

전자선 조사를 통한 EPDM/Polyamide12 탄성체의 제조에 관한 연구

정효신 · 박정일 · 강필현* · 최명찬** · 장영욱** · 홍성철†

세종대학교 나노신소재공학과 및 고분자 연구소,
*한국원자력연구원 첨단방사선연구소, **한양대학교 화학공학과
(2013년 2월 23일 접수, 2013년 4월 29일 수정, 2013년 5월 26일 채택)

Preparation of EPDM/Polyamide12 Elastomers through Electron Beam Irradiation

Hyo Shin Jung, Jung Il Park, Phil-Hyun Kang*, Myung Chan Choi**,
Young-Wook Chang**, and Sung Chul Hong†

Faculty of Nanotechnology and Advanced Materials Engineering, Sejong Polymer Research Center,
Sejong University, Seoul 143-747, Korea

*Radiation Research Division for Industry and Environment, Korea Atomic Energy Research Institute,
Jeongeup-si, Jeollabuk-do 580-185, Korea

**Department of Chemical Engineering, Hanyang University, Ansan 425-791, Korea

(Received February 23, 2013; Revised April 29, 2013; Accepted May 26, 2013)

초록: 다양한 조성의 ethylene propylene diene rubber(EPDM)/polyamide12(PA12) 용융 혼합물에 전자선 조사를 함으로써 열가소성 탄성체(thermoplastic elastomer, TPE)의 특성을 보이는 소재를 제조하였다. EPDM과 PA12 상 사이의 상용화제로 말레산화 EPDM(mEPDM)을 첨가함으로써 EPDM/PA12 용융 혼합물의 기계적 물성을 향상시켰다. 또한 EPDM/PA12 용융 혼합물에 0~100 kGy의 전자선을 조사함으로써 EPDM 사슬간의 선택적인 가교 반응을 유도함과 동시에 PA12 상으로부터 용융 유동성을 확보할 수 있었다. 결과적으로 EPDM/PA12 용융 혼합물에 mEPDM을 첨가한 후 전자선을 25 kGy 조사함에 의하여 열가소성 용융 거동을 보이면서도 물질 및 탄성체 성질이 우수한 EPDM/PA12 용융 혼합물을 제조할 수 있었다.

Abstract: Polyamide12 (PA12) is blended with ethylene propylene diene rubber (EPDM) at various compositions in the presence of maleated EPDM (mEPDM) to afford blend materials having the characteristics of thermoplastic elastomer (TPE). The EPDM/PA12 melt-blends are further irradiated with electron-beam (e-beam) at 0~100 kGy dosage, yielding selective crosslinking between EPDM chains while retaining melt-processibility originated from PA12 phase. mEPDM acts as a compatibilizer and affords additional improvements in mechanical properties of the EPDM/PA12 blend. With 25 kGy of e-beam irradiation and mEPDM, the EPDM/PA12 blends successfully exhibit TPE behaviors with reasonable elastomeric and mechanical properties.

Keywords: thermoplastic elastomer, electron beam, polyamide12, ethylene propylene diene rubber, selective crosslinking.

서 론

열가소성 탄성체(thermoplastic elastomer, TPE)는 용융에 의한 재성형을 지니면서도 가교된 고무의 기계적 성질 및 탄성력을 결합시킨 물질로 가장 빠르게 성장하고 있는 고분자 재료 중 하나이다.¹ TPE는 자동차, 건물, 건설, 전선, 케이블 등, 실생활 뿐 아니라 산업용 소재로서도 많은 분야에서 다양하게 응용되고 있다.²

TPE는 크게 여섯 가지 종류로 나누어 볼 수 있으며 그 예로 폴리스티렌계 블록공중합체, 폴리올레핀계 혼합물, 열가소성 가황체(thermoplastic vulcanizate, TPV), 열가소성 폴리우레탄, 열가소성 폴리에스터 공중합체, 열가소성 폴리아미드계 등을 들 수 있다. 이 중에서 TPV는 동적 가황법(dynamic vulcanization)에 의하여 대표적으로 제조될 수 있으며³ 이 기술은 Fischer와 Coran에 의해 더욱 효과적으로 발전되었다.^{4,5} 이러한 노력에 의하여 1980년대 중반 이후 TPV가 많이 상업화되었으며 최근까지도 기계적 물성을 향상시킨 TPV가 계속 연구되고 있다.^{6,7}

그러나 기존의 동적 가황법은 과산화물과 같은 가교제를

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: sunghong@sejong.ac.kr

사용함에 따라 변색과 좋지 않은 냄새를 유발한다는 것이 문제점으로 지적되어 왔으며 이러한 배경을 바탕으로 전자선을 이용한 TPV 제조기술 등이 그 대안으로 제시되어 왔다.⁸⁻¹⁰ 전자선 조사는 고분자 소재의 성질을 변화시킬 수 있는 새로운 기술로써 과산화물과 같은 가교제, 촉매 또는 용매 등의 잔류물이 없는 비용매성 반응계이며 정밀한 반응 재현성을 가지는 장점이 있다.^{11,12} 조사된 전자선은 유기 고분자 사슬 내에 자유라디칼을 생성하고 전자선 조사 정도 및 고분자의 성질에 따라 고분자 사슬의 가교 또는 분해와 같은 반응을 유발하게 된다.¹³ 특히, 전자선 조사는 소재에 균일한 가교 반응을 일으키면서도 가교 정도를 정밀하게 조절할 수 있는 수단으로써 각광을 받고 있으며 전자선 조사를 통해 가교를 일으키는 고분자로는 에틸렌-프로필렌 고무,¹⁴ 에틸렌-프로필렌-디엔(ethylene propylene diene rubber, EPDM),¹⁵ 폴리에틸렌^{16,17} 등을 대표적으로 예시할 수 있다. 전자선 조사에 의하여 분해 반응을 일으키는 고분자로는 폴리프로필렌, 폴리염화비닐¹⁸ 등을 들 수 있다. 위와 같이 전자선 조사량에 따라 다른

감응을 나타내는 고분자를 혼합한 후 전자선을 조사하여 열가소성 탄성체를 만들려는 노력들이 있어 왔다. 한 예로 에틸렌비닐아세테이트 공중합체와 폴리프로필렌, 저밀도 폴리에틸렌, 고밀도 폴리에틸렌을 혼합한 후 20 kGy로 전자선 조사하여 열가소성 탄성체를 제조한 것을 들 수 있다.¹¹

본 연구에서는 EPDM과 말레산화 EPDM(maleated EPDM, mEPDM), 폴리아미드12(PA12)의 삼원 용융 혼합물(EPDM/mEPDM/PA12)을 제조하고 이에 적정량의 전자선을 조사함으로써 고무 탄성 및 물성이 우수하면서도 열에 의한 재성형성이 있는 TPV형 TPE를 제조하고자 하였다. 경질상이 폴리프로필렌인 기존의 일반적인 TPV와는 달리 본 연구에서는 우수한 기계적 물성과 내화학성 및 높은 내열성을 가진 결정성 고분자인 PA12를 선정함으로써 안정하면서도 고내열성을 가지는 TPE를 제조하고자 하였다. 경질상으로 PA12를 선택한 또 다른 이유로는 폴리아미드가 높은 전자선 조사량에서는 주로 가교 반응이 일어나지만 100 kGy 이하의 낮은 전자선 조사량에서는 고분자의 불균등화 반응에 의해서 부분적

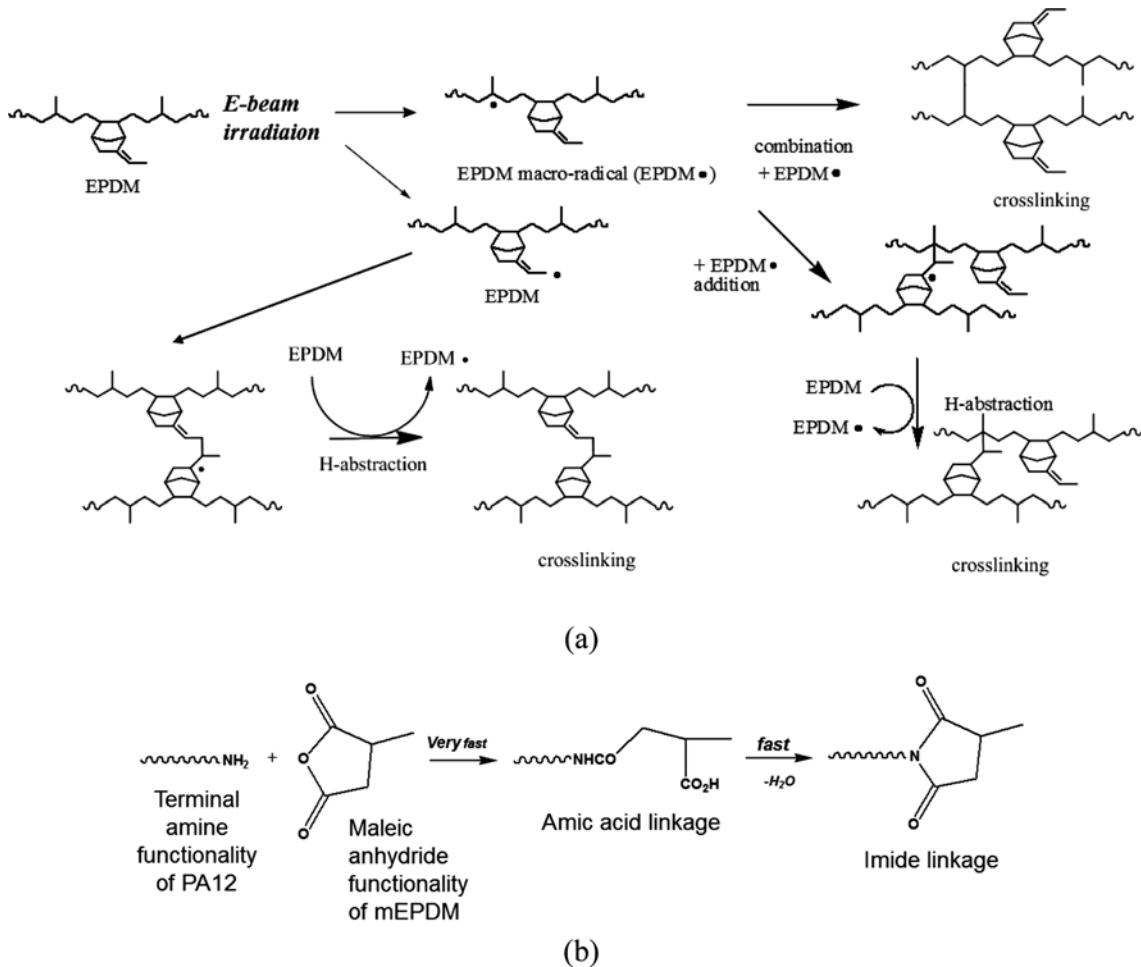


Figure 1. Schematic illustration of the crosslinking mechanism of EPDM induced by electron beam irradiation (a); reactive compatibilization between terminal amine functional group of PA12 and maleic anhydride of mEPDM (b).

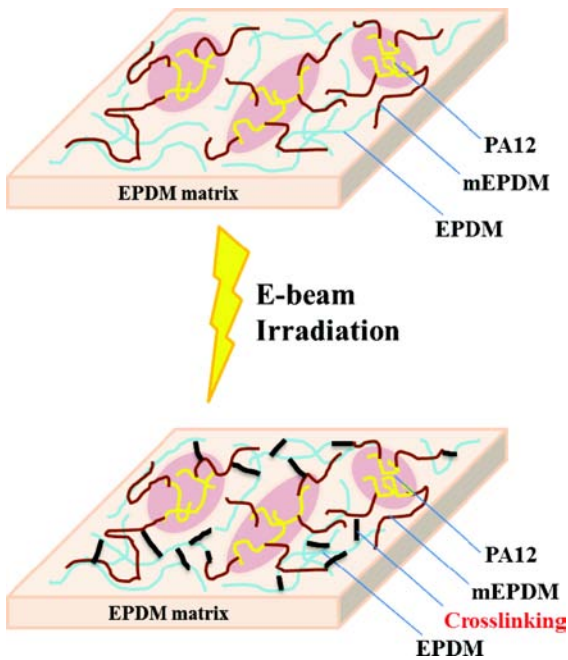


Figure 2. Schematic illustration of EPDM/mEPDM/PA12 blends irradiated with electron beam.

사슬 절단 반응만이 진행되는 것으로 보고되고 있기 때문이다.¹⁹⁻²³ 유연한 고무상으로는 내화학성과 열안정성을 가지고 있는 EPDM을 선정하였으며²⁴⁻²⁶ Figure 1(a)에 나타난 바와 같이 EPDM은 전자선 조사량이 증가함에 따라 가교 반응도가 증가하는 대표적인 소재로 연구된 바 있다.²⁷ 따라서 100 kGy 이하의 낮은 전자선 조사량을 적절히 조절함에 따라 용융 혼합물 내의 EPDM 고무상에만 선택적 가교를 일으킬 수 있을 것으로 기대되었으며 이를 통하여 고무탄성체로서의 성질을 얻을 수 있을 것으로 기대되었다. 동시에 결정성 고분자인 PA12의 용융점 이상에서의 용융 거동에 의해 유발되는 소재의 유동성으로 혼합물의 열가소성 성질도 동시에 얻을 수 있을 것으로 기대되었다. 극성인 PA12와 비극성인 EPDM은 낮은 상용성으로 인하여 효율적인 용융 혼합이 이루어지기 어려우므로 Figure 1(b)에 보인 바와 같이 PA12의 amine기와 말레산기의 이미드화 반응을 통한 반응 상용화제로 mEPDM을 사용하여²⁸ 용융 혼합물의 물성 향상을 도모하였다.^{29,30} 본 연구에서 제안하고자 하는 TPE 소재의 개념 및 구성도를 Figure 2에 나타내었다.

실 험

재료. EPDM은 금호폴리켐의 570F grade($M_n \sim 190000$ g/mol)을 사용하였으며 PA12로는 Arkema사의 Rilsan(AECNO TL grade, $M_n \sim 25000$ g/mol)을 사용하였다. EPDM과 PA12의 반응 상용화제로서는 maleic anhydride 함량이 약 1.0 wt%인

Table 1. Composition of EPDM/PA12 Blends in the Presence of 10 wt% of Maleated EPDM^a

Samples	EPDM (g)	PA12 (g)
EPAF55	22.5	22.5
EPAF64	27	18
EPAF73	31.5	13.5
EPAF82	36	9

^aMaleated EPDM (mEPDM, Royaltuf498, Chemtura, Mah = ~1.0 wt%).

Chemtura사의 maleated EPDM(mEPDM, Royaltuf498, $M_n \sim 110000$ g/mol)을 사용하였다. 모든 재료들은 별도의 정제과 정없이 사용하였다.

용융 혼합. EPDM/mEPDM/PA12의 제조를 위한 용융 혼합 처방을 Table 1에 나타내었다. 모든 샘플의 혼합 과정에서 mEPDM의 양은 EPDM/PA12의 양에 대비하여 10 wt%로 고정하였으며 HAAKE internal mixer(600QC)를 사용하여 190 °C에서 50 rpm의 속도로 10분간 용융 혼합하였다. Internal mixer 내의 고분자의 총량은 49.5 g이 되도록 고정하여 internal mixer의 fill factor 변화에 의한 shear 및 교반 정도의 차이를 배제하였다. 용융 혼합물의 조성은 탄성체로서의 특성을 확보하기 위하여 EPDM을 과량으로 사용하고 EPDM/PA12의 무게 비율을 5/5~8/2까지 변화시켜 그의 영향을 살펴 보았다. 정해진 양의 PA12를 internal mixer에 투입하고 2분간 용융 혼합한 후 mEPDM을 투입하고 추가로 2분간 용융 혼합하였으며 마지막으로 EPDM을 투입하고 6분간 추가로 혼합하여 총 용융 혼합 시간을 10분이 되도록 고정하였다.

전자선 조사 및 물성측정용 시트 제조. 준비된 용융 혼합물을 hot press(QM900M, Qmesys)를 이용하여 180 °C, 15 MPa에서 10분간의 압착함으로써 150×150×1 mm의 시트를 제조하였다. 이를 이용해 ASTM D412의 규격에 맞추어 아령 모양의 시편을 제작하였다.

전자선 조사. 전자선 가속기(UELV-10-10S, EB-tech)를 사용하여 10 MeV, 1 mA으로 25 kGy/scan이 유지되도록 한 후 제작된 분석용 시트에 질소 분위기에서 전자선 조사를 시행하였다. 이 때 총 조사선량은 각각 25, 50, 75, 100 kGy이 되도록 전자선 조사 횟수를 조절하였으며 지속적인 조사로 인하여 발생하는 샘플의 열화를 피하기 위해 트레이러 위에 25, 50, 100 kGy로 조사되는 순으로 샘플을 올린 후 순차적으로 25 kGy씩 조사를 시행하였다. 각 조사량에 대하여 4개의 조성으로 제작된 총 12개의 시트를 조사량에 따라 각각 4개씩 나누어 순차적으로 조사하였다.

특성 평가. 인장 시험은 만능시험기(UTM, United Co, Model STM-10E)를 사용하여 ASTM D412의 방법으로 상온에서 cross head speed 10 mm/min로 측정하였다. 총 네 번의 측정을 통해 평균을 구하여 인장 강도(tensile strength)와 파괴점 신장률(elongation at break), 영 탄성률(Young's modulus)

을 결정하였다. 장력 영구변형(tension set)은 시편에 외력을 가하여 초기 시편 길이의 100%까지 인장 변형시키고 10분간 고정된 후 외력을 제거하고 길이의 변화가 없을 때까지 기다려 시편의 최종길이를 측정하고 식 $E(\%)=100[L-L(0)]/L(0)$ 에 그 값을 대입하여 계산하였다(ASTM D412). 여기서, $L(0)$ 는 시편의 변형 전 길이이며 L 은 변형 후의 길이이다. 재성형성은 전자선을 조사 전후 소량의 EPDM/mEPDM/PA12 시료를 hot press를 이용해 180 °C, 5 MPa에서 1분간 압착하고 열에 의한 시료의 변형 여부로 관찰하였다. 액체 질소 하에서 파쇄된 표면의 형태는 field-emission scanning electron microscope(FE-SEM, Hitachi S-4700)로 관찰하였다. 전자선 조사에 따른 가교 반응 형성의 확인은 시트형태의 시료 일부분을 취하여 적외선분광 분석 장치(Nicolet 380, thermo electron)의 ATR(attenuated total reflection) 기술을 사용하여 분석하였다.

열적 특성 분석. 전자선 조사와 조성에 따른 혼합물의 용융거동은 DSC(DSC 1, METTLER TOLEDO)를 사용하여 질소분위기에서 10 °C/min의 승온/냉각 속도로 -80~210 °C 온도 범위에서 동일량의 시료를 사용하여 분석을 진행하였다.

결과 및 토론

Figure 3에는 전자선 조사에 따른 EPDM의 가교 반응 형성을 관찰하기 위한 EPDM82 샘플의 C=C/CH₂ 피크 면적 비를 나타내었다. EPDM 구조에서 가교 반응이 일어나는 C=C 신축 진동은 1630 cm⁻¹에서 나타나며 각 스펙트럼의 표준화를 위하여 722 cm⁻¹에서 관찰되는 CH₂ 신축 진동 피크의 면적 적분값을 C=C 신축 진동 피크의 면적 적분값으로 나누어 주었다. Figure 3에 보는 바와 같이 전자선 조사가 증가할수록 점차 C=C/CH₂ 신축 진동의 피크 면적 비가 작아지는 것을 관찰할 수 있었다. 이는 EPDM의 가교 반응이 C=C 위치에서 우선적으로 일어나며 전자선 조사가 증가할수록 가교

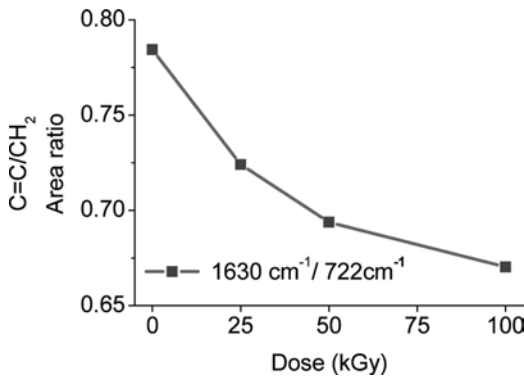


Figure 3. Area ratio between C=C (1630 cm⁻¹) and CH₂ (722 cm⁻¹) stretching peaks of EPAF82 with different electron beam irradiation dosage.

반응이 더 많이 유발되어 C=C 신축 진동 피크의 면적 비가 상대적으로 감소된 것으로 판단된다. 이로써 전자선 조사를 통한 EPDM의 가교 반응이 일어났음을 간접적으로 알 수 있었다.¹⁷

0~100 kGy 범위의 전자선을 조사한 다양한 조성비의 EPDM/mEPDM/PA12 용융 혼합물의 응력-변형 곡선을 Figure 4에 나타내었다. 또한 이로부터 얻어지는 인장 강도, 파괴점 신장률, 영 탄성률 등의 물성을 도표로 정리하여 Figure 5에 나타내었다. 전자선을 조사하지 않은 경우(0 kGy) 용융 혼합물 중 유연한 EPDM의 함량이 증가할수록 보다 낮은 인장 강도와 낮은 영 탄성률, 그리고 보다 높은 파괴점 신장률을 보임으로써 보다 유연한 고분자의 특성을 보임을 알 수 있었다. Figure 4(c)와 4(d) 그리고 Figure 5에 보인 바와 같이 EPDM과 PA12의 무게 조성이 7:3 및 8:2인 EPAF73과 EPAF82의 경우 전자선 조사량이 0에서 100 kGy로 증가할수록 인장 강도와 영 탄성률은 증가하고 파괴점 신장률은 감소하는 경향을 관찰할 수 있었다. 이는 전자선으로 인하여 EPDM 사슬간의 가교 반응이 효과적으로 일어났음을 의미하며 용융 혼합물 중 EPDM의 함량이 많은 경우 그 영향이 더욱 두드러짐에 의하여 용융 혼합물의 유연성이 감소하기 때문으로 판단된다. 즉, mEPDM이 반응 상용화제 역할을 함에 따라 mEPDM과 PA12간의 공유 결합이 형성되고 이렇게 PA12 사슬에 연결된 mEPDM 사슬과 EPDM이 전자선 조사로 인하여 상호 가교를 이루게 됨으로써 결과적으로 PA12가

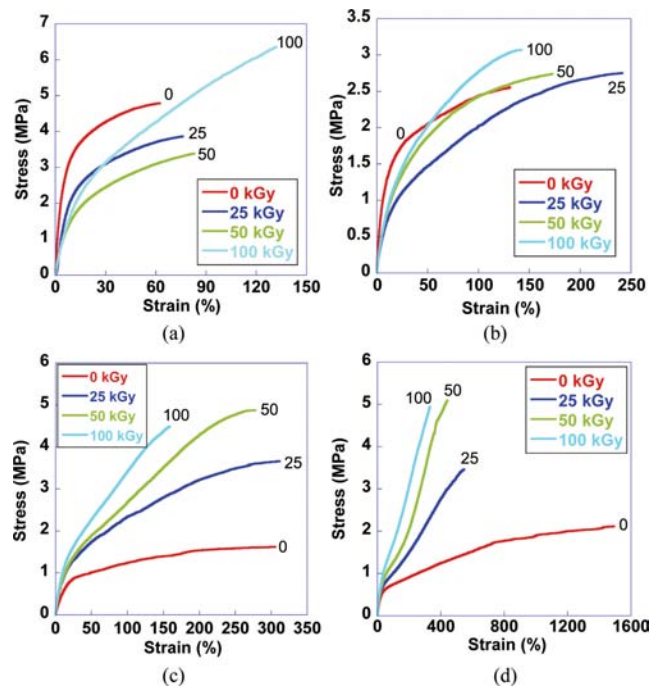


Figure 4. Stress-strain curve of EPDM/mEPDM/PA12 blends irradiated with electron beam: EPAF55 (a); EPAF64 (b); EPAF73 (c); EPAF82 (d).

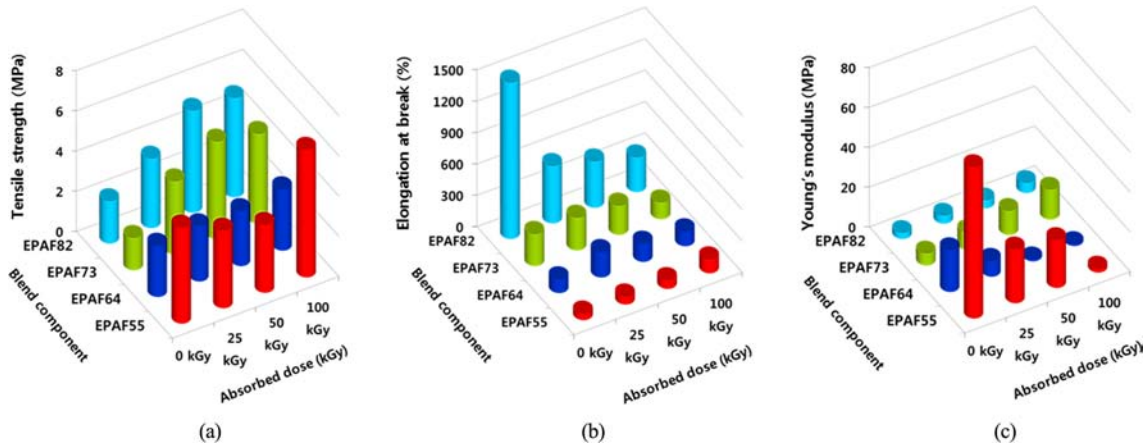


Figure 5. Tensile strength (a); elongation at break (b); Young's modulus (c) of EPDM/mEPDM/PA12 blends irradiated electron beam.

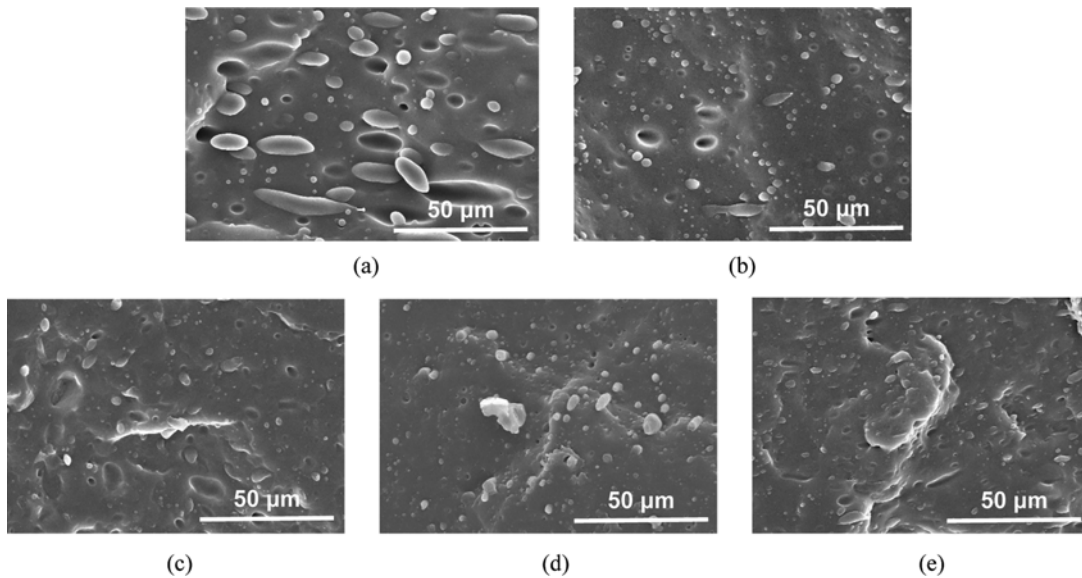


Figure 6. FE-SEM images of EPDM/PA12 (8/2, a), EPAF82 (b) and EPAF82 irradiated with electron beam; 25 kGy (c); 50 kGy (d); 100 kGy (e).

일부 EPDM의 가교 구조에 참여하게 되는 것으로 판단된다. mEPDM이 EPDM과 PA12간의 반응 상용화제 역할 수행하는 것은 액체 질소 하에서 파쇄된 표면의 관찰을 통하여 조사하여 볼 수 있었다. Figure 6(a)에 보인 바와 같이 상용화제가 첨가되지 않은 EPDM/PA12 용융 혼합물의 경우 mEPDM과 PA12간의 비상용성으로 인하여 10 μm에 이르는 분리된 PA12 상과 낮은 계면 접촉 형태를 관찰할 수 있었다. Figure 6(b)에 보인 바와 같이 반응 상용화제로 mEPDM이 첨가된 EPAF82의 경우 PA12 상이 5 μm 이하로 줄어들며 보다 균일한 혼합물을 형성하는 것을 관찰할 수 있었으며 특히 보다 밀착된 두 상간의 계면으로부터 mEPDM이 mEPDM과 PA12간에 상용화제로 효과적으로 작용하고 있음을 확인할 수 있었다. Figure 6의 (c), (d) 그리고 (e)에 보는 것과 같이 전

자선 조사에 의하여 유발되는 EPDM 상의 가교는 FE-SEM을 이용한 표면 형태로는 뚜렷이 관찰할 수 없었으며 전자선이 조사된 EPAF82는 전자선이 조사되지 않은 EPAF82와 유사한 표면 형태를 보였다.

한편, Figure 4(a)와 4(b) 그리고 Figure 5에 보인 바와 같이 EPDM의 함량이 상대적으로 낮은 EPAF55와 EPAF64의 경우에는 전자선 조사량이 증가하여도 인장 강도가 증가하거나 파괴점 신장률이 감소하는 경향이 두드러지지 않았다. 이는 0~100 kGy 범위의 전자선을 조사한 경우 고분자 사슬간의 가교가 PA12에는 일어나지 않고 EPDM 사슬간에만 선택적으로 일어남을 간접적으로 증명한다. 즉, EPAF55와 EPAF64의 경우에는 EPDM의 함량이 상대적으로 낮아 EPDM 상에만 유발된 가교가 전체의 물성에 크게 영향을 미치지 않는

것으로 판단된다. 100 kGy 이하의 전자선을 조사할 경우 PA12 사슬간에는 특이한 가교 반응이 유발되지 않지만 Figure 1(a)에 나타난 바와 같이 EPDM의 경우 사슬의 에틸렌 또는 디엔 내 이중결합 알릴 위치에 안정적으로 생성된 라디칼간의 짝지음 반응에 의한 가교 반응이 효과적으로 일어나게 되며 이는 PA12의 경우 전자선에 의한 가교를 위하여는 200 kGy 이상의 전자선 조사가 필요하다는 기존의 결과와도 일치하는 결과이다.²¹ 다만, Figure 5에 나타난 영 탄성률의 경우 전자선 조사량이 증가함에 EPDM의 함량이 적은 조성에서는 감소하는 경향을 나타낸 반면, EPDM의 함량이 많은 조성에서는 증가하는 경향을 나타내었는데, 이는 EPDM의 함량이 적은 조성에선 전자선에 의한 가교와 mEPDM에 의한 반응 상용화 효과가 PA12에 비해 상대적으로 적기 때문에 전체 시료의 물성이 PA12를 따르는 것으로 판단된다. EPDM의 함량이 많은 조성에선 전자선 조사에 의한 가교 반응의 효과가 상대적으로 많이 작용하여 EPDM의 물성이 시료 전체에 두드러지게 되는 것으로 판단된다.

전체적으로 EPDM의 함량이 가장 높은 EPAF82가 가장 낮은 영 탄성률을 보이고 가장 높은 파괴점 신장률과 우수한 인장 강도를 보임을 알 수 있었다. 25 kGy의 전자선이 조사된 EPAF82의 경우 3.45 MPa의 인장 강도와 547%의 파괴점 신장률, 4 MPa의 영 탄성률 등의 우수한 기계적 물성을 나타내었다. 이처럼 EPDM/mEPDM/PA12 용융 혼합물의 조성과 전자선 조사량을 조절함에 의하여 EPDM만의 선택적인 가교 반응을 유도함과 동시에 결과적으로 용융 혼합물의 물성을 제어할 수 있었다.

Figure 7에는 EPDM/mEPDM/PA12 용융 혼합물이 전자선 조사에 의한 부분적 가교 이후 열가소성이 유지되는지 여부를 관찰하기 위하여 전자선 조사가 완료된 샘플의 일부를 취하여 hot press에서 열에 의한 변형 여부를 실험하였다. 50 kGy 이상의 전자선을 조사한 용융 혼합물의 경우 EPAF 용융 혼합물의 조성에 관계없이 열에 의한 변형이 일어나지 않고 조각나는 것을 관찰할 수 있었다. 이는 50 kGy 이상의 전자선을 조사할 경우 EPDM 사슬간에 과도한 가교 반응이 일어남

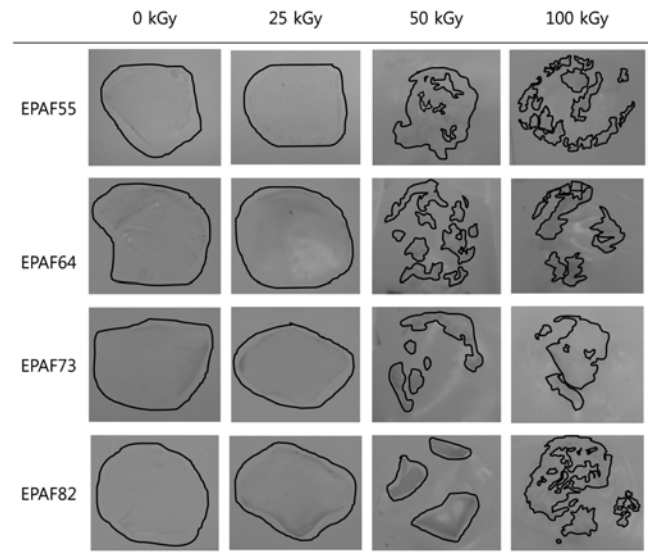


Figure 7. Melt-reformability of EPDM/mEPDM/PA12 blends irradiated with electron beam.

에 따라 EPDM/mEPDM/PA12 용융 혼합물의 조성에 관계없이 열에 의한 유동성이 극히 제한되기 때문으로 판단된다. 이러한 결과는 50 kGy 이상의 전자선을 조사한 용융 혼합물은 열가소성을 잃은 것을 의미하며 그 경향은 50에서 100 kGy로 전자선 조사량이 증가할수록 심해지는 것을 알 수 있었다 (Figure 7). 한편, 25 kGy 이하의 전자선을 조사한 용융 혼합물은 모두 열에 의한 변형이 발생하여 필름을 형성함을 확인할 수 있었다. 이는 EPDM 상만의 선택적 가교가 적절히 유도되고 동시에 PA12는 가교되지 않아 열 용융성이 유지됨으로써 전체 혼합물의 열가소성이 유지될 수 있는 것을 의미한다. 이러한 결과는 다른 고분자 물질의 경우에도 20 kGy 근처의 전자선 조사 영역에서 열가소성 탄성체의 성질을 얻을 수 있다고 보고된 연구 결과들과도 일치한다.^{11,31,32}

열 가소성을 확인할 수 있는 또 다른 결과로는 DSC의 용융 거동을 들 수 있다. Figure 8에는 전자선 조사량에 따른 EPAF82 혼합물의 용융 거동을 나타내었다. Figure 8에 나타

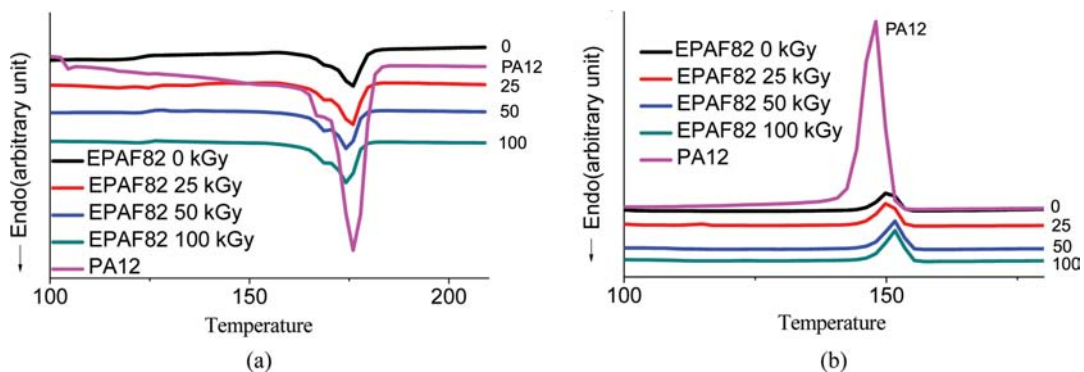


Figure 8. DSC thermograms of PA12 and EPAF82 with different electron beam irradiation dosage: 2nd heating cycle (a); 1st cooling cycle (b).

Table 2. Thermal Properties of PA12 and EPAF82 Irradiated with Different Electron Beam Irradiation Dosage

Samples	Electron beam irradiation dosage (kGy)	T_m (°C)	T_c (°C)
EPAF82	0	176	149
EPAF82	25	176	149
EPAF82	50	174	151
EPAF82	100	174	151
PA12	-	176	148

낸 바와 같이 100 kGy의 전자선이 조사되어도 EPAF82 혼합물 중 PA12의 흡열피크는 전자선이 조사되지 않은 경우(0 kGy)와 비교하여 크게 변화가 없음을 관찰할 수 있었다.

이는 100 kGy의 전자선 조사량으로는 PA12의 가교 반응을 유발할 수 없음을 의미하며 이에 따라 PA12의 열 가소성이 유지되는 것으로 판단된다. Table 2에서 나타나듯이 용융 온도(T_m) 및 결정화 온도(T_c)도 전자선 조사량이 증가하여도 큰 변화가 없음을 관찰할 수 있었다.

Figure 9에는 용융 혼합물의 조성비와 전자선 조사량에 따른 장력 영구변형 값을 나타내었다. EPAF55 샘플의 경우 50 kGy 이하의 전자선을 조사한 경우에는 파괴점 신장률이 100%에 달하지 못하여 장력 영구변형 측정 도중 시료의 파괴가 발생하였다. 이는 전자선에 의한 가교가 충분치 못한 경우 PA12의 결정성 고분자의 특성이 우세하여 탄성이 부족하고 이로 인하여 100%까지의 인장되지 못하기 때문이다. 50 kGy 이상의 전자선을 조사한 경우 10% 이하의 장력 영구변형을 보여 탄성체 성질을 보임을 확인할 수 있었으며 전자선 조사량이 증가함에 따라 장력 영구변형이 감소하였다. 이는 50 kGy 이상의 전자선 조사량에 의한 EPDM의 선택적 가교와 동시에 mEPDM의 말레산기와 PA12의 amine기 사이의 이미드화 반응을 통한 반응 상용화로 인하여 조성물의 가교 구조가 강화되기 때문으로 생각된다.

EPAF64의 경우 0~25 kGy의 범위에서 장력 영구변형이 크게 감소하는 경향을 보이며, 25~100 kGy의 범위에서는 장력 영구변형이 약 4% 정도로 매우 우수한 탄성체의 성질을 보여 주었다. 이는 25 kGy의 전자선 조사량으로도 우수한 탄성체의 성질을 보일 수 있는 충분한 가교가 이루어졌기 때문인 것으로 판단된다. EPAF73과 EPAF82는 모두 0~100 kGy의 범위에서 모두 3~4% 정도의 우수한 장력 영구변형 값을 보여 주었으며 특히, EPAF82 경우 25 kGy의 전자선이 조사되었을 때 2.7%의 매우 우수한 장력 영구변형 값을 나타내었다. 이 경우 전자선 조사량에 따른 특별한 장력 영구변형의 차이는 없었다. 이는 EPAF73과 EPAF82의 경우 탄성에 관여하는 유연한 고무상인 EPDM의 함량이 상대적으로 많기 때문에 원형에 가까운 95~97%의 복원이 될 정도로 장력 영구변형이 이미 충분히 낮으며 이로 인하여 추가적인 전자선 조

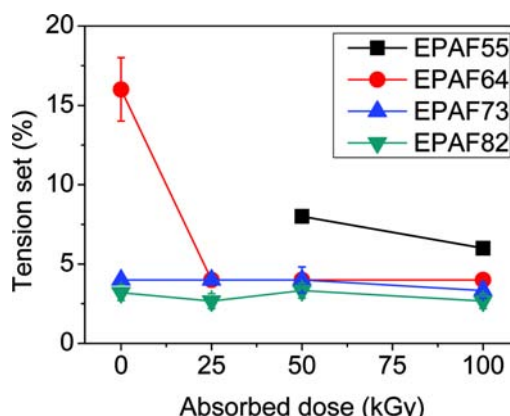


Figure 9. Tension set of EPDM/mEPDM/PA12 blends irradiated with electron beam.

사를 통해서도 장력 영구변형이 감소하는 경향이 두드러지지 않는 것으로 판단된다. 즉, 25 kGy의 전자선 조사만으로도 5% 이하의 장력 영구변형을 가지는 우수한 탄성력의 소재를 제조할 수 있음을 확인할 수 있었으며 Figure 7에서 보는 바와 같이 25 kGy의 전자선이 조사된 경우 열에 의한 재성형성을 보이는 결과와 함께 고려컨대 TPE의 특성을 보이는 용융 혼합물을 제조할 수 있는 가능성을 확인할 수 있었다.

특이한 것은 EPAF73과 EPAF82의 경우 전자선이 조사되지 않은 0 kGy의 경우에도 낮은 장력 영구변형을 보임을 알 수 있는데 이는 mEPDM에 의한 반응 상용화만으로도 탄성력(PA12의 결정성 및 EPDM 사슬간 또는 mEPDM/EPDM 사슬간 꼬임에 의한 물리적 가교)과 재성형성을 동시에 지니는 TPE 성질의 용융 혼합물을 제조할 가능성이 있음을 의미한다. 그러나 이 경우 용융 혼합물 내의 가교가 물리적 가교에 국한됨으로써 가교의 정도 및 강도가 부족하여 25 kGy를 조사한 경우에 비하여 인장 강도와 영 탄성률이 감소하는 열악한 물성을 보였다(Figure 5).

결론

EPDM/mEPDM/PA12 용융 혼합물에 전자선을 조사한 결과 EPDM의 선택적인 가교 반응을 통하여 인장 강도 및 파괴점 신장률 그리고 장력 영구변형과 같은 기계적 물성이 향상된 탄성체를 얻을 수 있었다. 25 kGy 이하로 전자선을 조사한 EPDM/mEPDM/PA12 용융 혼합물의 경우 열에 의한 재성형성을 유지함을 관찰할 수 있었으며 그 중 EPDM과 PA12의 비율이 8:2인 EPAF82 용융 혼합물의 탄성체 물성이 가장 우수하게 나타났다. 이 때의 인장 강도와 파괴점 신장률, 영 탄성률은 각각 3.45 MPa와 547%, 4 MPa이었으며 장력 영구변형은 2.7%이었다. 이상의 결과로부터 열에 의하여 용융되는 PA12와 전자선에 의하여 선택적으로 가교되는 EPDM, 그리고 이들간의 반응 상용화제를 조합함에 의하여

재성형성과 고무탄성을 모두 가지는 조성물을 성공적으로 제조할 수 있었다.

감사의 글: 본 연구는 지식경제부 소재원천기술개발사업(10037176)의 연구비 지원으로 수행되었습니다. 본 연구는 또한 방사선기술개발사업의 방사선 이용 고성능 유무기 복합재료 제조기술 개발사업의 과제 연구비 지원을 통하여 수행되었기에 이에 감사드립니다(NRF-2012M2A2A6025844).

참 고 문 헌

1. N. R. Legge, *Rubber Chem. Technol.*, **60**, 83 (1987).
2. G. Holden, *Thermoplastic Elastomers*, Wiley Online Library, 2002.
3. A. M. Gessler and W. H. Haslett, U.S. Patent 3,037,954 (1962).
4. W. Fisher, U.S. Patent 3,758,643 (1973).
5. A. Y. Coran and R. Patel, *Rubber Chem. Technol.*, **53**, 141 (1980).
6. S. Abdou-Sabet and R. P. Patel, *Rubber Chem. Technol.*, **64**, 769 (1991).
7. R. Babu and K. Naskar, *Adv. Polym. Sci.*, **239**, 219 (2011).
8. K. Naska, U. Gohs, and U. Wagenknecht, *Express Polym. Lett.*, **13**, 677 (2009).
9. D. W. Clegg and A. A. Collyer, *Irradiation Effects on Polymers*, Springer, London, 1991.
10. G. Bohm and J. Tveekrem, *Rubber Chem. Technol.*, **55**, 575 (1982).
11. S. Chattopadhyay, T. K. Chaki, and A. K. Bhowmick, *J. Mater. Sci.*, **36**, 4323 (2001).
12. T. Glauser, M. Johansson, and A. Hult, *Polymer*, **40**, 5297 (1999).
13. A. Chapiro, *Radiation Chemistry of Polymeric Systems*, Interscience, New York, 1962.
14. M. Aoshima, T. Jinno, and T. Sassa, *Kaut. Gummi. Kunstst.*, **45**, 644 (1992).
15. P. S. Majumder and A. K. Bhowmick, *Radiat. Phys. Chem.*, **53**, 63 (1999).
16. J. Konar and A. K. Bhowmick, *J. Adhes. Sci. Technol.*, **8**, 1169 (1994).
17. R. Chowdhury and M. Banerji, *J. Appl. Polym. Sci.*, **97**, 968 (2005).
18. L. Nethsinghe and M. Gilbert, *Polymer*, **29**, 1935 (1988).
19. C. Rosales, S. López-Quintana, I. Gobernado-Mitre, J. Merino, and J. Pastor, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B-Beam Interact. Mater. Atoms*, **265**, 156 (2007).
20. S. López-Quintana, C. Rosales, I. Gobernado-Mitre, J. Merino, and J. Pastor, *Polymer*, **45**, 8041 (2004).
21. B.-S. Shin, J.-P. Jeun, H.-B. Kim, and P.-H. Kang, *Polym.-Korea*, **35**, 30 (2011).
22. S. V. Levchik, E. D. Weil, and M. Lewin, *Polym. Int.*, **48**, 532 (1999).
23. S. K. Datta, A. K. Bhowmick, D. Tripathy, and T. K. Chaki, *J. Appl. Polym. Sci.*, **60**, 1329 (1996).
24. H. Huang, J. Yang, X. Liu, and Y. Zhang, *Eur. Polym. J.*, **38**, 857 (2002).
25. S.-S. Choi and O.-B. Kim, *Elast. Compos.*, **46**, 138 (2011).
26. C. Y. Park and Y.-B. Hwang, *Elast. Compos.*, **46**, 329 (2011).
27. L. Spenadel, *Radiat. Phys. Chem.*, **14**, 683 (1979).
28. M. Van Duin, M. Aussems, and R. J. M. Borggreve, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **36**, 179 (1998).
29. J. Ma, Y. Feng, J. Xu, M. Xiong, Y. Zhu, and L. Zhang, *Polymer*, **43**, 937 (2002).
30. J. H. Mo, J. S. Lee, I. C. Choi, W. K. Lee, S. B. Park, S. K. Min, and C. Y. Park, *Elast. Compos.*, **47**, 162 (2012).
31. S. Chattopadhyay, T. Chaki, and A. K. Bhowmick, *J. Appl. Polym. Sci.*, **79**, 1877 (2001).
32. S. Chattopadhyay, T. Chaki, D. Khastgir, and A. K. Bhowmick, *Polym. Polym. Compos.*, **8**, 345 (2000).