strength (1.0 phr DCP).

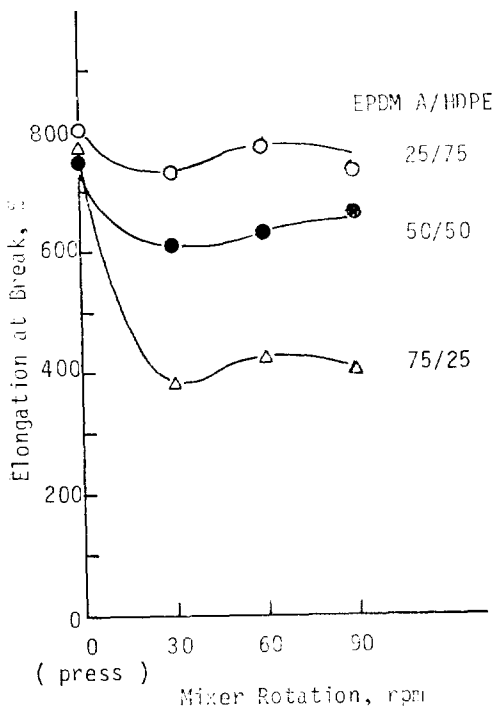


Fig. 12. Effect of mixer rpm on the elongation at break (1.0 phr DCP).

에 결정에 의한 물리적 가교결합이 주된 역할을 하기 때문에 연신율은 전단력하에서 가교시켰을 때와 별 차이가 없으나, EDPM이 많을 경우에 화학적 가교결합이 주된 역할을 하기 때문에 연신율은 매우 낮아진다.

4. 결 론

본 연구에서는 EPDM과 HDPE를 DCP를 사용하여 전단력하에서 가교시킴으로써 열가소성 IPN을 만들었다.

DCP가 섞이지 않은 blend는 40% HDPE 조성 근처에서 점도가 최소값을 가지는 경향을 보였으며, 이는 두 고분자의 incompatibility에 기인한다. 열가소성 가교물에서 HDPE가 75%인 경우에 DCP에 의해 가교된 blend는 가교되지 않은 것에 비해 점도가 낮았으며, 이는 EPDM이 가교됨에 따라 HDPE와의 상용성이 나빠져서 상분리를 일으키기 때문이다. 75/25 EPDM/HDPE blend는 DCP양이 증가함에 따라 점도는 꾸준히 증가했다. 일정한 DCP 농도에서 mixer의 회전속도가 증가함에 따라 점도는 떨어졌으며 그 효과는 EPDM의 조성이 증가할수록 뚜렷했다.

DCP 농도가 증가하면 결정도는 감소하고, mixer의 회전속도가 증가하면 결정도는 약간 증가하였다. 전단력하에서 가교시키면 press 가교한 경우에 비해 결정화속도가 빨랐다.

DCP 농도가 증가하면 인장강도는 증가했으며 연신율은 어느 농도에서 최대값을 가졌다. 전단력하에서 가교시키면 press 가교한 경우에 비해 인장강도와 연신율은 떨어졌으며 이와같은 효과는 EPDM조성이 증가할수록 더욱 커졌다.

열가소성 가교물은 DCP가 포함되지 않은 blend에 비해 가공성과 기계적 성질이 동시에 향상되는 장점이 관찰되었다

참 고 문 헌

1. J. A. Manson and L. H. Sperling, "Polymer Blends and Composites", Plenum, New York, 1976.
2. L. H. Sperling, "Interpenetrating polymer Networks and Related Materials", Plenum,

- New York and London, 1981.
3. D. L. Siegfried, D. A. Thomas and L. H. Sperling, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 177 (1981).
4. L. H. Sperling, *Modern Plastics Int.*, Oct. (1981).
5. I. Duvdevani, P. K. Agarwal and R. D. Lundberg, *Polym. Eng. Sci.*, **22**, No.8, 449 (1982).
6. A. Noshay and J.E. McGrath, "Block Copolymers, Overview and Critical Survey", Academic Press, New York, 1977.
7. J. A. Brydson, "Rubber Chemistry", Applied Science Publ., London, 1978.
8. R. H. Wondraczek and J. P. Kennedy, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **20**, 173 (1982).
9. P. H. Geil, "Polymer Single Crystal", Interscience, New York, 1963.
10. D. Puett, K. J. Smith, Jr., and A. Ciferri, *J. Phys. Chem.*, **69**, No.1, 141 (1965).
11. L. Holliday, ed., "Ionic Polymers", Applied Science Publ., London, 1975.
12. A. Eisenberg and M. King, "Ion-Containing Polymers", Academic Press, New York, 1977.
13. R. D. Lundberg, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 4623 (1982).
14. W. K. Fischer, U.S. Pat. 3,806,558(1974).
15. Uniroyal, Inc., Br. Pat. 1,380,884(1975).
16. W. K. Fischer, U.S. Pat. 3,862,106(1975).
17. D. R. Paul and S. Newman, ed., "Polymer Blend", Vol. II, Academic Press, New York, 1978.
18. T. S. Lee, I. M. Kolthoff and M. A. Mairs, *J. Polym. Sci.*, **3**, No.1, 66 (1948).
19. J. Urbanski, etc., "Handbook of Analysis of Synthetic Polymers and Plastics", John Wiley and Sons Inc., 1977.
20. ASTM D3900-81.
21. P. J. Corish and M. E. Tunnicliffe, *J. Polym. Sci., Part C*, **No.7**, 187 (1965).
22. H. K. Lee, M. S. Thesis, KAIST (1984).
23. G. Pezzin and G. B. Gechele, *J. Appl. Polym. Sci.*, **8**, 2195 (1964).
24. McKelvey, "Polymer Processing", John Wiley and Sons, Inc., New York, 1962.
25. ASTM 1708-66.
26. O. F. Noel, III and J. F. Carley, *Polym. Eng. Sci.*, **15**, No. 2, 117 (1975).
27. L. Dorazio etc., *Polym. Eng. Sci.*, **23**, No. 9, 489 (1983).
28. L. D. Loan, *J. Pure Appl. Chem.*, **30**, 173 (1972).
29. L.F. Ramos-Devalle, *Rubber Chem. Technol.*, **55**, 1341 (1982).
30. K. Wailem and C. D. Han, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 1367 (1982).
31. F. P. Baldwin and G. Ver Strate, *Rubber Chem. Technol.*, **45**, 709 (1972).