

폴리카보네이트와의 레이저 투과 용접성 개선을 위한 폴리프로필렌 개질

김대진 · 전일련* · 박해윤** · 서관호**†

경북대학교 산학협력선도대학사업단, *경일대학교 화학공학과, **경북대학교 고분자공학과
(2013년 7월 10일 접수, 2013년 8월 8일 수정, 2013년 8월 29일 채택)

Modification of Polypropylene for Improving the Laser Transmission Weldability to Polycarbonate

Dae-Jin Kim, Il-Ryeon Jeon*, Hae-Youn Park**, and Kwan-Ho Seo**†

Agency of LINC, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea

*Department of Chemical Engineering, Kyungil University, Gyeongsan-si 712-701, Korea

**Department of Polymer Science and Engineering, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea

(Received July 10, 2013; Revised August 8, 2013; Accepted August 29, 2013)

초록: 동종 혹은 이종의 고분자를 레이저로 접착시키는 방법은 레이저 접착이 가지는 장점들로 인해 많은 산업분야에서 광범위하게 사용되고 있다. 산업적으로 많이 사용되는 폴리프로필렌(PP)과 폴리카보네이트(PC)가 레이저 투과 용접이 가능하다면 자동차 헤드램프에 큰 이점을 갖고 적용할 수 있을 것이다. 하지만, 폴리프로필렌과 폴리카보네이트는 상용성이 낮아 레이저 접착을 시켜도 강도가 낮은 문제점이 있다. 본 연구에서는 반응압출을 통해 폴리프로필렌을 글리시딜메타크릴레이트(GMA)로 개질하고, 폴리카보네이트와의 상용성, 기계적 물성 및 레이저 투과 용접을 통해 접착성을 조사하였다.

Abstract: Laser transmission welding of polymers is now used in a very wide range of industries due to its advantages. If the joining between polypropylene (PP) and polycarbonate (PC) occurs by laser transmission welding, the automotive headlight will get a large profit. However, PP/PC have poor miscibility. In the laser transmission welding results, the adhesion strength between PP and PC was very weak. In this study, PP was modified by grafting of glycidyl methacrylate (GMA). The adhesion strength of PC and PP-g-GMA as a reactive compatibilizer was observed. The adhesion strength was investigated by compatibility with PC, mechanical properties and laser transmission welding.

Keywords: laser, welding, modified PP, adhesion.

서 론

레이저 투과 용접(laser transmission welding)은 특정 파장의 레이저에 대한 투과도가 다른 두 가지 물질을 접합시키는 방법으로 현재 고분자 재료의 접합에 응용하기 위해 다양한 연구가 진행되고 있다.^{1,2} 기존의 고분자 접합 방식과는 달리 레이저 투과 용접은 외관상 재료에 손상 없이 접합이 가능하며 3차원적인 입체 구조의 접합도 가능하다. 또한 재료의 열 변형을 최소화 하면서 미세한 접합까지 가능하며 공정상 공정 시간이 단축되고 부가적인 재료나 장비가 필요하지 않아 공정이 간단하다. 이러한 장점으로 인해 최근 자동차 내부 부품, 방수 의류용 합성 섬유 등의 접합에 레이저 투과 용접이 이용되고, 각종 의류용 장비나 전기, 전자 장비 등 여러 분야

에 응용이 시도되고 있다.^{2,4}

레이저 투과 용접에서 접합이 일어나는 개략적인 원리를 Figure 1에 나타내었다.⁵ 접합하려는 두 고분자에 일정한 압력(contact pressure)을 가해 고정시킨 후 레이저를 접합 부분에 조사한다. 상부의 레이저 투과도가 높은 고분자를 통과한 레이저는 하부의 레이저 투과도가 상대적으로 낮은 고분자의 표면에 흡수되어 열로 변환된다. 변환된 열은 하부에서 상부로 전도되면서 상, 하부 표면의 일정 부분을 용융시키고 용융된 부분에서 고분자 사슬간의 침투와 확산이 발생해 최종적으로 접합이 이루어진다.⁶

레이저 투과 용접에 적용되는 고분자는 몇 가지 조건을 만족해야 한다. 첫째, 열가소성 수지이어야 한다. 레이저 조사로 두 고분자 계면에서 발생하는 열에 의해 접합이 이루어지기 때문에 열에 의해서 녹거나 유연해져야 한다. 따라서 열경화성 수지의 경우 레이저 투과 용접을 적용하기 어렵다.³

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: khseo@knu.ac.kr

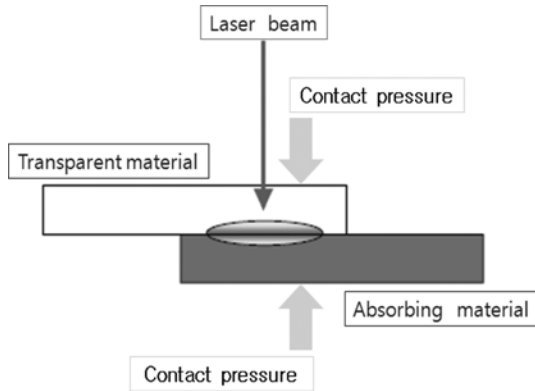


Figure 1. The principle of laser transmission welding of polymers.

둘째, 두 고분자의 용융 거동이 유사해야 한다. 두 고분자 계면에서 열이 발생하여 동시에 두 고분자에 열이 전달되기 때문에 두 고분자는 비슷한 온도에서 용융이 되거나 유연해져야 적절한 접합이 이루어질 수 있다.⁷

셋째, 두 고분자의 레이저 투과도가 서로 달라야 된다. 상부 고분자는 레이저를 투과하고 하부 고분자는 레이저를 흡수해야 한다. 이 때문에 레이저가 직접 조사되는 상부의 고분자는 대부분 비결정성 고분자이다. Figure 2(a)에 나타난 것과 같이 비결정성 고분자의 경우 고분자의 비결정 구조는 레이저 진행에 크게 영향을 주지 않기 때문에 고분자의 레이저 투과도가 높게 나타난다. 반대로 하부의 고분자는 대부분 결정성 고분자이다. Figure 2(b)에 나타난 것과 같이 결정성 고분자의 경우 고분자 결정 구조 계면에서 레이저가 산란, 반사, 굴절되면서 레이저 투과도가 현저히 감소된다. 하지만, 고분자의 경우 레이저가 가지는 특정 파장의 에너지 흡수가 미약하기 때문에 하부 고분자의 경우 레이저 흡수제의 첨가가 필수적이다.^{4,8,9}

마지막으로 두 고분자간의 상용성(compatibility)이 중요하다. 두 고분자 계면의 용융 부분에서 두 고분자의 사슬은 상호간 침투와 확산을 통해 접합된다. 하지만, 고분자간의 상용성이 부족한 경우 사슬간의 침투와 확산이 어려워 접합 강도

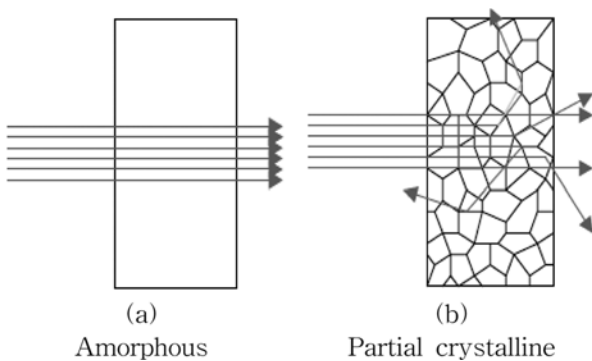


Figure 2. Influence of polymer structures.

저하가 발생할 수 있다. 고분자의 경우 몇몇 경우를 제외하곤 대부분 이중의 고분자외는 상용성이 부족하다. 따라서 고분자 레이저 투과 용접이 보다 널리 응용되기 위해서는 고분자간의 상용성을 높이는 것이 중요하다.^{10,11}

본 연구에서는 레이저 투과 용접이 응용될 수 있는 분야 중 하나인 자동차 헤드램프 제조에 레이저 투과 용접 적용 가능성을 조사하고자 한다. 자동차 헤드램프의 투명 커버 재료에 사용이 되는 폴리카보네이트(polycarbonate, PC)와 하우징의 재료인 폴리프로필렌(polypropylene, PP)의 접합은 레이저 투과 용접의 장점을 이용할 수 있는 대표적인 응용분야이다. 하지만, 비극성 고분자인 PP와 극성 고분자인 PC는 상용성이 부족해서 접합강도가 낮다.¹²⁻¹⁴ 본 연구에서는 PP에 극성기를 도입, PC와 PP의 상용성을 높여 접합강도를 향상시키고자 하였다.

PP의 개질은 glycidyl methacrylate(GMA)를 반응 압출을 통해 그래프트(graft)하는 방법을 이용했다. GMA와 같은 관능성 화합물은 반응성이 우수하고, 극성이 낮은 올레핀계 고분자에 그래프트되어 접착 특성을 증가시키는 반응성 상용화제로서 많이 이용되고 있다.^{12,15,16} 또한 PP외에도 ethylene-propylene copolymer를 사용하였는데 이는 GMA의 그래프트율을 향상시키기 위함이다.^{17,18} PP에 GMA가 그래프트되는 반응은 Figure 3(a)에 나타난 것과 같이 진행된다.¹⁹ GMA가 그래프트된 PP(이하 PP-g-GMA)는 용융 상태에서 PC와 Figure 3(b)에서 나타난 것과 GMA의 에폭시기와 PC 말단의 하이드록실기가 반응하여 상용성을 향상시킨다.^{12,20}

반응 압출을 통해 제조된 PP-g-GMA는 FTIR을 이용하여 그래프트 반응을 확인하고 GMA 함량을 분석하였다. 그리고 PP-g-GMA가 응용 분야인 자동차 헤드램프에 이용이 가능한지를 알아보기 위해 여러 가지 물성을 확인하였고 최종적으로 PC와의 레이저 투과 용접을 통해 PC와의 접착 강도를 조사하였다.

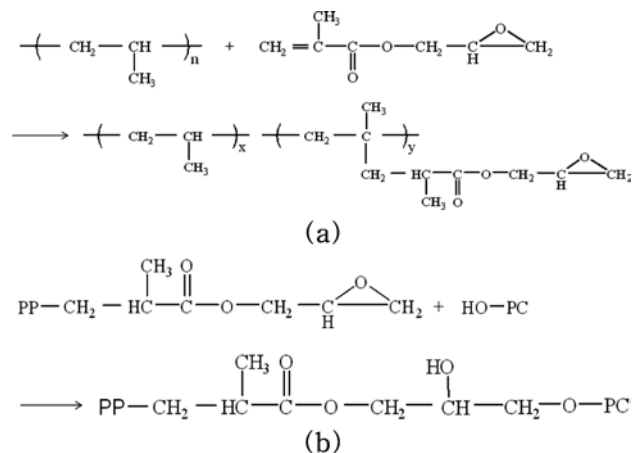


Figure 3. (a) Grafting of GMA to PP in an extruder; (b) reactive compatibilization.

실 험

시약 및 재료. 본 실험에서 사용된 polypropylene(YUHWA POLYPRO[®] 5014)(이하 Homo PP)과 ethylene-propylene block copolymer(YUHWA POLYPRO[®] SB9430)(이하 Block PP-1), ethylene-propylene random copolymer(YUHWA POLYPRO[®] RP2400)(이하 Random PP)는 대한유화, ethylene-propylene block copolymer(BJ500)(이하 Block PP-2)는 삼성토탈, polyethylene terephthalate(SKYPET[®] BB8055) (이하 PET)는 SK 케미칼, polycarbonate(Lexan[®] LS2-111)(이하 PC)는 SABIC Innovative Plastics에서 상업적으로 생산되는 제품을 사용하였다. 사용된 고분자의 기본적인 성질은 Table 1에 나타내었다.

Glycidyl methacrylate(GMA)는 대정화금에서 생산되는 제품을 정제 없이 그대로 사용하였다. 사용한 GMA의 끓는점은 196.8~167.9 °C이다. 그래프트 반응을 위해 사용된 개시제는 Nippon Oil & Fats사에서 생산되는 dicumyl peroxide (DCP)를 사용하였다. GMA와 DCP의 구조는 Figure 4에 나타내었다.

1차 산화방지제는 Great Lakes Chemical사의 phenol계 Anox 20을, 2차 산화방지제는 phosphite계 Alkanox 240을 사용하였다. 충전제로 사용된 탈크(talc)는 평균 입경 11 µm인 KOCH사의 KCNAP-240를 사용하였다. 카본 블랙(carbon black)은 Evonik Carbon Black Korea사의 HIBLACK50L를 사용하였으며 입자 평균 크기는 18 nm이다.

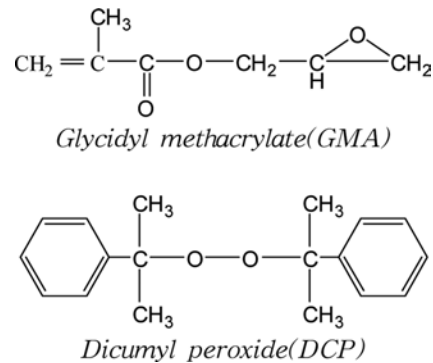


Figure 4. Chemical structures of GMA and DCP.

GMA Grafting. 개질 PP 제조 공정에서 사용되는 적절한 GMA 투입 함량을 선정하기 위해 Table 2에 나타난 것과 같은 조성으로 반응압출하였다. 개시제인 DCP를 0.1, 0.2, 0.3 phr 사용하였고 각각의 개시제 함량에 따라 GMA를 3, 5, 7, 9 wt% 사용하였다. 폴리프로필렌으로는 Block PP-1과 Block PP-2를 사용하였으며 1차 및 2차 산화방지제를 각각 0.1 phr씩 사용하였다. 반응압출은 직경 32 mm, L/D 40의 이축압출기(twin screw extruder)를 이용하였으며, 압출 온도는 160~190 °C, 약 468 rpm으로 하였다.

반응압출을 통해 제조된 block PP-g-GMA는 분쇄하여 Soxhlet 추출기를 통해 정제 과정을 거쳤다. Block PP-g-GMA에 포함된 미반응 GMA이나 각종 불순물을 제거하기 위해 아세톤이 사용되었고 50 °C에서 24시간 동안 정제 과정을 거쳤다.¹⁵ 정제된 block PP-g-GMA는 상온에서 24시간 동안 진공 건조한 후 사용하였다.

FTIR을 통해 block PP-g-GMA의 GMA 함량을 구하기 위

Table 1. Characteristics of Polymers Used in This Study

Polymers	Characteristics
Homo PP	Melt index (g/10 min) : 3.2 T _m (°C) : 162 Softening point (°C) : 152 Physical form : pellet or powder
Block PP-1	Melt index (g/10 min) : 30 Softening point (°C) : 152 Ethylene contents (mol%) : 7.5 Physical form : pellet
Block PP-2	Melt index (g/10 min) : 10 T _m (°C) : 160 Softening point (°C) : 152 Ethylene contents (mol%) : 11.5 Physical form : powder
Random PP	Melt index (g/10 min) : 0.25 T _m (°C) : 139 Softening point (°C) : 133 Ethylene contents (mol%) : 4.2
PET	Melt index (g/10 min) : 21 T _g (°C) : 80 T _m (°C) : 254
PC	T _g (°C) : 150

Table 2. Composition of Block PP-g-GMA with Regards to DCP and GMA Contents

No.	Block PP-1 (wt%)	Block PP-2 (wt%)	DCP (phr)	GMA (wt%)	Antioxidant (phr)
#1	77.6	19.4	0.1	3.0	0.2
#2	76.0	19.0	0.1	5.0	0.2
#3	74.4	18.6	0.1	7.0	0.2
#4	72.8	18.2	0.1	9.0	0.2
#5	77.6	19.4	0.2	3.0	0.2
#6	76.0	19.0	0.2	5.0	0.2
#7	74.4	18.6	0.2	7.0	0.2
#8	72.8	18.2	0.2	9.0	0.2
#9	77.6	19.4	0.3	3.0	0.2
#10	76.0	19.0	0.3	5.0	0.2
#11	74.4	18.6	0.3	7.0	0.2
#12	72.8	18.2	0.3	9.0	0.2

Table 3. Composition of PP/GMA Mixtures

No.	Block PP-1 (wt%)	Block PP-2 (wt%)	GMA (wt%)	Antioxidant (phr)
#1	79.6	19.9	0.5	0.2
#2	79.2	19.8	1.0	0.2
#3	78.8	19.7	1.5	0.2
#4	78.4	19.6	2.0	0.2
#5	78.0	19.5	2.5	0.2
#6	77.6	19.4	3.0	0.2

해 GMA 함량을 알고 있는 시료를 이용해 보정 곡선을 구하였다. 보정 곡선을 구하기 위해 사용된 시료는 Table 3에 나타난 것과 같은 조성으로 제조하였다. 개시제 없이 PP(Block PP-1, Block PP-2)와 GMA의 단순 용융혼련으로 시료를 준비하였다. 용융혼련은 block PP-g-GMA 제조 공정과 동일하게 이축 압출기에서 사용하였고 공정 조건 역시 동일하게 하였다. 제조된 시료는 별도의 정제 과정 없이 분쇄하여 상온에서 24시간 동안 건조한 후 사용되었다.

개질 PP의 제조. 실험을 통해 확인된 최적 GMA 투입 함량(5 wt%)으로 Homo PP와 Block PP를 개질하였으며 개질 반응 조성은 Table 4에 나타내었다. 각 샘플은 펠릿(pellet) 형태의 수지와 파우더(powder) 형태의 수지를 동시에 사용하였다. 이는 헨셀 믹서를 이용한 혼합 과정에서 액상 GMA가 표면적이 큰 파우더 형태의 수지 표면에 코팅이 되어 분산이 잘 되게 함에 있다. 개시제인 DCP의 양은 최종 제품의 melt flow index(MFI)를 고려하여 투입하였다. 헨셀 믹서에서 혼합된 수지와 GMA, DCP는 직경 32 mm, L/D 40인 이축 압출기에 투입되어 160~190 °C 온도에서 400~468 rpm으로 혼합되면서 반응 압출되었다.

반응 압출을 통해 제조된 개질 PP는 상온에서 24시간 동안 진공 건조하여 사용되었다. 기계적 물성과 레이저 접합 시편 제작을 위해 사출성형기를 사용하였으며 형체력 75톤인 LG HICOM-300을 사용하였다. 사출 온도는 230 °C이며 사

Table 4. Composition of Modified PP

Materials	Homo PP-g-GMA	Block PP-g-GMA
Homo PP(pellet) (wt%)	76	-
Homo PP(powder) (wt%)	19	-
Block PP-1(pellet) (wt%)	-	76
Block PP-2(powder) (wt%)	-	19
GMA (wt%)	5.0	5.0
DCP (phr)	0.31	0.16
Antioxidant (phr)	0.2	0.2

출압과 보압은 각각 1260, 420 kgf/cm²이었다. 열변형 온도 시편은 유압 프레스를 사용하여 제작하였다. 230 °C에서 5분 간 압력을 가한 후 냉각 프레스를 이용해 냉각시켜 두께 2.5 mm의 시트를 제작하였다.

개질 PP/PC 블렌드 제조. 개질 PP가 PP/PC 블렌드의 상용성 향상에 미치는 영향에 대해 알아보기 위해 개질 PP/PC 블렌드를 제조하였다. 블렌드 조성은 Table 5에 나타내었다. 충분히 건조된 개질 PP와 PC를 산화방지제와 함께 brabender plasticorder 내에 투입하여 250 °C에서 50 rpm으로 8분간 용융혼련하였다.

개질 PP의 물성 강화. 개질 PP의 기계적 물성 및 열변형 온도를 향상시키기 위해 탈크를 첨가하였고 레이저 흡수율을 높이기 위해 레이저 흡수제인 카본 블랙을 첨가하였다. 또한 개질 PP와 PC간의 접합 강도를 향상시키기 위해 또다른 시도로 개질 PP에 PET를 첨가하였으며 균일한 GMA의 그래프트를 위해 random PP도 사용하였다.

개질 반응은 Table 6에 나타난 조성으로 헨셀 믹서에서 먼저 혼합한 후 이축 압출기에서 동일한 조건에서 반응압출하였다. 개질 PP에 PET를 첨가하는 경우에는 먼저 modified block PP-g-GMA를 준비한 후 건조된 PET와 75:25(modified block PP-g-GMA:PET)의 비율로 다시 이축 압출기를 사용하였다.

이 실험에서는 펠릿 형태의 수지만 사용하였는데 이는 액상 GMA를 파우더 형태의 수지가 아닌 파우더 형태의 탈크에 코팅시켜 헨셀 믹서에서 혼합, 분산하였기 때문이다.

반응 압출을 통해 제조된 개질 PP(modified block PP-g-

Table 5. Composition of Modified PP/PC Blends

Sample	Homo PP-g-GMA (wt%)	Block PP-g-GMA (wt%)	PC (wt%)	Antioxidant (phr)
Homo PP-g-GMA /PC blend	70	-	30	0.2
Block PP-g-GMA /PC blend	-	70	30	0.2

Table 6. Composition of Modified PP

	Modified block PP-g-GMA	Random PP-g-GMA
Block PP-1 (wt%)	67	-
Random PP (wt%)	-	67
Talc (wt%)	25	25
Carbon black (wt%)	3	3
GMA (wt%)	5.0	5.0
DCP (phr)	0.03	0.37
Antioxidant (phr)	0.2	0.2

GMA, random PP-g-GMA, modified block PP-g-GMA/PET)는 상온에서 24시간 동안 진공 건조시켜 사용하였다. 기계적 물성과 레이저 접합 시편 제작을 위해 선행 실험과 동일한 사출성형기를 사용하였다. Modified block PP-g-GMA, random PP-g-GMA의 경우 사출 온도는 230 °C이며 사출압과 보압은 각각 1260, 420 kgf/cm²이었으며 modified block PP-g-GMA/PET의 경우 사출압과 보압은 동일하나 사출 온도가 230~250 °C로 조금 높은 온도에서 이루어졌다. 또한 열변형 온도 시편을 제작하기 위해 이전과 동일하게 유압 프레스를 사용하였다.

분석. FTIR 관찰: 반응 압출을 통해 제조된 개질 PP 내 GMA의 존재 여부 확인과 함량을 확인하기 위해 Fourier transform infrared spectroscopy(FTIR, JASCO FT/IR-620)을 이용하여 시편의 흡광도를 관찰하였다. 정제 과정을 거친 개질 PP를 KBr(IR grade)을 이용하여 IR 시편을 제작하였다. 또한 IR 보정 곡선을 위해 제조한 PP/GMA 혼합물도 동일한 방법으로 시편을 제작하였다. 해상도는 2 cm⁻¹으로 하였으며 관찰 범위는 4000~400 cm⁻¹로 하였다.

열분석: PP와 PC의 상용성 향상에 미치는 개질 PP의 영향을 확인하기 위해 두 고분자의 T_g 이동을 확인하였다. 블렌드 내에서의 두 고분자의 T_g 변화를 조사하기 위해 differential scanning calorimetry(DSC, SHIMADZU DSC-50Q)를 이용하였으며 질소 기류 하에서 10 °C/min의 승온 속도로 상온에서 300 °C까지 측정하였다.

모폴로지: 제조된 고분자 블렌드 시편의 모폴로지는 field emission scanning electron microscopy(FE-SEM, Hitachi S-4300)를 이용하여 관찰하였다. 모폴로지 관찰에 사용된 시편은 brabender plasticorder에서 제조된 블렌드를 액체 질소를 이용해 급랭시킨 후 절단하여 파단면을 얻는 방식으로 제조하였다. 준비된 시편은 백금으로 60초간 표면 코팅을 한 후 모폴로지를 관찰하였다.

물리적 특성: 개질 PP의 기계적 물성은 universal test machine(UTM, Instron Model 4465)을 이용하여 조사하였다. 인장 강도와 신율은 ASTM D638(type II)에 따라 측정하였다. 이때 crosshead speed는 50 mm/min으로 하였다. 굴곡 강도와 굴곡 탄성률은 ASTM D790-03에 따라 3점 굽힘 실험에 의해 측정하였고 crosshead speed는 1.3 mm/min으로 하였다. 그리고 Izod impact tester(YMI TMI52004)를 이용하여 ASTM D256에 따라 실온에서 개질 PP의 충격강도를 조사하였다.

열변형 온도: 개질 PP의 열변형 온도(HDT, heat deflection temperature)를 Vicat tester를 이용하여 조사하였으며 ASTM D648에 따라 측정하였다.

레이저 투과 용접: 반응 압출을 통해 제조된 개질 PP와 PC 간의 접합 강도를 조사하기 위해 레이저 투과 용접 실험을 하였다. 각각의 고분자 재료는 사출 성형을 통해 두께 3 mm

인 쉬트로 제작되었고, Nd:YAG 레이저를 이용하여 레이저 투과 용접 실험을 하였다.

결과 및 토론

DCP 및 GMA 투입 함량에 따른 PP의 개질. 반응 압출을 통해 PC와의 레이저 용융 접착이 가능한 개질 PP를 제조하기에 앞서서 FTIR을 이용하여 GMA의 그래프트율 측면에서 가장 적절한 GMA 및 DCP의 투입 함량을 선정하였다. 과량의 GMA나 DCP는 공정 중 수지의 열분해와 물성 저하를 가속화시키기 때문에 적절한 투입 함량을 선정이 필요하다.²¹⁻²³

먼저 반응 압출을 통한 GMA와 PP의 그래프트 반응의 유무를 확인하였다. GMA와 DCP를 각각 5 wt%, 0.2 phr 이용하여 제조한 block PP-g-GMA를 정제하여 FTIR 측정을 하였으며 측정 결과를 Figure 5에 나타내었다. Figure 5에 나타난 것과 같이 block PP-g-GMA에는 순수 block PP에서는 볼 수 없는 카보닐기 신축 피크(stretching peak)를 확인할 수 있는데 이는 GMA에 있는 카보닐기의 영향으로 생각되며 이 결과를 통해 GMA가 압출기 내에서 PP에 그래프트되는 것을 확인할 수 있었다.²⁴

또한 개질 PP 내의 GMA 함량을 조사하기 위해 먼저 GMA 함량을 알고 있는 시편을 이용하여 보정 곡선을 구하였다. PP와 GMA의 단순 혼합으로 제조된 시편의 FTIR을 측정하여 1730 cm⁻¹에서 나타나는 카보닐기 신축 피크에서의 흡광도를 구하였다. 그리고 시편의 두께에 따른 흡광도 차이를 보정해 주기 위해 PP의 특정 피크인 C-H 신축 피크(2900 cm⁻¹)에서의 흡광도를 구해 두 피크의 흡광도 비를 구하였다. 이 흡광도 비를 이용하여 구한 보정 곡선은 Figure 6에 나타내었다.^{23,24}

Table 7에는 각각의 DCP 양에 따라 GMA 양을 다르게 하

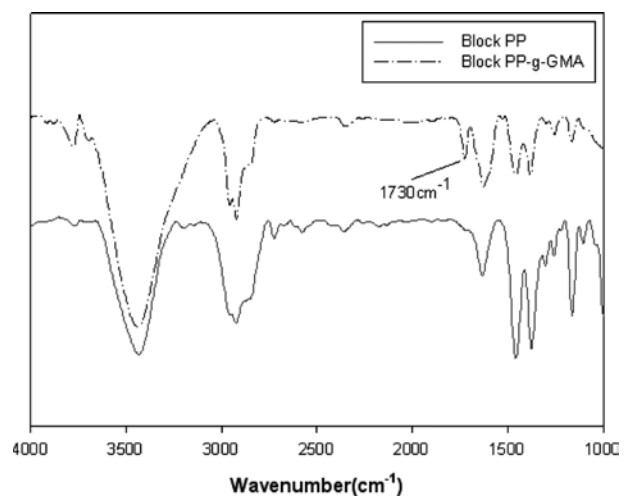


Figure 5. Infrared spectra of block PP-g-GMA and block PP.

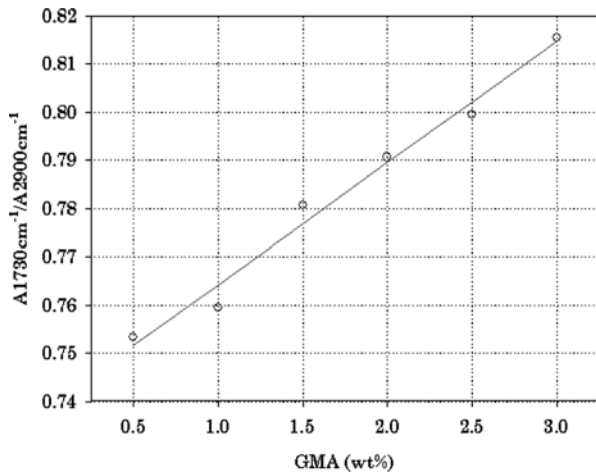


Figure 6. IR calibration curves for determining the amounts of grafted GMA onto the block PP-g-GMA.

Table 7. Concentration Effect of DCP and GMA on Content of GMA in Block PP-g-GMA

No.	Block PP (wt%)	DCP (phr)	GMA (wt%)	Content of GMA in block PP-g-GMA (wt%)	Efficiency (%)
#1	97	0.1	3.0	0.01	0.33
#2	95	0.1	5.0	1.68	34
#3	93	0.1	7.0	1.75	25
#4	91	0.1	9.0	1.26	14
#5	97	0.2	3.0	0.14	4.7
#6	95	0.2	5.0	1.64	33
#7	93	0.2	7.0	1.69	24
#8	91	0.2	9.0	1.11	12
#9	97	0.3	3.0	0.16	5.3
#10	95	0.3	5.0	1.44	29
#11	93	0.3	7.0	1.78	25
#12	91	0.3	9.0	1.09	12

여 제조한 block PP-g-GMA 내의 GMA 함량을 나타내었다. 카보닐기 신축 피크의 흡광도와 C-H 신축 피크의 흡광도의 비를 구한 후 보정 곡선을 이용해서 각각 시편의 GMA 함량을 구하였다. DCP의 양에 상관없이 GMA의 양이 5 wt% 이상이 되면 block PP-g-GMA 내의 GMA 함량의 증가폭이 작아지는 것을 볼 수 있으며 오히려 GMA의 양이 9 wt%가 되면 GMA 함량이 감소함을 볼 수 있다. 또한 GMA의 양이 5 wt%일 때 가장 GMA의 그래프트율이 높다는 것을 확인할 수 있었다. 이와 같은 실험을 통해 GMA의 그래프트 공정 중 투입되는 최적의 양은 5 wt% 임을 알 수 있었다.

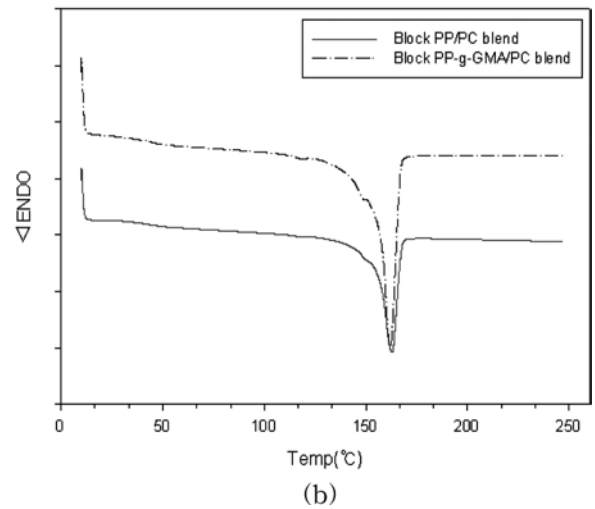
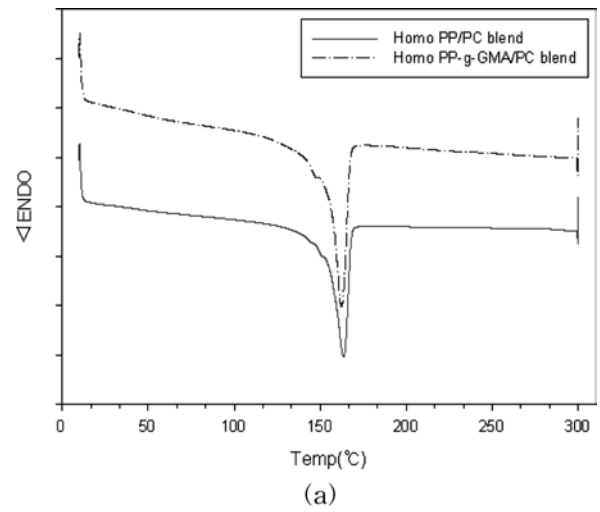


Figure 7. DSC thermograms of (a) homo PP/PC and homo PP-g-GMA/PC; (b) block PP/PC and block PP-g-GMA/PC.

개질 PP/PC 블렌드. 열적 특성: 개질 PP가 PP/PC 블렌드의 상용성 향상에 어떤 영향을 주는지 알아보기 위해 제조된 두 가지 개질 PP(homo PP-g-GMA, block PP-g-GMA)를 PC와 블렌드하여 열적 특성을 조사하였다. Figure 7(a)는 homo PP/PC와 homo PP-g-GMA/PC, Figure 7(b)는 block PP/PC와 block PP-g-GMA/PC의 DSC thermogram이다.

Table 8은 블렌드의 DSC 결과를 토대로 블렌드 내의 고분자 구성 성분들의 T_g , T_m 을 분석한 결과이다. PP와 PC의 블렌드에서는 PC의 T_g 가 148.36 °C로 나타난 반면, 개질 PP와 PC의 블렌드에서는 PC의 T_g 가 145.77 °C로 상대적으로 낮게 나타났다. 이는 PP의 낮은 T_g 의 영향으로 PC의 T_g 가 이동(shift)하였다고 볼 수 있다. 상용성을 가지는 두 고분자의 블렌드에서 두 고분자의 T_g 는 각각의 T_g 의 중간 값으로 이동하게 된다.¹³ 이는 다음의 모폴로지 관찰에서도 동일한 결론을 유추할 수 있다.

Table 8. Thermal Parameters of Pure PP/PC and Modified PP/PC

Sample	Homo PP		Block PP	
	T_g of PC (°C)	T_m of PP (°C)	T_g of PC (°C)	T_m of PP (°C)
PP	-	167.42	-	165.04
PC	146.88	-	146.88	-
PP/PC	148.36	163.59	147.92	162.83
PP-g-GMA/PC	145.77	162.20	144.70	161.74

모폴로지: 개질 PP가 PP/PC 블렌드의 상용성에 미치는 영향을 확인하기 위해 블렌드의 모폴로지를 확인하였다. Figure 8(a)는 homo PP/PC, Figure 8(b)는 homo PP-g-GMA/PC의 파단면을 SEM으로 관찰한 사진을 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 Figure 8(b)의 분산상 PC의 입자 크기가 Figure 8(a)에 비해서 상당히 감소되었고, 입자 크기가 균일해진 것을 확인할 수 있다. 이는 homo PP-g-GMA가 블렌드 시스템 내에서 반응성 상용화제로 작용하여 블렌드의 두 구성 성분 간의 계면 장력을 낮추고 계면간의 접착력을 높여주었기 때문으로 판단된다.^{12,13}

Figure 9(a)는 block PP/PC, Figure 9(b)는 block PP-g-GMA/PC의 모폴로지이다. 입자의 크기의 변화를 통해 block PP-g-GMA 역시 블렌드 시스템 내에서 반응성 상용화제로

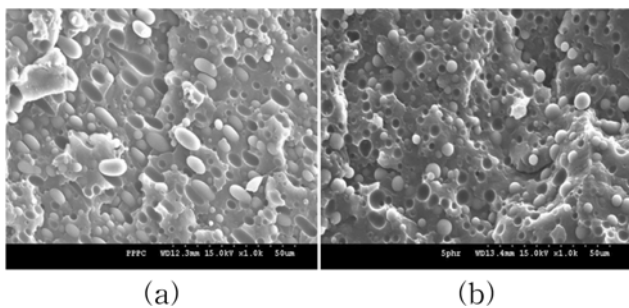


Figure 8. SEM micrographs of (a) homo PP/PC; (b) homo PP-g-GMA/PC.

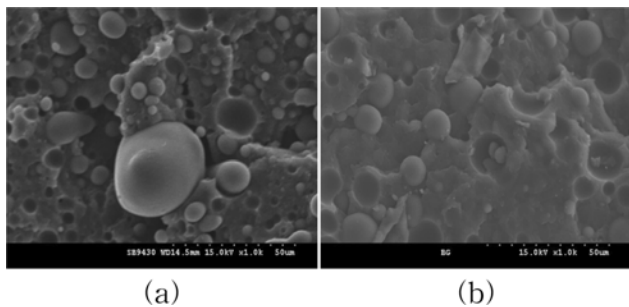


Figure 9. SEM micrographs of (a) block PP/PC; (b) block PP-g-GMA/PC.

작용했기 때문으로 사료된다.

개질 PP. FTIR 관찰: 개질 PP에 GMA의 그래프트 유무를 확인하고 그래프트된 GMA 함량을 확인하기 위해 FTIR 측정을 하였다. Figure 10에서 볼 수 있듯이 네 가지 개질 PP(homo PP-g-GMA, block PP-g-GMA, modified block PP-g-GMA, random PP-g-GMA)에서 모두 순수 PP에서는 볼 수 없는 카보닐기의 신축 피크(1730 cm^{-1})를 확인할 수 있다. 이를 통해 GMA가 PP에 그래프트되었음을 확인할 수 있었다.

실험에서 구한 보정 곡선을 이용하여 개질 PP 내의 GMA 함량을 계산하여 Table 9에 나타내었다. Homo PP-g-GMA의 경우 개시제 DCP의 투입 함량이 block PP-g-GMA에 비해 많음에도 불구하고 GMA 함량이 낮게 나타났다. 이는 block PP와 GMA의 반응성이 homo PP와 GMA의 반응성보다 높기 때문으로 생각된다.^{17,18} Modified block PP-g-GMA와 random PP-g-GMA의 경우 낮은 GMA 함량을 보이는데 이는 무기물인 탈크의 영향으로 사료된다.

물리적 특성: PC와의 상용성이 확인된 homo PP-g-GMA, block PP-g-GMA와 굴곡 강도, 굴곡 탄성률을 향상시키기 위

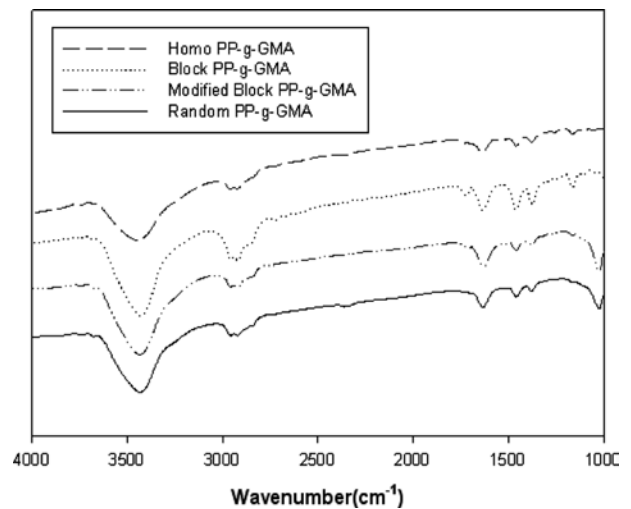


Figure 10. Infrared spectra of modified PP.

Table 9. Content of GMA in Modified PP(GMA 5.0 wt%)

Samples	DCP (phr)	Talc (wt%)	Content of GMA in modified PP (wt%)	Efficiency (%)
Homo PP-g-GMA	0.31	-	0.76	15
Block PP-g-GMA	0.16	-	1.54	31
Modified Block PP-g-GMA	0.03	25	0.68	14
Random PP-g-GMA	0.37	25	0.72	14

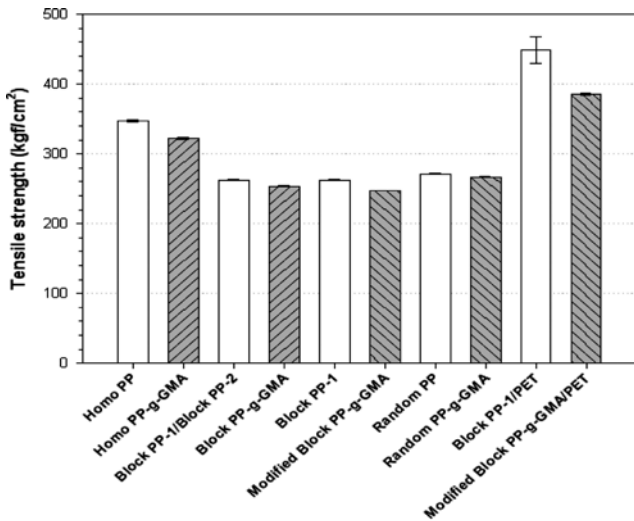


Figure 11. Tensile strength of modified PP and pure PP.

해 탈크를 첨가한 modified block PP-g-GMA, random PP-g-GMA, modified block PP-g-GMA/PET의 물성을 조사하였다. 개질 PP가 실제 여러 분야에 응용이 되기 위해서는 일정 수준의 물성을 가져야 하므로 인장 강도, 신율, 굴곡 강도, 굴곡 탄성률, 충격 강도를 조사하였다.

Figure 11은 개질 PP와 순수 PP(PP/PET 포함)의 인장 강도를 나타낸 것이다. 인장 강도는 개질 PP가 순수 PP보다 낮은 값을 나타내었다. 이는 개질 공정에서 높은 열과 피옥사이드 개시제인 DCP의 영향으로 PP 사슬이 절단되었기 때문으로 판단된다. 또한 충전제인 탈크가 포함된 경우 많은 양의 탈크가 고분자 매트릭스에 고르게 분산되지 못하여 인장 강도의 저하에 영향을 주었다고도 볼 수 있다. 매트릭스에 고르게 분산이 잘 된 경우 탈크는 외부의 충격에너지를 흡수하여 수지의 인장 강도를 향상시킨다. 하지만, 많은 양의 탈크가 첨가되면 탈크 입자끼리 덩어리를 형성하게 되어 매트릭스에 탈크가 고르게 분산되지 못하게 되며 이는 곧 물성 저하로 이어진다.²⁵

Figures 12, 13은 각각 개질 PP와 순수 PP의 굴곡 강도와 굴곡 탄성률을 나타낸 것이다. 탈크가 투입되지 않은 개질 PP(homo PP-g-GMA, block PP-g-GMA)의 경우 공정 중 발생하는 PP의 열분해로 인해 순수 PP보다 굴곡 강도와 굴곡 탄성률에서 낮은 수치를 나타내었다. 하지만, 탈크가 포함된 개질 PP(modified block PP-g-GMA, random PP-g-GMA, modified block PP-g-GMA/PET)의 경우 굴곡 강도와 굴곡 탄성률 모두 순수 PP보다 향상되었음을 볼 수 있다. 이는 충전제로 사용된 탈크가 충격에너지를 흡수함으로써 파괴표면 에너지(fracture surface energy)를 상승시키기 때문인 것으로 해석할 수 있다.²⁶ 하지만, modified block PP-g-GMA/PET의 경우 굴곡 탄성률은 PP/PET에 비해서 향상되었지만 굴곡 강도에서는 저하되었다. 굴곡 탄성률은 탈크의 영향으로 향상되

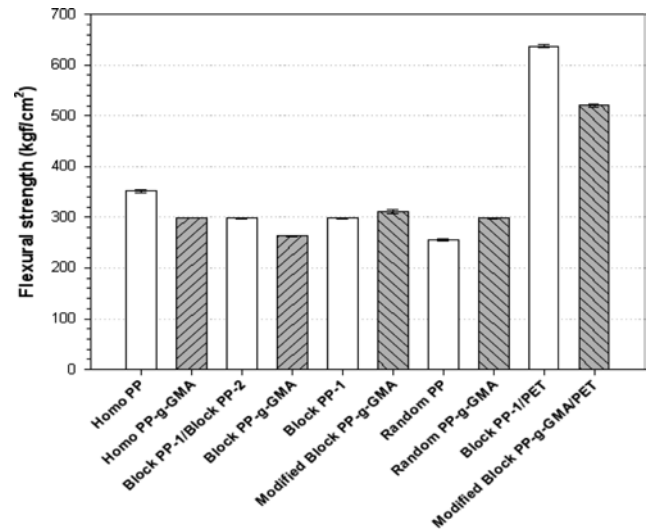


Figure 12. Flexural strength of modified PP and pure PP.

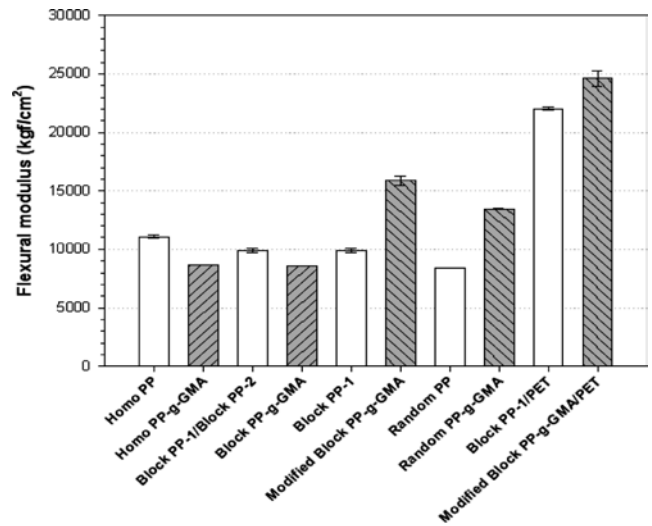


Figure 13. Flexural modulus of modified PP and pure PP.

었지만 굴곡 강도는 탈크의 영향보다 PP의 열분해의 영향을 더 많이 받았다고 생각된다. Modified block PP-g-GMA/PET는 PP의 개질 공정을 거친 후 다시 이축 압출기에서 PET와 혼합되는 공정을 거쳐서 제조됨으로 PP의 열분해가 더 가속화되었다고 볼 수 있다.

개질 PP와 순수 PP의 신율과 충격 강도를 Figures 14, 15에 각각 나타내었다. Figures 14, 15에 나타낸 것과 같이 개질 PP의 신율과 충격 강도는 모두 저하되었음을 알 수 있다. 이는 공정 중에 발생하는 수지의 열분해가 영향을 주었다고 생각되며 탈크가 투입된 개질 PP의 경우 충전제인 탈크의 영향도 적지 않다고 생각된다. 신율의 경우 탈크와 고분자 매트릭스 사이의 약한 계면과 충전제의 매트릭스 운동성 제한 때문에 저하되었다고 해석할 수 있다.^{25,27} 충격 강도의 경우

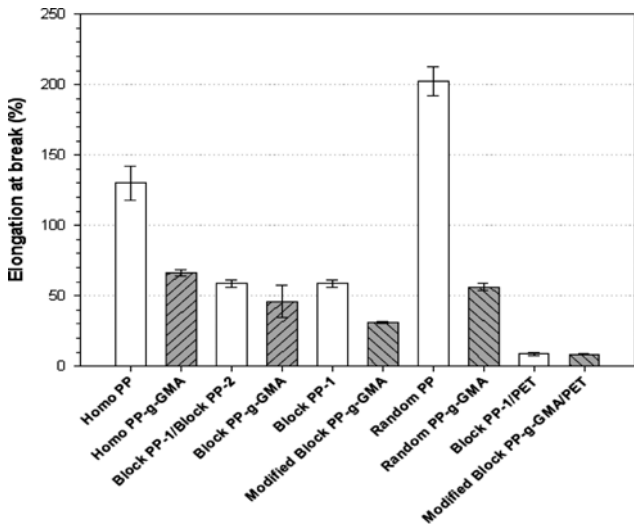


Figure 14. Elongation at break of modified PP and pure PP.

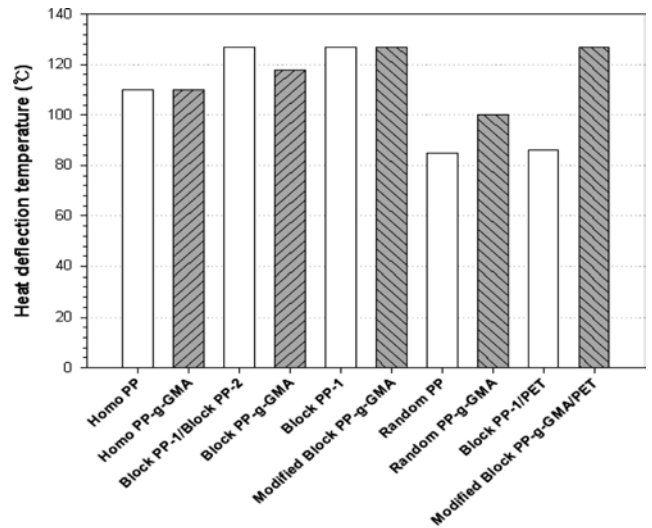


Figure 16. Heat deflection temperature of modified PP and pure PP.

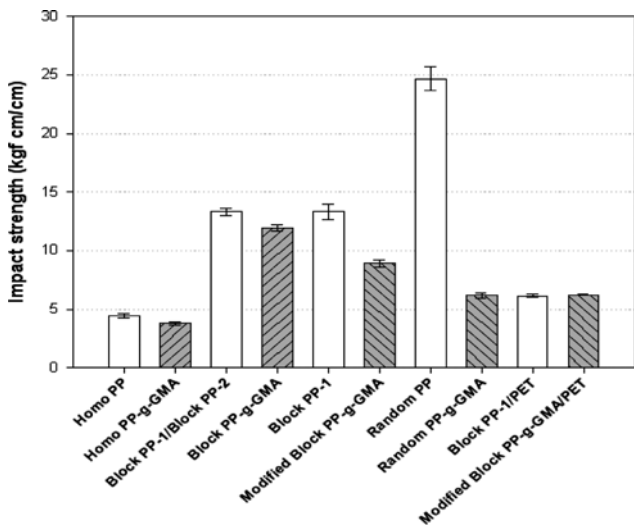


Figure 15. Impact strength of modified PP and pure PP.

충격에 의한 크랙의 전달 속도가 고분자보다 무기질 충전제인 탈크가 빠르기 때문에 충격 강도의 저하가 나타난다고 해석된다.^{25,28}

열변형 온도: Figure 16에는 개질 PP와 순수 PP의 열변형 온도를 나타내었다. PC와의 레이저 용융 접착이 가능한 PP의 응용 가능성이 가장 높은 분야는 자동차 헤드램프 분야이다. 자동차 헤드램프에 개질 PP가 사용되기 위해서는 램프의 높은 열을 견딜 수 있어야 하므로 높은 열변형 온도를 가져야 한다. 하지만, 탈크가 투입되지 않은 개질 PP의 경우 개질 공정 중 일어나는 PP의 열분해의 영향으로 순수 PP보다 열변형 온도가 낮게 관찰된다. 하지만, 탈크가 투입된 개질 PP의 경우의 열변형 온도는 향상되었고 이는 탈크의 영향이라고 생각된다. 열변형 온도는 일정 하중 하에서 일정 시간

에 일정한 변형을 할 때의 온도이다. 따라서 변형 속도가 느려지면 열변형 온도는 높아진다. 일반적으로 탈크와 같은 충전제는 고분자의 변형을 방해하기 때문에 고분자의 변형 속도를 늦추게 되고 이 때문에 열변형 온도는 증가한다.^{29,30}

레이저 투과 용접: 개질 PP가 실제 PC와의 레이저 투과 용접이 가능한지를 확인하기 위해서 레이저 투과 용접 실험을 하였다. 개질 PP와 PC를 3 mm 두께의 쉬트로 제조하여 Nd:YAG 레이저를 이용하여 실험을 시행하였다.

Figure 17에 나타낸 것과 같이 카본 블랙이 투입되지 않은 개질 PP(homo PP-g-GMA, block PP-g-GMA) 경우 레이저 접합에 실패하였다. 이는 Nd:YAG 레이저가 방출하는 1064 nm의 파장대의 빛에너지를 고분자가 효과적으로 흡수할 수 없기 때문이다.⁸ 따라서 대부분의 에너지는 고분자에 흡수되어 열로 변환되지 않고 투과되어 결국 레이저 투과 용접이 불가능해진다.

레이저 흡수제로 알려진 카본 블랙이 투입된 개질 PP

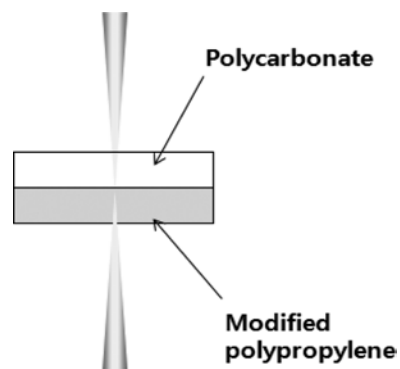


Figure 17. Laser welding of modified PP(without carbon black) and PC.

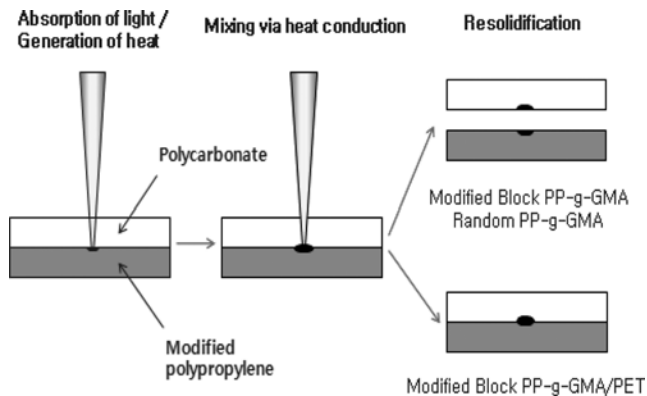


Figure 18. Laser welding of modified PP(with carbon black) and PC.

Table 10. Adhesion Strength of Modified PP and PC

Samples	Adhesion strength (kgf/cm ²)
Homo PP-g-GMA	-
Block PP-g-GMA	-
Modified block PP-g-GMA	10.0
Random PP-g-GMA	10.0
Modified block PP-g-GMA/PET	139.0

(modified block PP-g-GMA, random PP-g-GMA, modified block PP-g-GMA/PET)의 경우 Figure 18에 나타난 것과 같이 이전 실험과 달리 모든 시편이 레이저를 효과적으로 흡수하였고 흡수된 레이저는 열로 변환되어 상, 하부 고분자를 모두 용융시켰다. 이를 통해 카본 블랙이 효과적인 레이저 흡수제임을 알 수 있었다.⁹ 하지만, 용융이 끝난 후 용융된 부분이 다시 고화되면 modified block PP-g-GMA/PET 시편을 제외하고 나머지 두 시편은 모두 접합 강도가 약해서 접합면이 떨어지는 현상을 관찰할 수 있었다. 이는 PP-g-GMA가 블렌드 시스템 내에서는 어느 정도 상용성을 가지지만 레이저 용융 접합에서는 PC와의 접합 강도를 유지할 만큼의 상용성을 보여주지 못한다고 볼 수 있다. Modified block PP-g-GMA/PET의 경우 접착성이 강한 PET의 영향으로 PC와의 레이저 투과 용접에서 Table 10에서 나타난 것과 같이 어느 정도의 접합 강도를 나타내었다. 또한 용해도지수(solubility parameter) 측면에서도 PET는 PC와 유사하므로 용융 상태에서 서로 상용성을 충분히 가져 접합이 이루어졌다고도 볼 수 있다.³¹

결 론

본 연구에서는 레이저 투과 용접에 자동차 헤드램프에 각각 이용되는 PP와 PC를 적용하기 위해 PP를 개질하였고 개질된 PP의 물성과 레이저 투과 용접을 통한 PC와의 접합 강

도를 조사하였다. GMA를 반응 압출을 통해 PP에 그래프트시켜 PP를 개질하였고 개질된 PP를 FTIR을 이용하여 GMA의 그래프트 반응을 확인하고 그래프트율을 조사하였으며 PC와의 블렌드물을 제조하여 상용성을 연구하였다. 또한 개질된 PP에 레이저 흡수제인 카본 블랙과 충전제인 탈크, 접합 강도 향상을 위해 PET를 첨가하여 그들의 물성과 레이저 투과 용접을 통한 PC와의 접합 강도를 실험하였다.

1. 개질 PP 제조 시에 개시제의 양과는 무관하게 GMA가 5 wt%일 때 가장 높은 그래프트율을 확인할 수 있었다. 또한 GMA의 양이 9 wt%일 때는 오히려 GMA 함량이 감소하였다.

2. 개질 PP는 PC와의 블렌드 시스템에서 반응성 상용화제로 작용하여 PP/PC간의 상용성을 향상시킴을 DSC와 SEM 실험을 통해 확인할 수 있었다.

3. 개질 PP는 자동차 헤드램프 하우징 재료로 응용되기 위해서는 일정 수준 이상의 기계적 물성 및 열변형 온도를 가져야 한다. 개질 PP 제조 공정 중 발생하는 PP의 열분해의 영향으로 물성은 저하되지만 충전제로 탈크가 투입되면서 굴곡 강도 및 굴곡 탄성률, 열변형 온도가 향상되었다.

4. 개질 PP를 레이저 투과 용접을 통해 PC와 접합시킨 결과 만족할 만한 접합 강도를 얻지 못하였다. 하지만, 개질 PP에 PET를 첨가한 경우 일정 수준의 접합 강도를 확인할 수 있었으며 향후 PP와 폴리에스테르계 수지와와의 블렌드에 관한 연구가 필요하다고 생각된다.

참 고 문 헌

1. I. Jones, *Assembly Autom.*, **22**, 129 (2002).
2. H. Potente, O. Karger, and G. Fiegler, *Macromol. Mater. Eng.*, **284**, 734 (2002).
3. K. Mistry, *Assembly Autom.*, **17**, 196 (1997).
4. B. Rooks, *Industrial Robot*, **31**, 338 (2004).
5. A. Boglea, A. Olowinsky, and A. Gillner, *Appl. Surface Sci.*, **254**, 1174 (2007).
6. M. Speka, S. Mattei, M. Pilloz, and M. Ilie, *NDT&E Int.*, **41**, 178 (2008).
7. Y. Kurosaki, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.*, **93**, 25 (2005).
8. M. Ilie, J. C. Kneip, S. Mattei, A. Nichici, C. Roze, and T. Girasole, *Infrared Phys. Techn.*, **51**, 73 (2007).
9. BASF, *Plastics Additives & Compounding*, **7**, 34 (2005).
10. D. Grewell, A. Benatar, and J. B. Park, "Ultrasonic Welding", in *Plastics & Composites Welding Handbook*, Hanser Publications, Cincinnati, 2003.
11. I. Froment, "Linear and Orbital Vibration Welding", in *Plastics & Composites Welding Handbook*, Hanser Publications, Cincinnati, 2003.
12. Y. Zhihui, Z. Yajie, Z. Xiaomin, and Y. Jinghua, *Polymer*, **39**, 547 (1998).
13. S. Dai and L. Ye, *Polym. Adv. Technol.*, **19**, 1069 (2008).
14. R. A. Torres, J. Arellano-Ceja, M. E. Hernandez-Hernandez, and

- R. Gonzalez-Nunez, *Polym. Bulletin*, **59**, 251 (2007).
15. S. S. Pesetskii and O. A. Makarenko, *Russian J. Appl. Chem.*, **75**, 629 (2002).
 16. X. Zhang, Z. Yin, L. Li, and J. Yin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 2253 (1996).
 17. H. T. Chiu and W. M. Chiu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **68**, 977 (1998).
 18. S. Al-Malaika and W. Kong, *J. Appl. Polym. Sci.*, **79**, 1401 (2001).
 19. M. Sclavons, V. Carlier, B. De Roover, P. Franquinet, J. Devaux, and R. Legras, *J. Appl. Polym. Sci.*, **62**, 1205 (1996).
 20. Z. Xiaomin, Y. Zhihui, N. Tainhain, and Y. Jinghua, *Polymer*, **38**, 5905 (1997).
 21. N. Renaut, S. Duquesne, S. Zanardi, P. Bardollet, C. Steil, and R. Delobel, *J. Macromol. Sci.*, **42**, 977 (2005).
 22. B. Wong and W. E. Baker, *Polymer*, **38**, 2781 (1997).
 23. H. Cartier and G. H. Hu, *J. Polym. Sci.*, **36**, 2763 (1998).
 24. M. Pracella and D. Chionna, *Macromol. Symp.*, **198**, 161 (2003).
 25. M. Eroglu, *Int. J. Sci. Tech.*, **2**, 63 (2007).
 26. W. Ho and R. Salovey, *Polym. Eng. Sci.*, **21**, 839 (1981).
 27. R. G. Raj, B. V. Kokta, and C. Daneault, *Int. J. Polym. Mater.*, **14**, 223 (1990).
 28. D. M. Bigg, *Polym. Compos.*, **8**, 115 (1987).
 29. B. Rotzinger, *Polym. Degrad. Stabil.*, **91**, 2884 (2006).
 30. The Japan Society for Technology of Plasticity, *Technology of Plasticity*, Sungandang Seoul, 1998.
 31. D. W. van Krevelen, *Properties of Polymers*, Elsevier, Amsterdam, 1990.