

EPM 및 EPDM 고무의 유변학적 특성

김 병 규 · 김 창 기 · 박 찬 영

부산대학교 공과대학 고분자공학과
(1990年 3月 21日 接受)

Rheological Properties of EPM and EPDM Rubbers

Byung Kyu Kim, Chang Kee Kim, Chan Young Park

Dept. of Polymer Science and Engineering,

Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

(Received March, 21, 1990)

ABSTRACT

Linear viscoelastic properties of 11 types of EPDM and 1 type of EPM rubbers have been measured at 210°C, using a RDS(Rheometrics dynamic spectrometer). The data base, i.e., complex viscosity, storage modulus, loss modulus, loss tangent and relaxation spectrum of the sample should be useful for rubber blending and compounding.

I. 서 론

고분자물질의 용융상태에서의 유변학적 특성은 고분자구조의 응답(response)으로 나타나며, 용융상태의 유변학적 특성에 따라 가공방법이나 가공조건이 결정되고, 제품의 최종물성은 가공이력에 따라 달라지는 것이 일반적이다.¹⁾

유변학적 측면에서 볼 때 고무는 일반 플라스틱과는 상이한 특성을 나타내며²⁾, 이는 고무의 종류, 분자량, 분자량분포 및 가교도에 따라 크게 달라진다³⁾. 예로서, 고무도 폴리에틸렌이나 폴리프로필렌은 주로 플라스틱으로 사용되는 결정성 고분자인데 비하여 에틸렌과 프로필렌의 랜덤 공중합체인 EPR(ethylene-propylene rubber)은 무정형 고분자로서 탄성체적 성질을 나타낸다. 즉, 폴리에틸렌이나 폴리프로필렌 용융체의 전

단점도는 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 직선적 거동을 보인다. 이러한 관점은 플라스틱의 경우에도 마찬가지다. 예로서, 선형 폴리에틸렌에 과산화물을 첨가하여 압출하면 과산화물의 함량에 따라 분지 혹은 가교구조가 얻어지며 이때의 점성함수도 탄성체의 점성함수와 매우 유사하다.

고무의 유변학적 특성은 roll mill이나 Banbury등에서의 배합과정이나, 블렌딩, 나아가 섬유강화복합재료 제조에 매우 중요한 자료가 된다. 예로서 고무 블렌드 제품을 제조하는 경우 이들의 유변학적 특성과 배합시의 전단속도에 따라 섞이는 정도는 물론 분산상의 입자의 크기나

형상이 크게 달라질 수 있기 때문이다^{4~7)}. 특히, EPR이나 EPDM을 폴리프로필렌과 용융 블렌딩하여 열가소성 탄성체(thermoplastic olefin)를 제조하는 경우, 폴리프로필렌과 EPR 혹은 EPDM과의 상대적인 점도비에 따라 분상상인 EPR 혹은 EPDM의 입자의 크기나 모양이 크게 달라지며, 그 결과 열가소성 탄성체의 물성, 특히 충격강도는 현저히 달라진다^{4,7)}.

본 보고서에서는 국내에서 시판되고 있는 12종의 EPDM 및 EPM의 유변학적 특성을 RDS (Rheometrics dynamic spectrometer)로서 측정하였다. 측정온도는 가공온도에 준하는 210°C에서 행하였으며, 이러한 data는 고무의 배합이나, 블렌딩에 기초자료로서 널리 이용되리라 본다.

II. 실험

시료의 유변학적 특성은 원추-평판형 RDS를 이용, 210°C에서 등온적으로 측정하였다. 먼저, 시료를 hot press에서 직경 25mm, 높이 1mm 정도의 disc로 제작하여 이를 210°C의 평판위에 놓고 gab이 10 μ m가 되도록 압착하였으며, 이때 스며나오는 과잉의 시료는 매끄럽게 잘라 내었다. 주파수 sweep에 앞서서 먼저 온도 및 변형 sweep을 행했으며, 주파수 $\omega=100$ rad/s, 변형=20%, 210°C에서 시료는 30분이상 안전한 상태로 유지되었으며, 주파수 sweep에서 전단 혹은 열분해가 거이 없음을 확인하였다. 또한 변형 sweep에서는 시료가 30%이내에서 충분히 선형 점탄성적 거동을 보임을 확인하였으며, 높은 주파수 영역에서 data가 산란되는 것을 막기 위해 20% 변형율에서 주파수 sweep을 행하였다.

III. 결과 및 고찰

Table 1에는 본 실험에 사용한 EPDM의 요드가, C₃ 함량 및 Mooney 점도를 각각 나타내었으며 이들의 복합점도(η^*)를 Fig. 1에 도시하였다. 또한 본 실험에 사용한 EPM은 에틸렌과 프로필렌의 중량조성이 50:50인 랜덤공중합체(Ex-

Table 1. Rubber component and Mooney viscosity

Rubber	Grade	ML ₁₊₄ (100°C)	I ₂	C ₃	Maker
EPT	4095	93	24	42	Mitsui (Japan)
	3091	85	19	37	
	3045	40	17	42	
	4021	23	26	44	
Esprene	505	75	24	36	Sumitomo (Japan)
	512F	90	12	28	
	305	57	20	34	
Royalene	512	60	14	32	Uniroyale (U. S. A)
	501	53	9	44	
KEPR	210	38	19	34	Kum Ho (Korea)
	270	105	15	43	
	570C	90	15	28	

xon)였다. 복합점도는 식(1)로 정의되며, RDS에서 측정되는 선형점탄성적 성질과의 관계는 아래와 같다.⁸⁾

$$\eta^* = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}, \quad \eta^* = \eta' - i\eta'' \quad (1)$$

$$G' = \omega\eta'$$

$$G'' = \omega\eta''$$

$$\tan\delta = \frac{G''}{G'} = \frac{\eta''}{\eta'} \quad (4)$$

회전형 rheometer의 경우 입력변수인 변형(γ)과 변형속도($\dot{\gamma}$)는

$$\gamma = \gamma_0 \sin \omega t \quad (5)$$

$$\dot{\gamma} = \gamma_0 \omega \cos \omega t \quad (6)$$

로 주어지며, torque를 측정함으로써 얻어지는 전단응력(τ)과 변형과의 관계로부터 변형과 같은 위상에 있는 점도성분을 η' , 90° 위상지연을 보이는 점도성분을 η'' 으로 정의한다. 또한 위의 식에서 G' 을 저장탄성계수, G'' 을 손실탄성계수라 하며, 식(4)로 정의되는 $\tan \delta$ 를 손실tangent라 한다.⁹⁾

Fig. 1a 에는 EPT series와 EPM, KEPR 210 및 Royalene 501의 복합점도를 주파수의 함수로 나타내었다. 낮은 주파수 범위에서 EPT series의

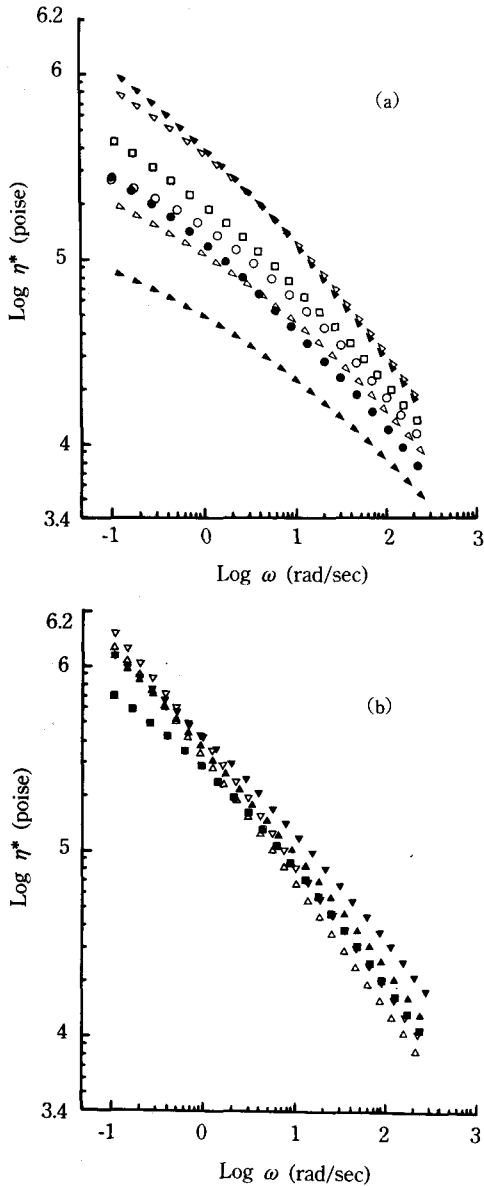


Fig. 1. Complex viscosity of the sample.

- a) (○) EPM ; (▷) EPT3045 ; (◁) EPT 3091 ;
- (▶) EPT4021 ; (◀) EPT4095 ; (□) Royalene501 ;
- (●) KEPR210.
- b) (△) Esprene305 ; (▽) Esprene505 ;
- (▲) KEPR270 ; (▼) KEPR570C ; (■) Royalene512.

점도의 크기는 4021 < 3045 < 3091 < 4095의 순으로 증가하며, Table 1에 나타난 Mooney 점도의 순서와 일치하고 있음을 알 수 있으며, 이는 Mooney 점도 측정의 전단속도가 비교적 낮음을 나타내고 있다. 초기점도는 일차적으로 평균분자량(Mw)의 지수함수이므로 점도의 순서는 Mw의 순서로 보아도 무방할 것이다³⁾. 특기할 것은 낮은 주파수 영역에서는 EPT 4095가 EPT 3091 보다 높은 점도를 보이나, 높은 주파수에서는 EPT 3091이 보다 큰 점도를 보이며, 이는 이들 두 grade점도의 전단의존성이 다름에 기인하며, EPT 4095가 높은 Mw와 동시에 넓은 분자량분포(molecular weight distribution, MWD)를 가지고 있음을 의미한다. 같은 경향을 KEPR 210과 EPT 3045 및 KEPR 210과 EPM 사이에서도 발견할 수 있다.

위와 같이 점성함수의 교차가 일어나는 경우에는 가공시 각별한 주의를 요한다. 예로서 고무 배합이나 블렌딩의 경우 낮은 전단속도 data인 Mooney 점도나 용융흐름지수(melt flow index, MFI)의 상대치는 높은 전단속도하에서는 가공성의 상대적인 지표로 이용할 수 없으며, RDS나 모세관형 rheometer data를 지표로 삼아야 한다.

Fig. 1b에서는 EPT 505, EPT 305, KEPR 270, KEPR 570 및 Royalene 512의 점성함수를 진동주파수의 함수로 나타내었다. Royalene 512를 제외한 나머지 grade는 전반적으로 Fig. 1a에 나타난 시료에 비해 초기점도가 크고 점성함수가 선형에 가까움을 알 수 있으며, 이는 분자량이 크고 분자량 분포도 비교적 넓은을 의미한다. 특히, EPT 505 및 EPT 305 grade의 점성함수는 이러한 경향이 현저하므로 다른 grade와 블렌딩 시킬 때 조성이나 목적에 따라 정확한 전단속도를 규정할 필요가 있으며, 나아가 Mooney 점도를 가공성의 지표로 이용하는데도 각별한 유의가 필요하다.

Fig. 2에는 Fig. 1a의 시료에 대한 저장탄성계수(G')를 진동주파수의 함수로 나타내었다. 저장탄성계수는 한차례의 주기변형에서 시료가 저장하는 탄성에너지로서 시료의 탄성으로 생각

할 수 있으며⁹⁾, 고무의 탄성회복이나 rebound 성을 좌우하는 물성으로 해석할 수 있다. 저장탄성계수의 크기 역시 복합점도의 크기와 일치하고 있으며 복합점도에서 나타난 교차점이 저장탄성계수 측정에도 그대로 나타나고 있음을 알 수 있다.

Fig. 3에는 손실탄성계수를 진동주파수의 함수로 나타내고 있다. 손실탄성계수는 한차례의 주기변형에서 시료가 점성분산 즉, 마찰로 인하여 상실하는 에너지에 해당하며, 기계적에너지의 열에너지로의 비가역적 전환을 의미한다⁸⁾. 고무의 점성분산은 진동체, 예로서 타이어, 벨트 혹은 자동차 부품으로 사용되는 고무의 heat buildup을 야기시키는 주요한 요인이 된다^{10~12)}. Fig. 3에서 특기 할만한 점은 EPM의 저장탄성계수는 KEPR 210에 비해 낮은 값을 보인데 비하여 손실탄성계수는 큰 값을 보임을 알 수 있다 (낮은 주파수 범위에서).

Fig. 4에는 시료의 손실 tangent를 진동주파수의 함수로 나타내었다. 손실 tangent는 저장탄성계수에 대한 손실탄성계수의 상대적인 크기를 나타내는 값이다. EPT 4021, EPT 3045,

EPM은 낮은 주파수범위에서 $\tan \delta$ 값이 10^2 이상을 나타내는데 비하여 다른 grade는 $10^1 \sim 10^{1.5}$ 사이의 비교적 낮은 값을 나타내고 있음을 알 수 있다. 낮은 진동주파수에서 보다 높은 손실 ta-

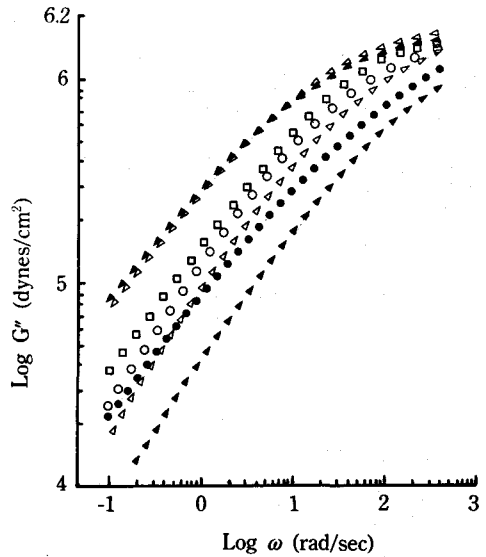


Fig. 3. Loss modulus vs. frequency. Same symbols with Fig. 1a.

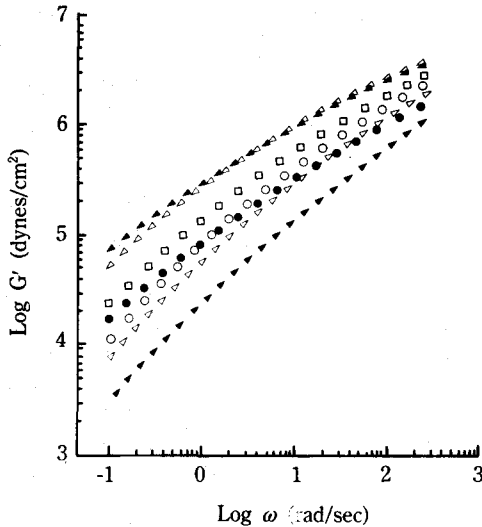


Fig. 2. Storage modulus vs. frequency. Same symbols with Fig. 1a.

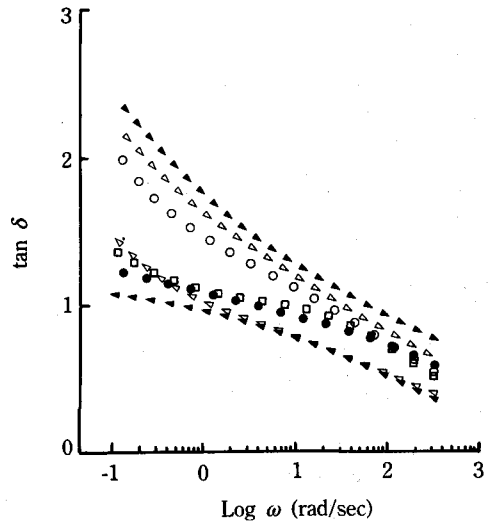


Fig. 4. Loss tangent vs. frequency. Same symbols with Fig. 1a.

ngent값을 보이는 EPM 및 EPT grade는 낮은 전단속에서 측정되는 Mooney 점도 data와 비교적 잘 일치하고 있으며, 이들은 다른 grade에 비해 분자량이 상대적으로 작으므로 분자간 혹은 분자자체의 꼬임(entanglement)이 작으므로 탄성이 상대적으로 작음을 의미한다. 또한 EPM 및 EPDM의 손실 tangent 값은 같은 온도에서 측정된 폴리에틸렌이나 폴리프로필렌($10^0 \sim 10^1$)에 비해 보다 높은 값이다.

Fig. 5에는 완화스펙트럼을 완화시간 τ 의 함수로 나타내었다. 완화스펙트럼($H(\tau)$)은 완화시간이 $\ln \tau$ 와 $\ln \tau + d \ln \tau$ 사이에 있는 분자가 응력완화에 기여하는 정도를 나타내는 척도이며, 완화 modulus나 creep compliance data로부터 계산이 가능하다. 본보에서는 RDS에서 직접 측정된 손실탄성계수(G'') data를 사용하여 식 (7)로 주어지는 Ninomiya-Ferry의 1차 근사식으로 계산하였다⁹⁾.

$$H(\tau) = \frac{2}{\pi} \left[G''(\omega) - \frac{a}{(a-1)^2} (G''(a\omega) + G''(\omega/a) - 2G''(\omega)) \right] \quad (7)$$

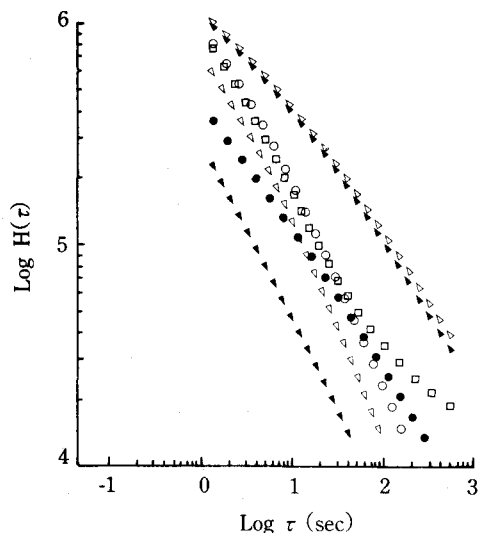


Fig. 5. Relaxation spectrum of the sample. Same symbols with Fig. 1a.

위 식에서 $\tau=1/\omega$ 이며, a 는 상수이다. 그림 5에는 보는 바와 같이 EPT 3091과 EPT 4095는 다른 grade에 비하여 긴 완화시간 영역에서의 분포가 크며, 가공공정에서 응력완화가 일어나는데 보다 긴 시간이 요구됨을 알 수 있으며¹⁵⁾, EPT 4021은 process time을 단축시킬 수 있다는 잇점이 있다. 특히, Royalene 501은 긴 시간대에서 선형으로부터의 drift가 일어나고 있으며, 이는 시료가 거대분자량 꼬리쪽에 상당한 분포를 가졌거나, 분자량분포가 bimodal일 가능성을 제시하고 있다.

요 약

국내에서 생산, 혹은 수입 시판되고 있는 11종류의 EPDM과 1종의 EPM고무에 대한 선형점탄성적 성질을 RDS로 측정하였다. 측정은 210°C에서 등온적으로 행하였으며, 이들 고무의 복합점도, 저장탄성계수, 손실탄성계수, 손실 tangent 및 완화스펙트럼 data는 고무 블렌딩이나, 복합화과정에서 중요한 자료로 이용될 것으로 믿는다.

참 고 문 헌

1. C. D. Han, "Multiphase Flow in Polymer Processing", Academic, New York, 1981.
2. G. V. Vinogradov and A. Ya. Malkin, "Rheology of Polymers", Springer, New York, 1980.
3. J. E. Mark, A. Eisenberg, W. W. Graessley, L. Mandelkern, and J. L. Koenig, "Physical Properties of Polymers", ACS, Washington D. C., 1984.
4. I. S. Miles and A. Zurek, *Polym. Eng. Sci.*, **28**, 796 (1988).
5. K. Min, J. L. White, and J. F. Fellers, *ibid*, **24**, 1327 (1984).
6. S. Wu, *ibid*, **27**, 335 (1987).
7. S. Danesei and R. S. Porter, *Polymer*, **19**, 448 (1978).

8. R. Darby, "Viscoelastic Fluids", Marcel, New York, 1976.
9. J. D. Ferry, "Viscoelastic Properties of Polymers", Wiley, New York, 1970.
10. L. A. Goettler and K. S. Shen, *Rubber Chem. Tech.*, **56**, 620 (1983).
11. D. K. Setua and S. K. De, *ibid*, **56**, 809 (1983).
12. M. B. Lattimer, C. D. Weber, and Z. R. Hardt, *ibid*, **59**, 3883 (1986).
13. F. W. Barlow "Rubber Compounding", Dekker, New York, 1988.
14. S. R. Monghe, *Rubber World*, **187**(5), 16 (1983).
15. L. Schmidt, *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, 2463 (1979).