

Roll Mill에서 가교된 EPDM과 HDPE 블렌드의 물성에 관한 연구

하 창 식 · 조 원 제
부산대학교 공과대학 고분자공학과
(1991年 2月 1日 接受)

Properties of the Blends of HDPE and EPDM Cured under Shear by Roll Mill

Chang-Sik Ha and Won-Jei Cho

Dept. of polymer Science and Engineering, Pusan National University,
Pusan 609-735, Korea
(Received February, 1, 1991)

ABSTRACT

Blends of ethylene-propylene-diene terpolymer(EPDM) and high density polyethylene(HDPE) have been prepared in a roll mill by the process "dynamic curing" where both blending and a crosslinking reaction was carried out simultaneously. As a crosslinking agent, dicumyl peroxide(DCP) was used. Throughout the experimental ranges, the dynamically cured polyblends were shown to be thermoplastic elastomers except highly crosslinked blends of high compositions of EPDM. The increase of melt viscosity was observed as EPDM composition and DCP contents increased. From DSC determinations, the crystallinity decreased with increasing contents of DCP. The tensile strength and elongation at break generally increased with increasing DCP content and increasing HDPE compositions, but highly depended on the combined effects of decreasing crystallinity and increasing crosslinking density.

I. 서 론

Fischer는 종래의 고무가황법이나 열경화성 수지의 성형법과는 달리 roll mill이나 Banbury mixer등에 의해 일정한 전단력(shearing force)을 가하면서 경화를 일으키는 새로운 가황법에 관한 특허^{1,2)}를 통해 열가소성 탄성체(thermoplastic elastomer)를 제조하는 방법을 제안한 바가 있다.

Gressler에 의해 『dynamic curing』으로 불려지는 이 가공법은 특히 IPN(interpenetrating polymer network; 상호침투하는 고분자구조)과 같은 network형의 재료에 열가소성을 부여하는 한 방법으로 응용될 수 있다. 즉, 불용·불용의 재료인 IPN³⁾은 화학적 가교결합끼리의 그물 구조를 가져 연속적인 가공이 불가능하므로 가교반응에 의해 기계적 강도와 물성의 우수성을 유지하면서도 성형이 가능하도록 한다면 공업적으로도 매우

유익할 것이다.

본 연구에서는 roll mill에서 「dynamic curing」 시킨 EPDM과 HDPE의 블렌드 물성을 조사하고 EPDM을 가교시키기 위하여 사용한 peroxide함량의 영향, EPDM/HDPE 조성의 효과를 고찰하였다.

II. 실험적 방법

1. 실험재료와 sample제조

고밀도 폴리에틸렌(HDPE)은 대한유화제 E308 grade(M. I. 0. 8)를 사용하였고, EPDM은 Uniroyal사제 Royalene 521-grade를 사용하였다. EPDM의 물성은 전보⁴⁾에서 보고된 바와 같고, 가교제로는 순백색 granule상의 DCP(dicumyl peroxide; M. W. = 270. 36, 일본 Mitsui제)를 사용하였다.

우선 DCP를 EPDM내에 고르게 분산시키기 위해 Mishimura제 8"×20" open two-roll mill를 사용하여 80℃에서 10분간 mixing을 행하였다. DCP 혼합량은 EPDM을 기준으로 0.0에서 2.00 phr까지로 하였다.

전단력하에서 dynamic curing시키기 위해 roll mill에서 DCP가 섞여 있는 EPDM과 HDPE를 blending하였는데, 우선 HDPE를 roll에다 붓고 170℃에서 3~5분간 HDPE가 녹는 것을 확인한 다음에 DCP가 혼입되어 있는 EPDM을 넣어 170℃에서 15분동안 milling하였다. DCP의 반감기와 분해온도 data를 기준으로 dynamic DSC법에 의하면 이 조건에서 가교전환율이 99.94%인 것이 보고⁵⁾되어 있다. Roll mill의 회전속도는 전 roll의 경우 20rpm, 후 roll의 경우 22rpm이었고, milling시 roll의 clearance는 20mil로 조절하였다.

물성 test를 위해 roll milled된 sample을 200℃에서 5분간 100kg/cm² 압력하에서 압축성형하여 분석시편을 만들었다. EPDM과 HDPE의 조성은 25/75, 50/50 및 75/25로 하였으며, Table 1에 실험조건을 정리하였다.

2. 레올로지 물성 측정

레올로지물성 측정은 capillary rheometer(Inston model 3211)를 사용하여 shear rate 변화에 대한 용융점도의 변화를 측정하였다.

측정은 170℃에서 행하고, 모세관은 직경 0. 1275cm, 길이 5. 085cm(L/D는 40), entrance angle 90°의 것을 사용하였다.

3. 인장물성과 결정도

인장물성은 Tensilon UTM-III-100(Toyo Baldwin사 제)를 사용하여 측정하였다. 시료는 KS M 3006규격에 의하여 microtensile specimen을 만들어 측정하였으며, 인장강도는 초기단면적을 사용하여 계산하였다. Crosshead speed는 200 mm/min였으며, 5개 이상의 sample을 사용하여 평균값을 취하였다.(측정온도 20℃)

결정도는 DSC(Dupont model 910)와 thermal analyzer(Dupont model 990)를 사용하여 측정하였다. Sample은 10mg 정도의 무게를 정확히 재어 알루미늄 pan에 넣고 뚜껑을 덮은 후 crimping하였다. 결정용융면적은 DSC thermogram의 양쪽 base line을 연결하여 구하였으며 ΔHm은 (1)식에 의하여 구하였다.

Table 1. Sample notations of blends of HDPE and EPDM cured under shear by roll mill

Run No.	Sample notation	Composition(wt.%)		
		HDPE	EPDM	DCP*
1	25PE/0.2X-75EM	25	75	0.2
2	50PE/0.2X-50EM	50	50	0.2
3	75PE/0.2X-25EM	75	25	0.2
4	25PE/0.5X-75EM	25	75	0.5
5	50PE/0.5X-50EM	50	50	0.5
6	75PE/0.5X-25EM	75	25	0.5
7	25PE/1.3X-75EM	25	75	1.3
8	50PE/1.3X-50EM	50	50	1.3
9	75PE/1.3X-25EM	75	25	1.3
10	25PE/2.0X-75EM	25	75	2.0
11	50PE/2.0X-50EM	50	50	2.0
12	75PE/2.0X-25EM	75	25	2.0

* in phr based on 100gr of EPDM

$$\Delta H_m = \frac{A_p}{m} (60 B E \Delta q_s) \quad (1)$$

여기서, A_p : 곡선면적(cm^2)
 m : sample 무게(mg)
 B : x축 단위(min/cm)
 E : DSC 보정계수($\text{mW/mV}=0.2$)
 Δq_s : y축 단위(mV/cm)
 ΔH_m : 용융열(J/g)

모든 sample에 일정한 thermal history를 주기 위해서 N_2 기류 하에서 10°C/min 의 heating rate로 160°C 까지 가열하고 같은 속도로 실온까지 냉각시킨 후, 다시 10°C/min 으로 가열하면서 얻어진 thermogram으로 부터 ΔH_m 을 구하였다.

III. 결과 및 고찰

1. Rheological Properties

Roll mill에서 가교된 EPDM과 HDPE 블렌드는 DCP 함량이 2.0phr인 경우를 제외하고는 가공성이 있는 열가소성의 특성을 가졌다. 모세관에서 압출되어 나오는 용융체의 상태는 DCP함량이 매우 높거나(2.0phr 경우), 혹은 DCP 함량이 낮은 경우에도 shear stress가 매우 클 때에는 fracture를 보이는 경우를 제외하고는 모든 sample이 melt stable하며 열가소성이었다. 이들 blend의 용융점도는 3.5 sec^{-1} 에서 350 sec^{-1} 의 shear rate 범위에서 $8 \times 10^3 \text{ poise} \sim 8 \times 10^5 \text{ poise}$ 의 값을 가졌다. Shear rate가 클수록 용융점도가 감소하는 현상은 일반적인 polymer melt flow의 특성과 같았으나 Lee와 Kim의 보고⁶⁾에서 고찰한 바 있는 EPDM/HDPE blend(No crosslinkage)에 비해 동일 shear rate에서 용융점도가 다소 작은 값을 갖는 것으로 나타났다. 이는 가교된 EPDM사슬과 HDPE사슬 사이의 상용성이 순수한 EPDM과 HDPE의 상용성보다 더 나쁘기 때문에 상분리가 많이 일어나기 때문인 것으로 생각된다. DCP 함량이 클수록 대체적으로 용융점도가 높은 값을 보임은 가교에 의하여 분자량이 증가하는 효과에 기인한다.

Fig. 1~3에 전단력 하에서 가교된 EPDM/HDPE 블렌드의 용융점도를 도시하였다. EPDM은 polyethylene에 비해 peroxide에 의한 가교반응에서 가교효율이 높고 반응속도가 빠르기 때문에 가교반응은 주로 EPDM phase에서 일어난다.⁷⁾ 그러나 DCP함량이 많아짐에 따라 EPDM이 polyethylene에 graft될 수도 있고 polyethylene도 약간의 가교반응을 일으킬 수 있다.

EPDM/HDPE가 75/25인 경우(Fig. 1)를 고찰해 보면 EPDM에의 가교도가 매우 높아 DCP함량이 2.0phr일 때에는 거의 열경화성 수지같은 특성을 보일 만큼 상당한 melt instability를 보였으며 그 결과 점도측정이 사실상 불가능하여 DCP함량이 0.2, 0.5 및 1.3phr인 경우만 도시하였다. DCP함량이 증가 할수록 분자량 증가효과를 유발하여 점도는 증가하게 된다.

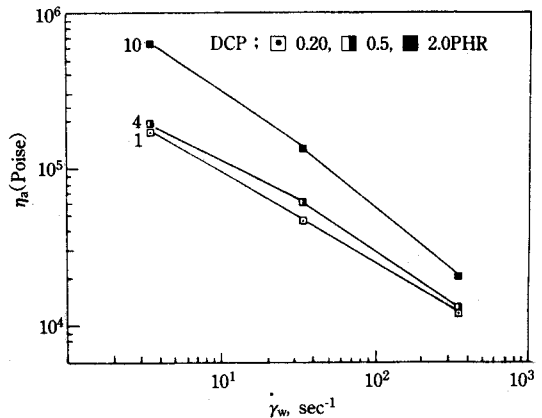


Fig. 1. Rheological melt viscosity of dynamically cured 25PE/75EM blends.

EPDM/HDPE이 25/75의 조성일 때에는(Fig. 2) EPDM/HDPE 75/25의 조성과는 양상이 매우 다르다. 일반적으로 DCP함량의 증가에 따라 melt viscosity는 증가하지만 HDPE가 EPDM에 비해 다량 함유되어 이 복합계에서 연속상을 형성할 경우 75/25의 경우 보다는 상용성이 훨씬 양호하였다. 그러나 EPDM이 약간의 DCP에 의해 가교됨에 따라 가교된 EPDM과 반응되지 않는 HDPE는 상용성이 나빠져 상분리될려는 경향을

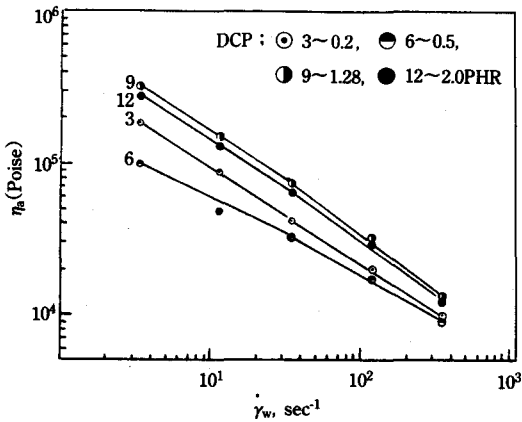


Fig. 2. Rheological melt viscosity of dynamically cured 75PE/25EM blends.

가지게 되고 HDPE가 상대적으로 점도가 낮기 때문에 melt viscosity는 낮아지게 되며 DCP함량이 0.5phr에서 1.3phr로 증가할 때에는 다시 분자량 증가 효과에 의하여 용융점도는 계속 증가하게 된다. 이 경우에도 DCP 함량이 2.0phr에서는 melt fracture 현상이 관찰되었다.

EPDM/HDPE이 50/50의 조성을 가진 경우에는

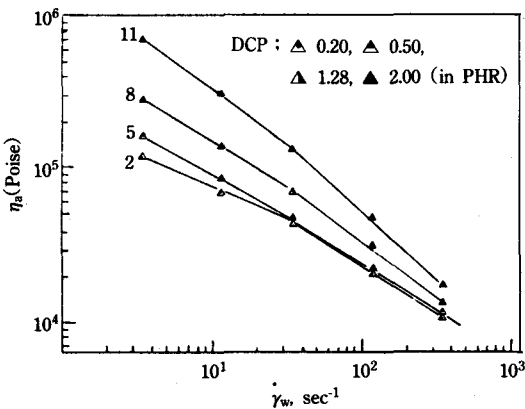


Fig. 3. Rheological melt viscosity of dynamically cured 50PE/50EM blends.

(Fig. 3) 상분리 효과와 DCP 함량에 의한 분자량 증가효과의 복합적인 영향으로 DCP 함량이 0.2 phr일 때와 0.5phr 경우 점도 차이가 별로 없고

특히 높은 shear rate에서는 오히려 DCP함량이 0.5phr일 때가 0.2phr일 경우보다 용융점도가 낮은 것을 관찰할 수 있었다. 이러한 경향에 대해서는 다음과 같이 고찰되었다.

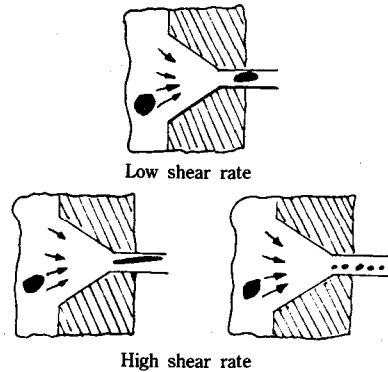


Fig. 4. Schematic view of elongational flow at capillary entrance.

Shear rate가 높아짐에 따라 capillary 입구에서 유체는 가속되기 시작하여 Fig. 4와 같이 분산된 입자의 변형이 일어나 rod 형태로 된다. 형성된 rod는 매우 불안정하여 보다 작은 입자로 파괴되려는 경향이 있다. 또한, 불균일 고분자 블렌드가 capillary로 흐를 때 낮은 점도를 갖는 성분이 capillary 벽쪽으로 이동해 윤활작용을 한다.⁸⁾

소량의 DCP를 사용하여 가교시키면 EPDM만 가교되고 HDPE는 반응하지 않을 것이다. 가교된 EPDM과 HDPE의 상용성이 나빠져서 상분리하려는 경향을 갖는다. HDPE가 상대적으로 점도가 낮기 때문에 shear rate가 높을 때 반응하지 않은 HDPE는 EPDM으로부터 빠져나와 capillary 벽쪽으로 이동할 것이다. Shear rate가 높아질수록 입자의 크기가 줄어들기 때문에 이는 더욱 용이해져 낮은 점도치를 보인다.

한편, 이 경우에도 DCP가 2.0phr일 때 melt instability가 매우 커 점도측정이 거의 불가능하였다.

Fig. 5는 DCP함량이 0.5 및 2.0phr일 때 EPDM과 HDPE 조성의 영향을 비교한 것이다.

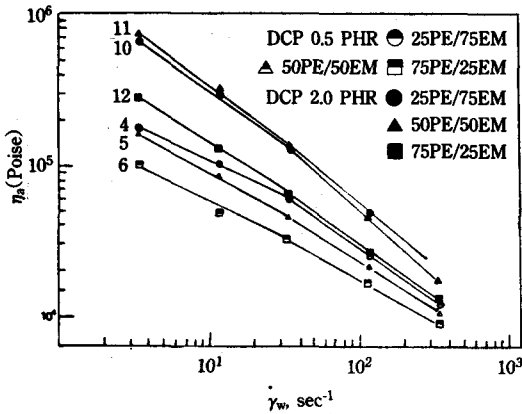


Fig. 5. Rheological melt viscosity of dynamically cured thermoplastic elastomers; the effects of DCP content and HDPE/EPDM composition were shown.

EPDM성분이 많을수록 높은 용융점도를 갖는 것을 확인할 수 있었다.

2. Crystallinity

DSC에서 구한 가교 EPDM/HDPE 블렌드의 thermogram을 Fig. 6에 도시하였다. 50/50 조성의 경우를 대표적으로 도시한 것으로 가교도가 증가할수록 용융온도가 감소함을 관찰할 수 있었다. 순수 HDPE의 용융온도(T_m)가 132°C 인 경우에 비해 DCP함량이 증가할수록 130°C 에서 128°C 로 감소함은 상용성이 나빠지는 이유로 결정도가 감소되는데 기인하는 것으로 볼 수 있다. 75/25 블렌드의 경우에는 132°C 에서 129°C 로, 75EPDM/25HDPE 블렌드의 경우 128°C 에서 125°C 로 감소함을 관찰하였다. 일반적으로 어떤 고분자를 가교하면 가교농도의 증가에 따라 결정도가 감소함은 여러 문헌에서 보고된 바와 일치하나 DCP 함량이 낮을 때 결정도가 약간 증가하다가 다시 감소하는 독특한 현상이 관찰되었다.

Table 2는 DSC thermogram으로 부터 구한 용융열 $\Delta H_m(\text{J/g})$ 과 블렌드에서 HDPE의 용융점을 나타낸 것이고 이를 Fig. 7에 도시하였다. HDPE의 용융열을 100으로 했을 때의 상대적인 결정도%(R.C%로 약함)를 고찰하면 R.C%는

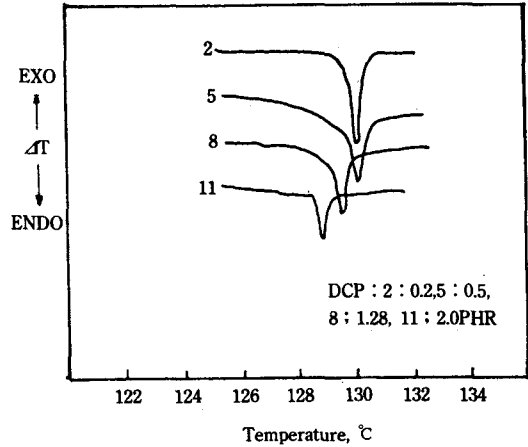


Fig. 6. DSC curves of 50PE/50EM dynamically cured thermoplastic elastomers.

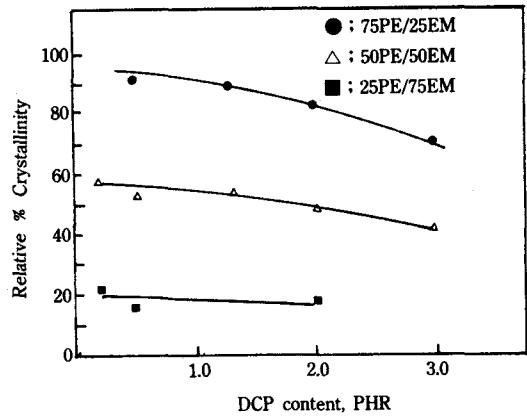


Fig. 7. Relative % crystallinity vs. DCP content for dynamically cured EPDM/HDPE blends.

가교제 함량이 0.2, 0.5phr일 때에는 상분리효과에 의해 일시적으로 약간 증가하다가 함량이 더 많아지면 가교결합이 결정성 성분인 HDPE에 상당한 결정 결함 작용을 하기 때문에 결정도는 DCP함량의 증가에 따라 다시 감소하게 된다.

가교 EPDM/HDPE 블렌드에 대한 다른 보고⁶⁾에 의하면 결정화속도는 rheological properties의 특성과 마찬가지로 DCP함량이 낮을 경우에는 EPDM이 HDPE로부터 상분리를 일으켜 결정화속도가 크며 DCP함량이 증가함에 따라 상당량의

Table 2. DSC and crystallographic data of the blends cured by roll mill

Sample	T _m (°C)	ΔH(J/g)	Relative % crystallinity*
1	125	31.25	23.2
2	130	78.51	58.2
3	130.5	111.9	82.8
4	128	21.25	15.8
5	130	68.62	50.9
6	132	121.73	90.3
7	—	—	—
8	129.5	73.08	54.2
9	130.1	100.26	74.4
10	124.5	26.65	19.8
11	128.8	65.16	48.3
12	131.5	113.87	84.5

* A value of 135 J/g was used as the heat of fusion for 100% crystalline PE.

HDPE가 EPDM에 graft되며 HDPE에도 다소 가교반응이 일어나 HDPE사슬의 mobility가 떨어져 결정화속도는 다시 감소한다.

3. 인장강도와 연신율

Fig. 8~10은 DCP함량에 따라 plot한 stress-strain curve이다. (EPDM/HDPE 50/50 blend는 Fig. 8, 75/25 및 25/75 blend는 Fig. 9에 도시

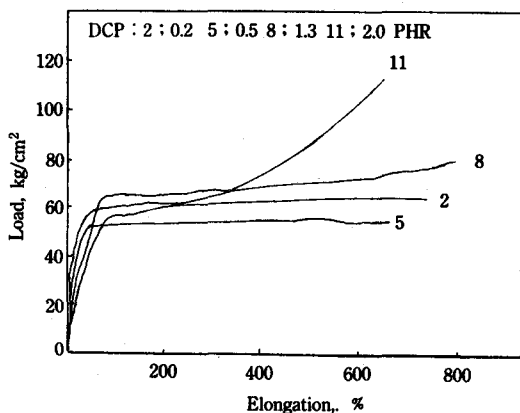


Fig. 8. Stress-strain curves of dynamically cured 50 PE/50EM blends.

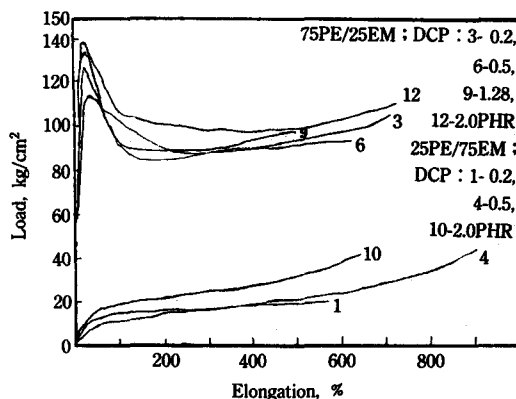


Fig. 9. Stress-strain curves of dynamically cured 75 PE/25EM and 25PE/75EM blends.

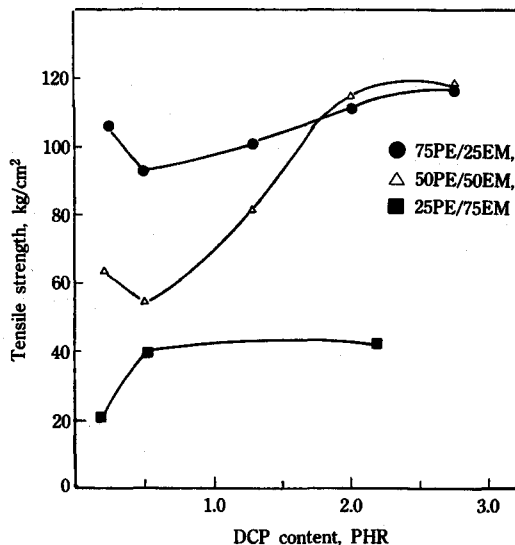


Fig. 10. The effect of DCP content and composition on the tensile strength of the dynamically cured EPDM/HDPE blends.

하였다.) 인장강도는 DCP함량에 따라 증가하였으나 DCP함량이 아주 클 때에는 일정한 값에 달하였다(Fig. 10). 이는 가교점(crosslink site)이 blend내에 존재하여 가교농도의 증가에 따라 crosslink site에서의 취약성이 존재하기 때문에 가교농도의 증가에 의한 고분자 사슬의 mobility의 억제와 복합적인 효과를 갖기 때문인 것으로 생각된다. EPDM/HDPE 50/50 blend 및 25/75 블

Table 3. Tensile properties of the blends cured by roll mill

Run No.	Sample notations	Yield strength σ_y , kg/cm ²	Tensile strength σ_b , kg/cm ²	Modulus E, kg/cm ²	300% Modulus kg/cm ²	Elegation at break %
1	25PE/0.2X-75EM	12.4	21.6	32.1	15.2	580
2	50PE/0.2X-50EM	58.8	64.0	511.7	—	710
3	75PE/0.2X-25EM	124.5	106.6	491.6	—	722
4	25PE/0.5X-75EM	9.4	40.3	31.0	25.1	898
5	50PE/0.5X-50EM	49.4	54.5	373.1	—	648
6	75PE/0.5X-25EM	127.8	95.0	520.0	—	620
7	25PE/1.3X-75EM	—	—	—	—	—
8	50PE/1.3X-50EM	61.1	81.5	404.0	—	820
9	75PE/1.3X-25EM	129.1	100.0	488.0	—	525
10	25PE/2.0X-75EM	13.1	44.0	245.9	21.8	640
11	50PE/2.0X-50EM	50.6	117.3	223.0	—	868
12	75PE/2.0X-25EM	113.3	112.8	527.0	—	725

렌드 경우 DCP함량이 낮을 때 일시적인 감소를 보이는 것은 앞에서 고찰한 바와 같이 HDPE의 결정도 감소에 따른 물리적 가교결합의 감소 때문이다. 연신율의 변화는 가교농도의 증가에 따른 결정도 감소와 고분자 사슬의 mobility 억제로 말미암아 인장강도에 비해서는 경향이 작지만 DCP농도의 증가에 따라 EPDM의 가교결합이 증가하고 HDPE의 결정도가 떨어지므로 어느 농도에서 최대값을 가짐을 알 수 있다.

Table 3은 stress-strain curve로 부터 구한 인장강도, 항복응력, modulus, 300% modulus 및 break시 elongation을 정리한 것이다.

4. Discussion

그러나 더욱 정확한 형태론적 연구결과는 본 실험에서 사용한 시료에 있어 비가교 부분의 추출이 EPDM의 gel특성에 의해 불가능하여 상의 연속성에 대한 보다 정확한 해석은 어려웠다. 따라서 보다 정밀한 morphology 연구가 필요하며⁹⁾ 무엇보다도 dynamic curing시의 전단력의 강도에 따른 물성변화에 정량적 해석이 반드시 필요한 연구과제라 하겠다. 즉, 가교제의 함량에 따라 전단력하에서 가교된(dynamic curing시킨) 블렌드에 나타난 독특한 물성변화의 한 원인이

었던 화학적 가교결합의 사슬전단에 필요한 shear stress의 정량화가 필요하다. 압출기에서 curing die를 사용하여 shear stress를 정량화한 Kim과 Kim의 연구결과¹⁰⁾는 이 분야에서 유일한 연구결과인데 압출기 자체에서의 shear stress의 정량화가 이뤄진다면 dynamic curing의 공업화에 직접 도움이 될 것으로 사료된다.

IV. 결 론

Roll mill에서 DCP로 가교시킨 EPDM과 HDPE 블렌드의 물성은 가교반응에 전단력이 가해짐으로써 고무의 가황공정과는 다른 독특한 물성이 관찰되었다. 그 중요한 내용을 정리하면 다음과 같다.

1. EPDM/HDPE 조성이 25/75인 경우 DCP에 의하여 가교된 블렌드는 가교되지 않은 블렌드에 비해 점도가 낮다. 이는 EPDM이 가교됨에 따라 HDPE와의 상용성이 나빠져서 상분리를 일으키기 때문이다. EPDM/HDPE(75/25) 블렌드는 DCP 양이 증가함에 따라 점도는 꾸준히 증가한다.

2. 25/75 EPDM/HDPE 블렌드의 경우 DCP함량이 0.2phr일 때가 오히려 0.5phr보다 점도가 낮은 것으로 나타났으며, 아울러 결정도는 증가

하고 DCP함량이 다시 증가함에 따라 용융점도는 증가하고 결정도는 감소하였다.

3. 인장강도는 DCP함량이 낮을 때 일시적으로 감소하였다가 DCP함량이 증가할수록 증가하였다.

4. DCP함량이 2.0phr일 때를 제외하고는 roll mill에서 dynamic curing시킨 EPDM/HDPE 블렌드는 모두 열가소성인 것이 밝혀졌다.

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. L. H. Sperling, "Interpenetrating Polymer Network and Related Materials", Penum, New York and London, (1981).
4. 하창식, 조원제, 고무학회지, 25, 2, 103 (1990).
5. C. S. Ha, Ph. D. dissertation, KAIST, Seoul (1987).
6. H. K. Lee, and S. C. Kim, *Polymer(Korea)*, **9**, 44 (1985).
7. L. D. Loan, *J. Pure Appl. Chem.* **30**, 173 (1972).
8. L. F. Ramos-Devalle, *Rubber Chem. Technol.* **55**, 134 (1982).
9. E. N. Kresge, "Rubbery Thermoplastic Blends", Chap. 20, in D. R. Paul and S. Newman, ed., "polymer Blends" Vol. 2, Academic Press, New York (1978).
10. D. H. Kim and S. C. Kim, *Polym. Bull.*, **27**, 329 (1988).