

EPDM Polymer의 構造와 物性

李 榮 根

I. EPDM의 구조

1. EPM/EPDM

EPM이란 ethylene unit(E)와 propylene unit(P)로 이루어진 random copolymer를 의미하며 여기에 가황을 위한 제3성분으로 diene monomer를 도입한 것을 EPDM이라 부른다. 여기서 M은 고분자 주쇄에 불포화기가 없는 polymethylene unit를 의미한다.

현재 상업적으로 사용되는 diene은 ethylidene norbornene(ENB), dicyclopentadiene(DCPD), 1,4-hexadiene(HD)이 있으며 이들의 화학구조와 특성은 표 1과 같다.

2. Key Molecular Parameter

EPDM은 다음과 같은 key parameter에 의하여 최종제품의 물성 및 가공성이 다양하게 변화될 수 있으며 이러한 구조와 물성간의 관계를 충분히 이해함으로써 적절한 EPDM grade의 선택이 가능하다.

- 평균 분자량
- 분자량분포
- Ethylene/propylene비
- Termonomer의 종류
- 분지도(Degree of branching)

II. Glass Transition

Glass transition temperature(T_g)는 polymer가 유리상(glassy state)에서 고무상(rubbery state)으로 전이되는 온도를 의미하며 고무의 저온특성을 나타내는 척도로 사용된다. 즉 T_g 가 낮을 수록 고무자체의 내한성이 양호함을 의미한다. 물론 최종 고무제품의 저온특성은 고무자체의 T_g 뿐만 아니라 첨가되는 배

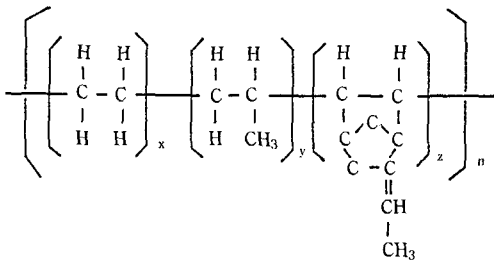


표 1. EPDM에 사용되는 diene monomer

Type	화 학 구 조	특 징
DCPD		<ul style="list-style-type: none"> · Uniroyal, DSM 등에서 생산 · 저가 · 가황속도가 늦음 · High branch structure 유도
ENB		<ul style="list-style-type: none"> · 가황속도 빠름 · 고가
HD		<ul style="list-style-type: none"> · Dupont에서만 생산 · 가황속도가 ENB와 DCPD의 중간

합체에 의해서도 크게 영향을 받지만 여기서는 EPDM 자체의 T_g 에 대해서만 언급하기로 한다.

일반적으로 EPDM과 같은 random copolymer의 T_g 는 각 homopolymer의 T_g 와 다음과 같은 관계를 갖는다.

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_1}{T_{g1}} + \frac{W_2}{T_{g2}} \quad (1)$$

여기서 T_g 는 공중합체의 T_g 이고, T_{g1} , T_{g2} 는 각 Homopolymer의 T_g , W_1 , W_2 는 공중합 monomer의 중량분율을 의미한다. 따라서 EPDM의 경우 T_{g1} 은 polypropylene의 T_g 인 263K가 되고 T_{g2} 는 polyethylene의 T_g 인 153K가 된다. 예로서 E/P비가 50/50wt%인 EPDM의 경우 식(1)에 따라 계산한 결과는 194K가 된다.

T_g 를 측정하는 방법은 Dilatometry, Thermal analysis, Dynamic mechanical analysis 등 여러가지 방법이 사용되지만 가장 손쉬운 방법으로 DSC(differential scanning calorimeter)에 의한 방법이 가장 널리 사용된다. 그림 1은 전형적인 EPDM의 DSC thermogram으로 Suprene 505A(E/P=53/47)의 결과를 나타낸 것이다. 식(1)에서 예측되는 바와 같이 EPDM의 T_g 는 E/P 비에 따라 좌우되므로 EPDM의 내한성은

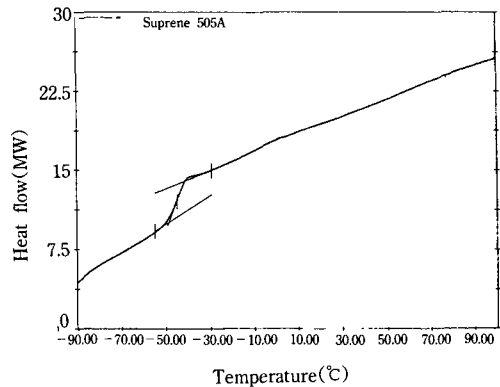
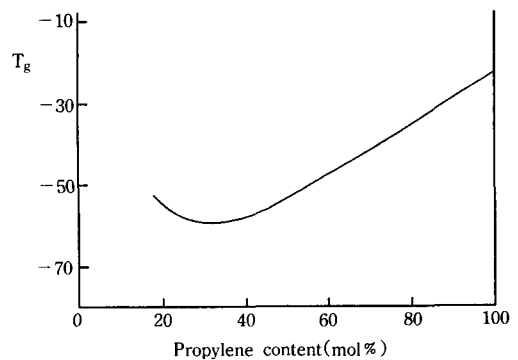


그림 1. Suprene 505A의 DSC thermogram.

구조인자중 E/P비에 직접적으로 영향을 받음을 알 수 있다. Polyethylene의 T_g 와 polypropylene의 T_g 를 비교하면 polyethylene의 T_g 가 훨씬 낮으므로 식(1)에서 보는 바와 같이 E/P비가 증가함에 따라 EPDM의 T_g 는 감소함을 예측할 수 있다. 그러나, E/P비가 어느정도 이상 증가하게 되면 EPDM chain중 ethylene unit가 결정화를 일으키게 되고 이러한 결정성 ethylene unit는 T_g 에 기여하지 못하게 되므로 무정형의 (amorphous) ethylene unit의 양은 오히려 감소하는 결과를 나타낸다. 따라서, 실제로 E/P비에 따른 EPDM T_g 거동을 살펴보면 그림 2와 같이 E/P비가 증가함에 따라 T_g 는 감소하다가 어느 지점에서 최소치를 보이고 다시 증가하는 경향을 나타내게 된다.

그림 2. E/P비에 따른 EPDM의 T_g .

III. Crystallization

EPDM은 일반적으로 무정형 고분자로 알려져 있지만 조성에 따라 소량의 결정성을 가질 수 있으며, 이러한 결정성은 특히 EPDM의 가공성에 매우 큰 영향을 미친다. EPDM중의 polypropylene segment는 중합촉매 특성상(homogeneous catalyst) 통상의 polypropylene과는 다른 atactic configuration을 갖게되어 결정성이 없다. 따라서 EPDM의 결정성은 오로지 polyethylene segment의 결정성에 기인한다. 그러므로 E/P비가 증가할수록 EPDM의 결정화도는 증가하게 되고 통상 60wt% 이하의 ethylene 함량에서는 거의 무정형 상태로 존재한다.

그림 3은 E/P비가 70/30인 EPDM(Suprene 512F)의 DSC melting endotherm을 나타낸 것으로 약 20°C와 60°C 부근에서 두개의 broad한 melting peak를 보인다.

EPDM의 녹는점은 다음과 같은 Flory 식을 적용하면 계산이 가능하며, 예로서 ethylene의 몰분율이 0.7인 EPDM의 녹는점은 355K로 계산된다.

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^{\circ}} = \frac{-R}{\Delta H_m} \ln(X_c) \quad (2)$$

T_m° : 순수한 polyethylene의 녹는점(=410K)

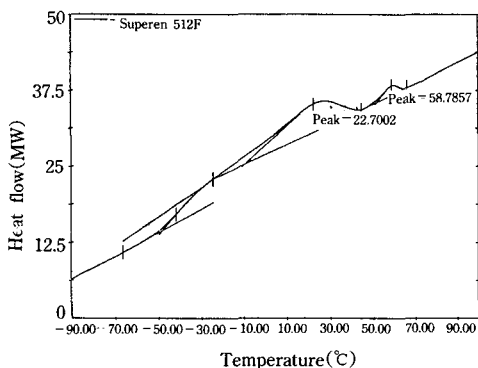


그림 3. Suprene 512F의 DSC melting endotherm.

ΔH_m : 순수한 polyethylene의 용융열(=8KJ/mole)

R : 기체상수(=8.314J/mole)

X_c : Ethylene의 몰분율

EPDM의 결정성은 상온에서의 Green strength를 증가시켜 혼련 및 압출공정 등의 가공성에 매우 큰 영향을 미치고 가황후에도 이들 결정들이 물리적 가교점으로 일부 작용하여 기계적 강도를 증가시키는 효과를 갖게 된다.

IV. 가교밀도(Crosslink density)

고무의 가교(crosslinking)는 통상 가황(vulcanization)이라 불리우며 고무 특유의 성질인 탄성, 내열성, 내약품성등의 물리적 성질은 모두 이 가교구조에 기인한다.

일반적으로 가교 polymer의 가교밀도는 단위부피당 가교점의 몰수로 정의되며 다음과 같은 식으로 표현된다.

$$v_e = (\rho/\bar{M}_c)[1 - (2\bar{M}_c/\bar{M}_n)] \quad (4)$$

v_e : Effective crosslink density

ρ : Density of the polymer

\bar{M}_n : Number average molecular weight before cure

\bar{M}_c : Number average molecular weight between crosslinks

식(3)에서 보는 바와 같이 가교밀도는 \bar{M}_c 와 \bar{M}_n 에 관계되며 \bar{M}_c 가 감소하고 \bar{M}_n 이 증가함에 따라 가교밀도가 증가함을 알 수 있다. \bar{M}_c 는 EPDM chain중 가교점 사이의 거리를 의미하며 동일한 가황조건에서 EPDM의 diene 농도가 증가할수록 감소한다. 따라서 diene농도가 높을수록 가교밀도가 높아짐을 알 수 있다. 또한 EPDM의 분자량(\bar{M}_n) 역시 가교밀도에 영향을 주어 Mooney 점도가 증가할수록 가교밀도는 증가하는 경향을 보이게 된다.

가교밀도는 최종 고무제품의 물성에 매우 큰 영향을 미치는데 가교밀도 변화에 따른 일반적인 물성변화는 그림 4와 같다.

가교밀도는 용매의 팽윤도(degree of swelling)나 modulus 등을 측정함으로써 정량이 가능함에 통계학적 고무탄성이론으로부터 유도된 가교밀도와 modulus와의 관계는 다음과 같다.

$$M = RTv_c(\alpha - 1/\alpha^2) \quad (4)$$

M : Modulus

T : 절대온도

α : l/l^0

표 2는 EPDM의 분자량과 diene농도에 따른 물성변화를 예로서 제시한 것으로 sample 1과 sample 2를 비교하면 diene농도 증가에 따라 modulus는 증가하고 신율은 감소함을 알 수 있다. 또한 sample 2, 3, 4를 비교하면 Mooney 점도가 증가함에 따라 역시 modulus는 증가하고 신율은 감소하는 경향을

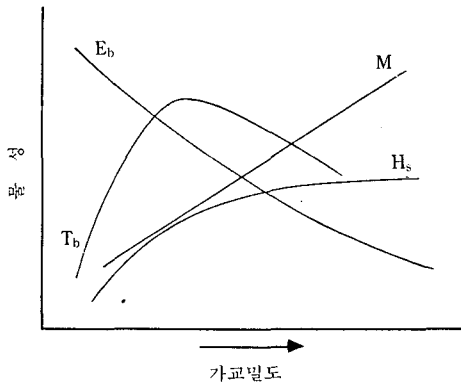


그림 4. 가교밀도에 따른 물성의 변화.

표 2. 분자량과 diene농도가 물성에 미치는 영향

Sample No.	E/P	%ENB	M _w (10 ⁵)	ML 1+4 (125°C)	T _b (kg/cm ²)	E _b (%)	M ₃₀₀ (kg/cm ²)
1	57/43	4.1	3.4	34	195.7	624	68.4
2	57/43	9.7	3.5	33	158.2	407	105.5
3	57/43	8.1	3.9	55	166.9	407	110.5
4	57/43	8.7	4.3	65	167.8	388	118.0

보인다.

V. 유변학적 성질

EPDM과 같은 고분자량 물질은 저분자량(<10,000) 유체에서와 전혀 다른 다음과 같은 유변학적 특성을 가지며 이러한 성질은 EPDM의 가공성에 큰 영향을 미친다.

- Non-Newtonian behavior

- Viscoelastic behavior

Non-Newtonian behavior란 유체의 변형속도(shear rate)에 따라 점도가 변화하는 성질로서 대부분의 고분자 유체는 변형속도에 따라 점도가 감소하는 성질을 갖는다.

Viscoelastic behavior(점탄성)란 일정한 변형에 대하여 액체와 같은 점성과 spring과 같은 탄성을 함께 갖는 성질을 말한다. 이러한 점탄성은 dynamic measurement로서 측정이 가능하며 이들 점탄성을 나타내는 척도로 다음과 같은 parameter가 정의된다.

$$G' = G^0 \cos \delta : \text{Elastic modulus} \quad (5)$$

$$G'' = G^0 \sin \delta : \text{Viscous modulus} \quad (6)$$

$$G''/G' = \tan \delta : \text{Loss tangent} \quad (7)$$

식(7)에서 $\tan \delta$ 는 점성과 탄성의 비를 나타내며 $\tan \delta$ 가 작을수록 고분자 유체의 탄성이 커짐을 의미한다.

일반적으로 고분자 유체의 탄성 및 non-Newtonian behavior는 분자량이 커지고 분자량분포가 넓을수록, 또한 chain branching이 많을수록 증가한다. 이러한

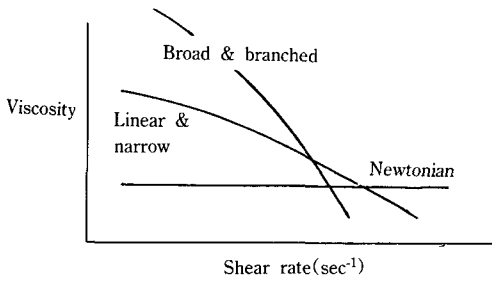


그림 5. EPDM의 non-Newtonian behavior.

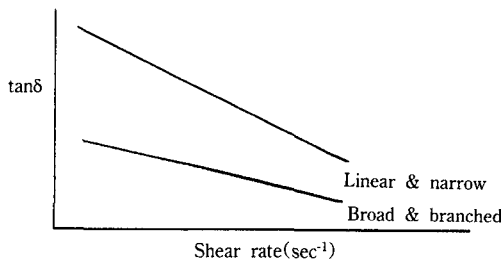


그림 6. EPDM의 viscoelastic behavior.

현상은 polymer의 entanglement로서 설명될 수 있다.

고분자는 매우 긴 고분자 사슬들이 서로 얽혀 있는 구조로 존재하는데 이를 entanglement라 부른다. Branching구조를 갖는 고분자 사슬은 entanglement가 이루어질 확률이 높아지며 이러한 entangle된 고분자 사슬은 거의 물리적으로 가교되어 분자량이 매우 높아진 것과 같은 효과를 나타내게 된다.

이러한 branching구조의 entanglement 효과는 낮은 shear rate에서 크게 발생하여 매우 높은 점도를 보이며 반면에 높은 shear rate 영역에서는 이들 entanglement들이 풀려서 유체의 점도는 급격하게 감소하게 된다. 또한 entanglement로부터 발생된 물리적 가교 구조는 고분자 유체의 탄성을 증가시키는 역할을 하게 된다.

분자량분포의 영향 역시 낮은 shear rate에서 고분자량 molecule들의 entanglement 효과와 높은 shear rate에서 저분자량 molecule들의 lubricating 효과에 의하여 분자량분포가 넓어질수록 branching과

유사한 효과를 나타내게 된다.

1. 분자량 분포의 영향

표 3은 분자량 및 분자량 분포가 서로 다른 linear EPM의 점도 및 $\tan\delta$ 결과를 보여주는 것으로 분자량 및 분자량 분포가 증가할수록 zero shear viscosity (η^0)는 증가하고 $\tan\delta$ 는 감소함을 알 수 있다.

2. Branching의 영향

2.1 ENB type EPDM

표 4는 ENB 함량 변화에 따른 유변학적 성질을 나타낸 것으로, ENB 함량 증가에 따라 η^0 는 급격히

표 3. EPM의 유변학적 성질

Sample	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5
E/P (%)	47/53	41/59	43/57	42/58	37/63
ML1+4, 125°C	48	40	51	47	68
MWD	6.7	6.4	7.0	7.7	9.2
η^0 , 135°C (MPa, sec)	1.04	1.46	1.46	3.24	5.78
$\tan\delta$, 150°C	1.32	0.98	0.80	0.82	0.65

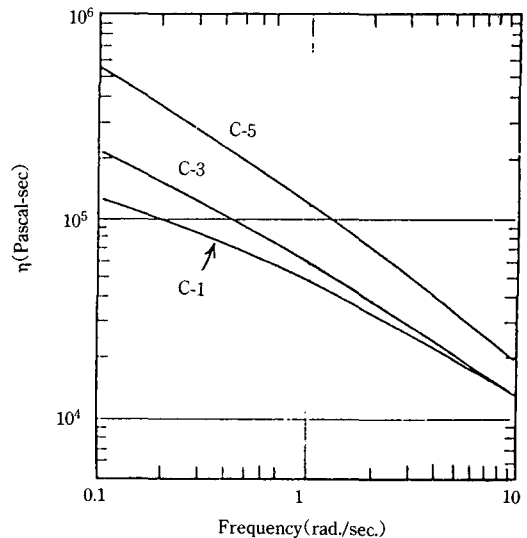


그림 7. η vs. frequency for EPM at 150°C.

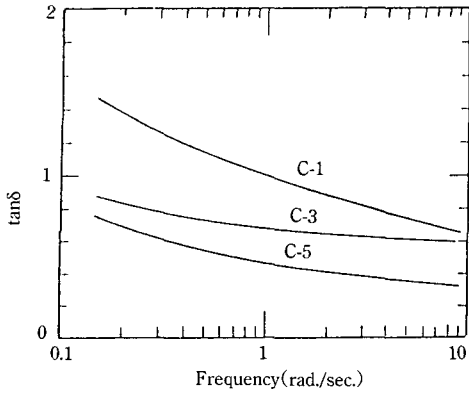


그림 8. Tan δ vs. frequency for EPM at 150°C.

증가하고 tan δ는 감소함을 알 수 있다. 이러한 현상은 ENB 함량 증가에 따른 branching 효과에 기인하는 것으로 branching에 의한 η°의 증가가 MWD의 효과보다 훨씬 큼을 알 수 있다.

2.2 DCPD type EPDM

표 5는 DCPD 함량 변화에 따른 유변학적 성질을 나타낸 것으로 η°는 앞서의 EPM이나 ENB type EPDM보다 큰 값을 보이며 비슷한 분자량의 EPM copolymer에 비하여 20배 이상 증가함을 알 수 있다. 또한 tan δ 역시 EPM이나 ENB type EPDM보다 낮은 값을 보이며 DCPD의 양이 증가함에 따라 감소함을 알 수 있다. 즉, DCPD type의 EPDM은 non-Newtonian behavior 및 탄성이 다른 type의 EPDM보다 높음을 알 수 있다.

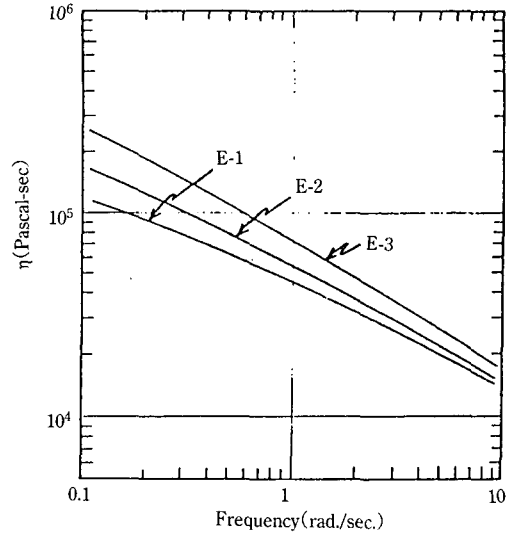


그림 9. Viscosity vs. frequency for ENB-EPDM at 150°C.

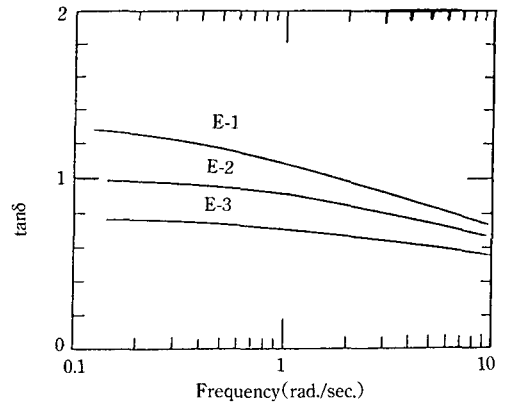


그림 10. Tan δ vs. frequency for ENB-EPDM at 150°C.

표 4. ENB-EPDM의 유변학적 성질

Sample	E-1	E-2	E-3
E/P	48/52	47/53	50/50
% ENB	2.2	4.1	7.1
M _w (10 ⁵)	4.38	4.53	5.76
M _n (10 ⁵)	1.01	1.08	1.25
MWD	4.34	4.19	4.61
η°, 135°C (MPa, sec)	3.97	13.1	44.8
tanδ, 150°C	1.24	0.972	0.730

이러한 현상은 ENB type EPDM보다 높은 분지도 (degree of branching)에 기인하는 것으로 이로부터 zero shear viscosity와 tan δ가 분지도를 측정하는 parameter가 됨을 알 수 있다.

그림 13은 분자량에 따른 η°를 EPM, ENB-EPDM, DCPD-EPDM에 대하여 함께 plot한 것으로 EPM copolymer의 η°는 M_w의 3.1승에 비례하여 linear polymer의 이론치인 3.4에 근사한 값을 보이지만 ENB

표 5. DCPD-EPDM의 유변학적 성질

Sample	D-1	D-2	D-3
E/P	53/47	56/44	63/37
% DCPD	3.2	4.0	7.5
M _w (10 ⁵)	5.55	7.39	9.17
M _n (10 ⁵)	1.03	1.13	1.02
MWD	5.39	6.54	8.99
ML1+4, 125°C	68	92	112
η°, 135°C (MPa, sec)	39.3	131	159
tanδ, 150°C	0.689	0.493	0.353

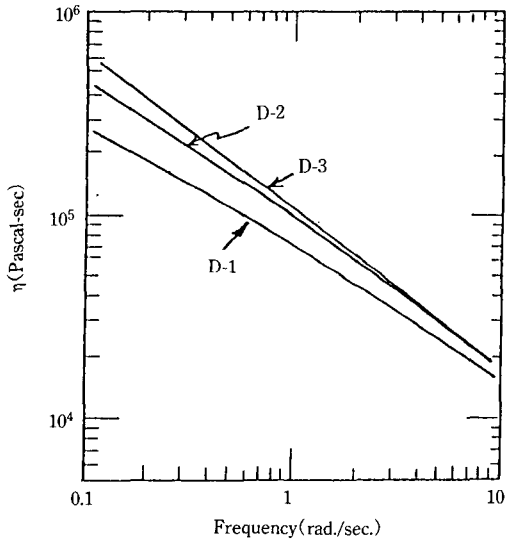


그림 11. Viscosity vs. frequency for DCPD-EPDM at 150°C.

type과 DCPD type은 3.4보다 훨씬 높은 값을 보인다. 즉 동일한 분자량에서 EPM<ENB-EPDM<DCPD-EPDM의 순으로 zero shear viscosity가 증가함을 알 수 있다.

3. Rheological property와 processing과의 관계

3.1 Carbon black dispersion

Banbury mixer와 같은 internal mixer에서 EPDM에 carbon black을 분산시키려면 C/B 응집체를

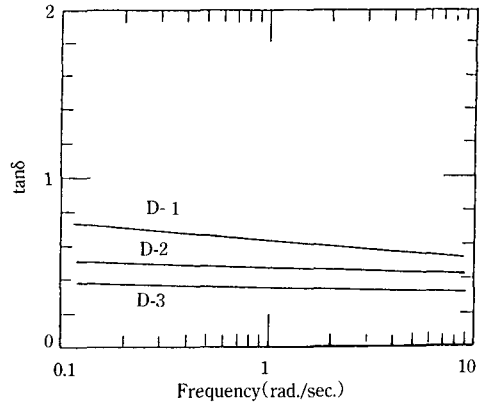


그림 12. Tan δ vs. frequency for DCPD-EPDM at 150°C.

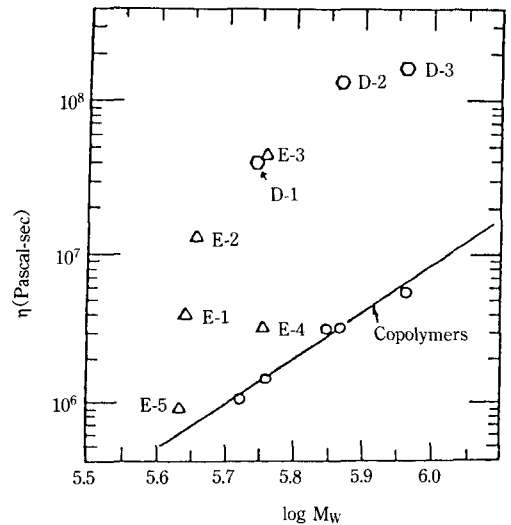


그림 13. EPM, ENB-EPDM, DCPD-EPDM의 분자량과 zero shear viscosity와의 관계.

깨뜨릴만한 충분한 shear stress가 필요하다.

따라서 이러한 높은 shear stress를 얻기 위해서는 Banbury mixer 가공영역(high shear rate)에서의 polymer 점도가 높아야하며 이를 위하여 분자량 분포가 좁고 branching이 적은 EPDM이 유리하다.

표 6은 분자량 분포 및 분지도가 다른 6가지 EPDM sample의 화학조성과 rheological property를 나타낸 것으로 sample A에서 E로 갈수록 분자량 분포 또는

표 6. Polymer 구조에 따른 rheological data

Sample	A	B	C	D	E	F
ML1+4, 125°C	52	57	52	63	60	44
E/P	57/43	55/45	58/42	52/48	54/46	58/42
ENB %	0	0	1.6	1.7	0	0
DCPD %	0	0	0	0	2.8	1.2
M _w (10 ⁵)	5.10	7.33	5.57	5.67	4.43	4.43
M _n (10 ⁵)	1.47	1.52	1.85	1.52	1.41	0.93
MWD	3.48	4.38	3.02	3.72	3.15	4.75
η°, 135°C (MPa, sec)	0.387	2.45	6.88	15.7	33.0	23.5
Branching Index*	-0.27	0.10	0.96	1.23	2.12	1.97
η, 100rps, 90°C Pa, sec	6129	5601	5208	5588	4497	3629

* Branching index = $\log[(\eta^\circ \text{ of sample})/(\eta^\circ \text{ of linear EPM})]$

분지도가 증가하여 η° 는 급격히 증가하는 경향을 보인다. 반면에 high shear rate(100rps)에서의 점도는 오히려 A에서 E로 갈수록 감소하여 Banbury mixer 내에서의 C/B의 분산은 점도가 높은 A sample이 가장 양호하고 E sample이 가장 불량함을 예측할 수 있다.

그림 14는 이러한 C/B분산도를 정량적으로 나타낸 것으로 mixing index(MI)를 다음과 같이 정의하면 MI가 낮을수록 C/B 분산이 양호함을 의미하므로 Sample A에서 E로 갈수록 C/B 분산도는 불량해짐을

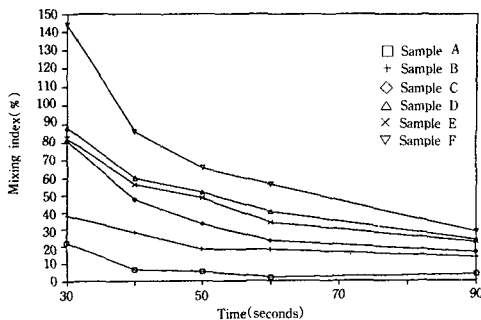


그림 14. Mixing time에 따른 mixing index(MI)의 변화.

알 수 있다.

$$MI(\%) = 100[(ML1+4)_{t_{min}} - (ML1+4)_{8min}] / (ML1+4)_{8min}$$

3.2 Milling & Calendering

Roll mill 및 calender 작업을 위한 EPDM의 유연학적 성질은 일반적으로 점도가 낮고 적당한 elasticity를 갖는 것이 좋다. 이를 위하여 분자량 분포가 넓거나 분자량이 크지 않은 EPDM을 선택하는 것이 바람직하다.

EPDM의 branching 구조는 mill 및 calender 작업성에 큰 영향을 미치지 않지만 branching이 과다하게 많아질 경우는 EPDM의 elasticity가 크게 증가하여 악영향을 미칠 수가 있다.

3.3 Extrusion

Extrusion은 통상 high shear rate에서 이루어지는 가공방법이므로 high shear rate영역에서의 EPDM 점도가 낮을수록 동력소비나 압출기내에서의 발열이 감소하게 된다. 따라서 분자량 분포가 넓거나 branching이 증가할수록 압출시의 점도가 낮아져 장점을 갖게 된다. 또한 이러한 구조의 EPDM은 low shear

rate에서의 점도가 매우 높으므로 Green strength가 증가하여 압출 feeding성이 양호해지는 특성을 갖는다.

반면에 die swell등 압출제품의 표면특성을 고려한 경우는 분자량분포가 좁고 branching이 없는 구조의 EPDM이 탄성이 낮아 효과적이다.

참 고 문 헌

1. F. P. Baldwin and G. Ver. Strate, *Rubber Chem. Technol.*, **45**, 709 (1972).
2. Kenneth P. Beardsley and Richard W. Tomlinson, *Rubber Chem. Technol.*, **63**, 540 (1990).
3. K. P. Beardsley and C. C. Ho, *J. Elastomers Plast.*, **16**, 20 (1984).