

전단력 하에서 가교된 EPDM과 HDPE블렌드의 물성 ; Cure-blend에 대한 연구

하 창 식 · 조 원 제
부산대학교 공과대학 고분자공학과
(1990年 4月 13日 接受)

Properties of the Dynamically Cured EPDM and HDPE Cure-blend

Chang-Sik Ha · Won-Jei Cho

Department of polymer Science and Engineering, Pusan National University,
Pusan 609-735, Korea
(Received April, 13, 1990)

ABSTRACT

The blends of ethylene-propylene-diene terpolymer (EPDM) and high density polyethylene (HDPE) have been studied. Blends were prepared in a laboratory internal mixer, where EPDM was cured under shear with dicumyl peroxide (DCP) in the absence of HDPE and later blended with HDPE (cure-blend).

The effect of DCP concentration, shear intensity of the mixing, and rubber/plastic composition were studied on the rheological, thermal and physical properties of the cure-blend. The results obtained were compared with those from blend-cure of Lee and Kim's work⁴⁾ and discussed.

I. 서 론

최근 "Dynamic Curing"으로 불리는 가공법은 열가소성 탄성체(thermoplastic elastomer)를 제조하는 새로운 방법으로 많은 관심을 끌고 있다^{1~11)}. Banbury mixer나 roll mill같은 전단력이 가해지는 intensive mixer 내에서 고무의 가교반응과 동시에 플라스틱과의 혼합 조작을 행함으로써 비록 가교된 고무를 한 성분으로 가지지만 압출이나 사출성형과 같은 열가소성 수지의 가공방법에 의해 가공이 가능하고 우수한 물성을 함께 갖는 재료를 만드는 방법을 "dynamic curing"이라고 부른다. "dynamic vulcanization"으로도 불리우는 이 가공기술은 Fischer^{1,2)}에 의하

여 실용화된 후 Coran과 Patel⁵⁾, Stricharczuk⁶⁾, Ha와 Kim^{7~9)} 및 Kim과 Kim^{10,11)} 등에 의해 계속 연구되어 오고 있다.

그 중에서 ethylene-propylene-diene terpolymer, 즉 EPDM과 high density polyethylene (HDPE)과의 "dynamic curing"에 의한 블렌드의 제조와 물성에 대하여서는 Ha³⁾, Lee와 Kim⁴⁾ Kim과 Kim^{10,11)}에 의해 발표된 바 있다. Ha는 roll mill에서 EPDM을 dicumyl peroxide(DCP)로서 가교반응시킴과 동시에 HDPE와 블렌딩한 재료의 물성을 조사하였고,³⁾ Lee와 Kim은 Brabender roller mixer를 사용하여 EPDM을 DCP로 가교시키면서 HDPE와 EPDM을 블렌딩한 재료의 물성을 조사하였다⁴⁾. 그리고 Ha등¹²⁾과 Kim과 Kim 등^{10,11)}은 Extruder를 이용하여 dynamic cu-

ring시킨 EPDM과 HDPE블렌드의 물성을 연구하여 발표한 바 있다.

위 세 논문은 모두 EPDM과 HDPE를 동시에 mixer내에 혼입한 뒤 전단력(shearing force)이 가해지는 조건하에서 가교반응과 블렌딩이 동시에 일어나도록 하는 이른바 blend-cure기술을 사용하였다.

본 논문은 이들 세 논문과는 다르게 EPDM-DCP 혼합물을 먼저 curing시키고 전단력하에서 가교된 EPDM을 다시 2단계로 HDPE와 혼합하는 기술(cure-blend라 칭함)을 사용하여 EPDM/HDPE 블렌드를 제조하고 그 물성을 조사하였다. 한편 그 결과를 Lee와 Kim이 발표한 blend-cure된 EPDM/HDPE 블렌드의 물성과 비교, 검토하였다.

II. 실험적 방법

1. 실험 재료

고밀도 폴리에틸렌(HDPE)은 대한 유화제 E 308 grade(M. I. 0.8)를 사용하였고 EPDM은 Uniroyal사제 Royalene 521 grade를 사용하였다. EPDM은 ethylidene norbornene(ENB) type으로 ethylene/propylene비는 52.0/48.0, 고유점도는 70°C의 xylene용매하에서 1.22 dl/g이었고, 오오드가(I. V.)는 15.2이었다. 가교제로는 순백색 과립상의 dicumyl peroxide(DCP)(일본 Mitsui 제)를 사용하였다.

2. Cure-blend 제조

Farrel 3"×7" research roll mill을 사용하여 EPDM과 DCP를 80°C에서 10분간 혼합하였다. 이 온도에서 DCP는 거의 분해되지 않는다. 이때 DCP 혼합량은 EPDM을 기준으로 0.0에서 1.33phr까지 변화시켰다. 이렇게 하여 만든 EPDM-DCP 혼합물을 Brabender roller mixer(type W 50 H)를 사용하여 전단력하에서 가교시켰다. Mixer의 용량은 약 60cc이고 두 blade의 회전속도비는 2:3이었다.

EPDM-DCP 혼합물을 먼저 mixer chamber에 넣고 mixer의 회전속도를 30, 60 및 90rpm으로

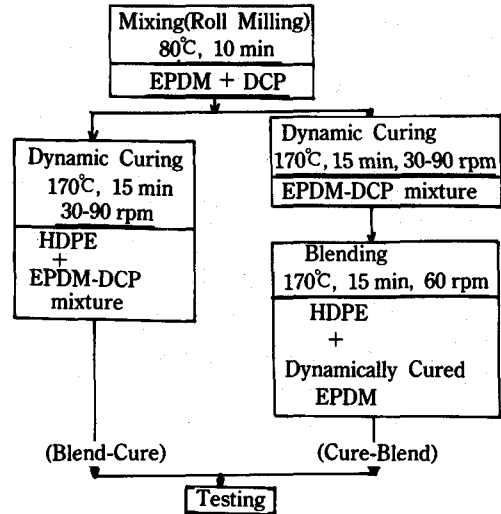


Fig. 1. Schematic diagram of experimental procedure.

변화시키면서 15분동안 dynamic curing시키고, 이를 다시 일정한 회전속도(60rpm)에서 HDPE와 15분 동안 블렌딩하였다. EPDM과 HDPE의 조성은 중량비로 25/75, 50/50 및 75/25의 세 가지로 하였으며 batch당 40g씩 채웠다. 각 경우에 dynamic curing 및 블렌딩 온도를 170°C로 조절하였다. Fig. 1에 Lee와 Kim이 연구한 blend-cure와 본 연구의 cure-blend의 제조 과정의 개략도를 도시했다.

3. Rheological properties 측정

레올로지 물성 측정은 capillary rheometer (Instron model 3211)를 사용하여 shear rate 변화에 대한 용융점도의 변화를 측정하였다. 측정은 180°C에서 행하고, 모세관은 직경 0.1257cm, 길이 5.0851cm (L/D는 40), entrance angle 90°의 것을 사용하였다.

4. 결정도

결정도는 DSC(Du pont model 910)와 thermal analyzer(Du pont Model 990)를 사용하여 측정하였다. 결정용융열 ΔH_m (J/g)의 계산법과 측정방법은 전보³⁾와 같다. 결정화속도는 Dynamic

DSC법을 사용하여 160°C에서 시료를 충분히 녹인 다음(약 10분) 냉각 속도를 3.6, 5.0, 7.6, 10.0, 15.32 및 20.0°C/min로 바꾸면서 얻은 발열곡선에 의해 구하였다.

5. 인장물성

인장물성으로는 Instron tensile tester(model 1130)를 사용하여 180°C에서 약 3000psi의 압력으로 사출성형시켜 얻었으며 시편의 규격은 ASTM 1708-66 microtensile specimen에 의하였다. 인장강도는 초기단면적을 사용하여 계산하였으며, crosshead speed는 100mm/min로 3개 이상의 시료를 사용하여 평균값을 취하였고 측정온도는 25°C이었다.

III. 결과 및 고찰

1. Rheological properties

Fig. 2~4에 mixer 회전속도를 60rpm으로 하였을때 전단력하에서 가교된 EPDM과 HDPE cure-blend의 레올로지 물성을 도시하였다. 그림 2에서보는 바와 같이 EPDM75/HDPE 25 블렌드의 경우 blend-cure의 경우와 마찬가지로⁴⁾ DCP 함량이 증가할수록 용융점도가 증가하는 것으로 나타났다. 이는 가교반응에 의한 분자량의 증가 효과에 기인한다.

EPDM 25/HDPE 75의 조성에서는(Fig. 3) DCP 함량의 증가에 따라 점도가 상승하나 DCP 함량이 1.33phr일때는 크게 가교된 EPDM과 HDPE와의 상용성이 나빠져서 상분리가 일어나고 이에 따라 점도가 감소한다. 이는 cure-blend 경우 EPDM이 다량의 DCP에 의해 화학적 결합이 크게 일어나므로 비록 전단력하에서 가교되더라도 이 농도에서는 거의 infinite network를 이루게 되는 것으로 추정된다.

EPDM 50/HDPE 50 조성의 경우(Fig. 4) 낮은 shear rate에서는 DCP 함량이 증가할수록 점도가 감소함은 Lee와 Kim⁴⁾이 연구한 blend-cure의 경우와 마찬가지로 shear를 받는 조건에서 morphology 변화를 수반하기 때문인 것으로 생각되

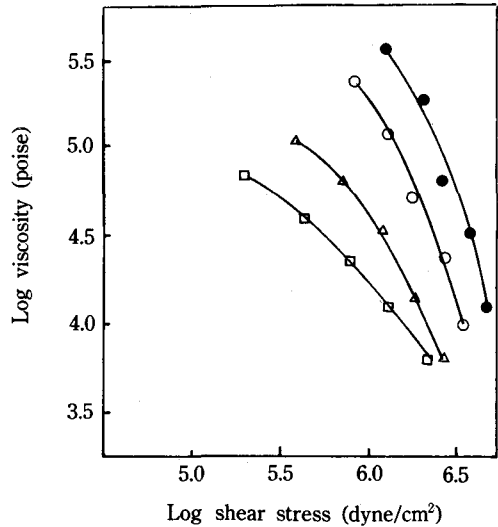


Fig. 2. Viscosity-shear stress relationship for EPDM 75/HDPE 25 blend at 180°C. : (□) 0.33phr DCP ; (△) 0.67phr DCP ; (○) 1.00phr DCP ; (●) 1.33phr DCP.

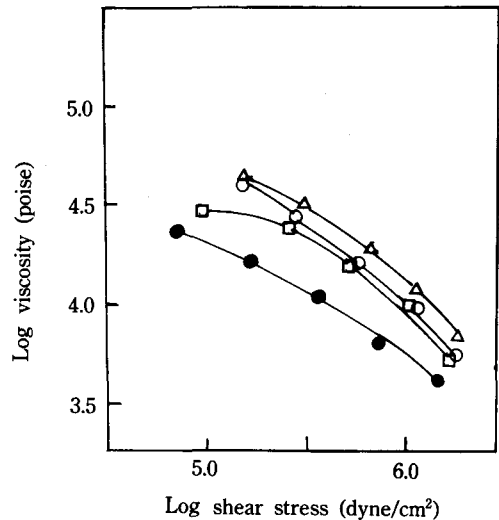


Fig. 3. Viscosity-shear stress relationship for EPDM 25/HDPE75 blend with different DCP concentration at 180°C. : (□) 0.33phr ; (△) 0.67phr ; (○) 1.00phr ; (●) 1.33phr.

며, DCP 농도가 1.33phr의 경우 낮은 shear rate에서도 1.0phr 경우 보다 더 낮은 점도를

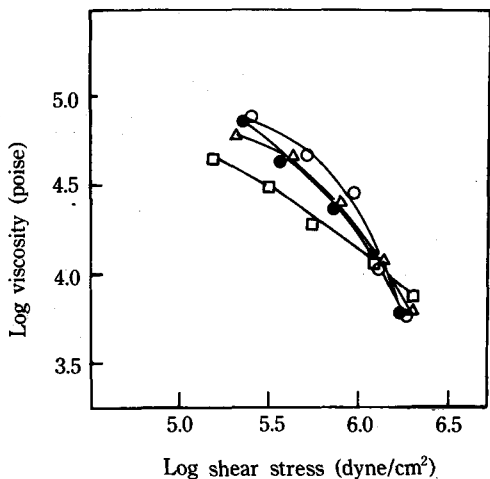


Fig. 4. Viscosity-shear stress relationship for EPDM 50/HDPE50 blend with different DCP concentration at 180°C. (□) 0.33phr ; (△) 0.67phr ; (○) 1.00phr ; (●) 1.33phr.

보이는 것은 EPDM 25/HDPE 75 조성의 경우 처럼 상분리에 기인한다.

Fig. 5~7에 Lee와 Kim⁴⁾이 연구한 blend-cure sample의 rheology 물성과 본 논문에서 연구하고 있는 cure-blend sample의 rheology 물성을 비교 도시하였다.

세 조성의 경우 모두 blend-cure 경우 보다 cure-blend 경우가 DCP 농도에 관계없이 같은 shear stress에서 점도가 낮게 나타났는데 이 현상은 곧 blend-cure 경우 EPDM이 전단력하에서 가교되더라도 가교효율이 낮은 HDPE의 영향으로 network가 끊어져 microgel구조를 가질 확률이 높은 반면 cure-blend 경우는 EPDM-phase만 먼저 가교반응을 일으키므로 전단력의 효과에 의해 어느 정도 infinite network가 끊어지기는 하나 blend-cure의 경우에 비하면 상당히 그 경향이 작다고 볼 수 있다. 따라서 cure-blend의 경우가 교EPDM상과 HDPE상 간의 상용성은 상당히 낮을 것이므로 용융점도 또한 낮게 나타나게 된다. 또한 EPDM의 조성이 75wt%일 경우 DCP 함량이 증가할수록 blend-cure 및 cure-blend sample 두 경우 모두 용융점도가 큰 차이를 보이지

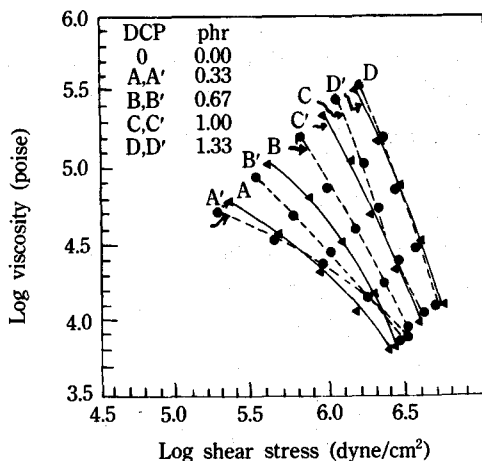


Fig. 5. Comparison of cure-blend with blend-cure for the rheological behavior for EPDM75/HDPE25 blends. (— ; Cure-blend, --- ; Blend-cure).

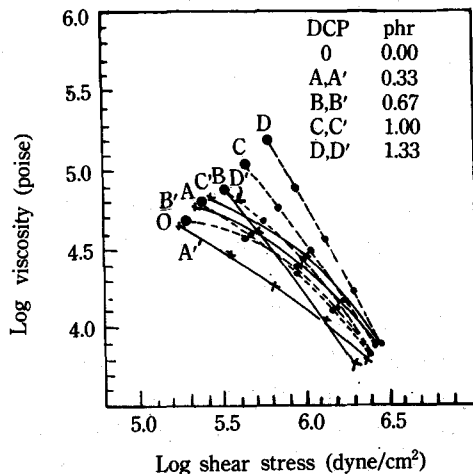


Fig. 6. Comparison of cure-blend with blend-cure for the rheological behavior for EPDM50/HDPE50 blends. (— ; Cure-blend, --- ; Blend-cure).

않는 사실이 DCP 함량이 높을 때는 EPDM상이 microgel 구조를 가질 경향이 적다는 것을 말해 준다.

EPDM/HDPE 블렌드를 power-law fluid로 가정하면 식(1)과 (2)에 의해 flow behavior index

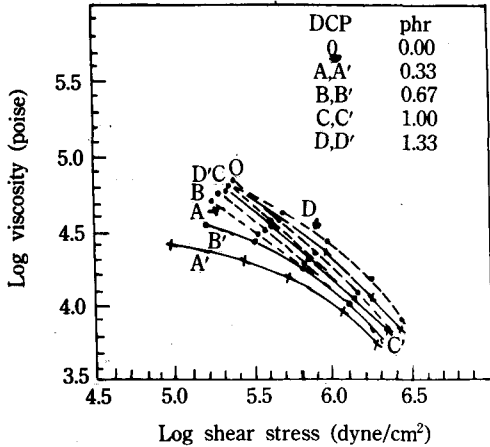


Fig. 7. Comparison of cure-blend with blend-cure for the rheological behavior for EPDM25/HDPE75 blends. (— ; Cure-blend, ··· ; Blend-cure).

(n : 유동특성지수)를 계산할 수 있다.

$$\tau = K \dot{\gamma}^n \quad (1)$$

$$\log \tau = \log K + n \log \dot{\gamma} \quad (2)$$

여기서 τ 는 shear stress (dyne/cm²), $\dot{\gamma}$ 는 shear

rate at wall (sec⁻¹) 및 K는 consistency이다.

Flow behavior index는 Fig. 8에 도시한 바와 같이 DCP 함량이 증가함에 따라 감소하며, pseudoplasticity가 증가함은 blend-cure의 경우와 마찬가지로였다. 다만, EPDM 25/HDPE 75 조건에서 blend-cure의 경우 중간 DCP농도에서 n이 최대값 현상을 보였는데 반해⁴⁾ cure-blend 경우는 이러한 최대값 현상이 보이지 않고 DCP 농도에 따라 계속 감소하였으며, DCP 1.33 phr 농도의 경우 유동특성지수가 약간 상승했는데 이는 물론 상분리에 기인한 것이다. DCP 농도를 1.0 phr로 고정했을 때 mixer의 회전속도를 증가시킬수록 유동특성지수가 증가하고(Fig. 8) 점도는 감소하는 경향이 있었으며, EPDM 조성이 증가할수록 mixer 회전속도에 의한 점도 감소효과는 컸다. (Fig. 9-11) 즉, mixer 회전속도의 증가에 의한 전단력의 증가로 EPDM상은 infinite network를 이루지 못하고 보다 작은 크기를 갖는 microgel의 domain을 이루게 됨을 예측할 수 있다. 이는 blend-cure 경우와 동일한 결과를 나타낸 것이다.

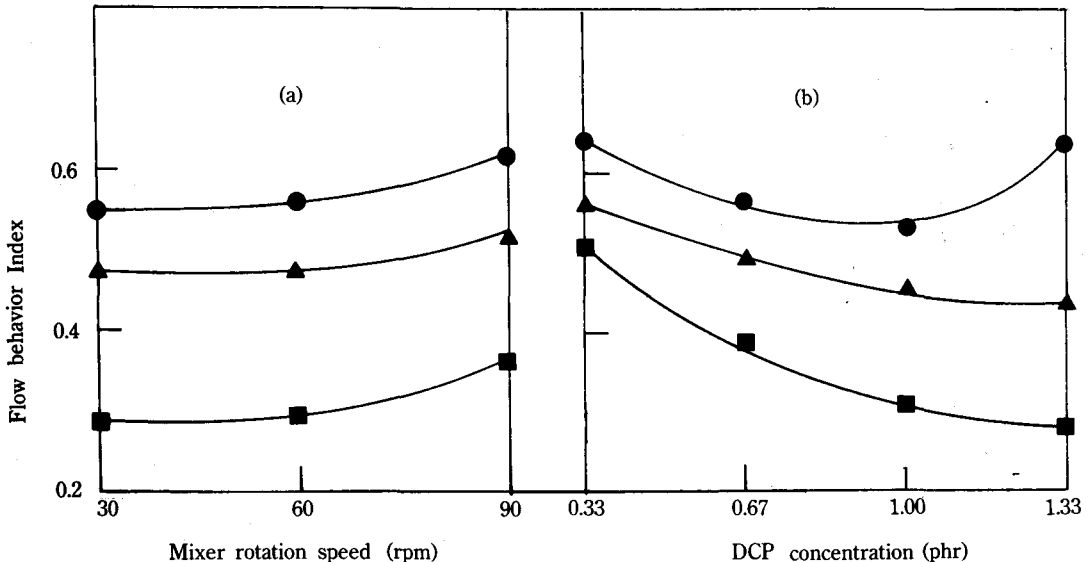


Fig. 8. Flow behavior index for EPDM/HDPE blends at 180°C.: (a) effect of mixer rotation speed ; (b) effect of DCP concentration ; (●) 25/75 ; (▲) 50/50 ; (■) 75/25.

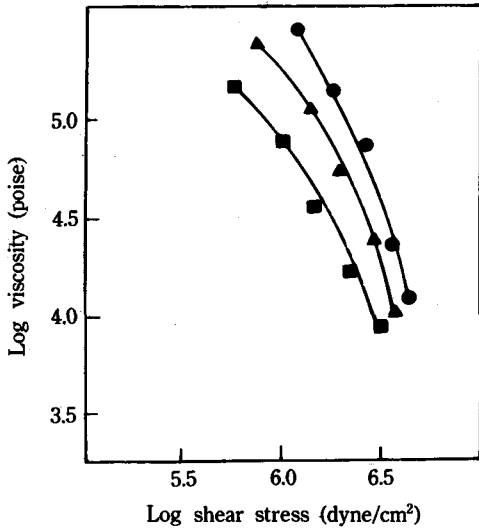


Fig. 9. Viscosity-shear stress relationship for EPDM 75/HDPE25 blends with different mixer rotation speed at 180°C. : (●)30rpm ; (▲)60 rpm ; (■)90rpm.

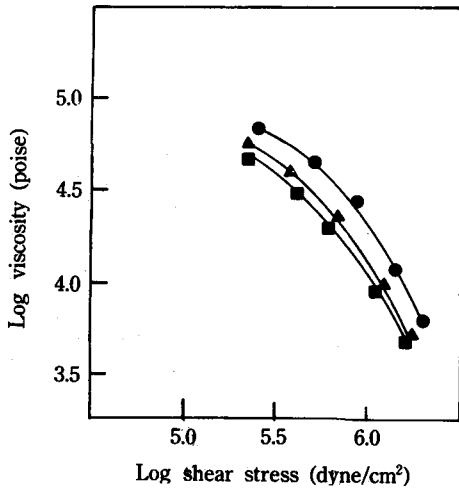


Fig. 10. Viscosity-shear stress relationship for EPDM50/HDPE50 blends with different mixer rotation speed at 180°C. : (●)30 rpm ; (▲)60rpm ; (■)90rpm

2. 결정도와 결정화속도

EPDM/HDPE cure-blend에 대해서 mixer 회

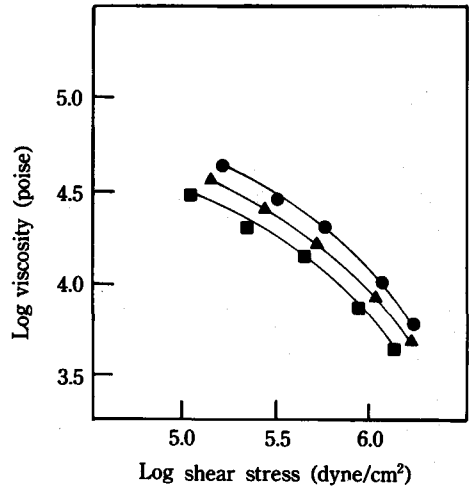


Fig. 11. Viscosity-shear stress relationship for EPDM25/HDPE75 blends with different mixer rotation speed at 180°C. : (●)30 rpm ; (▲)60rpm ; (■)90rpm

전속도 60 rpm에서의 DCP 농도효과와 DCP 농도가 1.0 phr일때 mixer 회전속도의 결정도에 대한 효과를 Fig. 12~13에 나타내었다.

결정도는 본 실험에서 사용한 HDPE의 결정도를 100으로 보았을 때의 상대치로 보았으며, HDPE의 용융열은 251.86J/g이었다. EPDM 75 /HDPE 25, EPDM 50/HDPE 50조성의 경우 DCP 함량이 증가함에 따라 결정도는 감소하였다. 가교된 EPDM이 HDPE의 결정형성에 결합으로 작용하기 때문에 결정도는 감소하는 것으로 추정된다. EPDM 25/HDPE 75 조성에서 DCP함량의 증가에 따라 결정도가 감소하였다가 증가하는 현상은 blend-cure 경우와 큰 차이가 있는데 이는 가교된 EPDM이 blend-cure 경우보다는 network가 훨씬 많이 형성될 것이기 때문에 DCP 0.33 phr의 경우 HDPE의 결정 형성에 결합으로 작용하는 데 반해 DCP 농도가 1.0, 1.33 phr이 될 경우 가교결합된 EPDM과 HDPE의 상분리가 크게 일어나기 때문에 결정도는 다시 증가하게 된다(Fig. 12).

Mixer의 회전속도를 증가시키면 rpm에 따라 결정도가 증가하는 것을 볼 수 있는데 30 rpm일

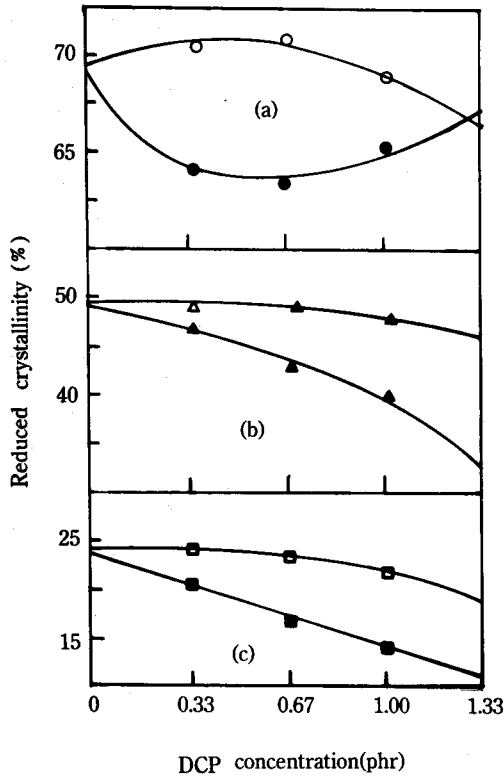


Fig. 12. Effect of DCP concentration on the reduced crystallinity of EPDM/HDPE blends. : (a) 25/75 ; (b)50/50 ; (c)75/25 ; (●) Cure-blend ; (○) Blend-cure.

때는 network를 이룬 EPDM상이 HDPE의 결정 형성에 결함으로 작용하고 rpm이 클수록 microgel형성으로 인한 상분리로 결정도가 증가한 것으로 추정된다. Shear intensity의 결정도에 대한 영향은 EPDM/HDPE 조성이 50/50, 75/25 및 25/75 세 경우 모두 같은 경향을 보여 주고 있다(Fig. 13).

또한 결정도의 경우 30, 60 rpm일 때는 Lee와 Kim⁴⁾이 연구한 HDPE 존재하에서 press-cure된 sample 보다 결정도가 더 낮고, 90 rpm 정도로 mixer 회전속도를 빠르게 하면 가교EPDM상의 network를 끊는 dynamic curing 효과로 결정도가 상승하는 현상은 매우 주목할 만한 사실이다.

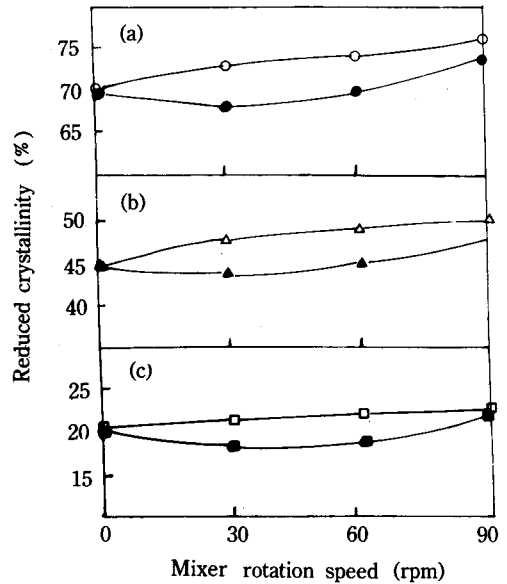


Fig. 13. Effect of mixer rotation speed on the reduced crystallinity of EPDM/HDPE blends. : (a) 25/75 ; (b) 75/25 ; (c) 75/25 ; (●, ▲, ■) Cure-blend ; (○, △, □) Blend-cure.

Fig. 14는 60 rpm에서의 EPDM 25/HDPE 75 조성의 cure-blend sample의 결정화속도를 나타낸 것으로 blend-cure에 비해 결정화속도가 상당히

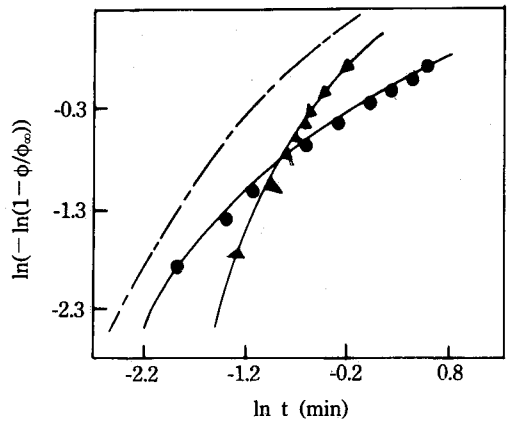


Fig. 14. Effect of DCP concentration on the crystallization of EPDM25/HDPE75 blend at 112 °C. : Cure-blend(▲)1.00phr, (●)0.33 phr ; Blend-cure(1.0phr)(---)

느리며, DCP 함량이 많을수록 초기에는 가교 EPDM의 존재로 HDPE의 결정형성에 방해요인이 되어 결정화속도가 느리나 결정화가 진행될수록 상분리에 의해 결정화속도가 더 빠른 것을 알 수 있다.

Table 1은 blend-cure와 비교한 cure-blend sample의 결정화 특성치를 정리한 것이다. 결정화의 반감기($t_{1/2}$: sec)는 Avrami식에 의해

$$t_{1/2} = \left[\frac{\ln 2}{Z} \right]^{1/n} \quad (3)$$

으로 주어진다. 여기서, Z는 결정화속도상수이며 n은 Avrami지수이다.

3. 인장강도와 연신율

Mixer 회전 속도가 60 rpm으로 일정할 때 DCP 농도가 증가함에 따른 인장강도의 변화를 Fig. 15에 나타내었다.

HDPE가 50%인 경우 DCP 0.67 phr일 때 인

Table 1. Crystallization characteristics of EPDM 25 /HDPE 75 blends

Sample	z	n	corr.	$t_{1/2}$ (sec)	ref.
HDPE 100	1.478	1.008	0.992	28.3	Lee and Kim
Blend-cure					
60rpm, 0 phr	1.675	1.009	0.989	25.0	〃
60rpm, 0.33	1.779	1.007	0.993	23.3	〃
60rpm, 1.0	1.443	0.916	0.994	26.7	〃
Cure-blend					
60rpm, 0.33	0.789	1.011	0.985	52.77	This work
60rpm, 1.0	1.665	1.648	0.996	35.25	

장강도가 최대값을 가짐은 blend-cure의 경우와 같으나, cure-blend의 경우는 대체적으로 화학 결합에 의한 EPDM의 가교반응으로 인장강도는 DCP 함량에 따라 계속 증가한다. 반면, 연신율은 EPDM 75/HDPE 25 조성의 경우 EPDM의 화학적

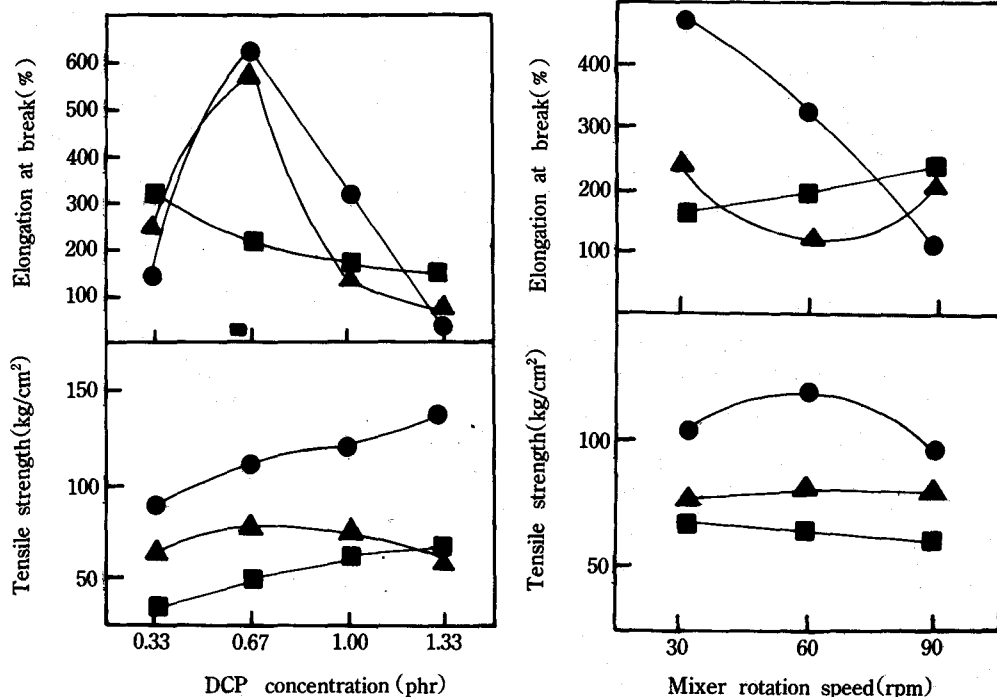


Fig. 15. Effect of DCP concentration(a) and mixer rotation speed (b) on the elongation at break and tensile strength of EPDM/HDPE blends. : (●) 25/75 ; (▲) 50/50 ; (■) 75/25.

가교결합에 의해 DCP 함량에 따라 연신율이 계속적으로 감소하며 EPDM 50/HDPE 50 및 EPDM 25/HDPE 75 조성의 경우 약간의 DCP 함량(0.67 phr)에서는 결정도 감소에 의해 연신율이 증가하나, DCP 함량이 증가할수록 화학적 가교결합에 의한 EPDM network의 형성으로 연신율이 급격히 감소함을 볼 수 있다.

Mixer 회전속도에 의한 영향은 EPDM/HDPE 조성에 따라 화학적 가교결합의 역할, 상분리, 결정도 감소 및 전단력에 의한 microgel 형성 등의 복합적인 요인으로 HDPE의 조성에 따라 상이한 거동을 보이고 있다. EPDM 25/HDPE 75 조성의 경우 rpm이 낮을 때 연신율이 높게 나타나는 현상은 EPDM상과 HDPE상의 상분리에 의한 것으로 생각된다.¹³⁾

IV. 결 론

본 연구에서는 EPDM을 DCP를 사용하여 전단력 하에서 가교시키고 이 가교된 EPDM을 HDPE와 blending하여 열가소성 재료를 만들었다. Lee와 Kim이 연구한 EPDM/HDPE blend-cure의 결과와 비교 검토한 결과 얻은 중요한 결론은 다음과 같다.

1. EPDM 75/HDPE 25 cure-blend는 DCP함량이 증가함에 따라 점도는 증가했다. 일정한 DCP 농도에서 mixer 회전 속도가 증가함에 따라 용융점도가 감소함은 blend-cure sample과 같았다.

2. EPDM 25/HDPE 75 blend에서는 DCP 함량이 증가할수록 점도는 증가하나 1.33 phr일 때는 가교된 EPDM과 HDPE의 상용성이 나빠 상분리가 많이 일어나기 때문에 점도가 현저히 감소하였다. Mixer 회전속도의 영향은 EPDM 75/HDPE 25 조성의 경우와 같이 mixer의 회전속도가 빠를수록 용융점도가 감소하였다.

3. DCP 농도가 증가하면 결정도는 감소하나 EPDM 25/HDPE 75 경우 상분리의 영향이 크게 작용하여 DCP 함량의 증가에 따라 결정도는 어느 농도에서 최소값 현상을 보였다.

4. DCP 농도가 증가함에 따라 조성에 관계없이 인장강도는 약간 증가하며 연신율은 감소하였다. 전단력의 세기에 따른 인장물성은 상분리, 결정결합 등 복합적인 요인으로 복잡한 거동을 보였다.

참 고 문 헌

1. W. K. Fischer, U. S. Pat. 3, 806, 558 (1974).
2. W. K. Fischer, U. S. Pat. 3, 862, 106 (1975).
3. C. S. Ha, Research Report, Coll. of Eng., PNU, 27, 329 (1984).
4. H. K. Lee and S. C. Kim, *Polymer(Korea)*, 9, 1, 44 (1985).
5. A. Y. Coran and R. Patal, *Rubber Chem. Technol.*, 56, 210 (1983).
6. P. T. Stricharczuk (B. F. Goodrich), U. S. Pat., 4, 036, 917 (1977).
7. C. S. Ha, D. J. Ihm and S. C. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, 32, 6181 (1986).
8. C. S. Ha and S. C. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, 35, 2211 (1988).
9. C. S. Ha and S. C. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, 37, 317 (1989).
10. D. H. Kim and S. C. Kim, *Polym. Bull.* 21, 401 (1989).
11. D. H. Kim, Ph. D. thesis, KAIST, Seoul (1989).
12. C. S. Ha, B. T. Yang and J. K. Lee, *Research Report*, PNU, 31, 201 (1986).
13. R. P. Hegler and G. Menning, *Polym. Eng. Sci.*, 25, 7, 395 (1985).