

반응성 상용화제를 이용한 PE/PLST블렌드의 계면특성 향상

유승익, 이한섭
인하대학교 섬유공학과

Improvement of Interfacial adhesion using Reactive Compatibilizer for PE/PLST blend

Seung-Ik Yoo, Han-Sup Lee

Department of Textile Engineering, INHA University, Incheon, Korea

1. 서 론

각각 소수성과 친수성을 나타내는 올레핀계 고분자인 PE 와 granule starch의 blend는 서로 다른 특성에 기인하여 거시적인 상분리 현상이 발생되며 두 물질간에 계면을 형성한다. 이와 같이 낮은 interfacial adhesion을 갖는 내부 구조는 외력에 대한 저항력이 급격히 저하되어 낮은 물성 특성을 나타낸다. 본 연구에 앞서 진행된 연구를 통해 반응성 상용화제인 maleated polyethylene(m-PE)에 grafting된 maleic anhydride(MAH)의 가수분해 특성, 안정성 및 생분해성 고분자에 존재하는 반응기(hydroxyl group)와의 화학 반응에 의한 계면내부 구조의 변화 및 기계적 물성의 향상을 확인할 수 있었다. 그러나 상대적으로 인장강도의 향상에 비해 신도는 매우 낮은 증가를 나타내었다. 이는 particle 형태의 starch가 인장시 LLDPE와 같이 분자쇄간 흐름이 존재하지 않고 그 형태를 그대로 유지하게 됨으로 상용화제를 사용한 경우에도 크게 개선되지 않은 것으로 예상할 수 있다. 이와 관련된 여러 논문을 통해 starch 내부에 glycerol 혹은 sorbitol과 같은 가소제를 침투시켜 starch의 분자쇄간의 움직임을 용이하게 하는 방법이 효과적인 결과를 얻을 수 있는 것으로 보고된다. 따라서 본 연구에서는 가소화된 전분(Plasticized starch ; PLST)과 반응성 상용화제를 이용하여 PE와 starch간의 계면 내부구조를 개선하는 동시에 전분의 dispersity를 향상시켜 최종 물질의 기계적 물성을 더욱 보완하는 데 초점을 맞추었다.

2. 실험

2.1. 시 료

본 연구에 사용된 PE는 linear low density polyethylene(LLDPE)을 사용하였으며 starch는 corn starch를 사용하였다. 반응성 상용화제인 m-PE는 LLDPE를 주쇄로 하

며 MAH가 grafting된 random graft copolymer이다. PLST는 granule starch와 glycerol을 70 : 30(무게비율)의 일정한 ratio로 한 후 HAAKE mixer를 이용하여 준비하였다. FTIR실험을 위한 각 시료는 melt-press를 이용하여 얇은 film으로 만들고 이를 겹치는 twolayer film의 형태로 실험하였다. Blend 시료는 Fig. 1에서 제시한 ratio에 따라 준비하였으며 SEM은 액체 질소를 이용한 cryo-fracture방법으로 blend의 단면을 관찰하였다. 기계적 물성은 blend를 약 1mm 두께의 film으로 만든 후 이를 ASTM D638의 규격에 맞는 dumbbell형태로 준비하여 측정하였다.

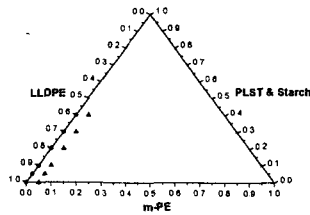


Fig. 1. Blend ratio of LLDPE/m-PE/Starch

2.2. FTIR

MAH의 가수분해 특성 및 hydroxyl group간의 반응 특성을 확인하기 위한 FTIR 실험은 vacuum-heat-cell이 장착된 FTIR spectrometer에서 진행하였다. Detector는 고감도의 MCT detector를 사용하였으며 scan수는 32로 하였다. 반응성 실험 중 vacuum-heat-cell 내부가 비수증기 상태가 되도록 진공펌프를 지속적으로 작동하였으며 heating setup을 이용하여 일정하게 승온하였다.

2.3. SEM

각 조성비에 따른 blends의 모폴로지 및 반응성 상용화제에 의한 interfacial adhesion의 변화를 시각적으로 명확히 확인하기 위해 SEM을 이용하였다. 모든 시료는 약 1mm의 두께의 film으로 만들고 이를 액체 질소에 담근 후 외력에 의해 fracture시켰으며 관찰하고자 하는 단면을 gold palladium으로 코팅하여 실험하였다.

2.4. Instron

반응성 상용화제의 효과에 따른 기계적 물성의 차이는 Instron을 이용하여 측정되었다. Jaw간 간격은 20mm로 하였으며 load cell과 load cell speed는 각각 25kgf 와 50mm/min으로 하였다. 각 시료는 10회이상 측정하였으며 평균값과 표준오차를 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

m-PE에 존재하는 극성 단량체인 MAH는 수분과 쉽게 반응하여 가수분해되는 특성을 갖고 있다. 이는 m-PE의 상온 FTIR spectrum에 나타나는 acid의 carbonyl peak(1710cm⁻¹)을 통해 확인할 수 있으며 이는 진공건조 과정을 거쳐 다시 MAH 형

태로 환원되는 가역적인 특성을 나타낸다. 이러한 MAH의 화학반응 특성은 수분이 존재하지 않는 상태에서 진행되어야 한다. 따라서 MAH 관능기의 반응성 실험은 모두 vacuum-heat cell이 장착된 FTIR을 이용하여 관찰하였다.

본 연구에서 사용한 가소제는 glycerol이며 이는 저분자 물질로서 starch와 같이 많은 hydroxyl group을 가지고 있어서 친수성을 나타낸다. 이러한 glycerol의 구조는

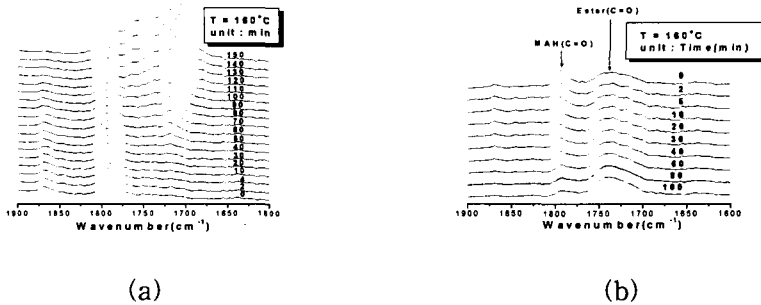


Fig. 2. FTIR spectra of m-PE & PE/Starch(a) and m-PE & Glycerol(b)

PLST와 m-PE를 compound하는 경우 m-PE의 MAH가 starch의 hydroxyl group과의 반응뿐만 아니라 glycerol의 hydroxyl group과도 반응할 수 있을 것으로 예상할 수 있다. 이는 반응성 상용화제의 효율을 저하시키는 결과이며 따라서 먼저 MAH와 두 물질의 hydroxyl group간의 반응성을 확인할 필요가 있다. 위의 Fig. 2는 MAH와 각각의 hydroxyl group간의 반응성 결과를 나타내고 있다. (a)와 (b)를 보면 온도 조절기를 이용하여 일정하게 160°C까지 승온 후 시간에 따라 계면 내부구조의 변화를 보여 준다. 상대적으로 (a)의 반응성보다는 (b)의 반응성이 더욱 좋은 것을 확인할 수 있다. 이는 160°C상에서 starch와 glycerol간의 분자간의 mobility 차이에 의한 결과로 볼 수 있다. 즉 compounding하는 과정에서 분자간의 mobility가 좋은 glycerol이 m-PE의 MAH 관능기와 반응할 가능성이 더욱 높다는 것을 의미한다. 따라서 m-PE의 효율을 극대화할 수 있는 새로운 process(Proc.2)를 개발하였으며 이를 다른 논문에서 제시한 process(Proc.1)로 blend한 시료와 비교해 보았다.

Fig. 3의 (a)&(a'), (b)&(b'), (c)&(c')는 각각 LLDPE/PLST, LLDPE/m-PE5/PLST(Proc.1), LLDPE/m-PE5/PLST(Proc.2)의 fracture 단면의 SEM micrographs이다. m-PE가 첨가되지 않은 (a)의 모폴로지는 매우 불균일한 크기의 cavity가 존재하는 것을 볼 수 있으며 반면에 (b)와 (c)의 cavity는 균일한 크기로 PLST particle의 dispersity가 향상된 것을 관찰할 수 있다. 이와 같은 모폴로지의 차이는 반응성 상용화제인 m-PE에 의한 효과와 starch를, 가소화함으로써 발현된 분자쇄간의 동적 특성에 기인한 것이다. 낮은 배율에서는 (b)와 (c)의 차이를 관찰하기 어려우나 고배율에서 관찰한 (b')과 (c')을 보면 Proc.2에 의한 blend의 interfacial adhesion이 더욱 향상된 것을 알 수 있다.

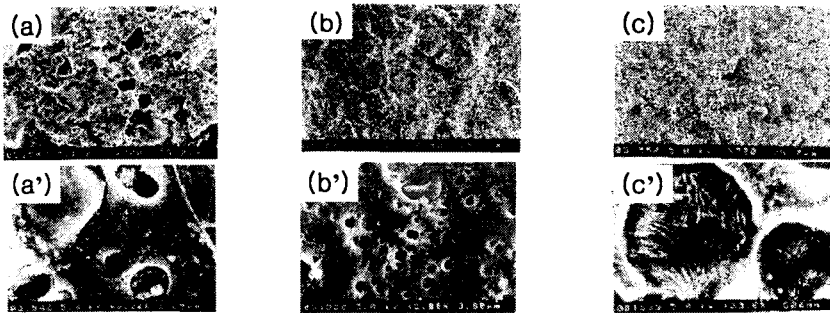


Fig. 3. SEM micrographs of LLDPE/PLST(a)&(a'), LLDPE/m-PE5/PLST(b)&(b');Proc.1 and LLDPE/m-PE5/PLST(c)&(c');Proc.2

반응성 상용화제인 m-PE에 의한 interfacial adhesion의 증가와 가소화에 의한 starch의 동적 특성이 최종 물질의 모폴로지를 향상시키는 결과를 제시하였으므로 최종 물질의 기계적 물성을 확인해 보았다. Fig. 4는 starch 혹은 PLST의 함량에 따른 blends의 강도(MPa)와 절단 신도(%)를 보여준다.

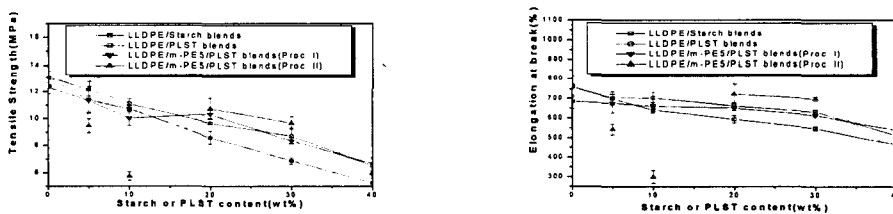


Fig. 4. Tensile strength at break(MPa) and elongation at break(%) of blends as a function of starch or PLST content(wt%)

상기 나타낸 기계적 물성을 보면 PLST 함량 20, 30wt%에서 Proc.2에 의한 물성이 가장 많이 향상된 것을 확인할 수 있다. 반면에 5, 10wt%에서는 오히려 매우 낮은 물성을 갖는 것을 볼 수 있다. 이는 Proc.2에서 m-PE와 starch를 먼저 blend하는 과정에서 m-PE의 함량이 높은 5, 10wt%는 starch의 표면이 m-PE에 의해 encapsulation되어 가소화가 되지 못한 m-PE/Starch aggregation의 발생으로 인한 결과라고 해석된다.

4. 참고 문헌

- 1) D. Bikiaris, J. Prinos, K. Koutsopoulos, N. Vouroutzis, E. Pavlidou, N. Frangis, & C. Panayiotou, Polymer Degradation and Stability, 59, 287-291(1998)