

Extruder에서 가교된 EPDM과 HDPE 블렌드의 물성에 관한 연구

하 창 식 · 양 병 태* · 이 진 국 · 조 원 제

부산대학교 공과대학 고분자공학과 · *(주)럭키 여천공장 고분자기술연구소 ABS 기술팀
(1991년 3월 2일 접수)

Properties of the Dynamically Cured EPDM and HDPE Blends Prepared by an Extruder

Chang-Sik Ha, Byung-Tae Yang*, Jin-Kook Lee, and Won-Jei Cho

Department of Polymer Science and Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

* Polymer Technology Research Institute, ABS Technical Team, Yeochun Plant, Lucky Ltd.,
Chunranam-do, 555-280, Korea

(Received March 2, 1991)

요 약 : 전단력하에서 가교된 EPDM과 고밀도 폴리에틸렌(HDPE) 블렌드를 압출기를 이용하여 제조하였다. 압출기에서 제조된 블렌드는 EPDM이 풍부한 조성에서 가교제로 사용된 디큐밀 퍼옥사이드(DCP)의 함량이 클 때를 제외하고는 전 실험 범위에 걸쳐 열가소성 재료임이 밝혀졌다. 블렌드의 용융점도에 미치는 HDPE의 조성, 가교제의 함량 및 전단속도의 영향에 대해 조사하였다. DSC 분석으로 부터 결정화도는 전단력이 클수록 증가하나 가교제의 함량이 증가함에 따라 감소함을 알았다.

Abstract : The blends of ethylene-propylene-diene terpolymer(EPDM) and high density polyethylene(HDPE) have been prepared in an extruder by the process 'dynamic curing', where both blending and crosslinking reaction were carried out simultaneously under shear. Throughout the experimental ranges, the dynamically cured polyblends were shown to be thermoplastic except for highly crosslinked EPDM-rich blends. The behaviors of melt viscosity were studied as a function of HDPE composition, content of dicumyl peroxide(DCP), and the shear intensity. DSC analysis revealed that the crystallinity increased slightly with increasing shear intensity but decreased with increasing amount of DCP.

서 론

최근의 고분자 연구는 새로운 고분자의 합성에 관한 연구 뿐만 아니라 현존하는 고분자구조를 개량하

는 연구 또한 많이 진행되어 왔다. 이러한 개량으로는 composite, block 공중합체와 상호침투 고분자(interpenetrating polymer network; IPN) 등을 들 수 있다.

1974년 Fischer^{1,2}는 일정한 전단응력이 가해지는 mixer 내에서 ethylene-propylene-diene terpolymer (EPDM)와 polypropylene의 가교반응과 blending을 동시에 행하여 재료를 만들었는데 이와 같은 가교방식을 종래의 그것과 구별하여 dynamic curing이라 한다. Dynamic curing은 열가소성 탄성체를 만드는 방법들 중의 하나로 이에 관해서 최근 많은 연구가 수행되어 오고 있다.³⁻⁸

Lee와 Kim⁵은 Brabender Roller Mixer를 사용하여 dynamic curing 시킨 ethylidene-2-norbornene (ENB) type의 EPDM과 고밀도 폴리에틸렌 (HDPE) blend의 물성을 조사 발표하였고, Ha 등⁶은 EPDM과 폴리프로필렌(PP) blend에 관한 연구 결과를 발표하였다. 또한 Kim과 Kim⁷은 extruder에 curing die를 부착하여 EPDM/HDPE 블렌드를 제조하고 그 물성을 조사하였다.

본 연구에서는 압출기 내에서 EPDM과 HDPE를 dynamic curing시킨 재료를 만들고 이에 대한 물성을 조사하였다. 가교제로 dicumyl peroxide를 사용하였으며, 가교제의 농도, EPDM과 HDPE 조성의 영향, 압출기 가공속도의 영향을 조사하고 이들 결과를 Lee와 Kim⁵이 발표한 블렌드의 물성과 비교, 검토하였다.

실 험

시 료

본 연구에서 사용한 시료를 Table 1에 나타내었다. EPDM에서 diene은 dicyclopentadiene(DCPD)이고 특성은 Table 2와 같다. Inherent viscosity는 70°C xylene에서 0.5g/dl의 농도에서 측정된 값이다. Diene의 상대적인 양을 나타내는 iodine value(I.V.)는 ICI적정법에 의한 것이고 propylene content는 IR분석법에 의해 얻었다. Mooney viscosity (ML_{1+4})는 120°C에서 측정된 값이다.

HDPE는 $M.I.$ 가 0.89이며 Mn이 13,100, Mw가 100,200이며 Mw/Mn은 7.65이다. 분자량 분포와 분자량은 GPC 분석에 의해 얻어진 값이다. 가교제

Table 1. Materials and Their Sources

Designation	Source
EPDM	Roy.359, Uniroyal
HDPE	E308, Korea Petrochem.
DCP	Mitsui

Table 2. EPDM Characterization

$\eta_{inh}(dl/g)$	I.V.	PE/PP(by mol.%)	ML_{1+4}
1.49	5.1	48/52	45~60

는 순백색 granule상의 dicumyl peroxide(DCP)를 사용하였다.

Blend 제조

EPDM과 DCP의 혼합은 Farrel 3"×7" Research Mill을 사용하여 80°C에서 10분간 행하였다. DCP혼합량은 EPDM을 기준으로 0에서 1.33phr까지로 하였다. 30mmφ Extruder(L/D=28.8)을 사용하여 dynamic curing을 시켰으며, 균일한 sample을 얻기 위하여 3회 반복 kneading하였다. 처음 2회 kneading시에는 DCP가 분해되지 않도록 cylinder 1,2와 die 온도를 모두 140°C로 하였으며, 3회 kneading시에 dynamic curing을 위해 cylinder 1,2와 die 온도를 각각 170°C, 180°C 및 200°C로 하였다.

EPDM과 HDPE의 조성은 중량비로 25/75, 50/50, 75/25의 3경우로 하였다. Dynamic curing할때의 전단강도의 효과를 알기 위하여 screw의 회전수(10, 20, 30rpm)를 바꾸면서 실험하였다.

또한 전단력이 없는 상태에서 가교된 blend의 특성을 알기 위해서 가교를 press에서 행한 시료도 제조하였다(Press curing). 먼저 HDPE와 DCP가 섞인 EPDM을 140°C의 Farrel Mill에서 5분동안 blending하였다. 이 때 HDPE는 녹아서 EPDM과 잘 섞이고, DCP분해는 억제할 필요가 있다. 이렇게 하여 얻어진 blend를 180°C의 press에서 15분 동안 가교시켰다. Fig. 1에 실험의 개략적인 절차를 도시하였다.

측 정

유변학적 특성: Instron Capillary Rheometer (Model 3211)를 사용하여 용융점도를 측정하였다.

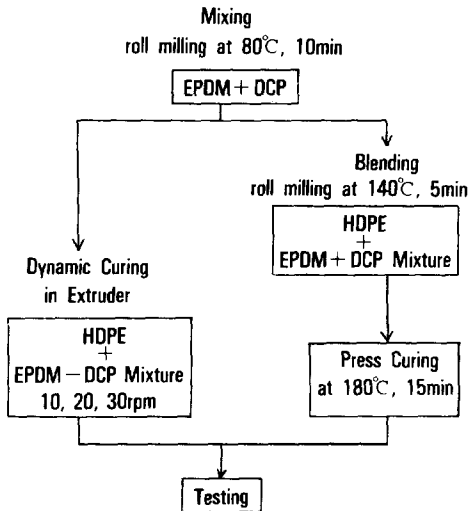


Fig. 1. Schematic diagram of experimental procedure.

측정온도는 180°C로 고정하였고, Capillary dimension은 길이가 50.978mm, 직경 1.2753mm, entrance angle 90°(L/D=40)이다.

결정화도와 용융온도: 결정화도는 DSC(Daini Seiko Sha DSC 20)와 Thermal Analyzer(Daini Seiko Sha SSC 580)를 사용하여 측정하였다. 결정화도와 결정용융온도는 10°C/min의 승온속도로 측정하였다.⁷

결과 및 고찰

Rheological Properties

DCP가 포함되어 있지 않은 EPDM과 HDPE blend의 점도를 Fig. 2에 나타내었다. 이 blend가 power-law를 따르는 유체라고 간주하고 Fig. 2의 점도 data로부터 구한 flow behavior index를 Fig. 3에 도시하였다. EPDM/HDPE 블렌드의 각 조성에서의 점도는 두 성분 점도의 평균치보다 항상 낮게 나타났는데, 이는 roll-mill에서 blending한 경우¹⁰나 혹은 diene type이 다를 때⁵도 같은 결과를 보였다. HDPE 조성이 30wt. % 부근에서 용융점도는 극소치를 보이고 flow behavior index는 극대치를 가진다. 이러한 경향은 상용성이 나쁜 polyolefin계 blend에

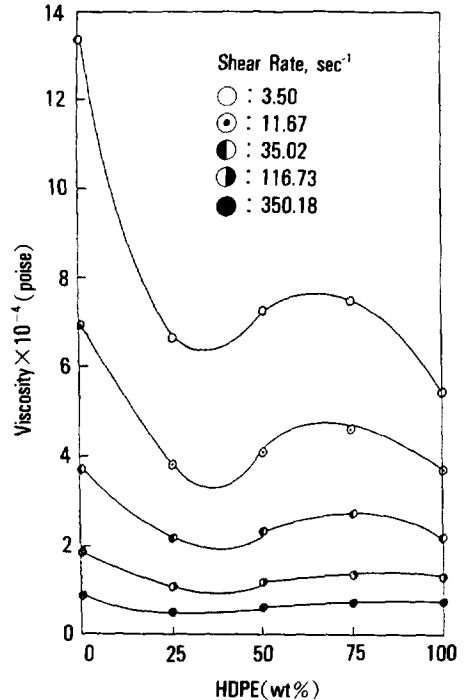


Fig. 2. Viscosity-polyethylene content relationship for EPDM/HDPE blends at 180°C.

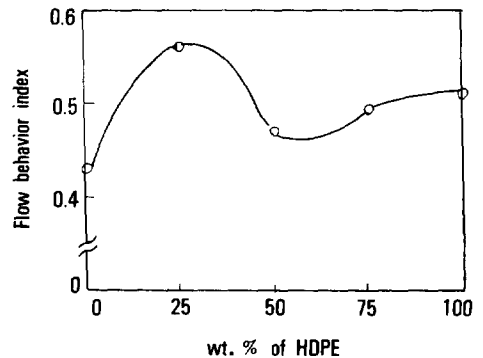


Fig. 3. Flow behavior index vs. HDPE content for EPDM/HDPE blends at 180°C.

서도 나타나는 것으로 보고되어 있다.^{10,11}

압출속도를 20rpm으로 고정하고 DCP 함량을 변화시키며 만든 열가소성 가교물의 점도를 Fig. 4로부터 Fig. 6까지 도시 하였다. Fig. 7은 점도 data로부터 구한 flow behavior index를 보여준다. EPDM/HDPE 조성이 50/50인 경우 DCP 함량이 증

가함에 따라 점도는 증가한다(Fig. 5). 75/25 조성인 경우 DCP함량의 증가에 따른 효과는 50/50조성의 경우와 비슷하나, 더욱 뚜렷한 증가현상을 보인다(Fig. 6).

EPDM은 polyethylene에 비해 과산화물에 의한 가교반응에서 가교효율이 높고 반응속도가 빠르기 때문에^{11,12} 가교반응은 주로 EPDM-phase에서 일어난다. 그러나 DCP 함량이 많아짐에 따라 EPDM이 polyethylene에 graft될 수도 있고 polyethylene도 약간의 가교반응을 일으킬 수 있다.⁵

Polymer blend에서 연속상을 형성하려는 경향은 각 성분의 농도와 점도에 의존한다. 농도가 높을수록 연속상이 되려하고 점도가 낮을수록 연속상이 되기 쉽다.¹³ 본 실험에서 사용한 HDPE는 EPDM에 비해 점도가 낮기 때문에, 25/75와 50/50 EPDM/HDPE의 조성에서 HDPE가 연속상이 될 것이다.

먼저 EPDM/HDPE 조성이 25/75인 경우에 대해서 고찰해 본다(Fig. 4). 이 조성에서 두 고분자의 상용성은 비교적 양호하다. EPDM이 약간의 DCP에 의해 가교됨에 따라서 EPDM자체의 가교가 일어나 분자량 증가효과에 의해서 점도는 상승하나 일정 이상의 DCP 함량에서 상분리를 일으켜 점도가 떨어진다. 이는 ethylidene-2-norbornene(ENB) type의

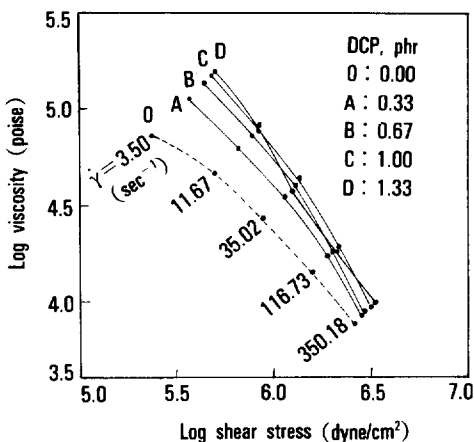


Fig. 4. The effect of DCP concentration on the viscosity of the dynamically cured 25/75 EPDM/HDPE blends at 180°C.

EPDM과 HDPE blend의 경우와는 다른 결과를 나타낸다. Lee와 Kim⁵이 연구한 Brabender Roller Mixer를 사용한 EPDM/HDPE 블렌드의 경우 같은 조성에서 DCP 함량이 0.33phr일때 상분리에 의해 DCP가 없는 순수한 blend보다 더 낮은 점도를 보인 것에 대해, extruder를 사용한 본 연구의 경우 DCP

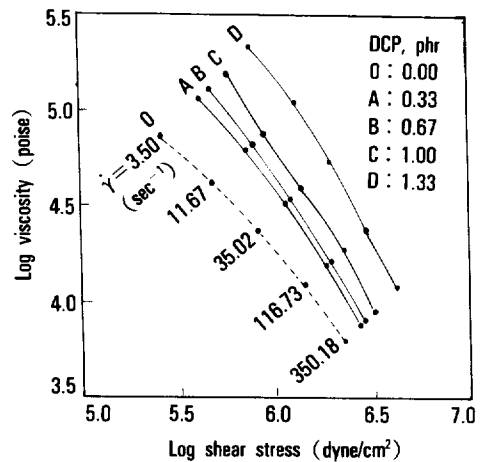


Fig. 5. The effect of DCP concentration on the viscosity of the dynamically cured 50/50 EPDM/HDPE blends at 180°C.

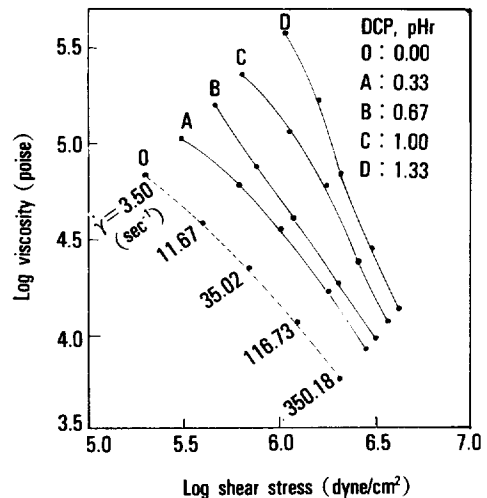


Fig. 6. The effect of DCP concentration on the viscosity of the dynamically cured 75/25 EPDM/HDPE blends at 180°C.

함량이 더 높은 1.33phr일때 비로서 상분리에 의한 점도 감소가 관찰되었다. 이 결과는 두 연구에서 사용한 EPDM의 diene type에 따른 차이에 기인한 것으로 생각된다. 즉 DCPD type의 EPDM이 ENB type의 EPDM에 비해서 가교효율이 낮고 가교속도가 늦기 때문에¹⁴ 본 실험결과가 더 높은 DCP 함량에서 상분리 현상을 나타내는 것으로 생각된다. 한편, iodine value가 작을수록 가교속도가 느린데¹⁴ 본 연구에 사용된 EPDM의 경우 상당히 낮은 I.V. 값을 가졌다.

50/50 EPDM/HDPE 조성의 경우도 DCP에 의한 분자량 증가효과로 DCP 함량에 따라 증가한다. 75/25 EPDM/HDPE 조성에서는 이러한 효과가 더욱 커지므로 50/50 조성의 경우 보다 더 높은 점도 증가를 보인다. Flow Behavior index는 DCP 함량이 증가함에 따라 감소한다. (Fig. 7) 즉 의가소성 (pseudoplasticity)이 증가한다. EPDM이 많아짐에 따라 이러한 현상은 커지고 이는 물론 DCP에 의해 가교반응이 일어나고 고분자 사슬운동의 불규칙성이 커지기 때문이다.

0.67phr의 DCP가 함유된 EPDM을 사용해 압출

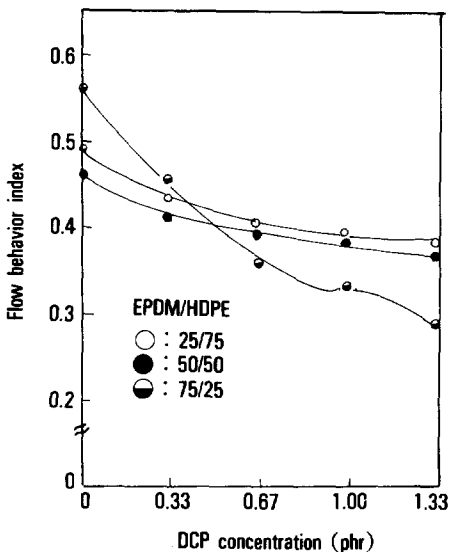


Fig. 7. The effect of DCP concentration on the dynamically cured EPDM/HDPE blends at 180°C.

속도를 바꾸면서 만든 열가소성 가교물과, press에서 가교시킨 열경화성 blend의 점도를 측정하여 Fig. 8에서 Fig. 10까지 도시하였다. 점도 data로부터 구한 flow behavior index를 Fig. 11에 나타내었다.

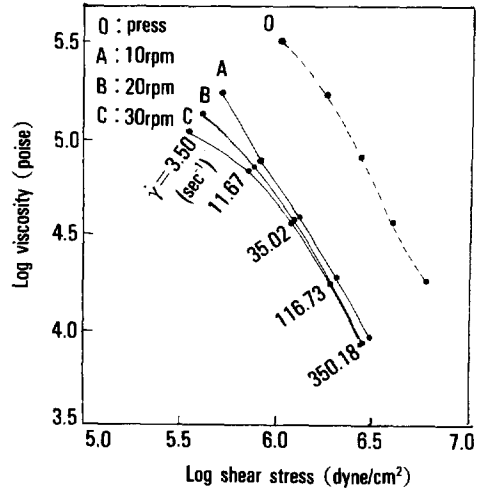


Fig. 8. The effect of shear intensity on the viscosity of the dynamically cured 25/75 EPDM/HDPE blends at 180°C.

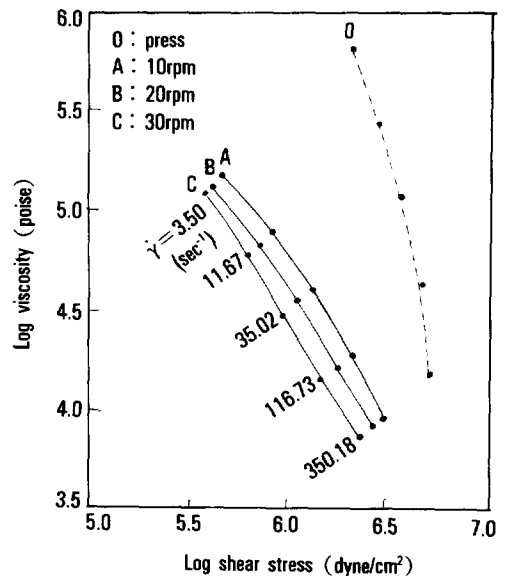


Fig. 9. The effect of shear intensity on the viscosity of the dynamically cured 50/50 EPDM/HDPE blends at 180°C.

압출속도를 증가시킬수록 점도는 떨어지는 경향을 보인다. 점도가 감소하는 효과는 EPDM 조성이 증가할수록 압출속도가 빠른 구역에서 커짐을 알 수 있다. Flow behavior index는 압출속도가 빨라짐에 따라 증가한다. 이는 전단력에 의해 dynamic curing되는 시료의 고분자 사슬이 완전한 infinite network를 형성하지 못하고 microgel을 형성해주는 데 전단력이 증가할수록 이 microgel의 크기가 더 작아지고 유동성이 향상되기 때문에 점도가 감소하게 되는 것이다.^{6,7}

본 실험에서 연구한 압출기의 전단속도의 범위는 $135 \sim 440.1 \text{ sec}^{-1}$ 정도인데¹⁴ 이 전단변형에 의해서도 dynamic curing의 효과가 상당히 큼을 알 수 있다.

Cox와 Mertz는 Capillary rheometer로 부터 얻은 steady flow data로 부터 고분자용융체(polymer melt)의 탄성을 해석하는 방법을 연구하여, 전단응력과 전단속도 곡선(shear stress-shear rate curve)을 이용하여 저장탄성률(storage modulus)을 계산하는 다음과 같은 식을 제안하였다.

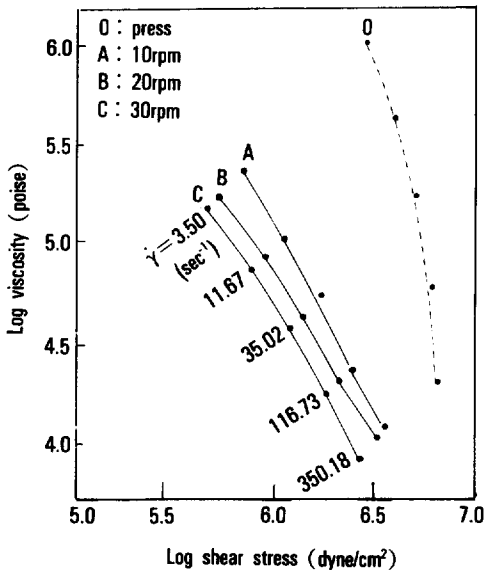


Fig. 10. The effect of shear intensity on the viscosity of the dynamically cured 75/25 EPDM/HDPE blends at 180°C.

$$G' = \tau(1 - N^2)^{1/2}$$

여기서 G' 는 고분자용융체의 저장탄성률(dyne/cm^2), τ 는 전단응력(dyne/cm^2) 및 N 는 전단응력-전단속도 곡선의 기울기를 나타낸다.¹⁵

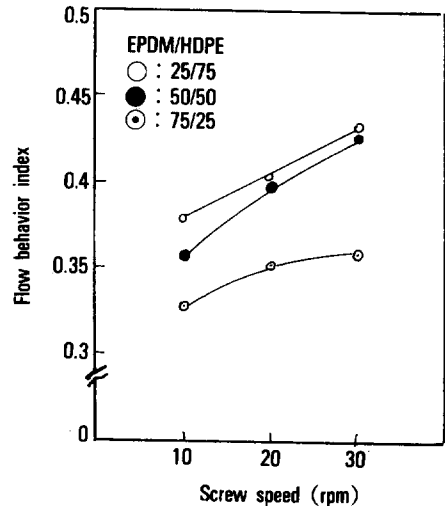


Fig. 11. The effect of shear intensity on the flow behavior index of the dynamically cured blends at 180°C.

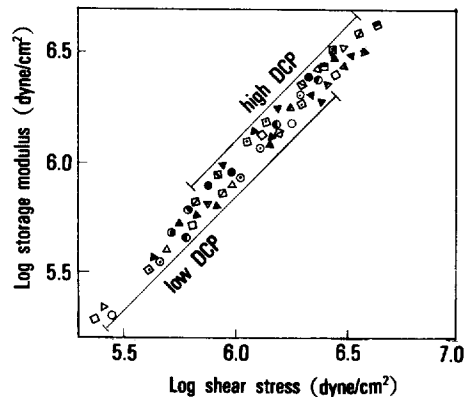


Fig. 12. The effect of DCP concentration on the storage modulus of the dynamically cured EPDM/HDPE blends at 180°C.

Key : 25/75 : 0.00(○), 0.33(△), 0.67(●), 1.00(⊙), 1.33(⊙), 50/50 : 0.00(△), 0.33(△), 0.67(△), 1.00(△), 1.33(△), 75/25 : 0.00(□), 0.33(□), 0.67(□), 1.00(□), 1.33(□).

Fig. 12와 13에 DCP의 함량 및 전단력을 달리 하였을 때의 Cox-Mertz 식¹⁵을 사용하여 추산한 저장탄성률을 도시하였다. 두 그림에서 모두 전단응력의 증가에 따라 저장탄성률이 증가함을 알 수 있다.

Fig. 12에서 일정한 전단력(screw 속도 : 20rpm)에서의 모든 조성에서 추산된 저장탄성률을 전단응력에 따라 도시하였다. 이 그림에서 high DCP와 low DCP로 구분한 것은, 탄성률에 대한 DCP 함량의 영향을 쉽게 알아볼 수 있도록 DCP의 함량이 0.67 phr을 기준으로 0.00~0.67phr의 범위의 것을 low DCP로, 0.67~1.33phr범위의 것을 high DCP로 나타낸 것이다. 비록 점성으로부터 유추된 저장탄성률이지만 조성에 관계없이 DCP함량이 높을수록 화학적 가교결합에 의한 분자량 증가효과 때문에 탄성률이 큰을 알 수 있었다. Cox-Mertz 식에 의한 저장탄성률로부터는 조성의 영향은 뚜렷하게 관찰되지 않았다.

Fig. 13은 0.67phr의 일정한 DCP 함량에서의 모

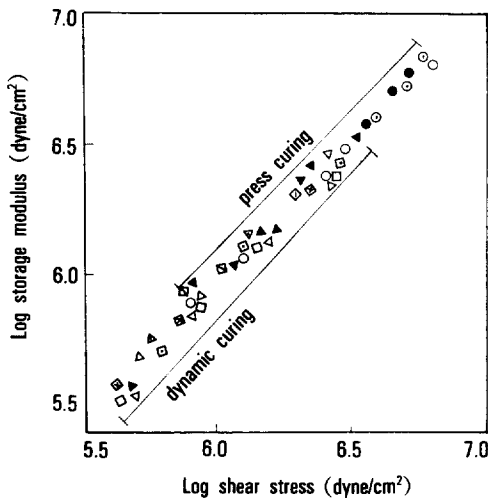


Fig. 13. The effect of shear intensity on the storage modulus of the dynamically cured EPDM/HDPE blends at 180°C.

Key : Press : 25/75(○), 50/50(○), 75/25(●), 10rpm : 25/75(△), 50/50(△), 75/25(▲), 20rpm : 25/75(▽), 50/50(▽), 75/25(▼), 30rpm : 25/75(□), 50/50(□), 75/25(⊗).

든 조성에서의 시료를 압출속도를 달리하면서 얻은 저장탄성률-전단속도 plot이다. 전단력이 없는 press curing의 경우보다 전단력하에서 EPDM을 가 교시키는 dynamic curing된 sample의 경우 더 낮은 저장 탄성률을 보였다. 이 그림으로부터 Fig. 8~10에 보인 압출속도에 따른 점도 감소 결과와 더불어 dynamic curing에 의해 가교 EPDM의 infinite network의 형성 억제효과가 나타남을 추론할 수 있다.

결정화도와 용융온도

EPDM/HDPE 블렌드에 대해서 screw의 회전속도가 20 rpm인 경우의 결정화도에 미치는 DCP 농도효과와 DCP 농도가 0.67 phr일때 압출속도의 결정화도에 미치는 효과를 각각 Fig. 14와 Fig. 15에 도시하였다.

결정화도는 본 실험에서 사용한 HDPE resin의 결정화도를 100으로 보았을 때의 상대치로 표시하였다. 본 실험에서 사용한 HDPE의 용융열은 177 J/g이었다. DCP 함량이 증가함에 따라 결정화도는 감소하며(Fig. 14), 압출속도가 증가함에 따라 약간

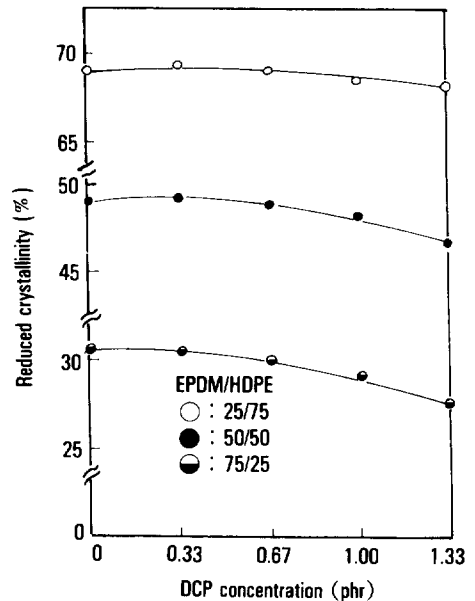


Fig. 14. The effect of DCP concentration on the reduced crystallinity of the dynamically cured EPDM/HDPE blends.

증가하는 경향을 보여준다(Fig. 15).

EPDM/HDPE 25/75 조성의 경우, DCP 함량이 증가함에 따라 HDPE 자체 내에서 가교반응이 일어날 수도 있고 많은 양의 EPDM-HDPE graft 공중합체도 생성될 것이므로 HDPE가 결정을 형성하는데 결함으로 작용해 결정화도가 감소하는 것으로 생각된다.

50/50과 75/25 EPDM/HDPE 조성의 경우 EPDM의 화학적 가교결합에 의해 DCP 함량이 증가할수록 가교 EPDM이 HDPE의 결정형성에 결함으로 작용해 결정화도는 떨어지는 것으로 생각된다.

압출속도를 증가시키면 전단력의 크기(shear intensity)가 증가함으로 microgel의 형성이 촉진되어 결정형성이 용이해져 결정화도는 증가한다. 또한 press curing 경우 EPDM이 완전한 3차원적 그물구조를 가지므로 결정화도는 감소한다.

DSC에서 구한 EPDM/HDPE blends의 thermogram중에서 50/50 EPDM/HDPE 조성의 경우를 Fig. 16에 도시하였다. 압출속도가 20 rpm인 경우 DCP함량이 증가할수록 용융온도가 감소하였고, DCP함량이 0.67 phr로 일정한 경우 전단력이 클수록 용융온도가 높게 나타났다. 이는 결정화도에 미치는 DCP와 전단력 크기의 영향에 의한 것으로 가령

DCP함량이 증가할수록 순수한 HDPE의 용점이 138.5°C인데 반해 134.5°C에서 132°C로 감소함은 화학적 가교결합에 의한 결정결함의 작용으로 결정화도가 감소하는데 기인하는 것으로 볼 수 있다.

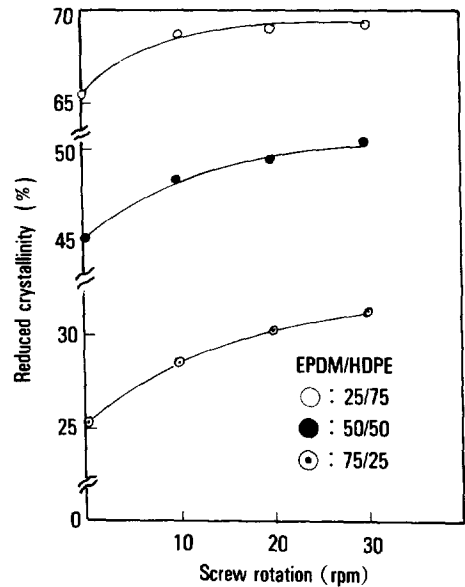


Fig. 15. The effect of shear intensity on the reduced crystallinity of the dynamically cured EPDM/HDPE blends.

Table 3. Melting Temperature from DSC Thermogram

Sample Notation			Sample Notation		
EPDM/HDPE	DCP(phr), rpm	Tm(°C)	EPDM/HDPE	DCP(phr), rpm	Tm(°C)
25/75	0.00, 20	136.0		0.67, press curing	132.0
	0.33, 20	135.5		1.00, 20	133.3
	0.67, 10	135.0		1.33, 20	132.5
	0.67, 20	135.0			
	0.67, 30	135.5			
	0.67, press curing		75/25	0.00, 20	132.0
	1.00, 20	133.5		0.33, 20	131.5
	1.33, 20	133.5		0.67, 10	130.0
50/50	0.00, 20	134.5		0.67, 20	131.0
	0.33, 20	134.0		0.67, 30	131.5
	0.67, 10	133.0		0.67, press curing	128.5
	0.67, 20	133.5		1.00, 20	131.5
	0.67, 30	133.5		1.33, 20	131.0

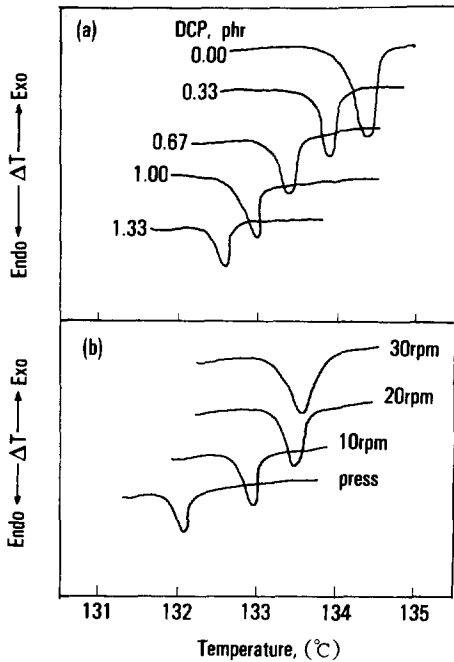


Fig. 16. DSC thermograms of the dynamically cured 50/50 EPDM/HDPE blends : (a) with different DCP concentration : (b) with different shear intensity.

Table 3에 DSC thermogram으로부터 구한 EPDM/HDPE 블렌드에서의 HDPE의 용융온도를 나타내었다.

결 론

본 연구에서 DCPD type의 EPDM과 HDPE를 압출기를 사용하여 전단력하에서 가교시키고 그 제조된 blend의 물성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 본 연구의 실험범위 내에서 extruder에 의해 전단력하에서 가교된(dynamically cured) polyblend는 thermoplastic 거동을 나타내었다.

2. EPDM/HDPE blend에서 30wt. % HDPE 조성에서 점도가 가장 낮고 이는 두 성분의 비상용성에 기인한다.

3. 용융점도는 DCP 함량이 증가함에 따라서 증가했으며, 전단력이 클수록 감소하였다.

4. Cox-Mertz relation에 의해서 산출된 저장탄성률을 비교한 결과 press curing의 경우보다 dynamic curing의 경우가 더 낮은 값을 보였다.

5. DSC로부터 구한 결정화도는 DCP 함량이 증가함에 따라서 감소하였으며, 전단력의 크기가 증가할수록 증가하였다.

참 고 문 헌

1. W. K. Fischer, U. S. Pat., 3, 806, 558 (1974).
2. W. K. Fischer, U. S. Pat., 3, 862, 106 (1975).
3. A. Y. Coran and R. Patel, *Rubber Chem. Tech.*, **53**, 141 (1980).
4. A. Y. Coran and R. Patel, *Rubber Chem. Tech.*, **53**, 781 (1980).
5. H. K. Lee and S. C. Kim, *Polymer (Korea)*, **9**, 1, 44 (1985).
6. C. S. Ha, D. J. Ihm, and S. C. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 6211 (1986).
7. D. H. Kim and S. C. Kim, *Polym. Bull.*, **27**, 329 (1988).
8. C. S. Ha and S. C. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **35**, 2211 (1988).
9. C. S. Ha and S. C. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, 317 (1989).
10. C. S. Ha, *J. Kor. Inst. Rubber Ind.*, **26**, 1, 15 (1991).
11. 仲田泰介, “エチレンプロピレングム”, Chap. 2, 大成社, 東京 (1972).
12. L. F. Ramos-Devalle, *Rubber Chem. Technol.*, **55**, 134 (1982).
13. L. D. Loan, *J. Pure Appl. Chem.*, **30**, 173 (1972).
14. B. T. Yang, M. S. Thesis, Pusan National University (1986).
15. W. P. Cox and E. H. Mertz, *J. Polym. Sci.*, **28**, 619 (1958).