

SBR, EPDM 및 Solvent로 이루어진 삼성분계의 상 평형에 관한 연구

고진환[†] · 박병호

조선대학교 고분자 공학과, *금호 산업 주식회사 R&D center.
(2000년 6월 1일 접수, 2002년 3월 10일 수정, 2002년 3월 16일 채택)

Phase Equilibrium Study on the Ternary System of SBR/EPDM/Solvent

Jin-Hwan Go[†] and Byung-Ho Park

Department of Polymer Engineering, Chosun University, Kwangju 501-759, Korea,
Kumho Reserch and Development Center, 555,
Sachon-dong, Kwangsan-gu Kwangju, 506-040, Korea

(Received June 1, 2000, Revised March 10, 2002, Accepted March 16, 2002)

요약: 서로 다른 고분자 혼합물의 조성 및 농도에서 온도 변화에 따른 상 분리 거동을 관찰하였다. 용매는 EPDM에 poor solvent로, SBR에는 good solvent로 작용하는 벤젠을 사용하였다. Cloud point curves(CPC)에서 각 고분자 시료에 대한 용매의 친화력과 상호 반발력 차이 때문에 15 °C를 전후하여 CPC에 큰 변화가 있었다. 5 °C ~ 25 °C 영역에서 고분자 혼합물 조성비와 농도에 따라 비상용성이 나타났으며, 분리된 각 상의 조성은 상분리 온도에 크게 의존되어 있음을 확인하였다. EPDM과 SBR의 상호작용 파라메타는 0.6301 ~ 1.0775의 범위로 이 두 고분자 물질은 상용성이 없는 것으로 결론지었다.

ABSTRACT : The polymer-polymer interaction parameter, χ_{23}^1 , of the styrene-butadiene polymer (SBR) and ethylene-propylene-diene terpolymer (EPDM) was investigated by observing the phase behavior of the ternary system of SBR/EPDM/solvent. The solvent used in this study was benzene acting as a good solvent for SBR but as a poor solvent for EPDM. Ternary solutions with various concentrations and mixing ratios of the two component polymers were separated into two phases by temperature change

The cloud point curves (CPC) showed that the difference of solvent affinities toward each polymer and the repulsive interaction between two polymers considerably affect the shape of CPC near 15 °C. In the temperature range of 5 °C ~ 25 °C, incompatible behaviours arised from both the difference of mixing ratios and concentration were clearly observed. Also the phase separation temperature greatly influenced on the composition of each separated phase. The calculated χ_{23}^1 values from Flory-Huggins theory were in the range of 0.6301 ~ 1.0775, which suggest that the SBR/EPDM systems are incompatible.

Keywords : SBR, EPDM, ternary system, interaction parameter, cloud point curve

[†] 대표저자(e-mail : 87300@hanmail.net)

I. 서 론

최근 고분자 혼합물의 상분리 현상에 대한 많은 연구가 진행되어 왔다. 용매를 포함하는 두 고분자 혼합물에서나 혹은 용매 없는 고체 상태에서 혼합물의 상분리 현상이 일어나면 이들은 서로 상용성이 없는 것으로 알려져 있으며, 이러한 상분리 현상은 공업적으로나 실험실적으로 매우 중요하다. 예를 들면 고분자의 가공, 형태학, 고분자 혼합물의 기계적 성질, 페인트, 필름 등의 제조에 중요한 영향을 미치며, 실험실적으로는 고분자의 분별 등에 중요한 역할을 한다.^{1,5)}

일반적으로 화학 구조가 상이한 두 고분자와 순수한 용매를 포함하는 3성분계 용액에서의 상평형 거동은 두 가지 열역학적인 요인인 두 고분자간의 상용성과 그리고 각 고분자에 대한 용매의 친화력 차이에 의해 크게 좌우된다.^{6,9)} 또한 상평형의 정량적인 표현인 상호작용 parameter(x)는 용액의 농도, 고분자 혼합물의 조성, 온도, 그리고 분자량의 함수로서 상용성 정도를 평가하는데 중요한 기준이 된다.^{10,11)} Flory-Huggins 이론¹²⁾에 의하면 일정한 온도와 압력에서 3성분계 용액에 대한 열역학적 평형상태에서는 다음식이 성립된다.

$$\Delta\mu_i(T, \phi') = \Delta\mu_i(T, \phi'') \quad (1)$$

여기서 (ϕ')와 (ϕ'')는 각각 희박 상과 농후 상에서의 고분자 혼합물의 농도를 가리킨다. 식 (1)로부터 구할 수 있는 x 는 일반적으로 온도, 농도, 고분자 혼합물의 조성 및 분자량의 함수로 Einaga등¹³⁾은 다음과 같은 식을 유도한 바 있다.

$$x = (1 - \xi_3)^2 x_{22}^b(\phi_2) + \xi_3^2 x_{33}^b(\phi_3) + 2\xi_3(1 - \xi_3) x_{23}^f(\phi_2, \phi_3) \quad (2)$$

여기서 x_{22}^b 와 x_{33}^b 는 각각 2성분계에서의 상호작용 파라미터이며 x_{23}^f 는 3성분계에서 고분자(2)와 고분자(3)간의 상호작용 파라미터이다.

고무 산업에서는 내오존성과 내후성이 뛰어난 EPDM과 다른 고무와의 블렌드계에 대하여 연구가 진행되고 있다. EPDM 고무의 가장 중요한 특성은

산소 또는 오존에 대한 저항성이 대단히 우수한 반면, 탄성과 내마모성, 인열 저항이 낮고 가황되지 않은 상태에서는 점착성이 매우 낮기 때문에 고무 공업에서 우수한 점착성을 요구하는 경우 성형시 매우 어려운 문제점을 가지고 있다.¹¹⁾ 반면 SBR 등과 같이 분자량이 매우 큰 고무는 탄성과 점착성, 내마모성등이 우수하여 EPDM과 블렌드할 경우 가장 이상적인 물성을 얻을 수 있다.

그러므로 본 연구는 SBR과 EPDM의 상용성 정도를 정량화하기 위해 EPDM에 대해서는 poor solvent로 작용하고 SBR에 대해서는 good solvent로 작용하는 벤젠을 용매로 사용하여 SBR, EPDM 및 benzene 3성분계에 대한 희박 용액의 상 거동을 관찰하였다. Cloud point curve (CPC)와 상그림(phase diagram)의 고분자 혼합물 조성, 농도 및 온도 의존성을 검토하였고, SBR과 벤젠, EPDM과 벤젠 2성분계의 상호작용 파라미터들을 삼투압 측정으로 얻었다. SBR, EPDM과 벤젠으로 이루어진 3성분계에서의 고분자간 상호작용 파라미터 x_{23}^f 는 상분리 실험으로 얻어진 데이터를 이용하여 식 (1)과 (2)로부터 정량화하였다.

II. 실험

1. 실험 재료

용매: Benzene과 toluene은 CaCl_2 로 건조를 시킨 후 분별증류하여 사용 하였으며 기타 용매들은 특급시약으로 정제없이 사용하였다

시료: EPDM은 5-ethylidene-2-norbornene (ENB) 함량이 2.3 %이며 ethylene과 propylene의 비가 57 대 43인 주식회사 금호 제품을, SBR은 styrene 함량이 23.5 %인 금호 석유화학 제품을 사용하였다.

2. 실험 방법

2.1 분자량 및 분자량 분포 측정

각 고분자의 분자량 및 분자량 분포 지수를 GPC로 측정하였으며 사용된 기기는 Waters사 model 201로 U6K injector, M6000A solvent delivery system, R401 differential RI detector, 그리고 M730 data module로 이루어져 있다. Column은 linear 10

μm 의 pore size를 갖는 것 3개를 연결 사용하였다. 용매로는 chloroform를 사용하였고 attenuation은 16, flow rate는 1.0 ml/min, 온도는 30 °C였다.

2.2 본성 점도의 측정

희박 용액의 본성 점도는 온도가 30.0 ± 0.05 °C로 유지되는 항온조에서 순수 용매의 유출 시간이 toluene으로 111.49 sec인 Ubbelohde suspended level type viscometer를 사용하였으며 kinetic energy 보정은 불필요하였다. 이때의 본성 점도는 일반적으로 알려진 Huggins 식¹⁴⁾ 및 Kraemer 식¹⁵⁾을 이용하였다.

2.3 Membrane Osmometry

삼투압 측정장치는 Wescan model 230 이었으며 membrane은 Wescan membrane 007 type이었고, 측정온도는 30.7 °C였다. SBR과 벤젠과, EPDM과 벤젠으로되는 각 2성분계에 대하여 농도별 용액을 제조, 삼투압을 측정하여 각 중합체의 수평균 분자량, 제 2 비리얼 계수 및 상호작용 파라미터를 결정하였다.¹⁶⁾

2.4 Cloud point의 측정

고분자 혼합물의 조성($\zeta_i(i=2,3)$)을 변화 시키면서 고분자 혼합물을 만든 후 toluene에 녹여 균일상을 만든다. Pore size가 $0.45\mu\text{m}$ 인 poly(tetrafluoro ethylene) (PTFE) filter로 여과한 후 정제된 각 용액을 감압하에서 일주일간 건조 시킨다. 그리고 고분자 혼합물을 내경이 0.3 mm인 cylindrical cell에 각각 넣은 후 benzene으로 원하는 농도를 만들어 열봉한다. 균일한 용액을 얻기 위해 상온에서 용액을 녹였으며, cloud point 측정은 가능하면 고분자 용액과 수온이 평형에 도달하도록 냉각 속도를 0.01 °C/min으로 조절하였고, 2회 반복 실험을 하였다.

2.5 상분리 실험

적당한 농도를 만든후 3성분계 용액을 균일하게 녹인 후, ± 0.05 °C로 유지되는 항온조에서 계속 교반을 시키면서 원하는 상분리 온도를 유지한다. 6시간 정도 지난 다음 교반을 멈추고 용액이 완전히 상분리 될 때까지 방치한다. 더 이상 상의 높이 변화가 없으면 상평형에 이른 것으로 간주하고 각 상의 적당량을 주사기로 채취한 후, 각 상의 용액의 무게를 측정하고 용매를 날려보내기 위해서 감

압상태에서 건조한후 각 상의 고분자 혼합물 무게를 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 분자량 및 고유 점도

Table 1은 SBR 와 EPDM에 대한 GPC, 고유점도, membrane osmometry의 결과들이다. 또한 Figure 1은 수평균 분자량 및 제 2 비리얼 계수 및 상호작용 파라미터를 구하기 위한 각 시료의 농도와 삼투압의 그림을 나타내었다. Figure 1에 나타난 직선의 절편과 기울기로부터 분자량과 A_2 를 구하였고 x_1 값은 A_2 로부터 다음식을 이용하여 산출 하였다.¹⁷⁾ 벤젠의 molar volume은 $89.28 \text{ cm}^3/\text{mol}$ 의 값을 사

$$A_2 = (1/2 - x_1) v_2^2/V_1^0 \quad (3)$$

Table 1. Molecular Characteristics of SBR and EPDM

Polymer	$[\eta]^a$	M_n^{os}	$A_2^b \cdot 10^4$	x_1^c	M_w^{GPC}	M_w/M_n
EPDM	1.5800	58300	23.1	0.4497	245000	5.21
SBR	2.5127	89900	6.92	0.3503	603000	4.25

- a) Intrinsic viscosity [dl/g] in toluene at 30 °C
 b) Second virial coefficient [$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{g}^{-2}$] in benzene at 30.7 °C
 c) Interaction parameter in benzene at 30.7 °C

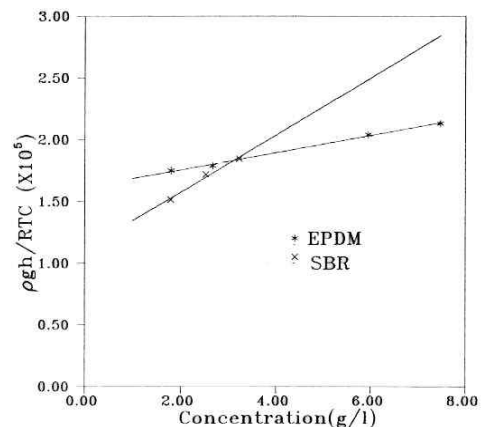


Figure 1. Plot of (ρ_{gh}/RTC) versus concentration of EPDM and SBR in benzene at 30.7 °C.

용하였고, EPDM과 SBR의 비체적(cm^3/g)은 25 °C 벤젠에서 각각 1.1736과 1.1086의 값들을 사용하였다. 상호작용 파라미터로부터 벤젠이 EPDM에 poor solvent로 작용하고 SBR에 대해서는 good solvent로 작용함을 확인할 수 있었다. GPC에 의한 각 중합체 시료들의 분자량 분포는 Table 1에서 보는 바와 같이 비교적 넓은 경향임을 알 수 있다. 실제로 정확한 상 그림이나 CPC를 얻기 위해서는 단 분산성 시료가 요구됨을 고려할 때 본 실험에서 얻은 결과들은 이들 시료들이 지니는 분자량 분포만 한 오차가 포함됨을 인정하지 않을 수 없다. 그러나 공업적인 측면에서는 이들 오차가 별로 크게 영향을 미치지 않을 것으로 사료되어 시료들의 분별을 시도하지 않았다.

2. Cloud Point Curves

Figure 2는 EPDM, SBR 및 벤젠 3성분 계에 대한 CPC를 나타낸 그림이다. 이 그림에 의하면 EPDM에 poor solvent인 벤젠으로 이루어진 2성분계에 SBR이 소량 첨가될 경우(ξ_3 가 작을 경우) 2성분계와는 다르게 cloud point가 급격히 변함을 알 수 있었다. 즉 15 °C를 임계 온도로 하여 CPC가 다음과 같이 두 영역으로 나뉘어짐을 볼 수 있다. 임계온도 이상에서는 주어진 ξ_3 에 대해서 농도가 증가함에 따

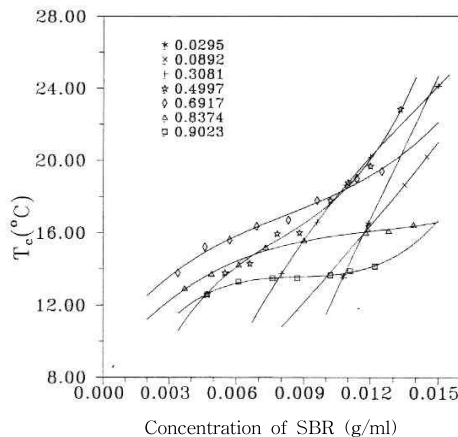


Figure 2. Cloud point curves of benzene (1)-EPDM(2)-SBR(3) mixtures with different fraction ξ_3 values.

라 CPC가 증가하는데 이는 EPDM과 SBR의 농도가 증가함에 따라 고분자간의 반발상호작용이 증대되어 비상용성이 증가하기 때문인 것으로 해석되었다. 그러나 임계온도 이하에서는 두 종류의 특이한 거동을 나타내었다. 즉 벤젠이 good solvent로 작용하는 SBR이 삼성분계의 주성분일 경우 EPDM과 벤젠의 2성분계 영역으로 침범하는 것을 볼 수 있고, 반면에 벤젠이 poor solvent로 작용하는 EPDM이 3성분계의 주요 성분일 경우 CPC가 EPDM과 벤젠으로 이루어진 2성분계 CPC의 희박 용액쪽에서 만나는 현상을 나타내었다. 이는 희박용액에서의 ξ_3 의 값, 즉 3성분계의 주요 성분이 무엇인가에 따라 상거동이 다르게 나타남을 뜻하며 고분자들과 용매와의 친화력의 차이 때문에 일어나는 현상으로 해석되었다.

이런 시험 결과로부터 CPC가 고분자 혼합물의 농도, 조성 및 용매와의 친화력에 의존됨을 알 수 있었고, polystyrene/cis-polyisoprene/cyclohexane계^{17,18)}, polystyrene/polyisobutylene/cyclohexane계, polystyrene/polyisobutylene/benzene¹⁹⁾계 등의 3성분계들에서도 이와 유사한 결과가 보고된 바 있다.

3. Phase Diagrams

Table 2는 상분리 온도, 농도 및 고분자 성분들의 혼합비에 따른 희박용액과 농후용액에서의 고분자 혼합물의 농도를 나타낸 것으로, 그 결과를 Figure 3과 Figure 4에 나타내었다. EPDM과 SBR 두 고분자의 분자량 분포 때문에 상 분리된 후의 각 상에서의 조성을 알 수 없었기 때문에 상 그림은 얻을 수 없었으나, 희박상에서의 농도 변화는 상 분리 온도에 따라 완만하게 감소하였고 농후상에서의 농도변화는 상분리 온도에 따라 급격히 감소함을 알 수 있었다. 이것은 희박상에서의 상분리는 온도에 무관하게 항상 일정한 용해도를 가지며, 농후 용액에서는 상분리 온도가 증가함에 따라 두 고분자 혼합물의 상용성이 증가하는 것으로 해석되었다. 이런 사실로부터 서로 상용성이 없는 두 고분자 혼합물의 상용성은 상 분리 온도에 크게 의존되어 있음을 알 수 있었다.

Table 2. Phase Separation Data for Mixtures of SBR / EPDM in Benzene at Different Temperatures

Sample No.	Initial Solution		Phase Separation Temperature and Composition					
	ϕ'	ϕ''	5.3 °C		10.45 °C		14.5 °C	
	ϕ'	ϕ''	ϕ'	ϕ''	ϕ'	ϕ''	ϕ'	ϕ''
1	0.0206	0.4980	0.0155	0.2000	0.0133	0.0966	0.0112	0.0095
2	0.0150	0.4913	0.0104	0.0518	0.0096	0.2017	0.0145	0.2975
3	0.0142	0.1432	0.0028	0.0209	0.0045	0.0362	0.0034	0.0038
4	0.0139	0.2245	0.0048	0.2397	0.0060	-	0.0090	0.0026
5	0.0135	0.4705	0.0084	0.2218	0.0087	0.0572	0.0069	0.0028
6	0.0127	0.6721	0.0122	0.2029	0.0107	0.1691	0.0082	0.0011
7	0.0122	0.5236	0.0327	0.2216	0.0087	0.0895	0.0023	-
8	0.0104	0.5133	0.0091	0.1140	0.0091	0.0105	0.0073	0.0015

ϕ' : Concentration(weight fraction) of polymer mixtures in solution
 ϕ'' : Weight fraction of SBR in polymer mixtures.

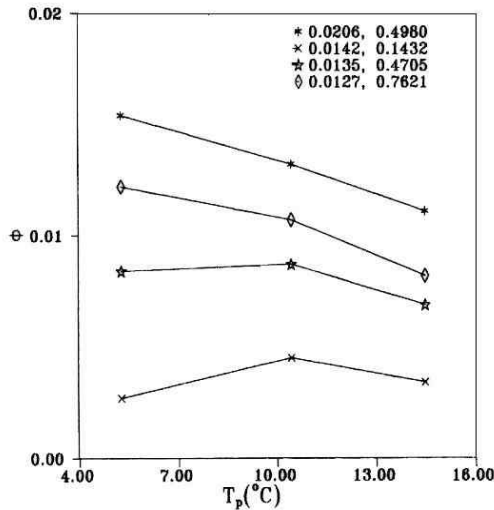


Figure 3. Weight fraction of EPDM and SBR mixtures in the dilute phases separated at different phase separation temperatures with different initial ξ_3 and concentrations.

4. 상호작용 파라미터

열역학적으로 평형인 상태에서는 식(1)이 성립되고 상 분리 실험 데이터를 이용하면 3성분계 용액에서의 x 를 구할 수 있다. 본 연구에서는 식 (2)와 삼투압 측정에서 얻은 2성분계의 x_{22}^b 와 x_{33}^b 를 이용하여 3성분계의 x_{23}^f 를 얻었고, Table 3

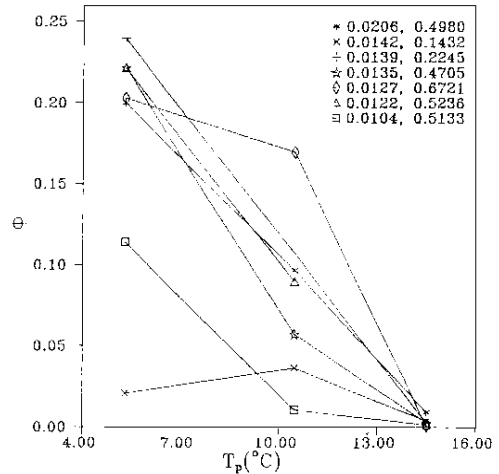


Figure 4. Weight fraction of EPDM and SBR mixtures in the concentrated phases separated at different phase separation temperatures with different initial ξ_3 and concentrations.

Table 3. The Interaction Parameter of the Benzene (1)/ EPDM(2) / SBR(3) Ternary System

Sample No.	Initial Solution		Interaction Parameter (x_{23}^f)		
	ϕ	ξ_3	5.3 °C	10.45 °C	14.5 °C
1	0.0206	0.4980	0.7663	0.6801	0.6331
2	0.0150	0.4913	0.8668	0.7691	0.6509
3	0.0142	0.1432	1.0446	1.0623	1.0449
4	0.0139	0.2245	1.0775	-	0.8267
5	0.0135	0.4705	0.7944	0.6599	0.6513
6	0.0127	0.6721	0.7713	0.7369	0.6543
7	0.0122	0.5236	0.7838	0.6692	-
8	0.0104	0.5133	0.7209	0.6301	0.6461

에는 고분자 혼합물의 조성비 및 농도에따른 상호 작용 파라미터를 나타내었다. x_{23}^f 의 범위는 Table 3 에서 보는 바와 같이 0.6301에서 1.0775의 범위에 분포되어 있다. 전체적으로 주어진 온도 및 조성에서 상분리 온도가 증가할수록 x_{23}^f 의 값은 감소하였는데, 이는 상분리 온도가 증가함에 따라 상용성이 증가 했음을 의미하며 상분리 온도에 크게 의존함을 알 수 있다. 그러나 고분자 용액의 농도와 x_{23}^f 와의 관계에는 뚜렷한 경향이 나타나지 않았으나 ξ_3 의 값이 클 경우, 즉 EPDM이 3성분계의

주 성분일 경우 x_{23} '의 값이 큰 값을 나타내었으며 ξ_3 값이 0.6 이하일 경우에는 전체적으로 작은 값을 나타내었다. 이것으로부터 상호작용 파라미터 x_{23} '는 두 고분자 혼합물의 조성 및 상분리 온도에는 크게 의존되지만 농도에는 큰 영향을 받지 않는 것으로 결론지었다. 이와 같은 결과는 Tong 등^{20,21)}의 결과와도 잘 일치한다.

IV. 결 론

EPDM/SBR/벤젠 3성분계의 상분리 거동에 관한 실험으로부터 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. Cloud point curve를 관찰한 결과 15 °C를 전후로해서 고분자간의 반발 상호작용으로 인한 상용성과 고분자들과 용매간의 친화력 차이에 따라 cloud point curve가 큰 차이가 있음을 확인 하였다.

2. Cloud point curve로부터 5~25 °C 영역에서 고분자 혼합물의 조성비와 농도에 따라 비상용성이 나타났으며, 각상의 조성이 상분리 온도에 크게 의존함을 알 수 있었다.

3. SBR과 EPDM 상호작용 파라미터는 0.6301에서 1.0775의 범위를 나타내었고 이로부터 SBR과 EPDM은 서로 서로 상용성이 없음이 입증 되었다.

참 고 문 헌

1. V. Narasimhan, R. Y. Huang, and C. M. Burns, Polymer-polymer interaction parameters of polystyrene and polybutadiene from studies in solutions of toluene or tetrahydrofuran, *J. Polym Sci., Polym Phys. Ed.*, **21**, 1993 (1983).
2. J. Kumaki, Time-resolved light scattering studies on kinetics of phase separation and phase dissolution of polymer blends, *Macromolecules*, **19**, 763 (1986).
3. Z. Tong, Y. Einaga, H. Miyashita, and H. Fujita, Phase equilibrium in polymer/polymer/solvent ternary systems (1) light scattering on polystyrene/polyisoprene/cyclohexane, *Macromolecules*, **20**, 1883 (1987).
4. K. Kamide, "Thermodynamics of Polymer Solutions", Elsevier Sci. Pub., Chap. 9, 1990.
5. J. M. Buist, "Rubber Technology and Manufacture", 2nd Ed., Chap. 4, Butterworth Sci., 1981.
6. P. J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry", chap. XIII, Cornell Univ. Press, 1971.
7. Y. Einaga and Z. Tong, Approach to the χ function for ternary solutions containing two polymers in a pure solvent, *Macromolecules*, **20**, 2027 (1987).
8. S. G. Allen and J. C. Bevington, Comprehensive Polymer Science Vol. 2: Polymer Properties, D. J. Walsh, Chap 5, p135, Pergamon Press, Inc., New York, USA (1988).
9. N. C. Billingham, "Molar Mass Measurements in Polymer Science", John Wiley & Sons, (1977).
10. Z. Tong, Y. Einaga, H. Miyashita, and H. Fujita, Light scattering study on polystyrenes in cyclohexane below the Θ point, *Macromolecules*, **17**, 527 (1984).
11. Z. Tong, Y. Einaga, and H. Fujita, Phase equilibrium in polymer/polymer/solvent ternary systems, *Polym J.*, **19**, 965 (1987)
12. Z. Tong, Y. Einaga, T. Kitagawa, and H. Fujita, Phase equilibrium in polymer/polymer/solvent ternary systems (4) polystyrene/polyisobutylene in cyclohexane and in benzene, *Macromolecules*, **22**, 450 (1989).
13. Z. Tong, Y. Einaga, H. Miyashita, and H. Fujita, Phase equilibrium in polymer/polymer/solvent ternary systems, *Macromolecules*, **17**, 527 (1984).
14. Z. Tong, Y. Einaga, H. Miyashita, and H. Fujita, Phase equilibrium in polymer/polymer/solvent ternary systems (2) Phase-diagram of polystyrene/polyisoprene/cyclohexane, *Macromolecules*, **20**, 1888 (1987).