

EPDM과 폴리올레핀 블렌드의 레올로지와 引張物性

하 창 식 · 류 진 호 · 강 동 일 · 조 원 제

부산대학교 공과대학 고분자공학과

(1990年 7月 23日 接受)

Rheology and Tensile Properties of EPDM/Polyolefin Blends

Chang-Sik Ha · Jin-Ho Ryou · Dong-Il Kang · Won-Jei Cho

Dept. of polymer Science and Engineering, Pusan National University,

Pusan 609-735, Korea

(Received July, 23, 1990)

ABSTRACT

The structure and properties of blends of ethylene-propylene-diene terpolymer(EPDM) and polyolefin blends have been investigated. The rheology and tensile properties of the EPDM/HDPE(high density polyethylene), EPDM/PP(polypropylene) binary and EPDM/PP/HDPE ternary blends were studied along with morphological analyses. Those properties were affected by preferential interaction of EPDM on HDPE, compared to that of EPDM on PP, for the binary blends. The preferential interaction may stem from the molecular characteristics of EPDM to possess more ethylene units than propylene units in the elastomer. The EPDM played a role as compatibilizer for HDPE and PP in the EPDM/PP/HDPE ternary blends.

I. 序 論

Ethylene-propylene-diene terpolymer 즉, EPDM은 1962년 처음 상업화된 이래 뛰어난 내유성, 내오존성 등으로 점차 NR, SBR 등에 대한 대체 합성고무로 각광을 받고 있다.^{1,2)}

Ethylene-propylene rubber(EPR)와 함께 EPDM은 polypropylene이나 polyethylene, polystyrene(PS)등 polyolefin에 대한 충격보강용 재료로 그 사용빈도가 점차 증가하고 있으며, 특히 EPDM으로 보강된 polypropylene은 자동차 bump-

er등 산업재료로 넓게 이용되고 있다.³⁾ 이와 같은 이유로 EPDM을 사용한 내충격용 폴리올레핀 수지(EPDM-modified polyolefins)에 대해서는 많은 연구가 수행되어 왔다.^{4,5)}

이들 EPDM/polyolefin 블렌드의 연구는 주로 30% 조성 이내의 EPDM이 polyolefin matrix에 미치는 효과에 대한 것이 대부분으로 충격강도와 결정화 거동 및 morphology 연구에 관한 것이 많다.

보통 elastomer/plastic blend는 그들의 조성에 따라 크게 두 범주로 분류한다. 하나는 고무로 보강된 내충격성 수지(rubber modified plastics)

에 관한 것⁵⁾이고, 다른 하나는 플라스틱으로 고무의 강도를 높여주는 열가소성 탄성체(thermoplastic elastomer)^{6~8)}인데, 이들 연구들은 대개 개별적으로 진행되어 왔다.

본 연구는 EPDM/polyolefin blend의 전 조성에 걸친 레올로지 물성과 인장물성을 연구하여 이 blend의 용도를 확장시키는 목적으로 수행된 것이다. EPDM/polyolefin blend에 대한 연구 결과 중 전 조성에 걸쳐 그 물성을 조사한 논문은 거의 발표되어 있지 않다.

II. 實 驗

1. 재 료

본 실험에서 사용된 ethylene-propylene-diene terpolymer(EPDM)은 ethylidene norbornene (ENB)을 termonomer로 사용한 것으로 Uniroyal사 R521 grade이다. Polypropylene(PP)은 대한유화제 PP4107 grade, high density polyethylene(HDPE)은 대한유화제 E308 grade로 이들의 기본 물성은 표 1에 정리되어 있다.

Table 1. Used materials and their characteristics

Materials	Characteristics	Sources
HDPE	MFI : 0.8	E308
	Mn ^{a)} : 13100	(Korea Petrochem.)
	Mw : 100200	
PP	MFI : 6.0	PP4107
	Mn : 28290	(Korea Petrochem.)
	Mw : 202100	
EPDM	$\eta_{inh}^{b)}$: 1.22	Roy. 521
	I. V. ^{c)} : 15.2	(Uniroyal)
	PE/PP(by mol) : 52.0/48.0	

(a) measured by GPC

(b) measured in xylene(0.5g/dl) at 70°C

(c) measured by ICl titration

2. Blend 제조

EPDM과 polyolefin 블렌드는 Brabender roller

mixer(type w50H)를 사용하여 제조하였다. EPDM/HDPE 블렌드는 170°C에서 15분간 blending하였으며, EPDM/PP 블렌드 및 EPDM/PP/HDPE ternary blend는 190°C에서 15분간 블렌딩하였다. Sample은 약 40g으로, mixer의 회전 속도는 60rpm으로 고정하였다. 여기서 혼련된 각 sample들은 모두 물성 test를 위하여 compression molding하였다. 각 조성은 25, 50, 75wt.% 세 경우로 하였다.

한편 EPDM/PP/HDPE 삼성분계 blend의 경우는 먼저 mixer 내에 PP와 HDPE를 넣고 5분간 20rpm으로 회전시키면서 완전히 PP/HDPE blend를 녹인 다음에 EPDM을 넣어 190°C에서 15분간 blending하였다. 조성은 EPDM을 기준으로 25, 50, 75wt.%로 하였으며 나머지 조성 중에서 각각 PP/HDPE의 비율 75/25, 50/50 및 25/75로 변화시켰다.

3. 레올로지

레올로지 물성은 Capillary rheometer(Instron model 3211)를 사용하여 200°C에서 측정하였다. 사용한 모세관의 diameter는 0.1252cm, 길이는 5.0825cm(L/D=40)으로 end effect는 무시하였다.

4. 인장물성

인장강도는 Instron tensile tester(Model 1130)로 측정하였다. 시편은 ASTM 1708-66에 따라 제조하였으며 5개의 시편에 대해 측정하였고 그 평균값을 취하였다. Crosshead speed는 100mm/min이고 초기 gauge length는 20mm이다. 측정온도는 25°C이었다.

5. Morphology

Scanning electron microscopy(SEM)를 이용하여 시편의 morphology를 조사하였다. 시편은 액체질소 속에서 fracture시킨 파단면을 조사하였고 gold-coating을 행한 후 관찰하였다. 사용한 SEM은 JEOL 35-CF이다.

III. 結果 및 考察

1. EPDM/PP 및 EPDM/HDPE binary blend

Figs. 1, 2는 EPDM/HDPE, EPDM/PP blends의 조성에 따른 용융점도의 거동을 각각 나타낸 것이다. (측정온도는 200°C) 두 경우 모두 단순한 가성적인(additive) 평균점도보다 작은 값을 갖는 negative deviation 거동을 보여줌을 알 수 있다.

고분자블렌드에서 흔히 관찰되는 이러한 negative deviation 거동은 성분들간의 immiscibility에 기인한 것으로 알려져 있다.⁹⁾ Diene type이 다른 EPDM과 HDPE 블렌드의 경우에도 역시 비상용성으로 인한 negative deviation 거동이 관찰됨이 보고된 바 있다.¹⁰⁾

고분자블렌드의 이러한 거동에 의해 두 성분들간의 상용성(miscibility)을 판단하는 시도가

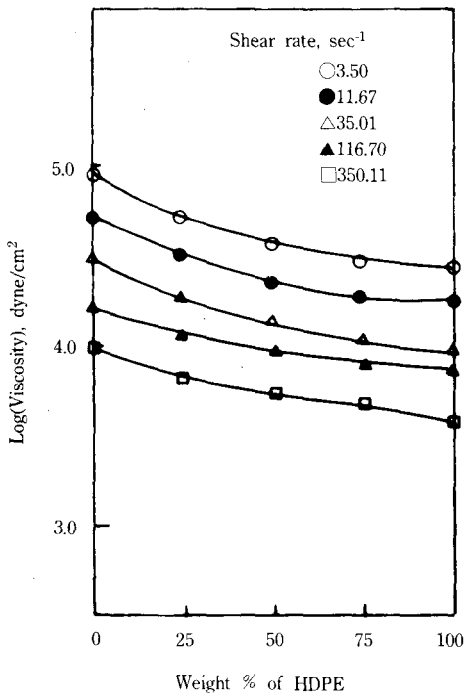


Fig. 1. Melt viscosity vs. composition of HDPE for EPDM/HDPE blends.

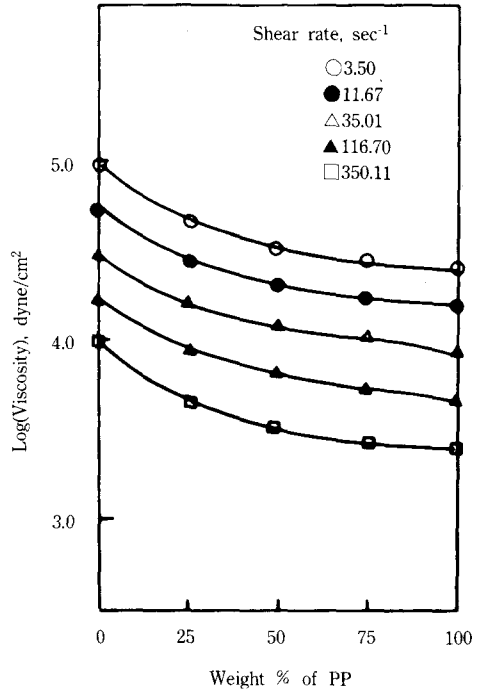


Fig. 2. Melt viscosity vs. composition of PP for EPDM/PP blends.

많은 관심을 끌고 있는데, PP/HDPE¹¹⁾, HDPE/PS¹²⁾, PP/PS¹³⁾ blend의 경우도 비상용성으로 인한 negative deviation 거동이 뚜렷하게 관찰되는 것이 보고된 바 있다. 점도 대 조성의 plot에서 조성에 대해 용융점도곡선이 maxima와 minima 현상을 보이는 것도 Utracki⁹⁾와 Han¹⁴⁾에 의하면 blend의 비상용성에 기인한다.

그러나 본 연구의 EPDM/HDPE, EPDM/PP system은 상용성이 없는 성분으로 이뤄진 HDPE/PP blend등의 점도 거동에 비하면 negative deviation이 매우 작게 나타난다. 이는 EPDM 분자특성이 HDPE와 PP unit를 함께 공유하고 있으므로 melt상에서 EPDM이 HDPE 혹은 PP 내의 무정형 부분이나 결합부분을 선택적으로 추출시켜 줄 수 있어 어느 정도의 친화성이 있기 때문인 것으로 생각된다. 저자의 다른 연구¹⁵⁾에 의하면 이러한 EPDM의 작용은 특히 PP의 결정화 거동에 큰 영향을 미친다.

그러나, EPDM이 HDPE, PP 두 성분중에 어느 성분과 더 친화성이 있는가에 대해서는 많은 논란이 있어 왔다. 이는 EPDM내의 ethylene/propylene content, 분자량, diene type, diene monomer의 함량, ethylene/propylene segment의 block length등에 따라 달라지게 된다. 본 연구에서 사용한 EPDM의 경우는 ethylene unit가 propylene unit 보다 더 많기 때문에 HDPE와의 친화력이 PP보다는 더 클 것으로 예상된다.

EPDM/HDPE와 EPDM/PP 두 blend는 이른바 power-law를 따르는 유체로 고려될 수 있는데 power-law는

$$\tau_w = K\dot{\gamma}_w^n$$

으로 나타낼 수 있다. 여기서 τ_w 는 shear stress, $\dot{\gamma}_w$ 는 shear rate이고 n 은 flow behavior index이다. 이 식으로부터 구한 n -value를 보면 또 하나의 흥미있는 사실을 알 수 있다.

Table 2에 두 blend의 200°C에서의 flow behavior index를 정리하였는데, EPDM/PP blend의 경우는 조성에 따라 n 값이 별로 변화가 없는데 비해 EPDM/HDPE blend 경우는 조성에 따라 n 값이 상당히 변화된다. 이는 EPDM/HDPE간의 상호작용이 EPDM-PP간의 그것보다 더 큰 것임을 뜻한다.

Fig. 3은 EPDM25 HDPE75 및 EPDM25 PP75

Table 2. Values of flow behavior index for EPDM /HDPE and EPDM/PP Blends at 200°C

Composition (EPDM/PP or HDPE)	Flow behavior Index	
	EPDM/HDPE	EPDM/PP
100/0	0.53	0.53
75/25	0.55	0.51
50/50	0.57	0.50
25/75	0.58	0.49
0/100	0.58	0.50

의 morphology를 나타낸 것이고, Fig. 4는 저자의 다른 연구에서 인용한 PP50 HDPE50 blend의 morphology를 나타낸 것이다.¹⁵⁾ 이 SEM 사진들을 잘 살펴보면 PP/HDPE blend는 두 상이 비상용계 polyblend의 전형적인 morphology를 보여주고 있음을 알 수 있고 EPDM/PP blend는 EPDM particle이 0.4~0.6 μ m의 크기로 HDPE matrix에 분포되어 있으나, EPDM/PP blend는 EPDM이 입자가 아닌 hole 형태로 분산되어 있음을 볼 수 있다. 즉 EPDM/PP blend의 경우는 EPDM-PP blend간에 점착성이 없어 fracture시 파단면으로 부터 EPDM입자가 떨어져 나간 것으로 볼 수 있고 반면에 EPDM-HDPE의 계면에는 상당히 점착력이 강해 입자형태가 그대로 남아 있게 되는 것으로 볼 수 있다. 즉, morphology를 비교함으로써 EPDM-HDPE간의 상호작용이

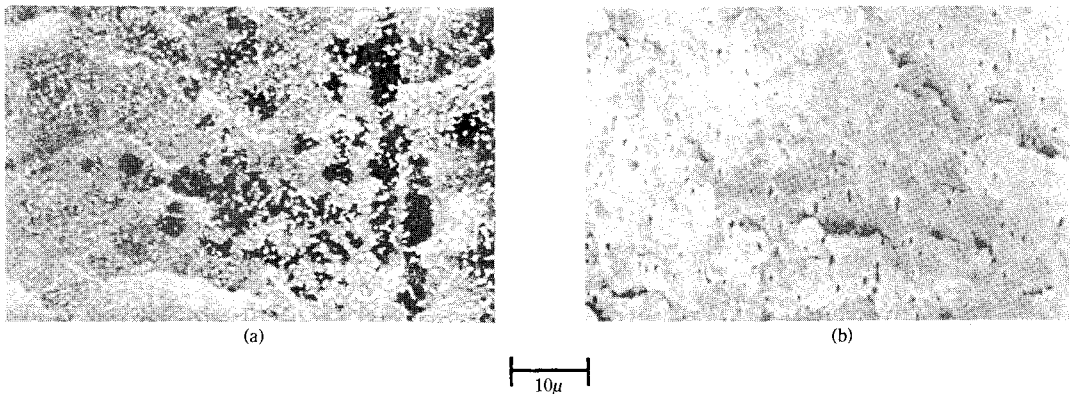


Fig. 3. SEM micrographs of (a) EPDM25 HDPE 75 and (b) EPDM25 PP75 blend.

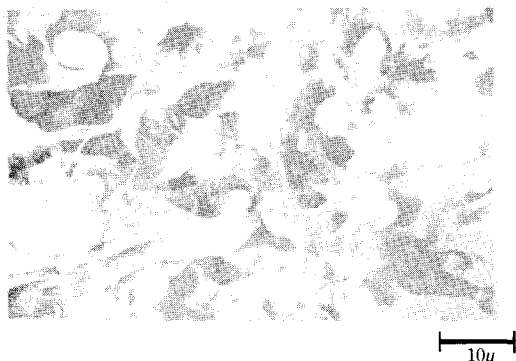


Fig. 4. SEM micrograph of PP50 HDPE

EPDM-PP보다 더 큰 것임을 알 수 있다. 또한, HDPE/PP blend에 비하면 domain의 입자 크기가 훨씬 작은 것으로 보아 EPDM-HDPE 혹은 EPDM-PP간의 점착력(adhesion)은 HDPE-PP에 비해 훨씬 큰 것으로 예측 할 수 있다. 이러한 결과는 Ho와 Salovey¹⁶⁾ 혹은 Thamm¹⁷⁾의 연구 결과와도 잘 일치한다.

Fig. 6은 조성에 따른 두 blend의 인장물성을 plot한 것이다. 두 blend 모두 EPDM의 조성이 증가함에 따라 인장강도가 감소하고 연신율이 감소함을 볼 수 있다. EPDM의 함량이 증가함에 따라 HDPE나 PP의 인장강도가 감소함은 물론 EPDM의 rubbery nature에 기인하고 연신율의 감소는 EPDM에 의한 HDPE나 PP의 cold-drawing 억제효과임은 물론이다. Elastomer에 의해

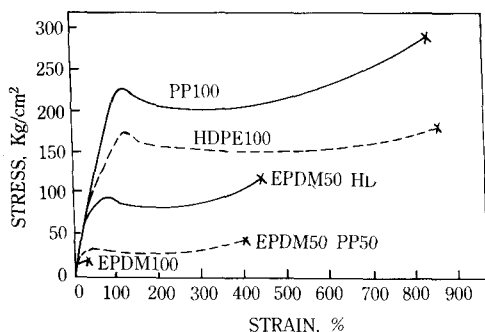


Fig. 5. Typical stress-strain curves for the EPDM/HDPE and EPDM/PP blends.

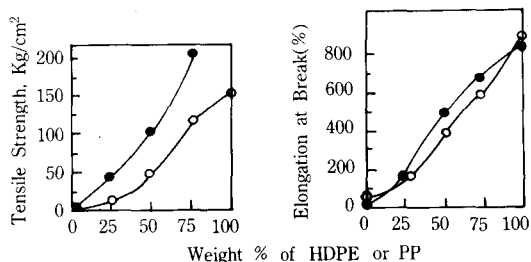


Fig. 6. Tensile properties of EPDM/PP and EPDM/HDPE blends. Effect of composition
○EPDM/HDPE blends ●EPDM/PP blends.

연성적인 고분자 재료의 cold-drawing이 억제되는 현상은 Martuscelli¹⁹⁾ 등이 연구한 nylon과 EPDM-grafted succinic anhydride blend에서도 관찰이 되었다. PP나 HDPE등은 연신율이 500% 이상되는 매우 ductile한 고분자 재료인데 EPDM의 함량증가로 HDPE나 PP의 결정도가 감소하고 이러한 결정도 감소로 인해 necking이 억제되는 것으로도 보고되고 있지만¹⁹⁾, 완전히 확립된 이론은 아직 없는 것으로 보인다. HDPE의 ductility가 PP보다 큰 점을 고려한다면 HDPE-EPDM blend의 necking 억제효과가 PP-EPDM blend 보다 더 큼을 알 수 있다. 즉, 인장물성에 의해서도 PP-EPDM보다는 HDPE-EPDM간의 상호작용이 강함을 알 수 있다.

2. EPDM/PP/HDPE Ternary blends

Fig. 7은 EPDM의 조성이 각각 25, 50, 75wt.% 일때 EPDM/PP/HDPE 삼성분계 blend의 rheology 물성을 나타낸 것이다. 이 그림에서 볼 수 있는 주요한 특징은 EPDM의 조성에 관계없이 PP/HDPE의 상대적인 조성이 50/50일때 가장 낮은 점도 값을 보이는 현상이다.

Binary blend에서의 viscosity 대 composition plot에서 관찰되는 minima-maxima 현상이 성분들 간의 비상용성에 기인함을 고려하면 삼성분계에 있어서도 이러한 비상용성 혹은 성분들 간의 복잡한 상호작용에 기인하여 minima현상이 관찰되는 것으로 볼 수 있다. PP/HDPE blend에

대한 연구는 많은 학자들에 의해 보고된 바 있다. 18,19) 또한 소량의 EPDM은 PP/HDPE blend에서 두 성분의 상용화제(compatibilizer)로 작용함이 알려져 있다. 저자는 최근 이러한 상용화제의 역할과 연구동향에 대해 종합적으로 보고한 바가 있다.²⁰⁾

Fig. 8은 삼성분계의 인장물성을 나타낸 것이다. EPDM의 함량 증가에 따라 인장강도가 감소하는 것은 EPDM의 rubber nature에 기인함은 물론이다. 이 그림에서 흥미있는 사실은 RL25

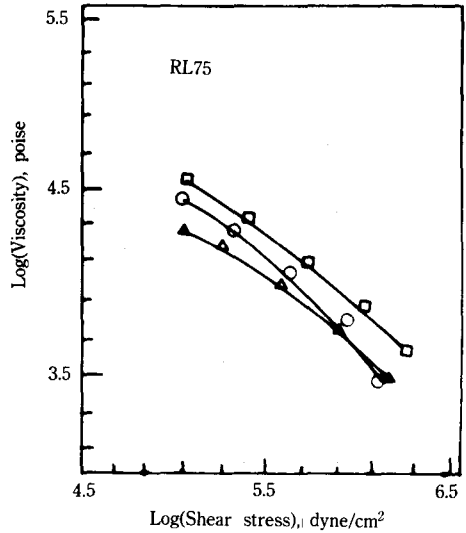
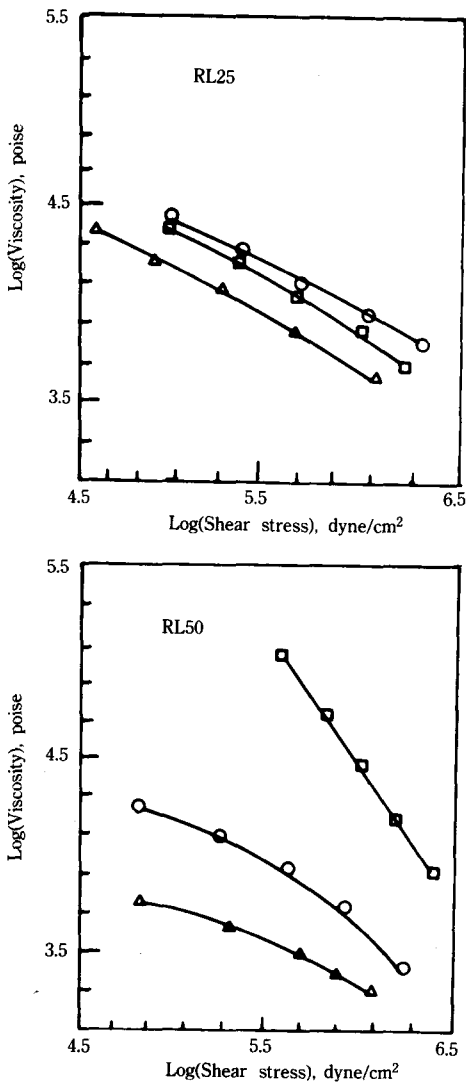


Fig. 7. Rheological curves for the EPDM/PP/HDPE ternary blends-Effect of composition. RL25, RL50 & RL75 denote the EPDM composition is 25, 50, and 75wt. % in the blend, respectively.; ○PP-rich(75PP/(PP + HDPE) ; △50 PP/(PP+HDPE) ; □HDPE-rich(25PP/(PP + HDPE)).

Fig. 8. Tensile properties of EPDM/PP/HDPE ternary blends-effect of composition ; RL25, RL50 & RL75 denote the EPDM composition is 25, 50, and 75wt. % in the blend, respectively.

E75 blend 즉 25%의 EPDM에 대해 56%의 HDPE (18% PP)경우 인장강도가 최소값을 보이나 RL 75 P25 즉 EPDM이 75wt% , PP 18% (HDPE 7%)

의 경우 최대값을 보이는 사실이다. 이것은 EPDM-HDPE 삼성분의 경우에서 고찰한 것처럼 이들 조성에 따른 EPDM-PP-HDPE 세 성분간의 상호작용의 차이에 기인한다. 즉 EPDM이 25wt. % 조성일때는 EPDM의 compatibilizing효과로 인하여 HDPE/PP성분간의 상용성을 증가시키고 따라서 PP의 보강효과가 나타나지 않기 때문에 오히려 인장강도는 HDPE75 EPDM25 blend에 비해 감소한다. 그러나, RL75 P25 blend 경우는 오히려 PP성분에 의해 인장강도가 더 증가된 것을 볼 수 있다. 연신율의 경향은 더 흥미있는 사실을 나타낸다. 즉 EPDM이 75%일때는 PP/HDPPE의 상대적인 함량에 대해 연신율이 별로 변화가 없으나 EPDM의 조성이 50wt. % 이하일 때는 PP/HDPPE의 조성이 중간정도일 때 아주

낮은 연신율을 나타낸다. 이는 EPDM이 소량 첨가될 때는 EPDM이 PP-HDPE계면에서 상용화제 역할을 하여 계면 점착력을 증가 시켜 주기 때문에 PP/HDPE blend의 necking을 강하게 억제 시켜 주기 때문인 것으로 생각된다. 그러나 이 경우도 같은 조성의 PP/HDPE binary blend에 비하면(연신율 < 15%) 약 3배이상의 연신율을 가짐에 주목할 필요가 있다.

Fig. 9는 각각 RL25 P75와 RL25 E75 blend의 morphology를 보인 것이다. RL25 P75 blend의 morphology는 이 blend의 높은 내충격성을 설명하는데 적합한 morphology로 많이 연구되어 온 것과 일치한다.^{17, 21} 한편 RL25 E75 blend의 morphology를 Fig. 10의 HDPE75 PP25 blend morphology와 비교하면 PP입자의 크기가 전자의

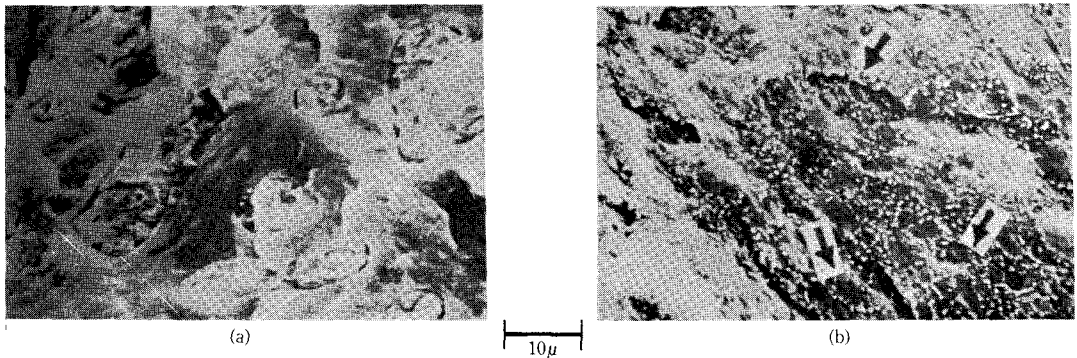


Fig. 9. SEM micrographs of (a) RL25 P75 and (b) RL25 E75 ternary blends. RL25 P75 denotes the 25wt. % of EPDM and 75wt. % of plastics in composition. P means PP-rich composition (PP56% and HDPE19% in total amount); RL25 E75 denotes HDPE-rich composition (EPDM25 wt.%, PP19%, and HDPE 56% in total amount).

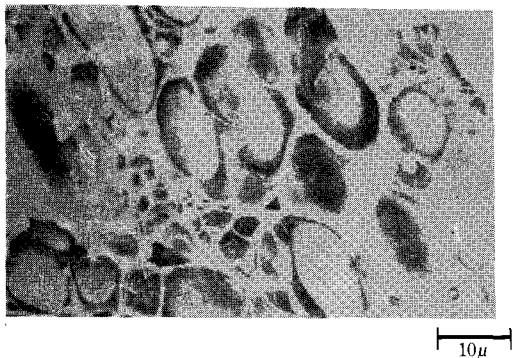


Fig. 10. SEM micrograph of HDPE75 PP25 blend.

경우 2~3 μ m인데 비해(화살표로 표시된 것) 후자의 경우 10 μ m정도인것을 보면 EPDM의 compatibilizer로서의 역할을 잘 알 수 있다.

IV. 結 論

EPDM과 PP 및 HDPE의 binary 혹은 ternary blend의 rheology와 인장물성을 중심으로 그 물성을 조사한 결과 다음과 같은 중요한 결론을 얻을 수 있었다.

1. EPDM-HDPE의 상호작용 및 친화성은 EPDM-PP의 상호작용 보다 크며 이는 주로 EPDM 분자내의 HDPE/PP block length에 기인한다.

2. EPDM은 HDPE/PP 이성분계 blend에 대해 HDPE-PP계면에서의 점착력을 증가시켜 주는 compatibilizer 역할을 한다.

3. EPDM과 polyolefin blend는 EPDM의 조성에 따라 rubber modified plastic으로부터 thermo-plastic elastomer에 이르기까지 광범위하게 응용될 수 있다.

參 考 文 獻

- Kirk-Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology", 3rd. ed., Vol. 8, John Wiley and Sons., (1979).
- S. Cesca, *J. Polym. Sci., Macromol. Rev.*, **10**, 1, (1975).
- "Elastomer-Modified PP : It's taking Europe's Auto Industry by Storm", *Mod. Plast. Int.*, **July**, 8, (1979).
- S. Danesi and R. S. Porter, *Polymer*, **19**, 448 (1978).
- E. N. Kresge, "Rubbery Thermoplastic Blends", in D. R. Paul and S. Newman eds., "Polymer Blends", Academic Press, New York, Vol. 2, Chap. 20, (1978).
- B. M. Walker, *J. Elast. Plast.*, **14**, 139(1982).
- R. J. Haws and T. C. Middlebrook, *Rubber World*, **167**, 4, 27(1973).
- M. Morton, ed., "Rubber Technology", Van Nostrand Reinhold Co., New York, (1973).
- L. A. Utracki and M. R. Kamal, *Polym. Eng. Sci.*, **22**, 2, 96(1982).
- C. S. Ha, *Research Report*, Coll. Eng. PNU, **26**, 213(1983).
- C. S. Ha and J. K. Lee, *Research Report*, Coll. Eng. PNU, **28**, 455(1984).
- C. S. Ha and H. D. Kim, *Research Report*, Coll. Eng. PNU, **29**, 347(1986).
- T. C. Yu and C. D. Han, *J. Appl. Polym. Sci.*, **17**, 1203(1973).
- C. D. Han, "Rheology in Polymer Processing", Academic Press, N. Y., (1976).
- C. S. Ha, Ph. D. dissertation, KAIST, Seoul (1987).
- W. J. Ho and R. Salovey, *Polym. Eng. Sci.*, **21**, 839(1981).
- R. C. Thamm, *Rubber Chem. Technol.*, **50**, 24 (1977).
- O. F. Noel, III and J. F. Carley, *Polym. Eng. Sci.*, **15**, 11(1975).
- E. Martuscelli, *Polym. Eng. Sci.*, **24**, 8, 563 (1984).
- Y. S. Hur, C. S. Ha, and W. J. Cho, *Polymer (Korea)*, **10**, 4, 293(1986).
- F. D. Stehling, T. Huff, C. Starley Speed, and G. Wissler, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 2693(1984).