

블렌드 조성과 상용화제가 폴리프로필렌/ABS 블렌드의 기계적 물성에 미치는 영향

박정훈 · 송유택 · 김우년[†] · 홍준희* · 홍병권* · 유태욱* · 윤호규**

고려대학교 화공생명공학과, *현대·기아자동차 연구개발본부, **고려대학교 재료공학과
(2004년 5월 12일 접수, 2005년 1월 5일 채택)

Effects of Blend Composition and Compatibilizer on the Mechanical Properties of Polypropylene/Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Blends

Jung Hoon Park, Yu-Taek Sung, Woo Nyon Kim[†], John Hee Hong*,
Byeong Kwon Hong*, Tae Wook Yoo*, and Ho Gyu Yoon**

Department of Chemical and Biological Engineering, Korea University,
Anam-dong 5-1, Sungbuk-gu, Seoul 136-701, Korea

*R & D Division for Hyundai Motor Company & Kia Motors Corporation,
772-1, Namyang-myun, Gyunggi-do 445-850, Korea

**Division of Materials Science and Engineering, Korea University,
Anam-dong, Sungbuk-gu, Seoul 136-701, Korea

(Received May 12, 2004; accepted January 5, 2005)

초록 : 폴리프로필렌(PP)을 포함한 고분자 블렌드에 상용화제를 첨가하여 이축압출기를 통해 시편을 제조하였으며, universal testing machine(UTM), Izod 충격 시험기를 사용하여 물성을 측정하였다. PP/acrylonitrile-butadiene-styrene(ABS) 블렌드의 경우, PP-g-styrene acrylonitrile(PP-g-SAN) 상용화제의 첨가에 의해 기계적 물성이 증가하였으며, ethylene-ethyl acrylate-maleic anhydride(E-EA-MAH-g-SAN) 상용화제의 첨가에 의해서 연성이 증가하는 결과를 나타내었다. PP/ABS/polycarbonate(PC)/Nylon-6,6 블렌드의 경우, ethylene glycidylmethacrylate(E-GMA) 상용화제를 0.5 phr 첨가함에 따라 충격강도가 증가하는 결과를 나타내었다. PP/ABS/PC/Nylon-6,6/poly(methyl methacrylate)(PMMA)/poly(oxymethylene)(POM)/poly(vinyl acetate)(PVC)/poly(butylene terephthalate)(PBT) 블렌드에서 PP-g-SAN 같은 물리적 상용화제와 E-GMA와 E-EA-MAH-g-SAN 같은 반응상용화제의 복합적인 작용으로 인해 블렌드의 기계적 물성이 증가된 결과를 나타내었다.

Abstract: Polymer blends containing polypropylene (PP) with compatibilizers were prepared using twin screw extruder. Physical properties were investigated using universal test machine (UTM) and Izod impact tester. In the PP/acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) blends, mechanical strength was increased with the addition of PP-g-styrene acrylonitrile (PP-g-SAN) compatibilizer, and the ductility was increased with the addition of ethylene-ethyl acrylate-maleic anhydride (E-EA-MAH-g-SAN) compatibilizer. For the PP/ABS/polycarbonate (PC)/Nylon-6,6 blends, impact strength was increased with the addition of ethylene glycidylmethacrylate (E-GMA compatibilizer) up to 0.5 phr. In the case of the PP/ABS/PC/Nylon-6,6/poly(methyl methacrylate) (PMMA)/poly(oxymethylene) (POM)/poly(vinyl acetate) (PVC)/poly(butylene terephthalate) (PBT) blends, mechanical properties were increased by the complex compatibilizing effects of PP-g-SAN, E-EA-MAH-g-SAN and E-GMA, respectively.

Keywords: PP/ABS blend, compatibilizer, reactive blend, mechanical properties.

1. 서론

고분자 블렌드는 서로 다른 물성을 나타내는 고분자를 결합시킴으로써, 상호 보완적인 물성을 발현시켜 새로운 수요를 창출하는 방법으로 고분자재료의 사회적 요구를 충족시켜 왔다.¹ 이러한 고분자 블렌드는 새로운 물성을 지닌 고분자 재료의 제조뿐만 아니라, 최근에 이르러서는 폐고분자들을 사전분류 작업 없이 재활용할 수 있는 공정법으로 인식되어지고 있다.^{2,3} 일반적으로 서로 다른 종류의 고분자는 각각의 상들이 서로 섞이지 않는 비상용성을 나타내며, 이러한 영향으로 인해 상용성이 향상되지 않은 고분자 블렌드는 낮은 기계적 물성을 나타내게 된다. 비상용성을

나타내는 고분자 블렌드의 상용성을 향상시키기 위한 방법으로 블록 공중합체 또는 그래프트 공중합체와 같은 상용화제를 사용하는 방법이 많이 연구되어 왔다. 상용화제는 고분자 사슬의 얽힘 또는 계면상의 가교도를 높여 고분자의 계면장력을 낮춤으로써, 고분자 사이의 계면결합력을 상승시켜 블렌드의 상용성을 상승시키게 된다.^{4,6}

지금까지 폐고분자 재료는 땅에 매립하거나 소각하는 방법에 의해 처리가 되어왔으나, 최근에 이르러서는 높은 비용과 소각시 발생하는 유해가스로 인한 환경오염의 문제로 인해 점차적으로 금지되어가고 있는 추세라 할 수 있다. 이러한 폐고분자의 처리에 따른 환경적 인식의 증가와 쓰레기 매립시 공급의 감소는 고분자 재활용 프로그램의 개발을 촉진시키는 계기가 되었고, 이에 대한 대안으로 고분자를 재료적인 측면에서 재활용하는 고분

[†]To whom correspondence should be addressed. E-mail: kimwn@korea.ac.kr

사 블렌드를 통한 폐고분자 재활용에 관한 연구가 이루어지게 되었다.³

고분자 재료의 재활용은 현실적으로 많은 어려움을 갖고 있다. 같은 고분자 재료라 할지라도 분자량이나 분자구조의 차이에 의해서도 서로 비상용성을 나타내는 고분자 재료의 특성뿐만 아니라, 용융압출과 같은 고분자 가공에 의한 분자량의 감소로 인해 야기될 수 있는 불성 값의 하락도 해결해야 할 문제로 인식되어지고 있다. 특히, 자동차에 사용되는 고분자 재료와 같이 서로 다른 종류의 고분자 재료들이 각각의 독립적인 소형 부품으로 존재할 경우, 고분자 재료들을 동일한 종류로 분류하는 작업은 매우 어렵고 많은 시간을 요구하는 작업이 선행되어야 하는 단점을 지니고 있다. 이러한 이유로 인해, 폐고분자 재료의 사전분류 작업 없이 고분자들을 블렌드하는 다상계 고분자 블렌드를 통한 고분자 재료의 재활용에 대한 연구가 진행되게 되었다.

다상계 고분자 블렌드는 두 가지 혹은 그 이상의 고분자들을 일련의 목적을 지닌 채 서로 혼합함으로써 향상된 물성을 발현시키는 기술을 의미한다. 이 방법은 서로 다른 고분자들의 좋은 물성을 결합시킨다는 의미에서 일반적인 고분자 블렌드의 목적과 동일하다고 할 수 있다. 그러나, 고분자 혼합시 나타날 수 있는 낮은 엔트로피와 다상계의 혼합으로 인해 나타날 수 있는 불안정한 상들의 형성 및 낮은 계면결합력은 다상계 고분자 블렌드가 선결해야 할 가장 큰 문제로 인식되어지고 있다.¹

비상용성을 나타내는 고분자 블렌드의 상용화 기술은 근본적이고 기술적인 중요성을 지니고 있기 때문에, 그 동안 많은 연구 그룹들에 의해 연구가 되어 왔다. 일반적으로, 상용화제를 첨가함으로써 비상용성을 나타내는 고분자 블렌드의 상용성을 높이기 위한 방법은 크게 두 가지로 나뉘어 연구가 되고 있다. 첫 번째 방법은 물리적으로 각 고분자 상에 상용성을 나타내는 공중합체와 같은 상용화제를 사용하여 고분자 블렌드의 상용성을 높이는 기술이라 할 수 있다. 두 번째 방법은 반응성을 지닌 작용기를 고분자 사슬에 도입하고, 이 작용기와 반응을 일으킬 수 있는 상용화제를 첨가하는 방식으로, 용융 압출 공정시 화학반응을 통해 고분자 블렌드의 상용성을 향상시키는 반응 블렌드(reactive blend) 공정을 말한다.^{7,13}

고분자 블렌드에 관한 연구는 상용화제와 같은 첨가제를 사용하지 않은 상태로 고분자들끼리의 물리, 화학적 상호작용에 관한 연구를 그 시초로 하고 있다. 상용화제를 첨가하지 않은 고분자 블렌드의 경우, Kim 등은¹⁴⁻¹⁶ 폴리카보네이트(polycarbonate : PC)와 폴리(메틸 메타크릴레이트)(poly(methyl methacrylate) : PMMA), 폴리(에틸렌 테레프탈레이트)(poly(ethylene terephthalate) : PET) 그리고 폴리(카프로락톤)(poly(caprolacton) : PCL) 블렌드의 열적 거동과 상용성에 대한 연구를 수행하였다. 상용화제를 사용한 고분자 블렌드의 경우, Park 등은¹⁷ 비상용성을 나타내는 폴리프로필렌(polypropylene : PP)/스티렌-아크릴로니트릴(styrene-acrylonitrile : SAN) 블렌드에 PP에 SAN이 그래프트(graft)되어 있는 PP-g-SAN 공중합체를 사용함으로써, PP/SAN 블렌드의 기계적, 열적 물성이 향상되는 결과를 보고하였다. Chun과 Han은 비상용성을 나타내는 고분자 블렌드에서 블록공중합체의 첨가에 따른 형태학적 거동과 상용성 거동을 연구하였고, 비상용성 블렌드에서 블록 공중합체의 이동도가 상용성 상승에 중요한 역할을 수행하고 있음을 밝혔다.⁷ Dagli 등은¹⁸ Nylon 6/PP 블렌드에서 반응속도와 공정 조건

과의 분석을 통해 반응 블렌드의 상용성 거동을 관찰하였으며, 압출과 같은 연속 공정에서 스크류 속도와 배기(vent)의 유무 그리고 연속적인 시료의 공급이 반응 블렌드 공정에 큰 영향을 미치고 있음을 알아내었다.

폴리(아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌)(poly(acrylonitrile-co-butadiene-co-styrene) : ABS)과 폴리(부틸렌 테레프탈레이트) (poly(butylene terephthalate) : PBT) 블렌드에 대한 연구에서 Paul 등은^{19,20} 상용화제와 ABS의 형태가 블렌드의 물성에 미치는 영향에 대해서 보고하였다. 그들의 연구에서, 메틸 메타크릴레이트(methyl methacrylate : MMA), 글리시딜 메타크릴레이트(glycidyl methacrylate : GMA) 그리고 에틸 아크릴레이트(ethyl acrylate : EA)로 이루어진 삼상계고분자(terpolymer)를 상용화제로 사용할 경우, ABS에 있는 SAN과의 상용성으로 인해 PBT/ABS 블렌드의 상용성을 향상시킬 수 있었다.

본 연구에서는 자동차에 사용되는 고분자의 재활용 기술을 확립하기 위해, 자동차에 사용되는 고분자인 PP/ABS/PC/Nylon-6.6/PMMA/폴리(옥시 메틸렌)(poly(oxy methylene) : POM)/폴리(비닐 클로라이드)(poly(vinyl chloride) : PVC)/PBT 블렌드를 이축압출기를 통해 수행하였으며, 각각의 조성은 Table 1에 나타내었다. 블렌드의 상용성을 향상시키기 위해 상용화제를 사용하였으며, 만능시험기(universal testing machine : UTM)와 아이조드 임팩트 테스터기(Izod impact tester)를 사용하여 블렌드의 기계적 물성을 측정하였다.

2. 실험

2.1 재료

본 연구에서 사용한 고분자는 상업적 용도로 사용되어지는 재료를 사용하였으며, 재료에 대한 특성을 Table 2에 나타내었다. 실험에 사용된 상용화제는 PP-g-SAN 공중합체(grade : A-3400, NOF Corporation)로서, PP에 SAN이 7 : 3의 중량비율로 그래프트되어 있는 구조를 지니고 있다. 다른 상용화제인 에틸렌(ethylene : E)-에틸 아크릴레이트(ethyl acrylate : EA)-말레산무수물(maleic anhydride : MAH)-g-SAN 공중합체(grade : A-8400, NOF Corporation)도 E-EA-MAH에 SAN이 7 : 3의 비율로 그래프트되어 있는 구조를

Table 1. Characteristics of Polymers Used in This Study

Polymers	Molecular weight (M_n)	Specific gravity (g/cm^3)	Material description	Supplies
PP	200000	1.04	HT-340	Hyundai ID&C Ltd.
ABS	-	1.04	HU-650	Kumho Chem. Ltd.
PC	25000	1.20	3025A	Samyang Ltd.
Nylon 6.6	20000	1.14	Topiramid	Rhodia Ltd.
PMMA	80000	1.18	1H830	LG Chem. Ltd.
POM	170000	1.41	LUCEL N109-02	LG Chem. Ltd.
PVC	60000	0.50	LS-170	LG Chem. Ltd.
PBT	60000	1.31	LUPOXSV-1080	LG Chem. Ltd.

Table 2. Polymer Blend Compositions Used in This Study

Blend compositions	Weight percent (%)
PP/ABS	54/46
PP/ABS/PC/Nylon-6.6	48/43/5/4
PP/ABS/PC/Nylon-6.6/PMMA/POM/PVC/PBT	45/38/4/3/4/3/2/1

지니고 있으며, E-EA-MAH의 경우 E, EA 그리고 MAH의 상대적 인 함량비율은 각각 82, 15 그리고 3 wt%이다. 세 번째 상용화제로 사용된 E-GMA 공중합체(Igetabond, Sumitomo Chemical)는 블록 공중합체의 형태로 존재하며, E와 GMA의 중량 비율은 95 : 5 이다.

2.2 블렌드 제조

고분자재료는 90 °C의 대류오븐에서 3시간 동안 건조를 시킨 후 블렌드를 하였으며, 각각의 조성을 Table 1에 나타내었다. 고분자 블렌드 공정은 동방향 이축압출기(내경 : 25 mm, L/D=42, Leistritz co.)를 사용하였고, 호퍼부분의 온도는 150 °C, 배럴부분은 260 °C 그리고 다이부분은 280 °C로 설정하여 실험하였다. 고분자와 상용화제는 드라이 블렌드 공정을 거친 후, 일정한 부피로 압출기의 호퍼로 공급하였다. 압출공정 시, 스크류의 속도는 200 rpm으로 설정하여 실험하였다.

2.3 시편 제조

압출기를 통해 제조된 블렌드는 90 °C의 대류오븐에서 3시간 동안 건조시킨 후, 사출성형기를 통해 인장, 굽힘 그리고 충격실험용 시편으로 제조하였다. 사출 성형기의 호퍼부분의 온도는 200 °C로 설정하였고, 노즐부분은 250 °C로 설정하였으며, 금형의 온도는 60 °C를 유지시켰다. 사출압력은 호퍼에서 노즐 방향으로 40, 45 그리고 50 kg/cm²의 순서로 설정하였으며, 보압은 50 kg/cm²로 사출 후 10초간 유지시켰고 배압은 55 kg/cm²로 설정하였다.

2.4 기계적 물성 측정

만능시험기(UTM, Instron 4467)를 사용하여 가공된 고분자 블렌드의 인장과 굽힘 물성을 측정하였다. 인장실험의 경우, ASTM D-638에 의거하여 크로스-헤드 속도(cross-head speed)는 5 mm/min로, 게이지 길이는 50 mm로 설정하였으며, 익스텐션 미터를 사용하여 인장신율도 측정하였다. 굽힘실험의 경우, 3-point 벤딩 방식으로 ASTM D-790에 의거하여 크로스-헤드 속도는 5 mm/min로 설정하였으며, 스패 길이(span length)는 100 mm로 고정하여 실험하였다.

펜듈럼 형태(pendulum-type)의 충격강도 측정기(TMI, model : 43 ~02, pendulum capacity : 30 kgf cm)를 사용하여, ASTM D-256에 의거하여 블렌드의 충격강도를 상온에서 측정하였다.

3. 결과 및 토론

3.1 PP/ABS 블렌드

본 연구에 사용된 블렌드의 고분자 함량을 Table 2에 나타내었고, 기계적 물성을 측정하여 그 결과를 Figures 1~3과 Tables 3~5에 나타내었다.

비상용성을 나타내는 PP와 ABS에 상용성을 향상시키기 위해, 두 고분자에 상용성을 나타내는 PP-g-SAN 공중합체를 상용화제로 사용하였다. 이축압출기를 사용하여 PP/ABS 블렌드를 제조하였고, 기계적 물성값의 변화를 Table 3에 나타내었다. Table 3에서 보면, 블렌드의 굽힘강도와 인장강도는 PP-g-SAN 상용화제의 첨가량이 0에서 10 phr로 증가함에 따라 33.1에서 38.5 MPa로, 18.8에서 23.9 MPa로 증가하는 경향을 나타내고 있다. 그러나, 상용화제의 첨가량이 15 phr 이상으로 증가함에 따라 블렌드의 기계적 불성은 하락하는 결과를 나타내고 있었다.

일반적으로, 비상용성을 나타내는 고분자 블렌드의 기계적 물

성은 첨가된 상용화제와 고분자들과의 상호작용에 크게 영향을 받게 된다. 상용화제는 비상용성을 나타내는 두 고분자 사이의 계면에 존재하면서 계면장력을 낮추게 되어, 연속상 내부에서의

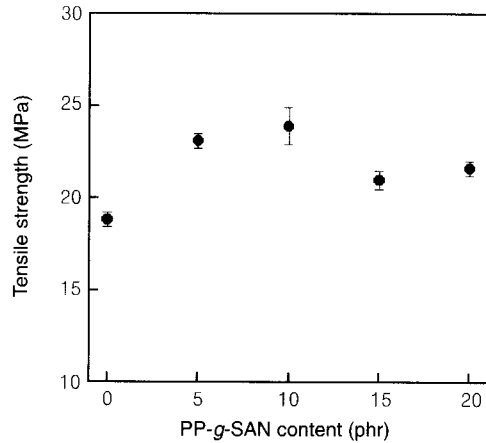


Figure 1. Tensile strength of the PP/ABS (54/46 wt%) blend containing PP-g-SAN compatibilizer.

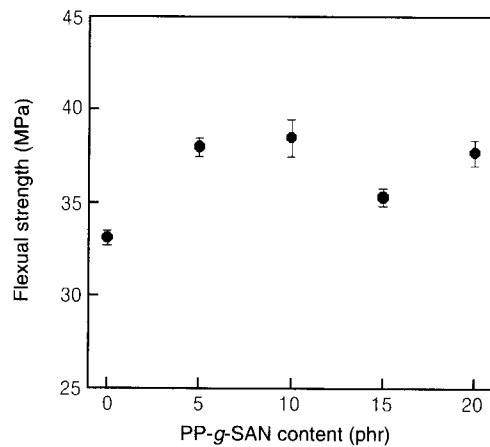


Figure 2. Flexural strength of the PP/ABS (54/46 wt%) blend containing PP-g-SAN compatibilizer.

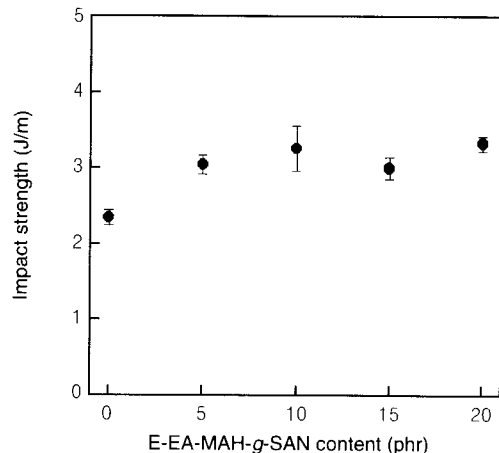


Figure 3. Impact strength of the PP/ABS (54/46 wt%) blend containing E-EA-MAH-g-SAN compatibilizer.

비연속상의 분산성을 높임으로써, 블렌드의 기계적 물성을 증가시키게 된다.¹² 그러나, 상용화제가 과량으로 첨가되었을 경우, 계면에 존재하는 상용화제 층이 두꺼워지면서 계면에서 윤활제와 같은 역할을 수행하거나, 독립적인 상을 형성하여 삼상분계 고분자 블렌드처럼 거동하는 경향을 나타내게 되며,^{12,21} 그 결과 블렌드의 기계적 물성을 저하시키는 원인으로 작용하게 된다. 따라서, Table 3에서와 같이 상용화제가 15 phr 이상으로 첨가되었을 경우, 기계적 물성이 하락하는 결과를 나타낸 것으로 사료된다.

반응상용화제를 사용한 PP/ABS 블렌드의 상용성 변화를 관찰하기 위해, E-EA-MAH-g-SAN 공중합체를 상용화제로 사용한 블렌드를 제조하였다. 본 연구는 PP, ABS 외에 Nylon 6,6과 같은 작용기를 지닌 고분자들의 반응블렌드에 관한 예비실험으로서, ABS와 상용성을 나타내며 PP와 부분상용성을 나타내는 E-EA-MAH-g-SAN을 상용화제로 사용하였다.²⁴ Table 4에 E-EA-MAH-g-SAN 상용화제를 사용한 PP/ABS 블렌드의 기계적 물성을 측정하여 나타내었다. Table 4에서 보면, 5 phr의 상용화제가 첨가되었을 경우 블렌드의 인장강도와 굴곡강도가 증가된 결과를 나타내고 있었으나, 상용화제의 첨가량이 10 phr 이상으로 증가됨에 따라 물성값이 하락하는 경향을 나타내고 있었다.

Table 3과 4에서 보면, 상용화제의 첨가량이 증가함에 따라 굴곡탄성률은 감소하는 경향을 나타내고 있는데, 이는 상용화제의 첨가가 증가함으로써 블렌드의 연성(ductility)이 증가하여 나타난 결과라 할 수 있다. 특히, 상용화제의 첨가량이 증가함에 따라 충격강도와 인장신율이 증가하는 경향을 나타내고 있었으며, 이러한

Table 3. Mechanical Properties of the PP/ABS Blends Containing PP-g-SAN Compatibilizer

Properties	PP-g-SAN content (phr)				
	0	5	10	15	20
Tensile strength (MPa)	18.8	23.1	23.9	21.0	21.8
Impact strength (J/m)	2.35	2.42	2.45	2.47	2.54
Flexural strength (Mpa)	33.1	38.0	38.5	35.3	37.7
Flexural modulus (MPa)	1917	1891	1865	1845	1875
Extensional ratio (%)	1.75	1.93	1.94	1.87	1.89

Table 4. Mechanical Properties of the PP/ABS Blends Containing E-EA-MAH-g-SAN Compatibilizer

Properties	E-EA-MAH-g-SAN content (phr)				
	0	5	10	15	20
Tensile strength (MPa)	18.8	22.9	21.7	21.2	21.0
Impact strength (J/m)	2.35	3.03	3.26	3.00	3.33
Flexural strength (MPa)	33.1	35.9	34.6	32.4	32.3
Flexural modulus (MPa)	1917	1728	1527	1332	1252
Extensional ratio (%)	1.75	3.15	3.01	3.17	3.33

Table 5. Mechanical Properties of the PP/ABS Blends Containing PP-g-SAN and E-EA-MAH-g-SAN Compatibilizer

Properties	PP-g-SAN / E-EA-MAH-g-SAN content (phr)				
	0 / 10	2.5 / 7.5	5 / 5	7.5 / 2.5	10 / 0
Tensile strength (MPa)	21.7	21.2	21.7	21.8	23.9
Impact strength (J/m)	3.26	2.42	2.48	2.73	2.45
Flexural strength (MPa)	34.6	33.5	35.5	37.8	38.0
Flexural modulus (MPa)	1527	1568	1635	1749	1891
Extensional ratio (%)	3.01	2.19	2.16	2.03	1.93

물성값의 증가는 E-EA-MAH-g-SAN 상용화제를 사용한 블렌드가 PP-g-SAN 상용화제를 사용한 블렌드보다 더 뚜렷하게 나타나고 있었다. E-EA-MAH-g-SAN 공중합체는 낮은 T_g 를 나타내면 상온에서 고무상의 형태로 존재하게 된다. 이러한 이유로 인해, 상용화제로 E-EA-MAH-g-SAN가 첨가된 고분자 블렌드는 높은 연성을 나타내게 되고, 결과적으로 PP-g-SAN 상용화제가 첨가된 블렌드보다 증가된 충격강도와 인장신율을 나타내고 있었다. 그러나, E-EA-MAH-g-SAN과 PP 사이에 존재하는 부분상용성의 한계로 인해, 굴곡강도와 인장강도에서 PP-g-SAN 상용화제가 사용된 블렌드보다 낮은 물성값의 증가를 나타내고 있었다.²³

PP-g-SAN 상용화제는 비상용성을 나타내는 PP와 ABS 사이의 계면장력을 감소시킴으로써, 블렌드의 상용성을 상승시켜 기계적 물성의 증가를 나타내고 있었다. 또한, E-EA-MAH-g-SAN 공중합체는 PP/ABS 블렌드에 연성을 부여하여 충격강도와 인장신율의 향상을 나타내고 있었다. 이러한 다른 장점을 가지고 있는 두 상용화제의 장점을 복합적으로 구현하기 위하여 본 실험에서는 PP-g-SAN 상용화제와 E-EA-MAH-g-SAN 상용화제를 혼합하여 첨가한 PP/ABS 블렌드를 제조하였고, 물성값의 변화를 Table 5에 나타내었다.

본 실험에서는 상용화제의 과량 첨가로 인해 나타날 수 있는 부반응을 방지하기 위해, 상용화제의 전체 첨가량을 10 phr로 고정된 후 PP-g-SAN/E-EA-MAH-g-SAN 상용화제의 첨가 비율을 0/10, 2.5/7.5, 5/5, 7.5/2.5, 그리고 10/0로 변화시켜가면서 블렌드를 제조하였다. Table 5에서 보면, PP-g-SAN 상용화제의 첨가 비율이 높을수록 인장강도와 굴곡강도의 증가가 관찰되며, E-EA-MAH-g-SAN 상용화제의 첨가 비율이 높을수록 충격강도와 인장신율의 증가가 관찰된다. 또한 PP-g-SAN / E-EA-MAH-g-SAN 상용화제의 첨가 비율이 7.5 / 2.5 phr인 경우에는 두 상용화제의 복합적인 작용으로 인하여 충격강도와 굴곡강도의 복합적인 증가가 관찰되며, 이는 상용화제가 첨가되지 않은 경우에 비교하여 보면, 인장강도는 18.8에서 21.8 MPa로, 굴곡 강도가 33.1에서 37.8 MPa로 증가된 결과를 나타내고 있다. 또한 상용화제가 첨가되지 않은 경우에 비하여 충격강도는 2.35에서 2.73 J/m, 인장신율은 1.75에서 2.03%의 물성 증가를 나타내고 있었다. 이와 같은 결과는 PP-g-SAN 상용화제에 의한 인장강도와 굴곡강도의 증가와, E-EA-MAH-g-SAN 상용화제의 첨가에 따른 충격강도와 인장신율의 증가가 복합적으로 나타난 결과라고 사료되어진다.

3.2 PP/ABS/PC/Nylon-6,6/PMMA/POM/PVC/PBT 블렌드

자동차에서 사용되는 고분자의 종류와 함량비에 따라 PP/ABS/PC/Nylon-6,6/PMMA/POM/PVC/PBT 블렌드를 시도하였으며, 본 연구에 사용된 고분자 블렌드의 조성을 Table 2에 나타내었다. 이러한 다상계 고분자 블렌드를 수행하기 위하여, 앞의 PP/ABS 블렌드에서 정한 PP-g-SAN/E-EA-MAH-g-SAN 상용화제의 비율을 7.5 / 2.5 wt%로 고정하고 실험을 수행하였다. 상용화제로 사용한 PP-g-SAN 공중합체는 PP와 ABS 사이의 상용성을 증가시키고, E-EA-MAH-g-SAN 공중합체의 MAH는 PC 및 Nylon-6,6과의 반응을 통해 블렌드의 상용성을 증가시키게 된다. 본 연구에서는 고분자들과의 반응상용성을 더욱 향상시키기 위해 반응상용화제인 E-GMA를 추가로 첨가하였다.

일반적으로, E-GMA 공중합체에 포함된 저분자량의 E는 PP와 부분상용성을 나타내는 것으로 보고되고 있다.²⁴ 그리고, E-GMA 공

Table 6. Mechanical Properties of the PP/ABS/PC/Nylon 6,6 Blends Containing PP-g-SAN, E-EA-MAH-g-SAN, and E-GMA Compatibilizer

Properties	PP-g-SAN / E-EA-MAH-g-SAN / E-GMA content (phr)					
	0/0/0	7.5/2.5/0	7.5/2.5/0.5	7.5/2.5/1.0	7.5/2.5/1.5	7.5/2.5/2.0
Tensile strength (MPa)	21.3	22.1	22.2	22.0	22.1	21.7
Impact strength (J/m)	2.76	2.86	2.98	2.84	2.67	2.49
Flexural strength (MPa)	37.5	38.5	38.6	38.2	37.1	37.0
Flexural modulus (MPa)	1877	1762	1670	1585	1584	1596
Extensional ratio (%)	1.75	2.22	2.31	2.42	2.42	2.39

Table 7. Mechanical Properties of the PP/ABS/PC/Nylon-6,6/PMMA/POM/PVC/PBT Blends Containing PP-g-SAN, E-EA-MAH-g-SAN, and E-GMA Compatibilizers

Properties	PP-g-SAN / E-EA-MAH-g-SAN / E-GMA content (phr)	
	0	7.5 / 2.5 / 0.5
Tensile strength (MPa)	18.9	22.2
Impact strength (J/m)	2.33	2.66
Flexural strength (MPa)	34.4	40.0
Flexural modulus (MPa)	2041	1815
Extensional ratio (%)	1.39	1.98

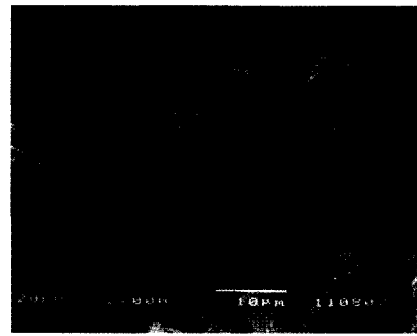
중합체에 있는 GMA와 E-EA-MAH-g-SAN 공중합체에 있는 MAH는 Nylon 6,6에 함유된 아민(NH₂) 작용기와 매우 강한 반응성을 보이게 된다.^{25,26} 본 연구에서는 E-GMA 공중합체의 적정 첨가량을 확인하기 위해, PP-g-SAN/E-EA-MAH-g-SAN(7.5/2.5 phr) 조성에서 E-GMA의 첨가량을 변화시켜가며 PP/ABS/PC/Nylon-6,6 블렌드를 제조하였다. Table 6은 PP/ABS/PC/Nylon-6,6/PMMA/POM/PVC/PBT 블렌드 실험의 예비 실험으로 수행된 PP/ABS/PC/Nylon-6,6 블렌드의 물성 변화를 보여 주고 있다. 경우, PP/ABS/PC/Nylon-6,6 블렌드의 E-GMA 공중합체의 첨가량이 0.5 phr 일때, 충격강도가 2.76에서 2.98 J/m로 증가된 결과를 나타내고 있다. 이러한 결과를 바탕으로 PP-g-SAN/E-EA-MAH-g-SAN/E-GMA 공중합체의 혼합 조성을 7.5/2.5/0.5 phr로 고정시켜 PP/ABS/PC/Nylon-6,6/PMMA/POM/PVC/PBT 블렌드를 제조하였다.

Table 7에서 보면, 상용화제의 첨가를 통해 블렌드의 인장강도는 18.8에서 22.20 MPa로, 충격강도는 2.33에서 2.66 J/m로, 굴곡강도는 34.4에서 40.0 MPa로, 인장신율은 1.39에서 1.98%로 상승한 결과를 나타내고 있었다. 그러나 굴곡탄성률은 상용화제의 첨가에 따른 연성의 증가로 인해 물성값이 2041에서 1815 MPa로 감소한 결과를 나타내고 있었다.

다상계 고분자 블렌드의 기계적 물성값의 증가는 상용화제의 첨가로 인한 블렌드의 상용성 증가로 인해 발생되며, PP-g-SAN 상용화제의 첨가에 따른 물리적 상용성의 증가와 E-EA-MAH-g-SAN과 E-GMA 상용화제의 첨가에 의한 반응상용성의 증가가 복합적으로 작용하여 나타난 결과로 사료되어진다. 특히, 물리적 상용성의 증가는 블렌드의 굴곡강도와 인장강도를 높이는 결과를 나타내고 있었으며, 반응상용화제의 첨가로 인해 블렌드는 기계적 강도의 증가와 더불어 연성의 증가를 통해 충격강도나 인장신율이 상승하는 결과를 나타내고 있었다.

3.3 모폴로지

Figure 4에는 PP/ABS 블렌드의 파단면 모폴로지를 나타내었고,



(a)



(b)

Figure 4. Scanning electron micrographs obtained from cryogenically fractured cross-section surfaces of the PP/ABS (54/46 wt%) blend: (a) without compatibilizer and (b) PP-g-SAN compatibilizer (10 phr).

Figure 5에는 PP/ABS/PC/Nylon-6,6 블렌드의 파단면 모폴로지를 나타내었다. Figure 4(a)는 PP-g-SAN 상용화제가 첨가되지 않은 블렌드이며, (b)는 PP-g-SAN 상용화제가 10 phr 첨가된 경우이다. Figure 4의 (a), (b)의 모폴로지를 관찰하여 보면, 상용화제 첨가에 따라 PP와 ABS 두 상간의 모폴로지가 상용성이 증가된 것으로 나타나 상용화제가 효과적으로 작용되었다고 볼 수 있다. Figure 5(a)는 PP/ABS/PC/Nylon 6,6 블렌드에서 상용화제가 첨가되지 않은 경우의 파단면 모폴로지를 나타내며, (b)는 블렌드에 PP-g-SAN/E-EA-MAH-g-SAN/E-GMA 상용화제가 7.5/2.5/0.5 phr 첨가된 경우의 파단면 모폴로지를 나타내고 있다. Figure 5에서 보면 상용화제가 첨가된 경우의 분산상의 크기가 줄어든 것으로 나타나며, 분산상과 연속상간의 상용성이 증가된 것으로 나타난다.

4. 결론

PP/ABS 블렌드에서 PP-g-SAN 상용화제의 첨가량이 10 phr로 증가함에 따라, 블렌드의 상용성이 증가하여 인장강도는 33.1에서 38.5 MPa로, 굴곡강도는 18.8에서 23.9 MPa로 증가하는 결과를 나타내었다. E-EA-MAH-g-SAN 상용화제를 5 phr 첨가한 PP/ABS 블렌드의 경우, 상용화제 첨가에 따른 연성의 증가로 인해 충격강도는 2.35에서 3.03 J/m로, 인장신율은 1.75에서 3.15%로 증가하는 결과를 나타내었으나, 상용화제가 10 phr 이상 첨가된 경우 블렌드의 기계적 물성은 상용화제의 부반응에 의해 하락하는 결과를 나타내었다.



(a)



(b)

Figure 5. Scanning electron micrographs obtained from cryogenically fractured cross-section surfaces of the PP/ABS/PC/Nylon 6,6 (48/43/5/4 wt%) blend: (a) without compatibilizer and (b) PP-g-SAN/E-EA-MAH-g-SAN/E-GMA (7.5/2.5/0.5 phr) compatibilizer.

PP/ABS/PC/Nylon 6,6 블렌드의 경우 PP-g-SAN/E-EA-MAH-g-SAN/E-GMA 상용화제가 7.5/2.5/0.5 phr 첨가된 경우에 충격강도가 2.76에서 2.98 J/m로 증가하는 결과를 나타내었다. PP/ABS/PC/Nylon-6,6/PMMA/POM/PVC/PBT 블렌드의 경우, PP-g-SAN/E-EA-MAH-g-SAN/E-GMA 상용화제가 7.5/2.5/0.5 phr의 비율로 첨가됨에 따라 블렌드의 인장강도는 18.8에서 22.2 MPa로, 굴곡강도는 34.4에서 40.0 MPa로, 충격강도는 2.33에서 2.66 J/m로, 그리고 인장신율은 1.39에서 1.98%로 상승하는 결과를 나타내었다. 이는 PP-g-SAN 상용화제에 의한 블렌드의 기계적 강도의 상승과 반응상용화제인 E-EA-MAH-g-SAN, E-GMA와 반응기를 지니고 있는 고분자인 PC, Nylon-6,6 그리고 PBT와의 반응상용성을 통한 기계적 강도 및 연성의 증가가 복합적으로 작용하여 블렌드의 상용성을 향상시켜 나타난 결과라 할 수 있다.

감사의 글 : 본 연구는 한국과학재단 (Korea Science and Engineering Foundation : KOSEF)에서 지원하여 고려대학교에 설립된 유변공학연구센터 (Applied Rheology Center : ARC)의 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. D. R. Paul and C. B. Bucknall, *Polymer Blends*, John Wiley & Sons, New York, 2000.
2. L. A. Utracki, *Polymer Alloys and Blends*, Hanser, New York, 1989.
3. J. Scheirs, *Polymer Recycling*, John Wiley & Sons, Chichester, 1998.
4. H. R. Brown, *Macromolecules*, **22**, 2859 (1989).
5. C. Creton, E. J. Kramer, and G. Hadziioannou, *Macromolecules*, **24**, 1846 (1991).
6. S. Kim, J. K. Kim, and C. E. Park, *Polymer*, **38**, 1809 (1997).
7. S. B. Chun and C. D. Han, *Macromolecules*, **33**, 3409 (2000).
8. B. Lowenhaupt and G. P. Hellmann, *Colloid. Polym. Sci.*, **268**, 885 (1990).
9. A. Adedeji, A. M. Jamieson, and S. D. Hudson, *Macromol. Chem. Phys.*, **197**, 2521 (1996).
10. C. Harrats, S. Blacher, R. Fayt, R. Jerome, and Ph. Teyssie, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **33**, 80 (1995).
11. B. Heck, P. Arends, M. Ganter, J. Kressler, and M. Stuhn, *Macromolecules*, **30**, 4559 (1997).
12. C. A. Dai, K. D. Jandt, D. R. Iyengar, N. L. Slack, K. H. Dai, W. B. Davidson, E. J. Kramer, and C. Y. Hui, *Macromolecules*, **30**, 549 (1997).
13. J. Noolandi and K. M. Hong, *Macromolecules*, **17**, 1531 (1984).
14. W. N. Kim and C. M. Burns, *Macromolecules*, **20**, 1876 (1987).
15. W. N. Kim and C. M. Burns, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **28**, 1409 (1990).
16. Y. S. Chun, J. H. Park, J. B. Sun, and W. N. Kim, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **38**, 2072 (2000).
17. J. H. Park, W. M. Sung, J. C. Hyun, W. N. Kim, B. K. Hong, J. H. Hong, and Y. S. Lim, *Polymer(Korea)*, **26**, 53 (2002).
18. S. S. Dagli, M. Xanthos, and J. A. Biesenberger, *Polym. Eng. Sci.*, **34**, 1720 (1994).
19. W. Hale, H. Keskkula, and D. R. Paul, *Polymer*, **40**, 365 (1999).
20. W. Hale, L. A. Pessan, H. Keskkula, and D. R. Paul, *Polymer*, **40**, 4237 (1999).
21. K. Dedecker and G. Groeninckx, *Polymer*, **39**, 4985 (1998).
22. S. Al-Malaika, *Reactive Modifiers for Polymers*, Chapman & Hall, London, 1997.
23. L. E. Nielsen and R. F. Landel, *Mechanical Properties of Polymers and Composites*, Marcel Dekker, New York, 1994.
24. B. Wong, and W. E. Baker, *ANTEC*, 283 (1996).
25. R. A. Kudva, H. Keskkula, and D. R. Paul, *Polymer*, **39**, 2447 (1998).
26. Y. J. Sun, G. H. Hu, M. Lambla, and H. K. Kotlar, *Polymer*, **37**, 4119 (1996).