



## Ethylene-propylene-diene terpolymer (EPDM)와 itaconic acid의 melt grafting: 반응조건과 개시제 종류 및 농도의 영향

김기재 · 배종우\* · 김정수\* · 이진혁\* · 김구니\* · 오상택\* · 김원호†

부산대학교 화학공학과, \*한국신발피혁연구원 혁신소재연구단 고무연구실  
접수일(2014년 4월 30일), 수정일(1차: 2014년 6월 30일, 2차: 7월 16일), 게재확정일(2014년 7월 18일)

### Melt Grafting of EPDM and Itaconic Acid: Effect of Reaction Conditions and Initiator Type/Concentration

Ki-Jae Kim, Jong-Woo Bae\*, Jung-Soo Kim\*, Jin-Hyok Lee\*, Gu-Ni Kim\*, Sang-Taek Oh\*, and Wonho Kim†

*Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Pusan National University, Busan 609-735, Korea*

*\*Innovation Material Research Group, Korea Institute of Footwear and Leather Technology, Busan 614-100, Korea*

(Received April 30, 2014, Revised June 30, 2014, July 16, Accepted July 18, 2014)

**요약** : 유기과산화물 개시제를 사용하여 ethylene-propylene-diene terpolymer (EPDM)에 단량체 itaconic acid (IA)를 용융 그래프트시켜 그래프트 중합물 EPDM-g-IA을 얻었다. 이 과정에서 효율적인 그래프트 율과 인장강도 특성이 우수한 그래프트 중합물을 얻기 위한 최적의 반응조건과 단량체 및 개시제 농도를 구하는 것은 매우 중요하다. 따라서 본 연구에서는 그래프트 온도 및 시간 등의 반응조건, 개시제 종류 및 함량, 모노머 함량이 EPDM-g-IA의 그래프트 율, 그래프트 효율, 용융흐름지수(MI) 및 겔 함량 등에 미치는 영향을 고찰하였다. 개시제 중에서 2,5-di-methyl-2,5-di(tert-butyl peroxy)-hexane (T-101)가 가장 우수한 그래프트 정도 (1.91%)를 나타내었으며, IA와 T-101의 함량이 증가함에 따라 그래프트 율은 증가하였다. 또한 그래프트 율은 반응(혼합)온도 및 반응시간이 증가함에 따라 역시 증가하다가 특정 온도/시간 이상에서는 안정화 혹은 약간 감소하는 경향을 나타내었다. 이러한 결과들로부터 최적의 단량체와 개시제 농도는 5wt%와 0.05 wt%이었으며, 최적의 반응온도와 시간은 160°C와 15분인 것을 알 수 있었다. 이타콘산 그래프트 EPDM은 미반응 EPDM에 비해 인장강도 등의 기계적 물성이 증가함을 확인할 수 있었다.

**ABSTRACT** : Melt grafting of itaconic acid (IA) onto an ethylene-propylene-diene terpolymer (EPDM) with various organic peroxide initiators was performed. Finding the optimum mixing conditions and concentration of ingredients is critical for effective grafting and optimum properties of grafted materials. This study focused on the effects of mixing conditions (temperature and time), initiator type/concentration and monomer concentration on the grafting degree and efficiency, melt flow index, and gel content of EPDM-g-IA. The initiator, 2,5-dimethyl-2,5-di(tert-butyl peroxy)-hexane (T-101), appeared to meet for the best grafting degree (1.91%). The grafting degree increased markedly by increasing the amounts of monomer IA and initiator T-101. The grafting degree also increased by increasing mixing temperature and time. The optimum monomer and initiator concentrations and reaction temperature and time were found to be about 5wt%/0.05wt% and 160°C/15min, respectively. It was found that the physical properties of EPDM-g-IA were higher than those of the pristine EPDM.

**Keywords** : melt grafting, itaconic acid, ethylene-propylene-dieneterpolymer (EPDM), initiator

## I. 서론

고무 탄성을 나타내기 위해서는 고무 분자 주쇄 사이 가교가 필수적이며, 이에 따라 고무가교의 일반적인 방법으로 황 가교, 과산화물 가교 등의 공유결합을 이용한 가교가 사용되고 있다. 그러나 이러한 공유결합을 이용한 가교고무는 재활용이

불가능한 문제점을 가지므로 이를 극복하기 위한 방안으로 재활용이 가능한 열가소성 탄성체(thermoplastic elastomer; TPE)에 대한 관심이 증가하고 있다.<sup>1</sup> TPE는 상온에서는 가교 고무와 유사한 물성을 나타내지만 온도가 올라가면 열가소성 수지의 특성을 나타내는 물질로, 대부분의 상업적인 TPE는 열가소성 폴리우레탄과 같이 하드 세그먼트(hard segment)와 소프트 세그먼트(soft segment)로 구성된 블록 공중합체이다. 이러한 TPE는 하드 세그먼트와 소프트 세그먼트의 구성에

† Corresponding Author. E-mail: [whkim@pnu.edu](mailto:whkim@pnu.edu)

따라 기계적 물성이 결정되는데, 기계적 물성 향상을 위해 하드 세그먼트의 함량을 증가할 경우 탄성이 감소하여 고무재료의 특성이 저하되는 단점을 가지게 된다. 따라서 최근에는 기존 열가소성 탄성체의 단점을 보완하는 새로운 탄성체에 대한 연구들이 다양하게 진행되고 있으며, 특히 수소결합 가교체 혹은 이온계 등의 열가역성(thermo-reversible) 탄성체의 합성에 대한 연구들이 다양하게 진행되고 있다.<sup>24</sup>

수소 결합 가교체 및 이온계 등의 열가역성 탄성체를 합성하기 위해서는 고분자 주쇄에 이온성 그룹과 결합 할 수 있는 극성기 도입이 필요하며, 이러한 극성기와 결합된 반응기 혹은 극성기를 통해 형성된 결합 구조에 의해 기계적 특성들을 변화시킬 수 있다.<sup>5-11</sup> 이에 따라 열가역성 탄성체의 합성을 위해서는 반응성 모노머인 불포화 극성기의 그래프트 반응을 위한 그래프팅 조건에 대한 연구를 통해 기계적 물성을 변화시키는 관능기의 농도를 제어하고 겔 함량을 조절하는 그래프트 조건에 대한 연구가 요구된다.

유기과산화물을 사용하여 용융 그래프팅(melt grafting)에 의해 ethylene-propylene-diene terpolymer (EPDM)에 불포화 극성 그룹을 그래프팅 시키는 기술에 대해 최근 몇 년간 많은 연구가 진행되고 있는데,<sup>12-13</sup> 용융 그래프팅의 장점은 배치 믹서(batch mixer) 또는 압출기(screw extruder) 등의 가공장비를 이용하여 용매 없이 자유 라디칼(free radical) 그래프트 반응을 할 수 있다는 점이다. 용융 그래프팅을 이용한 고분자 개질(polymer modification)에서 가장 일반적으로 사용되는 극성 단량체는 말레인산무수물(maleic anhydride, MAH)이며, 고성능

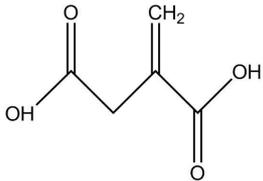
엔지니어링 재료의 제조를 위한 반응성 고분자의 합성에는 말레인산무수물과 유사한 구조의 두 개 이상의 관능기로 이루어진 화합물들(maleic, fumaric, and itaconic acids and their derivatives)을 사용하고 있다.<sup>14</sup> Fenouillet 등은 MAH 및 vinylsilanes을 사용한 열가소성 고분자 재료의 그래프팅 반응공정에 대해 기술하였으며,<sup>15</sup> Bhattacharya 와 Misra는 chemical treatment, photo-irradiation, high-energy radiation techniques 등을 통한 고분자 개질(modification) 반응에 대해 설명하고 있다.<sup>16</sup> Rzayev등은 합성 및 천연고분자와 MAH 및 이와 구조적으로 유사한 화합물을 이용한 반응 압출시스템과 그래프트 공중합 방법을 보고하였으며,<sup>14</sup> Dimitrovaet는 High density polyethylene (HDPE)에 oxazoline화합물을 이용한 용융 자유라디칼 그래프팅에 대하여 소개하였다.<sup>17-18</sup> Pesetskiit등은 polypropylene (PP)에 itaconic acid/glycidyl methacrylate을 그래프팅 시키거나 low density polyethylene (LDPE)에 itaconic acid (IA)을 그래프팅 시키는 기술을 보고하였다.<sup>19</sup>

본 연구에서는 이온계 열가소성 탄성체의 기본 물질로 사용되는 극성기 함유 고분자 중합체를 얻기 위해 용융 그래프팅 조건에 대한 연구를 진행하였다. 용융 그래프팅 반응 조건이 itaconic acid (IA) grafted EPDM (EPDM-g-IA)의 그래프트 효율에 미치는 영향을 평가하기 위하여 용융 그래프팅 시 유기과산화물의 종류 및 용융 그래프팅 반응조건에 따른 EPDM-g-IA의 그래프트 율, 그래프트 효율과 겔 함량, 용융흐름지수(melt flow index, MFI) 등을 측정하였다.

Table 1. Characteristics of Peroxide Initiators.

Initiator	Abbreviated marking	Structural formula	Half-life (1min) (°C)	Start temperature of decomposition peak(°C)	Maximum temperature of decomposition peak(°C)	Melting temperature (°C)	Molecular weight
2,5-Dimethyl-2,5-di(tert-butyl peroxy)-hexane	T-101		148	118	155	-	290
Dicumyl peroxide	DCP		171	131	162	43	270
Di(tert-butyl peroxy-iso-propyl)-benzene	P-14		179	148	192	58	338

Table 2. Characteristics of Itaconic Acid.

Functional monomer	Abbreviated marking	Structural formula	Molecular weight	Melting temperature(°C)
Itaconic acid	IA		131	162~164

## II. 실험

### 1. 실험 재료 및 시약

EPDM 고무(contents of ethylene, propylene and ethylenenorbornene: 70, 25.5 and 4.5wt%, respectively, KUMHO POLYCHEM, Korea) KEP 570P와 모노머로 itaconic acid (IA, Aldrich Chemical, Milwaukee, WI)를 사용하였다.

개시제는 dicumyl peroxide (Perkadox BC-FF, Akzo Nobel Co. Ltd, USA), 2,5-bis(tert-butylperoxy)-2,5-dimethyl hexane(Trigonox 101, Akzo Nobel Co. Ltd, USA), bis(tert-butylperoxy-isopropyl)-benzene(Perkadox14S, Akzo Nobel Co. Ltd, USA)을 사용하였다.

용매로 xylene (Junsei Chemical Co., Japan), acetone (Junsei Chemical Co., Japan), ethanol(Junsei Chemical Co., Japan)을 추가 정제 없이 사용하였다.

### 2. 중합방법

EPDM고무에 이타콘산 및 유기과산화물 개시제를 사용하여 Haake plastometer (Rheocord 9000, Haake Co., Germany)로 반응조건(반응온도, 반응시간)에 따라 용융 그래프팅하여 EPDM-g-IA를 합성하였다. 세 종류의 개시제 (T-101, DCP 및 P-14)를 사용하여 50 rpm으로 온도와 시간을 변화시켜 그래프트 중합하였으며, 유기과산화물 개시제의 함량에 따라서도 그래프트 중합을 통해 EPDM-g-IA를 합성하였다. 그래프트 반응을 통해 합성한 EPDM-g-IA와 pristine EPDM은 오픈-롤 밀(open-roll mill)(Yasuda Seiki Co., Model 191-TM, 6")에서 160°C-180°C의 온도로 재가공한 뒤 유압프레스(ASUNG Co., Model AS-1)에서 냉각과정을 거쳐 시트상(두께 2 mm)으로 제조하였다. 본 연구에 사용된 유기과산화물 개시제의 특성을 Table 1에 나타내었고, 그래프트 반응에 사용된 이타콘산의 특성은 Table 2에 나타내었다. EPDM에 이타콘산의 용융 그래프팅 반응 메커니즘은 Scheme 1에 나타내었다.

### 3. 측정 및 분석

EPDM, IA, EPDM-g-IA의 작용기를 확인하기 위하여 attenuated total reflectance(ATR)-Fourier transform infrared (FTIR 6200, Jasco, Japan) spectroscopy를 사용하였다. 각 샘플의 spectra는, 4 cm<sup>-1</sup> 해상도에서 32 scans 투과율 모드로 측정하여, 2000~600 cm<sup>-1</sup> 범위에 기록하였다. 특히 EPDM-g-IA의 샘플은 미반응 모노머를 제거하기 위하여 에탄올로 70°C에서, 48시간 동안 또는 아세톤으로 40°C에서, 48시간 동안 추출하여 처리한 시험편을 사용하였다.

그래프트 율(graft ratio)은 EPDM에 그래프트 된 IA의 양을 나타내며, 그래프트 효율(grafting efficiency)은 그래프트 반응에 사용된 IA 총량 대비 그래프트 된 IA의 함량을 나타낸다. 40-60 micrometer 정도의 필름 두께로 제조한 EPDM-g-IA를 에탄올로 70°C에서, 48시간 동안 또는 아세톤으로 40°C에서, 48시간 동안 추출하면 미반응 모노머가 제거된 EPDM-g-IA를 얻을 수 있으며, 이를 건조하여 얻은 시험편의 그래프트 율과 그래프트 효율(%)은 다음 식으로 계산하였다<sup>13</sup>.

$$\text{Graft ratio} = (W_g - W_0)/W_0 \times 100 \quad (1)$$

$$\text{Grafting efficiency} = (W_g - W_0)/W_{IA} \times 100 \quad (2)$$

여기서,

W<sub>g</sub>: 아세톤으로 40°C에서 48시간 동안 미반응 IA를 제거한 EPDM-g-IA 시편의 무게

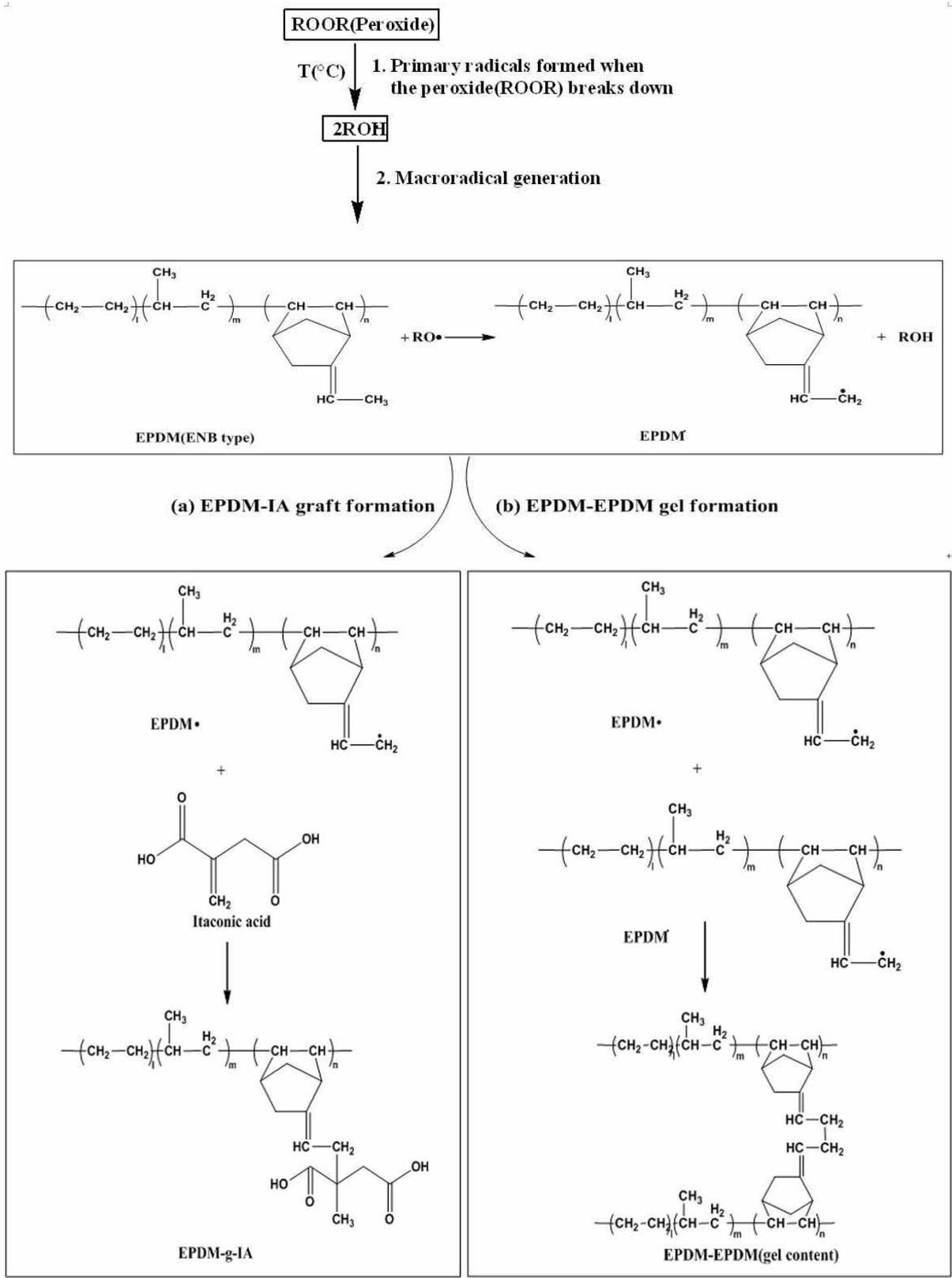
W<sub>0</sub>: pristine EPDM 시편의 무게

W<sub>IA</sub>: 그래프트 반응에 사용된 IA의 무게

W<sub>g</sub> - W<sub>0</sub>: 그래프트 된 IA의 무게

그래프트 된 EPDM의 겔 함량(gel content)은 자일렌으로 24시간 동안 soxhlet 추출하여 여과하여, 70°C에서 48시간 동안 진공 건조한 후 무게 측정을 하였다. 겔 함량은 EPDM-g-IA 중 자일렌에 용해되지 않은 부분의 무게로, 다음 식으로 계산하였다.

$$\text{Gel content (wt\%)} = W_{\text{insoluble}}/W_g \times 100 \quad (3)$$



**Scheme 1.** Melt grafting reaction of itaconic acid (IA): (a) EPDM-IA graft formation and (b) EPDM-EPDM gel formation.<sup>2, 20-22</sup>

여기서,

$W_{\text{insoluble}}$  : 자일렌으로 24시간 끓인 후의 용해되지 않은 EPDM-g-IA의 건조한 무게

$W_g$  : 아세톤으로 40°C에서 48시간 동안 미반응 이타콘산을 제거한 EPDM-g-IA 무게

Melt flow index (MFI)는 ISO 1133:1999 규격에 따라 190°C에서 2.16 kg 무게조건으로 Melt Indexer CS127-604(CSI Ltd., USA)를 사용하여 측정 하였다. 인장특성은 ASTM 638 규격에 따라 Universal Testing Machine(UTM Model 3345, Instron, USA)를 사용하여 측정하였으며 다섯 개 시편의 측정값의 평균을 제시하였다. 경도는 ASTM D-2240에 따라 Shore A durometer (Asker, Kobunshi Co. Japan)을 사용하였다. 인열강도는 ASTM 624-86을 따라 Instron UTM 3345을 이용하여 측정하였다. 비중은  $\text{CCl}_4$ -n-heptane density gradient column 방법으로 23°C에서 측정하였다.

### III. 결과 및 고찰

용융 그래프트를 통한 EPDM-g-IA의 합성을 위하여 Table 3에 나타난 바와 같이 유기과산화물 개시제 종류에 따른 영향을 평가하고자 하였으며, 이타콘산의 용융 온도(162~164°C)를 고려하여 160°C에서 Haake plastometer로 그래프트 반응시 내부에서 일어나는 토크변화를 Figure 1에 나타내었다. 개시제 종류에 따라 토크의 변화 거동이 차이를 나타내는데 최대 토크 및 토크 증가 속도는 개시제 T-101을 사용한 EPDM-g-IA-T > 개시제 DCP를 사용한 EPDM-g-IA-D > 개시제 P-14를 사용한 EPDM-g-IA-P의 순으로 나타났으며, 이는 용융 그래프팅 반응에 사용된 유기과산화물 개시제의 개시 온도 및 반감기 (Table 1)에 따른 영향을 판단된다. 또한 그래프팅 반응 토크는 개시제 종류와 상관없이 900초까지 증가하는 경향을 나타내다, 그 이상에서는 다시 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 900초 이상 그래프트 반응을 할 경우 EPDM 고무의 PP사슬

Table 3. Sample Code, Grafting Components, Contents and Properties of Pristine EPDM and EPDM-g-IA Samples.

Sample code	Grafting components/contents			Properties							
	EPDM	Monomer IA(wt%)	Initiator (wt%)	MFI (g/10min)*	Hardness (Shore A)	Specific gravity	Tensile strength (MPa)	Elongation at break(%)	Modulus at 100%(MPa)	Modulus at 300%(MPa)	Tear strength (kN/m)
Pristine EPDM	100			12	46-47	0.86	1.96	1225	0.64	0.89	19.6
EPDM-g-IA-T	100	5	T101-1(0.05)	11	56-57	0.87	4.19	1150	1.59	1.95	22.6
EPDM-g-IA-D	100	5	DCP(0.05)	10	59-60	0.87	3.00	1095	1.60	1.87	26.5
EPDM-g-IA-P	100	5	P-14(0.05)	9	59-60	0.87	2.82	760	2.00	2.27	23.5

\* 190°C, 2.16 kg

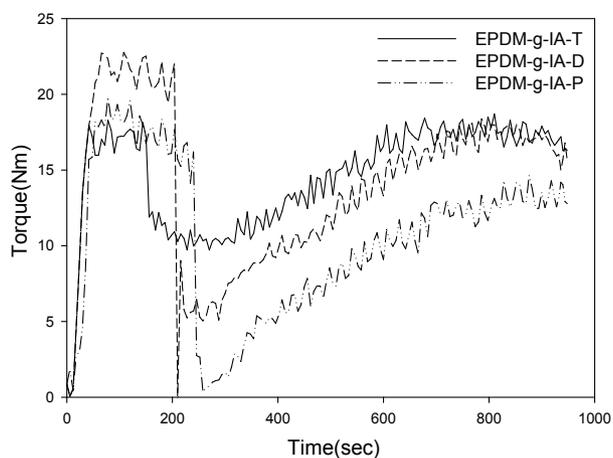


Figure 1. Variation of torque as a function of mixing time in an internal mixer according to the initiator type, at 160°C.

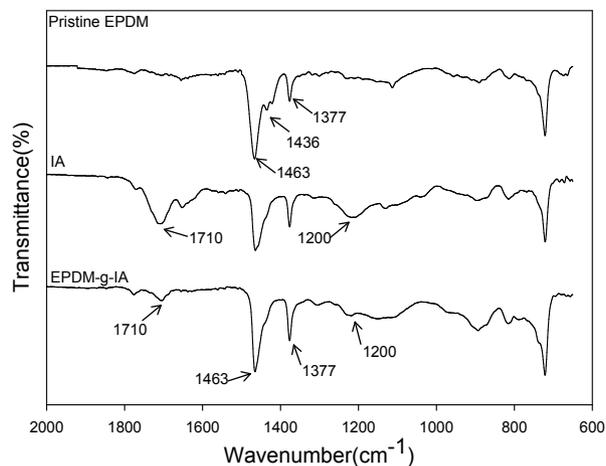
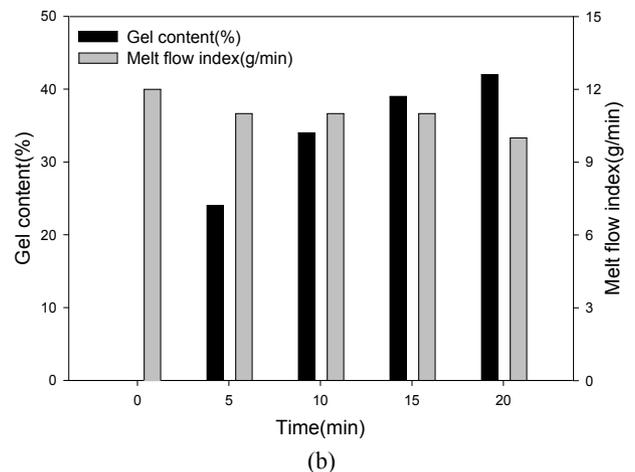
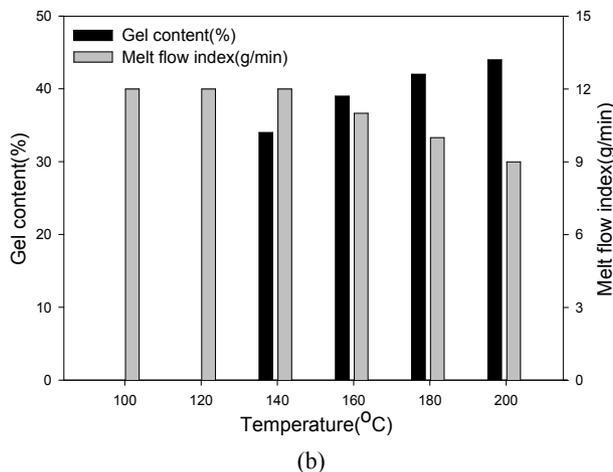
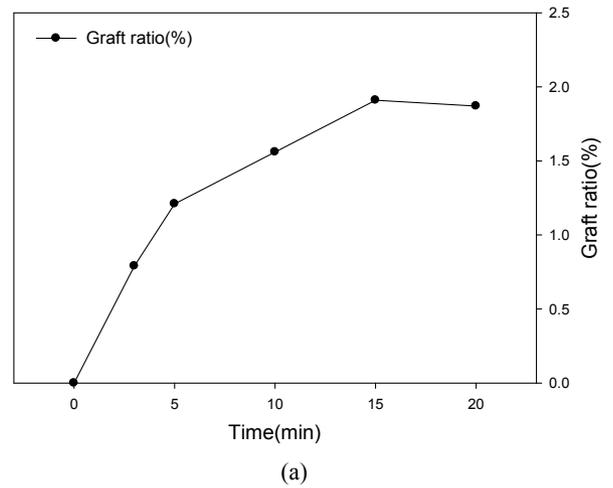
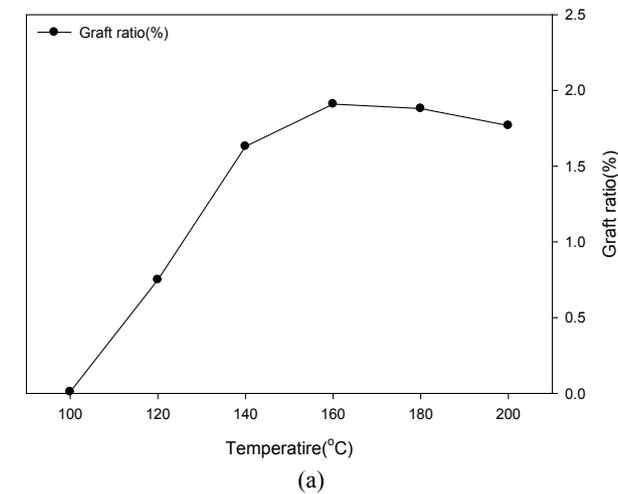


Figure 2. FTIR spectra of pristine EPDM, IA and EPDM-g-IA: IA, 5wt%, T-101, 0.05wt% and grafted IA content, 4.15wt%.



**Figure 3.** Effect of mixing temperature on the grafting ratio (a), the gel content and the melt flow index (b) of EPDM-g-IA: IA content; 5wt%, initiator T-101 content; 0.05wt%, and mixing time; 15min.

**Figure 4.** Effect of mixing time on the grafting ratio (a), the gel content and the melt flow index (b) of EPDM-g-IA: IA content; 5wt%, initiator T-101 content; 0.05wt%, and mixing temperature; 160°C.

봉피가 나타난 결과로 판단되며,<sup>23</sup> 따라서 그래프트 반응시 반응시간은 0~15분 사이가 적합한 것을 확인할 수 있었다.

Figure 2에 pristine EPDM, EPDM에 그래프트 된 IA(EPDM-g-IA, grafted IA content: 1.91%)의 FTIR spectra를 나타내었다.  $1463\text{cm}^{-1}$ 에서 pristine EPDM에 존재하는  $-\text{CH}_2-$  (bend)와,  $1436\text{cm}^{-1}$ 에서  $-\text{CH}_3$  (bend) 피크를 확인하였다. IA는  $1710\text{cm}^{-1}$ 에서 카르복실산에 해당하는  $\text{C}=\text{O}$  stretch 피크와  $1200\text{cm}^{-1}$ 에서  $\text{C}-\text{O}$  stretch 피크를 나타내었다. Pristine EPDM과 IA 및 EPDM-g-IA 샘플을 비교 분석함으로써, IA 그래프팅에 따른 카르복실산 그룹의 존재를 확인할 수 있으며 EPDM-g-IA 샘플을 통해 EPDM과 IA의 성분요소의 존재를 나타내는 두 개의 특정피크를 확인할 수 있었다. 카르복실산 그룹의 그래프팅에 대한 유사 연구 결과에서는 상기 특정 피크의 존재를 통해 그래프팅 반응이 진행된 것을 판단하였으며<sup>13</sup>, 따라서 본 연구에서도 그래프팅 반응을 통한 EPDM-g-IA 합성이 진행된 것

로 판단할 수 있었다.

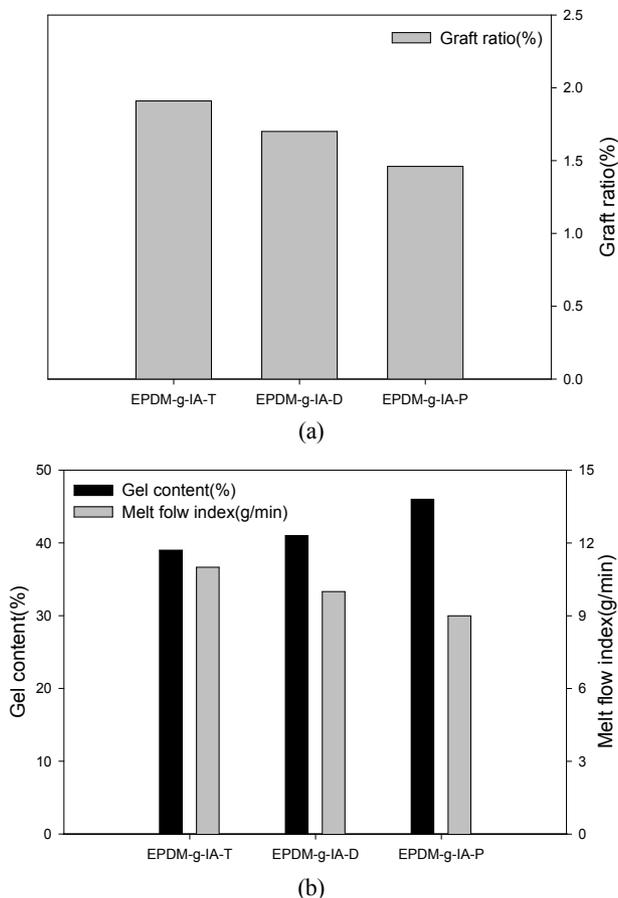
앞선 시험 결과를 토대로 보다 적절한 그래프팅 조건(반응 온도 및 시간)에 따른 영향을 조사하기 위하여 개시제 2,5-dimethyl-2,5-di(tert-butyl peroxy)-hexane(T-101) 농도를 0.05 wt%로, 단량체 이타콘산 농도를 5 wt%로 고정하여 EPDM-g-IA를 합성하였다.

Figure 3은 반응시간을 15분으로 고정하여 반응온도의 영향을 고찰하기 위한 실험한 결과이다. Figure 3에서 알 수 있듯이 반응온도 100°C에서는 그래프팅 반응이 일어나지 않았으며, 그 이상의 온도 영역(100~160°C)에서는 온도가 증가함에 따라 그래프팅율이 증가하는 경향을 나타내었다. 160°C 이상의 온도조건에서는 그래프팅율이 증가되지 않는 반면에 겔 함량은 지속적으로 증가되고 MFI가 감소하는 경향을 나타내는데, 최고 분해온도가 약 155°C인 개시제 T-101을 사용한 그래프팅 반응의 결과로 판단되며, 이는 PP 등에 이타콘산을 그래프팅

반응한 이전의 연구논문에서도 이와 유사한 결과들이 나타남을 확인할 수 있었다.<sup>25</sup>

Figure 4은 반응시간에 따른 영향을 평가하기 위해 반응온도를 160°C로 고정하여 시험한 결과이다. Figure 4에서 알 수 있듯이 그래프트 율은 15분까지 증가하고 그 이후부터는 소폭 감소하는 결과를 나타내었다. 특히 반응시간이 15분 이상에서는 겔 함량이 35%이상이며 동시에 MFI가 감소하는 결과를 통해서 EPDM의 PP사슬 붕괴가 나타나는 것으로 판단되며,<sup>23</sup> 따라서 그래프트 반응조건 시험 결과를 통해서 적정 그래프트 조건은 반응온도 160°C, 반응시간 15분인 것으로 확인되었다. 이 후 그래프트 반응을 통한 EPDM-g-IA 합성은 상기 조건으로 진행하였다.

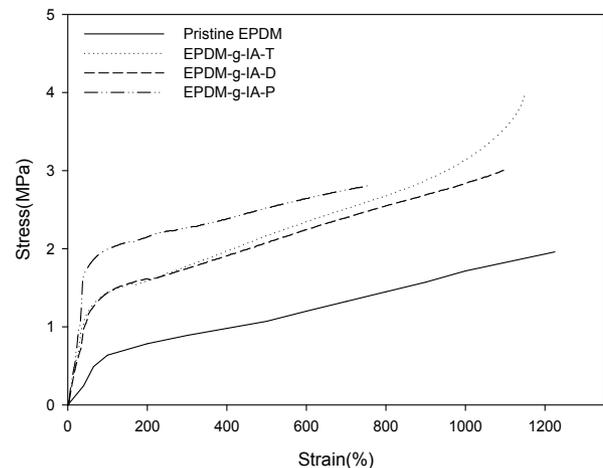
Figure 5에 동일 그래프트 조건에서 개시제 종류가 EPDM-g-IA의 그래프트 율, 겔 함량 및 MFI에 미치는 영향을 나타내었다. 그래프트 율은 EPDM-g-IA-T > EPDM-g-IA-D > EPDM-g-IA-P 순서로 나타남을 알 수 있었는데, 이는 Table 1에 나타난 유기과산화물 개시제의 열분해온도에 따른 영향으로 판단된다. 개



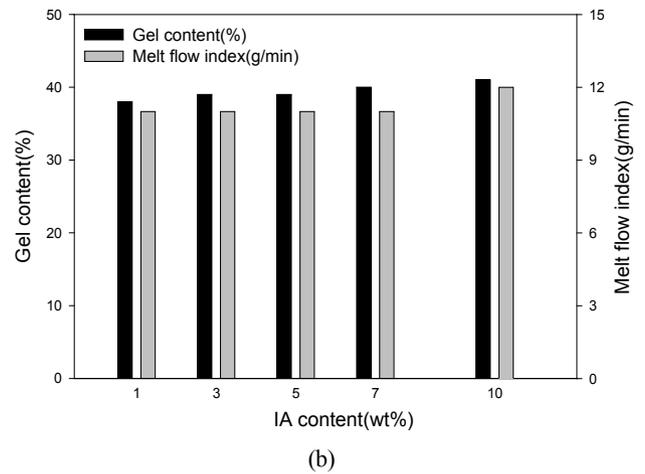
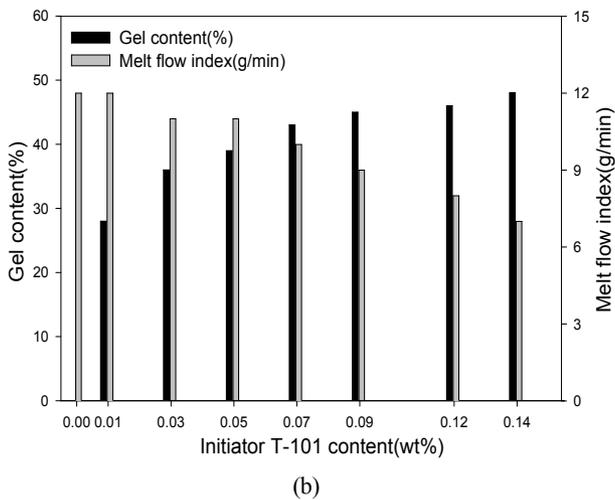
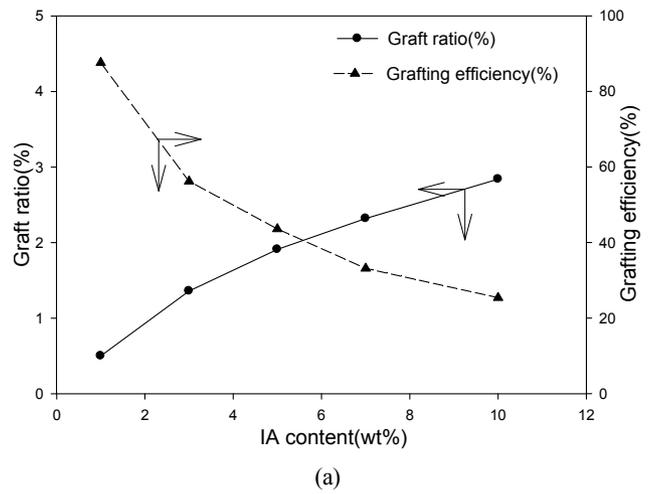
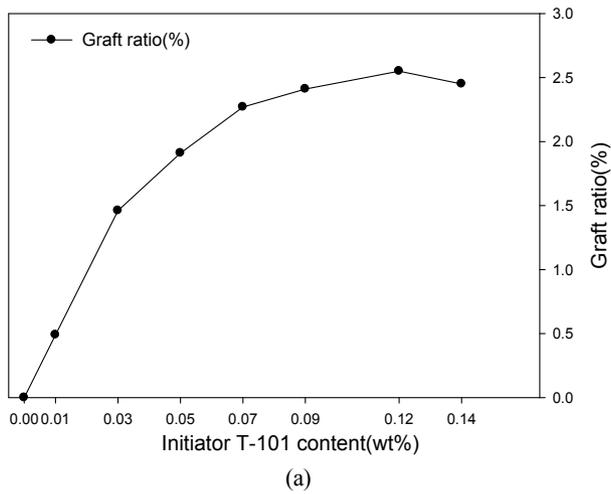
**Figure 5.** Effect of initiator type on the grafting ratio (a), the gel content and the melt flow index (b) of EPDM-g-IA: IA content; 5wt%, initiator content; 0.05wt%, mixing temperature; 160°C, and mixing time; 15min.

시제로 T-101을 사용했을 때 상대적으로 높은 그래프트 율을 나타냄과 동시에 겔 함량 역시 상대적으로 낮게 나타남을 알 수 있다. 유기과산화물을 사용한 용융 그래프팅에서는 그래프팅과 동시에 분자간 가교(Scheme 1) 및 분자쇄붕괴(macromolecular degradation)가 일어나는데, 이러한 반응은 유기과산화물의 특성에 따르는 것으로 알려져 있다.<sup>2</sup> 겔 함량과 MFI시험 결과 (Figure 5(b)) 유기과산화물 T-101은 다른 유기과산화물(DCP, P-14) 대비 EPDM-g-IA의 겔 함량이 낮고 MFI 값이 높았다. 따라서 유기과산화물 2,5-dimethyl-2,5-di(tert-butyl peroxy)hexane (T-101)이 EPDM에 이타콘산을 용융 그래프트 시키기에 가장 적합한 유기과산화물로 판단 되었다.

Figure 6은 단량체 이타콘산 농도를 5 wt%, 개시제 농도를 0.05 wt%로 고정하여 반응시간 15분, 반응온도 160°C의 조건으로 개시제 종류별(T-101, DCP, P-14)로 그래프트 반응하여 제조한 EPDM-g-IA 시험편(EPDM-g-IA-T, EPDM-g-D, EPDM-g-IA-P)의 응력-변형률 곡선을 pristine EPDM과 비교하여 나타낸 것이다. 그래프트 반응한 EPDM-g-IA 시험편의 인장강도 및 100%, 300% 모듈러스는 pristine EPDM 보다 상대적으로 높게 나타나고 신장률은 감소하는 결과를 나타내었다. 또한 개시제 종류에 따라 제조된 EPDM-g-IA의 응력-변형률 곡선을 비교한 결과, EPDM-g-IA-T(graft ratio: 1.91%, gel content: 39%) > EPDM-g-D(graft ratio: 1.7%, gel content: 41%) > EPDM-g-IA-P(graft ratio: 1.46%, gel content: 47%) 순으로 높은 인장강도와 신장률을 나타냈다. 이는 개시제 종류에 따라 합성된 EPDM-g-IA의 겔 함량 및 그래프트 율에 기인하는 결과로 겔 함량이 높으면서 그래프트 율이 낮으면 100%, 300% 모듈러스는 증가하고 신장률은 감소하지만, 겔 함량이 낮으면서 그래프트 율이 높으면 인장강도 및 신장률이 높게 나타났다. 이는 EPDM에 그래프트된 이타콘산의 카르복실기 그룹간의 수소결합이 원인으로 판단되며 유사한 결과를 선행 연구를 통해서도 확인할 수 있었



**Figure 6.** Stress-strain curves of EPDM-g-IA samples using various initiators.



**Figure 7.** Effect of initiator T-101 content on the grafting ratio (a), the gel content and the melt flow index (b) of EPDM-g-IA: IA content; 5wt%, mixing temperature; 160°C, and mixing time; 15min.

**Figure 8.** Effect of IA concentration on the grafting ratio and the grafting efficiency (a), the gel content and the melt flow index (b) of EPDM-g-IA: initiator content; 0.05wt%, mixing temperature; 160°C, and mixing time; 15min.

다.<sup>3,4,13</sup>

개시제 T-101의 함량이 그래프트 율, 겔 함량 및 MFI에 미치는 영향을 Figure 7에 나타내었다. 그래프트 율은 개시제 T-101의 함량이 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타내었으나, 0.07 wt% 이상의 개시제 함량에서는 증가 폭이 감소하는 경향을 확인할 수 있었다. 또한 겔 함량 시험 결과, 개시제의 함량 0.07 wt% 이상에서는 43% 이상의 겔 함량을 나타내었으며, 반응성 모노머의 함량이 동일한 경우 유기과산화물의 함량에 따라 그래프트 율과 겔 함량이 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 그래프트 반응에 사용된 유기과산화물 개시제가 그래프트 반응(EPDM-g-IA)과 동시에 EPDM사슬의 가교반응(EPDM-EPDM)도 일으키기 때문으로 판단된다.<sup>2</sup> 그래프트 반응에 참여하는 개시제의 함량이 증가됨에 따라 그래프트 율의 증가폭이 감소하고 겔 함량이 증가되는 선행연구 결과<sup>19, 23-26</sup>를 고려할 때, 적절한 그래프트 율을 나타내면서 겔 함량이 40% 이하로 나

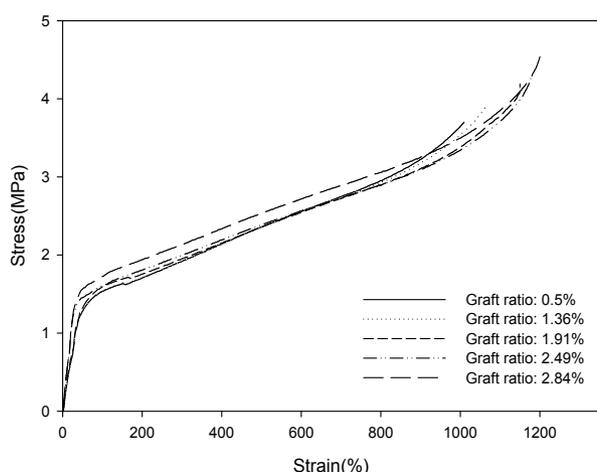
타내는 0.05 wt% 개시제 함량이 본 연구에 적합한 개시제 함량으로 판단할 수 있었다.

Figure 8에서는 이타콘산 함량이 그래프트 율 및 그래프트 효율, 겔 함량 및 MFI에 미치는 영향을 나타내었다. 그래프트 율은 이타콘산의 함량이 증가함에 따라 증가하지만 이와는 반대로 그래프트 효율은 이타콘산의 함량이 증가할수록 선형으로 감소하였다. 이는 동일한 개시제 함량에서 그래프트 반응에 참여하는 이타콘산 함량이 제한적이기 때문이다.<sup>23</sup> 이타콘산 함량 7 wt% 이상에서는 그래프트 효율이 40% 이하로 나타났으며, 겔 함량 및 MFI 값은 모노머 함량에 따른 차이가 나타나지 않았다. 상기 결과, 그래프트 반응에 사용되는 이타콘산의 적정함량은 그래프트 효율을 40% 이상 나타내는 이타콘산 5 wt%가 바람직한 것으로 판단하였다.

Figure 9에서는 이타콘산 함량에 따라 합성된 EPDM-g-IA의 응력-변형률 곡선을 나타낸 것으로 겔 함량이 유사하면서 이

**Table 4. Sample Code, Grafting Components, Contents and Properties of EPDM-g-IA Samples.**

Sample code	Grafting components/contents			Properties			
	EPDM	Monomer IA(wt%)	T-101 (wt%)	Tensile strength(MPa)	Elongation at break(%)	Modulus at 100%(MPa)	Modulus at 300%(MPa)
Graft ratio: 0.5%	100	1	0.05	3.7	1010	1.54	1.92
Graft ratio: 1.36%	100	3	0.05	3.91	1070	1.54	1.92
Graft ratio: 1.91%	100	5	0.05	4.19	1150	1.59	1.95
Graft ratio: 2.49%	100	7	0.05	4.32	1180	1.61	2.00
Graft ratio: 2.84%	100	10	0.05	4.54	1200	1.73	2.14

**Figure 9.** Stress-strain curves of EPDM-g-IA samples using various graft ratio.

타콘산 함량이 증가함에 따라 증가하는 그래프트 율을 가지는 시험편의 인장시험 결과를 나타낸 것이다. 겔 함량이 유사한 시험편의 경우 그래프트 율이 증가함에 따라 인장강도, 신장률 및 모듈러스가 전반적으로 증가되는 경향을 나타내는데 이는 그래프트 반응에 의해 형성된 극성 모노머들 간의 수소 결합력이 영향을 미치는 것으로 판단된다.<sup>3,4,13</sup>

이상의 용융 그래프팅 반응 조건에 따른 EPDM-g-IA의 합성 연구를 통해 개시제 T-101 함량 0.05 wt%, 이타콘산 함량 5 wt%, 반응조건 160°C, 15분에서 합성한 EPDM-g-IA를 얻을 수 있었으며 상기 조건에서 얻어진 EPDM-g-IA의 그래프트 효율 및 겔 함량은 다음과 같음을 확인할 수 있었다. (graft ratio: 1.91%, grafting efficiency: 44%, gel content: 39%, melt flow index: 11g/min)

#### IV. 결론

본 연구에서는 EPDM 고무에 모노머 이타콘산을 용융 그래프팅시켜 EPDM-g-IA를 합성하기 위해 개시제의 종류, 모노

머 이타콘산의 함량 및 반응조건(온도, 시간)이 EPDM-g-IA의 제조에 미치는 영향을 조사하였다. FTIR 분석을 통해 EPDM-g-IA의 그래프트 율을 확인하였다. 그래프트 율 및 겔 함량, MFI 측정을 통해 적정 반응온도 및 시간은 160°C와 15분임을 알 수 있었고, 또한 반응 조건 별 시험을 통해 모노머 이타콘산 및 개시제 T-101의 함량이 각각 5 wt% 및 0.05 wt%일 경우에 그래프트 율 및 그래프트 효율이 높게 나타남을 확인하였다. 앞서 확인한 최적의 조건에서 세 가지 유기과산화물 [dicumylperoxide (DCP), 2,5-dimethyl-2,5-di(tert-butyl peroxy) hexane (T-101), di(tert-butyl peroxy-isopropyl)benzene (P-14)] 중 T-101을 개시제로 사용한 경우 EPDM-g-IA의 그래프트 율이 가장 높게 나타났으며, 보다 낮은 겔 함량과 높은 MFI 값을 나타내었고, FTIR 분석을 통해 EPDM-g-IA의 그래프트 율을 확인하였다.

이 연구에서 최적의 조건하에서 제조된 EPDM-g-IA는 비교적 높은 기계적 물성과 graft ratio: 1.91%, grafting efficiency: 44%, melt flow index : 11g/min과 낮은 gel content : 39%값을 나타내었다.

#### 감사의 글

본 연구는 산업통상자원부(P/N: 10037160)에서 시행하는 핵심소재원천기술개발사업의 연구 결과의 일부이며 연구지원에 감사 드립니다.

#### References

1. W. Hoffmann, "Rubber Technology Handbook", Hanser Gardner Publications, Munich 2000.
2. J. W. Bae, J. S. Kim, J. H. Lee, G. N. Kim, S. T. Oh, Y. H. Lee, and H. D. Kim, "Mechanical Properties and Recyclability of Ionic Thermoplastic Rubber Based on Citraconated Ethylene Propylene Diene Monomer", *Asian. J. Chem.*, **25**, 5272 (2013).
3. K. Chino, "Thermoreversible crosslinking rubber using supramolecular hydrogen bonding networks", *Rubber Chem.*

- Technol.*, **75**, 713 (2002).
4. M. A. J. van der Mee, J. G. P. Goossens, M. van Duin, "Thermoreversible cross-linking of maleated ethylene/propylene copolymers with diamines and amino-alcohols", *Polymer*, **49**, 1239 (2008).
  5. R. A. Weiss, J. J. Fitzgerald and D. Kim, "Viscoelastic behavior of lightly sulfonated polystyrene ionomers", *Macromolecules*, **24**, 1071 (1991).
  6. C. G. Bazium and A. Eisenberg, "Ion containing polymers: Ionomers", *J. Chem.Educ.*, **58**, 938 (1981).
  7. W. J. MacKnight and T. R. Earnest, "The structure and properties of ionomers", *J. Polym. Sci., Macromol. Rev.*, **16**, 41 (1981).
  8. A. Eisenberg, John Wiley & Sons Inc., "Introduction to ionomers", New York, 1998
  9. L. Holliday, Ed., Applied Science Publishers, "Ionic polymers", London, 1975.
  10. A. Eisenberg, Ed., American chemical society, "Ions in polymers", Washington, DC, 1980.
  11. M. R.Tant, K.A. Mauritz, G. L.Wikes, Eds., Champman & Hall, "Ionomers: Synthesis, structure, properties and application", London, (1997).
  12. T. Caykara, "Effect of Maleic Acid Content on Network Structure and Swelling properties of Poly(N-isopropylacrylamide-co-maleic acid) Polyelectrolyte Hydrogels", *J. Appl. Polym. Sci.*, **92**, 763 (2004).
  13. J. S. Kim, J. W. Bae, J. H. Lee, S. T. Oh, G. N. Kim, Y. H. Lee, and H. D. Kim, "Melt Grafted of Itaconic acid onto an Ethylene-Propylene-DieneTerpolymer(EPDM)", *Elast. Compos.*, **48**, 39 (2013).
  14. A. Bhattacharya, and B. N. Misra, "Grafting: a Versatile Means to Modify Polymers Techniques, Factors and Applications", *Prog. Polym. Sci.*, **29**, 767 (2004).
  15. Z. M. O. Rzaeyev, "Graft Copolymers of Maleic Anhydride and Its Isosuructural Analogues: High Performance Engineering Materials", *Int. Rev. Chem. Eng.*, **3**, 153 (2011).
  16. F. Fenouillot, P. Cassagnau, and V. Bounor-Legare, "Reactive Processing of Thermoplastic Polymers: A Review of the Fundamental Aspects" *Int. Polym. Proc.*, **22**, 218 (2007).
  17. T. L. Dimitrova, C. Colletti, and F. P. La Mantia, "Melt Free Radical Grafting of an Oxazoline Compound onto HDPE", *Bulg. J. Phys.*, **32**, 204 (2005).
  18. T. L. Dimitrova, F. P. La Mantia, F. Pilati, M. Toselli, A. Valenza, and A. Visco, "On the Compatibilization of PET/HDPE Blends Through a New Class of Copolyesters", *Polymer*, **41**, 4817 (2000).
  19. S. S. Pesetskin, B. Jurkowski, and O. A. Makarenko, "Free Radical Grafting of Itaconic Acid and Glycidyl Methacrylate onto PP Initiated by Oraganic Peroxides", *J. Appl. Polym. Sci.*, **86**, 64 (2002).
  20. M. Xanthos, "Reactive Extrusion: Principles and Practies", Hanser Gardner Publications, Munich 1992.
  21. N. G. Gaylord, R. Mehta, V. Kumar, M. Tazi, "High density polyethylene-g-maleic anhydride preparation in presence of electron donors", *J. Appl. polym. Sci.*, **38**, 359 (1989).
  22. B. De Roover, M. Sclavons, V. Carlier, J. Delaux, R. Legras, A. Momtas, "Molecular characterization of maleic anhydride-functionalized polypropylene", *J. Appl. Polym. Sci. Part A: Polym Chem.*, **33**, 829 (1955).
  23. S. S. Pesetskin, B. Jurkowski, Y. M. Krivoguz, and Y. A. Olkhov, "Solubility of Additives: Grafting of Itaconic Acid onto LDPE by Reactive Extrusion. II. Effect of Stabilizers", *J. Appl. Polym. Sci.*, **81**, 3439 (2001).
  24. S. S. Pesetskin, B. Jurkowski, Y. M. Krivoguz, and R. Urbanowicz, "Itaconic Acid Grafting on LDPE Blended in Molten State", *J. Appl. Polym. Sci.*, **65**, 1493 (1997).
  25. O. P. Grigoryeva, and J. K. Kocsis, "Melt Grafting of Maleic Anhydride onto an Ethylene-Propylene-Diene Terpolymter (EPDM)", *Eur. Polym. J.*, **36**, 1419 (2000).
  26. B. Jurkowski, S. S. Pesetskin, Y. A. Olkhov, YU. M. Krivoguz, and K. Kelar, "Investigation of Molecular Structure of LDPE Modified by Itaconic Acid Grafting", *J. Appl. Polym. Sci.*, **71**, 1771 (1999).