

Compositional Quenching으로 제조한 PP/PU 블렌드의 모폴로지 및 물성

임 경 택 · 주 민 혁 · 김 도 형 · 송 기 찬 · 김 수 경[†]
전남대학교 응용화학부
(2001년 7월 24일 접수)

Morphology and Properties of PP/PU Blends Prepared by Compositional Quenching

Gyeong Taek Lim, Min Hyuk Ju, Do-Heyoung Kim,
Ki Chan Song, and Su-Kyung Kim[†]

Faculty of Applied Chemistry, Chonnam National University, Kwangju, 500-757, Korea
(Received July 24, 2001)

요 약 : 폴리프로필렌(PP)/폴리우레탄(PU) 블렌드를 compositional quenching으로 제조하여 모폴로지, 인장물성, 표면에너지 그리고 열안정성 등을 조사하였다. 블렌드 제조시, 말레인산 무수물이 그래프트된 PP(MPP)와 히드록시에틸 말레이미드가 그래프트된 PP(HPP)를 반응성 상용화제로 도입하였으며, 이들의 생성 및 PU 조성과의 반응을 FT-IR로 확인하였다. Compositional quenching으로 제조한 블렌드는 용융블렌드에 비해 높은 혼화성을 보였으며, 블렌드내의 상용화제의 함량이 증가함에 따라 모폴로지, 인장물성, 표면특성, 그리고 열안정성 등의 물성이 현저하게 향상되었다. 상용화제로 MPP를 도입한 블렌드는 HPP를 도입한 블렌드에 비해, 높은 표면 에너지를 가졌다.

ABSTRACT : Polypropylene(PP)/Polyurethane(PU) blends with reactive compatibilizers were prepared by the compositional quenching process. Maleic anhydride grafted PP(MPP) and hydroxyethyl maleimide grafted PP(HPP) were introduced as reactive compatibilizers. The formation of HPP and the reactions of compatibilizers with the PU components were confirmed by FT-IR spectroscopy. The morphology, tensile properties, thermal stability, and surface property were studied. The blends prepared by the compositional quenching showed better dispersed domain morphology than the melt blends. The PU domain size became more uniform and reduced in size with increasing the amount of compatibilizers. The blends with HPP showed slightly smaller domain size than the blends with MPP. The blends with compatibilizers all showed improved tensile properties, surface property, and thermal stability due to the interfacial adhesion effect. The blends with MPP showed higher surface energy than the blends with HPP, but the latter showed better thermal stability compared to the former.

Keywords : polypropylene, polyurethane, compositional quenching, reactive compatibilizer, morphology.

[†]대표저자(e-mail : skkppsl@chonnam.ac.kr)

I. 서 론

폴리프로필렌(PP)은 대표적인 범용수지의 하나로써, 저밀도, 고강도, 고내열성 등 매우 우수한 물성을 갖고 있음은 물론 재활용이 수월한 환경친화적 소재이다. 또한 생활용품에서 공업용 부품에 이르기까지 다양한 분야에 적합한 소재로 널리 사용되고 있으며, 향후에도 가장 큰 성장에 예측되는 플라스틱 소재이다.^{1,2} 그러나 PP는 상대적으로 높은 유리전이온도와 높은 결정화도, 그리고 고유의 비극성(non-polar) 등으로 인하여 저온충격저항 및 도장성 등의 단점도 있어, 이를 극복함과 아울러, 활용도를 높이기 위한 방법으로서 공중합, 고무상의 도입, FRP 등의 다양한 방법의 복합화가 모색되고 있다.^{3,6}

Thermoplastic olefin(TPO)은, 상온에서 열경화성 고무의 유연성을 포함, 상분리 조작 등에 의한 다양한 물성의 구현이 가능함은 물론, 열가소성 플라스틱과 같이 가공성을 가지고 있어, 재활용 또한 용이한 점 등을 이유로 기존의 고무제품 또는 내충격강화소재의 대체재로서 주목받고 있는 고분자 블렌드이다. 상업화된 TPO의 hard segment는 PP 등의 폴리올레핀계 수지, 그리고 soft segment는 ethylene-propylene-diene terpolymer(EPDM) 등의 올레핀계 고무가 주류를 이루고 있으며, 최근에는 NBR, butyl고무, 천연고무 등과도 블렌드 하는 등 요구되는 물성에 따라 다양한 조성을 갖는 TPO의 개발도 시도되고 있다.⁷⁻⁹ TPO는 자동차용 소재, 특히 범퍼 등 외장재로 많이 이용되고 있다. 전술한 바와 같이, 주원료인 PP는 비극성 및 고결정성 때문에 그 자체로는 도장이 거의 불가능하며, EPR과 같은 고무 성분 역시, 도장성 향상에 어느 정도 기여하기는 하지만, 극성이 없어 만족할 만한 페인트 부착력을 나타낼 수 없다.¹⁰ 따라서 TPO 표면에 도장이 가능하도록 하기 위하여 도장 전에 코로나, 불꽃, 플라즈마 처리와 같은 표면 전처리 과정을 거치거나, 프라이머와 같은 접착촉진제를 코팅하게 된다. 이 중, 현재 가장 일반적으로 쓰이는 방법은 프라이머를 코팅하는 방법이다. 그러나 프라이머 전처리 비용은 제품원가에 상당한 비중을 차지할

뿐 아니라, 프라이머 용액에 사용되는 용제 또한, 전 세계적인 VOC(Volatile Organic Compound) 규제 움직임 등, 환경 문제와 관련하여 개선이 절실한 실정인 바, 전처리 과정 없이 직접 도장이 가능한 TPO 개발은 이 분야 연구에 있어 시급하고 중요한 과제 중의 하나이다.

PP의 내충격성과 도장성을 동시에 향상시키기 위해서는 폴리우레탄(PU)과 같이 저온특성이 양호하고 극성이 비교적 높은 고무성분을 도입하는 것도 한가지 방법이 될 수 있을 것이다.^{11,12} 그러나 PP와 PU계는 상용성이 매우 좋지 않아 도장성은 어느 정도 개선될 것으로 기대되나, 제반 기계적 물성의 저하 역시 필연적으로 수반될 것이라 예상된다.

Compositional quenching 공정은 둘 또는 그 이상의 혼화성이 없는 고분자를 고온-고압하에서 공용매에 용해시킨 후, 감압하에서 공용매를 급속히 제거하여 조성 고분자간의 상분리를 제어, 상용성이 조절된 블렌드를 제조하는 공정 기법이다. 이 공정은 고무상 구조를 도입시킨 내충격 강화 수지 제조시, 종래로부터 이용되어 온 기계적 혼화법의 문제점인 조성비의 제한을 받지 않으며, 침전중합이나 라텍스 중합과 같은 화학반응을 이용하는 방법 등과는 달리 반응을 수반하지 않을 뿐만 아니라, 용매를 포함한 모든 휘발 성분의 회수 및 재사용이 가능하여 경제적 효율성과 환경 친화성을 겸비한 공정으로 알려져 있다.¹³⁻¹⁵

본 연구는 PU를 고무성분으로 하는 PP계 TPO의 제조 및 적용을 위한 기초 연구로서, PP/PU 블렌드를 제조함에 있어, 조성간의 상용성 향상을 위하여 전술한 compositional quenching 공정을 이용함과 아울러, 폴리우레탄의 원료 성분내에 존재하는 히드록실(-OH)기나 이소시아네이트(-NCO)기와의 반응이 가능한 말레인산 무수물(maleic anhydride, MAH)이 그래프트된 PP(MPP)와 MPP에 에탄올 아민을 반응, 이미드화시켜 히드록실기를 말단으로 갖는 PP-g-hydroxyethyl malcime(HPP)를 상용화제로 사용하여 이들의 함량이 PP/PU 블렌드의 모폴로지, 인장물성, 극성 및 열 안정성 등에 미치는 영향을 조사, 검토하였다.

II. 실험

1. 시약 및 재료

PP(JI-350)와 MPP(graft함량 : 4.7 wt%)는 호남유화(주)로부터 제공받은 것을, 건조한 상태가 유지 되도록, 50°C 진공 오븐에 보관, 사용하였다. PU의 원료인 poly(tetramethylene ether)glycol(PTMEG, Mn 990, duPont), 그리고 1,4-butanediol(BD, Hayashi)은 사용직전, 60°C, 0.5mmHg 조건에서 5시간 동안 진공 탈수시킨 후, 사용하였으며, 4,4'-diphenylmethane diisocyanate(MDI, Wako)는 그대로 사용하였다. 기타 시약 및 용제는 용도에 맞게 정제하거나 그대로 사용하였다.

2. HPP의 제조

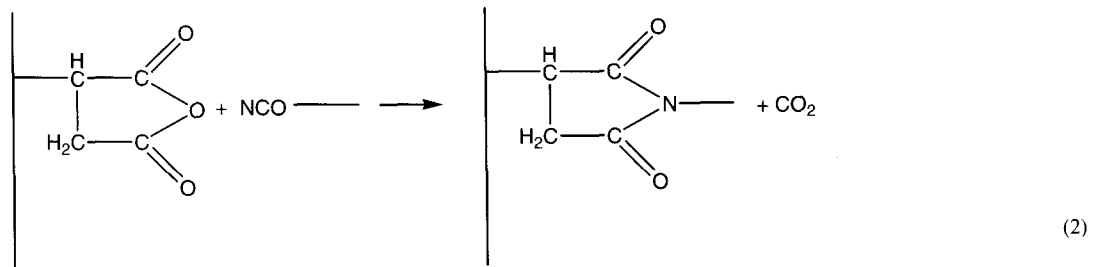
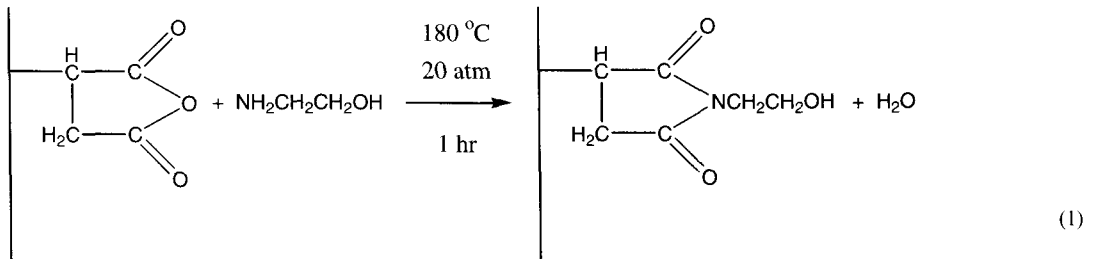
5% MPP/toluene 용액에 과량의 에탄올 아민을 첨가하여 180°C, 20atm으로 유지된 반응기 내에서 1시간 동안 반응시켜 HPP를 제조하였다. 용액내의 HPP는 메탄올에 침전시켜 분리한 후, 3회 이상 아세톤으로 씻어 60°C 진공오븐에서 48시간 동안 건조시켰다. MPP와 에탄올 아민은 (1)식과 같이 반응할 것으로 예상된다. 반응물과 생성물의 IR 스펙트럼(FT-IR, Shimadzu model 8300 사용)을 측정, 이

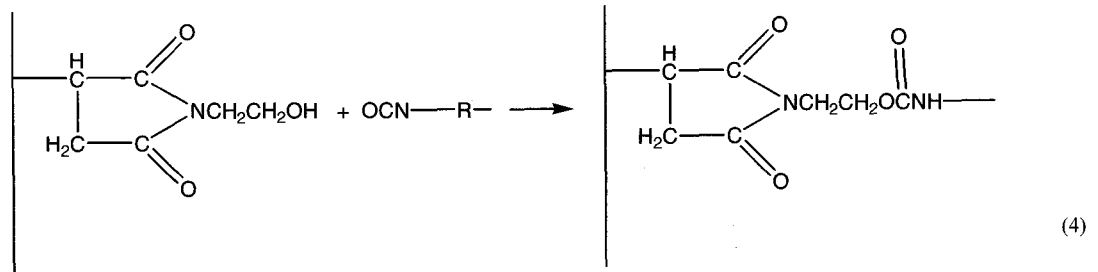
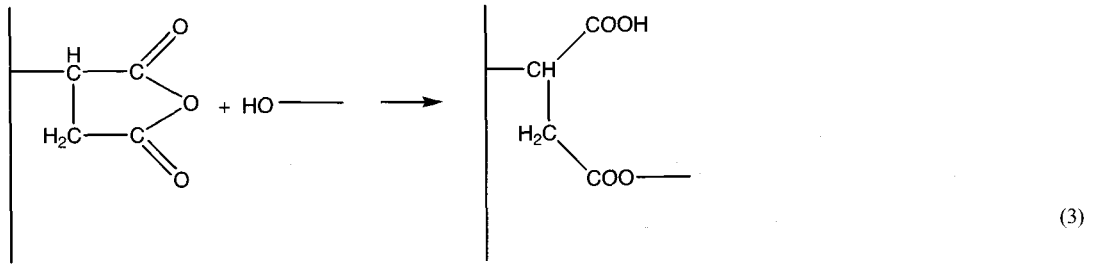
를 확인하였다.

3. 블렌드의 제조

PP와 PU를 조성으로 하는 블렌드를 compositional quenching 공정을 이용, 제조하였다. 용질의 농도가 5%가 되도록 PP, 상용화제 및 xylene을 교반기가 부착된 1000cc 용량의 dissolution tank에 넣고 110°C, 상압에서 1시간 동안 교반, 용해시킨 후, 당량비에 맞추어 혼합된 PTMEG, MDI, BD를 tank에 주입, PP용액과 혼합시켰다. 상용화제(MPP 또는 HPP)를 포함한 PP성분과 PU조성물은 무게비로 70 : 30이 되도록 조절하였다. 혼합용액은 곧바로 10기압 이상의 질소압으로 200°C의 열교환기로 이송시켰으며, 열교환기를 통과한 과열용액은 25°C, 0.5mmHg의 초기 조건을 갖는 flash chamber 내의 노즐을 통하여 10mL/min의 속도로 분사시켜 고상의 블렌드를 얻었다. 혼합용액내의 구성물들 간에는 아래 식(2)~(4)와 같은 다양한 반응이 발생할 것으로 추정된다.¹⁶

제조된 PP/PU 블렌드는 롤밀로 다시 혼합하였으며, carver hot press를 사용하여 180°C, 100kgf/cm²의 조건으로 sheet형의 시편을 만들었다. 또한, compositional quenching과 비교하기 위하여 자체





제작한 internal mixer로 PP와 PU를 melt blending하였다. PP/PU melt blend는 200℃로 유지된 혼합기 내에 PP를 넣고 충분히 녹인 후, 당량에 맞추어 one-shot으로 혼합한 PU 조성물을 투입하여, 30분간 120rpm으로 교반, 반응시켜 제조하였다. 시편의 제조는 compositional quenching과 동일한 방법으로 수행하였다. 한편, 제조된 시편에 표현의 편의를 위해 약호를 부여한 바, melt blend의 경우는 MB로, compositional quenching은 CQ로 표기하였으며, 상용화제로 MPP를 도입한 경우는 CQM○○으로 HPP는 CQH○○ 등으로 표기하였다. 알파벳 뒤의 ○○은 PP에 대한 상용화제의 함량(phr)을 의미한다.

블렌드내에 함유된 조성 고분자의 함량비(wt.)를 Table 1에 정리하였다.

4. SEM 관찰

주사전자현미경(SEM, JEOL model JXA 840)을 사용하여 제조된 블렌드의 morphology를 관찰하였다. SEM 관찰용 시료는 60℃, 0.5mmHg에서 12시간 건조시킨 후, 액체 질소내에서 부러뜨리고, 그 단면에 금을 증착시켜 측정에 사용하였다.

5. 열적 성질의 측정

시차주사 열량계(DSC, duPont model 910)를 사용하여 블렌드내의 PP의 용점(T_m)과 결정화온도(T_c)를 측정하였다. 약 10mg의 시료를 질소존재하에서 10℃/min의 속도로 190℃까지 승온시키면서 용점(T_m)을 관찰하였으며, 190℃에서 2분간 유지시킨 후, 다시 40℃까지 동일한 속도로 강온시켜 결정화온도(T_c)를 측정하였다. 아울러 열중량분석기(TGA, TA model 2050)를 사용하여 시편들의 열 안정성을 조사하였다. 시편의 무게는 약 10mg이 되게 하였으며, 측정시 질소 유입속도는 100cm³/min, 승온속도는 20℃/min로 조절하였다.

Table 1. Compositions of PP/PU Blends

Sample	PP	MPP	HPP	PU
MB	70			30
CQ	70			30
CQM2.5	68.29	1.71(2.5)*		30
CQM5.0	66.67	3.33(5.0)*		30
CQM7.5	65.12	4.88(7.5)*		30
CQH2.5	68.29		1.71(2.5)*	30
CQH5.0	66.67		3.33(5.0)*	30
CQH7.5	65.12		4.88(7.5)*	30

* Values in the parentheses are the parts per hundred PP.

6. 기계적 물성의 측정

인장시험은 ASTM D-638 type IV에 의하여 만들었으며, 인장시험기(UTM, Shimadzu model AGS-500D)를 사용하여 얻은 load-time 곡선으로부터 인장강도와 신율 등의 인장물성을 계산하였다. 인장시험시, cross head speed는 200mm/min로 하였으며, 50kgf의 load cell을 사용하였다.

7. 접촉각의 측정

접촉각 측정기(contact anglemeter, ERMA model G-I)를 사용하여, 물, 글리세린, 메칠아미드 등의 액체와 sheet형의 시편 사이의 접촉각을 측정, 블렌드의 표면 자유에너지를 구하였다. 표면 자유에너지는 고분자의 극성의 척도로서, 접촉각 측정을 통한 표면 자유에너지는 다음의 Young's equation과

$$\gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_S - \gamma_{SL} \quad (5)$$

Owens-Kaelble equation을 이용, 계산할 수 있다.

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2(\gamma_1^d \gamma_2^d)^{1/2} - 2(\gamma_1^p \gamma_2^p)^{1/2} \quad (6)$$

(5)식에서, γ_{LV} 는 액체와 기체 사이의 표면 장력, γ_S 는 고체의 표면 자유에너지, γ_{SL} 는 고체와 액체 사이의 표면 장력, θ 는 고체의 접촉각을 각각 나타낸다. 표면장력은 두 부분으로 이루어져 있는데, (6)식에서, γ^d 는 chromatic dispersion에, 그리고 γ^p 는 couple pole에 기인하는 표면 장력이며, 따라서 $\gamma_{LV} = \gamma_L^d + \gamma_L^p$, $\gamma_S = \gamma_S^d + \gamma_S^p$ 가 된다. (6)식을 이용하면 (7)의 관계를 유도할 수 있으며, 이를 다시 (5)식에 대입하면 (8)식이 얻어진다.

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2(\gamma_S^d \gamma_L^d)^{1/2} - 2(\gamma_S^p \gamma_L^p)^{1/2} \quad (7)$$

$$\begin{aligned} & \gamma_{LV}(1 + \cos \theta) / 2(\gamma_L^d)^{1/2} \\ &= (\gamma_S^d)^{1/2} + (\gamma_S^p)^{1/2} [(\gamma_L^p)^{1/2} / (\gamma_L^d)^{1/2}] \end{aligned} \quad (8)$$

(8)식에서, 액체의 매개변수인 γ_{LV} , γ_L^d 그리고

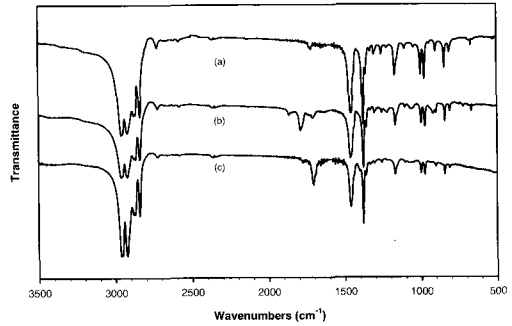


Figure 1. FT-IR spectra of (a) PP, (b) MPP, and (c) HPP.

γ_L^p 는 문헌¹⁷에 의해 알 수 있고, 일단 θ 가 정해지면 $\gamma_{LV}(1 + \cos \theta) / 2(\gamma_L^d)^{1/2}$ 가 계산된다. $\gamma_{LV}(1 + \cos \theta) / 2(\gamma_L^d)^{1/2}$ 과 $(\gamma_L^p)^{1/2} / (\gamma_L^d)^{1/2}$ 사이의 관계를 일차원 함수의 형태로 나타낼 수 있는데, 여기서 절편은 $(\gamma_S^d)^{1/2}$ 이고 기울기는 $(\gamma_S^p)^{1/2}$ 이다.

III. 결과 및 고찰

1. 적외선 분광분석

Figure 1은 PP/PU 블렌드의 제조시, 상용화제로 사용한 MPP와 HPP의 IR 스펙트럼을 보인 것으로서, MPP의 경우는 오원고리(five-membered ring)의 C=O 흡수띠(1855, 1785 cm^{-1})와 환상무수물(cyclic anhydride)의 C-O 흡수띠(950, 910 cm^{-1})가 나타난 것으로 보아, PP에 말레인산 무수물이 그래프트된 것을 확인할 수 있었다.¹⁸ HPP 경우에는 MPP내 말레인산 무수물의 흡수띠가 사라지면서 전이되고, 1705 cm^{-1} 에서 이미드(imide)기의 흡수띠가 나타나는 것으로 보아 MPP와 에탄올 아민이 반응하여 HPP가 생성됨을 확인할 수 있었다.

Figure 2와 3에 상용화제와 PU의 조성을 반응시킨 혼합물의 IR 결과를 나타내었다. Figure 2에서 보는 바와 같이 MPP와 PTMEG 반응물은 말레인산 무수물의 흡수띠가 사라지고 에스테르의 특성띠(1760, 1720 cm^{-1})가 나타났으며, MPP와 MDI의 반응물은 이소시아네이트기(2280 cm^{-1})가 사라지고 이미드기(1705 cm^{-1})가 나타났다. 또한 HPP와 MDI의 혼합물의 경우도, Figure 3에서 보듯이, HPP(1705 cm^{-1})와 MDI의 흡수띠(1515, 1205 cm^{-1})가 존재

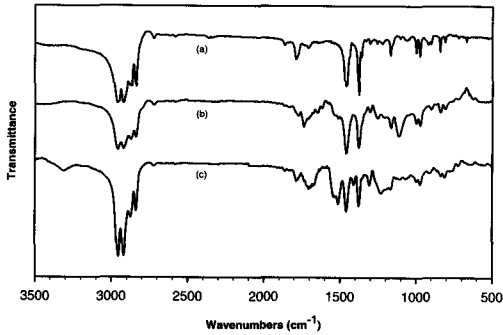


Figure 2. FT-IR spectra of (a) MPP, (b) MPP/PTMEG, and (c) MPP/MDI reaction mixtures.

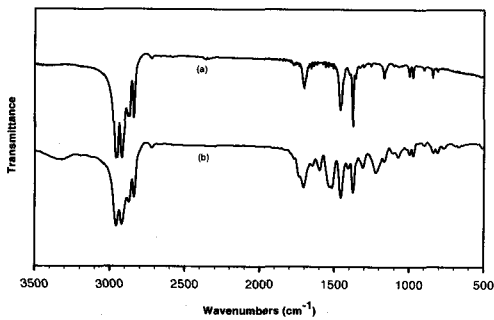
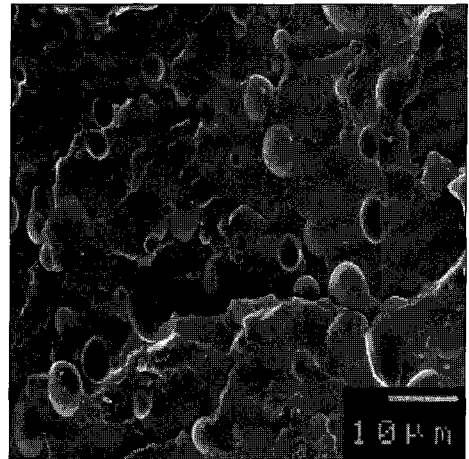


Figure 3. FT-IR spectra of (a) HPP, and (b) HPP/MDI reaction mixtures.

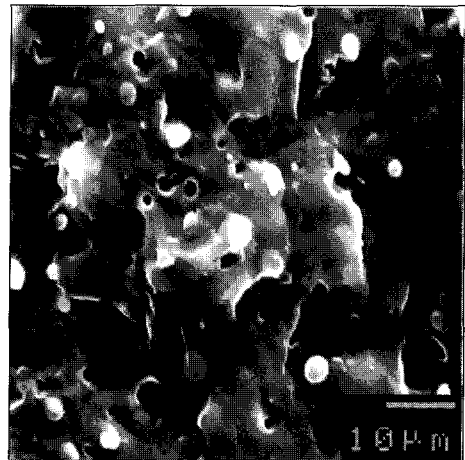
하면서 이소시아네이트기가 사라짐을 확인하였다. 이는 MPP와 HPP 모두, PP와 PU의 반응성 상용화제로 작용함을 간접적으로 보이는 결과라 할 것이다.

2. 모폴로지

PP/Rubber 블렌드에서, 일반적으로 고무는 PP보다 점도가 높으므로 고무의 함량이 아주 높지 않은 한, PP가 매트릭스(matrix)를 형성하게 되고, 분산상인 고무의 입자크기가 증가할수록 도메인(domain)이 구형에서 타원형, 그리고 막대형으로 점차 변하는 것으로 알려져 있다.^{19,20} Figure 4는 각각 compositional quenching과 melt blending으로 제조한 PP/PU 블렌드의 최종 모폴로지를 비교한 SEM 사진으로서, 분산상인 PU domain은 1~10 μ m 크기의 입자들이 불균일하게 분포되어 있고, 형태도 완전한 구형을 유지하지 못할 뿐만 아니라, 파단면(fractured surface) 또한 비교적 매끄러운, 전형



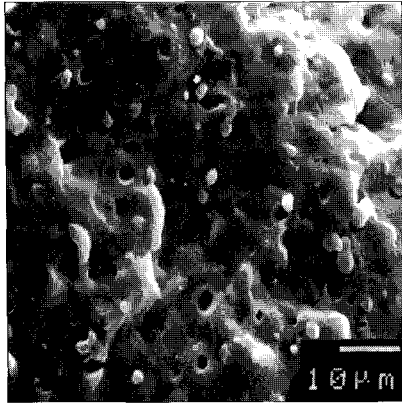
(a)



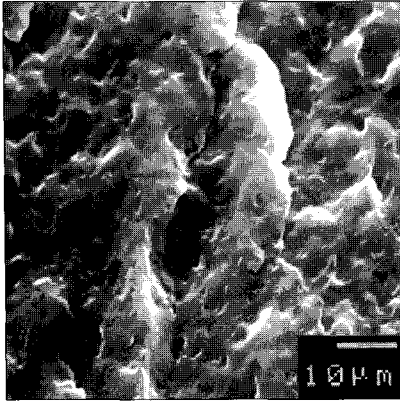
(b)

Figure 4. Scanning electron micrographs of (a) MB and (b) CQ.

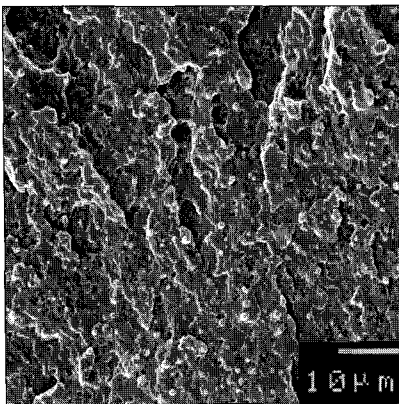
적인 비상용성 블렌드의 모폴로지를 보였다. 이는 비극성 PP와 극성 PU가 극성차이로 인해 상용성이 좋지 않을 뿐만 아니라 PP의 높은 결정화도 때문에 PU가 분자량이 증가하면서 균일한 분산을 이루지 못하기 때문이라 생각한다. 그러나 블렌드 방법에 따라서는 큰 차이를 보였는데, melt blending의 경우, 대부분 타원형인 PU 분산상의 평균 크기가 5~7 μ m 수준이고 입자 크기의 분포도 넓은 반면, CQ는 상대적으로 좁은 분포를 갖는, 평균 지



(a)



(b)

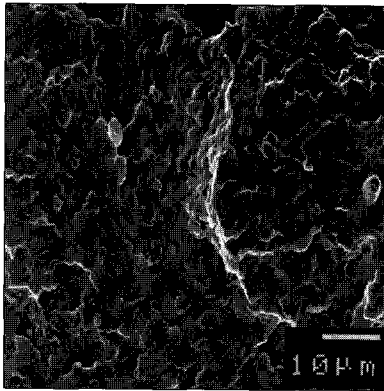


(c)

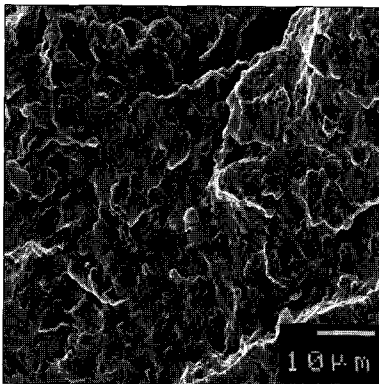
Figure 5. Scanning electronic micrographs of (a) CQM2.5, (b) CQM5.0, and (c) CQM7.5.

름이 2~4 μm 정도인 구형에 가까운 분산상을 갖는 블렌드를 얻을 수 있었다. 이는, 비록 조성간의 큰 극성 차이 등에 기인하는 상용성의 한계로 인하여 종래에 연구된 PP/Rubber계 블렌드 수준 이상의 분산상을 형성시키지는 못했으나, compositional quenching이 melt blending에 비해 조성간의 상분리 억제에 매우 효과적인 블렌드 방법임을 밝히는 결과라 할 것이다.^{6,9}

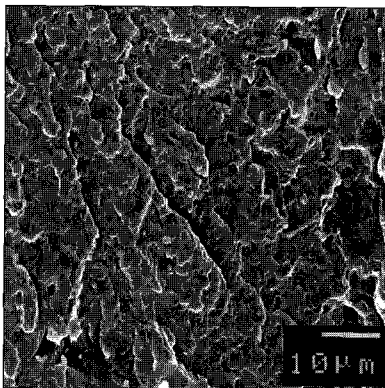
전술한 바와 같이 compositional quenching 공정은 조성 고분자들의 급속한 건조, 즉 kinetic 효과에 의해 상분리를 제어, 상용성이 조절된 블렌드를 제조하는 기법으로서 분산상의 안정화 및 상용성 제고를 위해서 상용화제가 추가되기도 한다.²¹ 따라서 본 연구에서도 compositional quenching 공정을 이용하여 블렌드를 제조함에 있어, 물리적 한계의 극복을 위해 PP와 PU의 계면에서, 조성간의 반응을 통해 상용성을 높일 수 있을 것으로 기대되는 MPP 및 HPP를 상용화제로 도입하였으며, 이들의 함량이 PP/PU 블렌드의 모폴로지에 미치는 영향을 비교, 검토하였다. Figure 5는 상용화제로 MPP를, 함량을 달리하여 부가한 블렌드의 모폴로지를 비교한 SEM 사진으로서, MPP의 첨가량이 증가함에 따라 분산상의 크기는 2(2.5phr)에서 0.5 μm (5phr) 정도로 크게 감소하였으며, 함량이 7.5phr일때는 0.5 μm 이하의 입자가 매트릭스인 PP에 의해 덮여진 (covered) 것과 같은 모폴로지를 보였다. Figure 6은 상용화제로 HPP를, 함량을 달리하여 부가한 블렌드의 모폴로지를 비교한 SEM 사진으로서, HPP가 2.5phr 부가된 경우는 1~2 μm , 5.0phr 이상에서는 0.5 μm 보다 작은 분산상의 입자들이, 전반적으로 PP에 의해 감싸여진 모폴로지를 보였다. 상용화제의 부가량이 많아짐에 따라 미세한 분산상이 얻어지는 이유는, PP와 PU의 계면에서 MPP나 HPP가 반응성 계면 활성제의 역할을 하고, 그 결과 조성간의 계면 접착력(interfacial adhesion)이 증가했기 때문이라 생각한다. 또한, HPP가 첨가된 블렌드 (CQH)의 경우, MPP(CQM)에 비해 분산상이 보다 미세해지는 경향을 보였는데, 이는 PU를 구성하는 HPP의 말단인 히드록실기의 이소시아네이트기와 반응성이 MPP내의 산 무수물(MAH)의 그것 보



(a)



(b)



(c)

Figure 6. Scanning electronic micrographs of (a) CQH2.5, (b) CQH5.0, and (c) CQH7.5.

다 크기 때문이라 추정된다.

일반적으로 결정성 PP와 고무를 블렌드하면, 매트릭스내에서 형성되는 고무입자가 PP의 T_m 거동에는 거의 영향을 주지 않으나, PP의 구정(spherulite) 구조에는 다소 영향을 미치는 것으로 알려져 있다.²² Petrovic 등은 PP와 PU를 조성으로 하는 블렌드를 제조하여 DSC를 측정된 결과, PP의 T_m 은 거의 일정하였고 PU 조성의 T_g 는 관찰할 수 없었지만, WAXS(wide angle X-ray spectroscopy)에 의해 측정, 분석한 결과, PU의 함량이 증가함에 따라 PP상의 결정화도가 약간 감소된다고 보고한 바 있다.²³ 블렌드 방법 및 상용화제의 종류와 함량을 달리하여 제조한 PP/PU 블렌드의 DSC 측정결과를 Table 2에 정리하였다. Table에 나타낸 바와 같이, T_m 의 경우, CQ의 T_m 이 MB의 그것 보다 약간 낮은 값을 보였으며, 상용화제의 함량이 증가함에 따라라도, 차이가 크지는 않았으나, 조금씩 낮아지는 거동을 보였다. 반면 T_c 는 CQ가 MB보다 약 7°C 이상 낮은 값을 보였으며, 상용화제의 함량이 늘어남에 따라, T_m 의 경향과 마찬가지로 미세하나마 낮아지는 경향을 보였다. 일반적으로, 두 조성간의 혼화성이 증가할수록 결정을 이루는데 필요한 사슬의 이동성이 감소되어, 결정 성장에 필요한 과냉각도(degree of supercooling, $T_m - T_c$)가 커지며, T_m 역시 morphological effect에 의해 낮아지는 것으로 알려져 있다.²⁴ 본 실험에서의 DSC 결과도 전반적으로는 이러한 경향을 반영하고 있으나, T_m 의 차이가 미세한 것으로 미루어 상용성 거동이 결정화도

Table 2. Melting and Crystallization Temperatures of PP/PU Blends

Sample	T_m (°C)	T_c (°C)
MB	168.7	134.6
CQ	166.5	127.5
CQM2.5	166.3	127.3
CQM5.0	165.7	127.1
CQM7.5	165.3	126.8
CQH2.5	166.2	127.2
CQH5.0	165.4	127.1
CQH7.5	165.0	126.4

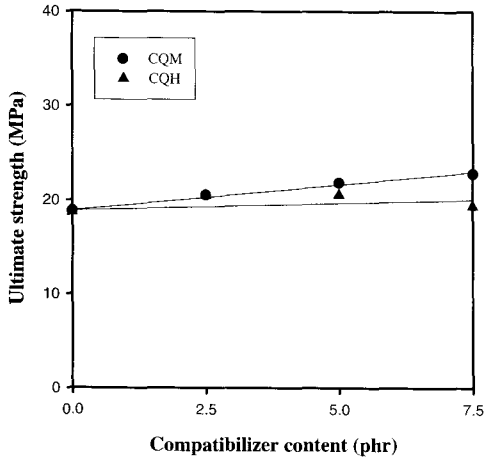


Figure 7. Ultimate strength of PP/PU blends with varying amount of compatibilizers.

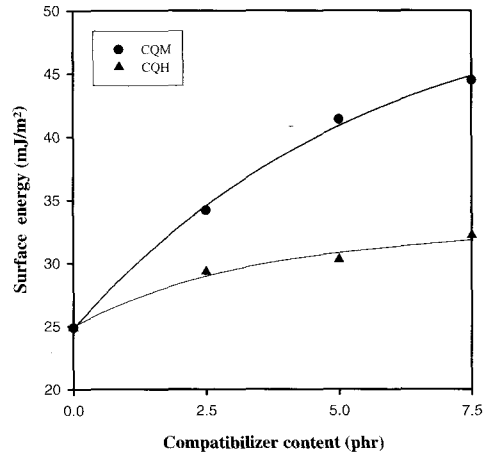


Figure 9. Surface energy of PP/PU blends with varying amount of compatibilizers.

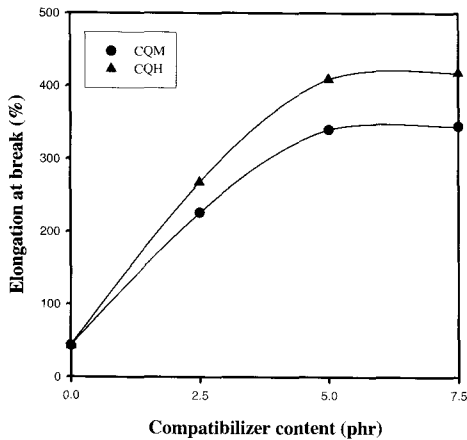


Figure 8. Elongation at break of PP/PU blends with varying amount of compatibilizers.

나 결정의 형태에는 큰 영향이 없는 것으로 추정된다.

3. 기계적 물성

Figure 7과 8은 본 실험에서 compositional quenching 공정을 이용하여 제조한 블렌드의 상용화제 함량에 따른 인장강도와 파단신율을 측정된 결과이다. 그림에서 보듯이 인장강도는 상용화제의 함량이 증가함에 따라 CQM의 경우, 약 19에서 23MPa로 약간 증가하는 경향을 보였고, CQH는 거의 변

화를 보이지 않았다. 이에 반해 파단신율은 상용화제의 함량이 많아짐에 따라 약 8배(CQM, 45 → 360%)에서 9배(CQH, 45 → 400%)정도로 현저하게 증가하였으며, 두 종류 모두, 5phr 이상에서는 거의 일정해지는 경향을 보였다. Figure에는 도시하지 않았으나, PP의 인장강도와 파단신율은 각각 35MPa과 120%, 그리고 MB의 경우는 12MPa과 30%의 값을 얻었다. 인장시험에서 파괴 전 시편에 의해 흡수된 에너지는 응력-변형 곡선 아래의 면적에 해당되고, 이는 재료의 강인성(toughness)의 간접적인 척도이다. 본 실험의 결과는 SEM에 의해 관찰된 모폴로지 거동과 대체로 일치하는 경향을 보였다. 또한 CQM이 CQH보다 약간 질긴(resilient) 물성을 갖는 것으로 보였으나 그 차이는 크지 않았으며, 0.5 μ m 정도의 분산상을 가질 때, 즉 5phr 정도의 상용화제가 부가될 때 강인화 효과가 극대화됨을 알 수 있었다.

4. 표면에너지

Figure 9에 본 실험에서 제조한 PP/PU 블렌드의 상용화제 함량에 따른 표면에너지의 거동을 도시하였다. 그림에서 보듯이 상용화제의 함량에 따라 표면에너지는 모두 증가하였으나, 그 정도는 많은 차이를 보였다. MPP가 도입된 CQM의 경우, MPP의 부가량이 증가함에 따라, 함량에 거의 비례하여

표면에너지가 25에서 44.5mJ/m²로 약 두배 가까이 증가한 반면, CQH는 32mJ/m²으로 약 30% 정도 증가하였으나, HPP의 부가량의 변화에는 거의 영향을 받지 않는 거동을 보였다. 이는 전술한 바와 같이, MPP 부가시, 이소시아네이트기에 대한 MPP내에 존재하는 산 무수물(MAH)의 반응성이 히드록실기의 반응성에 비해 작고, 느리기 때문에 MPP 함량 증가에 따라 블렌드 내의 미반응 MAH의 함량 역시 많아지게 되어 블렌드의 극성을 지속적으로 상승시키는 요인으로 작용하는 반면, HPP의 경우, MPP에 비해 상대적으로 낮은 극성을 가질 뿐 아니라, 실험 범위 내에서는 히드록실기의 이소시아네이트기에 대한 높은 반응성으로 인하여 대부분 반응에 참여함으로써 극성 거동에 미치는 영향이 상대적으로 작아졌기 때문일 것이다.

5. 열 안정성

IPN 등 상용성 조절 인자를 도입한 PU와 비닐(vinyl)고분자의 블렌드에 있어, 열 분해시의 열 안정성 향상은 여러 문헌에 보고된 바 있다.^{25,26} 이러한 향상은 비닐 성분의 열 분해시 생성되는 단량체 성분이 PU의 열 분해시 생성되는 라디칼에 대해 scavenger 역할을 함으로써 라디칼의 더 이상의 반응을 억제, 휘발성분의 생성을 지연시키기 때문이라 설명되고 있다. 열 중량분석 결과의 일부를 Figure 10에 도시하였다. MB의 경우, 조성 고분자의 잔여 중량에 근거하여 계산한 이론값 정도의 잔여 중량을 나타낸 반면, CQ를 포함하여 CQM과

CQH 모두, 상용화제의 부가량에 따라 약간의 차이는 있었으나, 350℃부근부터 열분해가 지연되기 시작해, 400℃이후에는 PP보다 큰 잔여 중량값을 보여 상용성 정도에 따른 모폴로지 관찰 결과를 비교적 잘 반영하는 거동을 보였다. CQH가 CQM보다, 그리고 CQM이 CQ보다 높은 열 안정성 거동을 보이는 이유는 상용성 효과와 함께 블렌드 내의 이미드의 존재도 약간은 기여했을 것으로 추정된다.

IV. 결 론

PP/PU 블렌드를 제조함에 있어서, compositional quenching 공정을 이용함과 아울러, 폴리우레탄의 원료 성분내에 존재하는 히드록실(-OH)기나 이소시아네이트(-NCO)기와의 반응이 가능한 말레인산 무수물(maleic anhydride, MAH)이 그래프트된 PP(MPP)와 MPP에 에탄올 아민을 반응, 이미드화시켜 히드록실기를 말단으로 갖는 PP-g-hydroxyethyl maleimide (HPP)를 상용화제로 사용하여 이들의 함량이 PP/PU 블렌드의 모폴로지, 인장물성, 극성 및 열 안정성 등에 미치는 영향을 조사, 검토한 결과 다음의 결론을 얻었다.

Compositional quenching으로 제조한 PP/PU 블렌드는 melt blend에 비해 혼화성이 증대되었으며, 반응성 상용화제를 도입한 경우, 그 함량의 증가에 따라 모폴로지, 인장물성, 표면특성, 그리고 열안정성 등의 물성이 현저히 향상됨을 확인할 수 있었다. 또한 표면 에너지는 MPP를 도입한 블렌드가 상대적으로 큰 값을 가졌으며, 열 안정성은 HPP를 도입한 블렌드가 큰 것으로 나타나는 등, 상용성 정도에 따른 모폴로지 관찰 결과를 비교적 잘 반영하는 거동을 보였다.

감사의 글

이 논문은 1998년도 전남대학교 학술연구비지원에 의해 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

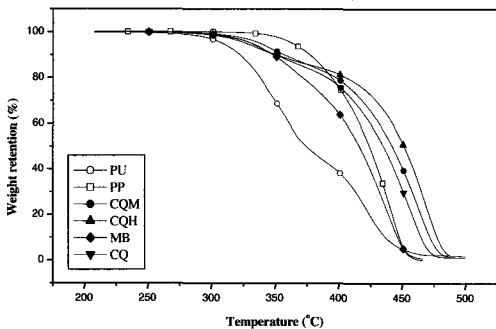


Figure 10. TGA thermograms for PP, PU, and PP/PU blends.

참고 문헌

1. W. J. Gauthier, "Polypropylene", ed. by J. Karger-Kocsis, p. 178, Kluwer, 1999.
2. S. H. Myung, *Polymer Science and Technology*, **4**, 104(1993).
3. N. R. Choudhury and A. K. Bhowmick, *J. Mat. Sci.*, **25**, 2985(1990).
4. W. Jiang, C. Liu, Z. Wang, L. An, H. Liang, B. Jiang, X. Wang, and H. Zhang, *Polymer*, **39**, 3285 (1998).
5. L. K. Yoon, C. H. Choi, and B. K. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **56**, 239(1995).
6. D. J. Elliot, "Thermoplastic Elastomers from Rubber-Plastic Blends", eds. by S. K. De and A. K. Bhowmick, pp. 102-129, Ellis Horwood, 1990.
7. G. E. O'Connor and M. A. Fath, *Rubber World*, **185**(4), 26(1982).
8. E. N. Kresge, "Thermoplastic Elastomer", ed. by G. Holden, 2nd ed., p. 102, Hanser publishers, New York, 1996.
9. J. Jancar, "Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites", ed. by H. G. Karan, pp. 157-199, Marcel Dekker, New York, 1999.
10. R. J. Clark, *ANTEC '95*, 3306(1995).
11. T. Ando, M. Oisi, and T. Okamoto, *Kobunshi Ronbunshu*, **51**, 209(1994).
12. T. Ando, M. Oisi, and T. Okamoto, *Kobunshi Ronbunshu*, **51**, 496(1994).
13. E. B. Nauman, *Chem. Eng. Comm.*, **66**, 29(1988).
14. J. S. Furno, E. B. Nauman, *Polymer*, **32**, 88(1991).
15. S. M. Cho, Y. Lee, S. H. Hwang, S. W. Lee, and S. K. Kim, *J. Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **7**, 504(1996).
16. K. Hsieh, D. Liao, C. Chen, and W. Chiu, *Polym. Adv. Tech.*, **7**, 265(1996).
17. H. M. Pan, *China Adhesives*, **3**, 38(1987).
18. B. DeRoover, M. Sclavons, V. Carlier, J. DeVaux, R. Legras, and A. Morrtaz, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **33**, 829(1995).
19. W. Y. Hsu and S. Wu, *Polym. Eng. Sci.*, **33**, 293 (1993).
20. R. Ranalli, "Developments in Rubber Technology", eds. by A. Whelan and K. S. Lee, Vol. 3, p. 31, Applied Science Publishers, London, 1985.
21. T. A. Grocela, "Impact Modification of Polystyrene as a Funtion of the Rubber Phase Parameters", Ph D. Thesis, RPI, 1992.
22. L. D'orazio, C. Mancarella, E. Martuscelli, and G. Sticotti, *J. Mater. Sci.*, **26**, 4033(1991).
23. G. Banhegyi, F. E. Karasz, and Z. S. Petrovic, *J. Appl. Polym. Sci.*, **40**, 435(1990).
24. W. Yang, J. Shen, S. H. Zhu, and C. M. Chan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **57**, 2035(1998).
25. S. K. Kim and S. C. Kim, *Polymer Bulletin*, **23**, 143(1990).
26. S. C. Kim, D. Klempner, K. C. Frisch, and H. L. Frisch, *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 1289(1977).