

블럭 공중합체를 포함한 폴리에틸렌 / 에틸렌-프로필렌 고무 블렌드의 기계적 성질

김 광 응 · 현 재 천*

한국과학기술원 고분자공정 연구실 · *고려대학교 공과대학 화학공학과
(1988년 10월 27일 접수)

Mechanical Properties of Polyethylene/Ethylene-Propylene Rubber Blends Containing Block Copolymers

Kwang Ung Kim and Jae Chun Hyun*

*Polymer Processing Laboratory, Korea Advanced Institute of Science and Technology, P. O. Box 131,
Cheongryang, Seoul 131-791, Korea*

**Department of Chemical Engineering, Korea University, Anam-Dong, Sungbuk-Ku, Seoul 136-701, Korea
(Received October 27, 1988)*

요 약 : 폴리에틸렌 (HDPE와 LDPE)과 에틸렌-프로필렌고무 (EPR) 블렌드의 유성학적 및 기계적 성질을 세가지 블럭 공중합체 (E-EP, S-EP, S-EB-S)와 같이 조사하였다. 측정 한 물성은 점도, 인장응력, 연신률로써, 세가지 다른 블럭 공중합체가 PE/EPR 블렌드에서 상용화 역할을 하는지에 역점을 두었고, 얻어진 자료를 기초로한 상분리 상태를 제안하였다. PE/EPR 블렌드의 인장강도와 연신률은 사용 블럭 공중합체의 종류와는 거의 무관하고, 사용 총 고무함량에 따라 PE와 EPR간을 연결하는 이상적인 경우(직선)에 가까운 거동을 보이고 있다. 그러나 HDPE/EPR 블렌드의 연신률은 이상적인 선에서 크게 벗어나고 있는데, HDPE의 높은 결정성에 기인하고 있는 것 같다. E-EP의 매우 낮은 점도는 E-EP가 통상적인 블럭 공중합체의 형태학인 미시적 상분리 구조가 아닌 것으로 판단된다. 따라서 S-EP와 S-EB-S가 PE/EPR에 함유되었을 때, PE상과 S 블럭간에 새로운 계면이 형성되지만, E-EP 경우는 E-EP분자 전체가 EPR과 서로 상용성이 있어서, 결정성 PE상과 무정형 EPR간의 본래 계면을 그대로 지속한다.

Abstract : Blends of polyethylenes (HDPE and LDPE) and ethylene-propylene rubber(EPR) were examined with three block copolymers (E-EP, S-EP, S-EB-S). Rheological and mechanical properties measured were viscosity, tensile stress, and elongation, which were used to investigate whether three block copolymers might provide any compatibilizing activity in PE/EPR blends. Based on data collected, a feasible blend morphology was suggested. Tensile strength and elongation of PE/EPR blends exhibit a behavior close to the ideal case(straight line) regardless of block copolymer used. The total rubber content appears to be an important variable. However, elongation of HDPE/EPR seems to deviate from the ideal line due probably to the higher crystallinity of HDPE than LDPE. Unusually low viscosity of diblock E-EP implies that E-EP does not have the microphase separated domain. Thus, when S-EP or S-EB-S is used in PE/EPR, a new interface would be created between PE phase and S block. However, the whole molecule of E-EP would be compatible with EPR so that the original interface between PE and EPR phases would not be disturbed by E-EP.

서 론

범용성 고분자중에서 현재 가장 수요가 많은 제품은 폴리에틸렌(PE)으로 고밀도(HDPE)와 저밀도(LDPE)로 대별된다. PE의 물성을 더욱 향상시키려는 노력은 꾸준히 계속되어 오고 있는데, 특히 HDPE나 LDPE에 에틸렌-프로필렌 고무 (EPR) 또는 에틸렌-프로필렌-디엔고무 (EPDM)를 혼합하여 강인성과 내충격성을 향상시키는 고무강인화(rubber toughening) 방법이 연구되어 왔다.¹⁻⁴ 이들은 PE와 EPR 또는 EPDM과의 블렌드가 갖는 형태학이 혼합방법, 혼합시간, 혼합강도, 온도 등에 따라 변하고 있음을 보고하고 있다. 제품면에서 볼때 고무강인화에 의한 상품이 많이 판매되고 있는데, 아크릴계,⁵⁻⁷ 에폭시계,⁸⁻¹¹ 폴리염화비닐계,¹² 나일론계,^{13,14} 스티렌계¹⁵⁻¹⁷ 등의 고무강인화 제품들이 소개되어 있다.

PE와 EPR의 블렌드는 화학적 구조가 비슷한 같은 올레핀계로 구조가 전혀 다른 두 비상용성 고분자 물질의 블렌드보다 약간 나은 상용성이 기대된다. 그러나 분자량, 분자량분포, 가지화도, 결정성 등도 상용성에 큰 영향을 미치고 있으므로, 상업적 제품인 HDPE 및 LDPE와 EPR간의 상용성은 그다지 좋지 않을 것으로 예상된다. 즉 본 연구에서 사용된 HDPE는 가지화도가 비교적 낮고 또 짧은 가지화로 인해 90% 정도의 높은 결정성을 지니고 있고, 반면 LDPE는 상당히 크고 높은 가지화도에 의해 결정성은 60% 정도이다.¹⁸ 그러나 에틸렌과 프로필렌의 랜덤 공중합체인 EPR은 거의 결정성이 없거나 매우 낮아 블렌드시 HDPE나 LDPE와 공결정화(cocryst-

allization)가 일어나기 어렵다. 따라서 HDPE / EPR 또는 LDPE / EPR 블렌드는 비록 분자량이나 분자량 분포가 비슷 하더라도, 결정성의 차이로 인해 상용성이 거의 없음을 쉽게 상상할 수 있다.

상용성이 없는 두 고분자물질의 블렌드는 거시적 상분리(macrophase separation)가 일어남은 잘 알려진 사실이다. 그러나 PE / EPR의 경우는 비록 공결정화가 없애해도 무정형 PE상과 EPR은 상용성이 있으므로 결정영역과 비결정영역으로 구분될 수 있을 것이다. 높은 PE의 결정성은 무정형 부분이 그다지 많지 않기 때문에 결과적으로 PE상과 EPR상간의 상분리로 간주할 수 있다.

본 연구에서는 세가지 블럭 공중합체를 HDPE / EPR 및 LDPE / EPR 블렌드에 첨가하였을때 블렌드의 유성학적 및 기계적 물성에 미치는 영향을 조사하였다. 블렌드의 점도, 인장강도와 연신률을 블렌드의 조성에 따라 측정하였는데, 세 블럭 공중합체의 상용화 작용을 조사하는데 주목적이 있다.

실 험

물 질

Table 1은 세가지 고분자 물질인 고밀도 폴리에틸렌(HDPE), 저밀도 폴리에틸렌(LDPE) 및 에틸렌-프로필렌고무 (EPR)의 특성을 나타내고 있다. 상업적으로 생산 판매되고 있는 이 세가지 고분자 물질에 대한 정확한 특성은 알려져 있지 않다. 그러나 EPR(Goodrich's Telcar 405)은 EPDM과 PE의 블렌드로 알려져 있다.¹⁹

블렌드에 사용된 세 블럭 공중합체의 물리적

Table 1. Polymer Investigated in Blend Systems

Polymer	Density (g / cm ³)	Molecular Weights			Source
		\bar{M}_n	\bar{M}_w	\bar{M}_w / \bar{M}_n	
HDPE	0.96	19,000	59,000	3.1	Du Pont's Alathon 7050
LDPE	0.92	13,500	-	-	Eastman's 6018
EPR	0.88	-	-	-	Goodrich's Telcar 405

Table 2. Description of Block Copolymers

Code	Molecular Weight	Density (g/cm ³)	Source
E-EP ^a	60,000E / 60,000EP	0.915	MMI ^d
S-EP ^b	37,000S / 65,000EP	0.950	Shell's Kraton G-1701MX
S-EB-S ^c	10,000S / 54,000EB / 10,000S	0.9551	Shell's Kraton G-1650

^a, H-Poly(butadiene-b-isoprene); ^b, H-Poly(styrene-b-isoprene); ^c, H-Poly(styrene-b-butadiene/butylene-b-styrene); H-means "hydrogenated" version; ^d, Michigan Molecular Institute.

성질을 Table 2에 주고 있다. Diblock E-EP는 poly(butadiene-b-isoprene)을 수소첨가(hydrogenation) 한 것으로 에틸렌(E) 블록과 에틸렌-프로필렌(EP, E와 P가 완전히 교대) 블록으로 구성되어 있고, 실험실에서 리빙(living) 음이온 중합법으로 제조하였다. Diblock S-EP와 triblock S-EB-S는 상업적으로 생산되는 제품이다. 본 연구에서의 모든 조성비는 무게로 나타내고 있다.

측정 기구

HDPE/EPR 및 LDPE/EPR 블렌드는 Bra-bender Plasticorder로 200°C에서 100rpm의 속도로 15분간 혼합하여 제조하였다. 점도 측정은 Instron 관형 레오미터(모델 3211)에 의하였고, 인장강도와 연신률은 Instron Universal 시험기(모델 TM-SM)로 측정하였다. 기계적 성질 측정시 시험편은 200°C에서 압축성형으로 만들었고, 결과는 최소 5개 시험편의 평균값이다.

점도 측정시 사용한 관형의 입구 각(entrance angle)은 90°로써 통상의 180°때 보다 입구압력 손실을 크게 감소시키고 있으나,²⁰ 입구압력 손실과 출구압력에 의한 보정은 하지 않았다. 따라서 점도는 "겉보기" 점도(apparent viscosity)로 표시하고 있다.

결과 및 고찰

점도거동

Fig. 1은 블렌드에 사용한 세 고분자물질, HDPE, LDPE 및 EPR의 점도를 200°C에서 측정한 것이고, Fig. 2는 사용된 세블럭 공중합체의 점도를

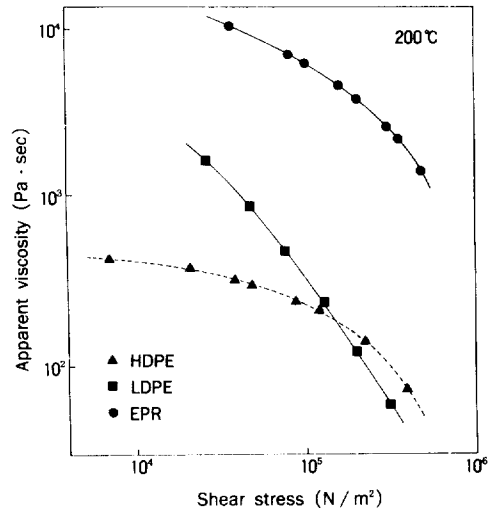


Fig. 1. Apparent viscosity vs. shear stress for three commercial polymers at 200°C.

나타낸 것이다. 이 두 그림으로 부터 몇가지 흥미있는 사실을 관찰 할 수 있다.

a) 온도 200°C에서 EPR의 점도가 제일높고, HDPE와 LDPE의 점도는 전단응력 $1.4 \times 10^5 \text{N/m}^2$ 에서 서로 교차한다. 따라서 HDPE와 LDPE의 분자량은 큰 차이가 없지만 EPR의 분자량은 두 PE 보다 상당히 높을 것으로 예상된다.

b) 블럭 공중합체 S-EP는 전형적인 공중합체의 점도 거동을 보이고 있다. Fig. 1의 세 고분자물질의 점도와 비교할 때 전단응력에 대한 기울기가 매우 높아, 블럭 공중합체의 특성인 미시적 상분리(microphase separation)의 존재를 간접적으로 짐작할 수 있다.

c) Triblock 공중합체 S-EB-S의 점도는 더욱

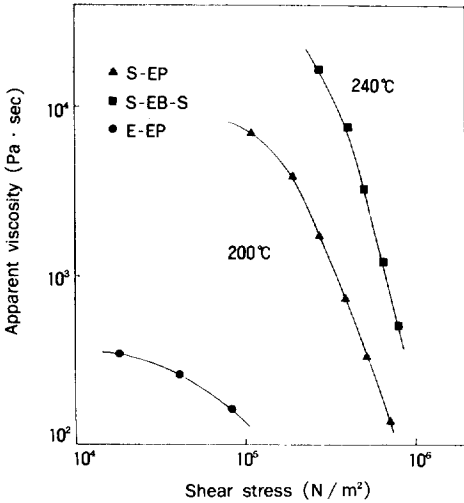


Fig. 2. Apparent viscosity vs. shear stress for three block copolymers, S-EP and E-EP at 200°C, and S-EB-S at 240°C.

높아 240°C에서의 점도가 200°C에서의 S-EP보다 높다. 이것은 S-EB-S에서의 미시적 상분리 구조가 S-EP에 비해서 더 저항이 큰 구조를 갖고 있기 때문이다. 분자량에서는 S-EB-S가 74,000이고, S-EP가 102,000으로 S-EP의 분자량이 더 높다.

d) Fig. 2의 diblock E-EP의 점도곡선은 Fig. 1에서 나타난 세 고분자물질의 점도곡선과 같은 거동을 보이고 있다. 따라서 diblock E-EP의 구조는 다른 두 블럭 공중합체 S-EP와 S-EB-S가 갖는 미시적 상분리 상태가 아니고, HDPE, LDPE 또는 EPR과 비슷한 구조를 갖고 있기 때문인 것으로 추정된다. 결과적으로 분자량 120,000(단일 분포, 즉 $\overline{M}_w/\overline{M}_n=1.0$)인 E-EP의 용융점도는 미시적 상분리 현상에 지배되지 않고 LDPE나 HDPE와 같은 용융 상태의 구조에 기인하고 있다.

Diblock E-EP가 미시적 상분리를 일으키지 않는 이유는 두 블럭 E와 EP가 용융상태에서 상용성이 있어 상분리를 일으키지 않기 때문이다. 즉 다른 두 블럭 공중합체와는 달리 용융상태에

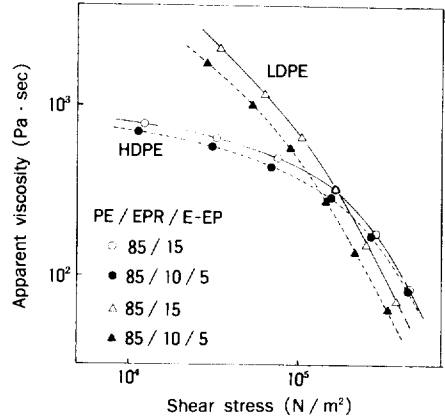


Fig. 3. Apparent viscosity vs. shear stress for PE/EPR 85/15 blends and PE/EPR/E-EP 85/10/5 blends at 200°C.

서 E 블럭과 EP 블럭은 완전 혼합된 상태이고, 온도의 하강에 의한 형태학은 일반 PE와 같이 결정영역과 비결정(무정형) 영역으로 구분된다.

Fig. 3은 PE의 함량이 85%인 PE/EPR 블렌드의 점도를 나타내고 있다. EPR 함량중 5wt.%를 E-EP 블럭 공중합체로 대체함으로 HDPE/EPR 및 LDPE/EPR의 점도는 약간 감소하고 있다. 그러나 S-EP와 S-EB-S를 5% 포함시켰을 때는 점도가 약간 상승함을 확인하였다. 이것은 사용 블럭 공중합체의 점도가 블렌드 점도보다 낮거나 높기 때문이다.

인장강도

Fig. 4와 5는 각각 HDPE/EPR 및 LDPE/EPR 블렌드의 인장강도를 총 고무함량으로 나타낸 것이다. 이들 그림에서 세블럭 공중합체(E-EP, S-EP, S-EB-S)를 포함하는 경우는 EPR 5wt.%를 각각의 블럭 공중합체로 대체하였을 때의 자료이다. 두 가지 강도, 즉 항복인장강도(yield strength)와 파단시의 최종 인장강도(ultimate strength)를 나타내고 있는데, 초기 단면적을 기준한 공학적 인장강도(engineering tensile strength)로 표시할 때 HDPE/EPR은 항복 강도가 높고 LDPE/EPR은 최종강도가 높다. 인장강도를 포

PE/EPR 블렌드의 기계적 성질

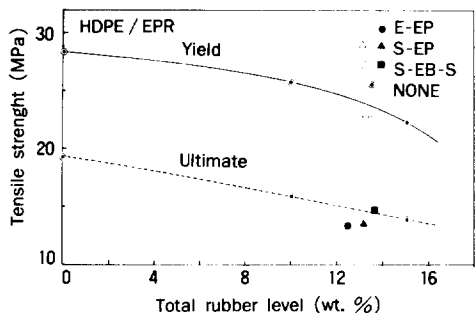


Fig. 4. Tensile strength of HDPE/EPR blends. With three block copolymers, 5% EPR is replaced by block copolymers.

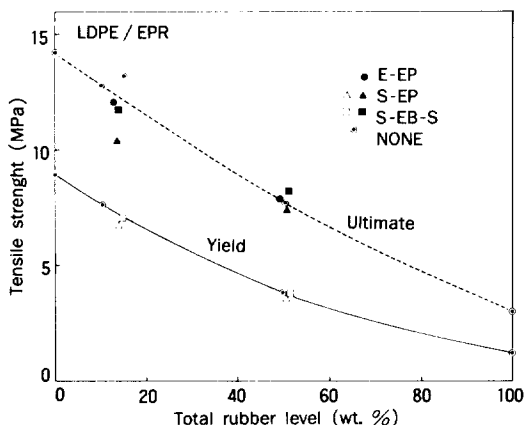


Fig. 5. Tensile strength of LDPE/EPR blends. With three block copolymers, 5% EPR is replaced by block copolymers.

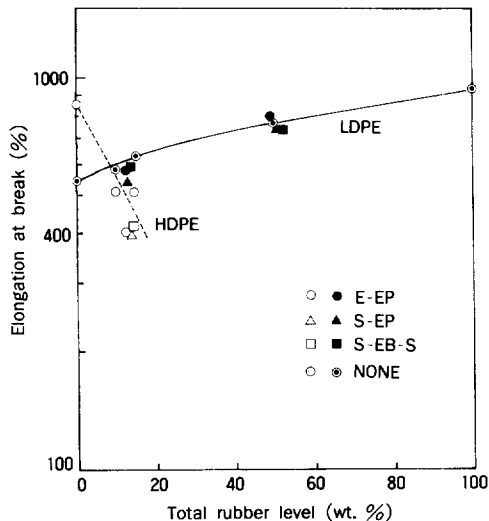


Fig. 6. Elongation at break of PE/EPR blends. With three block copolymers, 5% EPR is replaced by block copolymers.

은 EPR뿐만 아니라 블럭 공중합체의 EP 블럭과 EB 블럭을 고무로 간주하여 고무함량에 포함시키고 있다. Fig. 4와 5에서 본 바와 같이 거의 직선에 가까운 인장강도의 거동은 이들 블렌드가 어느 구성분에 의한 상승효과(synergistic effect)가 없음을 시사하고 있다. 즉 중간 어느 조성에서 최대값을 주지 못하는 것은 PE, EPR, 또는 블럭 공중합체중 어느 구성분도 상승효과를 유발하지 않고 있다.

연신률

Fig. 6은 파단시 연신률을 총 고무함량으로 나타내고 있다. LDPE/EPR 블렌드는 사용한 블럭 공중합체의 종류 및 유무에 거의 무관하게 이상적인 선을 따르고 있다. 그러나 HDPE/EPR의 경우는 LDPE/EPR과는 달리 이상적인 선에서 크게 벗어나고 있는 것 같다. 비록 한정된 범위의 자료이지만 HDPE/EPR 블렌드의 경우는 고무함량에 따라 연신률이 급격하게 감소하고 있는데, 이것은 HDPE의 높은 결정성으로 인해 연신시 과도한 결정영역의 계면이 비교적 낮은

아송비(Poisson ratio)와 연신에 따라 변화되는 참 단면적에 기준한 참 인장강도는 Fig. 4와 5에 주어진 값보다 훨씬 큰 값이다. 특히 연신률이 증가함에 따라 참 인장강도의 값은 더 증가한다. 그러나 편의상 초기 단면적을 기준한 공학적 인장강도가 널리 사용되고 있다.

HDPE/EPR의 경우는 고무함량이 15%까지 제한된 자료이지만, 두 블렌드 공히 인장강도는 블럭 공중합체의 종류 및 유무에 별 상관없이 총 고무함량에 따라 PE와 EPR의 이상적인 인장강도 선을 거의 따르고 있다. 여기서 총 고무함량

연신에서 과단되기 때문이라 판단된다.

Fig. 7은 HDPE/EPR의 응력-변형(stress-strain) 곡선을 보이고 있는데, HDPE/EPR=90/10과 85/15공히 HDPE 및 EPR보다 낮은 연신률을 알 수 있다. HDPE/EPR=85/15 블렌드에서 EPR 5%를 E-EP, S-EP 및 S-EB-S 블록 공중합체로 대체했을 때 연신률의 변화가 거의 없음을 Fig. 8이 보여주고 있다. 그러나 Fig. 9의 LDPE/EPR 블렌드에 대한 응력-변형곡선은 HDPE/EPR과 달리 연신률이 고무함량에

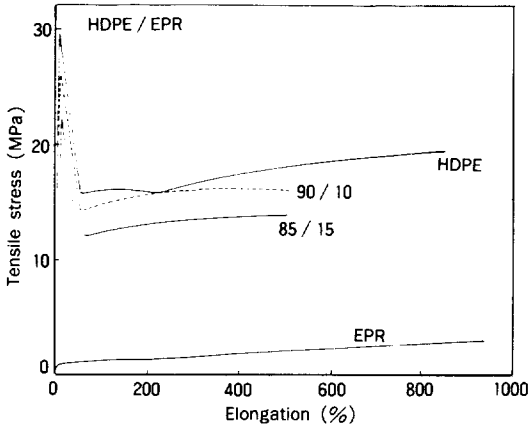


Fig. 7. Tensile stress vs. elongation for HDPE/EPR blends.

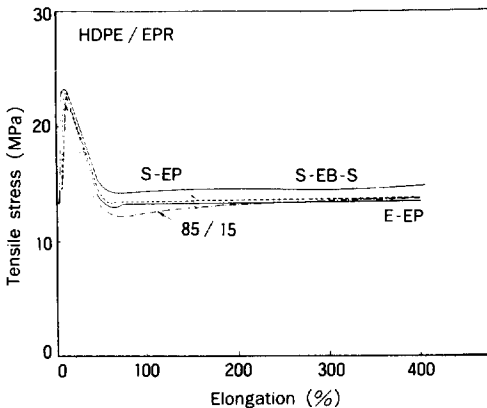


Fig. 8. Tensile stress vs. elongation for HDPE/EPR 85/15 blends. With three block copolymers, 5% EPR is replaced by block copolymers.

따라 증가함을 알 수 있다. 또한 Fig. 10에서 보는 바와 같이 LDPE/EPR=85/15 블렌드에서 5%의 EPR을 E-EP, S-EP 및 S-EB-S로 대체했을 때 연신률은 약간 감소함을 보이고 있다. 이것은 상용성이 완전하지 못한 다른 분자들의 혼입에 기인한 것으로 판단되고 있지만 큰 영향은 없다.

형태학

Fig. 11은 PE/EPR 블렌드의 계면에 S-EP블

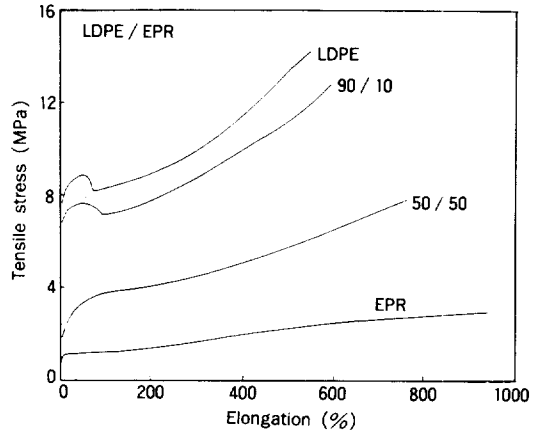


Fig. 9. Tensile stress vs. elongation for LDPE/EPR blends.

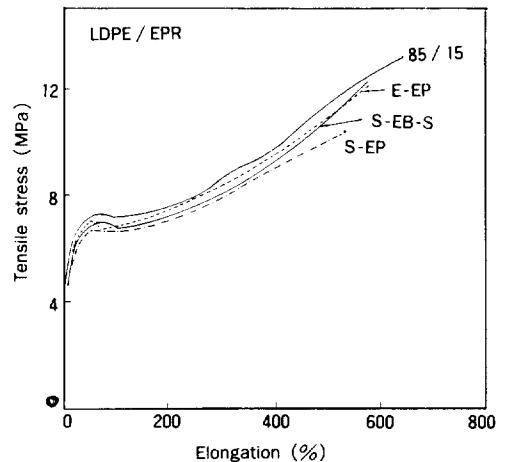


Fig. 10. Tensile stress vs. elongation for LDPE/EPR 85/15 blends. With three block copolymers, 5% EPR is replaced by block copolymers.

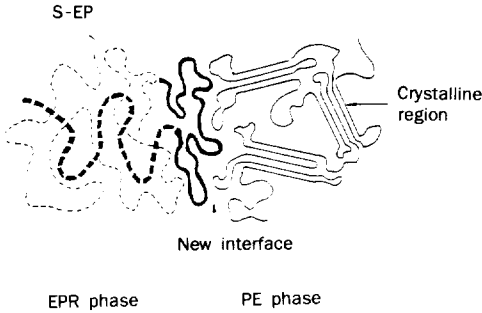


Fig. 11. Schematic representation of PE/EPR blend morphology with S-EP diblock copolymer.

력 공중합체가 포함된 경우의 형태학(morphology)을 도시한 것이다. 무정형에 가까운 EPR은 S-EP의 EP블럭과 상용성이 있으므로 하나의 상으로 혼입되지만, 결정성인 PE상과 S블럭은 상용성이 없어 새로운 계면형성이 불가피하다. 이 새로운 계면은 PS/PE 블렌드에 S-EP를 혼입했을 때 PE상과 EP블럭간에 새로운 계면을 형성하는 경우와 비슷하다.^{21~23} 따라서 S-EP를 PE/EPR에 첨가하는 경우와 같이 새로운 계면형성이 예상되는 블렌드에서 기대되는 최상의 물성은 두 구성 성분을 직선으로 연결한 이상적인 경우이다. HDPE/EPR의 연신률을 제외하고 본 연구의 PE/EPR 블렌드가 이에 속하고 있다.

PE/EPR에 S-EB-S를 첨가할 경우의 계면현상도 Fig. 11과 비슷할 것으로 추정된다. 즉 triblock S-EB-S의 중간블럭 EB는 EPR과 상용성이 있지만, 양끝의 S블럭은 계면근처에서 결정성인 PE상과 새로운 계면을 형성한다. 따라서 S-EB-S를 포함한 PE/EPR 블렌드는 S-EP와 거의 같음을 예상할 수 있고 결과도 거의 같음을 Fig. 4에서 부터 Fig. 10까지 이미 관찰하였다.

Diblock E-EP가 S-EP나 S-EB-S와 같이 미시적 상분리 구조를 지닌다면 Fig. 11의 형태학이 예상되지만, E-EP의 구조는 미시적 상분리 구조가 아닌 것이 거의 확실하다. 이미 점도 거동에서 고찰한 바와 같이, E-EP는 두 블럭이 용

용상태에서 상용성이 예상되어, 미시적 상분리 구조가 아니고 랜덤형태로 EPR상에 혼입되어 있다고 판단되고 있다. 따라서 E-EP를 함유한 PE/EPR 블렌드는 결정성 영역과 무정형 영역으로 구분될 수 있고, 원래의 PE상과 EPR상의 계면이 그대로 존재한다고 생각된다.

결론

HDPE/EPR 및 LDPE/EPR 블렌드에 블럭공중합체를 혼입했을 때 블렌드의 점도는 사용 블럭공중합체의 점도에 따라 약간 변한다. 5%의 사용량에 따른 블렌드의 점도는 E-EP에 의해 약간 감소하고, S-EP와 S-EB-S는 약간 증가한다.

PE/EPR의 인장강도와 연신률은 사용 블럭공중합체의 종류와는 거의 무관하고, 블럭공중합체의 고무성분 블럭을 포함한 총 고무함량에 따르고 있다. HDPE/EPR 블렌드의 인장강도는 HDPE와 EPR을 잇는 직선인 이상적인 경우이지만, 연신률은 이상선에서 크게 벗어나고 있는데, 이는 높은 HDPE의 결정성에 기인한다고 판단된다. 한편 LDPE/EPR의 인장강도와 연신률은 거의 이상적인 직선에 가까운 경향을 보인다.

PE/EPR에 블럭공중합체 S-EP 및 S-EB-S를 함유시켰을때의 형태학은 결정성인 PE상과 S블럭 사이에 새로운 계면이 형성되는 것으로 간주된다. 그러나 E-EP는 블럭공중합체의 통상적인 구조인 미시적 상분리가 되지 않아 E-EP 분자 전체가 EPR상에 혼입되는 것으로 판단되어 본래의 PE상과 EPR간의 계면이 그대로 지속된다고 여겨진다. 결과적으로 세블럭 공중합체 E-EP, S-EP, S-EB-S는 PE/EPR 블렌드에서 상용화 작용을 하지 못하고 있다. S-EP 및 S-EB-S의 경우는 S블럭이 PE나 EPR과 갖는 비상용성 때문이고, E-EP는 미시적 상분리 구조를 형성하지 않아 PE/EPR 블렌드의 계면에 존재하지 못하기 때문이라 판단된다.

참 고 문 헌

1. W. M. Speri and G. R. Patrick, *Polym. Eng. Sci.*, **15**, 668(1975).
2. J. Kesari and R. Salovey, in "Polymer Blends and Composites in Multiphase Systems", C. D. Han, Ed., Adv. Chem. Ser. 206, ACS, Washington, D. C. 1984.
3. W. Ho and R. Salovey, *Polym. Eng. Sci.*, **21**, 839(1981).
4. C. B. Bucknall, "Toughened Plastics", Appl. Sci. Publ., London, 1977.
5. R. Dickie and S. Newman, U. S. Patents 3,833,682 and 3,833,683 (Sept. 3, 1974).
6. R. Dickie and S. Newman, U. S. Patents 3,856,833 (Dec. 24, 1974).
7. R. Dickie, M. F. Cheung, and S. Newman, *J. Appl. Polym. Sci.*, **17**, 65(1973).
8. J. N. Sultan and F. J. McGarry, *Polym. Eng. Sci.*, **13**, 29(1973).
9. F. J. McGarry, *Proc. Roy. Soc. London*, **A319**, 59(1970).
10. W. D. Bascom and R. L. Coltington, *J. Adhes.*, **7**, 333(1976).
11. N. K. Kalfoglou and H. L. Williams, *J. Appl. Polym. Sci.*, **17**, 1377(1973).
12. R. P. Petrich, *Polym. Eng. Sci.*, **13**, 248(1973).
13. A. J. Chomppff, U. S. Patent 3,880,948 (Apr. 29, 1975).
14. R. J. Kray and R. J. Bellet, French Patent 1,470,255 (Feb. 17, 1967).
15. D. G. Welygan and C. M. Burns, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **11**, 339(1973).
16. K. Kosai and T. Higashino, *Nippon Setchaku Kyokai Shi*, **11**, 2(1975).
17. S. Manabe, R. Murakami, M. Takayanagi, and S. Uemura, *Int. J. Polym. Mater.*, **1**, 47 (1971).
18. K. U. Kim, *Polymer (Korea)*, in press.
19. H. L. Morris, in "Handbook of Thermoplastic Elastomers", B. M. Walker, Ed., Van Nostrand Reinhold Co., New York, 1982.
20. C. D. Han, "Rheology in Polymer Processing", Academic Press, 1976.
21. K. U. Kim and D. J. Meier, *Polymer (Korea)*, **13**, 40(1989).
22. K. U. Kim and D. J. Meier, *Polymer (Korea)*, **13**, 119(1989).
23. K. U. Kim, *Polymer (Korea)*, in press.