

반응성 상용화제를 이용한 Poly(butylene terephthalate)/ Poly(phenylene oxide) 블렌드의 상용성 증진과 강인화

김동섭·박재형·김진환[†]·안정호·김형수*·이대수**

성균관대학교 고분자공학과, *동국대학교 화학공학과, **전북대학교 공업화학과
(1996년 4월 3일 접수)

Compatibility Enhancement and Toughening of Poly(butylene terephthalate)/Poly(phenylene oxide) Blends Using a Reactive Compatibilizer

Dongsup Kim, Jae-Hyung Park, Jinhwan Kim[†], Jungho Ahn, Hyungsu Kim*, and Dai-Soo Lee**

Dept. of Polymer Sci. & Eng., SungKyunKwan University, Suwon, Kyunggi 440-746, Korea

[†]Dept. of Chemical Eng., Dongguk University, Seoul 100-715, Korea

**Dept. of Chemical Tech., Chonbuk National University, Chonju 561-756, Korea

(Received April 3, 1996)

요약: 반응성 상용화제를 사용하여 비상용성인 poly(butylene terephthalate)/poly(phenylene oxide) (PBT/PPO) 블렌드의 상용성을 증진시키고 충격보강제를 함유한 사성분계 블렌드를 제조하여 강인화된 블렌드의 모폴로지 및 기계적 물성에 영향을 미치는 인자들에 관하여 연구하였다. 또한 혼련절차에 따른 모폴로지 및 기계적 물성의 변화를 관찰하였다. 상용화제로는 polystyrene (PS)이 주성분이어 PPO와 상용성을 가지면서도 PBT 말단의 -COOH와 반응이 가능한 관능기를 함유한 세 종류의 반응성 상용화제를 사용하였다. 반응성 관능기인 에폭시기를 함유하는 poly[(ethylene-co-glycidyl methacrylate)-g-polystyrene](Modiper), poly(styrene-co-glycidyl methacrylate) (SGMA) 및 옥사졸린이 포함되어 있는 반응성 PS(RPS)를 사용하였다. 이중 블렌드의 모폴로지와 기계적 물성을 측정된 결과 RPS가 가장 효과적인 반응성 상용화제로 작용하고 있다는 것을 알 수 있었다. 하지만, 상용화제만을 포함한 삼성분계 블렌드로는 충분한 충격강도를 가지지 못하였다. 이에 충격보강제인 poly(styrene-*b*-(ethylene-co-butylene)-*b*-styrene)(SEBS)를 첨가하면 충격강도와 신율이 급격히 증가하였다. 또한 구성성분의 혼련절차가 물성에 미치는 영향을 검토한 결과 1차로 PPO, SEBS와 RPS를 함께 혼련해 SEBS를 PPO상에서 미시상 상분리시켜 PPO상에 고정시키고 2차로 PBT와 혼련해 PPO상에 용해된 RPS가 PBT와 PPO의 계면에서 반응이 일어나게 유도한 경우가 분산이 고를 뿐만 아니라 분산상의 크기가 작아져 기계적 물성도 우수하게 나타났다.

ABSTRACT: The factors affecting the morphology and mechanical properties of quaternary blends of poly(butylene terephthalate)(PBT), poly(phenylene oxide)(PPO), a reactive compatibilizer, and poly(styrene-*b*-(ethylene-co-butylene)-*b*-styrene)(SEBS), as an impact modifier, were investigated in attempts to obtain toughened blends. Three different materials were employed as the reactive compatibilizers. Each contains a functional group which can react with -COOH end group of PBT and its main chain consists of polystyrene (PS) which is known to be miscible with PPO. They are poly[(ethylene-co-glycidyl methacrylate)-*g*-polystyrene](Modiper), reactive polystyrene (RPS), and poly(styrene-co-glycidyl methacrylate) (SGMA). Among them, RPS containing oxazoline groups was found to be the most effective compatibilizer in terms of morphology control and improvements of the mechanical properties. The impact strength of the ternary blends without an impact modifier was not in-

creased significantly. However, when SEBS is added, the impact strength and elongation were improved to a great extent. It was also found that the mixing protocol plays an important role in improvement of the mechanical properties.

Keywords: poly(butylene terephthalate), poly(phenylene oxide), reactive polystyrene, reactive compatibilization, impact modification, mixing protocol.

서 론

금속이나 세라믹보다 가공성이 좋고 경량인 플라스틱을 자동차 부품에 점차 많이 사용하고 있으나 PP, PVC, PU와 같은 범용수지가 대부분을 차지하고 있으며 엔지니어링 플라스틱은 그 사용량이 사용 고분자 전체 중량의 5-6%에 지나지 않고 있다. 특히, 자동차 외장재에 사용되는 소재는 외부의 충격에 견디는 내충격성과 고온에서 도장이 가능케하는 고내열성 등의 여러 가지 우수한 물성을 지니고 있어야 한다. 따라서, 이와 같은 목적에 범용수지는 적합치 않고 필연적으로 엔지니어링 플라스틱을 사용해야 한다. 하지만, 단일 고분자를 사용해서는 이와 같은 요구조건을 충족시킬 수 없어 둘 또는 그 이상의 고분자를 혼합하여 필요한 물성을 얻는 방법이 일반적으로 사용되고 있다. 위와 같은 목적으로 이미 개발되어 있는 블렌드로는 poly(butylene terephthalate)/polycarbonate (PBT/PC), polyamide/poly(phenylene oxide) (PA/PPO) 등이 있다. 그러나, PBT/PC 블렌드의 경우 우수한 충격강도를 가지고 있으나 고온(180 °C 이상)에서의 도장시 열적 안정성이 떨어지고, PA/PPO 블렌드의 경우 충격강도 및 도장시의 열적 안정성은 뛰어나지만 PA의 수분 흡수성으로 인하여 치수 안정성이 떨어지는 단점을 지니고 있다.¹

이에 폴리에스테르계 중 결정화가 빠른 PBT를 사용하여 우수한 내약품성과 가공성을 부여하고, 비결정성 고분자로 유리전이온도가 높은 PPO를 사용하여 내열성을 부여하고, 충격보강제를 사용하여 강인화를 시키면 이러한 단점을 보완할 가능성이 있다. 하지만, 이 경우 PBT와 PPO 사이에서 상용성이 없어 반드시 상용화를 시켜야만 한다. 비상용성 고분자의 상용화를 위해서는 일반적으로 블록이나 그래프트 공중합체를 첨가하여 상용성을 증진시키는 물리적인 상용화 방법과 고분자의 주쇄나 측쇄에 반응성기가

도입된 상용화제를 첨가하여 상용성이 없는 구성 고분자 계면에서 반응을 일으켜 상용성을 증진시키는 반응 상용화 방법이 사용된다. 이중 최근에는 반응 상용화 방법이 많이 쓰이고 있다.^{2,3}

Xanthos 등은⁴ 반응 상용화 방법을 사용할 때 반응이 가능한 작용기 짝들을 제시하였는데, 아민기와 무수말레인산, 카르복실산과 옥사졸린, 무수말레인산과 에폭시기, 그리고 이소시아네이트와 카르복실산 등의 짝들이 많이 사용된다고 보고하였다.

본 연구와 관련된 기존의 연구를 살펴보면 Baker 등은^{5,6} 옥사졸린을 포함하는 polystyrene (OPS)과 카르복실산을 포함하는 polyethylene (CPE)의 블렌드에서 반응에 의해 amido-ester 가교가 형성되는 것을 FTIR을 통하여 확인하였지만, 반응이 느리고 OPS내에 포함된 옥사졸린의 양이 작기 때문에 상용화 효과가 크지 않다고 보고하였다. Saleem 등은⁷ PS/PE 블렌드에 상용화제를 첨가하지 않는 경우, 미리 제조된 OPS-g-CPE를 첨가하여 물리적 상용화를 시킨 경우와 OPS와 CPE를 첨가하여 혼련과 동시에 반응을 시키는 in-situ 상용화의 세 가지를 비교하였는데 이중 in-situ 상용화방법이 상용화 효과가 가장 크며 반응기의 양이 증가할수록 상용성이 증가된다고 보고하였다. Stewart 등과⁸ Lee 등은⁹ 폴리에스테르 내의 -COOH와 GMA내의 에폭시기와의 반응에 관한 연구에서 이 두 반응기 사이의 반응은 매우 느리기 때문에 촉매를 사용하여 반응을 촉진시켜야 효과적인 반응 상용화를 시킬 수 있다고 보고하였다. Chang 등은¹⁰ PET와 PS의 블렌드에서 상용화제로 GMA를 사용하면 모폴로지 및 기계적 물성이 향상되나 상용화제의 상대적 양에는 크게 영향을 받지 않는다고 보고하였다. Scott 등은¹¹ 무수말레인산(MAH)과의 반응은 옥사졸린보다는 아미이드기를 반응시켰을 때가 상용화 효과가 크다고 보고하였다. 또한, 그들은 반응성기를 도입할 경우 모폴로지

조절은 혼련 초기에 대부분 이루어진다고 보고하였다.

본 연구는 자동차 외장재로 사용가능한 고충격, 고내열성 PBT/PPO 블렌드 개발에 관한 기초 연구를 위하여 PBT와 PPO로 이루어진 블렌드를 기본으로 하고 이에 충격보강제를 첨가하여 강인화된 PBT/PPO 블렌드의 제조와 그에 영향을 주는 인자들에 관하여 검토하였다. 이를 위하여 비상용성인 PBT와 PPO사이의 상용성을 높이는 여러 가지 반응성 상용화제를 사용하여 상용화 효과를 검토하였고, 가공순서와 충격보강제의 함량 및 분자량이 모폴로지 및 기계적 물성에 미치는 영향을 검토하였다.

실 험

재 료. 본 연구에 사용한 재료와 그 특성을 Table 1에 제시하였다. 충격보강제로는 poly(styrene-*b*-(ethylene-*co*-butylene)-*b*-styrene) 삼블록 공중합체(이하 SEBS)를 사용하였다. SEBS를 충격보강제로 사용한 이유는 PS블록이 PPO상 안에서 미시상 상분리를 일으킬 수 있다는 점을 이용한 것이다. 상용화제로는 PBT 말단의 -COOH와 반응할 수 있는 GMA를 주사슬에 포함하고 있고 주사슬에 PPO와 상용성이 있는 PS가 그래프트된 poly[(ethylene-*co*-glycidyl methacrylate)-*g*-polystyrene] (이하 Modiper), styrene과 옥사졸린이 공중합되어 있는 반응성 PS(이하 RPS), styrene과 GMA의 공중합

체인 poly(styrene-*co*-glycidyl methacrylate) (이하 SGMA)를 사용하였다. SGMA는 실험실에서 유화중합에 의해 제조하였다. 세 종류 모두 PS를 포함하고 있어 PPO와 상용성이 있을 것이라 예상된다.

블렌드의 제조. PBT, PPO, 충격보강제, 상용화제를 Table 2에 주어진 중량비로 취하여 Brabender mixer(Rheocord 2000)를 사용하여 mixer wall의 온도를 265 °C로 고정하고 80 rpm의 속도로 교반을 하면서 토크가 일정해질 때까지 혼련하여 블렌드 시료를 제조하였다. 실험에 사용된 재료들은 혼련 전에 80 °C의 진공오븐에서 48시간 건조하였다.

모폴로지 관찰. 혼련 제조된 시료를 프레스를 사용하여 265 °C에서 16 ton의 힘을 가해 두께 1 mm의 시편을 제조하고 notch를 낸 후 액체 질소에 10 분간 담군 다음 꺼내어 파단하였다. 파단면을 진공하에서 Au/Pd 코팅처리 후 Hitachi사의 주사전자 현미경(SEM) S-2150을 사용하여 파단면의 모폴로지를 관찰하였다. 또한 PBT는 용해시키지 않고 나머지 성분인 PPO, SEBS, 상용화제 세 가지를 선택적으로 용해시키는 클로로포름에 파단된 시편을 10 분간 담군 후 꺼내어 에칭된 파단면의 모폴로지를 관찰하였다.

기계적 물성 측정. 기계적 물성을 측정하기 위하여 혼련 제조된 시료를 프레스를 사용하여 265 °C에서 16 ton의 힘을 가해 두께 3 mm의 시편을 얻고 이를 절단해 65 mm × 14 mm × 3 mm 크기의 충격강도용

Table 1. Characteristics of Materials Employed in This Study

material code	chemical structure	M_w	M_n	source & grade	remarks
PBT	poly(butylene terephthalate)	61000	25000	SKI, 1100B	
PPO	poly(phenylene oxide)	22400		Asahi Kasei, P0402	
Modiper	poly[(ethylene- <i>co</i> -glycidyl methacrylate)- <i>g</i> -polystyrene]	N.A	N.A	NOF corp., A4101	7.5 wt.% GMA
RPS	reactive polystyrene	130000	70000	Japan Cat., RPS1005	[(42.5- <i>co</i> -7.5)- <i>g</i> -50.0] 5 wt.% oxazoline
SGMA	poly(styrene- <i>co</i> -glycidyl methacrylate)	N.A.	N.A.	Synthesized	10 wt.% GMA
SEBS1	poly[styrene- <i>b</i> -(ethylene- <i>co</i> -butylene)- <i>b</i> -styrene]	21k- <i>b</i> -112.5k- <i>b</i> -21k	N.A	Shell, Kraton G1651	PS 27 wt.%
SEBS2	poly[styrene- <i>b</i> -(ethylene- <i>co</i> -butylene)- <i>b</i> -styrene]	7k- <i>b</i> -37.5k- <i>b</i> -7k	N.A	Shell, Kraton G1651	PS 27 wt.%

Table 2. Compositions of Blends Employed in This Study

sample number	PBT	PPO	SEBS		compatibilizer		
			G1651	G1652	Modiper	RPS	SGMA
1	30	70	-	-	-	-	-
2	50	50	-	-	-	-	-
3	60	40	-	-	-	-	-
4	70	30	-	-	-	-	-
5	60	40	-	-	10	-	-
6	60	40	-	-	-	10	-
7	60	40	-	-	-	-	10
8	60	40	20	-	-	0	-
9	60	40	15	-	-	5	-
10	60	40	10	-	-	10	-
11	60	40	5	-	-	15	-
12	60	40	0	-	-	20	--
13	60	40	-	20	-	0	-
14	60	40	-	15	-	5	-
15	60	40	-	10	-	10	-
16	60	40	-	5	-	15	-
17	60	40	-	10	-	10	-
18	60	40	-	10	-	10	-
19	60	40	-	10	10	-	-

시편을 제작하였다. 제작된 시편에 notch를 낸 후 Izod 충격강도기를 이용하여 상온에서 충격강도를 측정하였다. 또한, 동일한 방법으로 100 mm × 10 mm × 1 mm 크기의 인장강도용 시편을 제작하여 Instron사의 만능시험기(UTM)를 이용하여 상온에서 500 kg의 하중을 가하면서 5 mm/min의 인장속도로 시험을 실시해 인장강도 및 신율을 측정하였다.

IR분석. 혼련 제조된 시료를 프레스를 사용하여 265 °C에서 16 ton의 힘을 가해 두께 30 μm내외의 얇은 필름을 제조한 후 Mattson사의 FTIR GL-5020을 사용하여 Modiper와 SGMA내에 존재하는 에폭시기와 PBT의 말단기인 -COOH 사이의 반응 및 RPS내의 옥사졸린과 -COOH 사이의 반응을 정성 및 정량적으로 측정하였다.

결과 및 고찰

PBT/PPO 블렌드. 상용성이 없는 블렌드에 있어서 모폴로지는 물성 및 여러 가지 성질을 좌우하는 중요한 인자로 작용한다. 특히 연속상내에 분산상이

존재하는 경우에는 분산상으로 존재하는 물질의 모양과 크기가 기계적 물성에 중요한 영향을 미친다. 비상용성인 블렌드에서 블렌드의 모폴로지는 조성과 점도비에 의해 결정된다고 알려져 있다.¹²⁻¹⁴

일반적으로 점도가 낮고 부피분율이 높을수록 연속상을 이룬다. 하지만, 이 두 가지는 독립적으로 작용하기 보다는 상호 경쟁적으로 작용한다. 강인화된 PBT/PPO 블렌드를 만들기 위해서는 연속상이 PBT로 분산상은 PPO로 이루어져야 한다. 따라서, 우선 PBT와 PPO의 조성에 따른 모폴로지가 어떠한지를 검토하였다. Fig. 1은 제조된 PBT/PPO 블렌드를 액체 질소하에서 파단하여 그 파단면을 그대로 관찰한 SEM사진과 파단면을 PPO에 선택적 용매인 클로로포름을 사용해 PPO를 에칭한 후 관찰한 SEM사진이다. 30/70 조성의 경우 클로로포름으로 에칭된 시편에서 분산된 상만이 관찰되고 있어 PPO가 연속상, PBT가 분산상을 이루고 있음을 알 수 있다. 50/50 조성의 경우 용융흐름지수(melt flow index)를 측정했을 때 점도가 낮은 것으로 나타난 PBT가 연속상을 이룰 것으로 예상했으나, 예상과 달리 그림에서 보는 것과 같이 상호연속적인(co-continuous) 모폴로지를 보이고 있다. 70/30의 경우에는 PBT가 연속상, PPO가 분산상을 이루는 것으로 사료된다. 그림에서 파단면을 PPO에 선택적 용매인 클로로포름에 에칭한 시편의 모폴로지는 5 μm 내외의 분산상인 PPO가 빠져나간 것을 볼 수 있었다. Fig. 1의 결과로부터 PBT/PPO 블렌드의 경우 PBT의 함량이 50 wt%가 되는 조성 부근에서 상전이가 일어난다는 결론을 내릴 수 있다.

Fig. 2는 PBT/PPO 블렌드의 조성에 따른 Izod 충격강도를 보여주고 있으며 PBT의 함량이 증가할수록 충격강도가 감소함을 볼 수 있다. 그림에서 볼 수 있듯이 블렌드의 충격강도가 각 구성 고분자의 조성을 고려해 부가법칙에 의해 계산되는 값보다 훨씬 낮은 값을 보이고 있다. 이는 PBT와 PPO사이에 상용성이 없다는 것을 분명하게 보여주고 있다.

PBT/PPO/상용화제 블렌드. 이상의 실험결과로부터 PBT/PPO 조성을 본 연구의 목적에 적합하다고 판단되는 60/40으로 고정하고 이에 10 phr의 상용화제를 첨가해 상용화제의 종류에 따른 상용화 효과를 검토하였다. 60/40/10 PBT/PPO/상용화제 블렌드

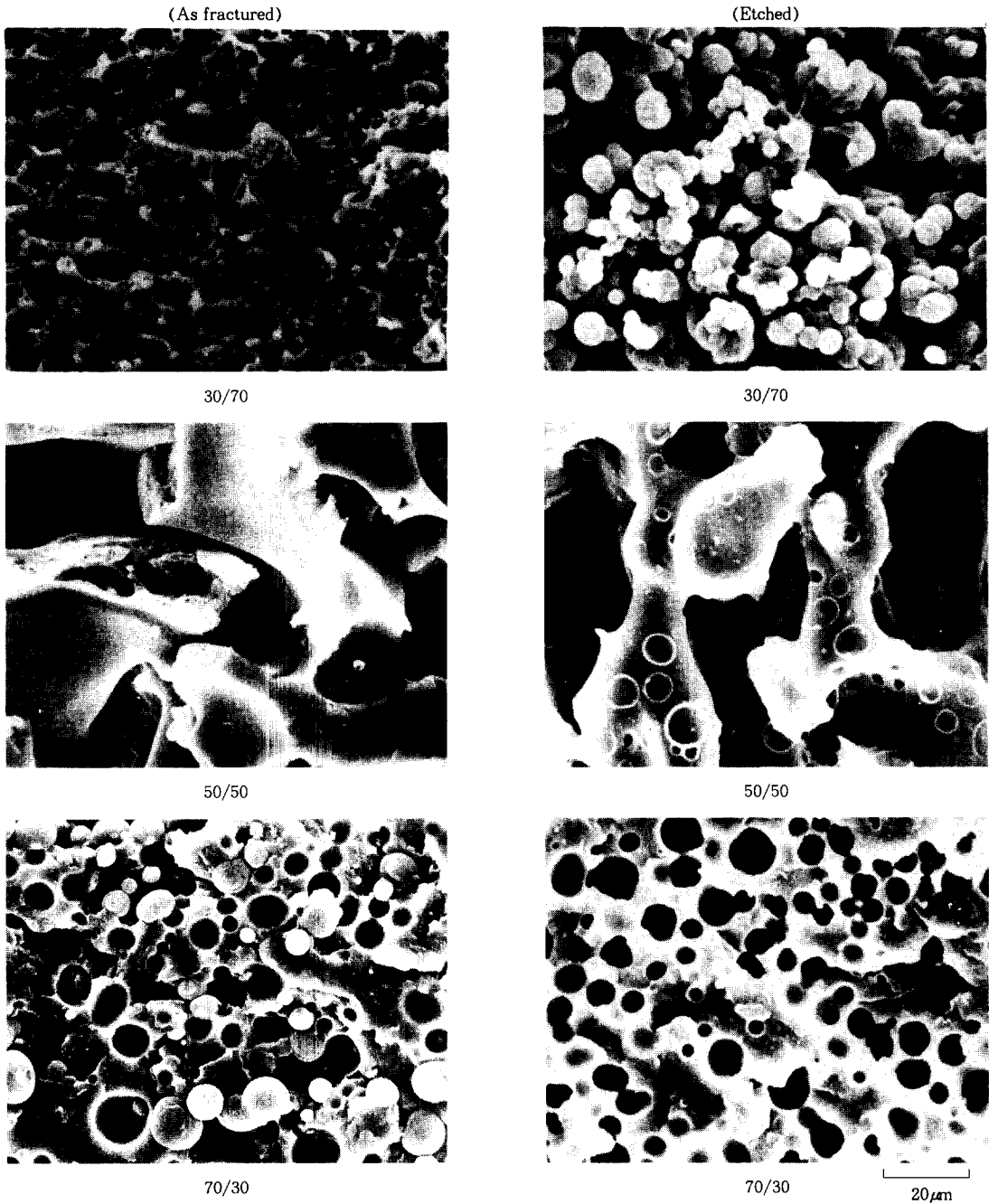


Figure 1. SEM micrographs of the fractured and etched surfaces for the PBT/PPO blends.

의 파단면을 클로로포름으로 에칭한 후 SEM으로 관찰한 결과를 Fig. 3에 제시하였다. Fig. 3에서 보듯

이 사용한 상용화제 세 가지 모두 분산상의 크기를 크게 줄여주고 있어 상용화제로서의 역할을 하고 있

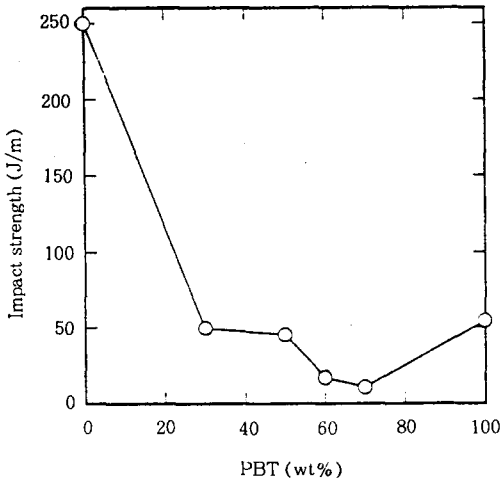


Figure 2. Izod impact strength as a function of PBT content in the PBT/PPO blends.

습을 알 수 있다. Modiper를 사용한 경우 분산상의 크기가 $5\ \mu\text{m}$ 내외로 관찰되고 분산도 고르게 이루어지지 않고 있는 반면, RPS를 사용한 경우에는 분산상의 크기가 $1\ \mu\text{m}$ 내외로 분산도 고르게 이루어져 있어 Modiper보다는 RPS가 계면장력의 감소에 의한 분산상 크기의 감소를 가져오는 상용화 효과가 큰 것을 알 수 있다. SGMA를 사용한 경우에도 분산상의 크기가 많이 감소하였고 분산도 고르게 나타나고 있으나 RPS와 비교하면 덜 효과적인 것을 알 수 있다.

상용화제 종류에 따른 기계적 물성의 변화를 관찰하기 위해 인장강도와 충격강도를 측정하였다. Fig. 4는 상용화제의 유무 및 종류에 따른 기계적 물성의 차이를 나타내고 있다. 신율의 경우 RPS를 사용한 블렌드가 가장 높게 나타났다. 이것은 RPS가 PBT와 PPO의 계면에서 반응에 의해 계면장력을 감소시킬 뿐만 아니라 계면접착력을 향상시켰기 때문이라고 생각된다. 이러한 결과는 Fig. 3에서 RPS를 사용했을 때 분산상의 크기가 가장 작았던 것과 잘 일치하고 있다. 또한, 연신에 의한 백화(whitening) 현상도 RPS가 첨가된 시료에서만 관찰할 수 있었다. 이것은 계면접착력이 증가함에 따라 연신에 의한 전단대(shear band)가 형성되었기 때문이다. 인장탄성율의 측정에서는 SGMA가 가장 높고 RPS가 가장 낮게 나타나고 있다. 충격강도의 측정에서는 Modiper

와 RPS가 높은 충격강도를 보이고 있다. Modiper를 사용한 경우 Fig. 3에서 분산상 크기가 최적의 충격강도를 가질만큼 줄지는 않았지만 주쇄의 42.5 wt%를 차지하는 폴리에틸렌 부분이 충격보강제로 작용하여 높은 충격강도를 보이고 있는 것으로 생각된다. RPS를 사용한 경우 모폴로지 조절은 적절히 이루어 졌지만 주쇄가 PS로 구성되어 있어 상용화제를 포함한 블렌드가 충격에 취약할 것이라 예상되었지만 계면접착력의 향상에 의해 높은 충격강도를 가지는 것으로 생각된다. SGMA를 사용한 경우 모폴로지 조절은 어느 정도 이루어졌지만 신율이나 탄성을 실험결과에서 보듯이 계면접착력이 없고 주쇄가 취약한 PS로 구성되어 있기 때문에 낮은 충격강도를 보인다고 생각된다. 이상의 결과에서 Modiper와 RPS가 효과적인 상용화제로 작용하고 있다는 것을 알 수 있으나 기계적 물성, 특히 상용화제만 사용해서는 기계적 물성, 특히 충격강도가 많이 향상되지는 않음을 알 수 있다.

PBT/PPO/SEBS/상용화제 블렌드. 본 연구의 목적인 충격보강제가 첨가된 사성분계 블렌드에 있어서 충격보강제가 기계적 물성에 미치는 영향을 검토하였고 그 결과를 Fig. 5에 제시하였다. Fig. 4와 Fig. 5를 비교하면 충격보강제인 SEBS의 첨가에 의한 충격강도의 변화를 뚜렷히 볼 수 있다. 또한 RPS를 사용한 경우가 충격보강제의 첨가에 의해 내충격성이 뚜렷하게 향상된 것을 볼 수 있다. Modiper를 사용한 경우 계면에서의 반응과 연성인 SEBS의 영향 때문에 신율의 증가를 가져오나 인장탄성율은 급격히 감소하였다. 그 이유로는 Modiper가 충격보강제인 SEBS와 구조상 유사하기 때문에 SEBS에 녹아들어서 상용화제로 작용하기 보다는 단순히 충격보강제로 작용하여 상대적으로 상용화제로 작용한 양이 줄어들었을 것이라 생각된다. 반면에 RPS를 사용한 경우 Modiper보다는 SEBS에 대한 친화력이 떨어질 것이라 예상되고 그에 따라 상대적으로 더 많은 양의 RPS가 상용화제로 작용하여 PBT와 PPO의 계면에 위치하게 되어 계면장력의 감소와 그로 인한 분산상의 크기감소와 계면접착력을 향상시킨다. 따라서, 계면접착력의 향상으로 신율의 증가를 보이고 분산상 크기 감소와 PPO내에 미시상 상분리된 SEBS 때문에 충격강도가 급격히 증가했다. 이상의 결과를 종합

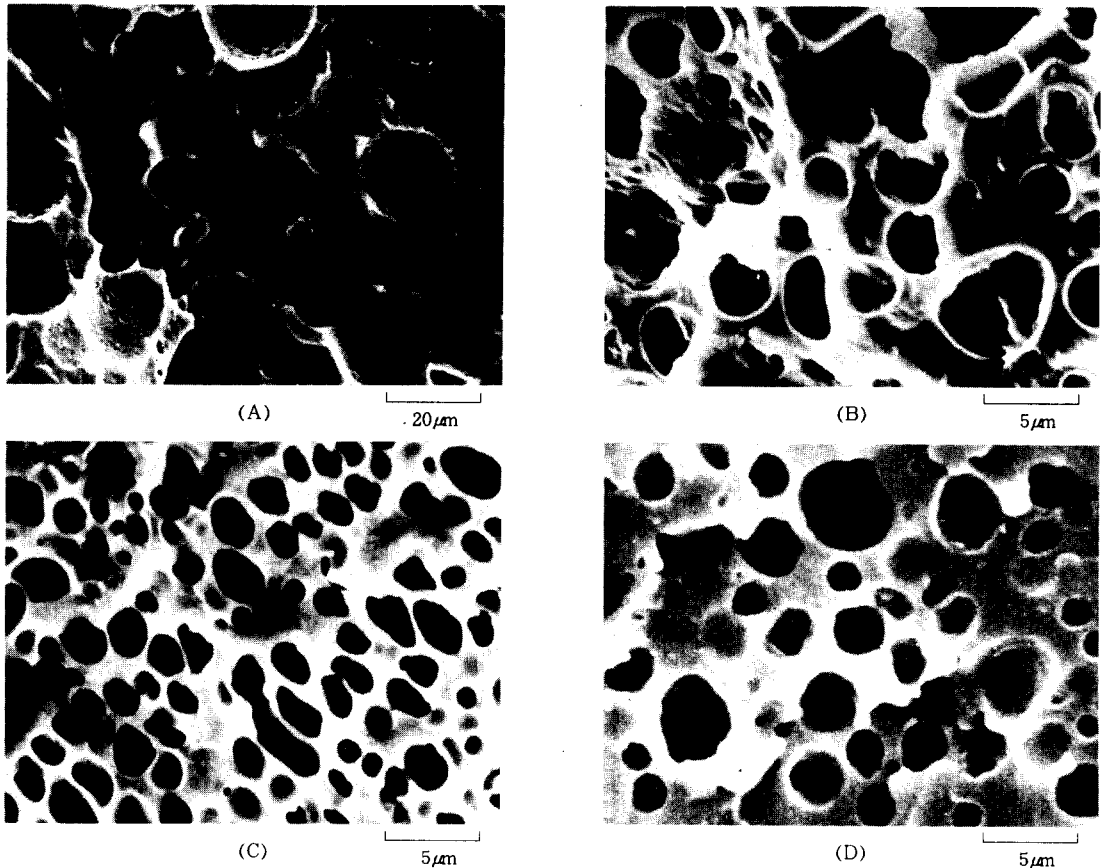


Figure 3. SEM micrographs of the etched surfaces for the 60/40/10 PBT/PPO/compatibilizer blends : (A) Without a compatibilizer; (B) With Modiper; (C) With RPS; (D) With SGMA.

적으로 검토해 볼 때 PBT/PPO 블렌드의 반응성 상용화제로는 RPS가 가장 효과적이라는 결론을 얻을 수 있다.

상용화제와 PBT의 반응 정도를 확인하기 위해서 FTIR을 이용하여 반응 전후의 특성피이크의 변화를 관찰하였다. 상용화제로 Modiper와 SGMA를 사용한 시편의 경우 블렌드 시편에서 에폭시기의 특성피이크가 감소해 GMA내의 에폭시기와 PBT 말단의 -COOH가 반응했음을 확인할 수 있었다. Modiper를 사용한 경우 에폭시기의 특성피이크인 916 cm^{-1} 에서의 반응 전후에 따른 흡수광 세기의 변화를 정량적으로 관찰하려고 하였으나, 블렌드 전체에서 Modiper가 차지하는 양이 10%이고 Modiper 중 GMA의 양이 7.5%이므로 시편 전체적으로 보면 에폭시기는 아

주 극미한 양이기 때문에 정량적인 값을 얻기가 어려웠다. RPS와 -COOH의 반응을 확인하기 위해서 먼저 옥사졸린의 특성피이크를 확인하였다. Fig. 6에 제시된 바와 같이 옥사졸린내의 에테르의 C-O stretching 특성피이크가 1273 cm^{-1} 에서 나타나고 C=N stretching 특성피이크는 1657 cm^{-1} 에서 나타난다. Fig. 7은 RPS내의 옥사졸린이 PBT의 -COOH와 반응하여 amido-ester 가교가 형성되는 것을 도식적으로 나타내었다. 반응에 의해 아마이드기와 에테르기가 생성된다. 아마이드기의 생성은 미세한 양이라 논문에는 제시하지 않았지만 1540 cm^{-1} 과 1652 cm^{-1} 에서 특성피이크가 나타나는 것으로 확인할 수 있었고, 또한 3300 cm^{-1} 에서 N-H stretching vibration이 나타나는 것으로 확인할 수 있었다. Fig. 8

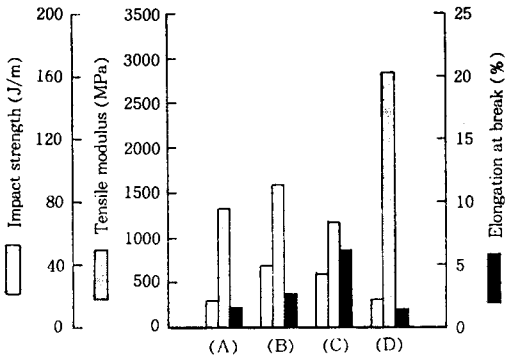


Figure 4. Mechanical properties for the 60/40/10 PBT/PPO/compatibilizer blends : (A) Without a compatibilizer; (B) With Modiper; (C) With RPS; (D) With SGMA.

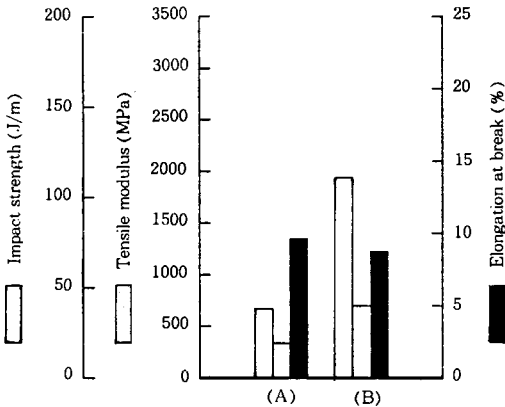


Figure 5. Mechanical properties for the 60/40/10 PBT/PPO/SEBS1652/compatibilizer blends : (a) With Modiper and (b) With RPS.

은 PBT의 $-COOH$ 특성피이크인 1712 cm^{-1} 에서의 높이가 반응에 의해 감소하는 것을 보여주고 있다. 시료의 흡광도 차이를 보정하기 위하여 반응 전후 변하지 않는 $C=O$ out-of-plane bending인 727 cm^{-1} 에서의 흡광도를 일치시켰다. 이상과 같은 FTIR 실험 결과에서 두 작용기의 반응을 확인할 수 있었으나 대부분의 특성피이크가 PBT와 PPO 자체의 특성피이크와 중첩이 되고 아마이드기의 흡광도 세기도 너무 낮아 반응이 얼마나 진행되었는지의 정량적 분석은 실패하였다.

PBT/PPO/SEBS/RPS 블렌드. 일반적으로 다성

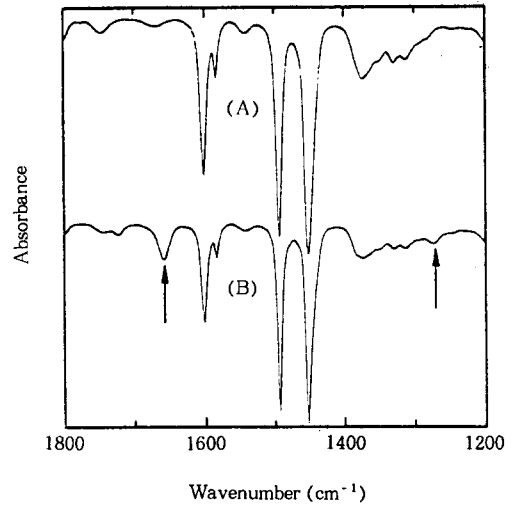


Figure 6. FTIR spectra of (A) PS and (B) RPS.

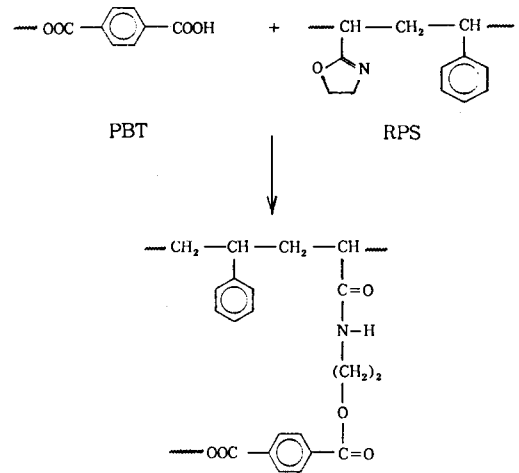


Figure 7. Proposed reaction between PBT and RPS.

분계 블렌드의 경우 혼련방법(mixing protocol)에 따라 블렌드의 물성 및 모폴로지가 달라지게 된다. 즉, 본 연구의 대상인 사성분계 블렌드의 경우 네 가지 성분을 모두 한꺼번에 혼련할 수도 있고, 필요 성분만을 선택하여 먼저 혼련한 후 다시 나머지 성분과 혼련하는 단계별 혼련(stepwise mixing) 방법이 있는데 각각에 따라 모폴로지 및 물성이 달라지게 된다. 이에 혼련절차를 변화시키면서 60/40/10/10 PBT/PPO/SEBS/RPS 블렌드를 제조해 모폴로지

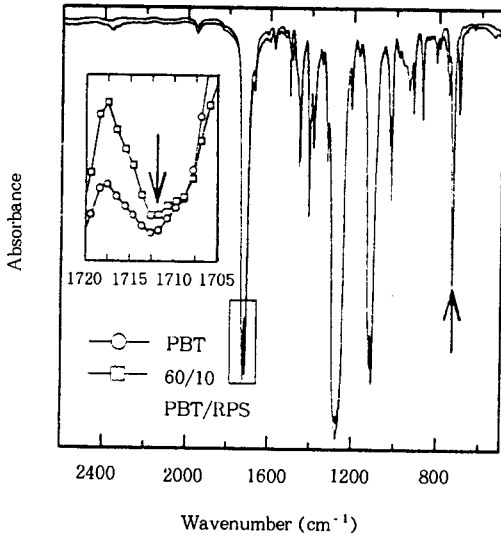


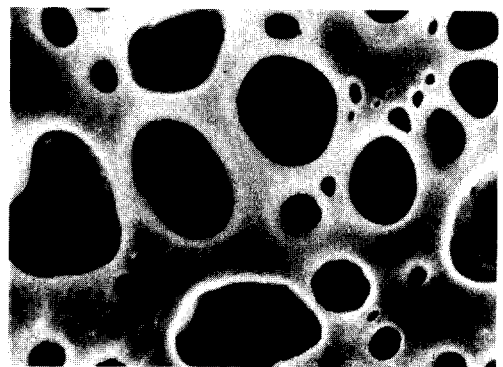
Figure 8. FTIR spectra of (A) PBT and (B) 60/10 PBT/RPS.

와 기계적 물성을 측정하였고 그 결과를 Fig. 9와 10에 제시하였다. Fig. 9의 (A)는 한꺼번에 혼련한 경우이다. 이 경우에는 SEBS가 분산상인 PPO내에 존재하지 않고 PBT 연속상에 거시상 상분리를 일으킬 수도 있으며, RPS도 PBT와 PPO의 계면에서만 반응하지 않고 PBT 연속상에서 반응을 해 PBT의 분자량만 높여주는 역할을 하게 된다. 따라서, Fig. 10에서 보듯이 충격강도 및 신율이 가장 낮게 나타나고 있다. Fig. 9의 (B)는 PPO, SEBS와 RPS를 먼저 1차로 혼련한 후 이 혼합물을 2차 혼련에서 PBT와 혼련한 경우로 SEBS는 PPO상내에만 미시상 상분리가 일어난채로 존재하고 RPS도 PBT와 PPO의 계면에서 반응이 일어날 확률이 높아져 분산이 고르게 이루어지게 된다. (C)는 SEBS와 PPO를 1차 혼련하고 이 혼합물을 2차 혼련에서 PBT와 RPS와 함께 혼련한 경우이다. 이 경우에 SEBS는 PPO 상내에만 한정되어 있으나, RPS는 계면에서의 반응 뿐 아니라 PBT 연속상에서의 반응도 가능해 그래프트를 형성하는 양이 (B)의 경우보다 많을 것으로 예상되고 그에 따라 Fig. 10에서 보는 것처럼 상용화 효과가 감소하게 된다.

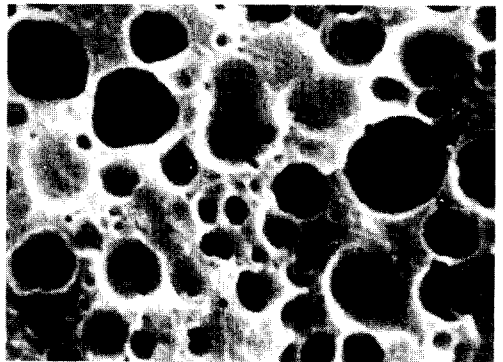
혼련방법의 영향에서 충격보강제인 SEBS를 분산상인 PPO에 한정시키는 방법으로 단계별 혼련법 (B)을 사용한 경우가 모폴로지 조절이 잘 되고 기계



(A)



(B)



(C)

5 μm

Figure 9. SEM micrographs of the etched surfaces for the 60/40/10/10 PBT/PPO/SEBS1652/RPS blends : (A) Simultaneously mixed; (B) RPS premixed with PPO and SEBS; (C) (RPS+PBT) with premixed (PPO+SEBS).

적 물성도 우수함을 알았다. 이상의 결과로부터 혼련법은 가장 효과적인 (B)를 사용하고 SEBS/RPS의

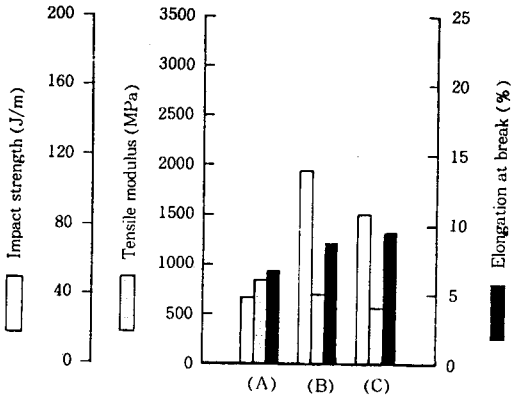


Figure 10. Mechanical properties for the 60/40/10/10 PBT/PPO/SEBS1652/RPS blends : (A) Simultaneously mixed; (B) RPS premixed with PPO and SEBS; (C) (RPS+PBT) with premixed (PPO+SEBS).

비를 바꾸어가면서 시편을 제조해 기계적 물성의 변화를 관찰하였고 그 결과를 Fig. 11과 12에 제시하였다. 또한, 분자량이 다른 SEBS 두 가지를 사용하여 SEBS의 분자량에 따른 영향도 검토하였다.

Fig. 11과 12는 PBT와 PPO의 양을 60/40, 이에 RPS와 SEBS를 합한 양을 20으로 고정한 채 RPS와 SEBS의 상대적 양을 변화시키면서 제조된 시편의 충격강도 및 신율을 측정된 결과이다. 우선 (RPS+SEBS)중 RPS의 양이 25%, SEBS의 양이 75% 일 때 충격강도 및 신율이 가장 높음을 알 수 있다. 이는 RPS의 양이 많아질수록 상용성은 좋아지나 SEBS에 비하여 상대적으로 취약한 RPS의 양이 많아질수록 충격강도가 당연히 저하되고 있다. 이는 사성분계 블렌드의 기계적 물성을 최적화시키기 위해서는 적절한 조성을 선택하는 것이 매우 중요함을 보여주고 있다. SEBS의 분자량에 따른 기계적 물성에서 분자량이 낮은 SEBS1652가 우수한 물성을 보이고 있다. 이는 RPS와 SEBS의 혼화도가 분자량에 따라 달라지는 것에 기인하는 것이라 생각된다. 분자량이 높은 SEBS1651을 사용했을 경우 분자량이 낮은 SEBS1652에 비해 PPO에 미시상 상분리를 일으키지 못하고 거시상 상분리를 일으킬 것으로 예상된다. 이 경우 SEBS가 PBT에 거시상 상분리된 경우는 SEBS가 PPO에 미시상 상분리된 경우에 비해 효과적인 충격보강제로 작용할 수 없을 것이다. 하지만,

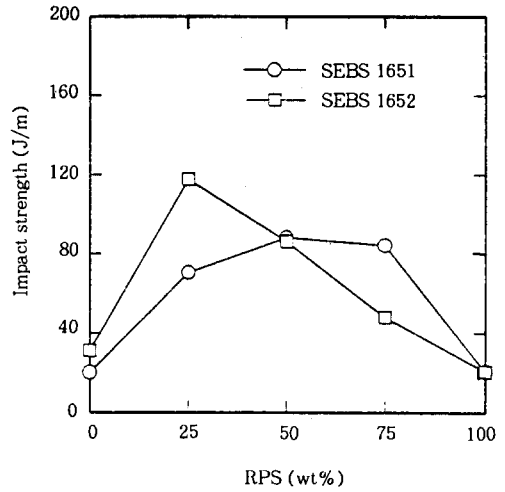


Figure 11. Izode impact strength as a function of RPS/(SEBS+RPS) ratio in the 60/40/20 PBT/PPO/(SEBS+RPS) blends.

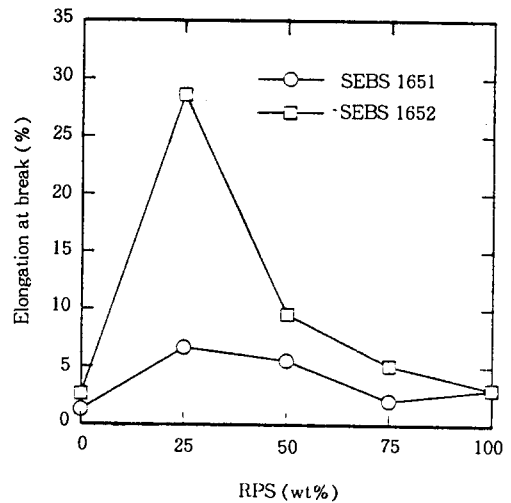


Figure 12. Elongation at break as a function of RPS/(SEBS+RPS) ratio in the 60/40/20 PBT/PPO/(SEBS+RPS) blends.

이에 대해서는 추후 좀 더 자세한 연구가 이루어져야 한다.

결론

PBT/PPO 블렌드는 상용성이 없어 모든 조성에서

낮은 기계적 물성을 보였다. 이에 상용성을 부여하기 위하여 반응성 상용화제로 Modiper, RPS 및 SGMA를 사용하여 모폴로지 조절 및 기계적 물성을 측정하여 그 결과를 종합적으로 비교해 본 결과, RPS가 가장 효과적인 상용화제로 작용하고 있었다. RPS내의 옥사졸린과 PBT의 -COOH의 반응에 의해 그라프트 공중합체가 형성된 것을 FTIR을 통해서 확인할 수 있었다. 하지만, 충격보강제인 SEBS를 포함하지 않은 삼성분계 블렌드의 경우 충격강도의 증가가 뚜렷하지 않았으나, SEBS가 포함되면 충격강도와 신율이 급격히 증가하였다. 혼련절차가 물성에 미치는 영향을 검토한 결과 SEBS가 PBT상에서 존재하여 거시상 상분리를 일으키는 경우보다는 미시상 상분리가 일어난 채 PPO상에 고정되어 있는 경우가 더 좋은 기계적 물성을 보이고 있었다. SEBS와 RPS의 상대적 비를 바꾸어가며 기계적 물성을 관찰했을 때, 60/40/15/5 PBT/PPO/SEBS/RPS의 조성에서 가장 우수한 물성을 보이고 있었다.

감사의 글: 본 연구는 통상산업부 공업기반기술 연구비에 의해 지원되었기에 이를 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. 조한형, 제14회 고분자학회대회, 한국고분자학회,

- 1992.
2. D. R. Paul and S. Newman, "polymer Blend", vol. 1, chap. 12, Academic Press, New York, 1978.
3. M. J. Folkes and P. S. Hope, "Polymer Blends and Alloys", chap. 1 & 3, Cambridge, London, 1993.
4. M. Xanthos and S. S. Dagli, *Polym. Eng. Sci.*, **31**, 929 (1991).
5. W. E. Baker and M. Saleem, *Polymer*, **28**, 2057 (1987).
6. W. E. Baker and M. Saleem, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 1634 (1987).
7. M. Saleem and W. E. Baker, *J. Appl. Polym. Sci.*, **39**, 655 (1990).
8. M. E. Stewart, S. E. Georage, and R. L. Miller, *Polym. Eng. Sci.*, **33**, 675 (1993).
9. P. C. Lee, W. F. Kuo, and F. C. Chang, *Polymer*, **35**, 5641 (1994).
10. F. C. Chang and C. T. Maa, *J. Appl. Polym. Sci.*, **49**, 913 (1993).
11. C. E. Scott and C. W. Macosko, *Polymer*, **35**, 5422 (1994).
12. G. M. Jordhamo, J. A. Manson, and L. H. Sperling, *Polym. Eng. Sci.*, **26**, 517 (1986).
13. B. D. Favis and J. P. Chalifoux, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 1591 (1987).
14. P. T. Hietaoja, R. M. H. Miettinen, J. V. Seppala, and O. T. Ikkala, *J. Appl. Polym. Sci.*, **54**, 1613 (1994).