

유변학적 원리를 이용한 TPO의 모폴로지 제어

김민수, 김병규
부산대학교 고분자공학과

Morphology Control of TPO Using Rheological Principles

Min Soo Kim, Byung Kyu Kim
Department of Polymer Science & Engineering, Pusan National University
Pusan 609-735, Korea

Introduction

폴리프로필렌 (PP)은 매우 흥미로운 특성을 가지는 다용도의 재료이다[1]. 그러나 상대적으로 높은 유리전이온도 때문에, 특히 저온에서 충격강도가 낮은 단점이 있다. 이에 반해, EPDM고무의 경우 높은 toughness와 환경안정성을 가지는 것으로 알려져 있다.

PP를 기초로한 thermoplastic polyolefin (TPO) 블렌드는 자동차 부품, 와이어, 케이블 코팅제와 같이 넓은 범위에서 사용되고 있다[2-4]. PP/EPDM은 일반적으로 상용성이 없으므로, 불균일계 고분자 시스템에서 흔히 볼 수 있는 상분리, 층상형, 그리고 상전이 현상을 기대할 수 있다[5].

유변학적 측면에서 볼 때 고무는 일반 플라스틱과는 상이한 특성을 나타내며, 이는 고무의 종류, 분자량, 분자량 분포 및 가교도에 따라 크게 달라진다. 예로써 고무도 폴리에틸렌이나 폴리프로필렌은 주로 플라스틱으로 사용되는 결정성 고분자인데 비하여 에틸렌과 프로필렌의 랜덤 공중합체인 EPR(ethylene-propylene rubber)은 무정형 고분자로서 탄성적인 성질을 나타낸다. 즉, 폴리에틸렌이나 폴리프로필렌 용융체의 전단점도는 비교적 작고 전단의존성이 상대적으로 약한데 비하여 EPR 혹은 EPDM(ethylene propylene diene terpolymer)고무는 초기점도나 점성함수의 전단의존성이 비교적 크고, 가교도가 증가할수록 초기점도는 급격히 증가하며 점성함수의 전단의존성도 log-log 그래프상에서 거의 직선적인 거동을 보인다[6].

이번 실험에서는 주로 현재 시판되고 있는 PP 5종류와 EPDM 8종류의 유변학적 거동과 열적 기계적 물성을 측정하였고, 이를 기초로 하여 PP와 EPDM의 이성분계 블렌드를 만들어 유변학적 거동을 측정하였다.

Experimental

Materials

앞에서 말한 바와 같이, 본 실험에서 사용한 PP 5종류와 EPDM 8종류를 표 1과 2에 명시하였다.

표 1. Properties of Polypropylenes

Item	Test method	Unit	F301	F501	5016H	5014L	1089
MI	ASTM D1238	g/10min	1.3	3	15	3	11
Tensile Strength at Yield	ASTM D 638	kg/cm ²	380	380	330	340	360
Elongation at Break	ASTM D 638	%	500	500	>500	>500	>500
Flexural Modulus	ASTM D 790	kg/cm ²	16,500	16,800	14,000	15,000	16,000
Izod Impact Strength 23°C	ASTM D 256	kg · cm/cm	6	4	4	4	4

표 2. Chemical Composition of EPDM

	ENB content (wt%)	Ethylene content (wt%)		ENB content (wt%)	Ethylene content (wt%)
KEP 350	7.9	57.0	KEP 281F	5.7	67.0
KEP 960	5.7	70.0	Vistalon 8600	8.9	58.0
KEP 980	4.5	70.5	Vistalon 7500	5.7	56.0
KEP 240	4.5	57	Nordel-4770R	5.0	70.0

Measurements

Rheometrical data

시료의 유변학적 특성은 원추-평판형 ARES(cone and plate type, Rheometric Scientific)를 이용하여 230°C에서 등온적으로 측정하였다. 먼저 시료를 230°C온도에서 직경25mm인 평판 위에 올려놓고 gap이 50µm가 되도록 압착시킨 후, strain을 15%, 주파수를 0.1~100(rad/s)로 하여 실험을 실시하였다.

DMTA

시료를 일정한 길이와 넓이(25mm×5mm)로 만들어 -100~200°C의 온도 범위에서 strain과 frequency를 고정시켜 실험을 하였다. PP와 EPDM의 고유한 T_g 및 이성분계 블렌드에서의 T_g 및 T_m 을 관찰하였다.

Simple Blends

PP와 EPDM에 대한 이성분계 블렌드의 경우 두 개의 Banbury rotor를 가지는 HAAKE TORQUE RHOEMETER를 이용하여 180°C에서 70rpm의 속도로 torque가 안정화 될 때까지 mixing을 하였다.

Results and Discussion

Fig. 1과 Fig. 2는 다양한 EPDM고무와 PP의 주파수에 대한 점도의 데이터를 나타낸 것이다. 특히 Fig. 1에 나타난 EPDM에 대한 그래프는 초기점도가 크고 점성함수가 선형에 가깝게 나타나는데, 이는 분자량이 크고 분자량 분포도가 넓기 때문에 나타난다. 반면 PP의 경우에는 낮은 주파수 영역에서 Newtonian

plateau를 나타내며 주파수 증가와 더불어 shear thinning의 거동이 나타남을 볼 수 있다.

Fig.3은 G'' 의 데이터를 사용하여 Ninomiya-Ferry의 1차 근사식으로 계산한 EPDM과 PP의 완화 스펙트럼을 보여준 그래프이다.

$$H(\tau) = 2/\pi[G''(\omega) - a/(a-1)^2 [G''(b\omega) + G''(\omega/b) - 2G''(\omega)]] \quad (1)$$

이 식에서 $\tau=1/\omega$ 이고 $a=1.585$ 로 설정하였다. Fig. 3에서 알 수 있듯이 EPDM은 2개의 불연속적 완화거동을 보이는데, 이것은 EPDM이 PP와 PE의 완전한 random copolymer 대신 어느정도 블록이 존재하는데 기인하는 것으로 보인다.

Fig. 4는 이성분계 블렌드의 DMTA결과를 나타낸 그래프이다. E' 의 데이터에서 알 수 있듯이 KEP350의 저장탄성률이 PP의 저장탄성률에 비해 더 큼을 알 수 있었고, $\tan\delta$ 의 데이터에서 EPDM고무의 T_g 및 PP의 T_g 를 알 수 있었으며 이성분계 블렌드를 했을 경우, PP와 EPDM의 비상용성으로 인해 peak가 두 개가 나타나는 것도 볼 수 있었다.

Conclusions

지금까지 EPDM과 PP 그리고 이성분계 블렌드의 유변학적 특성 및 열적 특성을 알아보았다. 유변학적 측면에서 EPDM은 분자량이 크고 분자량의 분포가 넓어 점도의 거동이 직선적으로 나타나고 완화시간이 긴 반면, PP의 경우 EPDM에 비해 완화시간이 짧게 나타남을 알 수 있었고, 열분석 데이터에서는 PP와 EPDM의 상용성이 없으므로 인해 peak가 두 개 나타남을 보았다.

References

1. M. Arroyo, R. Zitzumbo, and F. Avalos, Polymer, 41, 6351(2000).
2. J. Karger-Kocsis and I. Csikai, Polym. Eng. Sci., 27, 241(1987).
3. A. P. Plochocki, in Polymer Blends, D. R. Paul and S. Newman, Eds., Academic Press, New York, 1987, Chap. 21
4. E. N. Kresge, in Polymer Blends, D. R. Paul and S. Newman, Eds., Academic Press, New York, 1987, Chap. 20
5. B. K. Kim, M. S. Kim, K. C. Kim, and M. H. Ha, Polymer(Korea), 13, 157(1989)
6. B. K. Kim, C. K. Kim, and C. Y. Park, Journal of the Korea Institute of Rubber Industry, 25, 97(1990)

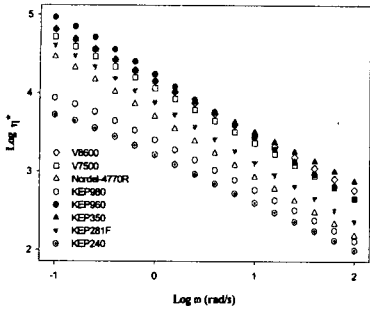


Fig. 1 EPDM에 대한 점도 데이터

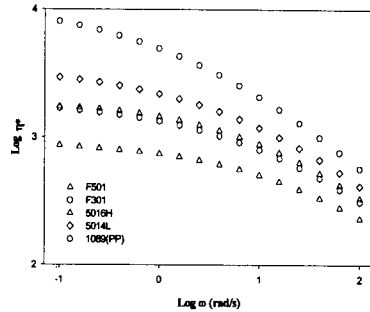


Fig. 2 PP에 대한 점도 데이터

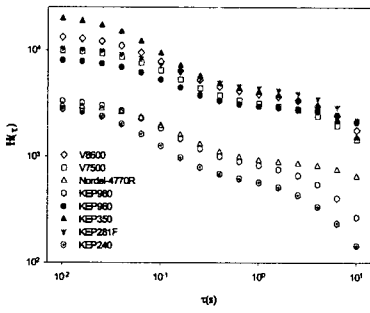


Fig. 3 Ninomiya-Ferry Equation을 이용한 EPDM과 PP의 그래프

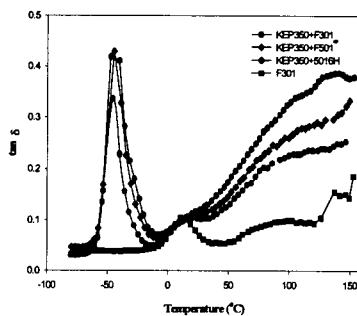
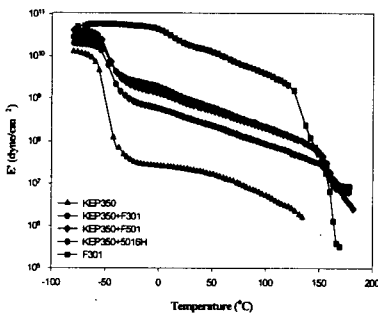
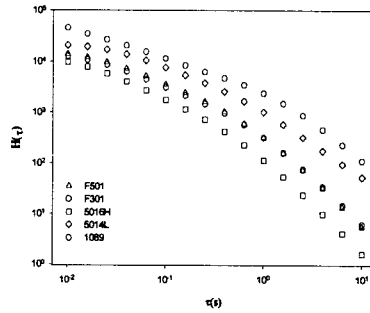


Fig. 4 이성분계 blend의 DMTA 측정 데이터