

전단력 하에서 가교된 고분자 블렌드

하 창 식 · 김 두 호* · 김 성 철*

서 론

최근 "dynamic curing"으로 불리는 가공법은 열가소성 탄성체 (thermoplastic elastomer)를 제조하는 새로운 방법으로 많은 관심을 끌고 있다. "dynamic vulcanization"으로도 불리는 이 가공 기술은 Fischer에 의해 실용화 된 후^{1,2} Coran과 Patel,^{3~9} Ha,^{10~15} Kim과 Kim등^{16,17}에 의해 계속 연구되어 오고 있다.

1973년과 1974년에 Fischer는 EPDM과 PP로 열가소성 탄성체를 만드는 새로운 제조 방법에 관한 2편의 특허를 출원하였는데 EPDM을 일정한 shear stress하에서 peroxide에 의해 가교시킴과 동시에 polypropylene(PP)을 블렌딩하는 이른바 "dynamic curing"기술을 최초로 소개하였다.^{1,2} 이러한 작업은 open roll mill, Banbury mixer 또는 extruder 등에서 수행된다.

Dynamically cured blends, 즉 전단력 하에서 가교된 블렌드는 고무 성분의 가황 혹은 가교반응을

열가소성 수지와 혼합과 동시에 수행하기 때문에 혼합반응 중의 가교된 고무상이 완전한 3차원적 network를 이루지 못하고 shear stress에 의해 network가 끊어져 microgel 구조를 가지게 되는 것으로 알려져 있다(Fig. 1). 이러한 독특한 morphology 특성에 기인하여 비록 가교 고무상을 한 성분으로 가지는 블렌드이지만 polypropylene이나 polyethylene 같은 결정성 수지의 physical crosslinks와 어울려 우수한 기계적 물성을 갖게 되고 압출이나 사출 성형과 같은 열가소성 수지 가공 방법에 의해 가공이 가능하며 따라서 scrap을 재사용 할 수 있고 후경화가 필요하지 않는 등의 상당한 잇점이 있다.



1981 고려대 화학공학과 (공학사)
1983 KAIST 화학공학과 (공학석사)
1989 KAIST 화학공학과 (공학박사)
현재 (주)유공 고분자기술연구소 과장



본학회 이사
1967 서울대 화공과 (공학사)
1975 Univ. of Detroit 고분자 (공학박사)
1975~한국과학기술연구소
1979 선임연구원
현재 한국과학기술원 화공과 교수



1978 부산대 화학공학과 (공학사)
1982 한국과학기술원 화학공학과 (공학석사)
1987 한국과학기술원 화학공학과 (공학박사)
1988~미국 Cincinnati 대학교
1989 재료공학과 (Post-Doc.)
1982~부산대학교 고분자공학과
현재 부교수

Dynamically Cured Polymer Blends

부산대학교 공과대학 고분자공학과 · * 한국과학기술원 화학공학과 (Chang-Sik Ha, *Doo Ho Kim, and * Sung-Chul Kim, Department of Polymer Science and Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea
* Department of Chemical Engineering, KAIST, Seoul 136-600, Korea)

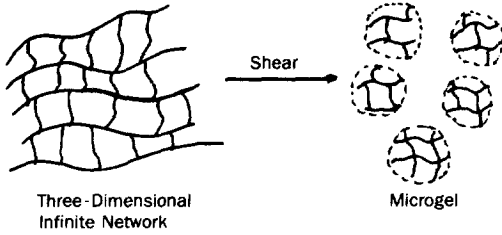


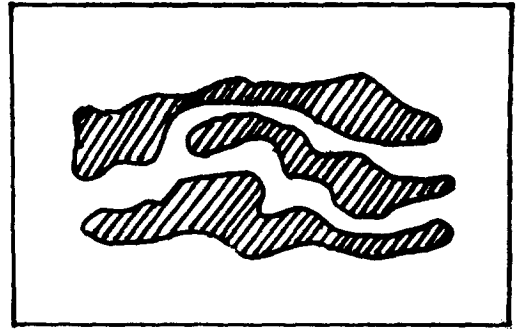
Fig. 1. Schematic diagram of microgel formation from three-dimensional infinite network of rubber phase by dynamic curing.

본 총설에서는 주로 본 연구실에서 발표한 연구 결과들을 중심으로 전단력 하에서 가교된 EPDM과 polyolefin 블렌드의 물성에 대해 살펴보고자 한다.

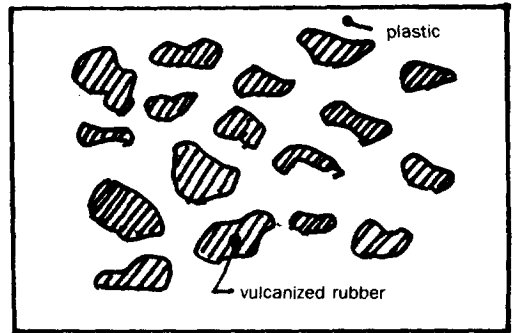
연구 및 개발 동향

1962년 Esso 사의 Gessler는 chlorinated butyl rubber와 PP를 roll mill에서 curing하여 얻은 제품이 압출성형과 주형성형이 가능함을 처음으로 밝혔다.¹⁸ "Dynamic curing"이란 용어가 처음으로 사용되게 된 것은 Fischer에 의해서이다. 1973년 Uniroyal사의 Fischer는 특허를 통해 부분적으로 가교된 ethylene-propylene rubber(EPR) 혹은 ethylene-propylene-diene terpolymer(EPDM)와 polyolefin을 Banbury mixer내에서 블렌딩하여 얻은 제품이 열가소성 탄성체로 사용 가능함을 밝혔다. 그들이 제조한 블렌드는 비록 고무의 gel 함량이 30% 이상이지만 모두 압출 가능하고 우수한 영구 변형특성을 갖는다고 보고하였다. 이 제품은 Uniroyal사에 의해 TPR(Thermoplastic rubber)이란 상품명으로 상업화된 최초의 것이다.¹

1974년의 특허에서 Fischer는 블렌드 제조 방법을 기술하기 위해 "dynamic curing"이란 용어를 처음으로 사용하였다.² EPR 혹은 EPDM을 먼저 polyolefin과 혼합시킨 뒤 혼합조작과 동시에 peroxide로 가교시키는 공정을 사용하였다. 이후 최근에 이르기까지는 전단력 하에서 가교된 블렌드에 대해 많은 연구 결과가 발표되어 오고 있는데 Table 1에 지금까지 발표된 중요 연구 결과들을 정리하였다.



(a)



(b)

Fig. 2. Morphology of the rubber phase (shown by the shaded area) in a dynamically cured blend (b) compared to an uncured blend (a).

제조방법 및 블렌드의 물성에 영향을 미치는 인자들

전단력 하에서 가교된 블렌드를 제조하는 방법에는 두가지가 있다. 한가지 방법은 가교 반응과 혼합조작을 동시에 수행하는 blend-cure 방법이고 다른 한 가지는 먼저 전단력 하에서 고무 성분을 가교시키고 이 가교된 고무를 플라스틱성분과 혼합하는 cure-blend 방법이 그것이다.¹²

Fig. 2는 가교되지 않은 블렌드와 전단력 하에서 가교된 블렌드의 개념적인 morphology를 보여 주고 있는데 고무상에서의 화학적인 가교형성에 의한 domain의 인성화 효과에 기인하여^{26,27} 전단력 하에서 가교된 블렌드에서의 고무상의 domain 크기가 미가교된 블렌드에서의 고무상의 domain 크기보다

Table 1. Several Important Publications on the Dynamically Cured Blends

Authors	Components	Comments	Ref.
A. M. Gessler (1962)	PP/Butyl Rubber	Prepared in a roll mill : first research on the subject	18
W. K. Fischer (1973,1974)	PP/EPR PP/EPDM	The blends prepared by a Banbury mixer : The blends had greatly improved permanent set (1973). The term "dynamic curing" was first described(1974)	1, 2
P. F. Hartman (1975)	LDPE/Butyl Rubber HDPE/Butyl Rubber	Intensive mixing with a phenolic resin curative : Commercialized by Allied Chem. Corp.	19
J. R. Falender, et al. (1976)	PE/High Mol.wt. Polydimethylsiloxane	Electrical properties of the blends were greatly improved.	20
J. Schnetger, et al.(1977)	Polyolefin/Semicry- stalline EPDM	The blends prepared by a kneader had higher tensile properties than linear blends of polyolefin and amorphous EPDM.	21
E. N. Kresge(1978)	PP/EPR or PP/EPDM	Review of dynamic curing.	22
A. Y. Coran and R. Patel (1980-87)	EPDM/PP, EPDM/ PE, Nylon/NBR. Epichlorohydrine Rubber/Poly(alkyl methacrylate),etc.	They considered compositions based on nine different kinds of thermoplastic resin and eleven different kinds of rubber. (over 75 dynamically cured blends)	3-9
D. J. Elliott(1981)	Natural Rubber/ Polyolefin	Commercialized as TELCAR DVNR(Meknor Apex Co.) and Vitacom DVNR(vitacom Ltd.) (DVNR denotes dynamically vulcanized natural rubber.)	24
L. F. Ramos-Devalle (1982)	LDPE/Guayule Rubber	Rheological properties	23, 25
K. C. Dao(1982)(1984)	PP/EPDM	Influence of the degree of crosslinking, rubber content, and rubber matrix type on mechanical behavior	26-27
B. Kuriakose, et al. (1985)	PP/Natural Rubber HDPE/Natural Rubber	Effect of dynamic curing based on sulfur, peroxide and mixed peroxide/sulfur system on the rheological properties, melt flow characteristics and dynamic mechanical properties	28
B. Kuriakose, et al. (1987)	Same as Above	Rheological properties and extrudate morphology	29
H. K. Lee and S. C.Kim (1984)	HDPE/EPDM	Rheological properties : comparison with properties of press-cured blends	30
C. S. Ha, D. J. Ihm and S. C. Kim (1985) (1989)	PP/EPDM	Prepared in Brabender roller mixer by two methods : blend-cure and cure-blend : rheology and crystallization kinetics	12, 15
C. S. Ha and S. C. Kim (1988),(1989)	PP/HDPE/EPDM	Rheology, Crystalline structure, tensile properties and morphology of ternary blends	13, 14
D. H. Kim and S. C. Kim(1989)	HDPE/EPDM	Dynamic curing in exturder : quantitative explanation of effect of shear rate on morphology in dynamic curing	16, 17

훨씬 작은 것을 볼 수 있다. 일반적으로 cure-blend된 블렌드 경우 비교적 blend-cure 된 블렌드보다 고무상의 입자가 크게 얻어진다.

전단력을 얻게 되는 intensive mixer로는 주로 roll mill Banbury mixer 등이 사용되는데 Ihm,¹⁵ Lee³⁰와 Ha¹² 등은 주로 Brabender Roller Mixer를 사용하여 연구를 행하였다. 한편, Ha¹¹와 Kim¹⁶은 extruder를 사용하여 dynamic curing 연구를 행하였는데 Fig. 3에 Kim and Kim¹⁶이 사용한 방법을 예시하였다. 기존의 압출기를 이용하되 die 부분에서 dynamic curing 되도록 shear rate와 온도를 조절하도록 되어 있다.

전단력 하에서 가교된 블렌드의 구조와 물성에 미치는 인자로는 고무와 플라스틱 각 성분의 조성, morphology를 결정해 주는 가교 반응의 조건으로 가교제의 함량 및 전단력의 크기 등이 있다. 이를테면 고무 성분의 조성이 큰 블렌드의 경우 열가소성 탄성체로 응용이 가능한 반면에 플라스틱 성분의 조성이 큰 블렌드의 경우 고무로 강화된 플라스틱(rubber toughened plastics)으로 응용될 수 있다.

Fig. 4는 전단력 하에서 가교된 블렌드의 응력변형 특성에 미치는 고무상 microgel 입자의 크기의 영향을 보인 것이다.³¹ dynamic curing 조건여하에 따라 입자의 크기를 작게 조절할수록 파단시의 응력 및 변형은 증가하는 경향을 볼 수 있다. Microgel 입자의 크기가 1 μm 정도로 줄어들면 이 블렌드의 기계적 강도는 재래의 열경화성 수지의 응력-변형 특성을 가질 만큼 우수하게 된다.

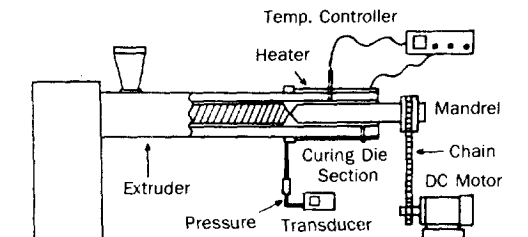


Fig. 3. Dynamic curing equipment.

가교제 함량의 영향

Fig. 5는 extruder를 이용하여 가교된 EPDM과 HDPE 블렌드(15/85조성)에서 가교제로 사용된 dicumyl peroxide(DCP)의 영향을 도시한 것이다.¹⁶

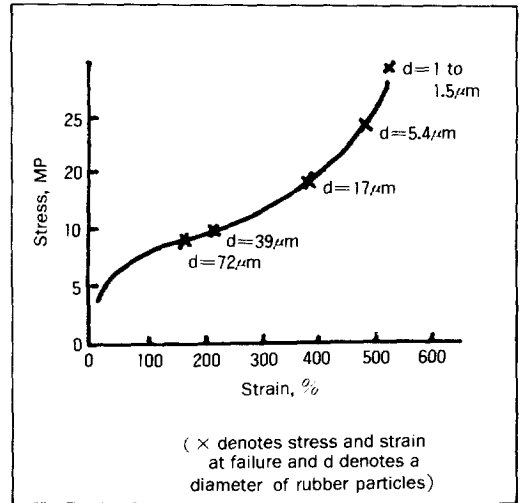


Fig. 4. Stress-strain relationship for dynamically cured blends.

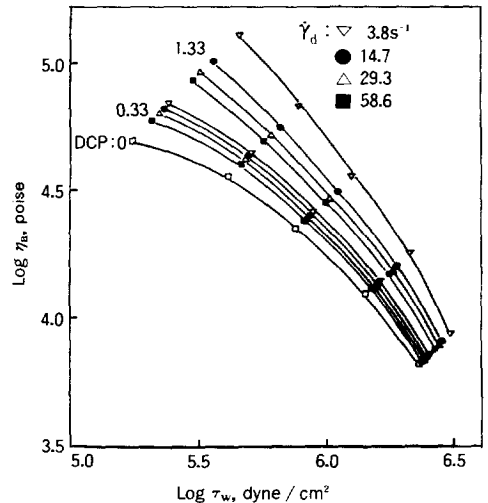


Fig. 5. Effects of DCP concentration and shear rate in curing die $\dot{\gamma}_d$ on viscosity-shear stress relation for the dynamically cured 85 : 15 HDPE : EPDM blends at 200°C (□ : linear blend).

이 경우 DCP의 함량은 0~1.33 phr까지 변화시켰는데 일반적으로 DCP 함량이 증가함에 따라 EPDM의 화학적인 가교 밀도 증가로 인해 용융점도가 증가하고 이 효과로 기계적 강도가 증가하게 된다(Fig. 6 참조).

그러나 EPDM과 PP 블렌드의 경우는 Fig. 7에서 볼 수 있듯이 DCP 함량이 증가함에 따라 오히려 용융 점도가 감소하는 경향이 있는데 이는 peroxide에 의한 PP의 oxidative degradation에 기인하는 것으로 밝혀졌다.¹² 따라서, EPDM과 PP 블렌드에서는 PP의 peroxide에 의한 분해를 방지하기 위해

적당한 량의 산화 방지제 같은 첨가제가 필요함을 알 수 있다. 물성 향상과 PP의 degradation 억제를 위해 HDPE를 첨가한 EPDM/PP/HDPE ternary blend에 대한 연구 결과에 의하면,^{13,14} HDPE가 소량 첨가된 계에서도 PP가 major component일 때는 여전히 PP의 degradation에 큰 영향이 있음을 보고하고 있으므로 상업적으로 응용 범위가 넓은 EPDM/PP 블렌드 제조시엔 각별한 주의를 요한다는 점을 주목해야 한다.

Shear Rate의 영향

전단력 하에서 가교된 블렌드의 물성에 미치는 인자로 또 하나 중요한 것이 바로 shear rate이다. 재래의 가교 방식과 달리 가교 반응을 혼합과 동시에 수행하기 때문에 이 shear rate의 조절은 블렌드의 morphology를 결정하는 직접적인 요인이 되므로 대단히 중요하다. 앞서 고찰한 Fig. 5에 역시 EPDM/HDPE 블렌드의 용융 점도에 미치는 shear rate의 영향을 함께 나타내었다.

이 그림에서 알 수 있듯이 shear rate의 증가에 따라 용융 점도가 감소함을 볼 수 있는데 이러한 경향은 shear rate가 증가할수록 microgel 구조를 갖게되는 EPDM 입자의 크기가 감소하기 때문에 나타나는 경향이라고 생각된다. microgel 입자의 크기가 작을수록 유동 특성이 향상되어 가공성이 개선되고 아울러 기계적 강도 또한 향상됨은 Fig. 4와 5에서 설명한 바와 같다. Fig. 8은 DCP 함량 1.0 phr일때 85/15 조성의 HDPE/EPDM 블렌드를 capillary rheometer를 통해 116.8 sec⁻¹에서 압출시킨 extrudate의 단면 SEM 사진인데 shear rate가 3.8 sec⁻¹에서 29.3 sec⁻¹로 증가함에 따라 EPDM microgel domain의 size가 0.3~0.5 μm에서 0.1~0.2 μm로 감소함을 잘 볼 수 있다.¹⁶ 이 이유 때문에 비록 가교된 EPDM 입자를 한 성분으로 갖지만 기존의 열가소성 수지 가공방법에 의해 저점도로 용이하게 가공할 수 있다고 볼 수 있다.

EPDM/PP 블렌드 경우 앞서 언급한 바와 같이

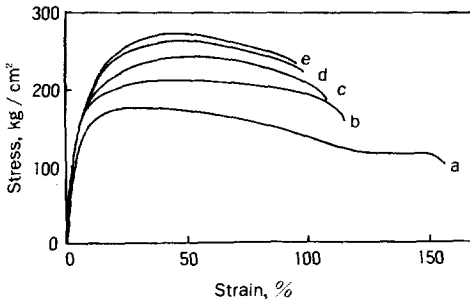


Fig. 6. Stress-strain curves for the dynamically cured 85 : 15 HDPE : EPDM blends [(DCP conc. (phr) : (a) 0, (b) 0.33, (c) 0.67, (d) 1.00, (e) 1.33] ($\dot{\gamma}_d$: 29.3 s⁻¹).

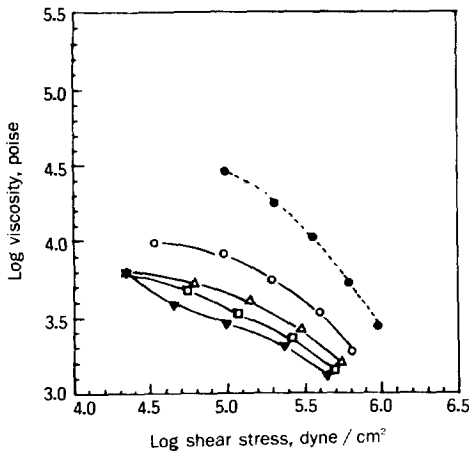
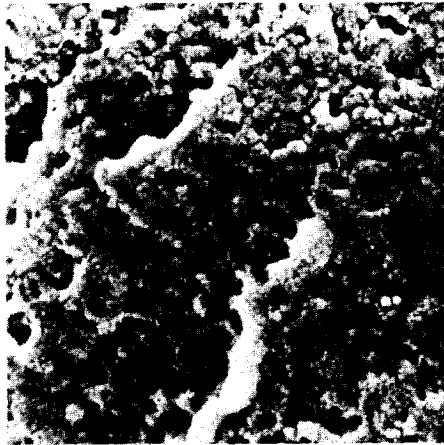
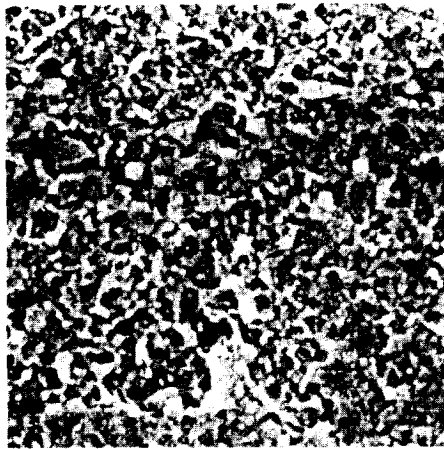


Fig. 7. Effect of DCP concentration on viscosity for 75 : 25 PP : EPDM blends at 200°C (mixer speed : 60 rpmh) (●)0.00 ; (○)0.33 ; (△)0.67 ; (□)1.00 ; (▼)1.33.



(a) $\overline{1\mu m}$



(b) $\overline{1\mu m}$

Fig. 8. SEM micrographs of the dynamically cured 85 : 15 : 1.00 HDPE : EPDM : DCP blends [(a) $\dot{\gamma}_d$: 3.8 s⁻¹ (b) $\dot{\gamma}_d$: 29.3 s⁻¹]

shear rate에 의해서도 PP가 상당히 degradation됨을 Fig. 9에서 볼 수 있다. PP의 함량이 25%로 감소하고 EPDM이 75%로 주성분일 때 그 효과는 여전히 크다. 이 그림에서 shear rate는 Brabender roller mixer를 사용하여 rpm을 20~80으로 변화시켜 조절한 것이다.¹² EPDM/PP 블렌드의 경우 peroxide와 shear rate에 의한 PP의 mechanochemical degradation이 중요한 영향을 미치므로 제조시 상당한 주의를 필요로 한다.

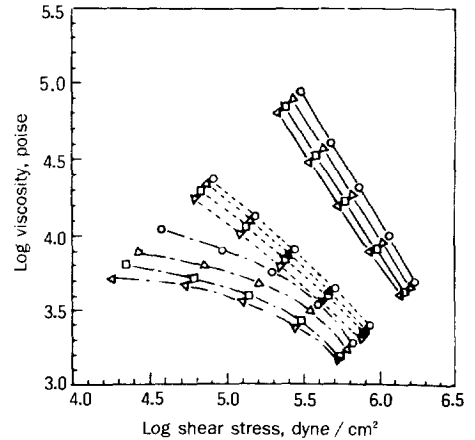


Fig. 9. Effect of shear intensity on viscosity for EPDM/PP blend at 200°C (DCP concn ; 0.67 phr) : (—) 25 : 75 PP : EPDM ; (···) 50 : 50 PP : EPDM ; (-·-·) 75 : 25 PP : EPDM (○) 20 rpm ; (△) 40rpm ; (□) 60 rpm ; (▽) 80 rpm

Fig. 10은 DCP 함량 0.67 phr일때 Brabender roller mixer에서 가교시킨 EPDM/PP/HDPE ternary blend (25/56/19 조성)의 shear rate의 영향을 나타낸 것이다.¹⁴ 역시 shear rate의 증가에 따라 가교되는 EPDM microgel 입자의 모양이 구상으로 안정화(stabilization)되는 것을 볼 수 있고 이러한 morphology 상의 변화가 기계적 강도에도 큰 영향을 미친다고 하겠다.

전단력하에서 가교된블렌드의 응용과 전망

이상에서 전단력 하에서 가교된 블렌드를 EPDM과 polyolefin 블렌드에서의 구조와 물성을 중심으로 연구 결과들을 정리하였다. 최근 수년동안 전단력 하에서 가교된 블렌드는 제조사에 따라 열가소성 가교물(thermoplastic vulcanizate : TPV), 전단력 하에서 가교된 블렌드(dynamically vulcanized alloy : DVA) 및 용융 가공용 고무(melt processible rubber : MPR) 등의 여러 이름으로 불리우면서 상품화되어 왔는데 그중 중요한 것으로 Monsanto 사의 Santoprene, Exxon사의 Trefsin 및 DuPont 사의 Alcryn 등을 들 수 있다.³² Santoprene은

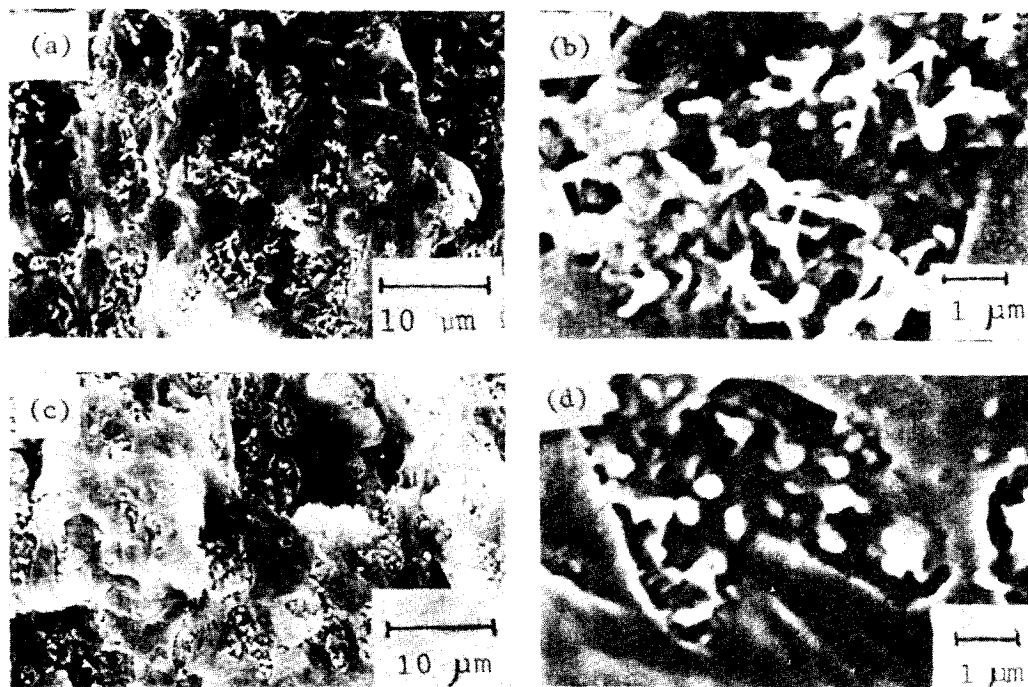


Fig. 10. SEM micrographs of the dynamically cured EPDM/PP/HDPE(ternary blends with DCP concentration of 0.67 phr ; the effect of the shear intensity. Mixer speed : (a) 20 rpm ($\times 2600$); (b) 20 rpm ($\times 15,000$) ; (c) 60 rpm ($\times 2600$); (d) 60 rpm ($\times 15,000$) (composition ; 25 : 56 : 19 EPDM : PP : HDPE)

전단력 하에서 가교된 EPDM과 PP 블렌드이며 Alcryn은 EVA/PVC 블렌드이다. 한편 DVA는 polypropylene matrix와 가교된 butyl rubber microgel의 블렌드를 호칭하는데 사용되었다.

전단력 하에서 가교된 블렌드는 서론에서도 밝혔듯이 가교된 고무 블렌드의 한 성분으로 가지면서도 가공이 용이하고 물성이 우수하다. 그 때문에 강도를 요구하는 고무제품 대용으로 flexible diaphragm, gasket, seal, 압출용 profile, bumper, valve, torque coupling, handles 및 grips 등에 응용되고, 자동차 부품용으로 진공 tubing, air conditioning hose cover, seal, grommets, electrical components, 진공 connector, body plug, bushings, steering gear boots, shock isolators, fuel-line hose cover 등에 응용될 수 있다. 또한 산업용 호스에도 응용되는데 농업용 spray, paint spray, mine hose 등에 사용되며,

전기 용품으로 plug, wire 및 cable 절연체, connector, strain relief, bushing, enclosures, 및 terminal ends 등에 응용할 수 있다.³³

따라서, 차후로도 전단력 하에서 가교된 블렌드의 이론적인 연구는 물론이고, 더욱더 많은 블렌드가 상업화 될 전망이기 때문에 기술적 검토 또한 증대될 것으로 기대된다.

참 고 문 헌

1. W. K. Fischer, U.S. Pat., 3,758,643 (1973).
2. W. K. Fischer, U.S. Pat., 3,806,558 (1974).
3. A. Y. Coran and R. Patel, *Rubber Chem. Technol.*, **53**, 141 (1980).
4. A. Y. Coran and R. Patel, *Rubber Chem. Technol.*, **53**, 781 (1980).

5. A. Y. Coran and R. Patel, *Rubber Chem. Technol.*, **54**, 91 (1981).
6. A. Y. Coran and R. Patel, *Rubber Chem. Technol.*, **54**, 892 (1981).
7. A. Y. Coran and R. Patel, *Rubber Chem. Technol.*, **56**, 210 (1983).
8. A. Y. Coran and R. Patel, *Rubber Chem. Technol.*, **56**, 1045 (1983).
9. A. Y. Coran, *Polymer Process Eng.* 5(3 & 4), 317 (1987-88).
10. C. S. Ha, *Research Report, PNU.* **27**, 329 (1984).
11. C. S. Ha, *Research Report, PNU.* **31**, 201 (1986).
12. C. S. Ha, D. J. Ihm, and S. C. Kim. *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 6281 (1986).
13. C. S. Ha, and S. C. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **35**, 2211 (1988).
14. C. S. Ha, and S. C. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, 317 (1989).
15. D. J. Ihm, C. S. Ha, and S. C. Kim, *Polymer(Korea)*, **12**, 249 (1988).
16. D. H. Kim and S. C. Kim, *Polymer Bull.*, **21**, 401 (1989).
17. D. H. Kim, Ph. D. Thesis, KAIST, Seoul (1989).
18. A. M. Gessler, U. S. Pat., 3,037,954 (1962).
19. P. F. Hartman, U. S. Pat., 3,909,463 (1975).
20. J. R. Falender, S. E. Lindsey, and J. C. Saam, *Polymer Eng. Sci.*, **16**, 54(1978).
21. J. Schnetger, M. Neck, G. Marwede, and G. Pampus, U.S. Pat., 4,141,732 (1979).
22. E. N. Kresge, "Rubbery Thermoplastic Blends", Chap. 20, in D. R. Paul and S. Newman, ed., "Polymer Blends", Vol. II, Academic Press, N. Y. (1978) ; see also, *J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp.*, **39**, 37 (1984).
23. L. F. Ramos-Devalle, *Rubber Chem. Technol.*, **55**, 1341 (1982).
24. D. J. Elliot, *NR Technol.*, **12**, 3, 59 (1981).
25. L. F. Ramos-Devalle, *Rubber Chem. Technol.*, **55**, 1341 (1982).
26. K. C. Dao, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 4799 (1982).
27. K. C. Dao, *Polym.* **25**, 1527 (1984).
28. B. Kuriakose and S. K. De, *Polym. Eng. Sci.*, **25**, 630 (1985).
29. S. Akhtar, B. Kuriakose., P. P. De, and S. K. De, *Plast. & Rubber Proc. and Appl.*, **7**, 11(1987).
30. H. K. Lee and S. C. Kim, *Polymer(Korea)*, **9**, 44 (1985).
31. J. F. Auchter, *Rubber World. Fed.*, 21 (1982).
32. R. C. Puydak and D. R. Hazelton, *Plast. Eng.*, Sep. 37 (1988).
33. A. K. Bhowmick and H. L. Stephens, "Handbook of Elastomers", Marcel Dekher (1988).