

폴리프로필렌과 폴리카보네이트 고분자 블렌드의 열적 성질,
모폴로지 및 유변학적 성질에 관한 연구

전용성, 이현상, 김우년, 현재천
고려대학교 공과대학 화학공학과

Thermal Behavior, Morphology and Rheological Properties of
Blends of Polypropylene and Polycarbonate

Y. S. Chun, H. S. Lee, W. N. Kim, J. C. Hyun
Department of Chemical Engineering, Korea University
Anam-dong, Seoul 136-701, Korea

서론

폴리카보네이트 (PC)는 열안정성, 형태안정성, 자체소화성 및 광학적 성질이 우수하여 광범위하게 이용되고 있는 엔지니어링 고분자이며, 폴리프로필렌 (PP)은 현재 일상생활에서 널리 사용되고 있는 범용성 고분자로 폴리올레핀 고분자 중 높은 용융온도 및 저점도 등 우수한 물성을 가지는 반면 낮은 온도에서 충격 강도가 좋지 못하며 열변형온도가 낮다는 단점이 있다. 이러한 PP의 단점을 보완하기 위하여 충전제 (filler)와 고무 (elastomer) 및 여러 엔지니어링 고분자와의 블렌드가 연구되어져 왔다.

최근에 Gupta와 그의 연구자들[1,2]은 PP/SEBS, PP/PC, PP/PC/SEBS 블렌드의 유변학적 성질과 모폴로지 연구 결과로부터 블렌드의 탄성 (elasticity)과 분산상 크기 (droplet size)와의 관계를 연구하였다. Favis와 그의 연구자들[3,4]은 PP/PC 블렌드에서 블렌드의 조성, 점도비 (viscosity ratio) 그리고 혼합 시간 (mixing time) 등이 분산상의 크기 및 형태에 영향을 미친다고 보고하였으며, Liang과 그의 연구자들[5]은 PP/PC 블렌드의 열적 특성 및 기계적 성질의 연구를 통해 PC는 PP의 결정화에 어떤 영향도 미치지 않으며 두 고분자 사이에는 상용성이 없다고 보고하였다.

본 연구에서는 블렌드에서 PC가 PP의 열적 거동에 미치는 영향을 조사하기 위하여 제조된 PP와 PC 블렌드의 용융온도 (T_m)와 결정화온도 (T_c)를 DSC를 이용하여 측정하였으며, 블렌드의 모폴로지를 관찰하기 위하여 SEM을 이용하였다. 또한 유변학적 성질을 측정하기 위하여 RMS가 이용되었으며, 측정된 블렌드의 storage modulus (G')와 loss modulus (G'') 결과를 emulsion model로 예측, 비교하였다.

실험

사용한 PP와 PC는 상업용 제품으로, PP는 호남정유에서 생산된 H320S였으며 PC는 삼양사에서 제조된 TRIREX 3022A였다. 그리고 PP/PC 블렌드에 사용된 상용화제 (compatibilizer)는 스티렌-에틸렌-부틸렌-스티렌 (SEBS) 공중합체로 미국 Shell 회사의 Kraton을 사용하였다. PP와 PC 고분자 블렌드를 PC의 무게분율을 0.1에서 0.9까지 0.1씩 증가시키면서 스크류 압출기를 이용하여 제조하였다. 블렌드를 제조하기 위해 사용된 압출기는 실험실용으로 스크류의 지름이 20 mm, 길이 대 지름비(L/D)가 24 : 1이었다. 스크류의 회전속도는 50 rpm이었고, 압출기의 온도는 barrel 부분에서는 250 °C이었고 die 부분에서는 240 °C였다. 이 실험에서 모든 시료의 열적 성질은 Perkin-Elmer 회사의 시차 주사 열분석기, 모델 DSC-7을 이용해 측정하였다. 열분석을 위하여 약 5-15 mg의 블

렌드 시료가 사용되었으며 제조된 시료는 질소 분위기 하에서 20 K/min의 승온 속도로 50 °C에서 240 °C까지 승온한 후 20 K/min의 냉각속도로 50 °C까지 냉각하였다. 블렌드의 조성에 따른 블렌드 시료의 미세 단면구조를 관찰하기 위해 SEM을 이용하였다. 사용된 SEM의 모델은 Cambridge 250-MK3와 Hitachi사의 Model S-2500C였다. 블렌드의 조성에 따른 블렌드 시료의 유변학적 물성을 Rheometrics Mechanical Spectrometer (RMS)로 측정하였다. 유변학적 물성의 측정은 진동수 변화에 따른 G' (storage modulus)과 G'' (loss modulus)의 변화를 측정하였는데 진동수는 0.1 sec^{-1} 에서 100 sec^{-1} 범위까지 진동수를 변화시켰으며 시편은 25 mm의 disk로 만들어 cone and plate형에서 cone angle을 0.1 rad으로 실험하였다.

결과 및 토론

PP와 PC 블렌드의 열적 성질을 DSC로 관찰하였다. 열분석 결과, PP의 T_m 은 165 °C 부근에서 나타났으며 이 온도 구간은 PC의 유리 전이 온도 (T_g) 구간과 거의 일치하므로 블렌드에서 PC의 T_g 는 PP의 용융피크 (melting peak) 때문에 측정할 수 없었다. DSC로부터 측정된 PP/PC 블렌드에서 조성에 따른 PP의 T_m 변화를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에서 보면 블렌드에서 PP의 T_m 은 PC의 무게분율이 증가함에 따라 약간 감소하였다. Fig. 2는 블렌드에서 조성에 따른 PP의 T_c 를 나타낸 그림으로, PC의 무게분율이 0.6인 경우 83 °C와 100 °C 부근에서 두 개의 결정화 피크를 관찰할 수 있었다. 또한 PC의 무게분율이 증가함에 따라 PP의 결정화 피크는 100 °C 부근에서 나타나는 순수한 PP의 결정화 피크에서 80 °C 부근으로 이동함을 볼 수 있었다. 이는 PC가 PP의 결정화에 영향을 미치고 있음을 나타내 주는 것으로 Liang 등[5]의 연구 결과와는 상이한 결과로 볼 수 있다.

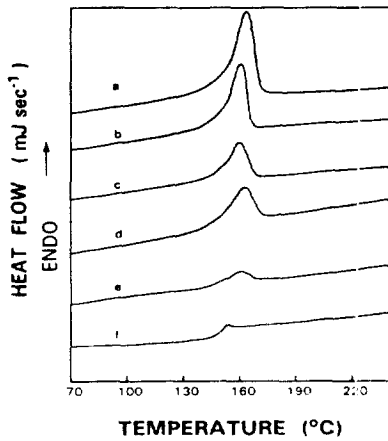


Figure 1. Thermograms showing the melting peak of the PP/PC blends: (a) 10/0; (b) 7/3; (c) 4/6; (d) 3/7; (e) 2/8; (f) 0/10.

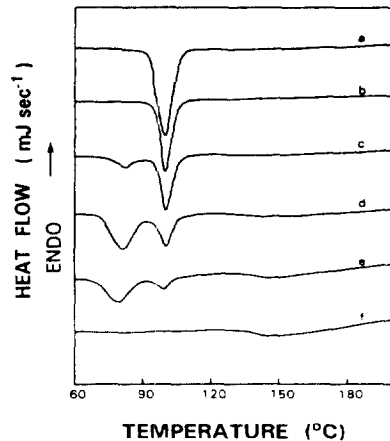


Figure 2. Thermograms showing the crystallization peak of the PP/PC blends: (a) 10/0; (b) 7/3; (c) 4/6; (d) 3/7; (e) 2/8; (f) 0/10.

PP/PC 6/4 블렌드에 상용화제로 SEBS를 첨가했을 때 결정화 거동을 Fig. 3에 나타내었다. 그림에서 보면 SEBS가 첨가됨에 따라 두개의 결정화 피크 중 낮은 온도에서 나타나는 피크가 점점 줄어드는 것을 볼 수 있으며, SEBS를 15 phr 이상 첨가하면 약 80 °C 부근에서 나타나는 피크가 사라지는 것을 관찰할

수 있다. Gupta와 그의 연구자들은 PP/PC/SEBS 블렌드에서 SEBS는 PP와 PC의 계면에 존재한다고 보고하였다.[1] 따라서 Fig. 3의 결과는 PP/PC 블렌드 계면에 존재하는 SEBS가 결정화 과정 중 PC에 의해 생긴 PP의 또 다른 결정화 피크에 영향을 미침을 나타낸다.

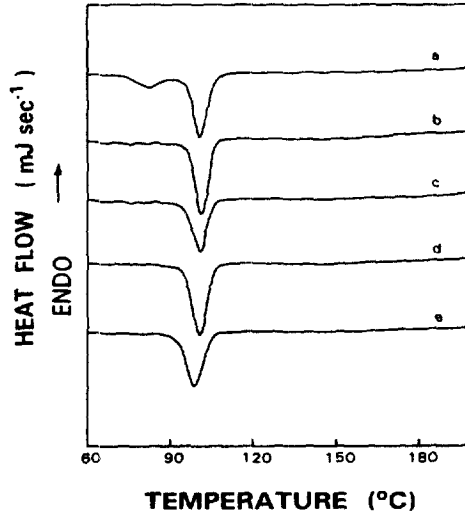


Figure 3. Effect of SEBS contents on the crystallization peak of the PP/PC 6/4 blends: (a) 0 phr; (b) 5 phr; (c) 10 phr; (d) 15 phr; (e) 20 phr.

PP/PC 블렌드 단면의 미세구조를 SEM으로 연구하였으며 PC의 무게분율이 0.2와 0.7인 단면의 미세구조를 Fig. 4에 나타내었다. 그림에서 보듯이 PC의 무게분율이 0.2인 경우 연속상인 PP에 PC가 구형의 입자로 고른 분산을 보이고 있는 반면, 0.7인 경우에는 분산상과 연속상간의 접착력이 좋지 않았으며, 블렌드에서 분산상의 형태는 PC의 무게분율에 따라 큰 차이를 보였다.

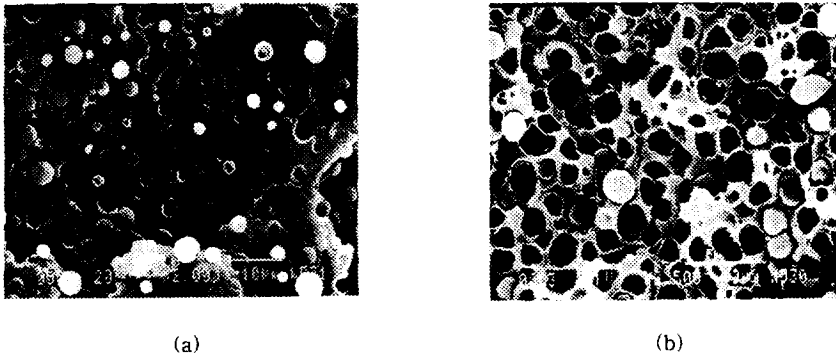


Figure 4. Scanning electron micrographs obtained from cryogenically fractured cross-section surfaces of PP/PC blends: (a) (8/2); (b) (3/7)..

일반적으로 상용성이 없는 고분자 블렌드에 대하여 낮은 진동수에서 elasticity의 증가가 관찰되며 이는 emulsion model [6,7]로서 근사될 수 있다.[8]

Oscillatory 전단 흐름에서 블렌드의 complex modulus (G^*)는 다음과 같이 표현된다.[8]

$$G^* = G_M^* \frac{1 + 3\phi H}{1 - 2\phi H} \quad (1)$$

여기서

$$H = \frac{4\gamma_{12} / R(2G_M^* + 5G_I^*) + (G_I^* - G_M^*)(16G_M^* + 19G_I^*)}{40\gamma_{12} / R(G_M^* + G_I^*) + (2G_I^* + 3G_M^*)(16G_M^* + 19G_I^*)} \quad (2)$$

PC의 무게분율이 0.2인 경우에 실험을 통해 얻어진 값과 모델로부터 예측된 G' 과 G'' 을 Fig. 5에 나타내었다.

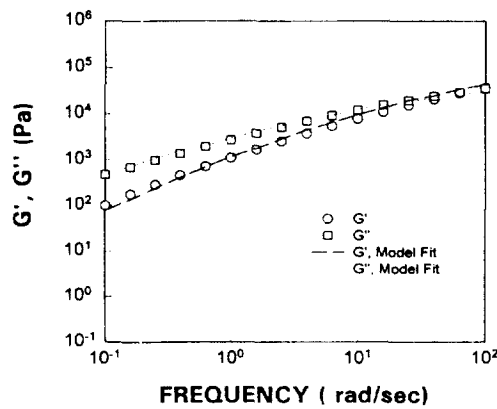


Figure 5. Comparison of experimentally obtained G' and G'' vs frequency with model prediction for the PP/PC 8/2 blends.

감사의 글

본 연구는 1995년도 교육부 신소재 분야 연구 지원에 의해 이루어 졌음.

참고문헌

1. Gupta, A. K. and Srinivasan, K. R.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **47**, 167 (1993).
2. Srinivasan, K. R. and Gupta, A. K.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **53**, 1 (1994).
3. Favis, B. D. and Chalifoux, J. P.: *Polymer*, **29**, 176 (1988).
4. Favis, B. D.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **39**, 285 (1990).
5. Liang, Z. and Williams, H. L.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **43**, 379 (1991).
6. Oldroyd, J. G.: *Proc. R. Soc. London Ser. A* 218, 122 (1953).
7. Palierne, J. F.: *Rheol. Acta* **29**, 204 (1990).
8. Kim, W. N. and Denn, M. M.: *J. Rheol.*, **36**, 1477 (1992).