

## EPDM 이오노머/Polyamide-6 블렌드계 열가소성 탄성체의 열적 성질

진성훈 · 송광석 · 이대수<sup>†</sup>

전북대학교 공과대학 화학공학부  
561-756 전북 전주시 덕진구 덕진동 1가 664-14  
(2011년 5월 11일 접수, 2011년 8월 1일 채택)

## Thermal Properties of the Thermoplastic Elastomers Based on EPDM Ionomer/Polyamide-6 Blends

Sung-Hoon Jin, Gwang Seok Song and Dai-Soo Lee<sup>†</sup>

Division of Chemical Engineering, Chonbuk National University, 664-14, 1ga, Duckjin-dong, Jeonju 561-756, Korea  
(Received 11 May 2011; accepted 1 August 2011)

### 요 약

탄성체로서 EPDM 이오노머와 결정성 보강 고분자로서 폴리아미드-6를 이용하는 새로운 형태의 열가소성 탄성체를 제조하여 이들의 열적 성질을 고찰하였다. 특히 산화아연을 이용하여 말레인화 EPDM으로부터 EPDM 이오노머를 제조할 때 중화도의 영향과 블렌드 중 폴리아미드-6 함량의 영향을 살펴보고자 하였다. 중화와 블렌드 공정은 이축압출기를 이용하였다. 말레인화 EPDM의 중화는 냉각 결정화 온도를 상승시켰다. 폴리아미드-6의 높은 결정성은 보강제 효과를 보였다. 블렌드에서 말레인화 EPDM과 폴리아미드-6 사이의 이미드 형성으로 폴리아미드-6의 분산이 양호하게 나타났다. EPDM 이오노머와 폴리아미드-6로 제조한 열가소성 탄성체는 균형적인 기계적 물성과 향상된 내열성을 나타내었다.

**Abstract** – A new type of thermoplastic elastomer (TPE) based on EPDM ionomer as an elastomer and polyamide-6 as a reinforcing crystalline polymer was prepared and the thermal properties of TPEs were investigated. Especially effects of neutralization of maleated EPDM (MA-EPDM) to prepare EPDM ionomer with zinc oxide and the content of polyamide-6 on the thermal properties of the blends were investigated. Both the neutralization and blending were carried out employing a twin screw extruder. It was found that the neutralization of MA-EPDM results in the increase of cooling crystallization temperatures. Polyamide-6 plays the role of reinforcing filler in the blends due to the high crystallinity. Fine dispersion of polyamide-6 in the blends was confirmed and attributed to the imide formation between the maleic anhydride of MA-EPDM and amine group of polyamide-6. TPEs based on EPDM ionomer/Polyamide-6 blends showed balanced mechanical properties with improvement in heat resistance.

**Key words:** Thermoplastic Elastomer, Ionomer, Polyamide-6, Morphology, Physical Property

### 1. 서 론

열가소성 탄성체(thermoplastic elastomer: TPE)란 가열하면 소성을 보이고 사용 조건에서는 탄성체적 성질을 가진 기존의 가황 고무를 대체할 수 있는 소재로 가공성이 우수하고 재활용이 용이한 장점을 가진다[1]. TPE 가운데 실제로 기존의 열경화형 가황고무와 같은 특성을 나타낼수 있는 고무/플라스틱 블렌드계는 고무상이 충분히 가교된 열가소성 가황(thermoplastic vulcanizate: TPV) 방법으로 제조되며, 1974년 Fischer의 특허 이후 동적 가교 방법을 사용하여 TPV를 제조하는 방법이 다양하게 개발되었다[2-5]. 그러나 TPV에서 사용되는 가교 방법은 화학적 가교 공정과 재활용의 한계

에 문제점이 있어, 새로운 가교방법의 개발을 필요로 하고 있다. 이러한 화학적가교(chemical crosslinking)를 대체할 수 있는 방법의 일환으로는 강한 물리적 가교(physical crosslinking)를 도입하는 것으로 블록 공중합체와 이오노머를 도입하는 방안을 들 수 있다. 이중 이오노머는 분자 사슬에 이온기를 도입한 것으로 광범위하고 다양한 연구가 보고되었다[6-9]. 특히 탄성체에 이온 그룹을 도입한 것을 이오노머 열가소성 탄성체(ionomeric thermoplastic elastomer; i-TPE)라고 하며, 이온그룹의 물리적 가교결합을 이용하여 물리적 성질의 향상 효과를 보인다. 이러한 분자 내에 도입된 이온 그룹은 정전기적 인력에 의해 회합체를 형성하여 강인성의 증가를 가져오기 때문이다. 그러나 이온그룹의 회합을 이용한 i-TPE의 경우는 인장강도, 탄성회복력, 내열성 등이 기존의 가황고무들에 비하여 열세인 단점을 가진다. 이러한 단점을 보완하는 방법의 일환으로는 결정성 폴리머와의 블렌드하는 방법이 검토될 수 있다.

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

E-mail: dslee@jbnu.ac.kr

<sup>‡</sup>이 논문은 전북대학교 김기주 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

본 연구는 Ethylene-propylene-diene rubber(EPDM) 이오노머를 i-TPE로써 물성조절 방안을 두가지 측면에서 검토하였다. 첫째로는 분자사슬 내의 이온그룹의 함량을 maleated EPDM(MA-EPDM)의 중화도를 조절함으로써 물리적 가교도를 조절하는 방법을 이용하였고, 두번째로는 결정성 폴리머인 Polyamide-6와 블렌드하는 방안을 검토하였다. 폴리올레핀계 TPE는 극성이 아주 낮기 때문에 극성이 큰 고분자와 블렌드화하는 것이 용이하지 않으나 이 연구에서는 MA-EPDM의 경우 polyamide-6의 아민그룹과 무수말레인산이 반응하여 그래프트 공중합체(graft copolymer)를 형성함으로써 상용성(compatibility)이 개선되는 이전 연구를 참고하였다[10,11]. EPDM 이오노머/Polyamide-6 블렌드의 TPE로써의 특성을 고찰함에 있어 조성과 열적성질의 상관관계를 중점적으로 살펴 보았다.

## 2. 실험

본 연구에서 EPDM-ionomer/Polyamide-6의 블렌드 제조에 사용된 원료들의 특성을 Table 1에 나타내었다. 사용된 모든 약품들은 별도의 정제 과정 없이 사용하였다. 블렌드에 사용된 EPDM-ionomer는 maleated EPDM(MA-EPDM)의 무수말레인산을  $Zn^{2+}$  양이온으로 25, 50, 75, 100% 중화하여 사용하였다.

MA-EPDM은 사용하기 전에 90 °C의 열풍건조기에서 24시간 건조하였다. 건조된 MA-EPDM의 용융중화는 문헌에 보고한 방법과 같이[10], zinc oxide와 스테아린산을 첨가한 다음 corotating twin screw extruder(배럴직경: 32 mm, length/diameter: 40)를 이용하였다. 압출기 배럴의 온도는 160~220 °C이었다. MA-EPDM의 무수

말레인산 그룹을 당량비 기준 25, 50, 75, 100% 중화하였고 중화도에 따른 시료명은 Table 2에 나타내었다. 압출을 통해 얻어진 시료를 펠렛으로 만든 후 80 °C의 진공건조기에서 24시간 동안 건조하였다. 얻어진 EPDM 이오노머와 Polyamide-6의 용융 혼합은 압출중화와 동일한 조건으로 이루어 졌다. 압출을 통해 얻어진 시료를 펠렛으로 만든 후 진공건조기(80 °C)에서 24시간 건조 후 사출기를 이용하여 240 °C에서 물리적 성질 조사를 위한 시편을 제조하였다.

사출 시편의 열적 성질은 시차 주사 열량계(differential scanning calorimeter; DSC, TA DSC2910)를 이용하여 조사하였다. 사출시편에서 약 10 mg의 시료를 채취하여 알루미늄 팬에 넣은 후 질소기체 분위기 하에서 상온부터 250 °C까지 10 °C/min로 승온시켰다. 1차 승온이 끝난 후 액체질소를 사용하여 -100 °C까지 10 °C/min로 냉각시키면서 결정화 거동을 관찰하였고, 다시 250 °C까지 10 °C/min로 승온시키면서 열적 성질을 조사하였다. 동역학적 성질은 동역학적 시험기(dynamic mechanical analyzer; DMA, TA DMA-983)를 이용하여 온도변화에 따른 저장탄성률(storage modulus;  $E'$ )과 손실탄성률(loss modulus;  $E''$ )을 측정하여 점탄성을 조사하였다. DMA를 이용한 동역학적 성질의 조사는 주파수를 1 Hz로 고정시키고 -100 ~170 °C까지 5 °C/min로 승온하였고, 진폭은 0.4 mm에서 측정하였다. 이오노머화 및 블렌드의 그래프트 공중합체 형성의 확인을 위하여 hot press(260 °C)를 이용하여 얇은 필름을 제조한 후 적외선 분광 분석 장치(Fourier-Transform Infrared spectrometer; FT-IR, JASCO FT/IR-300E)를 이용하여 조사하였다.

## 3. 결과 및 고찰

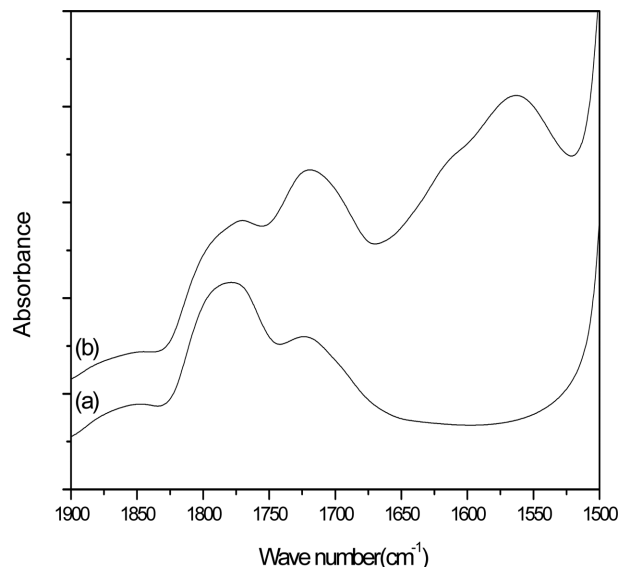
Fig. 1에는 MA-EPDM을 25% 중화하여 제조한 IZ25의 FTIR spectrum을 나타내었다. Fig. 1의 (a)에서 관찰되는 MA-EPDM의 특성피크 중 1,783, 1,867  $cm^{-1}$  피크는 각각 maleic anhydride의 carboxyl기가 보이는 symmetric 및 asymmetric stretching에 의한 것이고, 1,717  $cm^{-1}$  피크는 carboxylic acid에 기인한 것이다[10,11]. Fig. 1의 (b)에서 MA-EPDM의 무수말레인산기를 25% 중화시킨 IZ25의 경우 1,568  $cm^{-1}$ 의 새로운 피크가 형성되었다. 이는 중화를 통하여

**Table 1. Raw Materials Used in the Preparation of EPDM Ionomers and Blends**

Materials	Characteristics	Manufacturer
Maleated Ethylene-propylenediene rubber (MA-EPDM)	Royaltuf-498 (maleic anhydride content: 1 wt%)	Uniroyal Chemical
Polyamide-6 (PA-6)	Technyl 1021	Rhodia Polyamide
Zinc oxide (ZnO)	Reagent grade	Aldrich Chemical
Stearic acid (SA)	Reagent grade	Aldrich Chemical

**Table 2. Sample Codes of Ionomers and Blends**

Sample Code	Degree of Neutralization (%)	Composition (by wt%)	
		MA-EPDM	PA-6
MA-EPDM	0	100	
IZ25	25	100	
IZ50	50	100	
IZ75	75	100	
IZ100	100	100	
BIZ0-10	0	90	10
BIZ25-10	25	90	10
BIZ50-10	50	90	10
BIZ75-10	75	90	10
BIZ100-10	100	90	10
BIZ0-20	0	80	20
BIZ25-20	25	80	20
BIZ50-20	50	80	20
BIZ75-20	75	80	20
BIZ100-20	100	80	20



**Fig. 1. FT-IR spectrum of EPDM ionomer: (a)MA-EPDM; (b)IZ25.**

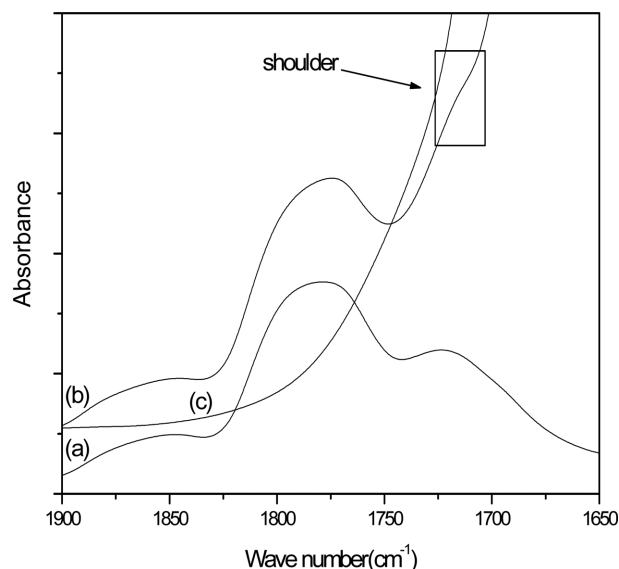
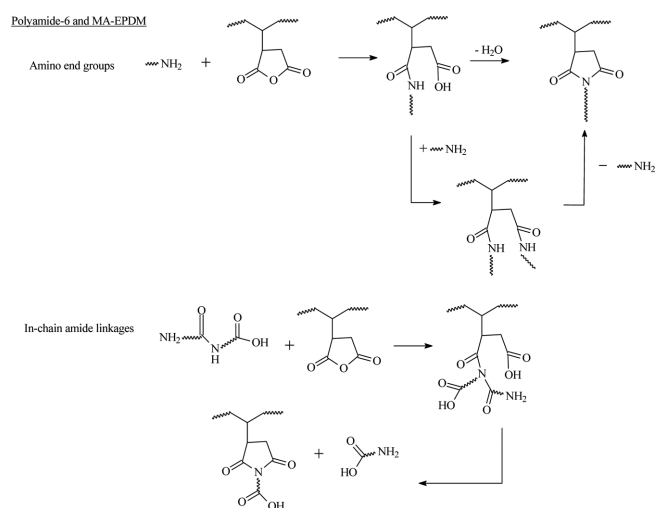


Fig. 2. FT-IR spectrum of the blend: (a)MA-EPDM; (b)BIZ0-10; (c)PA-6.



Scheme 1. Various reactions of MA-EPDM/polyamide-6 blends.

아연 양이온과 카르복실그룹의 complex로 형성된 carboxylate ion들에 의한 asymmetric stretching에 기인한 것이다[10,12,13]. 또한  $1717\text{ cm}^{-1}$ 에서 보이는 carboxylic acid 피크의 확연한 증가는 중화 반응으로 말레인 그룹이 열린 것에 기인하는 것이다. Fig. 2에는 MA-EPDM/Polyamide-6의 블렌드의 IR spectrum을 나타내었다. MA-EPDM의 말레인 그룹과 Polyamide-6의 말단에 존재하는 아민 그룹의 반응을 통한 imide 형성을 예상할 수 있으며, Roover 등이 보고한 바와 같이 IR spectrum을 통하여  $1,710\text{ cm}^{-1}$  피크에서 shoulder를 보이는 것을 확인할 수 있다[14]. MA-EPDM/Polyamide-6 블렌드의 용융 혼합 및 성형 과정에서 가능한 반응은 Scheme 1에 나타난 메커니즘이 가능하며 생성되는 imide의 양이 적어 shoulder가 약하게 나타났다.

Fig. 3에는 MA-EPDM을 중화하여 제조한 EPDM 이오노머를 DSC를 이용하여 승온 후 냉각과 재승온 과정을 통하여 얻은 thermogram을 나타내었다. Fig. 3의 (A)에서 MA-EPDM의 결정화에 기인하는 발열 피크가  $86^\circ\text{C}$ 에서 관찰되었으며, MA-EPDM를 중화시킨 이오노머의 결정화가 중화도에 관계없이 약  $3^\circ\text{C}$  높은 온도에서 관찰되었으며, Table 3에 정리하여 나타내었다. 본 연구에서 검토한 시스

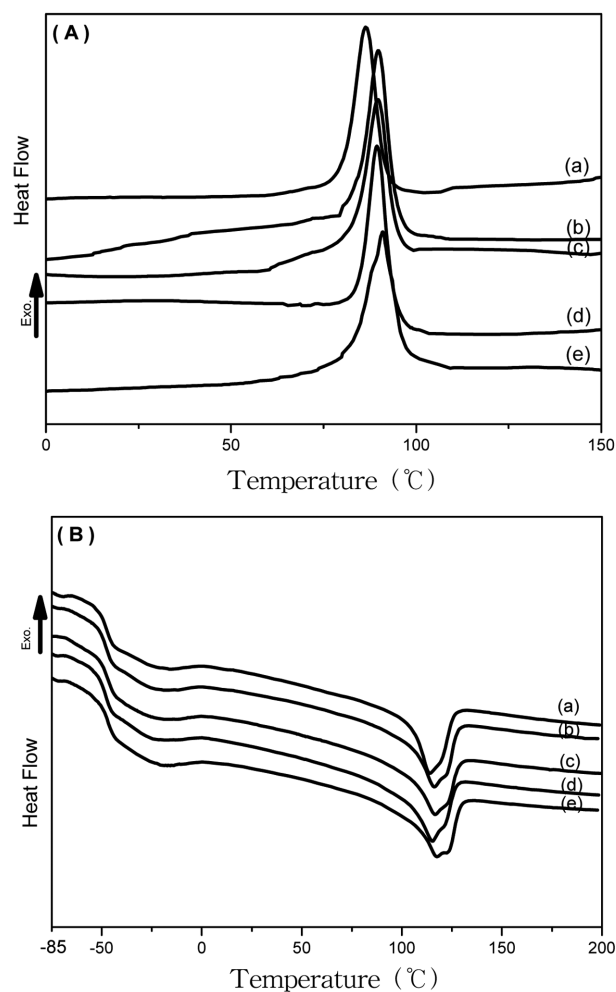


Fig. 3. DSC thermograms of EPDM ionomer of different degree of neutralization(%) based on MA-EPDM obtained by cooling (A) and heating(B): (a)MA-EPDM; (b)IZ25; (c)IZ50; (d)IZ75; (e)IZ100.

Table 3. Summary of  $T_g$ s,  $T_c$ s, and  $\Delta H_c$  of EPDM Ionomer/PA-6 Blends

Sample Code	$T_g(^{\circ}\text{C})$	Cooling crystallization	
		$T_c(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_c(\text{cal/g})$
MA-EPDM	-49.75	86.36	2.65
PA-6	42.11	165.81	15.1
IZ25	-50.55	89.86	3.08
IZ50	-50.57	89.67	2.39
IZ75	-50.68	89.41	2.28
IZ100	-49.34	90.85	2.53
BIZ0-10	-51.67	94.77	2.94
BIZ25-10	-51.55	97.73	3.93
BIZ50-10	-51.83	93.14	1.76
BIZ75-10	-51.32	94.63	2.97
BIZ100-10	-52.49	96.60	2.26
BIZ0-20	-51.40	96.27	3.27
BIZ25-20	-51.08	98.81	3.60
BIZ50-20	-51.07	97.40 181.81	1.29 0.22
BIZ75-20	-50.43	97.40	2.32
BIZ100-20	-52.73	96.83 182.35	2.02 0.81

템들은 중화에 의한 이오노머화를 통하여 MA-EPDM의 결정성이 향상된 것으로 판단되었다. Fig. 3의 (B)에 나타난 승온과정에서 얻

어진 데이터에서 MA-EPDM 및 이오노머의 유리전이 온도가  $-50^{\circ}\text{C}$ 로 관찰되고 중화도의 차이에 따른 영향은 나타나지 않았다. MA-EPDM으로부터 제조된 이오노머는 중화도의 증가에 따라 유리전이온도는 거의 변화하지 않는 특성은 Agarwal 등의 연구 결과와도 동일하다[25]. 이들은 1.4 mol%까지 zinc sulfonate를 함유한 zinc sulfonate-EPDM의 경우에도  $T_g$ 에는 변화가 없는 결과를 관찰하였으며 이는 이온그룹의 양이 적기 때문이라고 판단하였다. 본 연구에서 이오노머를 제조하기 위해 사용한 MA-EPDM의 무수말레인산 함량이 1 wt%로 아주 소량이기 때문에 동일한 결과를 얻었다고 판단된다. MA-EPDM결정의 용융에 기인하는 흡열 피크는 이오노머화를 위한 중화과정을 거친 블렌드는  $114^{\circ}\text{C}$ 에서  $116^{\circ}\text{C}$ 로 약  $2^{\circ}\text{C}$  정도 증가하는 경향이 관찰되었다. 중화도가 다른 MA-EPDM 이오노머의 (b)~(e)에 나타난 thermogram들은 결정 용융피크가 두 개로 나타났다. 이러한 특성은 이들의 결정 구조가 일부 다른 것들이 생성되고 이들의 결정 용융 온도가 약간 차이를 보이기 때문인 것으로 판단된다.

Fig. 4에는 PA-6를 무게비로 10 wt% 포함한 EPDM ionomer/PA-6 블렌드의 DSC thermogram을 나타내었다. Fig. 4의 (A)에 나타난 냉각과정에서 얻어진 DSC thermogram에서 PA-6 함량이 무게비로 10%인 경우에는 PA-6의 결정화에 기인하는 발열이 관찰되지 않았

다. 이러한 특성은 PA-6의 아민 그룹과 MA-EPDM의 무수말레인산 사이의 반응을 통한 graft copolymer 형성으로 인한 부분적인 상용성의 증가 때문에 PA-6의 결정화가 억제되었기 때문으로 볼 수 있다. PA-6와 MA-EPDM 사이의 graft copolymer 형성과 부분적인 상용성에 대해서는 polyamide의 강인화와 관련된 많은 이전 연구에서 잘 알려진 사실이다[9]. 또한 MA-EPDM의 결정화 온도가 중화도 차이에 따라서는 일정한 경향의 변화가 없으나 EPDM 자체에 비하여 고온에서 결정화가 일어나고 PA-6와의 블렌드 후에는 그보다 더 높은 온도에서 결정화가 일어나게 된다. 이는 이온 그룹이 결정화를 촉진시키는 기핵작용을 하기 때문이고 블렌드의 경우에는 이온 그룹뿐 아니라 PA-6도 기핵작용을 하는 것으로 판단된다. Fig. 4의 (B)에 나타난 승온 과정에서 10 wt% PA-6를 함유한 블렌드의 경우는 중화도에 무관하게 PA-6의 결정화에 기인하는 발열 특성이 보이지 않았다. 그리고 EPDM의  $T_g$ 는 조성에 관계 없이 거의 일정하였다. 한편 EPDM의 결정 용융 온도( $T_m$ )는  $2\sim 3^{\circ}\text{C}$  증가를 보였다. 그러나 블렌드 중 PA-6의 결정 용융에 기인하는 흡열 피크는 PA-6 자체에 비하여 낮은 온도에서 관찰되는 경향을 보였으며 중화도가 낮을수록 결정용융 피크 온도가 낮게 나타났다. 이러한 특성은 MA-EPDM의 무수말레인산 함량이 중화되지 않은 상태에서 PA-6와 Scheme 1에 나타난 바와 같은 imide copolymer를 형성하여 결정 구조가 불완전해지고 결정의 용융 온도가 낮게 관찰된 것으로 판단된다.

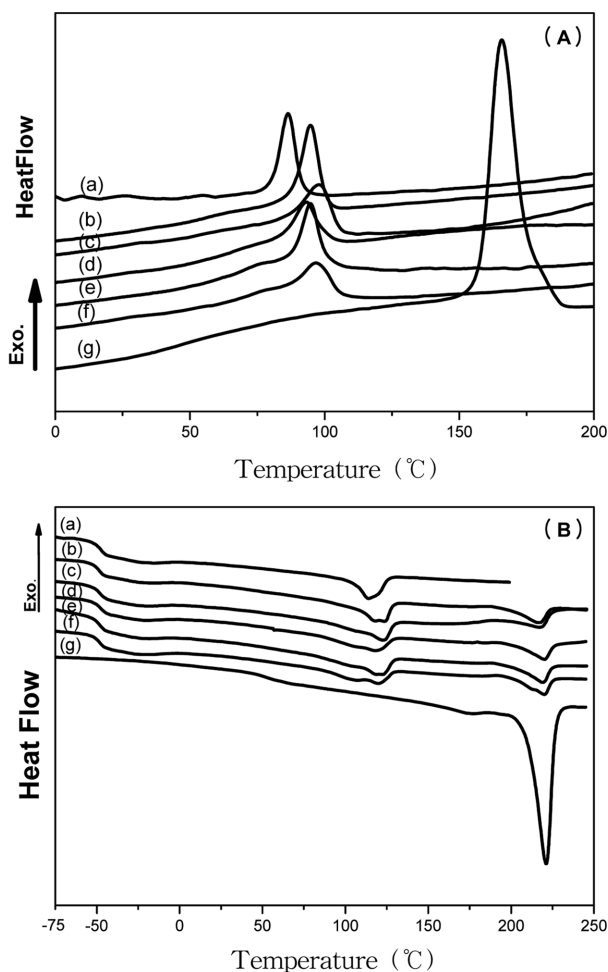


Fig. 4. DSC thermograms of EPDM ionomer/PA-6 blends by cooling (A) and heating(B): (a)MA-EPDM; (b)BIZ0-10; (c)BIZ25-10; (d)BIZ50-10; (e)BIZ75-10; (f)BIZ100-10; (g)PA-6.

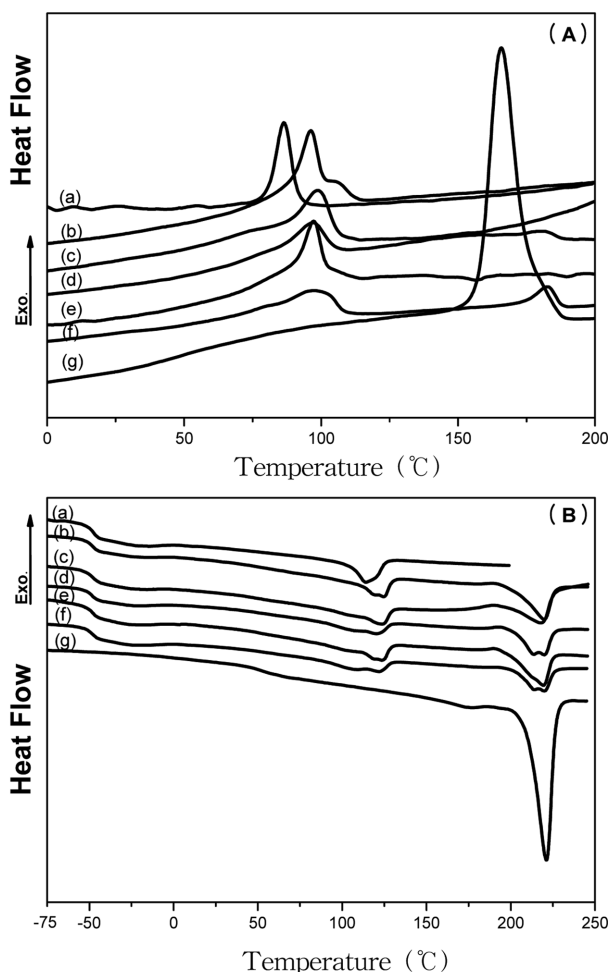


Fig. 5. DSC thermograms of EPDM ionomer/PA-6 blends by cooling (A) and heating(B): (a)MA-EPDM; (b)BIZ0-20; (c)BIZ25-20; (d)BIZ50-20; (e)BIZ75-20; (f)BIZ100-20; (g)PA-6.

Table 4. Summary of  $T_m$ s and  $\Delta H_m$  of EPDM Ionomer/PA-6 Blends

Sample Code	Melting of crystallites			
	$T_{m1}(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_{m1}(\text{cal/g})$	$T_{m2}(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_{m2}(\text{cal/g})$
MA-EPDM	114.00	2.36		
PA-6			221.16	12.65
IZ25	116.11	2.76		
IZ50	116.42	2.43		
IZ75	115.00	2.66		
IZ100	117.57	2.75		
BIZ0-10	123.53	2.31	216.76	1.52
BIZ25-10	123.12	2.51	217.50	1.73
BIZ50-10	118.45	1.97	220.04	1.54
BIZ75-10	122.18	2.31	218.76	1.78
BIZ100-10	119.98	1.95	220.01	1.45
BIZ0-20	124.62	1.90	219.90	3.16
BIZ25-20	123.21	2.09	218.62	3.48
BIZ50-20	120.26	1.52	219.90	2.84
BIZ75-20	123.55	1.93	219.04	3.63
BIZ100-20	121.58	1.48	219.91	2.40

Fig. 5에는 PA-6를 무게비로 20 wt% 포함한 EPDM ionomer/PA-6 블렌드의 DSC thermogram을 나타내었다. Fig. 5(A)에서 PA-6 함량이 무게비로 20%인 블렌드의 경우 발열피크가 고온부에서 일찍 나타나는 형태의 MA-EPDM의 결정화 특성을 보이기도 하는 것은 결정구조가 서로 다른 결정의 존재를 나타내는 것으로 판단된다. DSC로 측정된 EPDM 이오노머와 블렌드의 유리상-고무상 전이온도( $T_g$ ), 결정화 온도( $T_c$ )에 대한 단위 g당 발열량( $H_c$ )과 녹는 온도( $T_m$ )에서의 단위 g당 흡열량( $H_m$ )을 각각 Table 3과 4에 함께 요약하였다. PA-6가 20 wt%인 블렌드의 경우 MA-EPDM의 결정화 온도는 MA-EPDM 자체에 비하여 8 정도 냉각 결정화 온도가 상승하였으며, MA-EPDM 중화도에 따른 의미있는 차이를 보이지 않았다. 그러나 무수말레인산의 50%와 100% 중화된 EPDM 이오노머와의 블렌드의 경우 PA-6의 결정화 발열피크가 PA-6 단독의 경우에 비하여 20 정도 고온에서 약하게 관찰되는데, 이러한 특성은 PA-6가 중화도 50%와 100%인 MA-EPDM 이오노머와 블렌드의 상용성이 낮아 PA-6의 결정화가 크게 저해되지 않고 오히려 기핵제 역할을 하였기 때문인 것으로 보인다. 한편 이들은 승온을 통하여 얻어진 DSC thermogram에서 PA-6의 결정 용융피크가 219 부근에서 doublet으로 관찰되는 특징을 보였다. 여기서 중화도가 75%인 EPDM 이오노머 블렌드의 경우는 DSC thermogram에서 PA-6의 냉각 결정화 발열피크가 관찰되지 않고, 승온 결정용융 피크도 doublet을 보이지 않는 것은 PA-6와 EPDM 이오노머와의 상용성 차이에 기인하는 것으로 볼 수 있으나, 정확한 원인의 규명을 위하여는 DSC thermogram의 분해능, 이오노머 특성과 PA-6와의 상호작용 및 그 라프트머 형성과 블렌드의 미세구조에 대한 좀더 면밀한 검토가 필요한 것으로 판단되고 있다. Fig. 5(B)에서 PA-6 함량이 20 wt%인 블렌드에서도 MA-EPDM의 유리 전이온도는 무수말레인산의 중화도에 관계없이 거의 일정하게 나타났다. 앞서 고찰한 바와 같이 PA-6와의 블렌드에서 graftomer가 형성되지만 함량이 작기 때문에 유리 전이온도에는 영향을 미치지 않는 것으로 보인다. 그러나 블렌드 중 MA-EPDM의 결정 용융 온도는 PA-6 함량이 10 wt%인 경우에 비하여 높은 상승이 관찰되었다. 이러한 특성은 PA-6 함량이 증가함에 따라 MA-EPDM의 결정화를 촉진시키는 효과가 증대된 것에

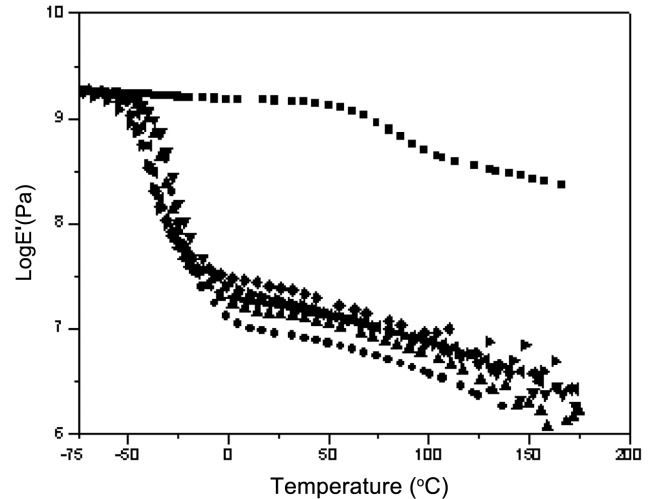


Fig. 6. Storage moduli of EPDM ionomer/PA-6 blends: (●)MA-EPDM; (▲)BIZ0-10; (▼)BIZ25-10; (◆)BIZ50-10; (◄)BIZ75-10; (►)BIZ100-10; (■)PA-6.

기인하는 것으로 판단된다. 한편 블렌드 중 PA-6의 결정 용융 피크도 PA-6 함량이 10 wt%인 경우보다 약간 증가하는 경향을 보였으며 중화도의 영향은 미미하였다.

EPDM 이오노머의 중화도에 따른 PA-6 함량이 10 wt%인 블렌드의 저장탄성율을 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6에서 -50 °C부터 관찰되는 승온에 따른 저장 탄성율을 저하는 연속상을 형성하는 MA-EPDM 이오노머의 유리전이온도에 기인하는 바, MA-EPDM의 중화도 증가에 따라 약간 감소하는 경향이 나타났다. Fig. 3과 4의 DSC thermogram에서는 MA-EPDM 유리전이온도가 조성의 변화에 따라 거의 변화가 없었으나 Fig. 6의 동역학적 특성에서는 차이를 보이는 점은 DSC에서 측정된 열용량에 비하여 DMA에서 측정된 저장 탄성율이 미세 구조 차이 반영에서 차이를 보이기 때문인 것으로 볼 수 있다. 즉 PA-6와의 블렌드에서 graft copolymer 형성이 결정화 거동에 영향을 미치고 결정 구조 및 결정화도에 변화를 가져온 것을 반영한 것이다. 그러나 이들이 정량적으로는 각각 어느 정도 변화를 가져왔는가에 대하여는 좀더 정밀한 분석을 필요로 하는 것으로 판단된다. 한편, 고무상 평탄 영역은 PA-6의 첨가로 고무상 평탄 영역이 고온 쪽으로 약간 증가하는 경향을 보였다. 그러나 이온 함량이 적지만 MA-EPDM 중화도가 50%인 경우 고무상 평탄영역의 저장탄성율이 가장 높게 나타났다. 고무상 평탄영역에서 탄성율은 물리적 가교 결합 효과를 나타내는 것으로 중화도가 높으면 이온 결합 효과가 크지만 PA-6의 결정성에 유래하는 물리적 가교 결합 효과는 오히려 감소할 것으로 추측된다. MA-EPDM의 중화도가 50%인 경우 저장 탄성율이 가장 높은 것은 상반된 영향을 미치는 요인들의 영향인 것으로 볼 수 있다. Fig. 7에는 EPDM-ionomer를 PA-6를 20 wt% 블렌드 하였을 때의 중화도에 따른 저장 탄성율을 나타내었다. Fig. 7에서 블렌드의 고무상 평탄영역은 PA-6 함량이 10 wt%인 경우와 유사하였다. 아울러 고무상 평탄영역 저장 탄성율은 중화도가 50%인 EPDM 이오노머인 경우에 가장 높은 고무상 평탄영역 탄성율을 나타내었다. 이는 PA-6 함량이 10 wt%인 경우와 동일한 현상으로 이온그룹의 물리적 가교뿐만 아니라 PA-6의 결정성에 의존한 결과로 판단된다. 앞서 Fig. 5에서 중화도가 50%인 BIZ50-20의 경우 PA-6의 냉각 결정화 피크가 관찰된 것과 함께

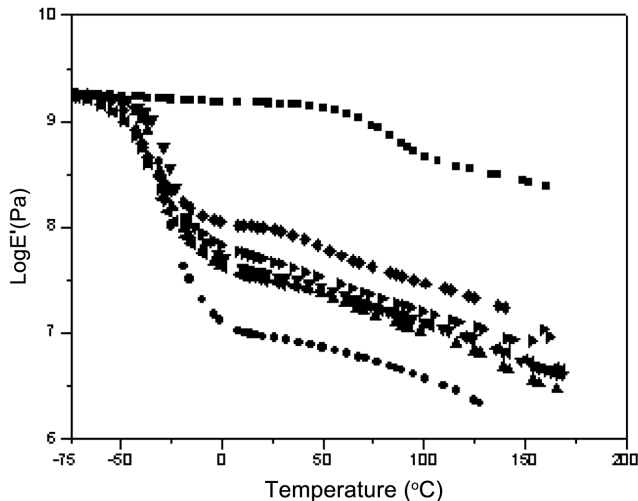


Fig. 7. Storage moduli of EPDM ionomer/PA-6 blends: (●)MA-EPDM; (▲)BIZ0-20; (▼)BIZ25-20; (◆)BIZ50-20; (◄)BIZ75-20; (►)BIZ100-20; (■)PA-6.

고찰하면 중화도가 50%인 경우 EPDM 이오노머와 PA-6와의 블렌드는 이온화합을 통한 가교결합 효과, 그래프트 반응, PA-6의 결정화를 통한 물리적 가교 결합 효과가 함께 기여한 결과 비교 검토한 블렌드들 가운데 가장 높은 고무상 평탄영역에서 저장 탄성율이 가장 높게 나타난 것으로 볼 수 있다.

#### 4. 결 론

MA-EPDM을 압출중화를 통하여 이온 양이온을 포함한 음이온계의 이오노머를 제조한 결과 중화도가 증가함에 따라서 이온기들의 기핵제 효과로 MA-EPDM의 냉각 결정화온도가 증가하고 결정성도 향상되었다. MA-EPDM 이오노머를 PA-6와 블렌드를 할 경우 graft copolymer를 형성하여 양호한 블렌드의 제조가 가능하였다. 그리고 블렌드 중 MA-EPDM의 결정화는 MA-EPDM에 비하여 촉진되고 MA-EPDM의 중화도를 높이면 결정 용융 온도의 증가 경향이 관찰되었다. 이러한 MA-EPDM를 중화시킨 이오노머와 PA-6의 블렌드는 고무상 평탄 영역이 EPDM에 비하여 고온 영역으로 확장되고 저장 탄성율은 MA-EPDM의 무수말레인산 중화도가 50%인 경우 최대값을 보였다. 이러한 특성은 이온 가교 결합 효과와 PA-6의 결정성이 물리적 가교 결합을 보이는 효과가 함께 작용한 결과로 해석하였다.

#### 감 사

본 연구는 한국연구재단의 지역혁신인력양성사업과 산업원천기술개발사업(과제번호 10037395)의 지원으로 이루어졌으며, 지원에 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. Kresge, E. N., "Polyolefin Thermoplastic Elastomer Blends," *Rubber Chem. Tech.*, **64**(3), 469-479(1991).
2. Fischer, W. K., "Dynamically Partially Cured Thermoplastic Blend of Monoolefin Copolymer Rubber and Polyolefin Plastic," U. S. Patent No. 3,806,558(1974).
3. Oderkerk, J. and Groeninckx, G., "Morphology Development by Reactive Compatibilisation and Dynamic Vulcanisation of nylon6/EPDM Blends with a High Rubber Fraction," *Polymer*, **43**(8), 2219-2228(2002).
4. Oderkerk, J. and Groeninckx, G., "Investigation of the Deformation and Recovery Behavior of nylon-6/rubber Thermoplastic Vulcanizates on the Molecular Level by Infrared-strain Recovery Measurements," *Macromolecules*, **35**(10), 3946-3954(2002).
5. Oderkerk, J., de Schaetzen, G., Goderis, B., Hellemans, L. and Groeninckx, G., "Micromechanical Deformation and Recovery Processes of nylon-6 Rubber Thermoplastic Vulcanizates as Studied by Atomic Force Microscopy and Transmission Electron Microscopy," *Macromolecules*, **35**(17), 6623-6629(2002).
6. Eisenberg, A. and Navratil, M., "Ion Clustering and Viscoelastic Relaxation in Styrene-based Ionomers. II. Effect of Ion Concentration," *Macromolecules*, **6**(4), 604-612(1973).
7. Venkateshware, L. N., Tant, M. R., Wilkes, G. L., Charlier, P. and Jerome, R., "Structure Property Comparison of Sulfonated and Carboxylated Telechelic Ionomers Based on Polyisoprene," *Macromolecules*, **25**(15), 3996-4001(1992).
8. Kim, J. S., Jackman, R. J. and Eisenberg, A., "Filler and Percolation Behavior of Ionic Aggregates in Styrene Sodium Methacrylate Ionomers," *Macromolecules*, **27**(10), 2789-2803(1994).
9. Matsuura, H. and Eisenberg, A., "Glass Transitions of Ethyl Acrylate-based Ionomers," *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, **14**(7), 1201-1209(1976).
10. De, S. K. and Kortos, E. G., "Ionic Thermoplastic Elastomer Based on Maleated Epdm Rubber. I. Effect of Zinc Stearate," *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**(1), 177-186(1996).
11. Moad, G., "The Synthesis of Polyolefin Graft Copolymers by Reactive Extrusion," *Prog. Polym. Sci.*, **24**(1), 81-142(1999).
12. Antony, P. and De, S. K., "The Effect of Zinc Stearate on Melt-processable Ionomeric Blends Based on Zinc Salts of Maleated High-density Polyethylene and Maleated EPDM Rubber," *Polymer*, **40**(1), 1487-1493(1999).
13. Antony, P. and De, S. K., "Ionomeric Polyblends of Zinc Salts of Maleated EPDM Rubber and Poly(ethylene-co-acrylic acid). II. Effect of Blend Ratio," *J. Appl. Polym. Sci.*, **71**(8), 1247-1256(1999).
14. Epstein, B. N., "Tough Thermoplastic Nylon Compositions," U.S. Patent No., 4,174,358(1979).