

상용화제에 따른 PE/PET Blends의 강도개선효과

강영구 · 송종혁*

호서대학교 안전시스템공학과 · *호서대학교 벤처전문대학원

I 서론

우주·항공 및 자동차산업과 반도체를 비롯한 전자산업 등 첨단산업의 발전과 함께 새로운 고분자재료에 대한 요구가 증가되고 있으며 2종 이상의 고분자를 조합하여 가공하는 고분자 블렌드(Polymer Blends)에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.¹⁾ 고분자 블렌드는 원하는 물성을 갖는 둘 이상의 고분자를 혼합함으로써 새로운 물성을 갖는 고분자를 제조하는 한 방법으로 새로운 고분자를 합성하는 것에 비해 경제성 면에서 유리하기 때문에 많은 고분자 블렌드가 이미 상품화되었으며 블렌드의 대상이 되는 고분자도 범용플라스틱에서 슈퍼엔지니어링플라스틱(Super Engineering Plastic)에 이르기까지 그 범위가 확대되고 있다.^{2)~4)} 그러나 일반적으로 화학구조가 다른 두가지 고분자를 혼합할 경우 낮은 혼합 엔트로피로 인해 두 고분자간의 특별한 인력이 없는 한 상분리가 일어나 고분자 계면을 형성시킨다.⁵⁾ 이러한 고분자 계면은 특히 비상용성 고분자 블렌드의 제조시 물성 저하의 원인이 되며 PE, PP와 같은 폴리에틸렌계 수지와 PET도 대표적 비상용성 고분자계로서 이러한 특성을 개선하기 위해 많은 연구가 진행되었다.

HDPE(High Density Polyethylene)와 PET(Polyethylene terephthalate)는 국내에서 발생하는 폐플라스틱 중 많은 부분을 차지하는 고분자 물질로 혼합되어진 상태로 배출되는 경우가 많으나 두 고분자를 단순 혼합할 경우 비상용성으로 인해 각각의 고분자가 갖는 물성과 비교해도 낮은 수준을 나타낸다.⁶⁾ 특히 PET는 내열성이 우수한 고분자이므로 내열 안전성 확보를 위한 고분자 소재로서 효용가치가 높아 고강도의 경량구조재료 및 내열성이 요구되는 안전재료로 적용할 수 있는 기술이 필요하다.

이에 본 연구에서는 비상용성인 HDPE/PET blends의 상용성 개선을 위한 방법으로써 상용화제를 첨가하여 상용성을 증진시키는 물리적인 상용화 기술을 이용하였으며 상용화제의 종류 및 상용화제가 포함된 블렌드의 조성에 따른 기계적 특성 및 Morphology를 관찰하였다.

II 이론

고분자 블렌드 가공시 문제되는 물성저하를 개선하기 위해서 일반적으로 랜덤공중합체, 그라프트공중합체, 블록 공중합체 등이 상용화제로 사용된다. 랜덤 공중합체는 반응

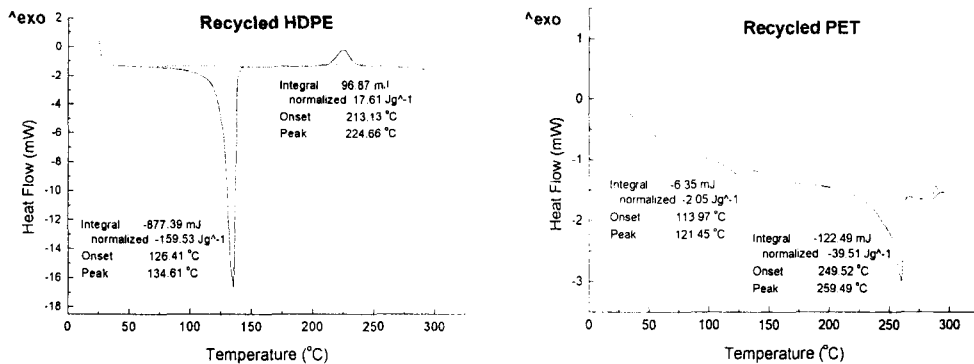
성기를 도입함으로써 상용화 효과를 높인 것이며 블렌딩 시에 구성 고분자와 반응하여 화학결합을 형성함으로써 상용화 효과를 나타내는 것이다. 블록 공중합체나 그래프트 공중합체는 두가지 다른 성분의 고분자 사슬을 하나의 고분자에 연결시킨 것으로써 이를 상용화제(Compatibilizer)로 사용하면 열역학적으로 계면에 위치하는 것이 용이하게 되어 계면장력이 낮아지고, 분산상이 연속상에 고르게 분산되도록 하며, 계면간의 접착력을 향상시킨다.⁷⁾

PE와 PET의 블렌드의 기존 연구를 살펴보면, Gartland 등은^{8)~9)} 0.5~10 wt%의 LLDPE 또는 polyethyleneisophthalate와 PET를 블렌드 함으로써 O₂ barrier 특성이 향상됨을 보고하였으며 Natafajan 등은¹⁰⁾ 30~70 wt%의 PET와 70~30 wt%의 PA-6, LDPE, HDPE 또는 LLDPE를 blend 하는데 EEA-GMA와 같은 epoxidized ethylene copolymer를 상용화제로 1~10wt% 첨가하여 충격강도, 인장강도, 신장율 등의 기계적 물성이 향상됨을 보고하였다. 페플라스틱을 이용한 상용성 연구로는 Tekkanat 등이¹¹⁾ 페PET와 올레핀계 수지인 페PP를 1:4에서 4:1 비율로 혼합하고 상용화제로 maleated SEBS elastomer를 15~20phr 첨가함으로써 우수한 기계적 특성을 갖는 성형체를 제조한 예가 있다.

III. 실험

1. Matrix 수지

본 연구의 실험에 사용된 원료는 가정용 milk bottle로써 널리 사용되고 있는 페HDPE와 음료용기로 사용된 페PET를 5 ϕ under size의 chip상태로 분쇄하여 사용하였으며 페HDPE와 페PET의 열적 특성을 관찰하기 위해 DSC(822e, Mettler Toledo Ltd.)를 측정된 결과 페HDPE는 131.61 $^{\circ}$ C, 페PET의 경우 259.49 $^{\circ}$ C의 온도에서 용점이 관찰되었으며 이 결과로써 성형조건을 도출하였다.



a) Recycled HDPE

b) Recycled PET

Fig. 1. DSC Curve of Recycled Plastics

2. 상용화제

상용화제는 비상용계인 페HDPE/페PET 블랜드물의 상용성을 증가시켜 기계적 특성을 향상시키고 상용화제에 따른 성형체의 물성을 관찰하기 위해 사용되었으며 SE-11(SEBS, K사), EM-520M (PE-g-MAH, H사), Polybond 1009(PE-g-AA, Uniroyal사), Elvaloy(E/nBA/GMA, DuPont사)를 단독 또는 복합으로 사용하였다.

3. 블랜드물의 제조

매트릭스 수지인 페 PET과 페HDPE는 8:2의 배합비로 혼합하였으며 수지 혼합물(95~80 wt%)과 상용화제(5~20 wt%)를 건조 후 Double cone mixer에서 30rpm으로 5분간 혼합한 후 twin screw extruder를 이용해 230~290℃의 온도범위에서 압출하여 pelletizing하였으며 가공된 pellet을 70℃에서 24hr이상 건조한 후 285℃의 hot press에서 200kgf/cm²의 압력으로 압착성형하여 시험용 시편을 제조하였다.

4. 시험방법

4.1 기계적 물성

블랜드 성형체의 인장강도는 ASTM D638의 규격에 따라 시편 가공한 후 만능시험기(HTE-5000N, Hounsfield)를 이용해 50mm/min의 cross head 속도로 측정하였으며 충격강도는 ASTM D256의 규격에 따라 V-notch 가공한 후 충격강도시험기(SJI-00, Sungjin Corporation)를 이용해 시험하였다.

4.2 Morphology

블랜드 성형체의 상용성 향상에 따른 계면에서의 분산상태를 확인하기 위하여 SEM(PSEM-75, RJ Lee Instruments Ltd.)을 사용하여 측정하였다. 준비된 시편을 액체질소 내에서 파단하여 파단면을 gold sputtering 한 후 1,000~2,300배의 배율로 관찰하였다.

IV. 결과 및 고찰

1. 성형체의 기계적 강도 특성

PET수지는 기계적 물성이 우수하고 범용페플라스틱 중에서 내열성이 우수한 수지이다. 가공성이 우수하고 내충격성이 우수한 HDPE와의 블랜드를 제조함으로써 각각의 수지가 갖는 장점을 이용하기 위해서는 상이 다른 두 고분자의 상용화는 필수적이며 본 연구에서는 단독 상용화제 3종(SEBS, PE-g-AA, Elvaloy)과 국내에서 생산되고 있는 두가지 상용화제를 혼합한 복합상용화제(SEBS+PE-g-MAH)를 이용하여 성형체를 제조하고 기계적 특성을 평가하였다. 시험 결과 상용화제를 첨가할 경우 상용화제를 첨가하지 않은 단순혼합 성형체의 경우에 비해 약 40% 이상 인장강도 특성이 향상되었으며 모든 상용화제의 경우에서 상용화제의 함량이 증가함에 따라 계면에서의 안정화로 기계적 물성의 향상을 관찰할 수 있었다. PE-g-AA의 경우는 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 5wt(%)에서도 우수한 인장특성을 나타내었으나 상용화제 첨가량의 증가가 충격강도의 개선에는 효과가 없었으며 또다른 단독상용화제인 SEBS와 Elvaloy의 경우 함량

이 10wt(%)이상에서 평균적인 인장특성을 나타내었으며 함량 증가에 따라 충격강도도 향상됨을 알 수 있었다. SEBS와 PE-g-MAH가 복합상용화제로 사용된 성형체는 적은 함량에서 다른 상용화제에 비해 우수한 인장강도 특성을 나타내었으며 함량 20wt(%)에서 인장강도는 가장 낮은 값을 나타냈으나 충격강도의 경우 상용화제 함량 20wt(%)에서 7.43kgfcm/cm²으로 가장 우수한 결과를 나타내었다. 상용화제에 따른 blends의 강도특성을 Table 1.에 나타내었다.

Table 1. Mechanical properties of R-HDPE/R-PET blends

Formulation	Tensile strength (kgf/cm ²)	Impact strength (kgfcm/cm ²)
R-HDPE20/R-PET80	108.5	2.12
R-HDPE18/R-PET72/Elvaloy10	148.7	4.88
R-HDPE16/R-PET64/Elvaloy20	166.8	7.06
R-HDPE18/R-PET72/PE-g-AA10	163.9	4.34
R-HDPE16/R-PET64/PE-g-AA20	171.2	4.97
R-HDPE18/R-PET72/SEBS10	144.8	5.33
R-HDPE16/R-PET64/SEBS20	162.3	6.76
R-HDPE18/R-PET72/PE-g-MAH5/SEBS5	150.5	5.91
R-HDPE16/R-PET64/PE-g-MAH10/SEBS10	163.7	7.43

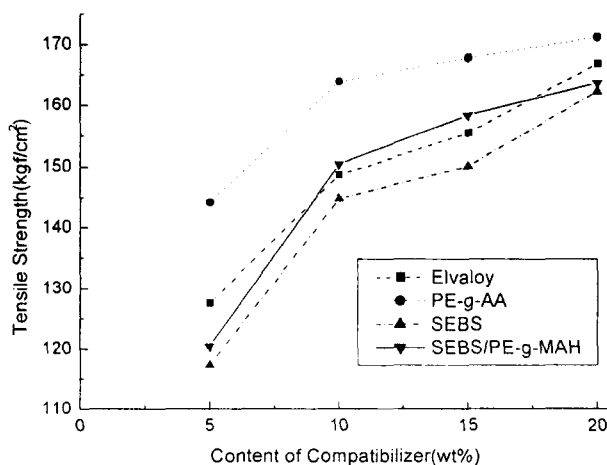


Fig. 1. Tensile strength of R-HDPE/R-PET blends as compatibilizers

2. 성형체의 Morphology 특성

상용성이 없는 페HDPE/페PET blend는 상용화제를 적용하지 않고 단순 혼합한 경우 Fig. 2(a)에 나타낸 바와 같이 분산상의 모양이 구형이며 불균일 하지만 기계적 강도

특성이 가장 우수한 PE-g-AA를 10wt(%) 첨가할 경우(b) 분산성이 향상됨을 알 수 있었다. 상용화제의 함량이 증가할수록 분산상의 크기는 더욱 균일하였으며 PE-g-MAH와 SEBS를 복합상용화제로 20wt(%) 첨가한 성형체의 경우(c) 분산상의 크기가 균일하게 잘 분산되어 있는 것을 알 수 있다. 이는 상용화제로 사용된 블록공중합체인 SEBS의 상용성과 PE-g-MAH에 포함되어 있는 무수말레인산과 PET와의 화학결합에 기인한 것으로 사료된다.



a) Non-compatibilizer b) PE-g-AA(10wt%) c) PE-g-MAH+SEBS(20wt%)

Fig. 2. SEM morphology of R-HDPE/R-PET blends as compatibilizer

V. 결론

상용화제를 이용하여 PET를 블렌드 함으로써 폴리올레핀계 수지의 강도를 향상시키고자 수행된 폐HDPE와 폐PET blend의 물성에 관한 연구를 수행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 폐HDPE와 폐PET는 비상용성계이나 적절한 상용화제의 적용에 의해 기계적 물성이 크게 향상되었으며 morphology 특성에서도 상용화제의 첨가에 따라 분산상의 크기가 감소하고 균일해짐이 관찰되었다.
2. 대부분의 상용화제가 고가의 외국제품이나 국내의 상용화제를 복합으로 적용함으로써 상용성을 향상시킬 수 있었으며 그 결과 충격강도가 크게 개선됨을 알 수 있었다. 이는 기계적 물성이 우수한 PET의 단점인 내충격성을 보완함으로써 고강도 및 내열 안전성이 요구되는 용도의 안전소재로서 적용할 수 있는 결과라고 사료된다.

VI. 감사의 글

본 연구는 21C 프론티어 연구개발사업(산업폐기물 재활용 기술개발사업)의 연구비 지원으로 수행되었으며 연구비를 지원해준 폐기물 사업단에 감사드립니다.

VII. 참고문헌

1. L. A. Utracki, "Polymer Alloys and Blends", Chap. 2, Hanser Publishers, 1990.
2. R. L. Markham. Introduction to Compatibilization of Polymer Blends, *Adv. Polm. Tech.*, 10(3), pp.231-236, 1991.
3. N. C. Liu, W. E. Baker., Reactive Polymers for Blend Compatibilization, *Adv. Polym. Tech.*, 11(4), pp.249-262, 1992.
4. C. C. Chen, J. L. White, Compatibilizing Agents in Polymer Blends: Interfacial Tension, Phase Morphology, and Mechanical Properties. *Polm. Eng. Sci.*, 33(14), pp.923-930, 1993.
5. 秋山三郎, 井上陸, 西敏夫, "ポリマーブレンド(相溶性と界面)" chap.3~4, シエムシー, 1984.
6. 강영구, 송종혁, 난연성 페PE/PET 복합성형체의 제조 및 특성, 2002 한국산업안전학회 춘계학술발표회 논문집, pp.439-444, 2002.
7. Eastmond, G. C., Chapter 6, in "Polymer Surfaces and Interfaces", ed. by W. J. Feast and H. S. Munro, p.119, J. Wiley, New York, 1987.
8. Gartland, R. J., *Europ. Pat. Appl.*, 104,131, 28 Mar. 1984.
9. Smith, R. R. and Wilson, J. R., *Europ. Pat. Appl.*, 105,826, 18 Apr. 1984, *Appl.* 7, Sep. 1982, to Goodyear Tire and Rubber Company.
10. Natarajan, K. M., Arjunan, P. and Elwood, D., *US. Pat.*, 5,296,550, 22 Mar. 1994.
11. Tekkanat, B., Faust, H. and Mckinney, B. L., *Europ. Pat. Appl.*, 533,304, 24 Mar. 1993.