

반응성 상용화제를 이용한 Poly(ethylene terephthalate)/ Polyethylene 블렌드의 상용성 증진

김동섭 · 박재형 · 한창권 · 김진환[†] · 김병철* · 이대수* · 김정안** · 김광웅**

성균관대학교 고분자공학과, *전북대학교 공업화학과, **한국과학기술연구원 고분자연구부
(1996년 4월 3일 접수)

Compatibility Enhancement of Poly(ethylene terephthalate)/ Polyethylene Blends Using a Reactive Compatibilizer

Dongsup Kim, Jae-Hyung Park, Chang-Kwon Han, Jinhwan Kim[†], Byeongcheol Kim*,
Dai-Soo Lee*, Jungahn Kim**, and Kwang-Ung Kim**

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

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

**Div. of Polymer Resarch, Korea Institute of Sci. & Tech., P. O. Box 131 Chungryang, Seoul 130-650, Korea

(Received April 3, 1996)

요약: 상용성이 없는 poly(ethylene terephthalate) (PET)와 polyethylene (PE)로 이루어진 블렌드의 상용성 증진을 통해 강인화된 PET/PE 블렌드의 제조와 그에 관련된 인자들에 관하여 연구하였다. 반응성 상용화제로는 poly(ethylene-co-acrylic esterate-co-glycidyl methacrylate) (EAG)를 사용하였는데, 이 물질은 주성분인 에틸렌 부분이 PE와 상용성이 있고 glycidyl methacrylate (GMA)내에 포함된 반응성 관능기인 에폭시기가 PET의 -COOH와 반응을 하여 상용성을 증진시킨다는 것이 밝혀졌다. 반응성 상용화제가 첨가되면 계면 장력이 감소하고 그에 따라 분산상의 크기가 줄어드는 것을 주사전자현미경 (SEM)으로 확인하였고, 기계적 물성 측정 결과 계면 접착력이 향상됐음이 확인되었다. EAG의 양이 증가함에 따라 충격강도 및 반응율이 증가하다가 일정 조성(70/6/24 PET/PE/EAG)에서 최대치를 보였다. 이는 이 조성에서 첨가된 EAG가 분산상의 크기를 최대의 충격강도를 가질 만큼의 크기로 줄여주는데 기인한다고 생각된다.

ABSTRACT: The compatibility enhancement of poly(ethylene terephthalate) (PET)/ polyethylene (PE) blends by incorporating a reactive compatibilizer and the factors related to toughening of the PET/PE blends were investigated. For this purpose, poly(ethylene-co-acrylic esterate-co-glycidyl methacrylate) (EAG) was employed as a reactive compatibilizer. This material is expected to enhance the compatibility because ethylene, the largest component in EAG, is miscible with PE and epoxy group in glycidyl methacrylate (GMA) reacts with the carboxylic acid in PET. As a result of compatibilizer addition, the reduction in interfacial tension and consequent decrease in the size of dispersed phase was ascertained by the scanning electron microscopic observation. The mechanical properties of blends were also measured and the results indicated that the interfacial adhesion was improved with EAG addition. With increasing the amount of EAG, the mechanical properties and the fraction of reacted molecules were increased. The maximum values of mechanical properties were obtained at 70/6/24 PET/PE/EAG composition.

Keywords: poly(ethylene terephthalate), polyethylene, reactive compatibilizer, toughening, poly(ethylene-co-acrylic esterate-co-glycidyl methacrylate).

서 론

산업 발달과 도시화의 진전으로 폐기물의 발생이 증가함에 따라 폐기물 처리에 대한 관심이 고조되고 있다. 특히, 폐플라스틱의 발생량은 연 10% 이상 증가하고 있어 발생량의 억제 및 재활용에 관한 대책이 시급한 실정이다.¹⁻³ 폐플라스틱 중 수거율이 가장 높은 poly(ethylene terephthalate)(이하 PET)의 경우 음료수병으로 사용되는 대용량 병은 밑바침(base cup)에 high-density polyethylene(이하 HDPE)를 사용하고 있어 분리공정을 거치지 않고 단순 컴파운딩 과정만으로 유용한 물성을 가지는 블렌드를 얻을 수 있다면 자원 재활용이라는 측면에서 충분한 가치를 가질 수 있어 많은 사람들에 의해 연구되어 왔다.⁴⁻⁶ 하지만 PET와 HDPE는 상용성이 없어 유용한 물성을 가지는 블렌드를 만들기 힘들기 때문에 반드시 상용화를 시켜야만 한다. 비상용성 고분자의 상용화 방법으로는 블록이나 그래프트 공중합체를 첨가하여 상용성을 증진시키는 물리적인 상용화 방법과 고분자의 주쇄나 측쇄에 반응성 관능기가 포함된 상용화제를 가공시에 첨가하여 계면에서 반응을 일으켜 상용성을 증진시키는 반응 상용화 방법이 있다. 이들 두가지 방법 중 반응성 상용화제를 사용하여 계면에서의 화학적 반응에 의한 상용화 효과로 계면장력의 감소와 그에 따른 분산상의 크기 감소와 계면 점착력 상승을 유발하는 반응 상용화 방법이 최근에는 많이 쓰이고 있다.⁷ 이러한 반응 상용화에서는 상용화제에 포함된 반응기의 종류 및 양, 블렌드에 사용되는 상용화제의 양, 그리고 상용화제의 분자량 등이 중요한 인자가 된다고 알려져 있다.⁸

PET/HDPE 블렌드의 상용성 증진에 관한 기존의 연구를 살펴보면, Traugott 등은⁴ polystyrene-*b*-poly(ethylene-butylene)-*b*-polystyrene 삼블록 공중합체(이하 SEBS)를 사용하여 물리적 상용화를 시도하였으나 연성(ductility)만 높여줄 뿐 인장 탄성율과 항복강도는 감소하고 충격강도에서도 특별한 상승효과(synergetic effect)를 발견할 수 없었음을 보고하였다. Chen과 Shiah는⁵ maleic anhydride(MAH) 관능기를 가진 SEBS를 상용화제로 사용하면 효과적인 상용화가 이루어져 충격강도가 증가함을 보고하였다. 반면에 Jabarin과 공동연구자의⁶ 연구

와 Curry와 Kiani의⁹ 연구에서는 MAH가 포함된 반응성 상용화제를 사용해도 상용성 증진이 크지 않음이 보고되었다.

한편 Hert 등은¹⁰ 폴리에스터의 강인화에 관한 연구에서 PET의 카르복실산 (-COOH)과의 반응은 MAH보다 glycidyl methacrylate(GMA)를 사용하면 더욱 잘 진행됨을 보고하였다. Stewart 등과¹¹ Lee 등은¹² -COOH와 GMA사이의 반응이 혼련시간 동안에 이루어질 수 있으나 반응이 느리기 때문에 촉매를 사용하여 반응을 촉진시킬 수 있다고 보고하였다. 또한 Akkapeddi 등은¹³ PET와 여러 가지 polyolefin과의 블렌드에서 poly(ethylene-*g*-GMA)를 사용하면 상용화를 증진시킬 수 있음을 보고하였으며 Yamamoto도¹⁴ poly(ethylene-*g*-GMA)를 사용하면 비상용성인 PET/polyolefin 블렌드와 PBT/polyolefin 블렌드의 상용화가 가능함을 보고하였다. 이외에도 GMA를 함유한 공중합체를 사용하면 PET/PS,¹⁵ PET/HIPS,¹⁶ PET/PC¹⁷ 블렌드의 상용성을 증진시킬 수 있음이 보고되었다. 이상에서 논의된 기존의 연구 결과를 종합해 보면 PET 말단의 -COOH와 반응이 가장 좋은 관능기는 GMA인 것으로 판단된다.

본 연구는 반응성 상용화제를 사용하여 비상용성인 PET/HDPE 블렌드의 상용성 증진과 그에 관련된 인자들에 관한 연구가 주요 내용이다. 이를 위하여 에틸렌과 친화성이 있고 PET의 -COOH와 반응이 가능한 GMA를 포함하고 있는 공중합체를 반응성 상용화제로 사용하였다. 상용화제가 포함된 삼성분계 블렌드의 조성에 따른 모폴로지 및 기계적 물성의 변화를 측정하여 상용성이 증진되었는지를 판단하였고 HDPE뿐 아니라 linear low-density polyethylene(LLDPE)도 사용하여 사용된 상용화제가 polyethylene(PE)의 분자구조에 상관없이 상용성을 증진시킬 수 있는지를 연구하였다.

실 험

재 료. 본 연구에 사용한 재료의 종류와 특성을 Table 1에 제시하였다. PET는 선경인더스트리 제품으로 음료수병 제조용 수지를 사용하였고 분자량이 다른 두 가지를 사용하였다. PE는 유공의 LLDPE

Table 1. Characteristics of Materials Employed in this Study

sample code	chemical structure	source & grade	remarks
PET (BB)	Poly(ethylene terephthalate)	SKI, SKYPET BB	I.V.=0.806 (dL/g)
PET (BL)	Poly(ethylene terephthalate)	SKI, SKYPET BL	I.V.=0.820 (dL/g)
HDPE	High density polyethylene	Daelim, 6060	M.I.=6.50 (g/10min)
LLDPE	Linear low density polyethylene	Yukong, FD110	M.I.=0.60 (g/10min)
EAG	Poly(ethylene-co-acrylic esterate-co-glycidyl methacrylate)	Atochem, Lotader	PE 68 mole%

와 대립의 HDPE를 사용하였다. 상용화제로는 Atochem 사에서 생산되는 상업제품인 Lotader-8660을 사용하였는데, 이 물질은 에틸렌 (68 몰%) 이 주가 되는 단량체이며 나머지(32 몰%)는 acrylic esterate와 glycidyl methacrylate (이하 GMA)로 이루어진 삼원 공중합체(이하 EAG)로 상온에서는 ductile한 성질을 가지고 있어 상용화제 뿐만 아니라 충격 보강제의 역할을 하리라 생각된다. EAG에 포함된 GMA의 함량을 ASTM D 1652-73에 명시된 방법을 따라 HBr을 이용하여 에폭시기를 적정한 결과 중량비로 7.7%가 포함되어 있는 것으로 밝혀졌다.

블렌드의 제조. PET, PE 및 EAG를 Table 2에 주어진 중량비로 취하여 Haake사의 Rheocorder 600을 사용하여 mixer wall의 온도는 265 °C로 고정하고 80 rpm의 속도로 교반을 하면서 5분동안 혼련을 행하여 블렌드를 제조하였다. 각 시료는 혼련 전에 수분제거를 위해 진공건조기를 사용하여 PET는 130 °C에서, PE는 80 °C에서, EAG는 60 °C에서 24시간 건조하였다.

모폴로지 관찰. 혼련 제조된 시료를 프레스를 사용하여 265 °C에서 16 ton의 힘을 가해 두께 1 mm의 시편을 제조하고 notch를 낸 후 액체 질소에 10분간 담군 다음 꺼내어 파단하였다. 파단면을 진공하에서 Au/Pd 코팅처리 후 Hitachi사의 주사전자현미경 (SEM) S-2150을 사용하여 파단면의 모폴로지를 관찰하였다. 필요한 경우 PET는 용해시키지 않고 PE

Table 2. Compositions of Blends Employed in this Study

sample number	PET		PE		EAG
	BB	BL	HDPE	LLDPE	
1	30	-	70	-	-
2	50	-	50	-	-
3	70	-	30	-	-
4	-	30	70	-	-
5	-	50	50	-	-
6	-	70	30	-	-
7	70	-	30	-	0
8	70	-	24	-	6
9	70	-	18	-	12
10	70	-	12	-	18
11	70	-	6	-	24
12	70	-	0	-	30
13	-	70	30	-	0
14	-	70	24	-	6
15	-	70	18	-	12
16	-	70	12	-	18
17	-	70	6	-	24
18	-	70	0	-	30
19	70	-	-	30	0
20	70	-	-	24	6
21	70	-	-	18	12
22	70	-	-	12	18
23	70	-	-	6	24
24	70	-	-	0	30

와 EAG만을 용해시키는 선택적 용매인 끓는 xy-lene에 파단된 시편을 30분간 담군 후 꺼내어 예칭된 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 시편을 제작하였다. 제작된 시편에 notch를 낸 후 Izod 충격강도기를 이용하여 상온에서 충격강도를 측정하였다. 또한, 동일한 방법으로 10 mm × 100 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.

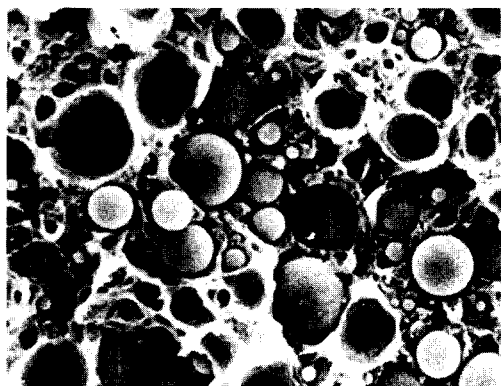
IR분석. 혼련 제조된 시료를 프레스를 사용하여 265 °C에서 16 ton의 힘을 가해 두께 30 μm의 얇

은 필름을 제조한 후 Mattson사의 FTir. GL-5020 을 사용하여 PET의 말단기인 -COOH와 EAG에 있는 반응성 관능기를 가지고 있는 GMA 사이의 반응을 정성 및 정량적으로 측정하였다.

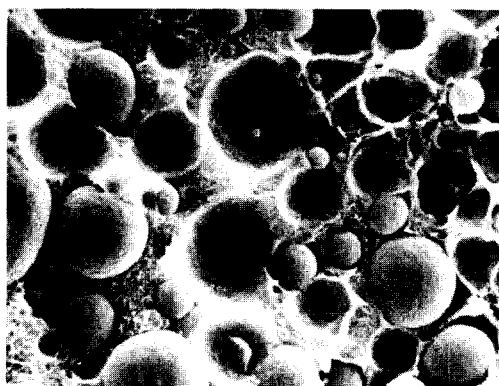
결과 및 고찰

PET/PE 블렌드. 혼련 제조된 PET(BB)/HDPE 블렌드 시편의 파단면을 SEM으로 관찰한 결과를 Fig. 1에 제시하였다. Fig. 1의 A~C는 파단면을 에칭하지 않고 그대로 관찰한 결과이다. 세 가지 모두 구형의 분산상들이 연속상 내에 불규칙적으로 상분리된 비상용성 블렌드에서 전형적으로 관찰되는 모습을 보여주고 있다. 블렌드의 조성이 30/70과 50/50인

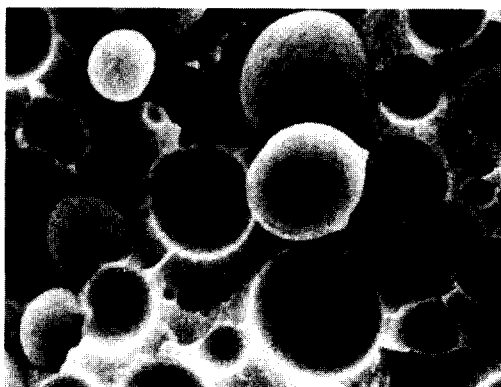
A와 B의 경우 연속상의 파단면이 매끄럽지 못한 것으로 보아 연속상이 PET와 HDPE 중 ductile한 물질인 HDPE로 구성되었다고 추측할 수 있다. C에 제시된 70/30 조성의 경우 연속상의 파단면이 A, B와는 다르게 매끄러운 것으로 보아 연속상이 PET와 HDPE 중 brittle한 물질인 PET로 이루어졌다고 추측할 수 있다. 이를 확인하기 위하여 PET는 용해시키지 않고 HDPE만 용해시키는 선택적 용매인 끓는 xylene에서 파단된 시편을 30분간 에칭시킨 후 에칭된 면의 모폴로지를 관찰하였고 그 결과를 D에 제시하였다. D를 C와 비교해 보면 C에서 관찰되는 분산상이 xylene에 의해 빠져나간 것을 알 수 있으며, 이는 분산상이 HDPE로 구성되었음을 뜻한다. 위의 결과들을 종합해 보면 PET(BB)/HDPE 블렌드의 경



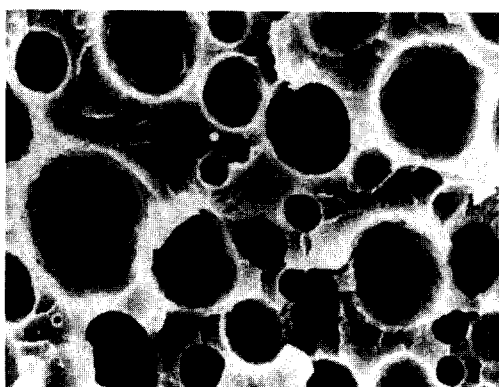
(A)



(B)



(C)



(D)

10 μ m

Figure 1. SEM micrographs of the fractured surfaces for PET(BB)/HDPE blends : (A) 30/70; (B) 50/50; (C) 70/30(As fractured); (D) 70/30(Etched).

우 50/50과 70/30 조성 사이에서 상전이가 일어난다는 결론을 내릴 수 있다.

한편, Fig. 1에 제시된 결과를 살펴보면 조성에 관계없이 5-10 μm 크기의 분산상이 불규칙적으로 분산되어 있으며 연속상과 분산상 사이의 계면에서 접착이 전혀 없이 파단이 진행된 것이 관찰된다. 이는 PET와 HDPE 사이에는 상용성이 전혀 없다는 것을 뜻하고 있다. 이와 같이 상용성이 전혀 없는 블렌드의 경우 일반적으로 블렌드가 가질 수 있는 물성(P_b)의 최대치는 각 구성 성분의 고유 물성(P_i)이 사용된 부피 분율(ϕ_i)만큼 그대로 부가된다는 부가법칙(additive rule)에 의해 계산되는 값으로 알려져 있다.

$$P_b = \sum \phi_i P_i \quad (1)$$

Fig. 2에 본 연구의 대상인 PET/HDPE 블렌드의 조성에 따른 Izod 충격강도의 실험결과를 나타내었다. 충격강도의 경우 부가법칙을 적용하기에는 무리가 있으나 측정된 블렌드의 충격강도가 부가법칙에 의해 예측되는 값보다 현저히 낮다는 사실은 PET/HDPE 블렌드가 비상용성 블렌드에 해당됨을 말해주고 있다. 또한, 이러한 경향은 Fig. 3에 제시된 인장강도를 실험결과와 결과를 제시하지는 않았으나 신율 실험결과에서도 동일하게 관찰되었다. 따라서,

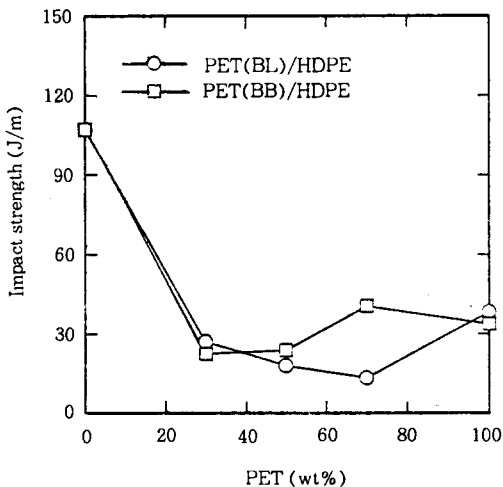


Figure 2. Izod impact strength as a function of PET content in the PET/HDPE blends.

PET와 HDPE 사이에는 상용성이 없다는 결론을 내릴 수 있다.

Fig. 4의 A와 B는 HDPE를 고정하고 분자량이 다른 PET 두 종류를 사용하였을 때 블렌드한 시편의 파단면을 xylene으로 에칭한 후 SEM으로 관찰한 결과이며 두 PET의 점도가 크게 다르지 않아 HDPE 분산상의 크기에는 큰 차이가 없음을 보여주고 있다. B와 C는 PET를 고정하고 종류가 다른 PE 두 가지를 사용하였을 때 블렌드 시편의 파단면을 SEM으로 관찰한 결과이며 C에 제시된 LLDPE와 블렌드한 시편의 경우 연속상과 분산상으로 나누어지기 보다는 상호연속적(co-continuous)인 모폴로지를 보이고 있다.

PET/PE/EAG 블렌드. 상용성이 없는 PET/PE 블렌드에 상용성을 부여해 강인화된 엔지니어링 플라스틱을 얻기 위해서는 연속상은 PET로 분산상은 PE로 구성되어야 한다. 앞의 결과에서 PET/HDPE 블렌드의 경우 70/30 조성을 가지면 PET가 연속상을 HDPE는 분산상을 이룸을 알 수 있었다. 이를 이용하여 PET의 양은 70 wt%, PE와 EAG를 합한 양은 30 wt%로 고정시킨 채 PE와 EAG의 상대적 양을 변화시키면서 블렌드를 제조한 후 모폴로지 및 기계적 물성을 측정하였다. Fig. 5는 Table 2에 제시된 함량비로 제조된 PET/PE/EAG 블렌드의 파

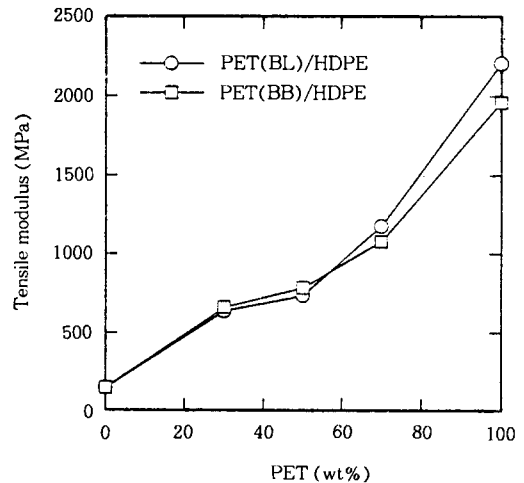


Figure 3. Tensile modulus at 2% strain as a function of PET content in the PET/HDPE blends.

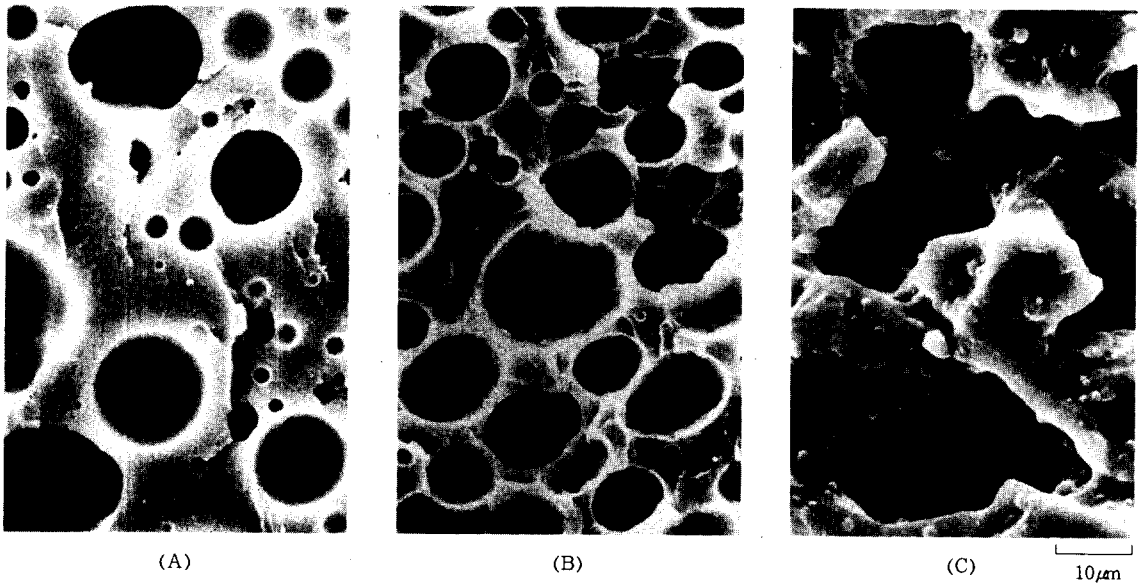


Figure 4. SEM micrographs of the etched surfaces for the 70/30 PET/PE blends : (A) PET(BL)/HDPE; (B) PET(BB)/HDPE; (C) PET(BB)/LLDPE.

단면을 xylene으로 에칭한 후 SEM으로 관찰한 결과이다. Fig. 5에 제시된 결과를 Fig. 4에 제시된 EAG가 첨가되지 않은 70/30 PET/PE 이성분계 블렌드의 실험결과와 함께 관찰해 보면 EAG의 첨가량이 증가할수록 분산상의 크기가 현격히 줄어들음을 알 수 있다. 이는 EAG가 첨가된 삼성분계 블렌드의 경우 EAG가 반응성 상용화제의 역할을 하고 있다는 것을 뜻하며, 그 이유는 EAG를 구성하는 단량체 중의 하나인 GMA에 포함된 반응성 관능기인 에폭시기와 PET의 카르복실산 사이에서 반응이 일어나 상용성을 부여했기 때문인 것으로 사료된다. Fig. 5에서 xylene에 의해 용해되어 빠져나간 크기가 큰 부분은 에칭 전에는 분산상인 PE가 차지했던 부분이다. 물론 PET와 반응하지 못한 EAG가 남아 있다면 이 또한 분산상을 이룰 것이지만 에칭을 하면 빠져나갈 것이다. 하지만, Fig. 5를 자세히 살펴보면 0.1 µm 정도의 매우 작은 크기의 용해되지 않은 분산상이 관찰되는데 이는 EAG가 PET와 반응하여 그라프트 공중합물을 형성하면서 용해되지 않고 분산상을 이루고 있는 것으로 생각되며 이 또한 EAG와 PET 사이에서 반응이 일어났음을 말해주고 있다.

EAG가 반응성 상용화제로 작용한다는 다른 증거

는 Fig. 6에 제시된 혼련 제조시 조성에 따른 토크의 변화를 살펴 보아도 알 수 있다. 시료를 투입한 후 약 1분까지는 시료가 녹는데 소요되는 시간이므로 조성에 상관없이 비슷한 토크 값을 나타낸다. EAG가 첨가되지 않은 70/30 PET(BL)/HDPE 블렌드의 경우 시간이 경과함에 따라 토크 값이 감소하나, EAG가 들어간 다른 시료의 경우 초기에는 토크가 감소하나 반응이 일어나면서 토크가 다시 증가하는 현상이 관찰된다. HDPE가 포함되지 않은 70/30 PET/EAG 블렌드의 경우 EAG가 PET와 반응하여 그라프트 공중합물을 형성하고 그에 따라 PET의 분자량이 증가하게 되므로 가장 높은 토크 값을 보이는 것으로 판단된다.

EAG와 PET 사이에서 일어날 수 있는 반응을 Fig. 7에 나타내었다. EAG의 구성단량체 중 하나인 GMA에 포함된 반응성 관능기인 에폭시와 PET 말단에 있는 카르복실산 사이에서 화학적 반응이 일어나면 에폭시 고리는 깨어지고 그라프트 공중합물을 형성하면서 2차 알코올로 변환된다. Fig. 7에 제안된 반응을 FTIR을 이용하여 정량분석을 시도하였다. EAG 내의 에폭시 특성피크는 Fig. 8에 화살표로 표시된 918 cm⁻¹에서 나타나는데 PET/EAG 블렌

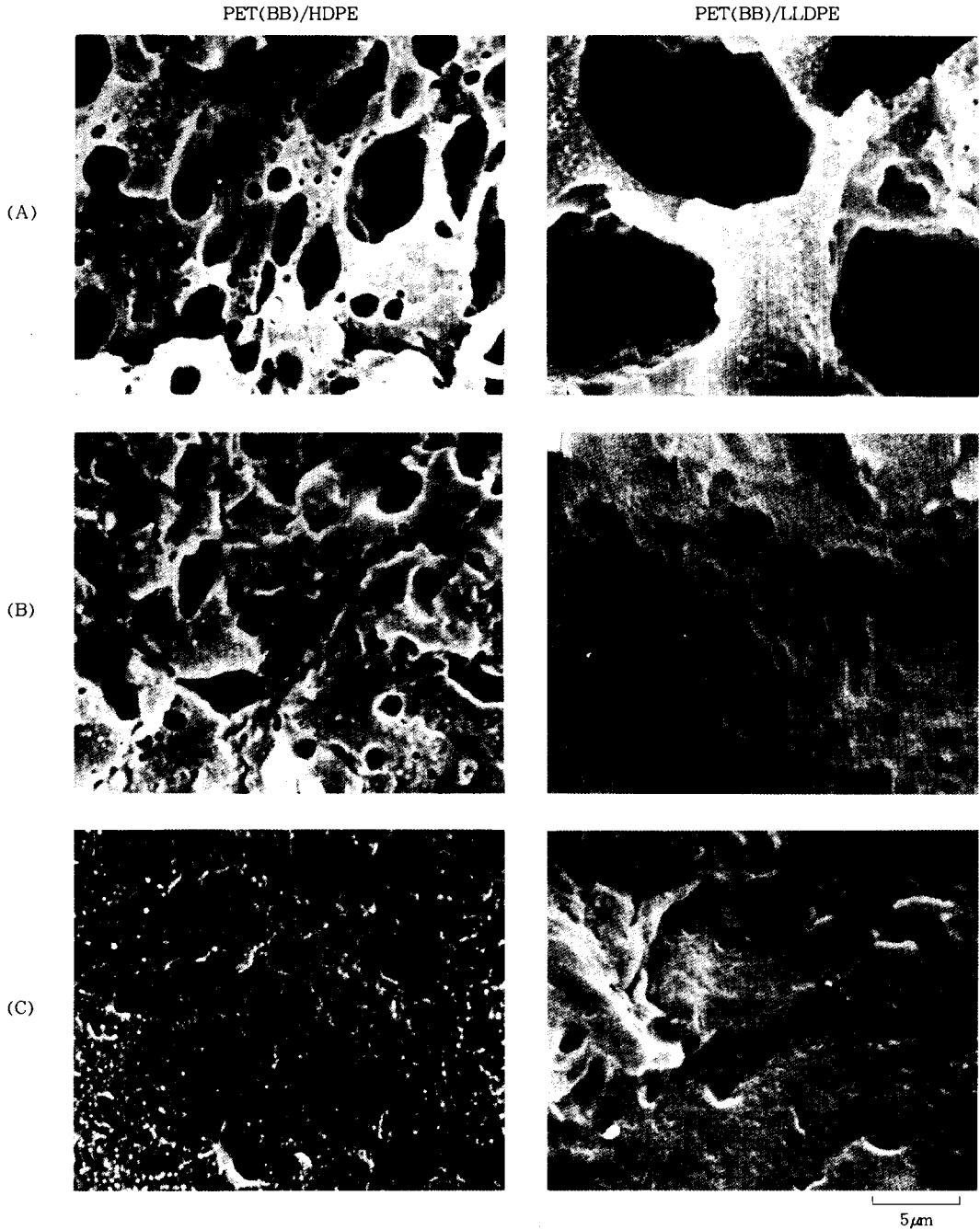


Figure 5. SEM micrographs of the etched surfaces for the 70/(30-x)/x PET/PE/EAG blends : (A) x=6; (B) x=18; (C) x=30.

드에서는 이를 발견할 수 없었다. 하지만, 에폭시 특성 피크는 순수 EAG에서도 그 크기가 매우 적어

블렌드에서 그를 관찰하지 못한 것이 EAG와 PET 사이에서 반응이 일어났다는 직접적인 증거가 되지는

않는다. 한편, 앞의 Fig. 7에 제안된 반응이 실제로 일어났다면 블렌드의 경우 2차 알코올이 생성되고 그에 해당하는 특성피이크는 약 1100 cm^{-1} 에서 발견된다. 하지만 이 또한 PET의 특성피이크와 중복이 되기 때문에 반응 전후의 변화를 정량적으로 분석할 수 없었다. 반면에, Fig. 9에 제시한 것과 같이 1712 cm^{-1} 에서 나타나는 PET 말단에 있는 카르복실 그룹의 C=O 특성피이크는¹⁸ EAG의 함량이 증가함에 따라 그 높이(A_{1712})가 점차로 감소하였다. 따라

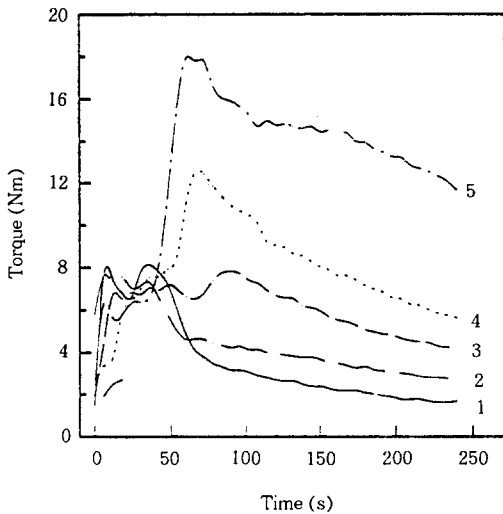


Figure 6. Torque as a function of mixing time for the PET(BL)/HDPE/EAG blends : (1) 70/30/0; (2) 70/24/6; (3) 70/12/18; (4) 70/6/24; (5) 70/0/30.

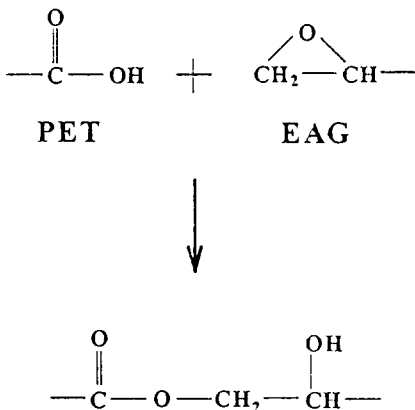


Figure 7. Proposed reaction between PET and EAG.

서, 이 특성피이크의 변화를 정량적으로 분석하여 EAG와 PET 사이의 반응정도를 결정하였다. 단, 각 시편마다 흡광도에 차이가 있기 때문에 반응 전후에 변하지 않는 벤젠고리의 C-H in-plane bending이 나타나는 1018 cm^{-1} 에서의 높이(A_{1018})를 사용해 그 높이를 보정해 주었다. 즉, 상기 두 특성피이크의 흡광도비(A_{1712}/A_{1018})를 각 시료마다 구하였고, EAG가 첨가되지 않은 블렌드의 흡광도비를 기준으로 설정하여 EAG 첨가에 따른 흡광도비의 상대적 감소량을 계산하였다. 이렇게 계산된 감소량은 카르복실산의 감소량, 즉 PET 단일중합체 중 반응에 참여한 PET의 비율을 뜻하며 그 결과를 Fig. 10에 제시하였다. Fig. 10에서 EAG의 양이 증가할수록 반응율이 증가하고 (PE+EAG) 중 EAG의 양이 60 wt% 이상이 되면 반응율이 급격히 높아지는 것을 관찰할 수 있다. 물론 이 반응율은 계면에서 일어난 반응만을 뜻하지는 않는다. 앞의 SEM 사진에서 매우 작은 크기의 PET에 그래프트된 EAG 분산상이 관찰되는 것으로 보아 대부분의 반응은 계면이 아닌 PET 연속 상에서 이루어질 것으로 추측된다. 따라서, 반응율은 계면이 아닌 곳에서 일어나는 반응과 계면에서의 반응이 합해진 값이다. 하지만, PET의 양은 70 wt%로 고정되어 있으므로 확률상 계면이 아닌 곳에서 일어

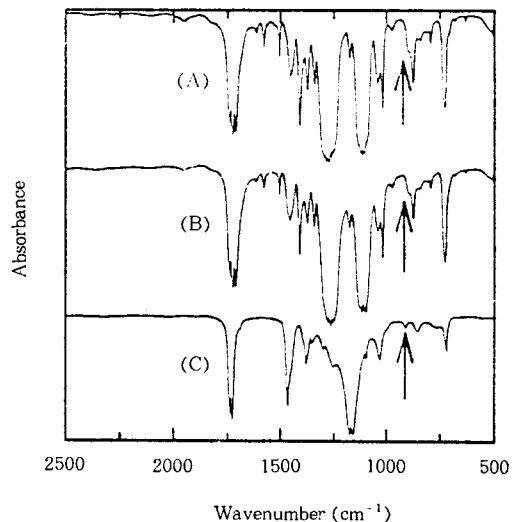


Figure 8. FTIR spectra of : (A) PET(BB); (B) 70/30; PET(BB)/EAG; (C) EAG.

나는 반응의 양은 동일하다고 생각할 수 있다. 만일 이러한 추측이 타당하다면 EAG양 증가에 따른 반응율의 급격한 증가는 계면에서의 반응이 급격히 증가함을 뜻한다고 생각할 수 있으며, 이러한 관점에서 Fig. 10에 제시된 결과는 매우 흥미롭다.

위에 제시한 FTIR에 의한 반응을 측정과 SEM에 의한 모폴로지 관찰을 통해 EAG가 PET/PE 블렌드에 효과적인 상용화제로 작용함을 알았다. 따라서, 상용성이 증진된 PET/PE/EAG 블렌드의 경우 기계적 물성이 향상되리라 기대된다. 이를 확인하기 위해서 블렌드의 기계적 물성을 측정하였고, 그 중 Izod 충격강도 실험결과를 Fig. 11에 제시하였다. Fig. 11을 보면 EAG의 양이 증가함에 따라 충격강도가 급격히 증가함을 볼 수 있으며 그 경향이 FTIR 실험결과와 매우 흡사함을 알 수 있다. 즉, (PE+EAG) 중 EAG의 양이 60 wt% 이상이면 충격강도가 급격히 증가하는 현상을 보이고 있다. 또한, 이 결과를 Fig. 2에 제시된 EAG가 첨가되지 않은 블렌드의 실험결과와 비교하면 상용화에 의해 물성이 향상되었다는 사실을 명확히 알 수 있다. 신울의 경우에도 Fig. 12에서 보듯이 상용화제가 60 wt% 이상이 되는 조성에서 급격한 증가현상을 보인다. 이는

EAG가 두 상의 계면에 위치하여 계면접착력을 높여주는 상용화제의 역할을 하기 때문이다. EAG의 양이 80 wt%인 70/6/24 PET/PE/EAG 블렌드의 경우 충격강도와 신율이 최대치를 보이고 있다. 이는 이 조성에서 분산상이 최대의 충격강도를 가질 만큼

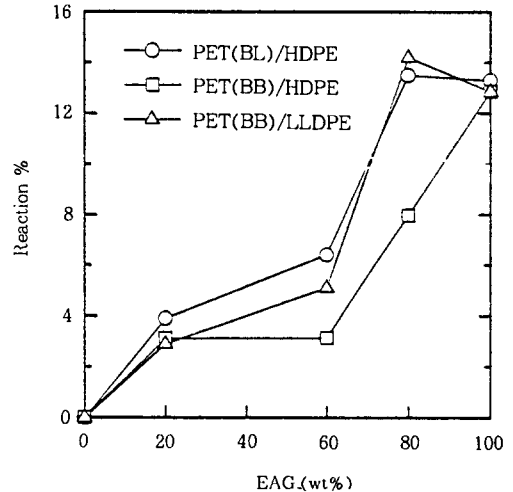


Figure 10. Reaction percent of -COOH as a function of EAG/(PE+EAG) ratio in the 70/30 PET/(PE+EAG) blends.

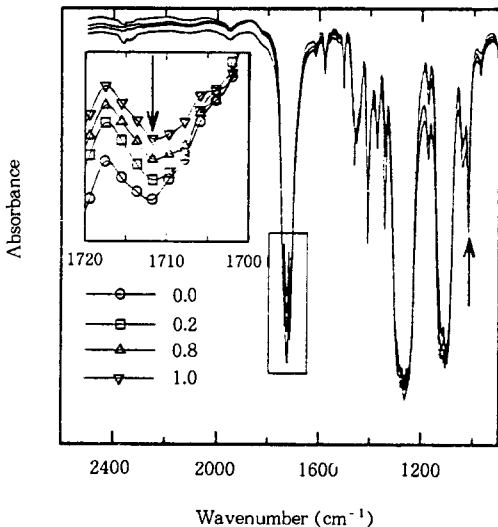


Figure 9. FTIR spectra as a function of EAG/(HDPE+EAG) ratio in the 70/30 PET(BB)/(HDPE+EAG) blends.

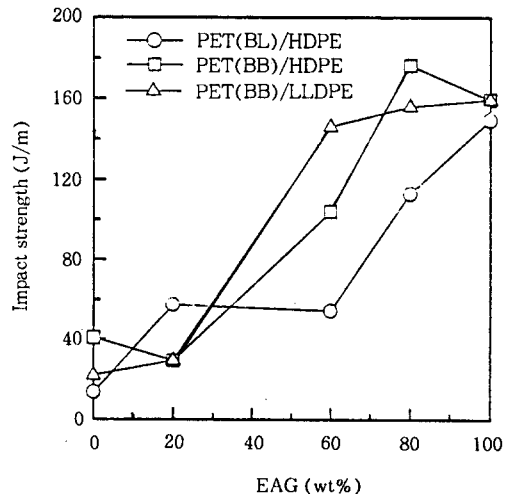


Figure 11. Izod impact strength as a function of EAG/(PE+EAG) ratio in the 70/30 PET/(PE+EAG) blends.

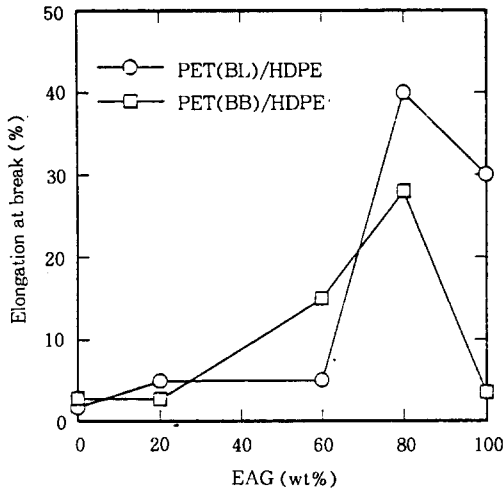


Figure 12. Elongation at break as a function of EAG/(HDPE+EAG) ratio in the 70/30 PET/(HDPE+EAG) blends.

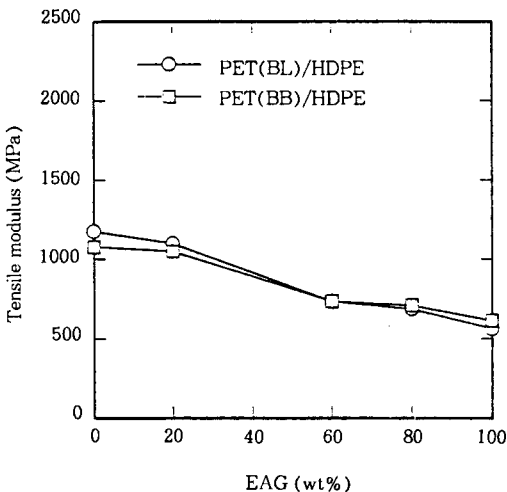


Figure 13. Tensile modulus at 2% strain as a function of EAG/(HDPE+EAG) ratio in the 70/30 PET/(HDPE+EAG) blends.

의 크기로 줄어들었고 계면접착력도 증대되었기 때문이다. Fig. 13은 EAG양에 따른 2% 변형시의 인장탄성율을 보여주고 있다. 블렌드에서 PET의 함량은 70 wt%로 고정되어 있으므로 PET에 비해 훨씬 유연한 EAG의 양이 증가함에 따라 인장탄성율은 감소하는 경향이 관찰된다.

결론

비상용성인 이성분계 PET/PE 블렌드에서 각 구성 고분자의 조성과 분자량 및 분자구조에 따른 블렌드의 상용성 정도를 관찰하였고, 이들 블렌드에 반응성 상용화제인 EAG를 첨가하면 상용성이 증진되는 지를 파악하기 위하여 PET의 조성을 70 wt%로 고정한 채 PE와 EAG의 조성을 변화시키면서 삼성분계 PET/PE/EAG 블렌드를 제조한 후 모폴로지를 관찰하고 기계적 물성을 측정된 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. PET/HDPE 이성분계 블렌드는 모든 조성에서 상용성이 없었으며 50/50과 70/30사이의 조성에서 상전이이 일어나는 것으로 밝혀졌다.
2. EAG의 양이 증가할수록 분산상의 PE의 크기가 감소하고 충격강도는 증가하는 등 EAG가 비상용성인 PET/PE 블렌드에 효과적으로 작용할 수 있는 반응성 상용화제임을 알 수 있었다.
3. PET의 -COOH와 EAG의 GMA 사이의 반응 정도를 FTIR로 정량 분석한 결과 EAG의 양이 증가할수록 반응정도가 증가함을 알았다.
4. (EAG+PE)에서 EAG가 60 wt%가 되면 기계적 물성과 반응율이 급격히 증가하는 모습을 보이고 80 wt%에서 최대치를 보이고 있는데, 이는 계면에서의 반응이 증가하여 계면접착력이 증가했다는 것을 입증해 주고 있다.

감사의 글: 본 연구는 한국과학기술연구원의 연구 지원에 의해 이루어졌으며 이에 깊은 감사를 드립니다.

참고 문헌

1. 임승순, 제13회 고분자학회대회, 한국고분자학회, 1991.
2. 김광용, 제1회 고분자 산·학·연 심포지움, 한국고분자학회, 1993.
3. 장성기, 제1회 고분자 산·학·연 심포지움, 한국고분자학회, 1993.
4. T. D. Traugott, J. W. Barlow, and D. R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 2947 (1983).
5. I. M. Chen and C. M. Shiah, *Plastics Engineering*,

- Oct, 33 (1989).
6. S. A. Jabarin, E. A. Lotgren, and S. B. Shah, in "Emerging Technologies in Plastics Recycling", G. D. Andrews and P. M. Subramanian, Eds., ACS, chap. 17, Washington D. C., 1992.
 7. J. G. Bonner and P. S. Hope, in "Polymer Blends and Alloys", M. J. Folks and P. S. Hope, Eds., chap. 3, Chapman and Hall, New York, 1993.
 8. M. Xanthos and S. S. Dagli, *Polym. Eng. Sci.*, **31**, 929 (1991).
 9. J. Curry and A. Kiani, *ANTEC*, 1452 (1990).
 10. M. Hert, J. C. Jannel, and P. Robert, *Polym. Proc. Soc.*, **6**, 10 (1990).
 11. M. E. Stewart, S. E. George, and R. L. Miller, *Polym. Eng. Sci.*, **33**, 675 (1993).
 12. P. C. Lee, W. F. Kuo, and F. C. Chang, *Polymer*, **35**, 5641 (1994).
 13. M. K. Akkapeddi and B. Vanbuskirk, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **67**, 317 (1992).
 14. T. Yamamoto, in "Compatibilizer for Polymers", S. Akiyama, Ed., chap. 7, CMC, Tokyo, 1992.
 15. T. C. Maa and F. C. Chang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **49**, 913 (1994).
 16. D. Y. Chang and F. C. Chang, *Polymer Networks Blends*, **4**, 157 (1994).
 17. M. K. Akkapeddi, B. VanBuskirk, and C. D. Mason, *Polym. Prepr.*, **34**, 848 (1993).
 18. J. L. Koenig, "Spectroscopy of Polymers", p.90, ACS, Washington D. C., 1992.