

용융압출에 따른 PET/PP 블렌드형의 모폴로지 특성

구 분 기[†] · 김 상 일* · 박 연 흠* · 김 영 철 · 김 동 국**

한양대학교 자연과학대학 화학과, *성균관대학교 공과대학 화학공학과, **한양대학교 이과대학 화학과
(1997년 5월 2일 접수)

Morphological Characteristics of PET/PP Blend Type by Melt Extrusion

Pon Ghi Koo[†], Sang Il Kim*, Yun Heum Park, Yong Cheul Kim, and Dong Kook Kim**

Department of Chemistry, Han Yang University, Seoul, Korea

**Department of Textile Engineering, Sung Kyun Kwan University, Suwon, Korea*

***Department of Chemistry, Han Yang University, Ansan, Korea*

(Received May 2, 1997)

요 약: PEP/PP 블렌드 시트를 용융압출 조건 및 조성변화에 따라 제조하였고, 이 시트를 이축연신하여 필름을 제조하였다. SEM 단면 관찰 결과, 블렌드 시트내 PP 형상은 타원형으로 PET 연속상과 계면분리되어 있었고, PET/PP (90/10 wt%) 시트내 PP 분산상의 크기는 용융압출 조건 변화에 따라 4~14 μm 까지 다양하였다. 즉 스크루 속도가 증가할수록 그리고 압출온도가 감소할수록, PP 분산상의 크기가 작아지는 경향을 나타내었다. 또한, 블렌드 필름내 PET 연속상과 PP 분산상과의 계면에서 미세기공이 형성되었고, 용융압출 조건변화에 따라 23~36%까지 다양하였다. 이러한 미세기공으로 인하여 필름의 밀도가 감소하였고, PP 단독성분 필름의 밀도보다 낮은 PET/PP 블렌드 필름을 얻을 수 있었다. PET/PP (90/10 wt%) 시트내 PP 분산상의 크기가 5 μm 이상일 때, 분산상의 크기가 작을수록 필름의 밀도는 감소하였고, 반면에 미세기공의 함량과 tensile modulus는 증가하였다. 용융압출 조건에 따른 이들의 변화를 블렌딩시 사용된 PET와 PP 수지의 용융점도 차이에 영향을 받는 혼화성을 근거로 해석하여 보았다.

ABSTRACT: PET/PP blend sheets were prepared at various extruding conditions and weight ratios, and films were prepared from the blend sheets by biaxial stretching method. The fractured surfaces obtained from SEM showed that PP phase in the blend sheets was in spheroidal shape, isolated from the interface with PET phase. Its size in PEP/PP(90/10 wt%) sheets was ranged from 4 to 14 μm depending on the extruding conditions. That is, the size of PP phase was decreased with increasing the screw speed and with decreasing the extruding temperature. The microvoids were formed at the interface between PET and PP phases in the blend films and their content was ranged from 23 to 36% depending on the extruding conditions. The density of blend films was decreased due to the formation of microvoids, and thus PET/PP blend film of lower density than PP polymer was obtained by the controlling conditions. With decreasing the size of PP phase in PET/PP (90/10 wt%) sheets, the density of the blend films decreased when its size was larger than 5 μm , whereas the microvoid contents and the tensile modulus of the blend films were increased. The observed changes with the extruding condition were explained on the basis of the effect of their compatibility influenced by the viscosity difference between PET and PP polymers.

Keywords: PET, PP, polymer blends, melt extrusion, morphology.

서 론

고분자 블렌드는 구조나 물성이 화학적으로 서로 다른 중합체, 또는 공중합체의 혼합물로서, 직접적인 중합에 의한 단일 소재로서는 만족시킬 수 없는 새로운 가능성이 있기에 점점 관심의 대상이 되고 있다. 이에 따라 고분자 블렌드는 각종 산업분야로부터 새로운 기능을 계속적으로 요구받고 있으며, 동시에 그 응용범위를 넓혀 나가고 있다.

최근 첨단산업으로 각광받고 있는 정보, 통신 및 전자산업의 급속적인 성장으로 각종 소재의 고급화와 경량화에 대한 요구가 급증하고 있다. 특히 예전에는 종이류가 담당하던 고유영역들이 내수성과 내구성을 앞세운 플라스틱 종이류에 점차 그 기능을 빼앗기고 있는 실정이다. 이에 발맞추어 고급 정보기록 용지, 고급 라벨 및 고급 포장 용지 등의 용도로서, 가벼운 범용 플라스틱 중의 하나인 폴리프로필렌(PP)을 주성분으로 한 종이 용도의 플라스틱 필름과, 비교적 안정된 구조로서 기계적 물성과 내열성이 우수한 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET)를 주성분으로 한 종이 용도의 백색 불투명 필름 등이 상업적인 개발에 성공하여 점차 생활속에 급속도로 퍼져 나가고 있는 추세이다. 그러나 PP를 주성분으로 한 플라스틱 종이류는 기존의 종이와 비교하여 내수성, 내구성 등의 측면에서 상당히 우수한 물성을 갖고 있으나, 한편으로 PP의 단점 중의 하나인 내열성의 한계를 뛰어 넘지 못하였으며, 특정용도에서의 높은 인장강도를 충족시켜 주지 못하였다. 또한 PET를 주성분으로 한 백색 불투명 필름은 종이 대용품으로서의 모든 물성에 있어 PP의 물성을 월등히 능가하나, 필름 그 자체의 비중이 높아(1.35~1.45) 무겁고 뻣뻣한 단점이 있다. 따라서 최근의 연구는 PP와 PET의 블렌드로부터, 종이 용도로 사용되는 상업적인 플라스틱 필름류들의 장단점을 파악하여 새로운 기능 창출을 도모하기 위하여 본 연구를 시작하게 되었다.

블렌드의 물성은 고분자 소재간의 상용성(miscibility)에 의하여 크게 좌우된다. 고분자 상호간의 상용성이 높은 블렌드 선택과, 선택된 고분자간의 상용성을 향상시켜, 특성 향상을 도모한 많은 연구가 진행되었으며,¹⁻⁷ 상용성이 극히 일부만에 국한되거나, 상용성이 거의 없는 블렌드의 경우에는 상용화제

(compatibilizer)의 선택과 이에 따른 특성 변화를 관찰한 연구도 진행되었다.⁸⁻¹⁷

고분자 블렌드는 상용계와 비상용계로 나누어지며, 이것의 기준은 열역학적인 측면이 기준이 된다. 즉 혼합할 때의 자유에너지가 영이나 음수가 되어 두 고분자 사슬이 분자 차원에서도 잘 섞이는 것을 상용성이 있다고 말하며, 이 경우에 속하지 않은 것을 비상용성(immiscibility)이라고 한다. 고분자의 경우 자유에너지의 변화에 기여하는 엔트로피의 증가는 매우 적기때문에 엔탈피의 변화가 0 또는 음수가 되어야 하므로 전체 고분자 블렌드에서 상용성계는 극히 소수이다. 또 다른 측면에서 분자차원이나 열역학적인 기준으로는 분명히 비상용성이지만 상업적으로 만족할 만한 기계적인 물성을 나타낼 때 혼화성(compatibility)이 있다고 하며, 구조적으로는 미세한 분산상을 가질 때 이런 현상이 나타난다.

다양한 목적으로 PET와 PP 블렌드의 상용성과 물성에 관련된 연구도 진행되었다. 1984년 독일의 Y. Georgiev 등은 PET/PP 블렌드의 용융압출 수치로부터, 상용성이 낮은 PET/PP 블렌드가 고온에서 PP의 열산화 반응에 의해 블렌드 내의 화학적 상호작용이 촉진됨을 발표했으며,¹⁸ 1986년 P. Bataille 등은 PET/PP 블렌드의 molding 시트로부터, modulus와 기체투과율을 측정하여, 상용성이 낮은 PET/PP 블렌드에 acrylic acid-propylene 공중합물이 블렌드계의 coupling agent 역할을 한다고 발표하였으며,^{19,20} 1986년 D. L. Wilfong 등은 PET/PP 블렌드의 용융압출 시트로부터, PP가 PET 내의 핵제 역할을 전혀 하지못함을 발표하였으며,²¹ 1989년 H. R. Spreeuwens 등은 분자량이 상당히 높은 PET/PP 블렌드로서 기계적 강도가 높고 쉽게 쪼개지는 섬유를 만들 수 있다고 발표하였다.²²

또한 PET/PP 블렌드를 연신한 필름에 관한 연구는 일찍이 Russia를 중심으로 조금씩 진행되었다.²³⁻²⁶ 1968년 Russia의 E. V. Bestrukh 등은 PET가 소량 함유된 PET/PP 블렌드의 연신 필름으로부터, PET의 함량증가에 따른 기계적 강도의 감소와 연신에 의한 밀도 감소를 발표했으며,²³ 1973년 Russia의 S. V. Vlasov 등은 PET/PP 블렌드의 이축연신 필름으로부터, 열처리에 의한 필름표면의 roughness의 변화와 블렌드계 내부의 기공(void) 관찰에 관한

연구를 발표하였다.²⁴ 그리고 1973년 Russia의 S. V. Vlasov 등은 PET/PP 블렌드의 이축연신 필름으로부터, 연신에 따른 필름표면의 roughness와 haze의 변화에 관한 연구를 발표했으며,²⁵ 1983년에는 Russia의 A. V. Markov 등은 PET/PP 블렌드로부터 열처리에 따르는 블렌드계 내부의 기공의 변화를 관찰한 연구를 발표하였다.²⁶

본 연구에서는 PET를 주성분으로 한 PET/PP 블렌드로부터, 조성변화 및 용융압출 공정조건 변화에 따르는 블렌드 시트의 열적, 물리적, 기계적 특성변화와 블렌드 시트 내부에 형성된 PP 분산상의 구조변화 및 이에 따른 이축연신 블렌드 필름의 기계적, 물리적 특성변화와 미세기공의 형성거동을 체계적으로 조사하여 PET/PP 블렌드 필름의 기능성을 검토하여 보았다.

실 험

시 료. PET 수지는 carboxyl 말단기가 30.1eq./10⁶g이고, 수평균분자량 (M_n)이 2.290×10⁴g/mol의 무첨가계 형을 사용하였고, PET의 분자량은 GPC (Waters, Model 150-C)에 의하여 *m*-cresol 용매로 100 °C에서 측정된 값이다. PP 수지는 결정성을 저하시켜 heat seal성 및 투명성을 부여하기 위하여 ethylene unit가 2~3 wt% random 공중합된 것 (유공, R930Y)으로 용융흐름지수 (melt flow index, MFI)가 4.1 g/10 min인 것을 사용하였다. 상업적인 PP grade의 분자량을 비교하는데 흔히 사용되고 있는 변수는 용융흐름지수와 고유점도이며, 용융흐름지수는 가장 흔히 사용되고 있는 규격인데, 그것은 ASTM D1238, 230 °C에서 특정길이와 직경을 가진 die를 통해 2.16 kg의 loading시 고분자가 일정 시간에 압출되는 질량 (g/10 min)을 나타낸 것이다. PP의 분자량도 GPC에 의하여 142 °C에서 1,2,4-trichloro benzene 용매로 측정된 값이다. 본 연구에 사용된 수지들의 특성을 Table 1에 나타내었다.

블렌드 칩 제조. PET 수지는 진공오븐을 이용하여 120 °C에서 6시간 건조시킨 후, 다시 160 °C에서 3시간 결정화를 시켰으며, PP 수지는 90 °C에서 1시간 동안 건조시켜 수분을 제거하였다. 건조된 수지를 screw length/screw diameter, $L/D=28$, $\Phi=41.8$

Table 1. Characteristics of the PET and PP Polymers Used in This Study

polymer	M_w (g/mol)	M_n (g/mol)	MFI ^a (g/10 min)	density (g/cc)	m.p. (°C)
PP	2.003×10 ⁵	2.917×10 ⁴	4.1	0.910	149.0
PET	4.750×10 ⁴	2.290×10 ⁴	—	1.341	254.3

^a Melt flow index (in units of g per 10 min); ASTM D1238, 230 °C, 2.16 kg.

mm twin-screw extruder (Brabender Ltd., Model PDL-651)를 이용하여 PP 함량이 10, 20, 30 wt% 되도록 PET/PP 블렌드 칩을 제조하였다. 압출기의 압출성형 온도와 스크루 속도는 각각 270 °C와 300 rpm으로 실시하여 수조 (water bath)를 이용한 수냉과 칩절단기 (chip cutter)를 이용하여 1.5×2×3 mm 원통형 블렌드 칩을 얻었다.

블렌드 시트 제조. 제조된 블렌드 칩을 진공오븐을 이용하여 120 °C에서 6시간, 160 °C에서 3시간 건조시킨 후, 건조된 블렌드 칩을 slit width 150 mm T-die를 부착한 $L/D=28$, $\Phi=19.5$ mm single-screw extruder (Haake Bucheler Instruments, Inc., Rheocord System40)를 사용하여 압출성형 하였다. 조성이 일정한 PET/PP (90/10 wt%) 블렌드의 압출기 운전조건은 용융압출 온도 265, 275, 285, 295 °C의 4조건으로 하였으며, 스크루 속도는 각각의 온도에서 80, 100, 120, 140 rpm으로 실시하였다. 조성변화 (PET/PP; 90/10, 80/20, 70/30 wt%)에 따른 용융압출 조건은 용융압출 온도 285 °C, 스크루 속도 100 rpm으로 고정하여 실시하였다. 이 용융 블렌드물을 lip-gap 2.5 mm로 압출하여 40 °C로 조정된 냉각물에 의해 폭 140 mm, 두께 약 1 mm의 캐스팅 블렌드 시트를 얻었다. 용융압출 온도 265 °C 이하의 온도에서는 PET 성분이 충분히 녹지 않아 미용융 물질이 다량 발생되어 균일한 두께의 시트를 제조하기 어려웠다. 또한 비교를 하기 위하여 PET 및 PP 단독성분의 시트도 제조하였다. PP 단독성분의 시트는 용융압출 온도 265 °C, 스크루 속도 100 rpm으로 제조하였으며, PET 단독성분의 시트는 용융압출 온도 285 °C, 스크루 속도 100 rpm으로 제조하였다.

블렌드 필름의 제조. 블렌드 필름의 제조는 온도조절장치가 부착된 이축연신 측정장치 (Iwamoto

Ltd.)를 사용하였으며, 시편시트의 크기는 가로방향 (MD) 12 cm, 세로방향 (TD) 12 cm로 고정하였다. 연신은 동시 이축연신 방법을 선택하였으며, 연신조건은 90 °C에서 3분간 예열하였고, 연신온도 90 °C, 연신배율은 가로 및 세로방향 각각 3×3배로 실시하였으며, 연신속도 30 mm/sec로 실시하여, 평균 두께 100 μm의 이축연신 블렌드 필름을 제조하였다. 열처리 는 180 °C에서 2분간 실시하였다.

열적성질 분석. 블렌드의 열적성질은 differential scanning calorimetry (DSC)에 의해 측정하였으며, Perkin Elmer사의 DSC7을 사용하여 조사하였다. 블렌드 시료 10.00±0.01 mg을 알루미늄 팬에 넣고, 질소 분위기에서 300 °C까지 승온시키고 2분간 완전히 용융시킨 후 액체 질소로 급냉시켜 후가공에서 받았던 열이력을 완전히 없앤 비결정성의 시료를 만든 다음 승온속도 20 °C/min으로 2nd run을 실시하였다. 이렇게 하여 얻은 2nd run DSC thermogram 으로부터 유리전이온도 (glass transition temperature; T_g), 냉결정화온도 (cold crystallization temperature; T_{cc}), 용점 (melting point; T_{m1} , T_{m2})을 구하였다. 또한 결정화온도 (crystallization temperature; T_{c1} , T_{c2})를 측정하기 위하여 다시 이 시료를 300 °C에서 2분간 용융시킨 후 강온속도 20 °C/min 로 냉각하면서 측정하였다. DSC 측정의 온도교정은 인듐 (indium) 용점으로 기준온도를 보정하였다.

전단점도 (Shear Viscosity). Capillary rheometer (Rosand Precision Ltd., Model RH7-1)를 사용하여 long die length 32 mm, long die diameter 1 mm, short die length 4 mm, short die diameter 1 mm에서 PET 및 PP 각 수지의 온도별 전단 속도 (shear rate)에 따른 전단점도를 측정하였다. 측정온도는 265~295 °C까지 10 °C 간격으로 하였다.

밀도 (ρ). *n*-헵탄과 사염화탄소를 목적에 맞게 조합하여 만든 밀도구배관(부침법)을 이용하여 시료를 밀도구배관에 투입 후 25±0.1 °C에서 24시간 지난 다음 측정하였다. 밀도의 교정은 glass bead를 사용하였다.

Tensile Modulus. Instron사의 UTM-4206을 사용하여 ASTM D882 방법으로, 시편크기 15×100 mm, 측정온도 25±0.1 °C, 인장속도 100 mm/min으로 측정하였다.

블렌드내 PP 분산상의 형상 및 미세기공 (Microvoid) 관찰. 액체질소에 의해 급냉된 시료를 절단하여 그 단면을 Jeol사 scanning electron microscope (SEM) JSM-840A를 사용하여 블렌드 시트 및 필름 내부의 PP 분상상과 필름 내부에 형성된 기공을 관찰하였다. SEM 단면사진의 배율은 3000 배로 하였다.

공동함유율 (Microvoid Content, Volume%) 측정. 블렌드 필름내에 형성된 미세기공의 함량을 블렌드 필름의 겉보기 부피에 대한 미세기공의 백분율로 정의 (공동함유율, 식 (3))하여 측정하였다. 먼저, 밀도구배관법에 의하여 측정된 블렌드 필름의 겉보기 밀도값으로부터 다음 식 (1)에 의하여 겉보기 부피를 산출하고, 블렌드 필름 각 구성성분의 실제 밀도와 블렌드의 조성분석에 의하여 측정된 중량분율을 식 (2)에 대입하여 필름의 실제 부피를 산출한다. 필름 각 구성성분의 실제 밀도는 각 단독성분의 필름으로부터 밀도구배관법에 의하여 측정된 밀도값으로 대처하였다. PET 단독성분 필름의 밀도(d_{PET})는 1.394, PP 단독성분의 밀도(d_{PP})는 0.910 값을 얻었다. 식 (1)과 (2)의 결과로부터, 식 (3)에 의하여 공동함유율을 산출하였다.

$$\text{겉보기 부피} = 1/\text{겉보기 밀도} (d_{blend}) \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \text{실제 부피} &= x_1d_1 + x_2/d_2 + \dots + x_id_i \\ &= \sum (x_i/d_i) \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \text{공동함유율 (volume\%)} &= \frac{(\text{겉보기 부피} - \text{실제 부피})}{\text{겉보기 부피}} \times 100 \\ &= [1 - d_{blend} \cdot \sum (x_i/d_i)] \times 100 \end{aligned} \quad (3)$$

여기서, x_i 는 블렌드 필름내 *i*-성분의 무게분율, d_i 는 *i*-성분의 겉보기 밀도이고, 그리고 d_{blend} 는 블렌드 필름의 겉보기 밀도이다.

블렌드로부터 추출된 PP 분산상의 형상 관찰. 블렌드 수지를 선택적 용매인 trifluoroacetic acid (TFA)에 용해시키고, chloroform으로 분산시킨 후 불용해물 (PP)을 여과하여 분리하였다. 필터는 porosity size가 3 μm 이하인 것을 사용하여 크기가 작은 PP 입자가 새어 나가지 않도록 하였고, 여과물 내

PET 성분을 완전히 제거하기 위하여 필터 내에서 TFA, chloroform, methanol 순으로 여과물을 정제하였다. 용매 분리된 PP를 건조시킨 후 Jeol사 SEM JSM-840A를 사용하여 관찰하였으며, SEM 단면 사진의 배율은 3000배로 하였다. 용매분리물 내의 PET 제거 확인은 FT-IR 분광기를 이용하였다.

FT-IR 측정. 블렌드 수지로부터 용매분리한 PP 내 PET가 완전히 제거되었는지 확인하기 위하여 FT-IR (Digilab Ltd., Model FTS-6000)을 이용하여 ATR 법으로 측정하였다. IR (ATR) spectrum 으로부터 PET의 vibration absorption sensitivity 가 가장 좋은 carbonyl stretching peak (1715 cm^{-1}) 와 내부 기준피크 1460 cm^{-1} 를 선택하여, 이들 피크의 흡광도비 (A_{1715}/A_{1460})를 측정하였고, 이 값이 0.04 이하이면 제거되지 않은 PET 함량이 0.1 wt% 수준으로 PET가 거의 제거되었다고 보았다. ATR 시료는 용매분리물을 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ hot plate 위에서 thermal pressed cast film으로 제조하였다.

결과 및 고찰

PET/PP 블렌드 시트의 열적성질. 동일 용융압출 조건 (스크루 속도 100 rpm, 용융압출 온도 $285\text{ }^{\circ}\text{C}$) 에서 조성 (PET/PP; 90/10, 80/20, 70/30 wt%) 변화에 따른 블렌드 시트와 PET 및 PP 단독성분 시트의 열적성질에 대한 DSC 측정결과를 Table 2 에 나타내었고, 2nd run과 cooling run의 DSC thermogram을 Fig. 1과 Fig. 2에 각각 도시하였다. 블렌드 시트 각각의 열적성질이 조성변화에 따라 변함이 거의 없이 유사하게 나타남을 알 수 있었다. PET 단중합체 시트는 T_g (PET 유리전이온도) $81.4\text{ }^{\circ}\text{C}$, T_{cc} (PET 냉결정화 온도) $143.5\text{ }^{\circ}\text{C}$, T_{m2} (PET 용점) $252.9\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 피크가 나타났으며, 그리고 T_{c2} (PET 결정화온도)는 $194.4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 피크가 나타났다. 또한 PP random 시트는 $147.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 T_{m1} (PP 용점) 피크가 나타났으며, $112.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 T_{cl} (PP 결정화온도) 피크가 나타났다. 조성변화에 따른 PET/PP 블렌드 시트 각각의 열적성질에 대한 피크 온도는 T_g $81\text{ }^{\circ}\text{C}$, T_{cc} $132\sim 134\text{ }^{\circ}\text{C}$, T_{m1} $148\sim 149\text{ }^{\circ}\text{C}$, T_{m2} $253\sim 254\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이며, T_{cl} 는 $104\sim 108\text{ }^{\circ}\text{C}$, T_{c2} 는 $191\sim 194\text{ }^{\circ}\text{C}$ 로서 조성변화에 따라 변함이 거

Table 2. Thermal Properties of PET/PP Blend Sheets Extruded at $285\text{ }^{\circ}\text{C}$, 100 rpm

blend sheets	DSC 2nd run ($^{\circ}\text{C}$)				cooling run ($^{\circ}\text{C}$)	
	T_g	T_{cc}	T_{m1}	T_{m2}	T_{cl}	T_{c2}
PET homopolymer	81.4	143.5	-	252.9	-	194.4
PET/PP (90/10 wt%)	80.7	131.8	147.7	253.1	107.7	193.6
PET/PP (80/20 wt%)	81.3	134.2	148.9	253.7	103.5	191.9
PET/PP (70/30 wt%)	81.0	133.0	148.5	253.0	104.4	190.8
random PP	-	-	147.3	-	112.3	-

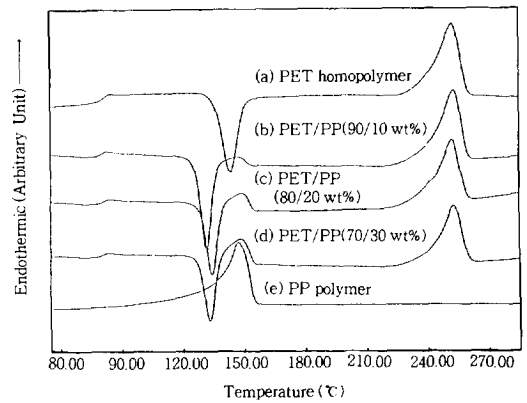


Figure 1. 2nd run DSC thermograms for PET/PP blends sheets; (a) PET homopolymer, (b) PET/PP (90/10 wt%) blend, (c) PET/PP (80/20 wt%) blend, (d) PET/PP (70/30 wt%) blend, and (e) random PP copolymer.

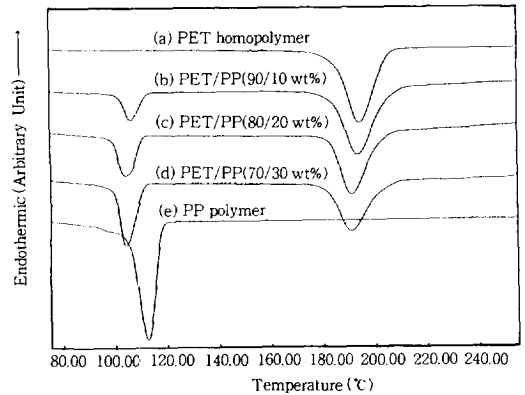


Figure 2. Cooling run DSC thermograms for PET/PP blend sheets; (a) PET homopolymer, (b) PET/PP (90/10 wt%) blend, (c) PET/PP (80/20 wt%) blend, (d) PET/PP (70/30 wt%) blend, and (e) random PP copolymer.

의 없이 유사하게 나타났다. 블렌드 내 PP 함량이 10, 20, 30 wt%로 증가할수록 PET 결정화피크온도, T_{c2} 는 미세한 정도($\sim 2^\circ\text{C}$)의 차이로 강하 경향이 나타났다. PET 및 PP 단중합체 시트 각각의 열적성질과 조성변화에 따른 블렌드 시트의 열적성질을 비교해 보면, T_g , T_{m1} , T_{m2} 는 거의 변화가 없었다. 즉 단독성분 PET 시트와 블렌드 시트의 T_g 점이 일치하고, 블렌드 시트의 PET 용점과 PP 용점이 완전히 분리되어 나타나고, 또한 블렌드 각각의 용점이 단독성분의 용점과 거의 변함없는 것으로 보아 블렌드의 조성변화에 관계없이, PET와 PP는 상호 상용성이 없음을 알 수 있었다. PET 및 PP 단중합체 시트 각각의 결정화 성질과 조성변화에 따른 블렌드 시트의 결정화 성질을 비교해 보면, T_{cc} 는 PET 단중합체 시트가 블렌드 시트보다 $9\sim 12^\circ\text{C}$ 정도 높았으며, T_{c1} , T_{c2} 는 PET 및 PP 단중합체 시트가 블렌드 시트보다 각각 $5\sim 9^\circ\text{C}$ 및 $1\sim 4^\circ\text{C}$ 정도 높게 나타났다. 따라서 승온시 PET 결정화는 블렌드 시트가 단중합체 시트보다 쉽게 시작됨을 알 수 있었고, 강온시 PET 및 PP 결정화는 이들의 단중합체 시트가 블렌드 시트보다 쉽게 시작됨을 알 수 있었다.

조성 (PET/PP; 90/10 wt%)이 일정하고, 용융압출 조건변화에 따르는 블렌드 시트 각각의 열적성질에 대한 피크온도는 T_g $80\sim 82^\circ\text{C}$, T_{cc} $132\sim 134^\circ\text{C}$, T_{m1} $147\sim 149^\circ\text{C}$, T_{m2} $252\sim 254^\circ\text{C}$ 이며, T_{c1} 는 $105\sim 108^\circ\text{C}$, T_{c2} 는 $193\sim 195^\circ\text{C}$ 로서 용융압출 공정조건에 따라 변함이 거의 없이 유사하였고, 조성변화에 따른 블렌드의 열적성질과도 거의 일치하였다. 따라서 용융압출 조건에 관계없이, PET와 PP는 상호 상용성이 없음을 알 수 있었다. PET 및 PP 단중합체 시트 각각의 결정화 성질과 용융압출 조건변화에 따른 블렌드 시트의 결정화 성질을 비교해 보면, T_{cc} 는 PET 단중합체 시트가 블렌드 시트보다 $10\sim 12^\circ\text{C}$ 정도 높았으며, T_{c1} 는 PP 단중합체 시트가 블렌드 시트보다 $4\sim 7^\circ\text{C}$ 정도 높았으며, T_{c2} 는 단중합체 시트와 블렌드 시트의 차이는 거의 없었다. 따라서 승온시 PET 결정화는 블렌드 시트가 단중합체 시트보다 쉽게 시작됨을 알 수 있었고, 강온시 PP 결정화는 이들의 단중합체 시트가 블렌드 시트보다 쉽게 시작됨을 알 수 있었다.

PET 및 PP 각 수지의 온도별, 전단속도에 따른

점도 변화. PET/PP 블렌드의 열적성질에 대하여 언급한 바와 같이, PET와 PP는 상호 상용성이 없으므로, 용융압출에 의한 기계적인 블렌드의 형성과정에서 PET와 PP의 섞임성을 향상시키기 위해서는 이들 수지의 용융점도차가 최소화되는 용융압출 공정조건이 요구됨을 예상할 수 있었다. 따라서 압출성형시 블렌딩 수지, PET와 PP의 용융점도차가 적을수록 잘 섞이게 되어 분산상인 PP가 연속상인 PET 내에 미세하고 균일하게 분포될 것이라고 보았고, 이 결과 블렌드의 물성도 향상될 것이라고 예상하였다.

따라서, 블렌딩 수지들의 전단점도 (shear viscosity)에 대하여 압출기의 공정조건인 압출온도와 스크루 속도의 의존성을 고찰하여 보았다. 용융압출 공정중 압출기의 공정조건에 따른 각 수지의 실제 용융점도를 측정할 수 없으므로, capillary rheometer를 이용하여 PET 및 PP 각 수지에 대하여 온도별 전단속도 변화에 따라 전단점도를 측정하였고, 이의 변화로부터 압출기내 용융점도의 경향성을 미루어 짐작하였다. Rheometer의 측정온도는 예상되는 가공온도로 PP보다 용점이 높은 PET이 완전히 용융될 수 있는 265°C 부터 295°C 까지 10°C 간격으로 하였고, 각 온도에서 전단속도에 따라 전단점도를 측정하여 Fig. 3에 도시하였다. 전단속도와 전단점도의

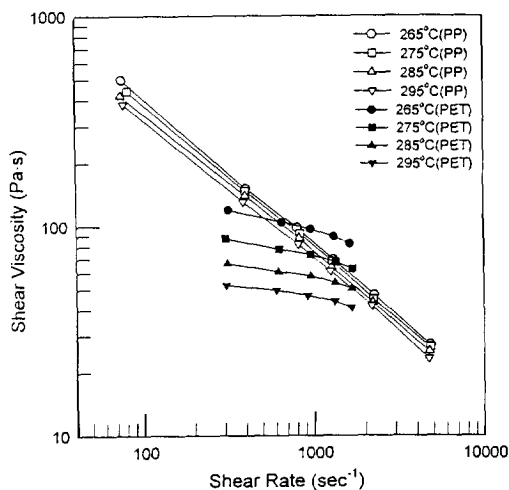


Figure 3. Effect of shear rate on the apparent shear viscosity for PET and PP at various temperatures; 265°C (●; PET, ○; PP), 275°C (■; PET, □; PP), 285°C (▲; PET, △; PP), 295°C (▼; PET, ▽; PP).

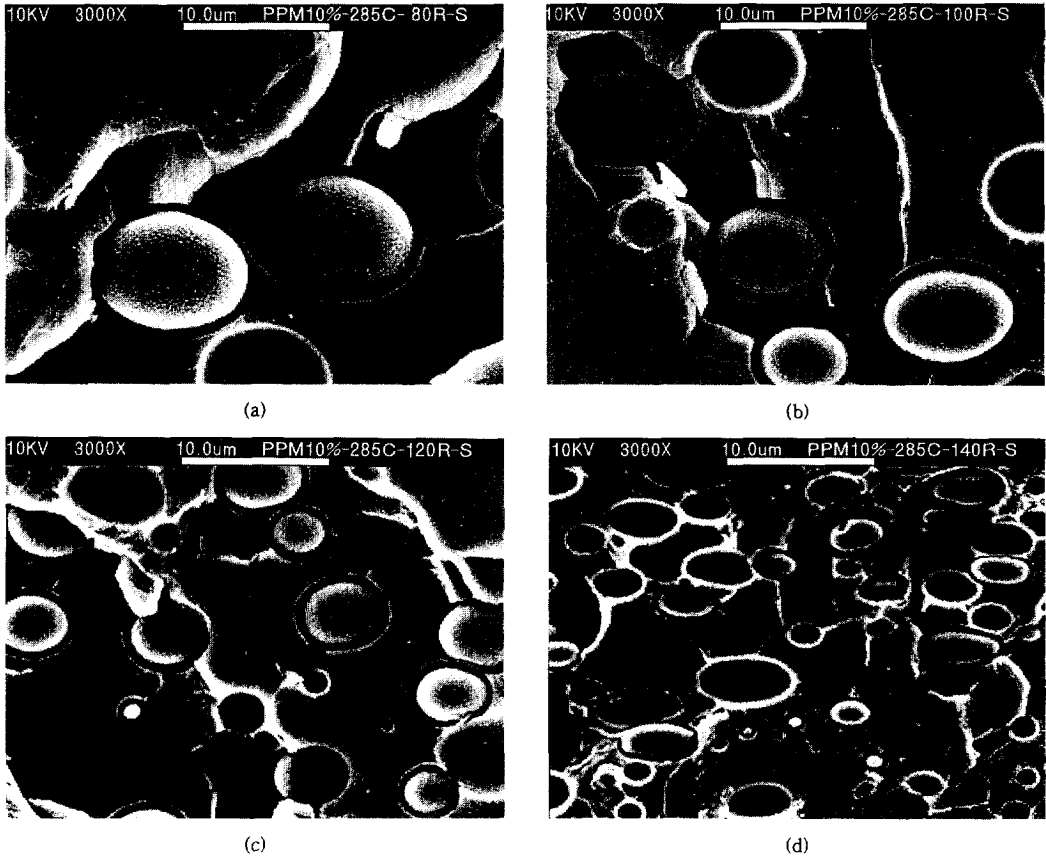


Figure 4. Scanning electron micrographs of the freeze fractured surfaces for PET/PP (90/10 wt%) blend sheets extruded under conditions of 285 °C and (a) 80 rpm, (b) 100 rpm, (c) 120 rpm, and (d) 140 rpm.

plot scale은 common log type로 하였다. PET의 전단점도는 온도가 높아질수록 급격히 감소하는 반면 전단속도가 증가할수록 완만하게 감소하였다. 이와는 대조적으로 PP의 전단점도는 전단속도가 증가할수록 민감하게 감소하나 온도변화에는 전단점도의 변화가 거의 없음을 알 수 있었다. 이 결과로부터 용융압출 성형시 PET의 점도는 압출온도가 높아질수록 급격히 감소하는 반면 스크루 속도의 변화에는 완만하게 변화하고, PP의 점도는 PET와 대조적으로 스크루 속도에 아주 민감하게 변화하나 압출온도의 변화에는 점도의 변화가 거의 없음을 예상할 수 있었다. 좀더 구체적으로 살펴보기 위하여 압출가공 속도(스크루 속도) rpm을 압출기에 대한 근사적인 전단속도식 (4)를 이용하여 해당 전단속도로 환산하여 보았다.

$$\begin{aligned} \gamma_{ch} (\text{sec}^{-1}) &\approx \frac{\pi (D-2H) (N_{rpm}/60)}{H} \\ &\approx \pi (D/H-2) (N_{rpm}/60) \end{aligned} \quad (4)$$

여기서 γ_{ch} 는 스크루 채널에서의 전단속도, D 는 스크루 외경, H 는 스크루 채널 깊이, 그리고 N_{rpm} 은 스크루 속도 (rpm)이다.

본 연구에서 사용된 압출기의 D/H 는 20.5이므로, 식 (4)에 의한 스크루 속도와 전단속도는 대략 같은 값을 갖는다. 따라서 본 연구에서 설정한 용융압출 조건 (스크루 속도; 80~110 rpm, 압출온도; 265~295 °C)에서는 PP의 점도가 PET의 점도보다 상대적으로 높으므로, 동일 스크루 속도에서 압출온도가 낮아질수록, 또는 동일 용융압출 온도에서 스크루 속

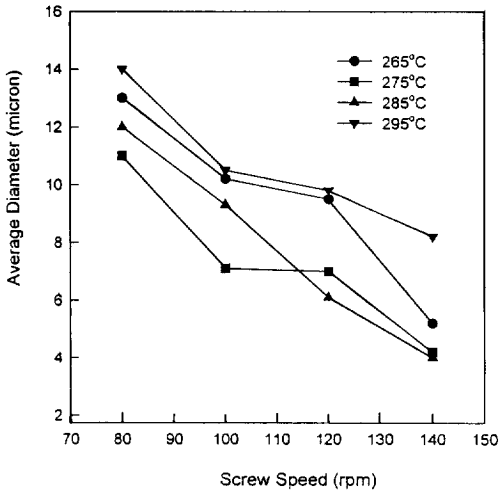


Figure 5. Effect of screw speed on the average diameter of PP phase in PET/PP (90/10 wt%) blend sheets at various extruding temperatures; 265 °C (●), 275 °C (■), 285 °C (▲), 295 °C (▼).

도가 증가할수록 PP와 PET의 점도차이는 감소되었다. 따라서 이러한 점도차이의 감소로 인하여 두 수지간의 상용성은 향상될 것이라 보았다.

블렌드 시트 및 필름 내 PP 분산상의 형상과 미세기공 관찰. 용융압출 공정조건에 따르는 PET/PP (90/10 wt%) 블렌드 시트 내 형성된 PP 분산상의 형상 관찰을 SEM을 이용하여 조사하였다. 그 중 용융압출 온도 285 °C에서 스크루 속도별 SEM 단면 사진 (배율 : $\times 3000$)을 Fig. 4에 나타 내었다. 블렌드 시트 내 PP 분산상의 형상은 구형에 가까운 타원형으로 연속상 PET와 계면분리된 상태로 분산되어 있음을 SEM 단면관찰에 의하여 알 수 있었다.

블렌드 시트 내 PP 분산상의 크기는 각각의 공정 조건별로 조사된 SEM 사진을 이용하여 PP 분산상의 대략적인 장축방향의 크기를 자로 재어 평균직경을 용융압출 조건변화에 따라 Fig. 5에 도시하였다. PET/PP (90/10 wt%) 블렌드 시트 내부에는 용융압출 조건변화에 따라 장축길이가 4~14 μm 크기를 가진 타원형의 PP 분산상이 형성되었다. 블렌드의 열적성질에 대하여 언급한 바와 같이 PET와 PP는 상용성이 없으므로, 용융압출에 의한 기계적인 블렌드 형성과정에서 PET와 PP가 잘 섞이기 위해서는 상호 용융점도가 같아지는 용융압출 조건이 요구됨을

예상할 수 있었고, 이러한 조건에서 분산상인 PP의 입경도 최소화될 것 이라고 보았다. Fig. 5에 나타난 바와 같이, 블렌드 시트의 내부에 형성된 PP 분산상의 크기는, 동일한 스크루 속도에서 용융압출 온도가 275, 285, 295 °C로 높아질수록 PP 분산상의 크기가 크게 형성되었으며, 265 °C에서 PP 분산상 크기는 285 °C와 295 °C 사이의 크기를 나타내었다. 또한 동일한 용융압출 온도에서는 스크루 속도가 80, 100, 120, 140 rpm으로 증가할수록 PP 분산상의 크기가 작아졌다. 이 결과는 온도의 증가보다는 전단속도의 증가에 더욱 민감하게 감소되는 PP의 전단점도와, 전단속도의 증가보다는 온도의 증가에 더욱 민감하게 감소되는 PET 전단점도 (Fig. 3)와 밀접한 관계가 있는 것으로 판단되었다. 즉 동일 스크루 속도에서 용융압출 온도가 275, 285, 295 °C로 증가할수록, 비교적 높은 PP의 점도는 서서히 낮아지나 상대적으로 낮은 PET의 점도는 급속히 낮아져서, PP와 PET의 점도차는 커지며, 상대적으로 고점도의 PP 분산상이 크게 형성된다고 예상할 수 있었다. 또한 동일한 용융압출 온도에서는 스크루 속도가 80, 100, 120, 140 rpm으로 증가될수록, 점도가 높은 PP는 점도가 서서히 낮아져서, PP와 PET의 점도차는 줄어들어 상호 비슷한 점도를 가지게 되어 비교적 잘 섞이게 되며, 이로 인해 PP 분산상의 크기가 작고 균일하게 형성된다고 볼 수 있었다. 동일 스크루 속도에서 용융압출 온도에 따른 분산상의 크기변화는 3~4 μm 정도이고, 이러한 크기변화는 각 온도에서 두 수지간의 용융점도차의 변화와 같은 경향을 나타내고 있는 한편, 동일 용융압출 온도에서 스크루 속도의 증가에 따른 용융점도차는 완만하게 변화하는데 비하여 분산상의 크기변화는 6~8 μm 정도로 오히려 변화폭이 커졌다. 이와 같은 결과로부터 동일 용융압출 온도에서 스크루 속도의 증가에 따른 PP 분산상의 크기 감소는 두 수지간의 용융점도차 영향 외에 전단속도의 증가에 의한 분산효과에 크게 의존함을 알 수 있었다. 용융압출 온도 265 °C에서는 PP와 PET의 점도차가 물론 작지만, PET가 완전히 용융되기에는 충분한 온도가 되지 못하므로 부분적으로 미용융된 PET에 의하여 고점도의 PP 분산상이 275 °C와 285 °C에 비하여 비교적 크게 형성되었음을 알 수 있었다.

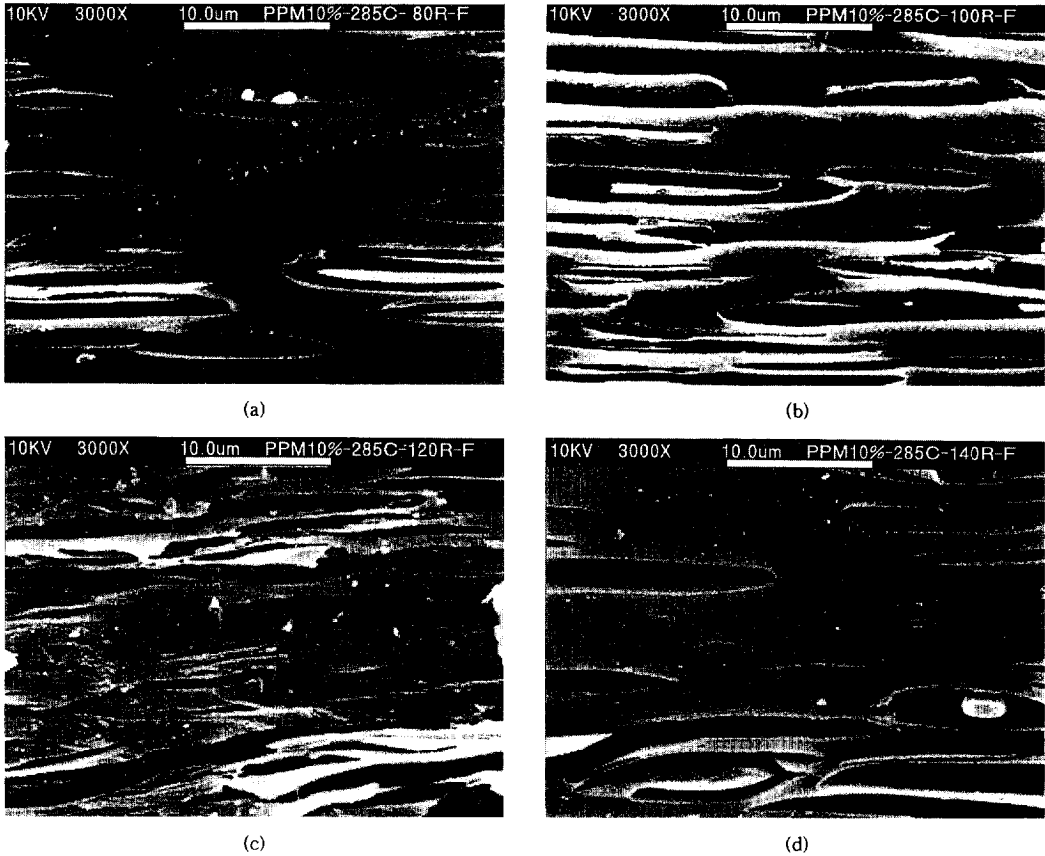


Figure 6. Scanning electron micrographs of the freeze fractured surfaces for PET/PP (90/10 wt%) blend films extruded under conditions of 285 °C and (a) 80 rpm, (b) 100 rpm, (c) 120 rpm, (d) 140 rpm.

용융압출 공정조건 (스크루 속도 100 rpm, 용융압출 온도 285 °C)이 같고, 조성변화 (PET/PP; 90/10, 80/20, 70/30 wt%)에 따른 PP 분산상의 크기 변화는 거의 없는 것으로 관찰되었다.

용융압출 공정조건에 따르는 PET/PP (90/10 wt%) 블렌드 시트로부터 이축연신 필름 내부에 형성된 PP 분산상과 미세기공 (microvoid)의 관찰을 위하여 블렌드 필름단면 또한 SEM을 이용하여 조사하였다. 그 중 용융압출 온도 285 °C에서 스크루 속도별로 제조된 시트의 이축연신 필름의 SEM 단면사진을 Fig. 6에 나타내었다. 그림에서 보듯이 PET/PP (90/10 wt%) 블렌드 필름 내부에는 블렌드 시트 내부에 형성되었던 PET와 PP 계면분리로 인해 이축연신 과정 중에 PP 분산상 주위로 5~45 μm의 길쭉한 형상의 기공이 형성되었다.

기계적 성질 (Tensile Modulus). 용융압출 공정조건의 변화에 따르는 PET/PP (90/10 wt%) 블렌드 시트의 tensile modulus 변화를 Fig. 7에 도시하였다. PP 및 PET 단중합체 시트의 modulus는 각각 149 kgf/mm², 162 kgf/mm²이며, 블렌드 시트의 modulus는 용융압출 조건에 따라 132~163 kgf/mm²로서 비교적 좁은 범위의 분포 (Δ modulus : 31 kgf/mm²)를 나타내었다. 블렌드 시트의 modulus는 스크루 속도 80, 100, 120 rpm 경우, 용융압출 온도가 275, 285, 295 °C로 높아질수록 modulus는 낮아졌으며, 265 °C에서의 modulus는 285 °C와 295 °C의 사이의 값을 나타내었다. 스크루 속도 140 rpm의 경우에는, 용융압출 온도 275, 285 °C에서의 modulus가 급속히 낮아져, 285, 275, 295, 265 °C 순으로 modulus가 증가하였다. 또한 동일한

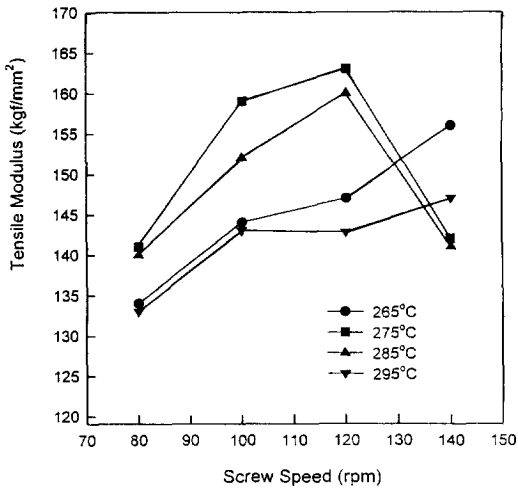


Figure 7. Effect of extruding conditions on the tensile modulus for PET/PP (90/10 wt%) blend sheets.

압출온도에서 스크루 속도에 따른 modulus는, 용융 압출 온도 265 °C와 295 °C에서는 스크루 속도가 80, 100, 120, 140 rpm으로 증가할수록 modulus도 증가하였으나, 용융압출 온도 275 °C와 285 °C에서는 스크루 속도가 80, 100, 120 rpm으로 증가할수록 modulus도 증가하다가 스크루 속도가 140 rpm 이 되면 modulus가 감소하였다.

이는 전술한 바와 같이 PP와 PET의 점도차가 줄어들어 상호 비슷한 점도를 가지게 되는 용융압출 조건에서 두 고분자의 블렌드가 비교적 잘 섞이게 되며, 이로 인하여 PP 분산상의 크기가 작고 균일하게 형성되어, modulus가 증가한다고 예상할 수 있었다. 즉 PP 분산상의 크기와 블렌드 시트의 modulus는 상호 반비례함을 알 수 있었다. Fig. 3에서 예상되는 바와 같이, 용융압출 온도 275, 285 °C의 스크루 속도 140 rpm에서는 PET의 점도가 PP의 점도보다 오히려 높아지는 공정조건으로 판단되며, 이로 인하여 PP 분산상의 크기가 상당히 작게 형성되나, PP 분산상의 크기의 분포가 비교적 불균일하며, 이로 인해 블렌드 시트의 modulus도 감소하였다고 볼 수 있었다.

용융압출 공정조건에 따르는 PET/PP (90/10 wt%) 블렌드 이축연신 필름의 tensile modulus 변화를 Fig. 8에 도시하였다. PP 및 PET 단중합체 이축연신 필름의 modulus는 각각 217 kgf/mm², 452 kgf/mm²이며, PET/PP (90/10 wt%) 블렌드 필름의

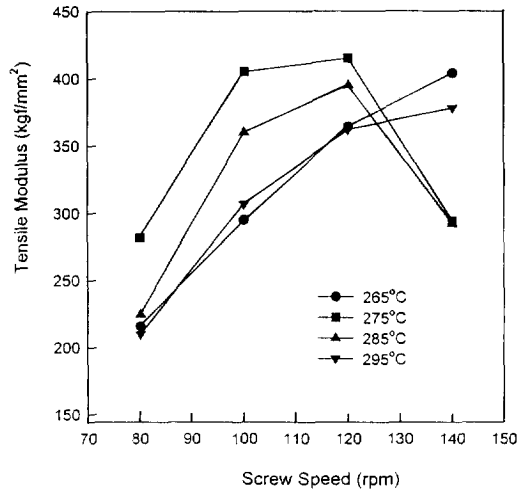


Figure 8. Effect of extruding conditions on the tensile modulus for PET/PP blend films stretched from the PET/PP (90/10 wt%) blend sheets.

modulus는 용융압출 조건에 따라 211~415 kgf/mm²로서 상당히 넓은 범위의 분포 (Δ modulus : 204 kgf/mm²)를 나타내었다. 블렌드 필름의 modulus는, 스크루 속도 80, 100, 120 rpm의 경우, 용융 압출 온도가 275, 285, 295 °C로 높아질수록 modulus가 낮아졌으며, 265 °C에서의 modulus는 295 °C와 유사한 값을 나타내었다. 스크루 속도 140 rpm의 경우에는, 용융압출 온도 275, 285 °C에서의 modulus가 급속히 낮아져, 275, 285, 295, 265 °C 순으로 modulus가 증가하였다. 또한 동일한 압출온도에서 스크루 속도에 따른 modulus는, 용융압출 온도 265 °C와 295 °C에서는 스크루 속도가 80, 100, 120, 140 rpm으로 증가할수록 modulus도 증가하였으나, 용융압출 온도 275 °C와 285 °C에서는 스크루 속도가 80, 100, 120 rpm으로 증가할수록 modulus도 증가하다가 스크루 속도가 140 rpm이 되면 modulus도 감소하였다. 이 또한 PP와 PET의 점도차가 줄어들어 상호 비슷한 점도를 가지게 되는 용융압출 공정조건에서 두 고분자의 블렌드가 비교적 잘 섞여, 이로 인해 PP 분산상의 크기가 작고 균일하게 형성된 블렌드 시트를 연신하였을 경우, 필름의 modulus가 증가함을 예상할 수 있었다. 즉 블렌드 시트에서 PP 분산상의 크기와 블렌드 필름의 modulus는 상호 반비례 관계를 나타내었고, 블렌드 시트의 경우와 같

은 결과를 얻었다. 여기서 용융압출 온도 275 °C와 285 °C의 스크루 속도 140 rpm에서는 PET 점도가 PP 점도보다 오히려 높아지는 공정조건으로 판단되며, 이로 인해 블렌드 시트에서의 PP 분산상이 상당히 작게 형성되나, PP 분산상의 크기의 분포가 비교적 불균일하여, 이를 연신한 블렌드 필름의 modulus는 감소하였다.

블렌드 시트와 필름의 밀도. PP 및 PET 단중합체 시트의 밀도는 각각 0.910, 1.341 g/cm³이며, 조성이 같은 PET/PP (90/10 wt%) 블렌드 시트의 밀도는 용융압출 공정조건의 변화에 따라 1.277~1.279 g/cm³로서 비교적 변화가 적은 유사한 값을 나타내었다. 블렌드 용적이 PP와 PET 만으로 되어 있고 기공이 형성되지 않을 경우, 블렌드의 밀도는 다음 식 (5)와 같이 산술적으로 나타낼 수 있다. 블렌드 내 PP와 PET의 밀도가 이들 단중합체의 밀도와 같을 경우, 산술적 계산에 의한 PET/PP(90/10 wt%) 블렌드 시트의 밀도는 1.280 g/cm³이다.

$$\text{Density (g/cm}^3\text{)} = (x_{\text{PET}}/d_{\text{PET}} + x_{\text{PP}}/d_{\text{PP}})^{-1} \quad (5)$$

여기서, x_{PET} 와 x_{PP} 는 블렌드 내 PET와 PP의 무게분율이고, d_{PET} 와 d_{PP} 는 블렌드 내 PET와 PP의 실제 밀도이다.

실험치 (1.277~1.279 g/cm³)와 계산치(1.280 g/cm³)의 차이는 블렌드 내 PP와 PET의 계면에 형성된 미세기공으로 예상할 수 있었다.

블렌드의 조성이 일정하고 (PET/PP : 90/10 wt%), 용융압출 공정조건에 따르는 블렌드 이축연신 필름과, 비교를 위한 PP 및 PET 단중합체의 이축연신 필름의 밀도를 측정하였다. 또한 용융압출 조건에 따르는 블렌드 필름의 밀도변화를 Fig. 9에 도시하였다. PP 필름의 밀도는 PP 시트의 밀도와 동일한 값인 0.910 g/cm³이었으며, PET 필름의 밀도는 PET 시트의 밀도 (1.341 g/cm³)보다 높은 1.394 g/cm³이었다. PET/PP (90/10 wt%) 블렌드 필름의 밀도는 용융압출 공정조건 변화에 따라 0.891~1.209 kgf/mm²의 상당히 넓은 범위의 변화 (Δ density : 0.318 kgf/mm²)를 나타내었다. 산술적 계산식 (4)에 의한 블렌드 필름의 밀도는 1.324g/cm³로서 실험치는 산술적 계산치의 64~87% 범위를 나타내고 있으며, 이

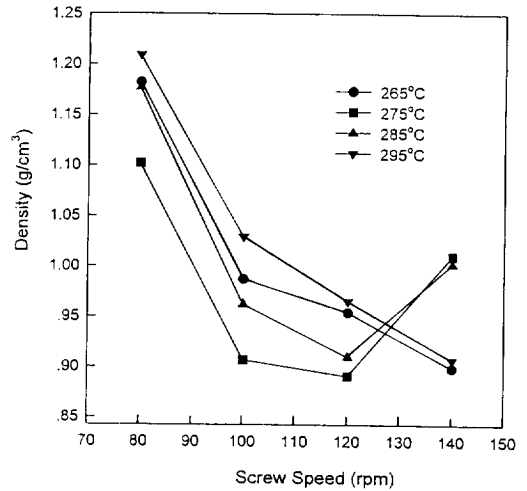


Figure 9. Effect of extruding conditions on the density for PET/PP blend films stretched from the PET/PP (90/10 wt%) blend sheets.

같은 차이는 블렌드 필름의 SEM단면 관찰 (Fig. 6)에서 본 미세기공의 차이로 볼 수 있었다. 용융압출 공정에 따른 블렌드 필름의 밀도 (0.891~1.209 g/cm³)는 미세기공의 형성으로 블렌드 시트의 밀도 (1.277~1.279 g/cm³)보다 매우 낮았다.

PET/PP (90/10 wt%) 블렌드 필름의 밀도는, 스크루 속도 80, 100, 120 rpm 경우, 용융압출 온도가 275, 285, 295 °C로 높아질수록 밀도가 높아졌으며, 265 °C에서의 필름의 밀도는 285 °C와 295 °C의 사이의 값을 나타내었다. 스크루 속도 140 rpm의 경우에는, 용융압출 온도가 275 °C와 285 °C에서의 밀도가 급속히 높아져, 265, 295, 285, 275 °C 순으로 필름의 밀도가 증가하였다. 또한 동일한 용융압출 온도에서 스크루 속도에 따른 필름의 밀도는, 용융압출 온도 265 °C와 295 °C에서는 스크루 속도가 80, 100, 120, 140 rpm으로 증가할수록 밀도가 감소하였으나, 압출온도 275 °C와 285 °C에서는 스크루 속도가 80, 100, 120 rpm으로 증가할수록 밀도가 감소하다가 스크루 속도가 140 rpm 되면 밀도가 증가하였다. 이는 앞에서 설명한 블렌드 필름의 기공의 형성과 tensile modulus의 내용과 유사한 결과로서, PP와 PET의 점도차가 줄어들어 상호 비슷한 점도를 갖게 되는 용융압출 조건에서 두 고분자의 블렌드가 비교적 잘 섞이며, 이로 인하여 PP 분산상의 크기가

작고 균일하게 형성된 블렌드 시트를 연신하였을 경우, 블렌드 필름 내의 기공이 많이 형성되어 필름의 밀도가 감소하여 경량화된 것으로 판단되며, 따라서 블렌드 시트에서의 PP 분산상의 크기와 블렌드 필름의 밀도는 상호 비례관계를 나타내었다. 여기서 용융 압출 온도 275 °C, 285 °C와 스크루 속도 140 rpm에서는 PET의 점도가 PP의 점도보다 오히려 높아지는 공정조건으로 판단되었으며, 이로 인하여 블렌드 시트에서의 PP 분산상의 크기가 상당히 작게 형성되나, PP 분산상의 크기의 분포가 비교적 불균일하며, 이를 이축연신한 블렌드 필름의 밀도는 증가하였다고 보았다.

공동함유율 (Microvoid Content, Volume%). 앞의 블렌드 필름의 기공형성과 블렌드 필름에서 전술한 바와 같이 블렌드 필름 내부의 분산상 주의로 많은 미세기공이 형성하고, 이로 인하여 필름의 밀도가 낮아져 경량화 됨을 알았다. 본절에서는 기공의 함유율, 수치로 표현하고자 기공의 함유율 블렌드 필름의 결보기 부피에 대한 미세기공의 백분율로 정의 (공동함유율)하고, 식 (3)에 의해 측정하였다. 용융압출 공정조건에 따른 블렌드 시트의 경우 공동함유율의 수준은 0.2 (volume%) 정도이나, 이축연신에 의한 블렌드 필름의 공동함유율은 23~36%로 필름내 기공의 함유량이 많음을 알 수 있고, 용융압출 조건변화에 따르는 블렌드 필름의 공동함유율 변화 (Fig. 10)는 블렌드 필름의 밀도와는 상호 반비례 관계를 나타내므로, 블렌드 시트의 PP 분산상 크기와도 상호 반비례 관계를 나타냄을 알 수 있었다.

이제까지 앞에서 언급한 바와 같이, 블렌드의 조성이 일정 (PET/PP, 90/10 wt%)하고, 용융압출 공정조건의 변화에 따른 블렌드 시트 내 PP 분산상의 평균입경과 이 시트로부터 연신된 필름의 tensile modulus, 밀도, 공동함유율의 측정값을 Table 3에 나타내었다. 또한 블렌드 시트 내 PP 분산상의 크기 변화에 따른 블렌드 필름의 modulus 및 블렌드 필름의 밀도를 Fig. 11에 도시하였다. 이 그림에서 알 수 있듯이 블렌드 시트에서의 PP 분산상의 크기가 5 μm 이상일 때, PP 분산상의 크기와 블렌드 필름의 modulus는 상호 반비례 관계를 나타내고, PP 분산상의 크기와 블렌드 필름의 밀도는 상호 비례관계를 나타냄을 알 수 있었다.

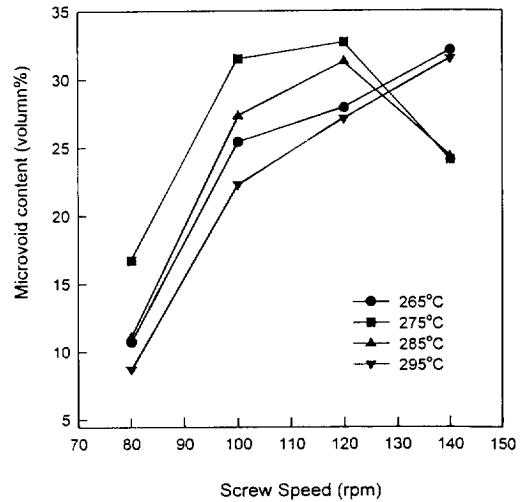


Figure 10. Effect of extruding conditions on the microvoid contents for PET/PP blend films stretched from the PET/PP (90/10 wt%) blend sheets.

Table 3. Effect of Average Diameter of PP Phase in PET/PP (90/10 wt%) Blend Films Stretched from Their Sheets

extruding condition temp. (°C)	screw speed (rpm)	average diameter of blend sheets (μ)	tensile modulus of blend sheets (kgf/mm ²)	density (g/cm ³)	microvoid content (volume%)
265	80	13.1	216	1.182	10.7
265	100	10.2	295	0.987	25.4
265	120	9.5	364	0.954	27.9
265	140	5.2	404	0.899	32.1
275	80	11.0	272	1.102	16.7
275	100	7.1	405	0.907	31.5
275	120	7.0	415	0.891	32.7
275	140	4.2	282	1.005	24.1
285	80	12.1	225	1.177	11.1
285	100	9.3	360	0.962	27.3
285	120	6.1	395	0.910	31.3
285	140	4.0	303	1.002	24.3
295	80	14.0	210	1.209	8.7
295	100	10.5	318	1.029	22.3
295	120	9.8	362	0.965	27.1
295	140	8.2	378	0.907	31.5
^a 265	100	-	217	0.910	-
^b 285	100	-	452	1.394	-

^a Random PP polymer. ^b PET homopolymer.

블렌드 칩, 블렌드 시트, 블렌드 필름 내 PP 분산상의 거동. 블렌드 칩으로부터 용융압출 과정에 의하여 시트를 제조하고, 이 시트로부터 이축연신하여 필

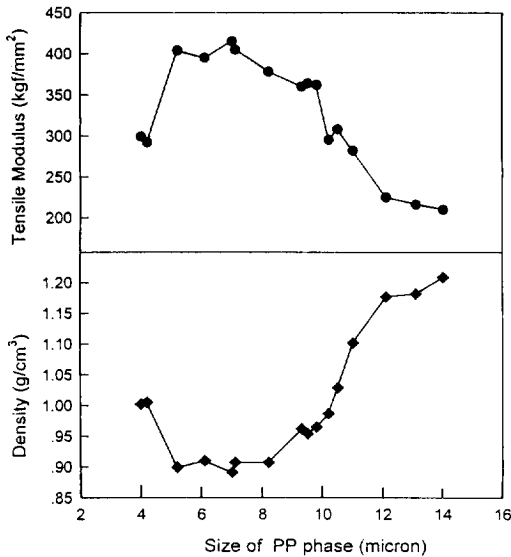
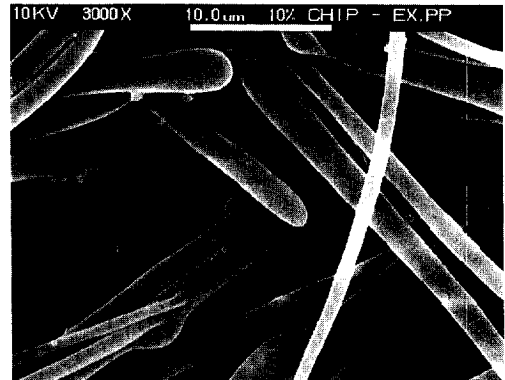
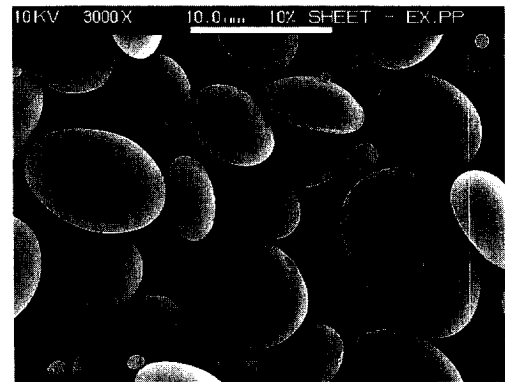


Figure 11. Tensile modulus and density of the blend films against the size of PP phase in PET/PP (90/10 wt%) blend sheets.

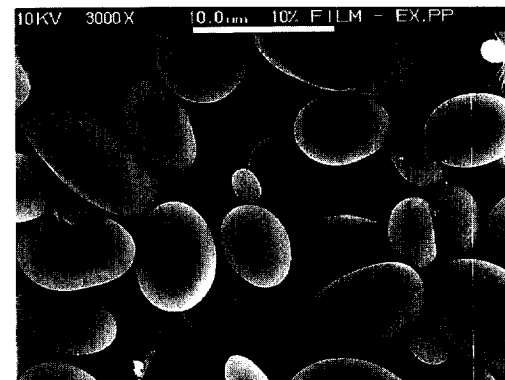
를 제조하기까지의 블렌드 내 PP의 형성거동을 관찰하기 위하여, 블렌드 시트의 용융압출 공정조건이 일정 (스크루 속도 100 rpm, 용융압출 온도 285 °C) 하고, 블렌드의 조성변화 (PET/PP : 90/10, 80/20, 70/30 wt%)에 따라 제조된 블렌드 칩, 시트, 필름으로부터 PP 분산상을 용매분리한 PP의 형상 관찰을 SEM을 이용하여 조사하였다. 조성변화에 따른 PET/PP 블렌드 칩과 동일 압출조건 (285 °C, 100 rpm)으로 용융압출된 블렌드 시트와 이 시트로 이축연신한 필름으로부터 용매분리한 PP의 형상을 관찰하였고, 그 중 PP의 조성이 10 wt%인 블렌드들의 용매분리물 PP의 SEM 관찰을 Fig. 12에 도시하였다. PP 함량이 10 wt%인 블렌드 칩으로부터 용매분리한 PP 형상은 두께가 2~3 μm 정도이고, 길이가 긴 실같은 형상을 하고 있었다. 블렌드 시트에서 용매분리한 PP 형상은 블렌드 시트의 단면 형상 (Fig. 4)에 나타난 PP 분산상과 같은 크기의 타원형을 지니고 있었다. 이는 용매분리 과정에서 블렌드 내 PP 분산상의 형상을 그대로 유지한 채 분리되었음을 알 수 있었고, 또한 칩 내 실같은 형상의 PP는 시트의 형성과정에서 구상으로 재분산 되었음을 알 수 있었다. 그리고 블렌드 필름으로부터 용매분리



(a)



(b)



(c)

Figure 12. Scanning electron micrographs of the PP extracted from (a) PET/PP (90/10 wt%) blend chip, (b) PET/PP blend sheet, and (c) PET/PP blend film.

한 PP 형상은 블렌드 시트로부터 분리된 것과 같은 크기의 타원형으로 보아 이축연신 중 PP의 재분산

및 재결합 (coalescence)은 일어나지 않은 것으로 판단되었으며, 블렌드 필름의 단면 형상 (Fig. 7)에 나타난 PP 분산상의 형상은 납작한 형태로 관찰되는 것으로 보아 이는 블렌드 시트로부터 이축연신 및 열처리에 의하여, 단지 PP 분산상의 형태가 변한 것이지 분산상 크기가 변하지 않은 것으로 예상할 수 있었다. 나머지 조성변화 (PET/PP; 80/20 wt%, 70/30 wt%)에 따른 블렌드의 경우도 위와 같은 결과로 관찰되었다.

결 론

본 연구에서는 90 wt%의 PET와 10 wt%의 PP 함량을 가진 PET/PP (90/10 wt%) 블렌드 칩으로부터 용융압출 공정조건의 변화에 따른 블렌드 시트와 동일 용융압출 조건 (100 rpm, 285 °C)에서 조성변화 (PET/PP; 90/10, 80/20, 70/30 wt%)에 따른 블렌드 시트와 그리고 이들을 이축연신에 의해 제조한 블렌드 필름으로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) PP와 PET는 용융압출 공정조건 및 조성변화에 관계없이 상호 상용성이 없었으며, 승온시 PET 결정화는 블렌드 시트가 PET 단중합체 시트보다 쉽게 시작되는 반면, 강온시 PET 및 PP 결정화는 이들의 단중합체 시트가 블렌드 시트보다 쉽게 시작됨을 알 수 있었다. 또한 블렌드의 비등온 열적성질 (T_g , T_{m1} , T_{m2})은 용융압출 공정조건 및 조성변화에 관계없이 변화가 거의 없었다.

2) SEM 단면 관찰 결과, 블렌드 시트 내부에는 상호 비상용성에 기인된 타원형의 PP 분산상이 PET 연속상과 계면분리된 상태로 분산되어 있었다. 용융압출 조건변화에 따른 PET/PP (90/10 wt%) 시트 내 PP 분산상의 크기는 4~14 μm 까지 다양하였고, 스크루 속도가 증가할수록 또는 용융압출 온도가 감소할수록 작아지는 경향을 나타내었다. 시트 내 분산된 PP 상의 모폴로지는 용융압출 조건에 따른 블렌딩시 사용된 PET와 PP간의 혼화성에 크게 의존함을 알 수 있었다. 동일 압출조건에서 조성변화에 따른 PP 분산상의 크기 변화는 거의 없었다.

3) 블렌드 필름 내부에는 블렌드 시트의 내부에 형성되었던 PET와 PP의 계면분리로 인하여 이축연신

중 PP 분산상 주위로 용융압출 조건에 따라 23~36%의 미세기공이 형성되었으며, 연신에 의한 PP 분산상의 크기변화는 거의 없었다. 블렌드 필름의 밀도는 이 미세기공에 의하여 낮아졌음을 알 수 있었다.

4) 용융압출 조건변화에 따른 PET/PP (90/10 wt%) 시트 내 PP 분산상의 크기가 5 μm 이상일 때, 분산상의 크기가 작아질수록 블렌드 필름의 밀도는 감소하였고, 반면에 미세기공의 함량과 tensile modulus는 증가하였다. 미세기공의 함량은 23~36%로 블렌드 필름의 밀도가 감소할수록 비례적으로 증가하였다. 결과적으로 블렌드 시트 내에 PP 분산상이 미세하고 균일하게 분산되는 용융압출 공정 조건에서 제조된 시트를 연신하였을 경우, 다량의 미세기공 형성으로 PP와 PET 단독 성분으로는 얻을 수 없는 가벼운 블렌드 필름을 얻을 수 있었고, 또한 PET 연속상 내 PP 분산상이 균일하게 분포됨에 따라 PP 단독 성분으로는 얻을 수 없는 우수한 기계적 성질의 필름을 만들 수 있어, 플라스틱 종이 용도로 적합한 기능성을 가질 수 있다고 판단되었다.

5) 동일 용융압출 조건에서, 블렌드의 조성변화에 따른 블렌드 칩, 시트, 필름으로부터 용매분리한 PP의 형상은 블렌드 칩의 경우 두께가 2~3 μm 로 길이가 긴 실같은 형상을 하고 있었고, 블렌드 시트의 경우 시트 단면 형상 (Fig. 4)에 나타난 PP 분산상과 같은 크기의 타원형을 지니고 있었고, 블렌드 필름의 경우 블렌드 시트로부터 분리된 것과 같은 크기의 타원형이었다. 이와 같은 관찰로부터, 칩내 실같은 형상의 PP는 용융압출에 의한 시트의 형성과정에서 구상으로 재분산 되었음을 알 수 있었고, 시트로부터 이축연신 중 PP의 재분산 및 재결합 (coalescence)은 일어나지 않은 것으로 판단되었다.

참 고 문 헌

1. S. L. Akiyama, U. T. Inoue, and T. O. Nishi, *Polymer Blends*, C. M. C., Tokyo, 1981.
2. W. E. Baker and M. Saleem, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 1634 (1987).
3. W. E. Baker and M. Saleem, *Polymer*, **28**, 2057 (1987).
4. M. W. Fowler and W. E. Baker, *Polym. Eng. Sci.*, **28**, 1427 (1988).
5. M. Saleem and W. E. Baker, *J. Appl. Polym. Sci.*, **39**,

- 655 (1990).
6. N. C. Liu, H. W. Xie, and W. E. Baker, *Polymer*, **34**, 4680 (1993).
 7. N. C. Liu and W. E. Baker, *Polymer*, **35**, 988 (1994).
 8. J. W. Barlow and D. R. Paul, *Polym. Eng. Sci.*, **24**(8), 525 (1984).
 9. M. Lambla and M. Seadan, *Macromol. Symp.*, **69**, 99 (1993).
 10. N. C. Liu, H. Q. Xie, and W. E. Baker, *Polymer*, **34**, 4680 (1993).
 11. G. -H. Hu, Y. -J. Sun, and M. Lambla, *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 1039 (1996).
 12. Y. -J. Sun, G. H. Hu, and M. Lambla, *Polymer*, **37**(18), 4119 (1996).
 13. Y. -J. Sun, G. H. Hu, and M. Lambla, *Polym. Eng. Sci.*, **36**, 676 (1996).
 14. Y. -J. Sun, G. H. Hu, and M. Lambla, *Angew. Makromol. Chem.*, **229**, 1 (1995).
 15. Y. -J. Sun, G. H. Hu, and M. Lambla, *J. Appl. Polym. Sci.*, **57**, 1043 (1995).
 16. H. T. Vainio, G. H. Hu, M. Lambla, and J. V. Seppala, *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 843 (1996).
 17. C.-H. Tsai and F. -C. Chang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 321 (1996).
 18. Ya. Georgiev, S. Stoyanov, and K. Dimov, *Angew. Makromol. Chem.*, **122**, 33 (1984).
 19. P. Bataille, S. Boisse, and H. P. Schreier, *J. Elastomers Plast.*, **18**(4), 228 (1986).
 20. P. Bataille, S. Boisse, and H. P. Schreier, *Polym. Eng. Sci.*, **27**(9), 622 (1987).
 21. D. L. Wilfong, A. Hiltner, and E. Baer, *J. Mater. Sci.*, **21**(6), 2014 (1986).
 22. H. R. Spreewuers and G. M. W. Van der Pol, *AP-28, Plast., Rubber Process Appl.*, **11**(3), 159 (1989).
 23. E. V. Nestruxh and M. Yu. Kuchinka, *Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved., Tekhnol. Legk. Prom.*, 6, 51 (Russ. 1989).
 24. S. V. Vlsasov, G. V. Sagalaev, Yu. M. Filatov, R. S. Malyutina, and L. S. Livin, *Plast. Massy*, 10, 52 (Russ. 1973).
 25. S. V. Vlsasov, G. V. Sagalaev, Yu. N. Diligenskii, and L. I. Kurakin, *Plast. Massy*, 2, 34 (Russ. 1973).
 26. S. V. Vlsasov, A.V. Markov, and V. F. Putyakov, *kolloidn. Zh.*, 45, 747 (Russ. 1983).