

폴리프로필렌/폴리아미드 블렌드의 결정화 거동 및 물성에 대한 상용화의 영향

김진현·김형일*†·송해영·김현철·이기윤

충남대학교 고분자공학과, *정밀공업화학과

(1996년 3월 25일 접수)

Effect of Compatibilization on the Crystallization Behavior and the Physical Properties of Polypropylene/Polyamide Blends

Jin-Hyun Kim, Hyung-II Kim*†, Hae-Young Song, Hyun-Chol Kim, and Kee-Yoon Lee

Dept. of Polymer Science & Engineering,

*Dept. of Fine Chemicals Engineering & Chemistry, Chungnam National University, Taejeon 305-764, Korea

(Received March 25, 1996)

요약: 폴리프로필렌/폴리아미드(PP/PA) 블렌드계에서 상용화 효과가 결정성 고분자 구성성분의 결정화거동과 모폴로지 및 물성 등에 미치는 영향에 대해 조사하였다. PP에 maleic anhydride (MAH)가 graft된 PP-*g*-MAH가 효과적인 상용화제로 작용하였다. PA가 분산상인 블렌드에서 PA의 결정화 거동은 상용화에 의해 민감하게 영향을 받아 원래의 온도 영역에서 결정화가 진행되지 않고 연속상 PP의 결정화 영역까지 과잉냉각된 후 진행되었다. 상용화에 의해 분산상의 입자크기가 1 μm 이하로 미세 분산된 상용화 블렌드에서는 비상용화 블렌드에 비해 충격강도가 향상되었다. 반면 굴곡탄성율의 경우는 상용화 및 비상용화 블렌드 모두 큰 차이를 보이지 않았다.

ABSTRACT: Polypropylene/polyamide (PP/PA) blend systems have been prepared to study the influence of compatibilization on the crystallization behavior of the semi-crystalline polymer components and the morphology and properties of the blends. PP-*g*-MAH which was prepared by grafting maleic anhydride (MAH) on PP worked effectively as a compatibilizer. Since the crystallization of the dispersed PA was sensitively influenced by the compatibilization, it took place with greater supercooling down to the crystallization temperature region of the continuous PP phase. The improved impact strength, which resulted from the compatibilization, was observed for the compatibilized blends having the dispersed phase of less than 1 μm . Meanwhile, both the compatibilized and the non-compatibilized blends did not show any big difference in the flexural modulus.

Keywords: compatibilization, blend, crystallization, supercooling, morphology.

서론

고분자 재료의 물성을 개량하기 위한 방법의 하나로 고분자 블렌드의 이용이 폭넓게 적용되고 있다. 이러한 고분자 블렌드의 물성은 구성성분의 종류뿐만 아니라 상용성, 혼련과정, 결정화 등에 따른 모폴로

지 변화에 큰 영향을 받는다.¹⁻³ 그 중 고분자 블렌드를 이용한 재료의 강인화는 중요한 응용분야의 하나이다. 낮은 충격강도를 갖는 취약한 고분자에 유리전이 온도가 비교적 낮은 반응성 고무를 혼합한 후 반응의 진행에 따라 상분리를 제어하여 다상 고분자를 제조하는 방법은 high impact polystyrene (HIPS),

acrylonitrile-butadiene-styrene terpolymer (ABS) 등의 상업적 제조에 널리 이용되어 왔다.^{4,5} 이 경우 강인화 정도는 크게 증가하나 항복강도와 탄성률의 저하가 수반되어 강인화된 물질의 사용용도 및 온도에 상당한 제약을 가져오게 된다. 따라서 이러한 문제점을 극복하기 위한 방법으로 고무상을 대신하여 열가소성 고분자를 강인화제로 이용하여 블렌드한 연구 결과가 발표되었다.⁶⁻⁹

일반적으로, 대부분의 열가소성 고분자는 상호간에 혼화성이 없으므로 이들 블렌드의 적절한 물성 발현에 필요한 미세하고 균일한 분산상을 얻기 위하여 상용화제를 적절히 선정하여 혼합한다.^{1,10-12} 이러한 상용화제가 블렌드의 계면에 작용하여 두 구성성분 사이의 계면장력을 낮추어 미세하고 안정된 분산상을 얻을 수 있게 한다. 결정성 고분자를 포함하는 블렌드에 있어서 모폴로지와 결정화간의 상관관계에 대해 많은 연구결과가 발표되었고,¹³⁻¹⁶ 또한 상용화된 블렌드의 경우도 최근 연구되었다.^{17,18} 하지만 폴리올레핀과 같이 사용분야가 매우 넓은 결정성 고분자를 포함하는 블렌드의 경우에 있어서도 상용화의 영향에 따른 결정화 거동의 변화 및 물성변화에 대해서 상호연관성 및 원인에 대한 이해가 아직 매우 미흡한 실정이다. 고성능 고분자소재로서 결정성 고분자의 적용이 확대됨에 따라 이러한 고분자를 포함하는 다성분계에서의 구조-물성간의 상관관계에 대한 이해가 한층 더 요구된다고 보여진다.

본 연구에서는 결정성고분자인 polypropylene (PP)과 polyamide (PA)의 블렌드계에서 상용화제로 maleic anhydride (MAH)가 graft된 변성 PP (PP-g-MAH)를 사용하여 블렌드 상태에서의 분산상을 제어하였으며, 상용화에 따른 구성성분의 결정화 거동변화 및 블렌드의 물성변화와 그 원인에 대해 고찰하였다.

실 험

Raw Materials. 본 연구에 사용된 PP와 PA는 상업적 grade 중에서 선정하였다. 점도와 계면장력을 고려하여 유체학적 관계를 예상한 Wu의¹⁹ 결과를 이용하여 용융혼합조건에서의 분산상과 연속상의 점도비가 1에 근접한 grade를 capillary rheometer

Table 1. Characteristics of the Materials Used

component	abbreviation	MFI ^a (dg/min)	MAH content (wt%)	source
polypropylene	PP	12.5	-	Daelim PP-137
polyamide	PA	12	-	Kolon KN111
변성 PP	PP-g-MAH	-	0.3	Exxon Exxellor

^a Condition : 230 °C, 2.16 Kg.

예비실험을 통하여 선택하여 분산상의 입자크기가 가능한 작게 형성되도록 하였다. 상용화제로는 homo PP에 MAH를 graft시킨 변성 PP로서 상업화된 것을 사용하였다. MAH함량은 이전에 보고된 방법¹⁸ 따라 습식 적정법을 응용하여 측정하였다. 실험에 사용한 각 재료들의 특성을 Table 1에 제시하였다.

블렌딩. PP와 PA의 블렌드는 Brabender 2축압출기 ($\Phi=42$ mm, L/D=7)를 사용하여 각 zone의 온도 200/235/240/240 °C에서 축회전수 90 rpm의 조건으로 제조하였다. PA는 진공건조기로 75 °C에서 8시간 건조한 후 사용하였다. 상용화제의 양을 5 wt%로 고정하고 PP와 PA의 중량비 조성을 변화시켜 가며 블렌드를 제조하였고, 이어서 PP/PA의 일정조성에서 상용화제의 양을 5 wt%까지 변화시켜 가며 블렌드를 제조하여 조성 및 상용화 효과의 영향을 고찰하였다.

열적 거동 측정. 블렌드의 열적 거동은 Perkin-Elmer DSC 7을 이용하여 측정하였다. 각 블렌드 시편의 열이력을 제거하기 위해 먼저 DSC내에서 질소 분위기 하에 260 °C로 초기 승온하여 5분간 가열한 후 20 °C/min으로 40 °C까지 냉각하면서 결정화 거동을 관찰하였고 다시 20 °C/min으로 승온하면서 용융거동을 관찰하였다.

X-ray Diffraction 측정. X-선회절장치는 광원을 Ca-K α 를 사용하는 Rigaku Model (D/MAX-RB)을 이용하여 40 kV, 120 mA로 실험을 하였다.

모폴로지 측정. 블렌드의 모폴로지는 Cambridge사의 주사 전자 현미경 (Stereoscan 240)을 사용하여 관찰하였다. 모폴로지 관찰을 위해 먼저 시편을 액체질소 내에서 급냉한 후 파단시켰다. 파단면의 PA domain은 formic acid로 에칭하고 PP domain은 xylene으로 에칭하였다. 에칭 처리한 시편을 건조한 후 ion sputterer로 파단면에 약 300 Å 두께의 금을 코팅한 후 가속전압 10 kV로 전자를 주사하여

관찰하였다.

물성 측정. 기계적 물성을 측정하기 위한 시편은 블렌드를 75 °C에서 8시간 진공 건조한 후 사출로 제조하였다. 사출조건은 barrel온도 210/230/245/245 °C이며 mold온도는 60 °C, injection time은 8 sec로 하였다. 블렌드의 Izod 충격강도 (ASTM D256)는 시편을 75 °C에서 8시간 동안 건조하고 notch cutter를 사용하여 notch를 만든 후 TMI사의 Izod impact tester를 이용하여 측정하였다. 측정 pendulum capacity는 69.13 Kg·cm이었다. 굴곡 탄성율 (ASTM D790)은 사출된 시편을 50%의 습도, 23 °C의 항온실에서 1주일간 보관한 후 Instron사의 만능시험기를 이용하여 측정하였다. Crosshead speed는 30 mm/min으로 유지하였다.

결과 및 고찰

결정화 거동. PP/PA 이성분계의 비상용화 블렌드와 5 wt%의 상용화제를 첨가한 상용화 블렌드의 결정화 및 용융 거동을 비교해 보기 위해 각 조성별 결정화 온도 (T_c) 및 결정용융온도 (T_m)를 관찰하였다. T_c 는 260 °C에서 열이력을 제거한 후 40 °C까지의 1차 냉각 과정 중에서 측정했고 이어서 다시 260 °C까지의 2차 가열 과정에서 T_m 을 측정하였다. 그 중 PP/PA (80/20) 중량비 조성의 블렌드의 DSC 결과를 Fig. 1에 제시했다. 1차 냉각에서 비상용화 블렌드의 경우 구성성분 각각의 결정화 온도 영역에서 뚜렷이 결정화가 진행되는 것이 확인되었다. 반면 상용화 블렌드의 경우는 분산상 PA의 결정화 피이크가 나타나지 않았고 결정화 피이크의 정점을 측정할 수 없었던 PP의 T_c 도 약 7 °C 정도 과잉냉각되어 나타났다. 여러 다른 조성의 블렌드에 대해 이와 유사한 실험을 시행한 결과를 Fig. 2와 3에 나타내었다. 비상용화 블렌드의 경우에는 조성에 관계없이 각 구성성분의 T_c 및 T_m 이 해당영역에서 확인되었다. 반면 상용화 블렌드의 경우는 PA가 domain을 이루는 PP/PA의 중량비 60/40, 80/20 조성에서 PA의 결정화 피이크가 해당영역에서 완전히 사라지는 것을 확인하였다. 하지만 이러한 상용화 블렌드를 다시 승온하면서 T_m 을 측정할 결과 상용화 블렌드에서도 비상용화 블렌드에서와 거의 같은 위치에서 PA의 결

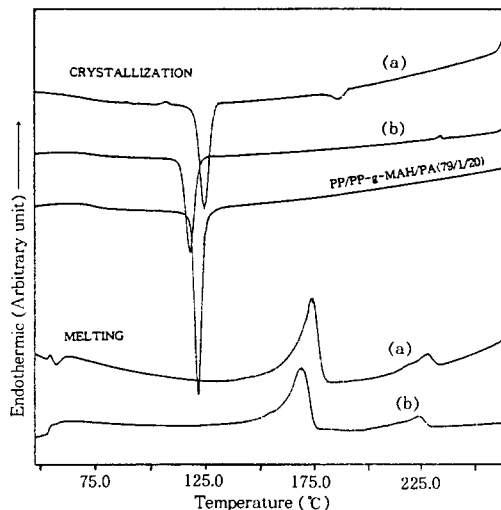


Figure 1. DSC thermograms of (a) the non-compatible PP/PA (80/20) and (b) the compatible PP/PP-g-MAH/PA (75/5/20) blends, respectively.

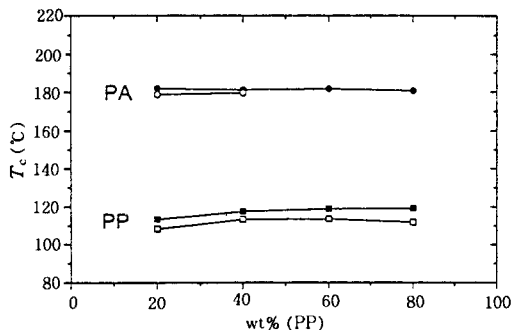


Figure 2. Crystallization temperatures of PP/PA blends. Open and closed symbols denote the compatibilized and the non-compatible blends, respectively.

정용융 피이크가 명확히 나타났다. 이것은 상용화 효과에 의해 PA의 결정화가 본래의 온도영역에서 진행되지 않고 PP의 결정화 온도 영역까지 약 69 °C 과잉냉각된 후 진행되었기 때문인 것으로 여겨진다. 이와 비슷한 거동은 PE/PA의 상용화 블렌드에서도 확인된 바 있다.¹⁸ 즉, 결정성 고분자를 포함하는 블렌드는 상용화에 의해 결정화 거동이 크게 영향을 받을 수 있다고 판단된다.

상용화 블렌드의 결정화 거동에 영향을 주는 상용

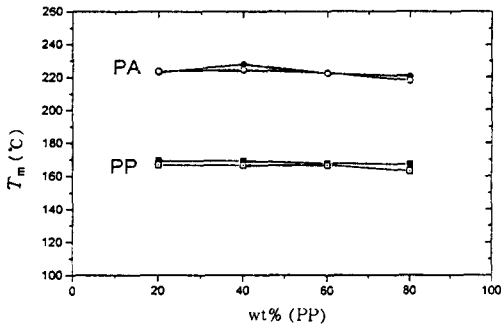


Figure 3. Crystal melting temperatures of PP/PA blends. Open and closed symbols denote the compatibilized and the non-compatibilized blends, respectively.

화제 농도의 영향을 확인하기 위하여 PP/PA 블렌드의 중량비 조성을 80/20으로 고정하고 상용화제의 농도를 변화시키면서 결정화 거동을 관찰한 결과 Fig. 1에 나타난 바와 같이 1% 정도로 소량의 상용화제를 넣은 경우라도 분산상 PA의 결정화 피크가 원래의 T_c 영역에서 완전히 사라지는 것이 확인되었다. 이는 상용화 블렌드의 결정화 거동에서 상용화 효과가 민감하게 영향을 미칠 수 있음을 보여주는 것이라 생각된다.

상용화 블렌드의 경우에 분산상 PA의 결정화가 PP의 결정화 영역까지 과잉냉각된 후 연속상 PP의 결정화와 같이 진행되었던 것인지를 확인하기 위해 X-선 회절 측정을 하여 비교하였다. 시편은 DSC를 사용한 열적거동실험에서와 같은 조건에서 열처리한 후 측정에 사용하여 서로 같은 결정화 상태를 유지할 수 있도록 하였다. 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 비상용화 블렌드의 X-선 회절 측정 결과를 보면 회절각 2θ 가 19.96 및 23.63인 영역에 PA의 결정 회절 패턴이 뚜렷이 관찰된다. 이것은 DSC 실험 결과 냉각 과정에서 PA 및 PP의 결정화가 각각 분명히 나타나는 현상과 잘 일치한다. 반면 상용화 블렌드의 경우 DSC 실험으로부터 PA 분산상의 결정화가 나타났던 PP/PP-g-MAH/PA (35/5/60) 블렌드에서는 PA의 결정 회절 패턴이 같은 조성의 비상용화 블렌드와 비슷한 정도로 뚜렷이 관찰되었지만, PP/PP-g-MAH/PA (55/5/40) 블렌드에서는 PA의 결정 회절 패턴이 같은 조성의 비상용화 블렌드와 비

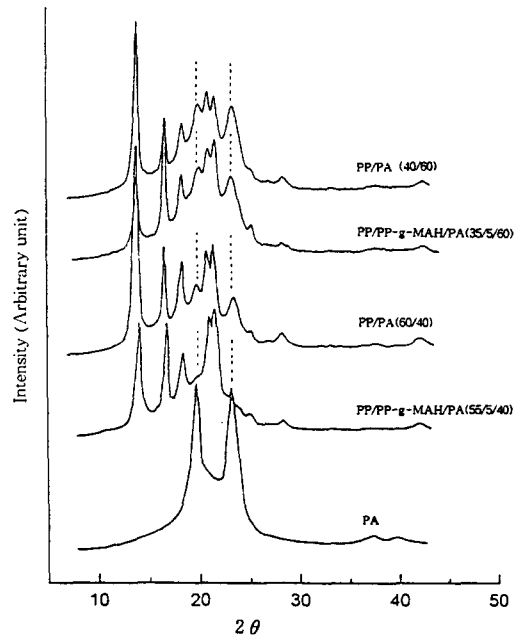


Figure 4. X-ray diffraction patterns of PP/PA blends.

교해 볼 때 훨씬 약하게 관찰되었다. 이러한 현상은 DSC 실험 결과에서 확인된 바와 같이 냉각 과정에서 PA의 결정화가 원래의 결정화 온도 영역에서 진행되지 못하고 PP의 결정화 영역까지 과잉냉각된 후 진행되는 현상과 상호 관련성이 있는 것으로 판단되며 상용화에 의해 결정화 과정이 많은 영향을 받으며 진행되는 결과로 사료된다.

모폴로지 및 물성. 상용화제는 분산 입자의 크기, 균일한 분산성, 계면접착력 등에 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 이러한 상용화 효과를 확인하기 위해 주사전자현미경 (SEM) 관찰을 하여 각 조성별 PP/PA 블렌드 파단면의 SEM 사진을 Fig. 5에 제시하였다. Fig. 5의 비상용화 블렌드 중 (a) 및 (c)에서는 각각 PA 및 PP가 분산상으로 나타나는데 분산상의 입자크기가 10 μm 이상으로 상당히 크며 또한 불균일한 반면 상용화 블렌드의 경우 분산상의 입자크기가 1 μm 이하로 미세하게 작아지고 균일해지는 것을 알 수 있다. 더구나 PP/PA의 중량비 조성이 60/40인 경우 비상용화 블렌드에서는 분산상과 연속상의 구분이 확실치 않고 매우 불균일한 상태를 보이나 상

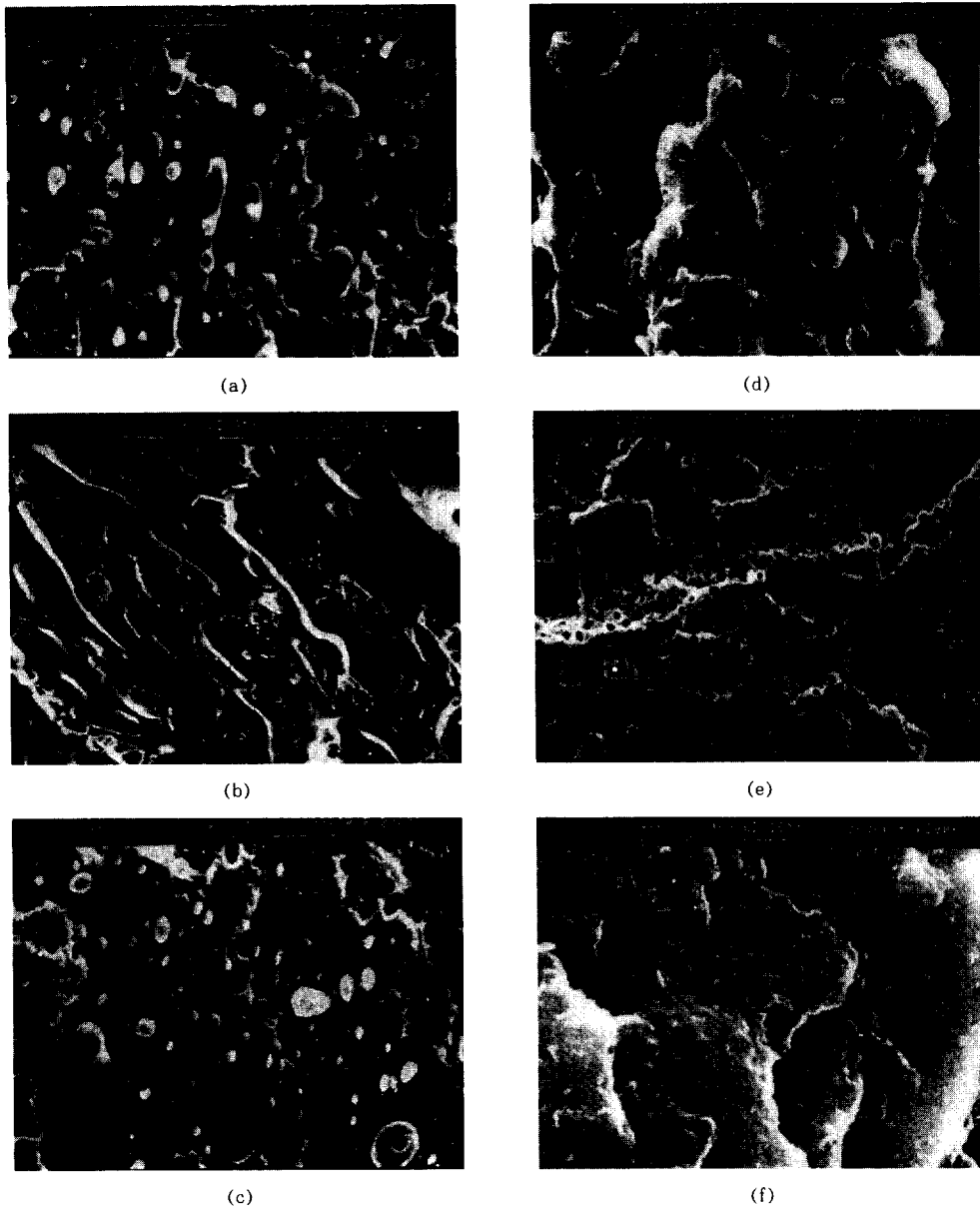


Figure 5. Scanning electron micrographs of PP/PA blends: (a) PP/PA(20/80) ($\times 500$), (b) PP/PA(60/40) ($\times 500$), (c) PP/PA(80/20) ($\times 500$), (d) PP/PP-*g*-MAH/PA(15/5/80) ($\times 1000$), (e) PP/PP-*g*-MAH/PA(55/5/40) ($\times 1000$), and (f) PP/PP-*g*-MAH/PA(75/5/20) ($\times 4000$).

용화에 의해 비교적 균일한 분산을 이루게 되는 것을 확인 할 수 있었다. 본 실험에 사용된 PP-*g*-MAH가 PP/PA 블렌드의 효과적인 상용화제로 작용하고 있음을 알 수 있다. 또한 PP/PA의 중량비 조성이

80/20인 블렌드에 상용화제의 양을 1 wt%로 소량 첨가한 경우도 분산상의 입자크기가 $1 \mu\text{m}$ 내외로 급격히 감소하고 균일해지는 것이 확인되었다. 이는 Fig. 1에 나타난 상용화 블렌드의 결정화 거동 특성

과 비교해 볼 때 효과적인 상용화 작용에 의해 분산상이 충분히 작은 입자크기로 미세 분산되었을 때 계면에서의 영향을 크게 받아 결정성 고분자 분산상의 결정화 거동이 많은 변화를 보이게 되는 것으로 생각된다.

Fig. 6에 각 조성별 PP/PA 블렌드의 Izod 충격강도 결과를 나타내었다. 분산상의 입자크기가 $1\ \mu\text{m}$ 이하로 작고 미세하게 분산된 중량 조성비 80/20, 20/80의 상용화 PP/PA 블렌드의 경우 비상용화 블렌드에 비해 충격강도가 약 2배정도 향상되는 것을 확인할 수 있었다. 반면 PP/PA 블렌드의 중량비 조성이 60/40, 40/60으로서 연속상과 분산상의 구별이 뚜렷하지 않았던 블렌드의 경우는 상용화제를 넣은 상용화 블렌드에서도 충격강도의 향상이 거의 없는 것으로 나타났다. 이것은 상용화 효과에 의해 비교적 균일한 분산상이 형성되었다라든가 분산상의 입자크기가 $5\ \mu\text{m}$ 내외의 정도로 비교적 큰 상태이므로 계면 접촉력이 크고 또한 미세하게 분산상이 형성된 상용화 블렌드에 비해 응력전달 역할이 효율적이지 못하고 따라서 분산상의 소성 변형이 진행되기 전에 파단되었기 때문인 것으로 여겨진다.⁷ 충격강도시험 후 시편 파단면의 SEM 사진에서도 이러한 면을 확인할 수 있었다. 상용화제를 넣지 않은 비상용화 블렌드의 파단면을 보면 계면 접촉력이 약하여 분산상이 매끈하게 분리되어 있는 것이 확인된다. 이는 계면에서 응력이 전달되지 못하고 계면 접촉력이 약해 계면이 쉽게 분리되었기 때문이다. 반면 상용화제를 첨가한 상용화 블렌드의 경우는 입자의 크기도 미세하게 분포되었을 뿐만 아니라 거친 파단면을 형성하였다. 이는 계면에서의 응력전달이 효율적으로 진행되었고 강한 계면 접촉력으로 인해 파단 과정 중 소성 변형 등의 과정에 많은 에너지를 소모하게 되었기 때문이다.

일반적으로 PA의 굴곡탄성율은 흡습시 크게 감소하게 된다. 이를 보완하기 위해 PA를 폴리올레핀과 블렌드하여 굴곡탄성율의 습도 영향을 크게 줄일 수 있었다는 보고도 있었다. Fig. 7에 각 조성별 PP/PA 블렌드의 굴곡탄성율 측정 결과를 나타내었다. 충격강도 결과와는 달리 블렌드에 있어서 상용화제를 넣은 경우와 넣지 않은 경우 모두 비슷한 값의 굴곡탄성율을 가지는 것으로 나타났다. 즉 상용화에 의해 충격강도는 모폴로지에 따라 향상될 수 있지만 고무

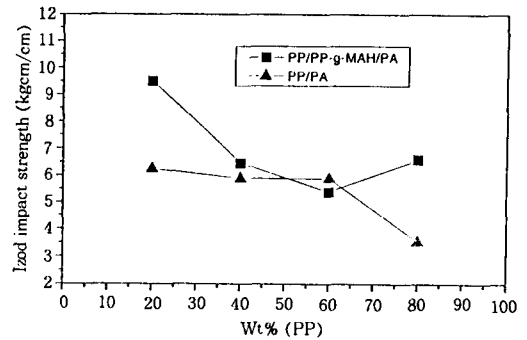


Figure 6. Izod impact strength of PP/PA blends. Compatibilized blends contain 5 wt% of PP-g-MAH.

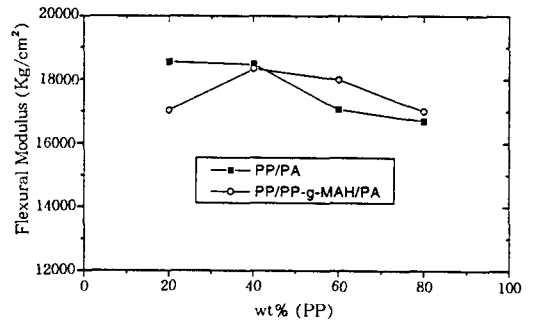


Figure 7. Flexural modulus of PP/PA blends. Compatibilized blends contain 5 wt% of PP-g-MAH.

상 강인화제를 사용한 경우와는 달리 열가소성 수지 입자의 경우는 굴곡탄성율의 감소현상이 나타나지 않게 된 것이다. 이는 분산상이 고무입자에 비해 굴곡탄성율이 큰 수지 입자이기 때문에 충분히 예상되었던 결과이다. 따라서 열가소성 고분자를 강인화제를 선정하여 상용화 효과에 의해 미세분산시킨 상용화 블렌드의 제조는 굴곡탄성율의 저하가 일어나지 않으면서 충격강도의 향상을 도모할 수 있는 물성 개량의 한 방법으로 적용될 수 있을 것이라고 여겨진다.

결론

PP와 PA의 비상용화 블렌드가 상용화 작용에 의해 결정성 고분자 구성성분의 결정화 거동과 모폴로지 및 물성에 어떠한 영향을 받는지를 실험하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. PP-g-MAH가 PP/PA 블렌드에 효과적인 상용화제로 작용하며 각 구성성분의 결정화 거동이 그대로 유지되는 비상용화 블렌드와는 달리 상용화 블렌드의 경우 PA가 분산상을 이룰 때 PA의 결정화가 원래의 온도 영역에서 진행되지 않음이 열적거동 측정 결과 확인되었다.

2. PA가 분산상을 이루는 상용화 블렌드에서 PA의 결정화가 연속상 PP의 결정화 온도영역까지 과잉 냉각된 후 진행되었으나 상용화에 의해 결정화 과정이 많은 영향을 받은 상태에서 진행되므로 냉각 과정 중 비상용화 블렌드의 경우보다는 결정화가 적게 진행됨을 X-선 회절 측정 결과로부터 추정할 수 있었다.

3. 상용화에 의해 분산상의 입자크기가 $1\ \mu\text{m}$ 이내로 미세분산된 블렌드의 경우 비상용화 블렌드에 비해 충격강도가 향상됐다. 반면 PP/PA의 중량비 조성이 60/40~40/60인 블렌드는 상용화에 의해 상호 연속상의 모폴로지에서 비교적 균일한 분산상으로 전환되었지만, 분산입자의 크기가 $5\ \mu\text{m}$ 내외로 비교적 큰 상태였고 충격강도의 향상도 나타나지 않았다. 굴곡탄성율은 상용화 및 비상용화 블렌드 모두 큰 차이를 나타내지 않았다.

참 고 문 헌

1. D. R. Paul and S. Newman Ed., "Polymer Blends", Academic Press, New York, 1978.
2. C. D. Han, "Multiphase Flow in Polymer Processing", Academic Press, New York, 1981.
3. L. A. Utracki, "Polymer Alloys and Blends", Hanser, Munich, 1989.
4. A. A. Collyer Ed, "Rubber Toughened Engineering Plastics", Chapman & Hall, London, 1994.
5. C. B. Bucknall, "Toughened Plastics", Applied Science Publishers, London, 1977.
6. T. Kurauchi and Ohta, *J. Mater. Sci.*, **19**, 1669 (1984).
7. K. K. Koo, T. Inoue, and K. Miyasaki, *Polymer. Eng. Sci.*, **25**, 741 (1985).
8. S. C. Kim and H. R. Brown, *J. Mater. Sci.*, **22**, 2589 (1987).
9. M. E. Dekkers and D. Heikens, *J. Mater. Sci. Letter*, **3**, 307 (1984).
10. M. Xanthos, *Polym. Eng. Sci.*, **28**, 1392 (1988).
11. M. J. Folkes and P. S. Hope Ed., "Polymer Blends and Alloys", Chapman & Hall, London, 1993.
12. Hatsuo Ishida, *Macromol. Chem., Macromol. Symp.*, **50**, 157 (1991).
13. A. Aref-Azar, J. N. Hay, B. J. Marsden, and N. Walker, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **18**, 637 (1980).
14. M. Baitoul, H. Saint-Guirons, P. Xans, and P. Monge, *Eur. Polym. J.*, **17**, 1281 (1981).
15. A. Ghijssels, N. Groesbeek, and C. W. Yip, *Polymer*, **23**, 1913 (1982).
16. H. Frensch and B.-J. Jungnickel, *Coll. Polym. Sci.*, **267**, 16 (1989).
17. O. T. Ikkala, R. M. HolstiMiettinen, and J. Seppala, *J. Appl. Polym. Sci.*, **49**, 1165 (1993).
18. H. I. Kim, B. H. Ahn, D. H. Lee, and Y. S. Yoo, *Polymer (Korea)*, **18**, 316 (1994).
19. S. Wu, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 335 (1987).