

## EPDM/PP 블렌드의 물성과 morphology(I)

오주식\* · 윤태성\* · 이해원\*\* · 이순중\*\* · 허완수\*\*\* · 김진환 · 이두성†

성균관대학교 고분자공학과, \*섬유공학과, \*\*(주)유공 대덕기술원, \*\*\*숭실대학교 화학공학과  
(1996년 9월 6일 접수)

## Properties and Morphology of EPDM/PP Blends (I)

Joo Sik Oh\*, Taesung Yoon\*, Hae Won Lee\*\*, Soon Jong Lee\*\*, Wansoo Huh\*\*\*

Jinhwan Kim, and Doo Sung Lee†

Dept. of Polym. Sci. & Eng., \*Dept. of Textile Eng., Sung Kyun Kwan Univ., Suwon 440-746, Korea

\*\*Yukong Ltd., \*\*\*Dept. of Chem. Eng., Soong Sil Univ., Seoul 156-743, Korea

(Received September 6, 1996)

**요약:** EPDM의 경화반응에 있어서 가교 활성화제와 경화제의 효과를 동적 DSC법으로 조사하였다. 가교 활성화제의 존재는 동적 경화 블렌드에서 EPDM의 반응온도와 분산상의 크기를 감소시켰다. 또한 경화제의 첨가에 의해서도 같은 결과가 관찰되었다. MB1/PP1 블렌드의 EPDM 겔 분율은 10 phr 가교제와 3 phr 가교 활성화제에서 일정하게 되었다. EPDM의 반응을 위한 적절한 가교제와 활성화제의 함량은 10 phr과 3 phr이었다. 단순 블렌드에서 혼합초기에 전체적인 morphology의 고정 있었으며, MB1/PP1 50/50에서 두 상이 연속상을 형성하는 co-continuous 구조를 형성함을 알 수 있었다. 블렌드 물질의 점도는 두 성분의 점도보다 항상 낮게 나오며 이는 두 고분자의 비상용성과 첨가한 가공 oil의 영향이다. 동적 가교 블렌드의 경우, 상전환 현상이 MB1/PP1 70/30에서 일어났다. 동적 가교 블렌드의 morphology 전개를 모든 조성에서 관찰하였다. MB1/PP1 50/50 블렌드는 EPDM/PP의 co-continuous 구조를 보였다.

**ABSTRACT:** The effect of activator and curing agent on EPDM curing reaction was investigated by differential scanning calorimeter. The activator reduced the reaction temperature of EPDM and the size of dispersed phase in the dynamic cured blends. The same results were observed by adding the curing agent. The gel fraction of EPDM in MB1/PP1 70/30 blend was leveled off at 10 phr curing agent and 3 phr activator. The optimum amounts of activator and curing agent for EPDM reaction are 3 phr and 10 phr, respectively. In linear blends, the morphology was fixed at the early stage of mixing and the co-continuous structure was shown in 50/50 EPDM/PP blend. Melt viscosity of the blends was lower than the calculated values by the additivity rule of the component polymers in all composition range because of the incompatibility of EPDM and PP, and the effect of added processing oil. In dynamically cured blends, the phase inversion was taken place in MB1/PP1 70/30 blend. Morphology development of dynamically cured blends was investigated in all compositions. The MB1/PP1 50/50 blends showed co-continuous structure of EPDM/PP.

**Keywords:** activator, curing agent, EPDM, morphology, co-continuous structure, phase inversion.

## 서 론

고분자 블렌드(polymer blends)는 고분자 물질의 각종 용도에 요구되는 유연성, 인장 및 충격강도, 내후 및 내약품성이나 고분자 물질의 가공성을 향상시키는 방법 등을 제공하여 준다. 이러한 화학적, 물리적 블렌딩 기법을 이용하여 근래 고분자 산업에서 제조 및 응용되고 있는 열가소성 탄성체(thermo plastic elastomers, TPEs)는 가황화 고무의 탄성과 열가소성 고분자의 가공성을 겸비한 새로운 분야의 고분자 재료이다.<sup>1</sup>

이러한 블렌드계에서 고무성질을 부여하는 탄성체로는 diene rubber (e.g. NR, SBR, BR), EPDM,<sup>2</sup> CPE<sup>3</sup> 등과 같은 가교되지 않았거나 부분적으로 가교된 물질이 사용되며, 열가소성 고분자 재료로는 PE, PP과 같은 polyolefin계를 가장 많이 사용하며, nylon,<sup>3-5</sup> SAN,<sup>6</sup> ABS,<sup>6</sup> PET,<sup>6</sup> PS<sup>5,6</sup> 등도 가능하다. 이러한 계에서 탄성체의 함량에 따라 고무와 같은 물성과 열가소성 고분자 거동을 나타내게 되며, 후자의 경우 탄성체에 의한 수지 강인화 효과(rubber toughening effect)에 의해 충격강도를 향상시킨다.<sup>7,8</sup>

통상적인 가황화 고무에 대한 열가소성 탄성체의 장점으로는, 열가소성 고분자 가공법 즉, 사출성형(injection molding), 중공성형(blow molding), 압출(extrusion)기법 등을 그대로 사용할 수 있으며 제조공정 과정에서 생기는 스크랩을 다시 사용할 수 있어 경제적이며, 환경오염 문제를 최소화할 수 있다. 그밖에 낮은 비중, 넓은 사용 가능 온도범위 등의 이점이 있다. 그러나 온도상승에 의해 어느 온도 이상에서는 연화 또는 용융을 일으키는 단점이 있다.

이러한 장점을 바탕으로 TPE는 air intake hose, vibration dampers 등의 자동차 부품을 비롯하여 수송용 벨트, 호오스, 튜브, gasket 등으로 다양하게 사용되고 있으며, 현재 많은 새로운 용도가 개발 중에 있다. 열가소성 가교물(thermoplastic vulcanizates, TPVs)은 열가소성 탄성체(thermoplastic elastomers, TPEs)의 한 부류로서 고무상(rubber phase)이 높은 가황화도를 가짐으로서, 가교되지 않은 고분자 블렌드(thermo plastic olefins, TPOs)나 부분적인 가교를 가지는 고분자 블렌드 열가소성 고무(thermo plastic rubbers, TPRs)와는 구분된다.<sup>9,10</sup>

EPDM/PP TPV는 자동차 부품소재로서 갖추어야 할 고기능성, 내열성, 내후성 및 내유성 등에서 우수한 특성을 지니고 있으며 고무대체 소재로서의 전망이 매우 밝다.

Romanini 등은 EPDM과 PP의<sup>15</sup> 점도비와 각 조성에서의 물폴로지 관찰을 통하여 물폴로지 변화모형을 제시하였으며, Martuscelli는 PP/EPR의<sup>16</sup> 유변학적 거동 및 물폴로지에 대하여 연구하였다. Min과<sup>17</sup> Wu<sup>18</sup> 등은 여러 고분자를 이용한 연구를 통하여 물폴로지가 계면장력과 점도비에 의하여 결정된다고 하였으며, 특히 Wu는 PET/EPDM, nylon/modified EPDM 블렌드에 대하여 twin screw extruder를 사용하여 물폴로지를 관찰하였으며, 계면장력과 점도비에 따른 입자크기를 측정하여 실험식을 얻었다.

이와 같은 EPDM 블렌드에 대한 많은 이론적 관찰에도 불구하고 EPDM/PP 등의 동적가교계에서 분산상의 크기를 결정하는 break-up 메커니즘에 대한 연구가 활발하게 진행되지 않았다.

본 연구에서는 EPDM/PP TPVs 제조기술의 핵심인 동적가교(dynamic vulcanization) 블렌딩 기법을 이용하여 “fine morphology”를 형성하는 “완전가교(fully cure)” 열가소성 가교물을 제조하며, 이에 기초가 되는 가교제와 가교촉진제(활성제)의 농도변화에 따른 EPDM의 가교밀도 및 가교반응 속도와, 두 물질의 조성에 따른 단순 블렌드 물질의 물폴로지와 점도 특성 및 동적가교에 있어 가교제와 가교촉진제(활성제)의 농도변화에 따르는 가교도 및 조성 and 점도비 그리고 가공시간에 따른 물폴로지 및 점도 등을 살펴보고자 한다.

## 실 험

시 료. Table 1은 본 연구에 사용된 시료와 그 특성을 보여준다. EPDM에서 제 3성분은 ethylidene norbornene (ENB)이며, 상용제품을 실험에 적합하도록 EPDM 내부에 함유된 oil 성분을 제거 또는 추가하여 사용하였다. 가교제로 사용한 페놀수지는 말단관능기를 브롬치환시킨 특징을 가지고 있다. EPDM, PP, 가공유 그리고 가교촉진제(활성제) 등도 상용제품을 정제과정을 거치지 않고 그대로 사용하였다. 그외 용매로서 acetone, chromic acid, cy-

**Table 1. Materials and Their Characteristics**

materials	characteristics <sup>a</sup>	source
EPDM	Mooney viscosity <sup>b</sup> 63	SUPRENE
	$M_n = 1.18 \times 10^6$	601F <sup>c</sup>
	E/P 60/40, ENB ≈ 3.7%, I.V. = 12	(Yukong Elastomer Co.)
	MB1 = EPDM/oil 100/100 MB2 = EPDM/oil 100/130	
PP1	Melt Index <sup>d</sup> 1.5 (homo)	YUPLENE
PP2	Melt Index 0.5 (homo)	(Yukong
PP3	Melt Index 1.2 (homo)	LTD.)
processing	paraffin oil	SUNPAR 2280
oil		(Japan Sun Oil Co.)
curing	bromo phenol resin	Schenecady
-agent	(SP-1055)	Chem. Co. (U.S.A)
accelerator	zinc oxide(ZnO)	Hanil Chem. Co.

<sup>a</sup>All data supplied by manufacturer, <sup>b</sup>50ML1 + 4 121 °C,

<sup>c</sup>include 70 phr oil, <sup>d</sup> ASTM D1238/L(230 °C, 2.16 kg).

clohexane, sulfuric acid, xylene 등을 사용하였다.

**EPDM 가교반응 측정용 시편제조.** Oil을 제거한 순수한 EPDM을 얻기 위해 soxhlet 장치와 용제로 acetone을 사용하여 제품에 포함되어 있는 oil을 99.5% 이상 제거한 후 가교제 및 가교촉진제를 용매 (cyclohexane)를 이용하여 블렌딩한 후, 용매제거를 위하여 상온 진공에서 3일간 건조시켜 사용하였다. 가교 및 가교촉진제 농도변화에 따른 가교속도 변화를 비교하기 위하여 가교제와 활성제 함량의 변화를 주었다.

**EPDM Master Batch (MB) 제조.** EPDM 601F의 점도를 낮추고 가공성의 향상을 위하여 순수한 EPDM을 기준으로 processing oil을 100 phr (per hundred resin)과 130 phr 함유하는 MB를 제조하기 위하여 oil을 추가하였다. 350 cc Brabender internal mixer를 이용하여 제조하였으며 mixer의 온도는 150 °C, 회전수는 80으로 설정하였다.

**Composition Blending.** 가교제를 포함하지 않는 단순블렌드와 포함하는 동적가교 블렌드를 제조함에 있어, EPDM과 PP의 조성은 중량비로 25/75, 50/50, 70/30 세 가지 경우로 하였으며, EPDM을 기준으로 가교제는 5-15 phr, 가교 촉진제는 1-5 phr까지 변화를 주었다. 혼합은 60 cc Brabender inter-

nal mixer를 사용하였으며, 온도는 180 °C, 회전수는 80으로 설정하였다.

**DSC에 의한 분석.** DSC에 의한 수지의 가교반응은 가교제와 활성화제의 함량을 변화시켜, 10 °C/min의 승온속도로 100-300 °C까지 온도를 올리면서 실험을 수행하였다. 또한, EPDM/PP 블렌드의 결정 용융온도는 10 °C/min의 승온속도로 200 °C까지 가열하여 5분 동안 유지시킨 후 냉각하여, 다시 동일 승온속도로 가열하면서 얻어진 발열곡선으로부터 구하였다. 분석기기로는 DuPont사 9900 thermal analyzer를 사용하였다.

**물풀로지 관찰.** 블렌드 물질의 물풀로지 발전 과정을 관찰하기 위하여 시간에 따라 시료를 제조하였다. 시료는 액체질소 상태에서 fracture한 후, etching solution에 침지시켜 수시간 교반과정을 통하여 시료 내의 EPDM상을 산화제거한 후, 이를 다시 acetone 용액으로 세척하고 진공건조시켜 시차주사현미경 (SEM, Philips 515)을 이용하여 관찰하였다. 시편을 보통 EPDM의 용매인 xylene을 이용하여 용매 증기 하에서 etching시킬 수도 있으나 조건이 까다롭고 연속상인 PP의 침해 속도가 심하여, 첫 번째와 같은 분자쇄를 산화절단시켜 제거하는 방법이 널리 쓰인다.<sup>11</sup> 동적가교된 시편 또한 단순블렌드와 동일한 방법으로 제조하였으며, 시료의 가교특성을 고려하여 수일간 etching하여 제조하였다.

**가교 EPDM의 제조.** EPDM의 가교밀도 측정을 위한 시료로서, EPDM601F, 가교제, 가교촉진제 3 성분으로 구성된 시료를 제조하였다. 3성분의 혼합은 Brabender internal mixer를 이용하였다. DSC 실험결과에 따라서 EPDM의 가교반응이 진행되지 않도록 mixer의 온도를 충분히 낮추어 혼합한 후, hot press (Carver Laboratory Press Model M)에 (200 × 200 × 2) mm mold를 설치하고 200 °C, 12.5 ton의 압력으로 30분간 가압가열하고, 동일압력 하에서 냉각수를 순환시켜 상온까지 냉각하여 sheet를 제조하였다.

**EPDM의 팽윤도 및 가교밀도 측정.** 가교된 시료를 (20 × 10 × 2) mm 크기로 절단한 후 1단계로 acetone을 이용하여 시료내의 oil을 먼저 제거하고, 2단계로 cyclohexane을 이용하여 시료내의 미반응 EPDM과 잔여 oil을 제거하였다. 각각의 단계별로

건조시료의 무게를 측정하여, 무게변화가 없을 때까지 반복 실험하였다. 가교고무의 팽윤도 측정은 내용제성 내유성의 판정뿐만 아니라 가교밀도 측정으로 노화도의 판정, 충전제의 보강효과의 평가에까지 응용된다. 평형 팽윤상태에서 양용매 (good solvent)에 의한 팽윤은 Flory-Rehner equation을 따른다.<sup>12</sup>

$$\nu = \frac{1}{M_c} = - \frac{V_r + xV_r^2 + \ln(1 - V_r)}{d_r V_0 (V_r^{1/3} - V_r/2)} \quad (1)$$

여기에서,  $\nu$ : 단위체적 중의 망상간 분자쇄의 농도  
 $M_c$ : 가교점 간의 평균분자량  
 $V_r$ : 팽윤체 내의 고분자 부피분율  
 $V_0$ : 용제의 molar volume  
 $x$ : 고분자-용제간의 상호작용계수  
 $d_r$ : 고분자의 밀도

를 말하며, 팽윤체 내의 고분자 부피분율은 다음식 (2)와 (3)에 의하여 구할 수 있다.

$$V_r = \frac{1}{1 + Q} \quad (2)$$

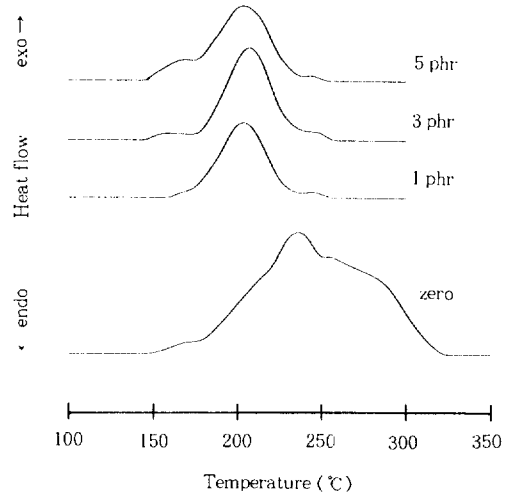
$$Q = \frac{\text{wt. of solvent in gel}}{\text{wt. of gel}} \times \frac{d_r}{d_s} \quad (3)$$

여기에서  $d_s$ 는 용제의 밀도를 나타낸다.

### 결과 및 고찰

**가교반응 활성화제 (Activator)의 영향.** DSC를 이용하여 가교촉진제 (활성제)의 영향을 관찰함으로써 가교속도 및 가교온도를 고찰하고 함량의 최적화를 위하여 동력학에 대하여 살펴보았다.

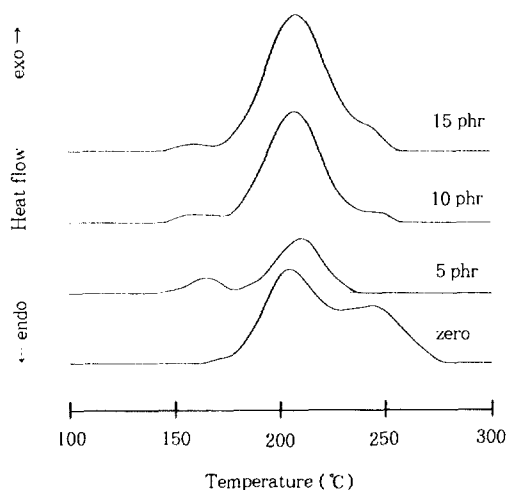
일정한 scan rate와 가교제의 농도 하에서 가교촉진제의 함량 변화에 따른 DSC 발열곡선을 Fig. 1에 나타내었다. 발열곡선의 특징으로는 1개의 주반응 peak와 초기의 미약한 peak를 관찰할 수 있으며, 이로 미루어 가교반응 메커니즘이 매우 복잡하다는 것을 알 수 있다. Diene rubber에 대한 페놀수지의 가교반응 메커니즘은 몇 가지 모델이 제시되어 있지만,



**Figure 1.** Heat flow vs. temperature as a function of accelerator (ZnO) concentration at fixed EPDM/1055 100/10.

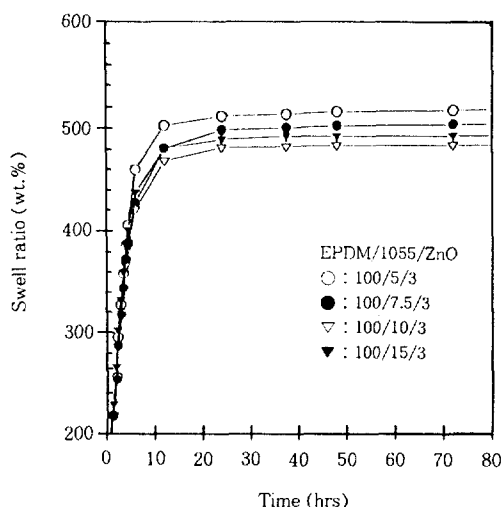
널리 인정되고 있는 chromam ring 형성이론에 의하면 반응초기에 *o*-methylene quinone 중간체의 형성을 기본으로 한다. 가교촉진제의 부재상태에서는 약 240 °C 이상에서 가교제 단독으로 주반응이 진행되며 자체 전환율에 도달하는 시간이 많이 필요함을 알 수 있다. 이는 반응 중에 생성되는 hydrogen halide (HBr)를 효과적으로 제거할 수 없음에 기인하는 것과 촉진제가 있을 때와는 다른 종류의 반응이 일어나기 때문으로 생각된다. 다른 종류의 반응이 일어나는 것에 대한 근거는, 가교제가 없을 때에 대한 발열곡선을 convolution하여 보면 높은 온도에서 가교제가 없을 때와는 다른 새로운 peak가 관찰되기 때문이다. 이에 반해 활성화제의 소량첨가에 의하여 반응물의 전체적인 주반응 온도를 약 200 °C 근처로 내릴 수 있음을 알 수 있다. 또한 빠른 반응과 종결현상은 산화아연 (ZnO)의 첨가에 의하여 반응물의 활성화효과와 HBr의 제거에 의한 정반응 유도작용에 의한 현상으로 생각되어진다.

**가교제의 영향.** 일정한 가교촉진제 조건 하에서 가교제의 농도변화에 따른 DSC 발열특성을 조사해 보았다(Fig. 2). 이 또한 가교활성제 첨가의 경우와 마찬가지로 3개의 반응특성 peak를 관찰할 수 있으며, 가교제에 대한 가교활성제 함량비에 따라 특성 peak의 소멸현상을 관찰할 수 있다. 소량의 가교제



**Figure 2.** Heat flow vs. temperature as a function of curing agent(SP-1055) concentration at fixed EPDM/ZnO 100/3.

첨가에 의하여 가교제에 대한 가교활성제의 상대적인 비율이 높을 때 강한 초기 peak를 보이며 이로 인한 최종반응에 도달하는 시간 또한 줄어들음을 알 수 있다. 상대적으로 가교제의 함량이 증가할 때는 반응 종결 부분에서 약한 특성 peak를 보이는데 이는 과다한 가교제의 첨가에 의한 가교제의 자체반응에 의한 것으로 여겨진다. 이 경우에 최종반응에 이르는 시간이 증가하게 된다. 또한 발열곡선에서 가교제의 부재상태에서도 반응이 진행됨을 알 수 있으며, 이러한 반응의 특성은 BBR (bromonated butyl rubber)과 같이 브롬을 함유하는 고무의 가교에서도 나타나는 특징으로 EPDM에 대한 이러한 반응현상은 성분분석과 병행하여 좀 더 자세한 연구가 필요하다고 생각한다. Fig. 2의 발열곡선에서 알 수 있듯이 가교제의 함량이 5 phr일 때 발열량이 적게 나타남을 알 수 있다. 이는 가교반응에 필요한 가교제의 함량이 부족함을 의미하며, 가교제의 함량이 10 phr 이상에서는 전체 발열량이 소량 증가함을 알 수 있다. 이는 어느 정도 필요량의 가교제가 사용되었음을 의미한다. 가교제 함량변화에 따른 가교 EPDM의 팽윤도를 cyclohexane을 이용하여 측정하였다. Fig. 3에서 가교 EPDM의 팽윤성은 초기에 급격히 증가하는 경향을 보이며, 약 48시간 정도 후면 평형상태에 도달함을 알 수 있다. 가교제 15 phr 이상에서는 팽윤

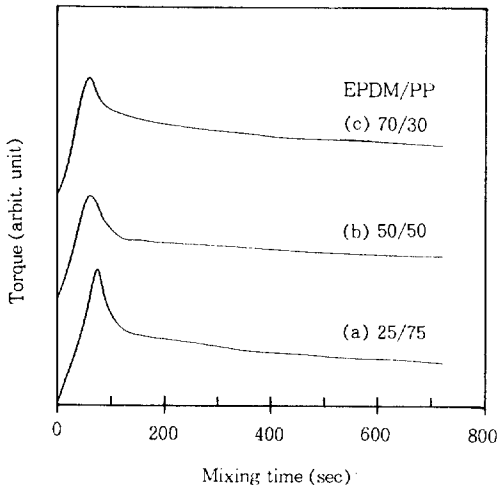


**Figure 3.** Effect of curing agent on swell ratio in cyclohexane.

도가 10 phr에 비하여 높음을 알 수 있는데, 이는 여분의 가교제에 의한 자체 반응물에 의해 내부 결점이 형성되기 때문으로 생각된다. 즉, 가교제함량 10 phr 이상에서 더 이상의 가교밀도 증가가 일어나지 않는 것으로 생각된다.

**EPDM/PP 단순블렌드.** EPDM/PP (=MB1/PP1) 단순블렌드의 경우, Brabender extruder를 이용하여 일정한 실험조건 하에서 시간에 따른 torque 거동을 Fig. 4에 나타내었다. 단순블렌드에서는 각각의 조성에 따른 torque 거동에 있어 PP에 비하여 점도가 높은 EPDM 함량이 증가할수록 초기 torque가 소량감소하는 특징이 있으며, 시간경과에 따라서 서서히 감소하는 경향을 보인다.

시간에 따른 물폴로지 특성을 관찰하기 위하여 시료를 넣은 후 일정한 시간 간격으로 시료를 제조하여 물폴로지를 관찰하였다. Fig. 5에 EPDM/PP (=MB1/PP1) 50/50 블렌드에 있어서 물폴로지의 발전과정을 나타내었다. 사진에서 EPDM은 etching되어 PP상 만을 보여주고 있다. EPDM과 PP가 서로간에 연속상을 형성함을 알 수 있으며, 약 5분 이내에 물폴로지가 고정됨을 알 수 있다. 그러므로, Fig. 4와 같이 torque값의 지속적인 감소현상은 혼합에 의하여 시료가 분산되는 효과보다 시료의 열분해 또는 산화에 의한 분자량 감소에 기인하는 것으로 생각한다.



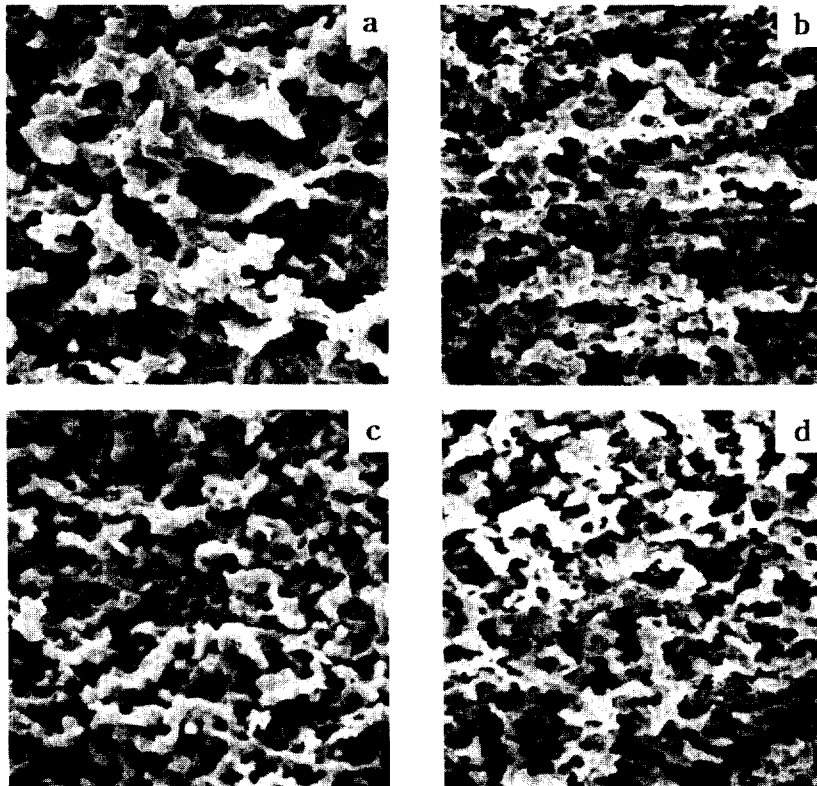
**Figure 4.** Typical torque trace of EPDM/PP linear blends. (a) unshifted, (b) shifted vertically 20 Nm, and (c) shifted vertically 40 Nm.

즉, 단순블렌드의 경우 오랜 혼합작용은 기계적인 마찰열 등으로 인한 온도상승에 의하여 EPDM 또는 PP의 취화를 쉽게 유발할 수 있으므로 되도록이면 짧은 시간을 취하는 것이 필요함을 알 수 있다.

고분자 블렌드에 있어서 연속상을 형성하려는 경향은 블렌드 조성물질의 농도와 점도에 의존한다. 농도가 높을수록 그리고 점도가 낮을수록 연속상을 형성하려고 한다. Sperling에 의해 제안된 두 성분의 점도비와 부피비에 의한 블렌드 물질의 phase diagram은 다음식에 의하여 구성할 수 있다.<sup>13</sup>

$$\frac{\eta_{EPDM}}{\eta_{PP}} \cdot \frac{\phi_{PP}}{\phi_{EPDM}} \begin{cases} \cong 1, \text{co-continuous} \\ \geq 1, \text{PP continuous} \\ \leq 1, \text{EPDM continuous} \end{cases} \quad (4)$$

또한 Miles와 Zurek는 주어진 전단속도에서의 점



**Figure 5.** Morphology development for EPDM/PP(=MB1/PP1) linear blends 50/50 with mixing time. (a) 1.3 min, (b) 3.3 min, (c) 4.3 min, and (d) 5.3 min.

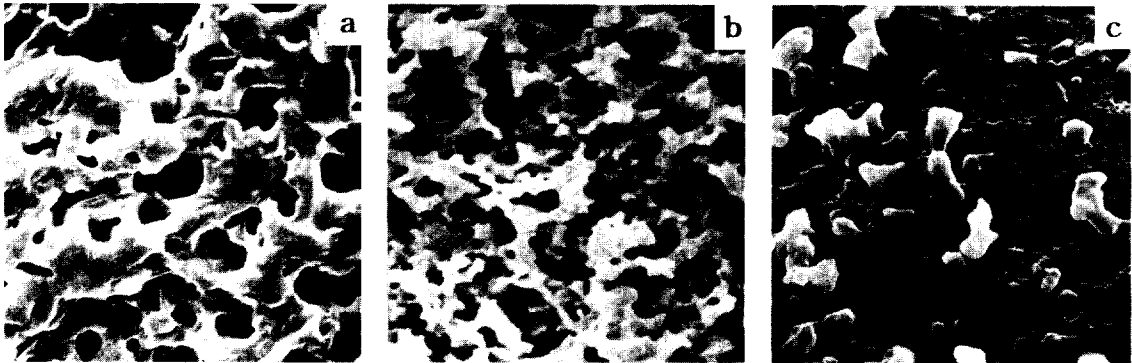


Figure 6. Morphology of EPDM/PP(MB1/PP1) linear blends at different compositions. (a) 25/75, (b) 50/50, and (c) 70/30.

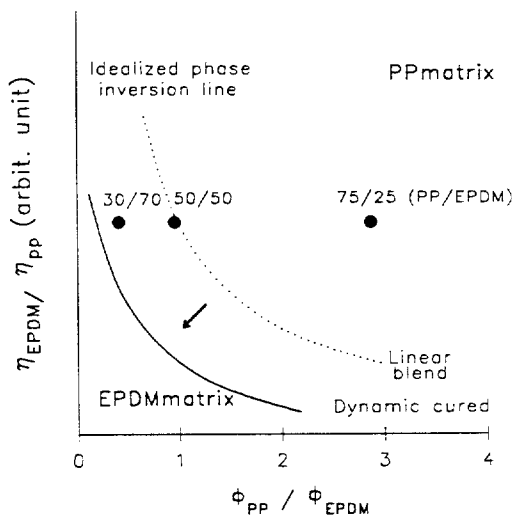


Figure 7. Idealized phase continuity change diagram for EPDM/PP blends.

도  $\eta(\gamma)$ 를 기준으로 위의 Sperling 모델에 적용하여 상호침투하는 고분자 블렌드 (intrepenetrating polymer blend, IPB)의 조성 예측에 이용하여, 예측에 적합한 이론식임을 보고한 바 있다.<sup>14</sup>

각각의 부피분율비에 대하여 도기한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 이를 Fig. 6의 몰폴로지와 비교하였을 때 잘 일치하고 있음을 알 수 있다. 또한 단순블렌드에서 EPDM은 동적가교에 의하여 가교반응에 의한 점도의 상승을 가져오며 이로 인해 이론적인 상전환선을 수직이동시키게 되므로 70/30의 경우 동적가교시켰을 때 PP가 연속상을 형성하게 될 것으로

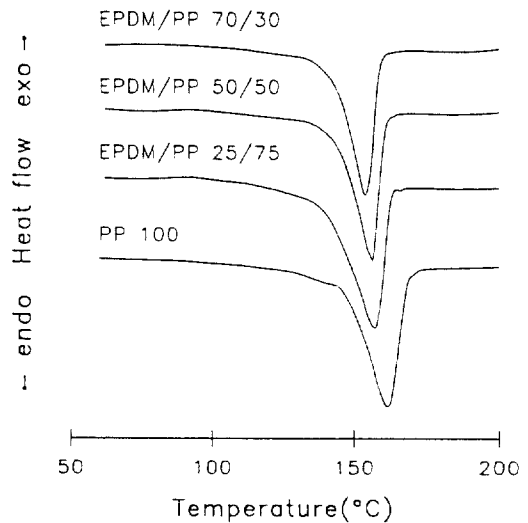
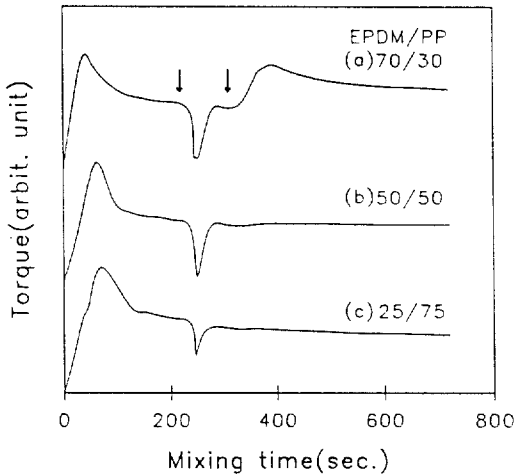


Figure 8. DSC thermogram of EPDM/PP(MB1/PP1) linear blends.

예상된다. PP1과 MB1의 조성에 따른 단순블렌드 물질의 열적거동을 비교하여 Fig. 8에 나타내었다. 순수한 PP의 용융온도는 약 161.5 °C 정도이며, 소량의 EPDM 첨가에 의하여 PP의 결정용융온도가 급속히 하강하였으며, 더 이상의 첨가에 의하여는 소량의 감소를 보여주었다. 이는 EPDM과 oil이 PP의 결정형성능력을 저하시키는 원인이 되기 때문이다. 결정화도 역시 고무성분의 첨가에 의하여 감소함을 보여주며, 이 또한 용융열의 감소가 불완전한 결정화에 의한 것이다. Martuscelli에 의하면 PP에 대한 EPR, EPDM, PiB의 결정화거동 연구에 의한 결과

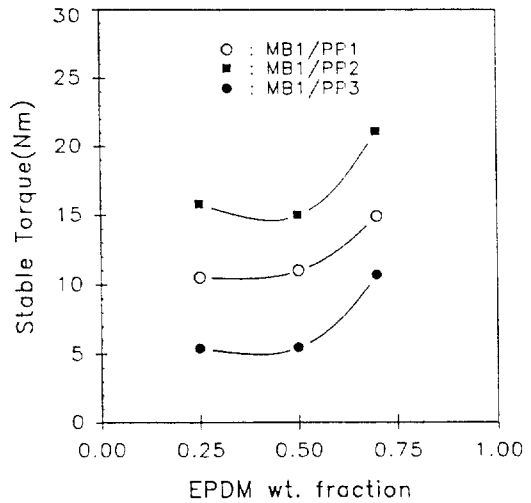


**Figure 9.** Typical torque behavior of EPDM/PP dynamic cured blends. Arrows are adding time of curetives.

용융상태에서 고무성분의 존재는 초기 핵수의 급속한 증가와 이에 따른 구정반경의 감소를 가져온다는 결과와 일치한다.<sup>16</sup>

**EPDM/PP 동적가교 블렌드.** Fig. 9는 동적가교법에 의하여 블렌드물을 제조할 때 조성에 따른 torque 거동을 나타낸 그림이다. 단순블렌드의 결과를 참조하여 가교제는 약 4분 후에 활성제는 가교제 첨가 후 torque 값이 회복되고 약 30초 정도 후(약 5분 정도)에 첨가하였다. EPDM/PP(=MB1/PP1) 70/30 동적가교 블렌드의 경우를 살펴보면 단순블렌드에 비하여 가교제와 가교촉진제의 첨가에 따라 혼합거동의 특이함을 관찰할 수 있는데 이는 연속상으로 존재하는 EPDM의 가교반응에 기인한다. 이는 EPDM의 반응이 진행됨에 따라 EPDM 상의 점도가 증가되고 전단력에 의하여 입자로 파괴되는 과정과 PP와의 상전환(phase inversion) 과정이 동시에 진행되기 때문이다. 반면에 50/50과 25/75에서는 torque의 상승하강 현상이 일어나지 않는데, 이것은 이미 단순블렌드 상태에서 EPDM이 입자형태의 domain 또는 연속상을 형성하고 있고 분산상 내부에서 일어나는 반응에 의한 점도의 상승이 상대적으로 낮은 점도를 갖는 PP에 의하여 상쇄되기 때문이다.

MB1/PP1 블렌드의 조성별로 일정시간에 관찰한 물폴로지를 비교하면 EPDM의 함량이 30 wt.%에서

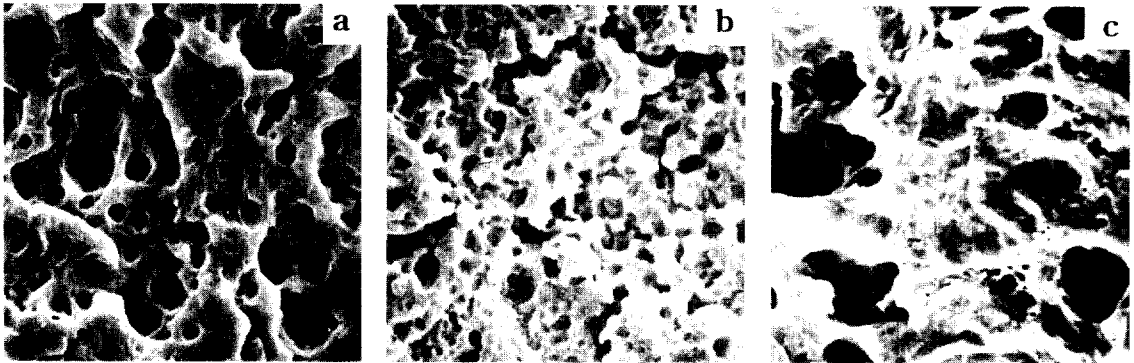


**Figure 10.** Stable torque vs. EPDM content for EPDM/PP dynamic cured blends.

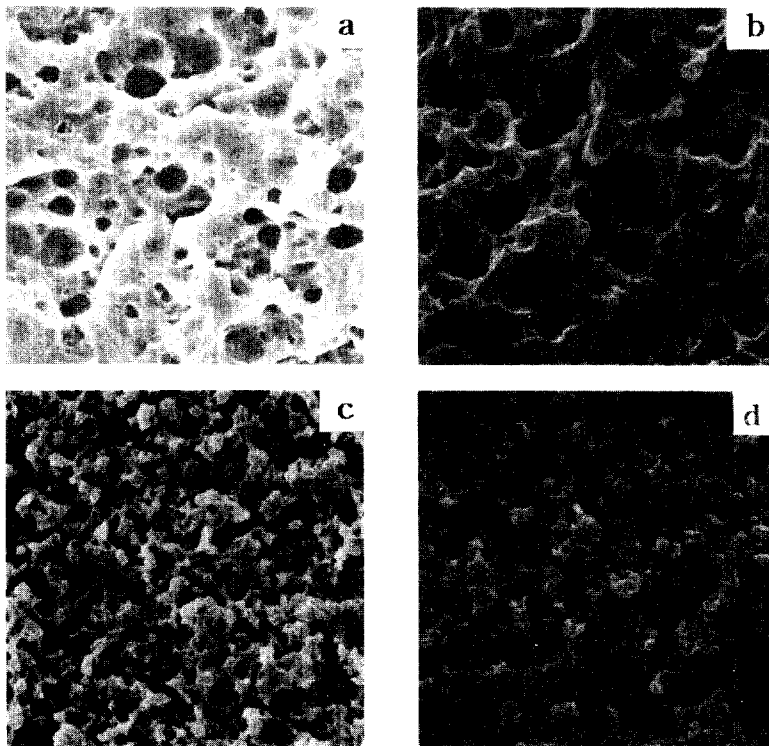
70 wt.%로 증가됨에 따라 입자크기가 1.5-5  $\mu\text{m}$ 에서 0.5-1.5  $\mu\text{m}$ 으로 감소함을 알 수 있는데, 이는 Fig. 9의 torque diagram에서 보여주듯이 EPDM의 break-up이 주로 연속상을 통해 전달되는 전단응력(shear stress or torque)에 의해 조절되는 것으로 판단된다. 따라서 동일조성의 경우에도 작고 균일한 물폴로지 형성을 위해서는 높은 전단응력을 적용하는 것이 바람직할 것으로 예측된다. Fig. 10은 MB1에 대한 PP의 점도변화에 따른 동적가교물의 stable torque에 대하여 그린 것이다. 점도가 높은 PP2의 경우 높게, 점도가 낮은 PP3는 PP2 블렌드에 비하여 낮게 측정되었다. Capillary rheometer로 300  $\text{sec}^{-1}$ 에서 측정된 MB1에 대한 PP1, PP2, PP3의 점도비는 각각 1.94, 0.97, 6.45 정도이며, Fig. 11은 EPDM/PP 25/75 블렌드에서 점도비에 따른 블렌드 물질의 물폴로지를 보인 것이다. 점도가 낮은(점도비가 큰) PP3의 경우 분산상의 크기가 10  $\mu\text{m}$  이상의 불규칙한 형태를 유지하며, 점도가 높은 PP1의 경우 3  $\mu\text{m}$  이하의 비교적 균일한 형태를 얻을 수 있었다. 또한, EPDM 함량이 증가할수록 작고 균일한 물폴로지를 형성하며, 단 PP3의 경우에는 어느 정도 이상의 불규칙성을 보임을 확인하였다.

MB1/PP1 25/75의 경우 물폴로지 개선을 위하여 oil을 추가한 MB2를 이용하여 블렌드를 제조하여 살





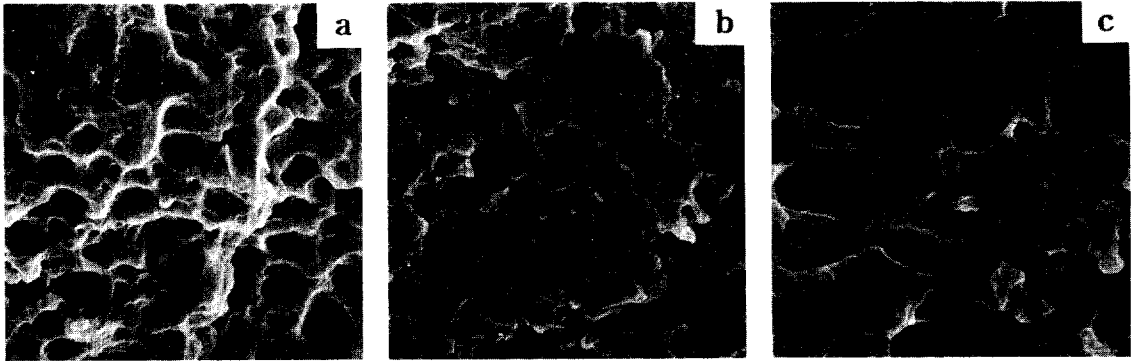
**Figure 11.** Effect of viscosity ratio on morphology of EPDM/PP 25/75 dynamic cured blends. (a) MB1/PP1, (b) MB1/PP2, and (c) MB1/PP3.



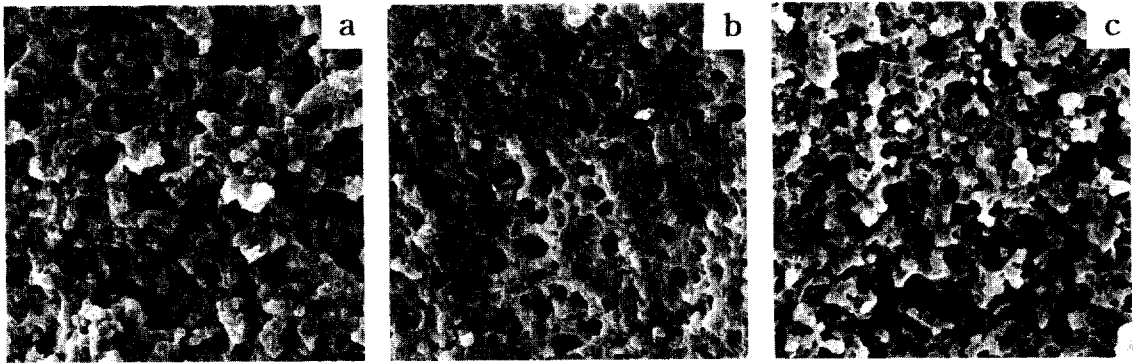
**Figure 12.** Effect of viscosity ratio on morphology in dynamic cured blends. (a) MB1/PP1 25/75, (b) MB2/PP1 25/75, (c) MB1/PP1 50/50, and (d) MB2/PP1 50/50.

펴보았다(Fig. 12). 단순블렌드에서와 마찬가지로 두 물질의 점도비가 1에서 벗어나는 정도가 비슷하여 morphology의 큰 차이는 보이지 않으며, 단순블렌드와 마찬가지로 어느 정도 균일한 분산상을 얻을 수 있었다. 50/50 조성에서는 큰 차이를 발견할 수 없었다.

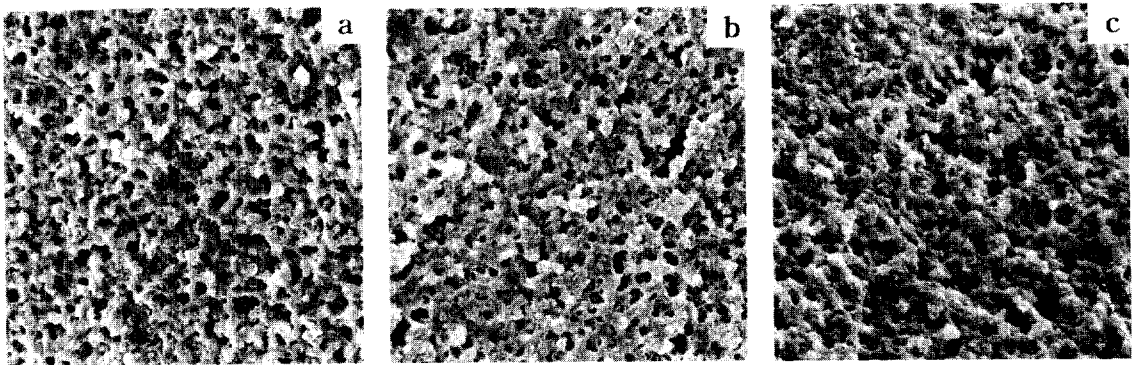
이러한 동적가교에 있어서 조성과 혼합시간에 따른 MB1/PP1의 morphology를 Fig. 13~15에 나타내었다. EPDM/PP (25/75)의 경우 (Fig. 13), 가교반응에 따른 혼합시간이 증가하여도 morphology의 발전이 없음을 볼 수 있는데 이는 연속상으로 존재하는 PP의 부



**Figure 13.** Morphology development in dynamic cured EPDM/PP (=MB1/PP1) 25/75. 1055/ZnO 10/3: (a) 6 min, (b) 9 min, and (c) 12 min.



**Figure 14.** Morphology development in dynamic cured EPDM/PP (=MB1/PP1) 50/50. 1055/ZnO 10/3: (a) 6 min, (b) 9 min, and (c) 12 min.



**Figure 15.** Morphology development in dynamic cured EPDM/PP (=MB1/PP1) 70/30. 1055/ZnO 10/3: (a) 6 min, (b) 9 min, and (c) 12 min.

피분율이 높고 점도가 낮아 충분한 전단력을 가교반응 중인 EPDM에 전달하지 못하기 때문이다.

EPDM/PP 50/50의 경우 (Fig. 14)에는 torque 값으로 예측한 결과와 달리 EPDM이 break-up되는

현상을 관찰할 수 있는데, 이는 두 상이 co-continuous한 구조상의 특징에 의해 EPDM이 어느 정도의 전단력을 받을 수 있기 때문이다. EPDM/PP 70/30 조성 (Fig. 15)에서는 가교제 및 가교조제의 첨가에 따라 torque가 상승하는 도중에 연속적인 혼합에 의하여 EPDM 상이 이미 입자로 파괴되며 분산되어 PP가 연속상으로 전환되었음을 의미하며, 상전환 중간과정을 관찰할 수 없었다.

## 결 론

본 연구에서는 자동차용 소재로 널리 사용되는 EPDM/PP 열가소성 탄성체의 조성에 따른 단순블렌드 및 동적가교 블렌드를 제조하고, EPDM의 가교특성 및 블렌드 물질의 물폴로지 등을 관찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 일정 조성에서 가교활성제 (ZnO)의 함량변화에 따른 EPDM의 가교반응 특성 및 물폴로지를 관찰한 결과, 가교반응에 있어 가교활성제의 첨가는 페놀수지 가교제에 의한 EPDM의 반응에 있어서 부반응을 줄이고 반응온도를 낮추는 효과와 반응시간을 단축시키는 효과를 가져옴을 알 수 있었다.

2. 일정 조성에서 가교제의 함량변화에 따른 EPDM의 가교반응 특성 및 물폴로지를 관찰한 결과, 가교제의 첨가에 의하여 전반적으로 활성제의 첨가효과와 비슷한 결과를 얻을 수 있었다. 즉, 반응온도의 저하와 시간단축 및 블렌드 물질의 가교도 증가와 작고 균일한 물폴로지를 얻을 수 있었다.

위와 같은 결과로부터 EPDM의 완전 가교에 필요한 최소한의 가교제와 활성제는 각각 10 phr과 3 phr임을 알 수 있었다.

3. EPDM/PP 단순블렌드의 경우 혼합초기에 전체적인 물폴로지의 고정이 있으며, MB1/PP1 50/50에서 두 상이 연속상을 형성하는 co-continuous 구조를 형성함을 알 수 있었다. 블렌드 물질의 점도는 두 성분의 점도보다 항상 낮게 나오며 이는 두 고분자의 비상용성과 첨가한 가공 oil의 영향이다.

4. EPDM/PP 동적가교 블렌드의 경우 MB1/PP1 70/30 조성에서 EPDM의 가교와 전단력에 의해서 PP가 연속상으로 전환되는 상전환 (phase inversion) 현상이 일어남을 알 수 있었다. 이는 낮은

경도의 열가소성 탄성체를 제조할 수 있음을 의미한다. 동적가교 블렌드 물질의 물폴로지를 관찰한 결과 단순블렌드 상태에서 EPDM이 분산상을 유지한 경우, 동적가교 후에 물폴로지의 발전을 관찰할 수 없었으며, 이는 연속상으로 존재하는 PP의 점도가 낮아 충분한 전단력을 EPDM에 전달하지 못하기 때문이다. 반면에 EPDM이 연속상인 상태에서 동적가교 시키면 보다 균일하고 작은 물폴로지를 형성함을 알 수 있었다.

5. 동적가교 시간에 따른 블렌드 물질의 물폴로지를 관찰한 결과 단순블렌드에서 co-continuous 구조를 갖는 50/50의 경우 물폴로지의 발전하는 과정을 관찰할 수 있었으며, 70/30 조성에서는 빠른 반응속도와 높은 전단속도에 의하여 상전환되는 중간과정을 관찰할 수 없었다.

## 참 고 문 헌

1. E. N. Kresge, in "Polymer Blends", chap. 20, vol. II, D. R. Paul and S. Newman, Eds., Academic Press, New York, 1978.
2. A. Y. Coran, B. Das, and R. P. Patel, U. S. Patent 4,130,535 (1978).
3. A. Y. Coran and R. P. Patel, *Rubber Chem. Technol.*, **56**, 210 (1983).
4. A. Y. Coran and R. P. Patel, *Rubber Chem. Technol.*, **53**, 781 (1980).
5. A. Y. Coran and R. P. Patel, *Rubber Chem. Technol.*, **54**, 892 (1981).
6. A. Y. Coran and R. P. Patel, *Rubber Chem. Technol.*, **55**, 116 (1982).
7. J. Karger-Kocsis and V. N. Kuleznev, *Polymer*, **25**, 279 (1984).
8. E. N. Kresge, *J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp.*, **39**, 37 (1984).
9. B. M. Walker and C. P. Rader, Eds., "Handbook of Thermoplastic Elastomers", 2nd Ed., Van Nostrand-Reinhold, 1988.
10. S. K. De and A. K. Bhowmick, Eds., "Thermoplastic Elastomer from Rubber Plastics Blends", Ellis Horwood, New York, 1990.
11. L. C. Sawyer and D. T. Grubb, "Polymer Microscopy", Chapman and Hall, New York, 1987.

12. P. J. Flory and J. Rehner, *J. Chem. Phys.*, **11**, 521 (1943).
13. G. M. Jordhano, J. A. Manson, and L. H. Sperling, *Polym. Eng. Sci.*, **26**, 517 (1986).
14. I. S. Miles and A. Zurek, *Polym. Eng. Sci.*, **28**, 796 (1988).
15. D. Romanini, E. Garagnanai, and E. Marchetti, "New Polymeric Materials", VHE Science, 1987.
16. E. Martuscelli, in "Thermoplastic Elastomer from Rubber Plastics Blends", chap. 2, S. K. De and A. K. Bhowmick, Eds., Ellis Horwood, New York, 1990.
17. K. Min, J. L. White, and J. F. Fellers, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 2117 (1984).
18. S. Wu, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 335 (1987).