

EPDM/PP/Ionomer 삼원 블렌드로 된 열가소성 가황체의 파괴 인성

김 영 규 · 조 원 제 · 하 창 식 · 고 진 환*
부산대학교 고분자공학과, *(주)금호타이어 연구소

Fracture Toughness of the Thermoplastic Vulcanizates from EPDM/PP/Ionomer Ternary Blends

Y. Kim, W. J. Cho, C. S. HA and J. H. Go*

Dept. of Polymer Science and Engineer, Pusan National University Pusan 609-735. Korea

*Research Center, Kumho Co., LTD., Kwangju 506-040, Korea

ABSTRACT

The fracture mechanics investigation of the thermoplastic vulcanizates(TPV) from EPDM and PP/Ionomer ternary blends was performed in terms of the J-integral by measuring fracture energy via the locus method.

The TPV from ternary blends consisting of EPDM, PP and ionomer were prepared in a laboratory integral mixer by blending and vulcanizing simultaneously. Vulcanization was performed with dicumyl peroxide (DCP) and the composition of EPDM and PP was fixed at 50/50 by weight. Two kinds of poly(ethylene-co-methacrylic acid)(EMA) Ionomers were used. The J-integral values at crack initiation, J_c , of the dynamically vulcanized EPDM and PP/EMA Ionomer ternary blends were affected by the cation types (Na^+ or Zn^{2+}) and contents(5-20wt%) of the added EMA Ionomers. The ternary blend containing 20wt% zinc-neutralized EMA ionomer and 1.0phr DCP showed the highest J_c values of the blends.

I. 서 론

고분자의 파괴 인성 특성은 금속 특성 고찰에 뒤이어 연구 되었다. 그러므로 선형 탄성 파괴 역학 해명은 연성이나 인성 고분자에서는 잘 일치하지 않아 파

괴 인성 특성은 Rice, Bagley 및 Landes¹⁻³⁾에 의해 소개된 J-integral 개념을 적용하게 되었다.

ASTM 규격에 의하면 J-integral 특성은 크랙 초기의 J 값 즉, J_{int} 를 고유 파괴 인성 값으로 정의한다. 방법론적으로는 논쟁의 여지가 있지만 연성이나

* 본 논문은 The 6th International Seminar on Elastomer에서 발표한 논문의 일부임

내충격성 고분자의 Jint를 얻기 위한 많은 노력이 시도 되고 있다.

본 연구의 목적은 변형이 큰 재료에 대하여 Kim과 Joe^{4,5)} 그리고 본 논문 저자에 의하여 증명된⁶⁾ 제적법을 이용한 J-integral을 적용하여 EPDM/PP/Ionomer 삼원 블렌드로 된 열가소성 가황체(thermoplastic vulcanizates : TPV)의 파괴 인성을 연구하는데 있다.

한편 고무 성분을 전단력 하에서 동적으로 가황 시키면서 플라스틱 성분과 블렌딩을 동시에 수행하면 열가소성 가황체를 얻을 수 있다. 열가소성 탄성체는 비록 가황 고무를 한 성분으로 가지지만 동적 가황 특성으로 인해 열가소성을 가지기 때문에 언제든지 후가공이 가능하게 된다.

또한 물리적 특성은 우수하면서도 압출이나 사출 성형과 같은 가공성의 큰 장점이 있어 열가소성 올레핀(thermoplastic olefin : TPO) 개발에도 많이 응용되고 있다.^{7,8)} 본 연구에 사용한 기법은 단순한 single-edge notched (SEN) 인장 시편을 이용하여 하중-변형 기록에 의한 크랙 발생 지점 재도를 구한 방법을 사용하였다.

특히 EPDM과 PP 블렌드 TPV에서 Ionomer 첨가가 파괴 거동에 미치는 영향을 분석하였다.

II. 실험

1. 재 료

본 연구에 사용한 polypropylene(PP)은 대한 유화 제품인 PP 4017을 사용하였다. ethylene-propylene-diene-terpolymer(EPDM)은 ethylidene-2-norbornene(ENB)계의 Uniroyal 제품의 Royalene 521을 사용하였다(중량평균 분자량 $M_w=1.8 \times 10^5$; Ethylene 함량 : 52%). 두 종류의 Poly(ethylene-co-methacrylic acid) (EMA) 이오노머는 Du Pont 제품을 사용하였는데, acid content, 중화도 등은 같으나 중화금속의 종류가(Na^+ 와 Zn^+) 다르다. 사용한

Table 1. Material and their characteristics

Material	Properties	Source
PP	$M_n=2.83 \times 10^4$	Korea Petrochemical CO. LTD.(PP 4017)
	$M_w=2.02 \times 10^5$	
	$MF^a=6.0$	
	$M_w/M_n=7.14$	
EPDM	$\eta_{inh}(dl\ g^{-1})^b=1.22$	Uniroyal (Roy.521)
	I.V. ^c =15.2	
	PE/PP(mol %) ^d =52.0/48.0	
	ENB type	
Ionomer A	Cation types : Na^+	Du Pont (Surlyn 9520)
	Ethylene/Methacrylic Acid=91/9	
	% Neutralization : 50%	
	Sp. gr=0.94	
DCP	$MF^a=1.1$	Mitsui Chemical Co.
	Granule types	

^a Melt flow index

^b 0.5 gdl-1 xylene solution at 70°C

^c by the ICL titration method

^d by IR analysis

재료들의 특성을 Table 1에 나타내었다.

이오노머는 진공 상태에서 63°C, 76시간 건조하여 사용하였고, 고무는 별도 처리없이 입수된 재료를 사용하였다. 가황 조건은 dicumyl peroxide(DCP)로 0.33, 1.0phr 두 종류를 적용하였다. Brabender Roller Mixer(Types w50H)를 이용하여 EPDM/PP 이원 블렌드와 EPDM/PP/Ionomer 삼원 블렌드를 하였다. 블렌드 제조에 대한 상세사항은 다른 문헌에 별도 기술하였다.⁹⁾ 블렌드에서 PP와 EPDM의 조성은 중량비로 50/50으로 하였다. 블렌드에 대한 표기는 Table 2에 정리하였다.

2. 파괴 에너지 결정

파괴 인성 측정에는 여러 종류 시료의 configurations이 가능하다. 본 연구에서는 압축 몰드 시이트로 동일 길이를 유지하는 single-edge-notched(SEN) 인장 시편을 사용하였다. 시료의 두께와 폭은 1.0mm, 20mm이고 그림 사이의 길이는 60.0mm를 유지하였다. 칼로 날카로운 초기 크랙을 만들기 위해 사용 하

Table 2. Sample notations

Notation	PP	EPDM	Ionomer	DCP
	contents (wt%)	contents (wt%)	contents (wt%)	contents (p.h.r)
PP50-0.33DEP50	50.0	50.0	0.0	0.33
PP50-0.33DEP50/IA5	47.5	47.5	5.0	0.33
PP50-0.33DEP50/IA10	45.0	45.0	10.0	0.33
PP50-0.33DEP50/IA15	42.5	42.5	15.0	0.33
PP50-0.33DEP50/IA20	40.0	40.0	20.0	0.33
PP50-0.33DEP50/IB5	47.5	47.5	5.0	0.33
PP50-0.33DEP50/IB10	45.0	45.0	10.0	0.33
PP50-0.33DEP50/IB15	42.5	42.5	15.0	0.33
PP50-0.33DEP50/IB20	40.0	40.0	20.0	0.33
PP50-1.0DEP50	50.0	50.0	0.0	1.00
PP50-1.0DEP50/IA5	47.5	47.5	5.0	1.00
PP50-1.0DEP50/IA10	45.0	45.0	10.0	1.00
PP50-1.0DEP50/IA15	42.5	42.5	15.0	1.00
PP50-1.0DEP50/IA20	40.0	40.0	20.0	1.00
PP50-1.0DEP50/IB5	47.5	47.5	5.0	1.00
PP50-1.0DEP50/IB10	45.0	45.0	10.0	1.00
PP50-1.0DEP50/IB15	42.5	42.5	15.0	1.00
PP50-1.0DEP50/IB20	40.0	40.0	20.0	1.00

였는데, 폭, w에 초기 크랙을 0.20~0.80mm 변량 적용 하였다. 인장 시험은 상대습도 35%, 26℃에서 분당 50mm 인장 속도로 시험하였다. 시험중 하중 변화 그래프를 기록하여 초기점을 하중 라인에 표시하였다. 단위 두께당 크랙 성장에 필요한 에너지, ΔUc와 초기 크랙 길이를 도시하였다.

Jc는 다음 식으로 표시된다. 이때 기울기는 선형 회귀법을 이용하여 구하였다.

$$J_c = \frac{-1}{B} \frac{\Delta U_c}{a} \dots\dots\dots (1)$$

B는 시료 두께, a는 초기 크랙 길이, Uc는 loading line과 locus line사이의 면적을 나타낸다.

파괴 시험중 소비된 전체에너지는 에너지 손실과 크랙 성장에 공급된 에너지를 포함한다. 박리 소성 에너지 소성 변형에서 크랙 팁으로부터 박리 될때 하중을

가한 경우 일어난다. 고유 에너지인 Uc, 전체 에너지 흡수인 Ut 관계를 이용한 여러 시험 방법이 개발되었다.⁵⁾

φ(=Uc/Ut) 값은 박리 에너지 흡수에 민감하다고 알려져 있다. Jc 값을 알면 각 크랙 사이즈에 대한 φ는 다음 식으로 결정 되어진다.

$$\phi = \frac{J_c}{[U_t/B(w-a)]} \dots\dots\dots (2)$$

만약 크랙 초기가 일정한 범위에서 일어나고 크랙 초기점의 위치가 변위점의 수직선상에 있다면 모든 φ 값은 1이 된다. 박리 에너지 흡수는 실험적으로 결정된 Jc 값의 정확도에 영향을 주고 초기단계에서 박리 에너지 항목을 제거하면 일정한 Jc 값을 얻을 수 있다.⁴⁾

III. 결과 및 고찰

Fig. 1은 EPDM/PP 블렌드로된(DCP 함량 0.33phr) 열가소성 가황체(TPV)에 대한 대표적인 하중-변위 결과이다. 그림에서 바(-)로 표시한 곳은 크랙 초기점을 나타낸다. locus line은 수직선상에서 약간 편차를 나타낸다. 단위 두께에 대한 ΔUc는 EPDM/PP 이원 블렌드나, EPDM/PP/Ionomer 삼원 블렌드 TPV에 회귀분석법에 의한 기울기로부터 Jc 값을 얻기 위하여 각 초기 크랙 사이즈에 대하여 도시하였다.

Fig. 2는 DCP 함량이 적을때에는(0.33phr), EPDM/PP 이원 블렌드 TPV에서 이오노머 타입에 관계없이 이오노머 양을 증가함에 따라 Jc 값이 감소됨을 나타내었다. 이 결과는 이오노머 혼입으로 전단 조건 하에서도 DCP 함량이 적은 경우 PP/EPDM 블렌드가 적은 가황으로 인성이 떨어지는 것을 의미한다. 이는 가교 결합된 EPDM/PP의 상분리를 의미하고 이오노머를 첨가해도 PP와 가교된 EPDM에 상용화하는데 도움을 주지 않은 것을 의미한다.

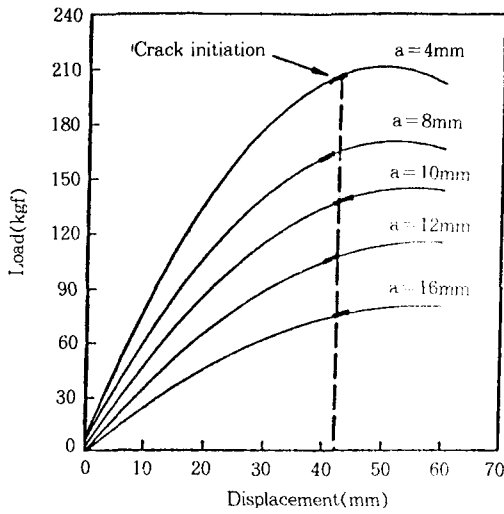


Fig. 1. Typical load-displacement curves for the dynamically vulcanized EPDM and PP binary blend(DCP content=0.33p.h.r.) : the spread bars denote the region of crack initiation points.

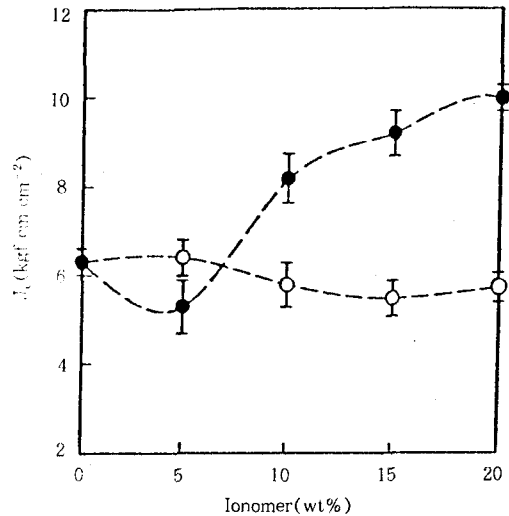


Fig. 3. Effect of the added ionomer on the fracture energy. J_c in highly vulcanized ternary blends : (○) PP50-1.0DEP50/IA, (●) PP50-1.0DEP50/IB.

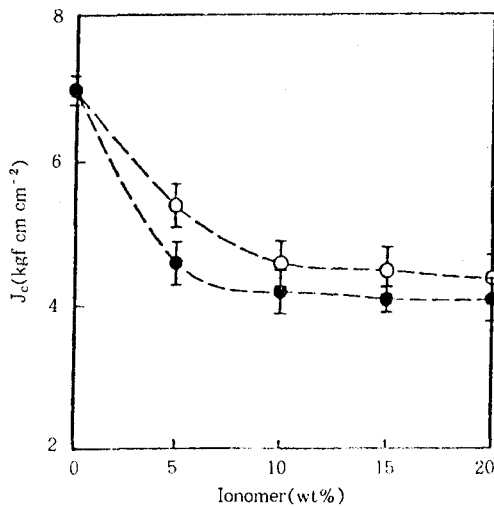


Fig. 2. Effect of the added ionomer on the fracture energy J_c in lightly vulcanized ternary blends : (○) PP50-0.33DEP50/IA, (●) PP50-0.33DEP50/IB.

Fig. 3에서는 DCP함량이 1.0phr인 경우 동적 가황된 EPDM/PP/Ionomer 삼원 블렌드에서 이오노머 타입 및 양 변화에 대하여 J_c 변화를 나타냈다. 동적

가황된 EPDM/PP 블렌드에서 J_c 값은 이오노머B가 증가함에 따라 대체적으로 증가하였고, 나트륨-중화 이오노머A를 첨가할 경우에는 크게 변화하지 않았다.

Fig. 2, 3의 결과로 다음 두가지 중요한 사항을 제시할 수 있다.

(1) DCP 함량이 적은 경우에는 가교 결합이 적게 된 고무(EPDM 고무)상을 나타내고 블렌드는 저조한 파괴 인성을 나타낸다. DCP 함량이 많으면 열가소성 가황체에서 가교 고무상이 높으므로 TPV는 파괴 인성을 증가 시킨다.

(2) DCP 함량이 많은 경우 EPDM/PP/Ionomer 삼원 블렌드로 된 TPV에서 나트륨-중화 이오노머A 적용보다 아연-중화 이오노머B를 적용한 경우가 파괴 인성 증가를 나타낸다.

이는 EPDM/PP/아연-중화 이오노머B를 동적 가황한 경우 정열된 열가소성 상호 침투 고분자 망상 구조(IPN)가 발달 되었기 때문이다. 나트륨-중화 이오노머A도 EPDM과 PP에 IPN를 형성 할 수 있지만,

1가인 Na^{+8} 로 인하여 아연-중화 이오노머 보다 적은 확율을 갖는다. ϕ 값의 경향은 이오노머A를 함유하는 삼원 블렌드가 이오노머B를 함유하는 경우보다 채적법에 의하여 결정되는 J_c 값이 더욱 정확하나 차이는 크지 않다. 그러므로 본 연구에서는 이오노머B를 함유하는 삼원 블렌드 J_c 값을 적용하였다. ϕ 값은 이오노머 타입과 DCP 함량에 관계없이 이오노머 함량이 증가하면 1로 접근한다.

이 결과는 이오노머 함량이 많은 경우가 낮은 이오노머 함량이나 이오노머 타입에 관계없이 EPDM/PP 이원 블렌드 보다, 동적 가황된 블렌드에 대한 채적법에 의하여 결정되는 J_c 값이 더욱 정확하다는 것을 의미한다.

이오노머 함량이 증가하는 경우 삼원 블렌드에서는

Table 3. Fracture energy of dynamically vulcanized EPDM and PP binary or dynamically vulcanized EPDM and PP/ionomer ternary blends

Sample	Fracture energy. $J_c(\text{kgf cm cm}^{-2})$
PP	2.90
PP50-0.33DEP50	7.00
PP50-0.33DEP50/IA5	5.40
PP50-0.33DEP50/IA10	4.30
PP50-0.33DEP50/IA15	4.50
PP50-0.33DEP50/IA20	4.40
PP50-0.33DEP50/IB5	4.60
PP50-0.33DEP50/IB10	4.50
PP50-0.33DEP50/IB15	3.80
PP50-0.33DEP50/IB20	4.10
PP50-1.0DEP50	6.30
PP50-1.0DEP50/IA5	6.40
PP50-1.0DEP50/IA10	5.80
PP50-1.0DEP50/IA15	5.50
PP50-1.0DEP50/IA20	5.75
PP50-1.0DEP50/IB5	5.30
PP50-1.0DEP50/IB10	8.20
PP50-1.0DEP50/IB15	9.20
PP50-1.0DEP50/IB20	10.00

Ur의 일반적 경향은 0.0에 접근한다. 이는 박리 에너지 흡수 효과는 DCP양이나 이오노머 타입에 관계없이 동적 가황된 EPDM/PP/Ionomer 삼원 블렌드 TPV에서는 영향을 주지 않으며($Ur \approx 0.0$), 동적 가황한 EPDM/PP 이원 블렌드에서는 DCP 함량에 관계없이 영향을 준다는 것을 의미한다.

Table 3은 모든 블렌드 시료에 대한 파괴 에너지 데이터를 나타내었다. 동적 가황한 EPDM/PP 이원 블렌드나, EPDM/PP/Ionomer 삼원 블렌드가 PP 단독인 경우 보다 높은 J_c 값을 나타내고 있다. 이 결과는 PP 단독 보다는 이오노머를 적용하고 동적 가황한 경우가 인성을 증가 시킨다는 것을 의미한다.

Fig. 2, 3에서 도시한 바와 같이 DCP 함량이 클때와 EPDM/PP/아연-중화 이오노머를 적용 동적 가황한 경우가 J_c 값이 증가 되고 높은 파괴 인성을 나타낸다.

IV. 결 론

본 시험 결과를 통하여 채적법에 의한 J-integral를 이용하여 동적 가황된 EPDM/PP/Ionomer 삼원 열가소성 가황체 블렌드의 파괴 역학을 연구한 결론은 다음과 같다.

1. EPDM/PP/Ionomer 블렌드에서 이오노머를 첨가하면서 DCP 함량을 적게 적용 동적 가황한 경우가 EPDM/PP 이원 블렌드 동적 가황한 경우보다 J_c 값은 떨어지나, PP 단독 보다는 높은 결과를 나타낸다.

2. DCP 함량을 높이면서 삼원 블렌드를 동적 가황한 경우 10wt% 이상 아연-중화 이오노머를 적용한 경우가 보다 높은 J_c 값을 나타낸다.

3. 이오노머 함유한 삼원 블렌드에서는 박리 흡수 에너지를 무시할 수 있다. 이는 채적법에 의한 J_c 값 평가가 유효하다는 것을 나타낸 것이다.

소량의 이오노머 적용과 동적 가황은 J_c 값을 증가 시키며 동적 가황된 EPDM/PP 블렌드의 파괴 인성을 증가시킨다.

DCP 함량이 많고 20wt% 아연-중화 이오노머를 적용 동적 가황한 경우가 가장 우수한 효과를 나타내며 이는 열가소성 IPN 구조를 갖기 때문인 것으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단지원(No.931-1100-011-2)으로 이루어졌습니다.

참 고 문 헌

1. J. R. Rice, *J. Appl. Mech.*, **35**, 379 (1968)
2. J. A. Begley and J. D. Landes, *ASTM Spec. Tech. Publ.*, 541 (1972)
3. J. D. Landes and J. A. Begley, *ibid.*, **514**, 24 (1972)
4. B. Kim and C. R. Joe, *Polym. Test.*, **7**, 355 (1987)
5. B. Kim and C. R. Joe, *Eng. Fract. Mech.*, **32**, 225 (1989)
6. C. S. Ha, Kim and W. J. Cho, *J. Appl. Polym. Sci.*, **51**, 1381 (1994)
7. Y. Kim, W. J. Cho and C. S. Ha, *Polym. Eng. Sci.*, **35**, 20, 1592 (1995)
8. C. S. Ha and S. C. Kim *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, 317 (1989)
9. Y. Kim, C. S. Ha, T. K. Kang, Y. Kim and W. J. Cho, *J. Appl. Polym. Sci.*, **51**, 1453 (1994)
10. C. S. Ha, Y. S. Hur, W. J. Cho and S. C. Kim, *J. Polym. Adv. Technol.*, **2**, 31 (1991)