

임팩트PP/EPM/EPDM 삼성분 블렌드의 유변학 및 기계적 물성

황 기 원* · 안 정 호** · 김 중 현†

*금호 이피 고무(주), **성균관대학교 고분자공학과, 연세대학교 화학공학과
(1996년 4월 12일 접수)

The Rheological and Mechanical Properties of Impact-PP/EPM/EPDM Ternary Blends

Hwang Kee Won*, An Jeong Ho**, and Kim Jung Hyum†

*Kumho EP rubber Co., Ltd., Korea

**Department of Polymer Science & Engineering, Sung Kyun Kwan University, Suwon 440-746, Korea

Department of Chemical Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

(Received April 12, 1996)

요 약: 본 연구에서는 임팩트폴리프로필렌(임팩트PP)/EPDM (ethylene propylene diene monomer) 이성분계 블렌드, 임팩트PP/EPM (ethylene propylene monomer)/EPDM 삼성분계 블렌드를 각각 제조하고 이의 유변학적 성질과 기계적 성질을 살펴보고 서로 비교하였다. 본 연구에서는 2가지 종류의 서로 다른 분자량을 지닌 EPM, 즉 EPM_α(KEP020P)와 EPM_β(KEP070P)를 사용하였다. 살펴본 기계적 물성으로는 인장강도, 신율, 굴곡 탄성을 및 충격 강도 등이 있으며 impact 시편의 파단면을 관찰하기 위해 SEM을 사용하였다. 임팩트PP/EPDM과 PP/EPM_α/EPDM의 기계적 물성을 비교하였을 때 임팩트PP/EPDM이 전반적인 물성에서 우수하였으며, 임팩트PP/EPM_α(혹은 EPM_β)/EPDM 삼성분계 블렌드에서는 임팩트PP/EPM_β/EPDM이 인장강도, 신율, 충격 강도에서 보다 나은 물성을 나타내었다.

ABSTRACT: In this article, the rheological and mechanical properties of EPDM/impact-polypropylene (impact-PP) binary blends and impact-PP/EPM/EPDM ternary blends were discussed. Two kinds of EPM having different M. W., EPM_α and EPM_β, were used. The mechanical properties such as tensile strength, elongation, flexural modulus and Izod impact were evaluated. The mechanical properties for the impact-PP/EPDM binary blends were found to be generally better than those for impact-PP/EPM_{αβ}/EPDM ternary blends. In the comparison between impact-PP/EPM_α/EPDM and impact-PP/EPM_β/EPDM, also, the mechanical properties for impact-PP/EPM_β/EPDM were better than those for impact-PP/EPM_α/EPDM suggesting the properties of rubbery component are dominating factor in determining binary or tertiary blends containing impact-PP.

Keywords: impact PP, ternary blends, morphology, mechanical properties.

서 론

폴리프로필렌(PP)은 범용 고분자 중 가장 비중이 낮고 성형 가공성이 우수하며, 연화점(155 °C)이 높

아 비교적 높은 온도 범위에서 사용 가능하며 환경 응력 균열(environmental stress cracking)이 없는 장점을 가지고 있다.¹ 이러한 PP는 중합 방법에 따라 단일중합체, 블록공중합체(일명 임팩트 공중합체;

impact copolymer라고도 함),² 랜덤공중합체와 랜덤 삼원공중합체 등으로 구분하며 공중합체 및 삼원공중합체는 단일중합체의 물성 보완의 수단으로 많이 사용되고 있다.³ 임팩트 공중합체의 경우 단일중합체가 낮은 온도, 특히 유리전이온도 (T_g : $-30 \sim -26^\circ\text{C}$) 이하에서 충격 강도가 현저히 저하되는 것을 보완하고, 유리전이온도를 낮추기 위해 개발된 것으로서 계속적인 연구를 통해 단일중합체의 생산에 이어 연속공정으로 EPM (ethylene-propylene-monomer)을 단일중합체에 부가시키는 공정이 개발되어 상업화에 성공함으로써 급격한 성장을 이루게 되었다.⁴ 한편 임팩트 공중합체의 출현 이전에는 PP의 저온 내충격성을 향상시키기 위하여 1960년대 초가에는 부틸고무 (butyl rubber)를 혼합하여 충격 강도 보완을 시도했으며, 그 후 EPR 혹은 EPDM (ethylene propylene diene monomer)을 혼합하여 개선을 시도한바 있다.^{5,6}

EPM과 함께 EPDM은 PP나 폴리에틸렌, 폴리스티렌 등 폴리올레핀계에 대한 충격 보강용 재료로 그 사용 빈도가 점차 증가하고 있으며, 특히 EPDM으로 보강된 PP는 자동차 bumper 등 산업 재료로 넓게 이용되고 있다.⁵ 이와 같은 이유로 EPDM을 사용한 내충격용 폴리올레핀수지 (EPDM-modified polyolefins)에 대해서 많은 연구가 수행되어 왔으며 대부분의 연구가 EPDM이 PP 매트릭스의 충격강도와 결정화 거동 및 몰폴로지에 관한 것이 대종을 이루고 있으며 EPDM의 이중결합부분의 가교와 혼합을 동시에 진행시키는 동적 가교 (dynamic curing)에 관하여서도 상당한 관심이 기울여진 바 있다.⁷⁻⁹

앞서 서술한 바와 같이 EPM을 블록의 형태로 PP 사슬 내부에 도입한 임팩트 공중합체의 경우 단일중합체에 비교하여서는 월등한 저온 내충격성을 보이나 임팩트 공중합체의 제조 기술상 도입할 수 있는 EPM의 함량은 제한을 받으며 따라서 상당한 유연성을 요구하거나 월등한 저온 내충격성을 요구하는 용도에는 임팩트 공중합체 자체만으로는 사용하기 어려운 경우도 존재한다. 이러한 약점의 보완을 위해 본 연구에서는 PP의 내충격성 강화에 EPDM이나 EPM이 사용된 바와 마찬가지로 임팩트 공중합체에 첨가된 EPDM이나 EPM이 어떠한 영향을 미치는지 살펴보고자 한다. 기존의 연구들이 PP와 PE의 블렌드에서 EPDM의 상용화제로서의 역할을 살펴보건나,¹⁰

「PP/EPDM/ CaCO_3 graft 중합」,¹¹⁻¹³ PP/EPDM에 서와¹⁴ 같이 호모 PP를 매트릭스로 한 것과는 달리 임팩트 공중합체를 매트릭스로 하고 EPDM 혹은 $\text{EPM}_{\alpha,\beta}$ /EPDM을 개질제로 첨가한 이성분계 혹은 삼성분계 블렌드의 조성에 따른 각각의 유변학적 성질과 기계적 물성을 살펴보고 이를 비교하여 PP의 올레핀계 고무에 의한 내충격성 강화방법이 임팩트 공중합체의 개질에도 사용될 수 있는지 확인하였다.

실 험

블렌드의 제조. 본 실험에 사용한 수지 및 고무는 상용화된 것을 사용하였다. 임팩트PP는 현대 석유화학의 impact copolymer (M1400)를 사용하였고 EPM으로서는 서로 다른 무니 점도를 갖고 있는 KEP020P와 KEP070P (금호 이퍼고무)를, 역시 금호의 EPDM인 KEP570P를 사용하였다. 이의 여러 가지 특성들은 Table 1, 2에 정리하였다.

Table 1. Physical Properties of Polypropylene M1400

materials	PP M1400
molecular weight	281307
density (g/cm^3)	0.90
melt index ($\text{g}/10 \text{ min}$)	7.0
melting point ($^\circ\text{C}$)	163
softening point ($^\circ\text{C}$)	150

Table 2. Physical Properties of $\text{EPM}_{\alpha,\beta}$ and EPDM

materials	EPM_α (KEP020P)	EPM_β (KEP070P)	EPDM (KEP570P)
properties			
molecular weight	111000	151000	164000
mooney viscosity (ML1+4100 $^\circ\text{C}$)	24	70	84
block composition	ethylene/propylene	ethylene/propylene	ethylene/propylene
block ratio	74/26	73/27	72/28
melt index ($\text{g}/10 \text{ min}$)	3.2	6.6	0.14
tensile strength (Kg/cm^2)	15	21	63
elongation (%)	760	1170	1120
crystallinity (%)	3	4	-
T_g ($^\circ\text{C}$)	-52	-52	-48

Table 3. The Recipe for Binary and Ternary Blends

	PP		EPM		EPDM
	M1400	KEP020P (EPM _a)	DEP070P (EPM _β)	KEP570P	
A	70%	7.5%	—	22.5%	
B	70%	15.0%	—	15.0%	
C	70%	22.5%	—	7.5%	
D	70%	—	7.5%	22.5%	
E	70%	—	15.0%	15.0%	
F	70%	—	22.5%	7.5%	
G	70%	30%	—	—	
H	70%	—	30%	—	
I	70%	—	—	30%	

블렌드의 제조를 위해 먼저 모든 시료는 60 °C의 건조 오븐에서 24시간 건조하여 수분을 제거하였다. 건조된 임팩트PP는 70 wt %로 고정하고 EPM_{a,β} 즉, KEP020P와 KEP070P를 0, 7.5, 22.5, 30 wt %의 분율로서 정량하여 혼합하였다. 여기에 EPDM, KEP570P를 정량된 임팩트PP/EPM_{a,β} 시료에 각각 0, 7.5, 22.5, 30 wt %의 분율로서 첨가하였다(Table 3). 시료들은 premixing한 후 유변학적 특성 및 기계적 특성을 측정하기 위해 압출기를 통하여 혼련 압출하였다. 사용된 기기는 twin screw extruder로서 L/D ratio는 28, screw diameter는 30 mm이다. 이 과정에서 hopper에 N₂ gas를 약 50 mL/min의 속도로서 피지하였으며, 또한 압출기의 온도는 가동하기 전에 충분한 시간을 두어 정상 상태에 도달하도록 하였다. 실험 과정의 개요도를 Fig. 1에 나타내었다.

유변학적 물성 측정. Capillary rheometer (Capillary Capirograph 1B, Japan)를 이용하여 capillary를 흐르는 용융 고분자의 흐름 상태 및 압력 분포를 관찰하여 점탄성을 관찰하였다. Capillary 내에서의 압력 강화와 단위 시간당 용융 고분자 토출량으로 volumetric flow rate, 전단응력, 전단속도를 통하여 점탄성을 구하였다.

기계적 물성 측정. ASTM 규격에 따라 사출 시편을 제작한 후 Instron사의 UTM (universal testing machine) 4502를 사용하여 인장강도, 신율 및 굴곡 탄성률을 측정하였으며, TMI사의 model 43-02 tester를 사용하여 아이조드 충격강도를 측정하였다.

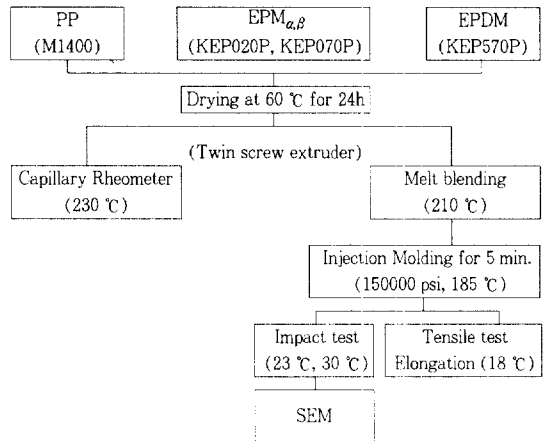


Figure 1. Schematic diagram of experimental procedure.

전자현미경 관찰. Cambridge 주사 전자현미경 (SEM 240, England)을 사용하여 충격강도 시편의 파단면을 관찰하였다. 시편 파단면의 에칭은 *n*-heptane을 사용하였으며 60 °C, 5분간 담구어 EPM_{a,β}/EPDM을 선택적으로 추출해 내었고 블랜드내의 임팩트PP 계면과 EPM_{a,β}/EPDM 분산 상을 관찰하였다. 에칭된 시편은 진공 상에서 금 코팅한 후 관찰하였다.

결과 및 고찰

유변학적 특성 고찰. 고분자 블렌드의 물성은 용융시 흐름에 의한 잔여 응력 분포와 모폴로지에 의해 크게 달라지게 된다. 따라서 가공성에 연관된 블렌드 수지의 특성을 최적화하기 위해서는 용융 상태에서의 유변학적 특징과 분산 상태의 배열을 조사하는 것이 매우 중요하다. 전단속도를 변화시켜 가며 블렌드된 용융수지의 점도를 측정할 때 점도는 전단속도의 증가에 따라 점차 감소하는 가소 특성 (pseudo-plasticity)을 보인다.

Fig. 2~5까지는 임팩트PP/EPM_{a,β}/EPDM 삼성 분계 블렌드에서 임팩트PP를 70 wt %로 일정하게 하고 EPM_{a,β}와 EPDM의 조성을 각각 7.5~22.5 wt %로 변화시키면서 점도와 전단응력간의 관계를 살펴본 것이다. Fig. 2, 3은 EPM으로서 EPM_a를 사용하고 그 조성을 각각 15.0, 22.5, 30 wt %로 변화시켰을

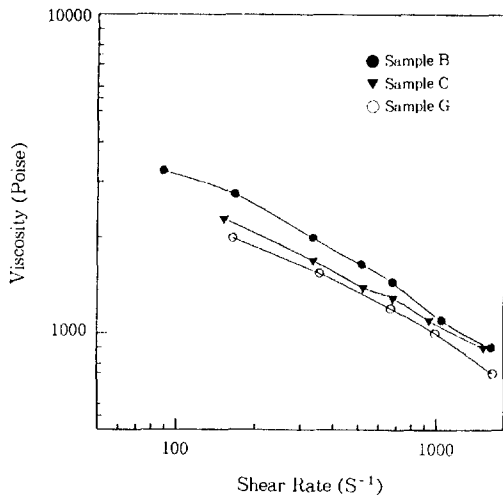


Figure 2. Viscosity vs. shear rate for PP/EPM_α/EPDM ternary blends (EPM_α B: 15.0, C: 22.5, G: 30.0 wt%).

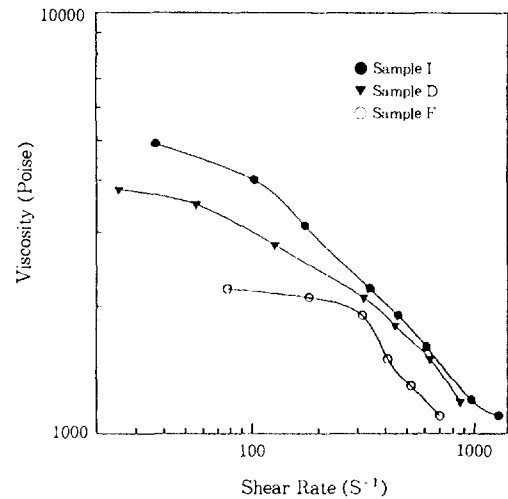


Figure 4. Viscosity vs. shear rate for PP/EPM_β/EPDM ternary blends (EPM_β I: 0.0, D: 7.5, F: 22.5 wt%).

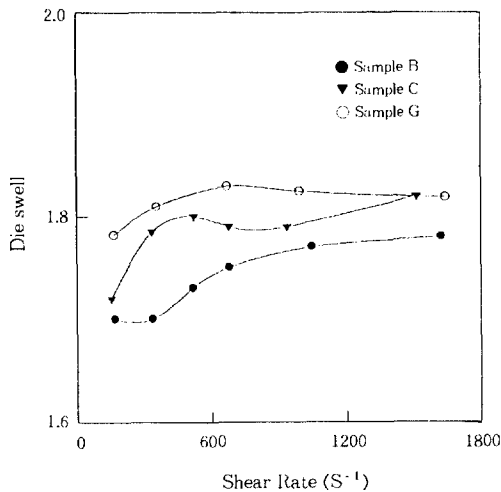


Figure 3. Die swell vs. shear stress for PP/EPM_α/EPDM ternary blends (EPM_α B: 15.0, C: 22.5, G: 30.0 wt%).

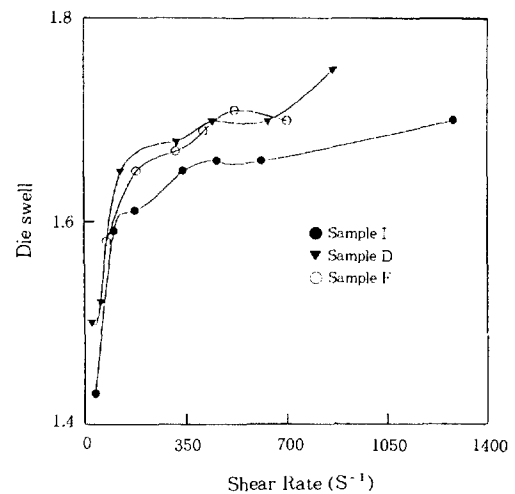


Figure 5. Die swell vs. shear stress for PP/EPM_β/EPDM ternary blends (EPM_β I: 0.0, D: 7.5, F: 22.5 wt%).

때의 임팩트PP/EPM/EPDM 삼성분계 블렌드의 유변학적 물성 (rheological properties)을 나타낸 것이다. Fig. 2, 3에서 볼 수 있는 주요한 특징은 EPM_α의 조성이 가장 높은 경우 즉 EPDM의 함량을 최소화한 sample G가 가장 낮은 점도 값과 높은 탄성도를 보인다는 점이다. 이는 EPDM의 MI.1+4100 °C

에서의 무니 점도가 84, EPM_α는 24로서 높은 점도를 지닌 EPDM의 함량의 효과가 그대로 반영되고 있음을 시사한다. 한편 Fig. 4, 5에서는 EPM_α보다 높은 점도를 지닌 EPM_β의 조성을 0 (sample I), 7.5 (sample D), 22.5 wt% (sample F)로 각각 변화하였을 경우이다. 이 역시 앞서의 경우와 마찬가지로

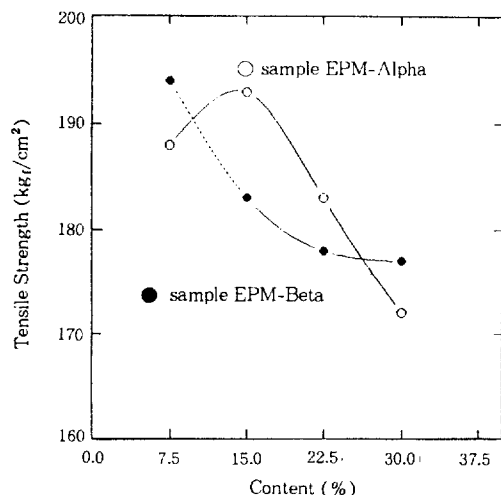


Figure 6. Tensile strength vs. $\text{EPM}_{\alpha\beta}$ content for PP/ $\text{EPM}_{\alpha\beta}$ /EPDM ternary blends (EPM_α : KEP020P, EPM_β : KEP070P).

EPM의 함량이 가장 높은 sample F가 가장 낮은 점도와 가장 높은 탄성도를 보인다. 따라서 임팩트PP/EPM/EPDM 삼성분계 블렌드의 유변학적 물성에는 EPM의 종류가 별다른 영향을 미치지 않는 것으로 볼 수 있다.

인장 강도 및 신율. 임팩트PP/EPDM 이성분계 블렌드와 임팩트PP/EPM/EPDM 삼성분계의 물성 비교를 위하여 두 종류의 다른 EPM 즉 EPM (KEP020P)와 EPM (KEP070P)를 사용하였다. 임팩트PP/ $\text{EPM}_{\alpha\beta}$ /EPDM 삼성분 블렌드에서 임팩트PP를 70 wt%로 일정하게 하고 나머지 두 종류의 EPM인 EPM_α 와 EPM_β 의 조성을 각각 7.5 ~ 22.5 wt%로 변화시키는 경우의 기계적 특성을 각각 살펴보고 이를 비교하였다.

Fig. 6, 7은 각각 임팩트PP/ $\text{EPM}_{\alpha\beta}$ /EPDM 삼성분 블렌드의 인장 강도와 신율을 도시한 것으로 전반적으로 EPDM의 함량이 증가할수록 인장 강도는 증가하는 반면, 신율은 감소하는 경향을 보이고 있다. 이러한 전반적 경향은 EPDM이 EPM이나 EPM보다 용융 흐름속도가 낮고 무니 점도가 높으며 기계적으로 우수한 물성을 지니고 있음에 기인한 것으로 볼 수 있다. 첨가된 고무 자체의 물성의 역할은 두 종의 EPM만을 첨가한 경우만을 비교하여도 확인된다. 즉 30%의 EPM을 갖는 시료의 인장 강도나 신율을 비

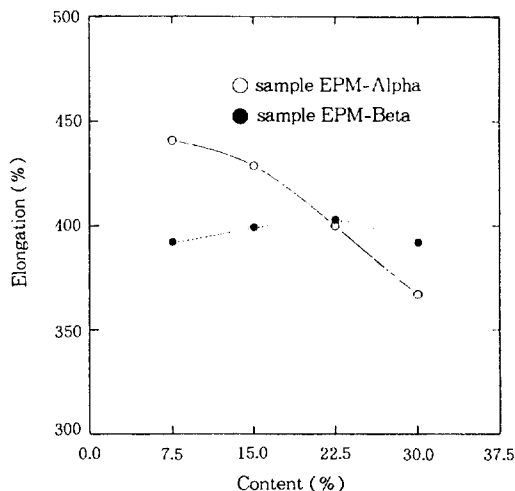


Figure 7. Elongation vs. $\text{EPM}_{\alpha\beta}$ content for the PP/ $\text{EPM}_{\alpha\beta}$ /EPDM ternary blends (EPM_α : KEP020P, EPM_β : KEP070P).

교하면 자체의 인장강도가 상대적으로 높은 EPM_β 가 EPM_α 보다 높은 인장 강도와 낮은 신율을 보이고 있다. 따라서 고무입자의 첨가에 의한 인장강도의 감소는 첨가된 고무입자의 물성에 직접적으로 영향을 받는다고 볼 수 있다. 그러나 EPM_α 를 포함하는 시료의 인장강도가 EPDM의 상대적 분율의 증가에 따라 단순 증가가 아닌 최고점을 보이거나 같은 함량의 EPM을 포함한 시료에서 EPM_α 와 EPM_β 를 함유하고 있는 시료끼리 비교할 때 일정한 경향을 보이지 않음은 고무입자 자체의 영향 이외의 또 다른 변수들이 작용하고 있음을 알 수 있다. 이러한 변수로는 몇 가지를 살펴볼 수 있는데 우선 고무입자 자체의 크기이다. 앞으로 토론될 전자 현미경 관찰에 의하면 EPDM의 함량이 줄어들수록 입자의 크기가 작아지며 동일한 EPDM함량을 지닌 시료에서 비교하면 EPM_α 가 첨가된 것과 EPM_β 가 첨가된 것 사이에 거의 차이가 없으므로 분산상의 크기가 요인이라고 보기에는 어렵다. 그러나 이러한 입자의 크기는 단순한 유변학적 특성에 의해서만 결정되는 것이 아니며 PP의 결정화 거동과도 밀접한 관계가 있으며 역으로는 서로 다른 분자량(혹은 다른 무니 점도)을 지닌 EPM을 첨가할 경우 매트릭스인 임팩트PP의 결정화 거동에 영향을 줄 수 있음을 의미한다. 따라서 전체적인 거동은 고무입자 자체의 물성, 입자의 크기 및

매트릭스의 결정화 거동 등의 복합적인 균형에 의존한다고 보아야 할 것이다. 신율의 감소는 EPDM 등에 의해 생성된 고무입자에 의한 PP의 cold-drawing 억제 효과이며 이러한 억제 효과는 Martuscelli 등이 연구한 nylon EPDM-grafted succinic anhydride blend에서도 관찰된 바가 있다.¹⁶ 그러나 고무입자의 물성변화가 cold-drawing의 억제 효과의 정도에 어떤 영향을 미치는지에 관하여서는 구체적인 증거가 없으므로 나타난 현상을 완전히 설명한다고는 볼 수 없다. 신율의 변화에서 특기할 만한 사항은 자체의 신율이 EPDM의 그것과 비교적 유사한 EPM_β를 포함한 시료에서는 EPDM의 상대적 분율의 변화에 신율의 변화가 거의 없는 것을 고려하면 고무입자 자체의 물성이 가장 큰 지배 인자라고 볼 수 있다는 사실이다.

굴곡 탄성률과 충격 강도. Fig. 8에서는 두 종류의 EPM을 첨가한 임팩트PP/EPM/EPDM 삼성분계 블렌드의 굴곡탄성률을 보여주고 있다. 전반적으로는 EPM_α를 첨가한 것이 EPM_β보다 우수한 물성을 나타내고 있으며 두 종류의 EPM은 거의 동일한 에틸렌 함량을 지니고 있으며 열적 성질 또한 거의 유사하므로 유일한 차이점은 분자량이라 할 수 있다. 물론 분자량 혹은 무니 점도의 차이로 인하여 서로 다른 크기의 입자를 형성하게 되나 탄성률의 경우 입자를 구성하는 물질인 두 종의 EPM의 에틸렌 함량이나 유리전이온도 등이 유사하므로 블렌드의 굴곡탄성률에는 입자 자체의 크기나 물성보다는 매트릭스의 영향이 지배적으로 작용한다고 볼 수 있다. 입자의 크기가 탄성률에 별 다른 영향이 없음을 타 연구자의 예에서도 볼 수 있다. Coran과 Patel 등은¹⁷ EPDM/PP 이성분계 블렌드에서 EPDM을 먼저 가교시킨 후 이를 서로 다른 크기로 분쇄하여 PP와 블렌딩한 시료의 기계적 물성을 측정하고 있다. 그들의 결과에 따르면 분산된 고무입자의 크기를 변화하여도 탄성률에서는 별다른 영향이 없었고 단지 신율에 있어서 입자의 크기가 증가할수록 감소한다고 보고하고 있다. 따라서 본 연구에서 굴곡탄성률의 변화는 서로 다른 분자량을 지닌 EPM의 첨가에 따른 임팩트PP로 이루어진 매트릭스 물성의 변화에 기인한다고 보는 것이 타당할 것이다. 서로 다른 분자량을 갖는 EPM을 PP에 첨가하였을 때 매트릭스인 PP의 물

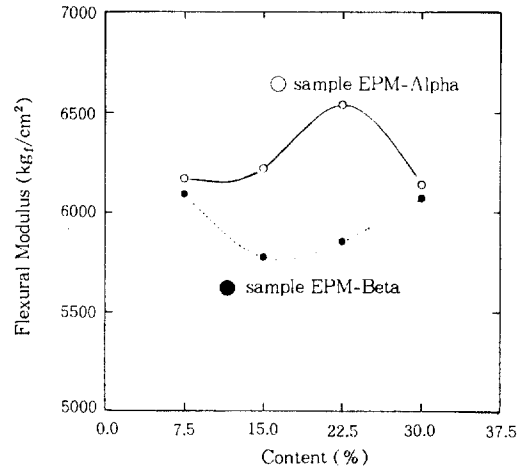


Figure 8. Flexural modulus vs. EPM_{α,β} content for the PP/EPM_{α,β}/EPDM ternary blends (EPM_α: KEP020P, EPM_β: KEP070P).

성, 특히 결정화 거동에 어떠한 영향을 미치는가에 관하여서는 Martucelli 등이¹⁸ 비교적 상세하게 연구한 바 있다. 그들의 연구에 따르면 EPM의 분자량이나 함량 자체는 전반적인 PP의 결정화 속도나 결정의 용융 온도에는 커다란 차이를 보이지 않으나 PP의 구정 (spherulites) 구조에는 영향을 미치고 있다. 즉 상대적으로 분자량이 낮은 EPM이 첨가될 경우 결정화 선단 (crystallization front)에서의 출력이 좀더 용이해져 더 큰 라멜라 두께를 보이게 된다. Martucelli의 연구결과가 본 연구와는 다른 필름 상에서의 동온 결정화한 시료를 대상으로 하고 있으며 EPDM이 존재하지 않는 경우의 것이지만 이와 유사한 결정화 거동의 차이가 있을 것이라 예상할 수 있다. 그러나 이러한 결정 자체의 변화가 거시적인 물성인 굴곡탄성률에 어떠한 영향을 미치는지 예측하기는 어렵다. 한편 Fig. 9에 나타난 충격강도는 EPM의 함량이 증가할수록 EPM의 종류와 무관하게 감소하고 있다. 또한 EPM의 종류 자체는 커다란 영향을 미치지 않으며 이는 고무성분인 EPM이나 EPDM의 유리전이온도 이상에서 측정하였으므로 타당한 결과라고 해석된다. 동일한 고무함량을 사용하였으므로 충격강도에 영향을 미치는 인자로는 고무상 입자의 크기와 분포 그리고 고무상 자체의 물성이라 볼 수 있다. 고무상 입자의 크기에 따르는 충격강도의 변화에 관하여서는

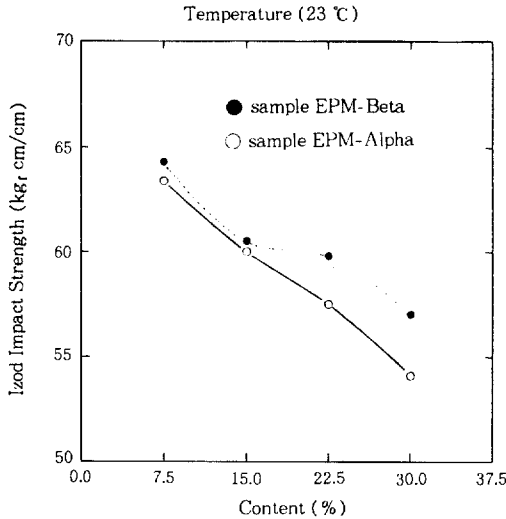


Figure 9. Izod impact strength vs. EPM_{α,β} content for the PP/EPM_{α,β}/EPDM ternary blends at 23 °C (EPM_α: KEP020P, EPM_β: KEP070P).

D'orazio의¹⁹ 연구결과가 참고가 될 만하다. 이 연구에서는 PP/EPR 이성분계 블렌드에서 먼저 분자량이 다른 두 종의 EPR과 두 번째로는 동일한 중량평균분자량을 갖고 있으나 서로 다른 수평균분자량을 갖는, 즉 분자량 분포가 다른 두 종의 EPR을 첨가, 측정하였다. 전자의 경우에는 입자경이 작은 시료가, 후자의 경우에는 입자경이 큰 시료가 좋은 충격강도를 보여 서로 상반된 결과를 보여주고 있다. 따라서 분산된 고무입자의 크기만에 의해 충격강도를 보이는 것으로는 볼 수 없다. 본 연구의 경우 고무상을 이루는 물질의 유리전이온도가 거의 유사하므로 고무상 물질 자체의 차이보다 고무상의 크기나 분포의 차이에 기인한다고 보아야 할 것이다. 전자현미경 측정에 따르면 EPDM의 상대적 함량이 커질수록 분산상의 입자경이 커져 EPM만을 포함할 경우 0.2 μm 내외, 그리고 EPM의 함량이 최소화된 경우 3 μm 내외의 입자경을 보이고 있다. 이를 충격강도의 측정결과와 비교하면 오히려 입자경이 커질수록 좋은 충격강도를 보이고 있다. 이러한 요인 이외에도 PP와 분산상 사이의 계면접착력의 차이의 영향도 고려할 수 있으나 동일한 에틸렌함량을 갖고 있으므로 별다른 차이가 없으리라 예상할 수 있다. 이러한 결과는 앞서의 D'orazio의 결과에서 약 0.4 μm 내외에서

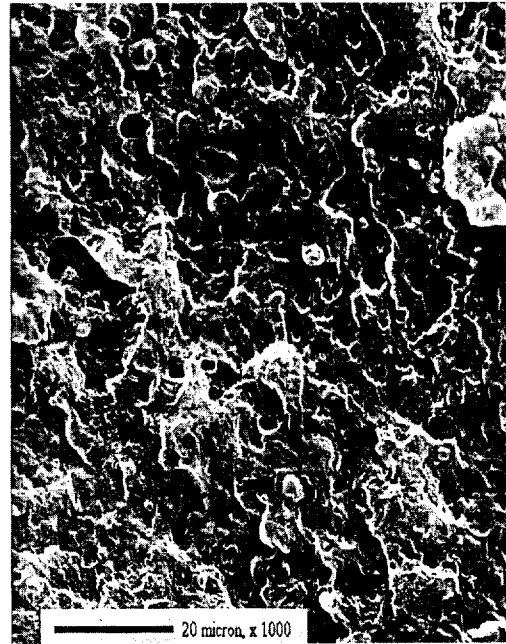


Figure 10. SEM micrographs of PP/EPM_α/EPDM (70/7.5/22.5 wt%) ternary blend.

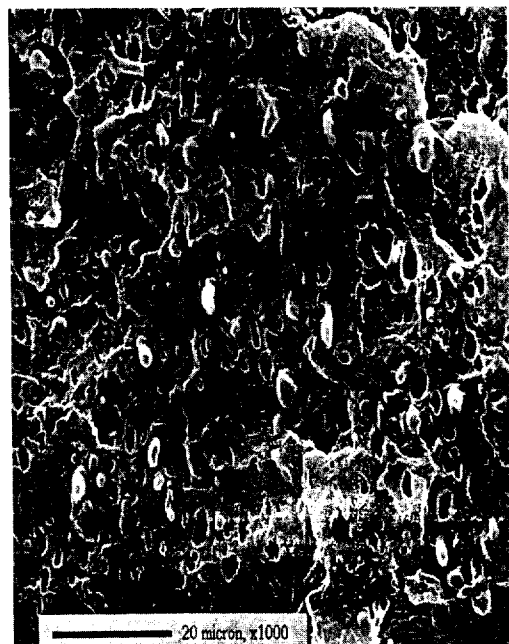


Figure 11. SEM micrographs of PP/EPM_{α,β}/EPDM (70/15/15 wt%) ternary blend.

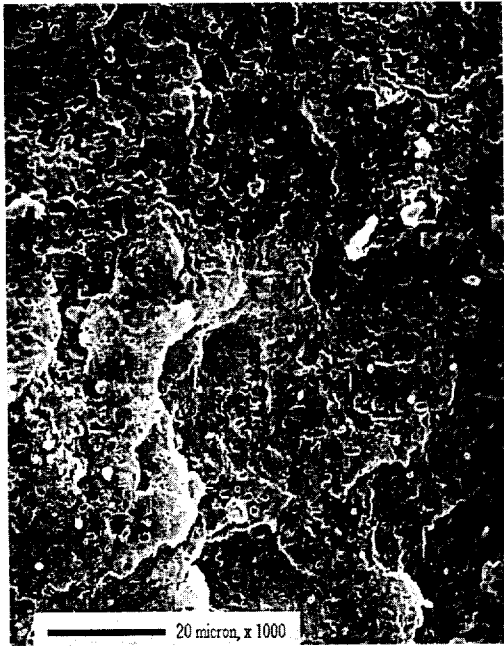


Figure 12. SEM micrographs of PP/EPM_α/EPDM (70/22.5/7.5 wt%) ternary blend.



(a)

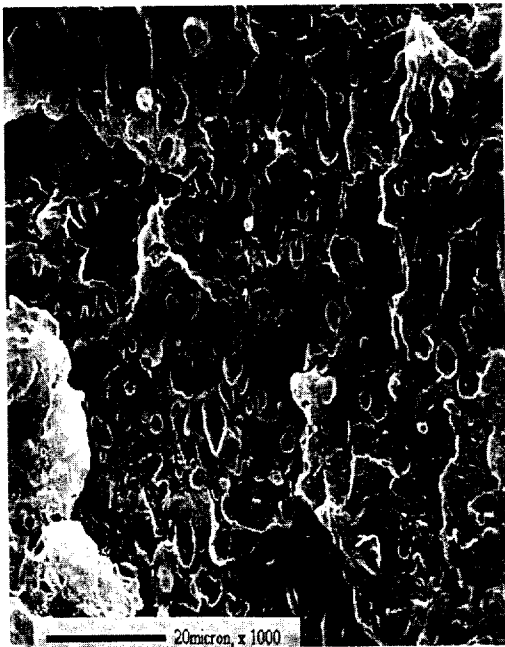
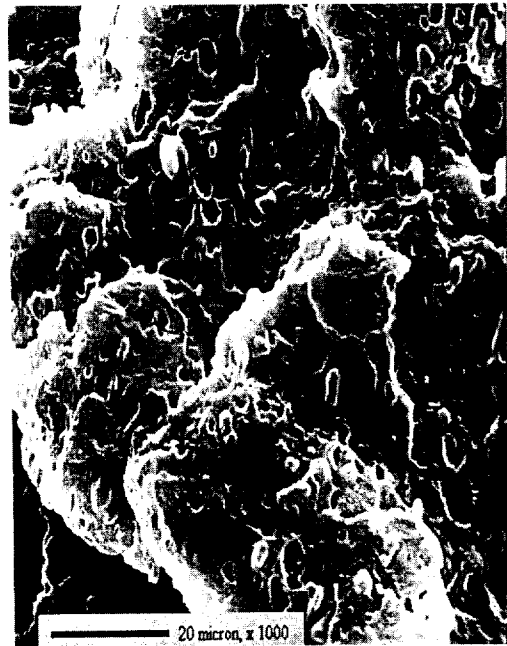


Figure 13. SEM micrographs of PP/EPM_β/EPDM (70/7.5/22.5 wt%) ternary blend.



(b)

Figure 14. (a) SEM micrographs of PP/EPM_α (70/30 wt%) binary blends and (b) SEM micrographs of PP/EPDM (70/30 wt%) binary blend.

가장 좋은 충격강도를 얻은 것과 상충되는 것처럼 보이나 이 경우 좁은 범위에서 입자경을 변화 (0.4-0.8 μm)시켰다는 점을 고려하면 직접적인 비교는 어렵다고 볼 수 있다.

전자 현미경 관찰. Fig. 10~12는 임팩트PP/EPDM/EPDM에서 EPM의 상대적 함량이 변화할 때의 전자현미경 사진을 보여주고 있다. 사진은 충격강도 시험편을 사용하여 *n*-heptane으로 에칭시킨 후 찍은 것이다. 사진에서 구형의 공동은 EPM이나 EPDM이 분산상을 이루고 있던 부분이며 전반적으로 임팩트PP로 이루어진 연속상에 고무상으로 이루어진 구형의 분산상이 분포되어 있다. 분산상의 크기는 EPM의 함량이 증가할수록 작아지고 있으며 이는 EPM의 점도가 EPDM의 점도보다 낮기 때문에 기인한다. 이러한 경향은 Fig. 14의 A와 B 사진에서 순수한 EPM만을 첨가한 것과 순수한 EPDM을 첨가한 것을 비교하여도 쉽게 알 수 있다. 점도가 높은 EPDM이 훨씬 큰 분산상의 크기를 보이고 있다. 분산상의 크기 분포는 EPM의 함량이 작을수록 심화되는 것으로 보이는데 이는 현재 사용한 EPM과 EPDM의 에틸렌 함량이 거의 유사하여 연속상인 임팩트PP와의 상용성 차이라기 보다는 유변학적 특성의 차이에 기인한다고 보여진다. 분산상의 크기나 분포에 영향을 미치는 인자로서는 가공시의 유변학적 특성 이외에도 냉각시 PP 결정화에 따른 EPM이나 EPDM의 이동 특성을 들 수 있다. 일반적으로 고무상 물질의 분자량이나 점도가 낮을수록 결정화 선단 (crystallization front)으로부터의 축출이 상대적으로 용이하므로 상대적으로 작고 고른 무정형 영역을 형성할 수 있으리라 생각할 수 있다. 임팩트PP/EPDM $_{\alpha\beta}$ /EPDM 삼성분 블렌드에서도 전반적으로 EPM $_{\alpha}$ 와 동일한 경향을 보였으며 또한 동일한 분율에서 관찰하여도 EPM $_{\alpha}$ 의 경우와 커다란 차이를 찾아 볼 수 없었다 (Fig. 13).

결 론

임팩트PP/EPDM $_{\alpha\beta}$ /EPDM 삼성분계 블렌드계와 임팩트PP/EPDM 이성분계를 비교해 보았을 때, 임팩트PP/EPDM 이성분계가 전반적인 물성에서 우수했으며, 임팩트PP/EPDM $_{\alpha\beta}$ /EPDM이 삼성분계에서

도 EPDM의 함량이 증가할수록 EPDM 자체의 우수한 물성으로 인하여 혼합물에서 양호한 물성을 나타냈다. 임팩트PP/EPDM $_{\alpha\beta}$ 이성분계 블렌드에도 상대적으로 우수한 물성을 지닌 EPM $_{\beta}$ (KEP070P)를 사용하는 것이 EPM $_{\alpha}$ (KEP020P)를 사용한 경우보다 좋은 결과를 얻게 되므로 첨가된 고무의 고유물성이 이성분계 혹은 삼성분계 블렌드에서 그대로 반영되고 있는 것으로 판단된다. 임팩트PP/EPDM계에 EPM을 첨가하므로써 얻을 수 있는 효과 중 정성적인 예측이 가능한 물성으로서 분산상의 입자크기를 들 수 있으며 따라서 PP/EPDM계의 동적 가교 (dynamic curing)시에 분산상의 입자크기를 조절하는 유변학적 개질제 (rheological modifier)로서의 역할을 검증하여 볼 가치가 있다고 생각된다. 또한 좀더 정성적인 분석을 위해서는 기계적 물성이나 모폴로지 와 같은 거시적 물성의 측정 이외에 X-ray 등의 분석방법을 통한 매트릭스의 미세구조나 물성변화의 추적이 필요하다고 생각된다.

참 고 문 헌

1. P. Galli and S. Danesi, *Polym. Eng. Sci.*, **24**, 544 (1984).
2. "Modern Plastics Encyclopedia 90", McGraw-Hill Publication, Mid-Oct, p. 82~84, 1992.
3. H. J. Kim, "Polypropylene Resin", p. 62, Daekwang Pub., 1987.
4. "Advances in Polyolefins", eds. by R. B. Seymour and T. Cheng, Plenum Press, New York, 1987.
5. P. Prentice and J. G. Williams, *Plast. Rubber Proc. Appl.*, **2**, 27 (1982).
6. P. Prabhu, A. Schindler, M. H. Teil, and R. D. Gilbert, *J. Polym. Sci.*, **19**, 523 (1981).
7. W. T. Kim and Y. C. Nho, *Polymer(Korea)*, **8**, 176 (1984).
8. S. Danesi and R. S. Porter, *Polymer*, **19**, 448 (1978).
9. K. C. Dao, *Polymer*, **25**, 1527 (1984).
10. M. K. A. Gateski and E. Martuscelli, "Polymer Blends", eds. by D. R. Paul and S. Newman, p. 24~38, Academic Press, New York, 1984.
11. F. L. C. Stehling, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 2693 (1981).
12. Z. Bartczak, A. Gleski, E. Martuscelli, and H. Janik, *Polymer*, **26**, 1843 (1985).

13. W. M. Speri, *Polym. Eng. Sci.*, **9**, 668 (1985).
14. C. S. Ha, *Research Report, Coll. Eng. PNU.*, **25**, 203 (1990).
15. E. Martuscelli, *Polym. Eng. Sci.*, **24**, 563 (1984).
16. J. Ito, K. Mitani, and Y. Mizutani, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 75 (1984).
17. A. Y. Cran and R. Patel, *Rubber Chem. Technol.*, **53**, 141 (1980).
18. L. D'Orazio, C. Mancarella, E. Martuscelli, and G. Sticotti, *J. Mater. Sci.*, **26**, 4033 (1991).
19. L. D'Orazio, C. Mancarella, E. Martuscelli, and G. Sticotti, *Polymer*, **34**, 3671 (1993).