

EPDM계 열가소성 가황체의 형태학적 연구

이상진 · 김영규* · 박성수 · 조원제** · 하창식**
부산대학교 생산기술연구소, *고등기술연구원, **부산대학교 고분자공학과

Morphology of EPDM-based Thermoplastic Vulcanizates

Lee Sang Jin, Young Kyoo Kim*, Seong Soo Park, Won-Jei Cho** and Chang-Sik Ha**

Research Institute of Industrial Technology, Pusan National University, Pusan 609-D735, Korea

*Institute for Advanced Engineering, Yong In P.O.Box 25, Kyong Gi-Do, 449-800, Korea

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

ABSTRACT

The morphology of the thermoplastic vulcanizates prepared from ethylene-propylene-diene terpolymer, polypropylene and high density polyethylene(HDPE) or ethylene based ionomer were studied. Blends were prepared in a laboratory internal mixer where EPDM was cured in the presence of PP and HDPE or ionomer under shear with dicumyl peroxide(DCP). The effects of DCP concentration and rubber/plastics composition were studied. In the morphological analysis by scanning electron microscopy (SEM), a small amount of EPDM acted as a compatibilizer to HDPE and PP. It was also revealed that the dynamic vulcanization process could reduce the domain size of the crosslinked EPDM phase. When ionomer was added to EPDM/PP blend, the thermoplastic vulcanizate showed typical ductile fracture topology and the trend was more clearly observed when DCP contents and ionomer contents are higher.

I. 서 론

Ethylene-propylene-diene terpolymer(EPDM)는 내오존성과 내후성이 우수한 열가소성 올레핀 제조를 위하여 주로 polypropylene(PP)과 블렌드되어 자동차 bumper재료등으로 활용되어 진다. 최근 EPDM과 PP/HDPE 삼성분 블랜드의 유변학적 성질과 결정 구조가 보고 된 바 있다.¹⁾.

고무성분을 동적으로 가황시키면서 플라스틱성분과 블랜딩하여 제조되는 열가소성 가황체(thermoplastic vulcanizate, TPV)는 가황된 고무를 한 성분으로 갖지만 성형과 후가공이 가능한 것으로 알려져, 70년대 후반부터 많은 주목을 받아왔다. EPDM과 polyolefin 열가소성 가황체의 유변학적 성질과 기계적 성질에 관해서는 많은 보고가²⁻⁶⁾ 있어 왔지만 TPV의 형태학적 연구는 거의 없었다.

본 연구의 목적은 EPDM과 PP/HDPE 또는 EPDM과 PP/ionomer 삼성분으로 된 TPV를 제조하고 기계적 성질 및 형태학에 미치는 dicumyl peroxide(DCP) 농도와 고무 및 플라스틱간 조성의 영향을 밝히는데 있다.

II. 실험

본 연구에서 사용된 고분자를 Table 1에 나타내었다. PP, HDPE, ethyldene-2-norbornene(ENB) 형태의 EPDM은 모두 상업용 등급이다. 상세한 블렌드의 제법은 다른 문헌에 기술된 것에 따라 참조하였다¹⁾. 시료의 명명은 Table 2에 나열하였다. 주사전자 현미경 사진은 JEOL JSM35-Cf SEM로 얻었다. 시료는 액체질소하에서 파괴시켜 금으로 코팅한 후 그 파단면을 SEM으로 관찰하였다.

Table 1. Materials

Materials	Characteristics	Source
PP	MFI ^a	6.0 PP4017
	Mw	2.201×10^5 (Korea)
	Mn	2.829×10^4 Petrochem.)
HDPE	MFI	0.8 E308
	Mw	1.002×10^5 (Korea)
	Mn	1.310×10^4 Petrochem.)
EPDM ^a	$\eta_{inh}(\text{dl/g})^b$	1.32 Roy. 521
	IV ^c	15.2 (Uniroyal)
	PE/PP(by mol%) ^d	52.0/48.0
Ionomer (IB)	cation type : Zn ²⁺	
	ethylene/methacrylate = 91/9	
	Neutralization : 50%	Du Pont
	Sp.gr = 0.95	(Surlyn 9520)
DCP	MFI ^a = 1.1	
	Granule type	Mitsui Chem.
^a Melt flow index		
^b 0.5g/dl xylene solution at 70°C		
^c by ICI titration method		
^d by IR analysis		

Table 2. Sample description

Sample notation	Composition(wt.%)						
	EPDM	PP/(PP+HDPE)	HDPE/(PP+HDPE)	EPDM	PP	Ionomer	DCP
PP75PE25	0	75	25				
PP50PE50	0	50	50				
PP25PE75	0	25	75				
RL25P75 ^a	25	75	25				
RL25S75	25	50	50				
RL25E75	25	25	75				
RB25P75B	25	75	25				
RB25S75	25	50	50				
RB25E75	25	25	75				
RL50P50 ^b	50	75	25				
RL50S50	50	50	50				
RL50E50	50	25	75				
RB50P50 ^b	50	75	25				
RB50S50	50	50	50				
RB50E50	50	25	75				
PP50-1.0EP50/IB5				47.5	47.5	5	1.0 phr
PP50-1.0DEP50/IB20				40	40	20	1.0 phr
PP50-0.33DEP50/IB20				40	40	20	0.33phr

^a P denotes PP-rich composition ; S denotes same wt% of PP and HDPE compositions; E denotes HDPE-rich composition in the ternary blends.

^b RL means linear EPDM ; RB means dynamically vulcanized blends.

III. 결과 및 토론

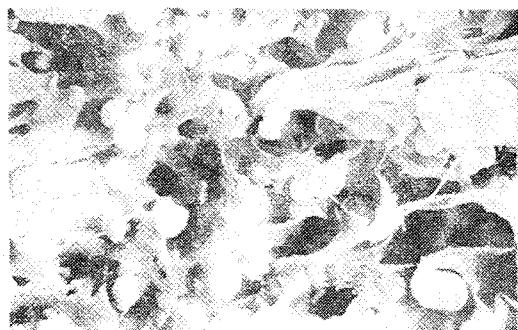
1. EPDM/HDPE와 PP/HDPE 이성분 블렌드

PP/HDPE 이성분 블렌드의 경우 Fig. 1에서 보는 것처럼 PP와 HDPE는 비상용성이며 상은 크게 분리되어 있다. PP75PE25 조성의 블렌드의 경우 SEM

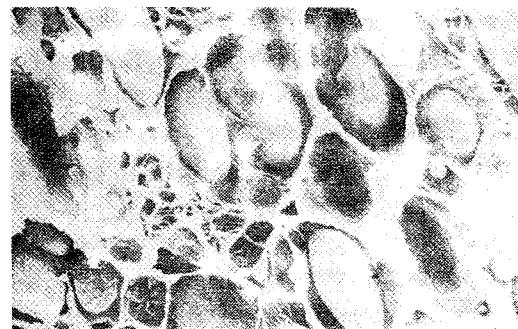
사진은 작은 HEPE 입자가 $1\sim3\mu\text{m}$ 크기로 PP 연속상에 분산되어 있지만 PP25PE75 조성의 블렌드의 경우 $6\sim10\mu\text{m}$ 크기의 커다란 PP 입자가 HDPE 연속상에 분산되어 있는 것을 보여준다. 조사된 조성 범위에서는 PP가 많은 블렌드보다 HDPE가 많은 경우 이성분간 분리가 더 명백한 것으로 나타났다.



(a) PP75PE25



(b) PP50PE50

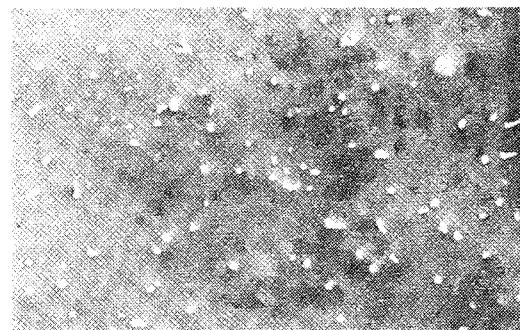


(c) PP25PE75

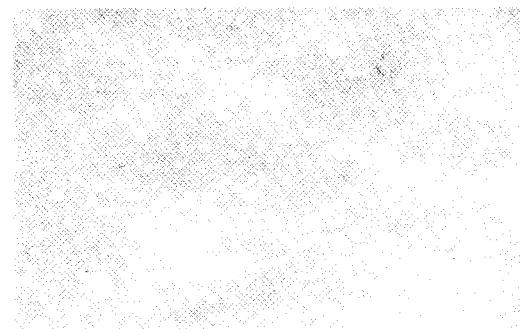
Fig. 1. SEM micrographs of PP/HDPE binary blends.



(a) PE75EPDM25



(b) PE50EPDM50



(c) PE25EPDM75

$10\mu\text{m}$

Fig. 2. SEM micrographs of EPDM/HDPE binary blends.

PP50PE50 블렌드에 대한 micrograph를 자세히 살펴보면 HDPE와 PP상이 서로 연결된 것을 알 수 있다. 블렌드의 인장 성질과 형태학의 관계를 연구한 Lovinger와 Williams⁷⁾는 블렌드의 아주 낮은 파괴연신율은 PP 매트릭스내 HDPE domain의 상호 연결망상구조로 구성된 이상 구조에 기인한다고 결론내렸다. EPDM/HDPE 이성분 블렌드의 경우 PE75EPDM25는 적정 0.4~0.6 μm의 EPDM 입자가 HDPE 내에 분산되어 있고 PE25EPDM75는 유사한 크기의 HDPE 입자가 EPDM 매트릭스내에 분산되어 있는 것을 보여준다 (Fig. 2). PE75EPDM25 블렌드의 고배율 SEM 사진은 블렌드의 EPDM부피 분율이 초기에 첨가된 EPDM의 분율보다 약간 큰것을 보여준다. 이 결과는 EPDM과 HDPE의 준 상용성에 기인한 것이다. Fig. 3을 주의 깊게 보면 EPDM과 HDPE간 좋은 접착을 보여주는 거친 파단단면을 드러낸다. EPDM과 PP 또는 HDPE간의 상용성 또는 세그멘트 용해도의 차이는 ethylene 조성, 문자량, termonomer 형태간 조성, ethylene 또는 propylene 세그멘트의 입체 블록 길이 등⁸⁻¹⁴⁾과 같은 문자파라미터에 의존한다. 본 시스템에서는 EPDM 사슬내 ethylene 단위가 약간 높기 때문에 EPDM과 HDPE간의 세그멘트 유동성이 EPDM과 PP의 것보다 높은 것으로 보인다.

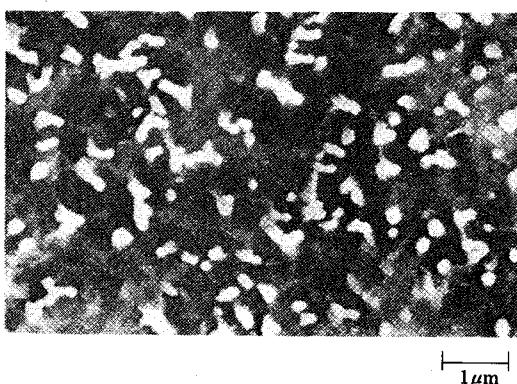


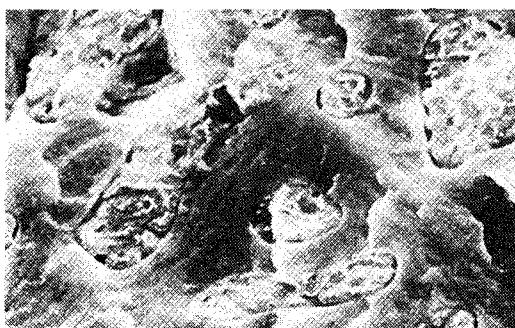
Fig. 3. SEM micrographs of PE75EPDM25 blend, higher magnification (x15,000).

2. EPDM이 25% 함유된 EPDM/PP/HDPE 삼성분 블렌드

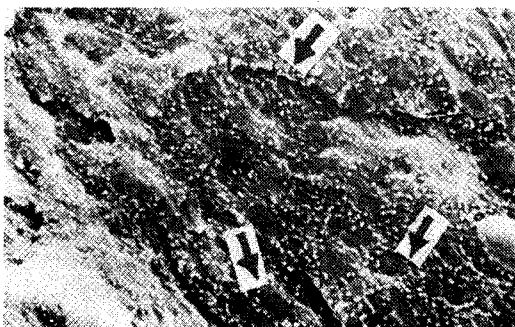
EPDM이 25% 함유된 EPDM/PP/HDPE 선형 블렌드(RL25로 나타낸 블렌드)의 파괴단면의 SEM 사진이 Fig. 4이다. HDPE/PP 이성분 블렌드에 25wt.%의 EPDM의 첨가는 전체 형태학을 아주 크



(a) RL25P75



(b) RL25S75

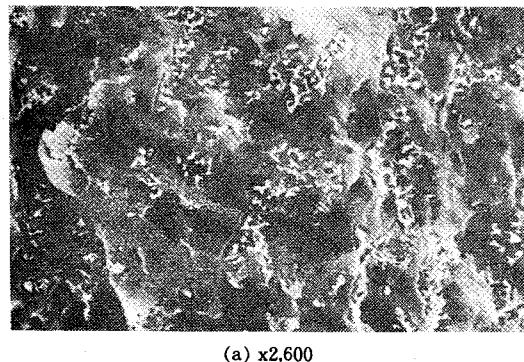


(c) RL25E75

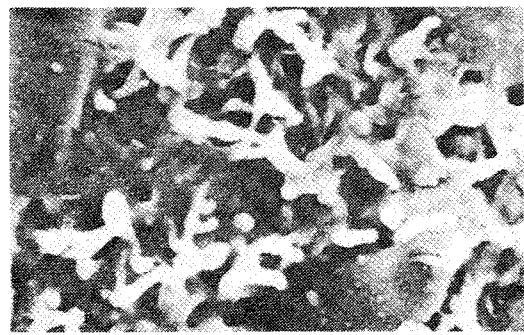
Fig. 4. SEM micrographs of EPDM/PP/HDPE linear ternary blends of 25 wt% EPDM.

게 변화시킨다^{15,16)}. RL25P75의 블렌드는 PP 매트릭스내에 EPDM과 HDPE이 결합되어 복합체 입자로 형성 분산되어있다(Fig. 4a). Stehling¹⁷⁾ 등은 계면 에너지를 고려할 때^{18,19)} HDPE 도멘과 PP 매트릭스간의 EPDM 계면층이 형성 가능한 형태학이라

고 보고하였다. RL25E75 블렌드(Fig. 4c)는 RL25P75와 RL25S75 블렌드와 비교하면 아주 다른 형태학을 보인다. Fig. 4(c)에 화살표로 지적한 것처럼 2~4μm의 PP domain과 0.4~0.6μm의 EPDM 도메인이 HDPE 매트릭스내에 각각 분포되어



(a) x2,600

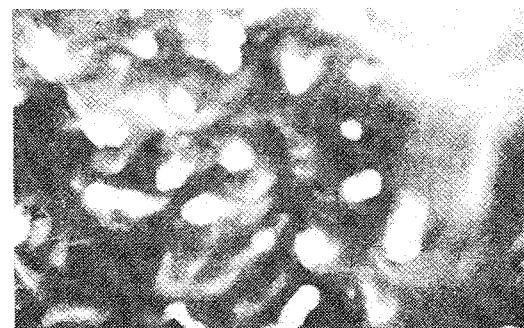


(b) x15,000

Fig. 5. SEM micrographs of the dynamically vulcanized RB25P75 TPV with DCP concentration of 0.67 phr.



(a) 0.33phr(x2600)



(b) 0.33phr(x15,000)



(c) 1.00phr(x2,600)

10μm



(d) 1.00phr(x15,000)

1μm

Fig. 6. SEM micrographs of the dynamically vulcanized RB25P75 TPV the effect of DCP concentration.

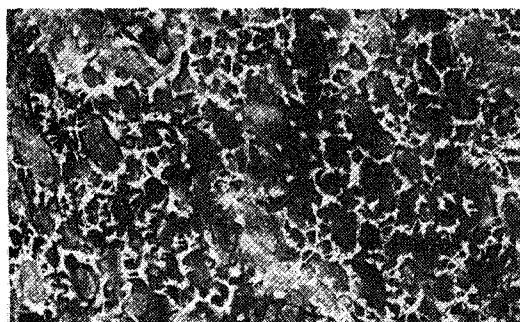
있다. Fig. 1(c)와 4(c)을 비교하면 PP25PE75 이성분 블렌드의 경우 PP domain의 크기는 6~10 μm 이고 RL25E75인 경우 2~4 μm 로 EPDM상의 상용화 효과를 나타낸다.

PP가 많은 TPV블렌드(RB25P75)의 경우 역시 PP 매트릭스내에 EPDM과 HDPE가 복합 입자로 분산되어 있는 것을 볼 수 있다(Fig. 5). 복합입자의 직경은 3~7 μm 이다. EPDM으로 둘러싸인 HDPE입자 의 모양은 비규칙적으로 변형되어있고 둘러싼 EPDM 층 역시 비규칙적 모양인 것은 아주 특이할 만하다. 확대된 복합입자의 현미경사진은 복합입자내에서 HDPE와 EPDM상이 서로 혼합되어 있는 것을 보여 준다. HDPE가 풍부한 TPV블렌드(RB25E75)는 PP와 EPDM 도메인이 RL25E75의 선형블렌드와 유사하게 HDPE 매트릭스내에서 서로 떨어져 분포되어 있다. RB25P75와 RB25E75 조성에서 DCP 농도의

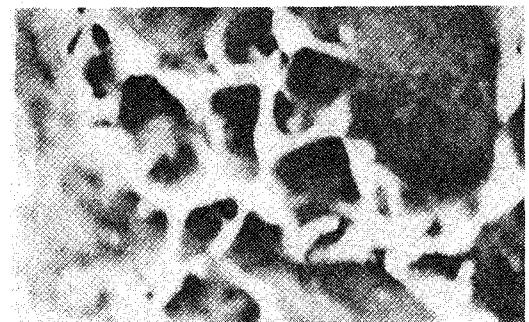
효과는 Fig. 6과 7에서 보여진다. RB25P75의 경우 DCP 농도가 1.0phr이면 HDPE을 둘러싼 EPDM의 직경은 3~5 μm 이고 PP 매트릭스에 분산되어 있고 반면에 0.33phr의 DCP 농도에서는 약 10 μm 직경의 큰 EPDM 도메인이 형성된다. 이것은 고무입자의 크기는 높은 DCP 농도에서는 가교로 인해 감소된다는 사실에 기인한다. Dao^{20,21)}는 고무입자의 성장은 가교밀도가 높을수록 억제되고 안정화된다고 보고하였다.

3. EPDM/PP/HDPE 삼성분 블렌드(EPDM 50wt.%)

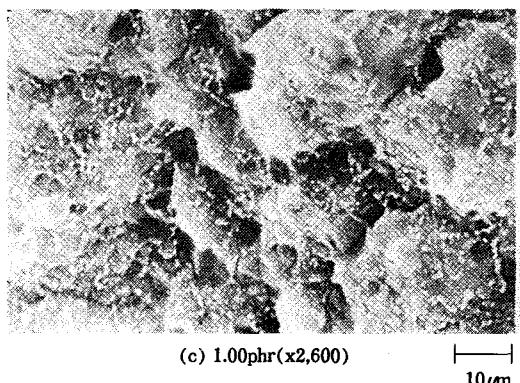
EPDMDL 50wt.%(RL50으로 표시된 시료)인 삼성분 선형 블렌드의 형태학이 Fig. 7에 나타나 있다. 이 샘플에서 EPDM 매트릭스내에 HDPE와 PP가 불규칙하게 분산되어 있는 것을 알 수 있다. RL50 블렌드의 형태학은 RL25 블렌드와는 약간 다르며,



(a) 0.33phr(x2600)



(b) 0.33phr(x15,000)



(c) 1.00phr(x2,600)

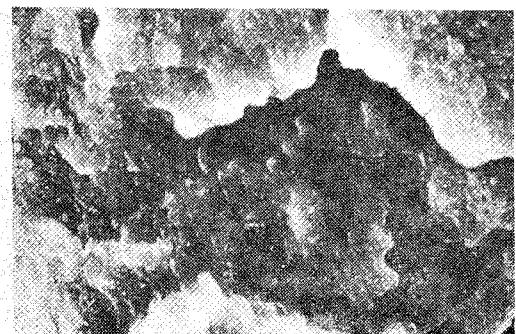
10 μm



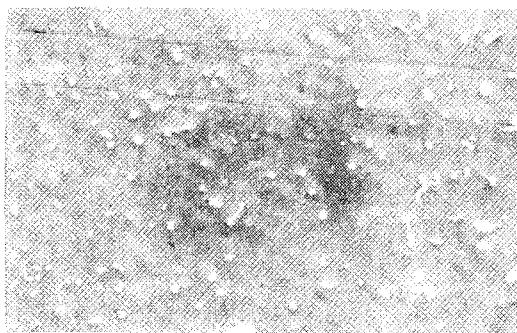
(d) 1.00phr(x15,000)

1 μm

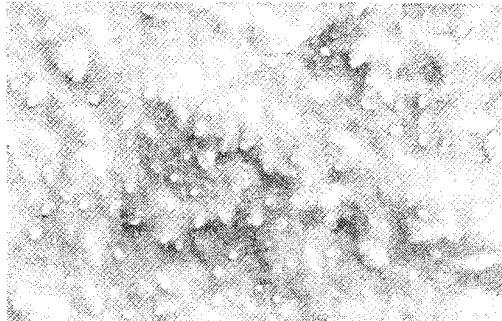
Fig. 7. SEM micrographs of the dynamically vulcanized RB25P75 TPV teh effect of DCP concentration.



(a) RL50P75



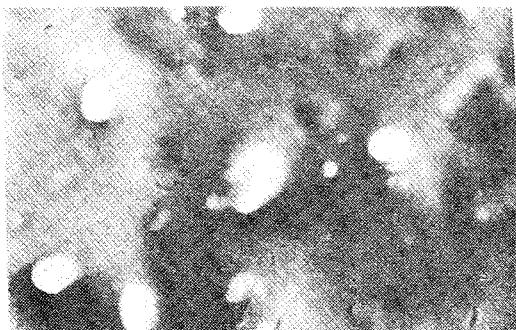
(b) RL50S50



(c) RL50E50

10 μ m

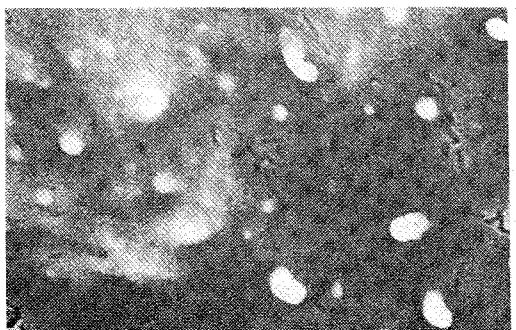
명확한 상분리를 나타낸다. RB50 시료의 형태학에서 DCP가 미치는 영향은 RB25와는 다르다. 안정효과는 명확하지만 EPDM(RB50)을 매트릭스로 하면 매트릭스상의 가교 때문에 EPDM과 PP 그리고 HDPE 도메인의 상분리 효과가 명확히 나타난다. 한편 DuPont이 개발한 ethylene계 ionomer는 PP나 HDPE 등에 적용하면 강인성(toughness)이 증가하는 것을 보고 되어 있다^{22,23)}. 본 연구에서는 위에서 고찰한



(a) RB50P50, DCP 0.33phr



(b) RR50P50, DCP 1.00phr



(c) RB50E50, DCP 0.33phr

Fig. 8. SEM micrographs of EPDM/PP/HDPE linear ternary blends of 50 wt% EPDM.

상분리구조가 RL50에서보다 명확하다. Fig. 4과 8를 비교해 보면 PP와 HDPE 영역의 분산된 크기가 RL50에서보다 크다는 것을 알 수 있다.

Fig. 9는 RB50의 형태학에서 DCP가 미치는 영향을 나타낸다. 여기서 높은 농도의 DCP는 RB50P50과 RB50E50 두 성분사이의 비상용성 때문에 보다

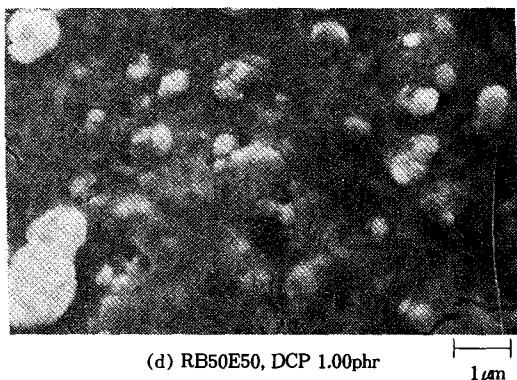


Fig. 9. SEM micrographs of the dynamically vulcanized RB50P50 and RB50E50 TPV ; the effect of DCP concentration.



Fig. 10. SEM micrographs of the dynamically vulcanized EPDM and PP/ionomer ternary blends(DCP-0.33phr).

PP/HDPE/EPDM계에 대해 HDPE 대신 ionomer를 적용할 때의 형태학 변화도 아울러 조사했다. Fig. 10은 DCP 0.33phr로 가교시킨 PP/EPDM/ionomer로 된 TPV의 형태학이고, Fig. 11은 DCP 1.0phr로 가교시킨 PP/EPDM/ionomer계의 TPV이다. 여기서 PP/EPDM조성은 50/50이며 ionomer의 함량은 5% 및 20%이다. 이 두 SEM사진을 자세히 관찰하면 DCP함량이 높을수록, ionomer 함량이 높을수록 제조된 TPV의 형태가 강인성이 큰 재료의 대표적인 연성파괴(ductile fracture) topology를 보여주는 것을 알 수 있다²⁴⁾. 즉 PP/EPDM 블렌드에 대해 ionomer를 가하고 동적가황을 실시할 경우 아주

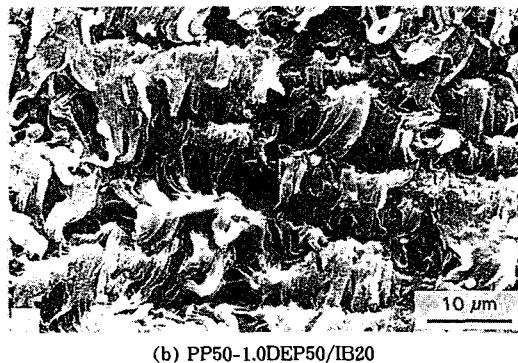
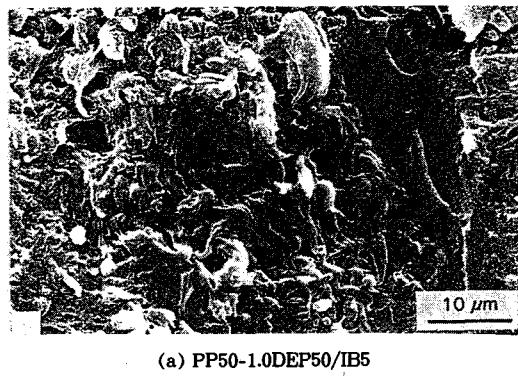


Fig. 11. SEM micrographs of the dynamically vulcanized EPDM and PP/ionomer TPV.

강인성이 큰 재료를 얻는게 가능하다는 것을 형태학적으로 알 수 있다.

IV. 결 론

본 연구는 동적가황된 EPDM, PP, HDPE의 삼성분으로 된 열가소성 가황체에서 블렌드의 조성, DCP 함량이 블렌드의 형태학에 미치는 영향에 관한 것이다. 조성이 25wt.%인 EPDM에서 가교된 EPDM은 영역의 크기를 안정화시키고 감소시킬 수 있다는 것을 SEM에 의한 형태학적 분석으로 나타냈다. 그 효과는 DCP의 농도가 보다 높을 때 분명해진다. 50wt.% 이상의 EPDM 조성으로 이루어진 블렌드에서 EPDM이 매트릭스를 형성할 때 매트릭스내 가교에 의해 EPDM 매트릭스와 PP/HDPE 도메인의 상분리는 보

다 명확한 것으로 나타났다. Ionomer를 EPDM/PP 블렌드에 부가하면 TPV는 전형적으로 연성파괴 topology를 보여주며, 경향은 DCP와 ionomer양이 증가할수록 명확하게 관찰되었다.

참 고 문 헌

1. 하창식, 류진호, 강동일, 조원제, 고무학회지, 25 (3), 203 (1990).
2. W. K. Fischer, U. S. Pats., 3,758,693 (1973) and 3,835,201 (1974).
3. W. K. Fischer, U. S. Pats., 3,862,106 (1975)
4. E. N. Kresge, in *Polymer Blends*, D. R. Paul and S. Newman, Eds., Academic, New York, 1978, Vol. II, Chap.20.
5. L. H. Sperling, *Interpenetratin Polyemr Networks and Related Materials*, Plenum, New York, 1981.
6. A. Y. Coran and R/ Patel, *Rubber Chem. Technol.*, 56, 210 (1983).
7. A. J. Lovinger and M. L. Williams, *J. Appl. Polym. Sci.*, 25, 1703 (1980).
8. L. D. D'orazio, R. G. reco, et al., *Polym. Eng. Sci.*, 22(9), 536 (1982).
9. L. D. D'orazio R. Greco, E. Martsucelli, and R. Ragosta, *Polym. Eng. Sci.*, 23(9), 489 (1983).
10. D. W. Bartlett, J. W. Barlow, and D. R. Paul, *J Appl. Polym. Sci.*, 27, 2351 (1982).
11. W. E. Chiu and S. J. Fang, *J. Appl. Polym. Sci.*, 30, 1473 (1985).
12. M. M. Dumoulin, C. Farha, and C. A. Utracki, *Polym. Eng. Sci.*, 24, 1319 (1984).
13. N. K. Kalfoglou, *J. Macromol. Sci. Phys.*, B22 (3), 343, 363 (1983).
14. J. Karger-Kocsis, A. Kallo, and N. Kuleznev, *Polymer*, 25, 279 (1984).
15. R. C. Thamm, *Rubber Chem. Technol.*, 50, 24 (1977).
16. R. W. Salovey, J. Ho, A. Naderi, and A. J. Chompff, *Polym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym.*, 20, 516 (1979).
17. F. C. Stehling, T. Huff, C. S. Speed, and G. W. Wissler, *J. Appl. Polym. Sci.*, 26, 2693, 1981.
18. E. Helfand and Y. Tagami, *J. Polym. Sci.*, B, 9, 741 (1971).
19. S. K. rause, *J. Macromol. Sci., Macromol. Chem.*, C7(2), 251 (1972).
20. K. C. Dao, *J. Appl. Polym. Sci.*, 27, 4799 (1982).
21. K. C. Dao, TIS Report 81-PLA-002, General Electric Co., 1981.
22. C. S. HA, Y. Kim and W. J. CHO, *J. Appl. Polym. Sci.*, 51, 1381 (1994).
23. C. S. HA, Y. S. HUR, W. J. CHO and S. C. Kim, *J. Polym. Adv. Technol.* 2, 31 (1991).
24. G. H. Pittinato, V. Kerlins, A. Phillips and M. A. Russo, "SEM/TEM Fractography Handbook"(McDonnel Douglas Astroautics Co., New York, 1975).