

PE/PA 블렌드의 결정화 거동에 대한 상용화의 영향

김형일[†] · 안병현 · 이동환 · 유용섭

대림산업 대덕연구소 고분자연구실

(1993년 12월 6일 접수)

Effect of Compatibilization on the Crystallization Behavior of PE/PA Blends

Hyung-Il Kim[†], Byung-Hyun Ahn, Dong-Hwan Lee, and Yong-Sub Yoo

Polymer Research Lab., Daeduk R & D Center, Daelim Industrial Co., Ltd P.O. Box 18,

Daeduk Science Town, Taejeon, 305-345, Korea

(Received December 6, 1993)

요약: 상용화 블렌드계에서 상용화 정도가 결정성고분자 분산상의 결정화 거동에 미치는 영향을 조사하였다. 분산상의 결정화 거동은 분산상의 입자 크기와 기핵활성이 있는 heterogeneity의 분산 정도에 크게 의존하였다. 상용화 정도에 따라 분산상의 결정화 온도가 저온 영역으로 크게 이동하였다. 상용화제의 양이 5wt%로 증가했을 때 분산상 polyamide-6(PA)의 결정화가 연속상 고밀도 polyethylene(PE)의 결정화와 같이 일어 났는데 이는 PA의 homogeneous crystallization이 PE의 결정화 온도와 같은 온도에서 진행되기 때문이었다.

Abstract: Compatibilized blends have been prepared to study the effect of compatibilization on the crystallization behavior of the dispersed semicrystalline component. The crystallization behavior of the dispersed phase depended largely on the dispersed domain size and the distribution of the nucleating heterogeneity. Depending on the compatibilization, crystallization of the dispersed phase took place with greater undercooling. As the content of the compatibilizer was increased up to 5 wt%, the dispersed polyamide-6(PA) crystallized coincidentally with the matrix high density polyethylene(PE). It was because the homogeneous crystallization of PA occurred at the same temperature of matrix PE crystallization.

서론

고분자 재료의 개질을 위해 고분자블렌드가 광범위하게 적용되고 있다. 이러한 블렌드의 물성은 상용성, 혼련가공과정, 결정화 등에 따른 고분자 morphology 변화와 깊은 관계가 있다.^{1~3} 특히 polyolefin과 같이 사용 분야가 매우 넓은 결정성고분자를 포함하는 블렌드의 경우 결정화 거동에 따라 고분자 용융체의 고화, 냉각 과정이 영향을 받고 결과적으로 물성에 많은 영향을 미치게 된다.

블렌드 상태에서의 결정화 거동은 구성 성분의 단일계 상태에서의와 매우 다르다. 특히 결정성고분자의 domain이 연속상 matrix 내에 미세하게 분산된 계의 경우, 계내의 기핵활성이 있는 heterogeneity의 숫자가 분산 domain의 숫자보다 작게 되는 한계점에 도달하고 따라서 다른 형태의 기핵작용에 의해 heterogeneous nucleation이 진행되든지 또는 homogeneous nucleation이 진행될 때까지 기핵작용이 지연될 수 있다. 즉 분산상의 결정화가 원래의 결정화 온도보다 낮은 온도에서 진행되든지 또는 matrix의

결정화와 같이 이루어지는 fractionated crystallization이 나타날 수 있다.^{4~6}

이성분계 블렌드에 있어서 morphology와 분산상의 결정화간의 상관관계에 대해 많은 연구 결과가 발표되어 있다.^{5~10} 또한 상용화제를 포함하는 삼성분계 블렌드의 경우도 최근 연구되고 있다.¹¹ 하지만 상업적으로 활용도가 큰 상용화된 비혼화성 블렌드계에 있어서 상용화의 영향에 따른 결정화 거동의 변화에 대해서는 상호 연관성 및 원인에 대한 이해가 아직 매우 미흡한 실정이다. 본 연구에서는 결정성 고분자인 PE(high density polyethylene, Yukong JM-710)와 PA(polyamide-6, Tongyang Nylon 1021)의 블렌드계에 상용화제로서 maleic anhydride (MAH)가 graft 변성된 PEGMAH를 첨가하여 블렌드의 morphology를 조절하였으며, 상용화 정도에 따른 분산상의 결정화 거동 변화와 그 원인에 대해 고찰하였다.

실 험

재 료. PE와 PA는 상업적 grade를 사용하였다. 상용화제로 사용한 PEGMAH는 일반적으로 알려진 방법에 따라¹² Leistritz 2축혼련압출기($\phi=50$ mm, L/D=40)에서 PE에 maleic anhydride를 반응압출 방법으로 graft시켜 제조하였다. PEGMAH의 MAH는 IR 및 ¹³C-NMR 상의 1790 cm⁻¹ 및 172 ppm에서의 carbonyl group의 존재로 확인하였고, MAH 함량은 ASTM D4094-82의 습식 적정법을 응용하여 측정하였다. 정확히 무게를 측정한 PEGMAH를 xylene/n-butanol(3/1 부피비)의 혼합용매 및 소량의 증류수와 함께 삼각 플라스크에 넣고 약 30분간 reflux한 후 지시약으로 thymol blue를 첨가하고 뜨거운 상태에서 tetrabutylammonium hydroxide 표준용액으로 적정하여 graft된 MAH 함량을 측정하였다. 실험에 사용한 각 재료들의 특성을 Table 1에 제시하였다.

Blending. PE와 PA의 블렌드는 상용화제의 양을 변화시키면서 Brabender 2축혼련압출기($\phi=42$

Table 1. Characteristics of the Materials Used

Component	Abbreviation	Density (g/cm ³)	MI (dg/min)	MAH content (wt%)	Source
HDPE	PE	0.950	33	—	Yukong JM-710
PEGMAH	MPE	0.960	7.6	0.48	Daelim
Polyamide-6	PA	1.125	—	—	Tongyang nylon 1021

mm, L/D=7)를 사용하여 각 zone의 온도 230°C/250°C/250°C에서 축회전수 50rpm의 조건으로 제조하였다.

결정화 거동 관찰. 블렌드의 열적거동은 Perkin Elmer DSC7을 사용하여 측정하였다. 각 블렌드 시편은 열이력을 없애기 위해 DSC내에서 질소분위기 하에 260°C, 5분간 가열한 후 10°C/min의 속도로 냉각하면서 결정화 온도 및 결정화 열을 측정하였고, 이후 같은 속도로 승온하면서 2차 가열 과정에서 결정용융온도 및 결정용융열을 측정하였다.

Morphology 관찰. 블렌드의 morphology를 관찰하기 위해 시료를 액체질소 내에서 파단시키고 formic acid로 PA domain을 etching하여 시편을 제조하였다. ion sputter로 파단면에 약 300Å 두께의 금을 코팅한 후, 가속전압 20 kV로 주사전자현미경 관찰을 하였다. 기기는 Cambridge Stereoscan 240 SEM을 사용하였다.

결과 및 고찰

비등온 결정화 거동. 비상용화 블렌드 및 상용화제의 양을 변화시켜가며 제조한 상용화 블렌드의 결정화 및 용융거동의 DSC 결과를 Fig. 1과 Table 2에 제시하였다. 결정화 peak의 정점을 측정한 결정화 온도는 PE와 PA homopolymer 단성분계의 경우 각각 108°C 및 171°C였다. 반면 비상용화된 PE/PA 블렌드의 경우 연속상 PE 및 분산상 PA의 결정화 온도가 각각 114°C 및 188°C로서 단성분계의 경우에

Table 2. Thermal Behavior Data of PE/PA Blends

Blend compositions			Crystallization				Melting				Minor phase domain size (μm)
(wt.%)			PE		PA		PE		PA		
PE	MPE	PA	T _c	ΔH_c	T _c	ΔH_c	T _m	ΔH_m	T _m	ΔH_m	
80	0	20	113.9	−198.4	188.1	−42.5	127.4	177.5	220.4	55.5	10
79	1	20	114.5	−204.8	137.5	−26.0	128.0	175.4	221.2	55.0	3
78	2	20	114.5	−208.6	134.8	−39.0	127.7	179.9	220.8	54.5	1
75	5	20	114.8	−210.3	—	—	127.4	176.1	220.1	49.5	<1

T_c(°C) : Crystallization temperature
 T_m(°C) : Crystal melting temperature
 ΔH_c (J/g) : Heat of crystallization
 ΔH_m (J/g) : Heat of melting

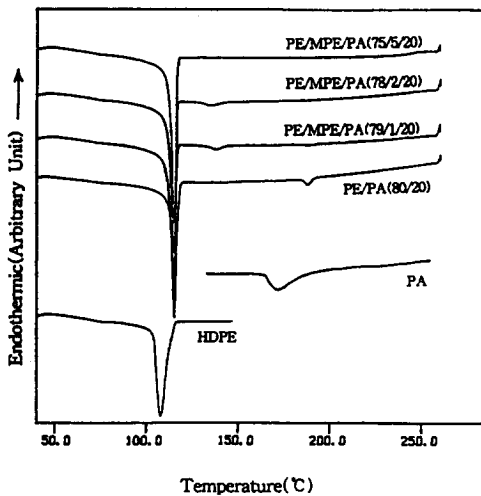


Fig. 1. Crystallization thermograms of PE, PA, and their blends.

비해 결정화 온도가 각각 6°C 및 17°C 상승하였다. 일반적으로 용융상태로부터의 결정화에 있어서 기핵 mechanism은 spontaneous homogeneous nucleation, orientation induced nucleation, 서로 다른 종류의 phase면에서의 heterogeneous nucleation 등을 고려할 수 있다.³ 비상용화된 PE/PA 블렌드의 경우 단성분계에 비해 PE와 PA간 phase면의 형성에 의해 기핵효과가 상승함에 따라 결정화온도가 상승한 것으로 여겨진다.^{11,13} 상용화블렌드의 경우는 상용화제의 양이 증가함에 따라 분산상 PA의 결정화 온도가 저온 영역으로 크게 이동하며, 상용화제의 양이 5 wt%로 증가될 경우 연속상 PE의 결정화만이 관측된다. 하지만 Table 2에 나타난 결과와 같이 분산

상 PA의 결정용융이 다른 블렌드와 마찬가지로 220°C에서 나타나는 것으로 미루어 PA의 결정이 형성되어 있음을 알 수 있다. 따라서 분산상 PA의 결정화가 연속상 PE의 결정화와 같이 진행되었다고 여겨지는데, 이 경우 PA의 결정화 온도가 비상용화 블렌드의 경우와 비교하면, 73°C나 저온으로 이동했음을 알 수 있다. 즉 본 연구에 사용된 PE/PA 상용화 블렌드의 경우 서론에서 언급한 fractionated crystallization의 특성을 나타낸다는 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 2에 PE/PA 블렌드 파단면의 SEM 사진을 제시하였다. 비상용화 블렌드의 경우 분산상의 입자 크기가 10 μm 이상으로 상당히 크며 또한 계면이 상당히 매끈하여 계면접착력이 매우 작음을 알 수 있다. 반면 상용화제의 양이 증가할수록 분산상의 입자 크기가 급격히 감소하고 계면도 상당히 거칠어 계면의 상용화 효과가 매우 큰 것을 알 수 있다. 따라서 상용화제의 작용에 의해 분산상의 입자 크기가 작아질수록, 즉 분산상의 숫자가 커질수록, 단성분계에서 기핵작용하던 heterogeneity의 역할이 한계점에 도달하고 PA의 homogeneous nucleation이 진행될 때까지 기핵 작용이 지연되어 결과적으로 낮은 온도로 이동된 곳에서 결정화가 진행된다고 여겨진다.⁴

저온으로 이동된 PA의 결정화 peak가 정말로 PA의 결정거동에 기인한 것인지 아니면 실험상의 artifact에 의한 것인지를 확인하기 위해 다음과 같은 DSC 실험을 하였다. 블렌드를 DSC 내에서 260°C, 5분간 유지하여 열이력을 모두 없애고, 10°C/min의 속도로 PA의 결정화가 이루어졌던 온도 부근까지만

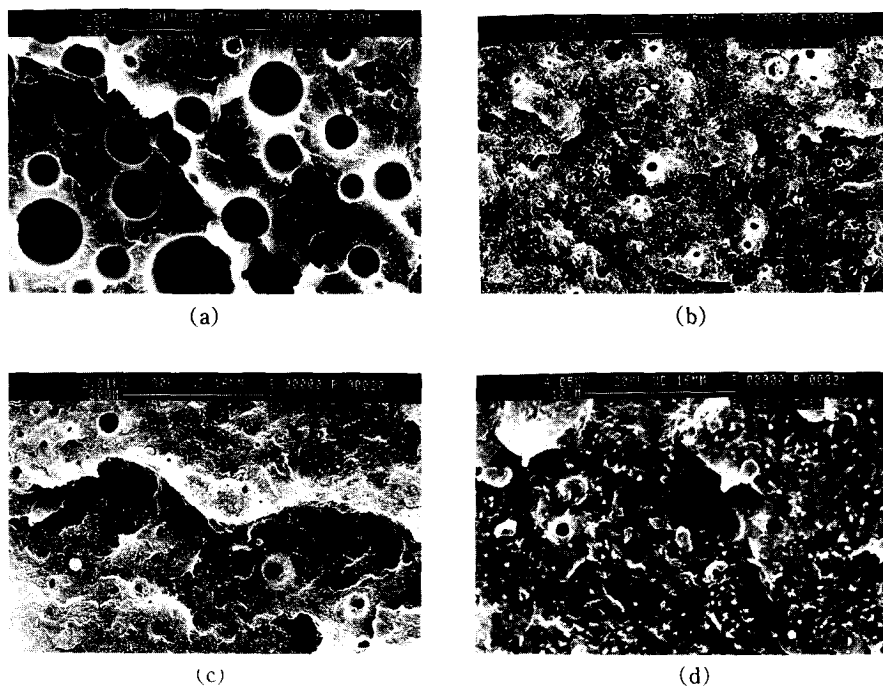


Fig. 2. Scanning electron micrographs of PE/PA blends : (a) PE/PA(80/20)($\times 1,000$), (b) PE/MPE/PA(79/1/20)($\times 1,000$), (c) PE/MPE/PA(78/2/20)($\times 2,000$), (d) PE/MPE/PA(75/5/20)($\times 4,000$).

냉각한 후, 곧바로 같은 속도로 승온하여 냉각 cycle중 형성되었던 PA 결정의 용융거동을 조사하였다. 이 결과를 Fig. 3에 제시하였다. Fig. 3의 thermogram 중 아래쪽의 thermogram 세개는 260°C에서 냉각하며 얻은 PA의 결정화 발열 peak를 나타내고, 위쪽의 thermogram 세개는 각각 해당 결정화 peak가 얻어진 후 곧바로 승온하여 얻은 것으로 냉각 cycle중 형성되었던 PA 결정의 용융흡열 peak를 나타낸다. PE/MPE/PA(78/2/20) 블렌드를 260°C에서 125°C까지 냉각한 후 곧바로 승온하였을 경우는 PA의 결정화 peak 및 결정용융 peak가 PE/PA(80/20) 블렌드의 경우와 유사하게 나타났다. 하지만 PE/MPE/PA(78/2/20) 블렌드를 260°C에서 160°C까지만 냉각하여 135°C 부근의 PA 결정화가 진행되지 않았을 경우는 승온과정에서 PA 결정용융 또한 나타나지 않았다. 따라서 저온으로 이동되어 나타나는 PA의 결정화 peak가 분산상 PA의 결정화에 기인한 것임을

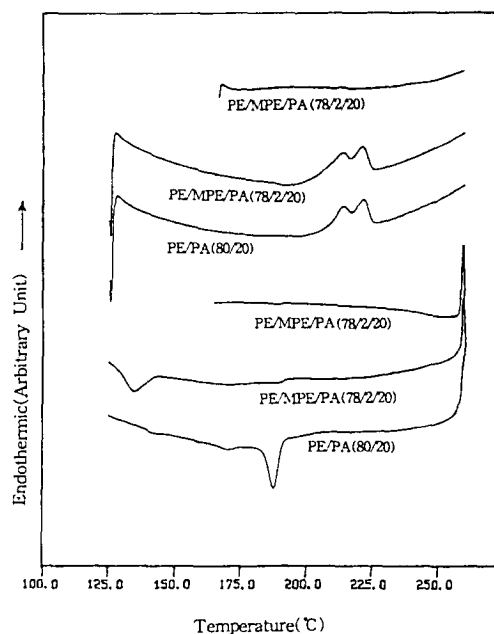


Fig. 3. Crystallization and melting thermograms of PE/PA blends.

확인할 수 있었다.

Annealing. 상용화제를 5 wt% 사용한 블렌드의 경우, 연속상 PE가 결정화 함에 따라 분산상 PA의 기핵이 진행되는 것인지 아니면 PA 자체의 homogeneous crystallization이 PE의 결정화와 관계없이 진행될 수 있는 것인지를 확인하기 위해 다음과 같은 annealing 실험을 하였다. 블렌드를 DSC 내에서 260°C, 5분간 유지하여 열이력을 모두 없애고 비교적 빠른 속도인 40°C/min로 annealing 온도까지 냉각한 후 그 온도에서 일정 시간 annealing 한 후 20°C/min의 속도로 승온하여 분산상 PA의 결정화가 annealing 과정 중에 진행되었는지를 조사하였다. 가열 cycle 중의 열처리에 의해 결정거동의 변화가 유발되는 것을 최소화하기 위해서 승온속도를 20°C/min로 하였다.¹⁴ 이 결과를 Fig. 4에 제시하였다. Annealing 온도를 PE의 결정용융온도보다 높게 설정하여 PE의 결정이 형성되지 않도록 하였고 DSC 실험 결과 annealing 과정중 PE의 결정이 형성되지 않았음을 확인하였다. Fig. 4에 나타난 바와 같이 annealing 온도가 분산상 PA의 결정화 온도(115°C)에 가까울수록 또한 annealing 시간이 길수록 PA의 결정화가 많이 진행되어 있음을 알 수 있다. 따라서 상용화제를 5 wt% 사용한 블렌드의 경우도 비등온결정화 조건을 조절하므로써 PE의 결정화와 관계없이 PA의 homogeneous crystallization에 의해 결정화가 진행될 수 있을 것이라고 여겨진다.

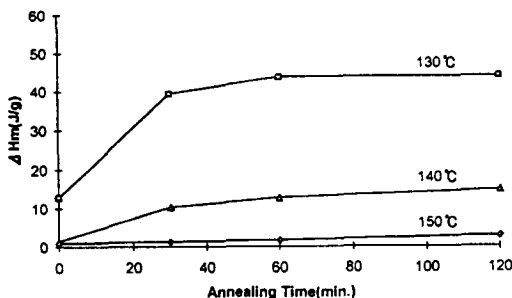


Fig. 4. Heat of melting of PA versus annealing time for PE/MPE/PA(75/5/20) blend at various annealing temperatures.

결 론

PE/PA 이성분계의 블렌드에서는 비혼화성으로 인해 분산상의 입자 크기가 충분히 크고, 따라서 계내의 heterogeneity에 의한 기핵작용이 활발하여 fractionated crystallization 거동이 관찰되지 않았다. 하지만 PEGMAH를 상용화제로 사용한 삼성분계 블렌드의 경우는 상용화제의 양이 증가하여 상용화 효과가 커짐에 따라 분산상 PA의 입자 크기가 현저히 감소하고 결정화 온도 또한 저온 영역으로 크게 이동하였다. 또한 상용화제의 양이 5wt%로 증가했을 때 비등온결정화 과정에서 분산상 PA의 결정화가 연속상 PE의 결정화와 같이 진행되었는데, 이는 PA의 homogeneous crystallization이 PE의 결정화 온도인 115°C에서 진행된 결과로 보여진다. 이와 같이 결정성고분자를 포함하는 블렌드에서 상용화 정도가 fractionated crystallization 거동에 많은 영향을 미치는 것을 알 수 있었다. 이러한 상용화블렌드의 결정화 거동은 블렌드 구성성분간의 계면현상에 대해 많은 연구 결과가 나오면 보다 정확히 예측할 수 있을 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

1. D. R. Paul and S. Newman Ed., "Polymer Blends", Academic Press, New York, 1978.
2. C. D. Han, "Multiphase Flow in Polymer Processing", Academic Press, New York, 1981.
3. L. A. Utracki, "Polymer Alloys and Blends", Hanser, Munich, 1989.
4. H. Frensch and B.-J. Jungnickel, *Plast. Rubber Comp. Process. Appl.*, **16**, 5 (1991).
5. H. Frensch, P. Harnischfeger, and B.-J. Jungnickel, "Multiphase Polymers: Blends and Ionomers", ed. by L. A. Utracki and R. A. Weiss, pp. 101~125, ACS, Washington, DC, 1989.
6. H. Frensch and B.-J. Jungnickel, *Coll. Polym. Sci.*, **267**, 16 (1989).
7. M. V. Tsebrenko, *Int. J. Polym. Mater.*, **10**, 83 (1983).
8. A. Ghijssels, N. Groesbeek, and C. W. Yip, *Polymer*,

- 23, 1913 (1982).
9. M. Baitoul, H. Saint-Guirons, P. Xans, and P. Monge, *Eur. Polym. J.*, **17**, 1281 (1981).
10. A. Aref-Azar, J. N. Hay, B. J. Marsden, and N. Walker, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **18**, 637 (1980).
11. O. T. Ikkala, R. M. Holsti-Miettinen, and J. Sepala, *J. Appl. Poly. Sci.*, **49**, 1165 (1993).
12. N. G. Gaylord, *J. Macromol. Sci.-Rev. Macromol. Chem.*, **C13**, 235 (1975).
13. M. Avella, E. Martuscelli, C. Sellitti, and E. Garagnani, *J. Mater. Sci.*, **22**, 3185 (1987).
14. B. Wunderlich, "Thermal Characterization of Polymeric Materials", ed. by E. A. Turi, pp. 91~234, Academic Press, New York, 1981.