

프로필렌-에틸렌-임팩트공중합체에서 용융혼합에 의한 Rubber Phase의 모폴로지 및 물성변화에 대한 연구

김 형 국* · 안 정 호[†] · 김 중 현**

성균관대학교 고분자공학과, *호남정유 P.P 기술판매부, **연세대학교 화학공학과 고분자 소재 연구실
(1995년 5월 19일 접수)

A Study on Morphology of Rubber Phase and Physical Properties by Melt Mixing in Propylene-Ethylene-Impact Copolymers

Hyoun Gook Kim*, Jeong Ho An[†], and Jung Hyun Kim**

Dept. of Polym. Sci. & Eng., Sungkyunkwan University., Suwon 440-745, Korea

*Honam Oil Refinery Co., P. P Technical Sales Dept.

**Dept. of Chem. Eng., Polymer Materials Lab., Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

(Received May 19, 1995)

요 약 : 유사한 고무상 함량을 가진 프로필렌-에틸렌-임팩트공중합체에서 이축압출기를 이용한 반복된 압출시 초래되는 모폴로지 및 물성변화를 고찰하였다. 시료로는 초기의 고무상 분산상의 입자 크기가 다른 세 종류를 선택하여 압출을 반복하였고, 압출횟수에 따른 모폴로지의 변화와 충격강도, 용융흐름지수, 열변형온도 등의 물성변화를 측정하였다. 압출이 거듭됨에 따라 세 시료 모두 다소의 입자크기의 증가와 크기분포의 증가가 관찰되었다. 또한 용융흐름지수와 yellow index의 증가가 관찰되어 압출기의 열과 전단력에 의한 열화가 진행됨을 확인할 수 있었다. 그러나 모폴로지의 변화나 열화거동은 시료의 초기 모폴로지나 분자량에 따라 서로 다른 거동을 보였다. Gardner 충격강도는 입자크기나 크기분포 그리고 열화의 정도에 따라 상당히 민감한 변화를 보이나 Izod 충격강도에는 별다른 영향을 미치지 못함을 확인하였다.

Abstract : The effect of repeated melt mixing by twin screw extruder on the variation of morphology and the various properties has been investigated. The repeated mixing by extruder has been applied to three samples which are expected to have different size of dispersed phase while having same ethylene content. The resulting samples are tested to get the variation in morphology and properties such as impact strength, melt flow index, and heat deflection temperature. With the repeated extrusion, the increase in size and size distribution of dispersed phase has been observed for all of the three samples. Also the increase in melt index and yellow index has been found, indicating that the samples have experienced the degradation by heat and shear in the extruder. However, the detailed behaviour of morphological variation and degradation are found to be dependent on the initial morphology or melt flow index. Gardner impact strength is found to be sensitive to the size and the size distribution of dispersed phase as well as degradation, while Izod impact strength was found to be relatively insensitive to those factors.

Keywords : impact copolymer, impact strength, degradation, morphology.

서 론

폴리프로필렌(Polypropylene; 이하 PP)은 프로필렌을 중합시켜 제조한 것으로서 물리적 성질은 HDPE(high density polyethylene)와 비슷하며 그 특징으로는 플라스틱중 가장 가볍고(비중 0.89~0.91), 인장강도, 압축강도 등과 같은 기계적 물성이 우수하며 내크레이즈-크래킹성, 전기적성질(특히 고주파 유전특성), 내화학약품성이 좋다. 또한 가공성이 좋아서 여러 가지 용도에 적용되고 있으나 HDPE에 비하여 저온 내충격성이 약하다는 결점이 있다.^{1,2}

PP계열의 물질로서는 프로필렌만으로 이루어진 단일중합체, 랜덤공중합체, 랜덤삼원공중합체 등과 함께 임팩트공중합체(일명 블록공중합체라고도 함³)가 있다. 이중 공중합체 및 삼원공중합체는 단일중합체의 물성 보완의 수단으로서 공업적으로 많은 적용이 이루어지고 있다.⁴

임팩트공중합체는 단일중합체가 낮은 온도에서 충격강도가 불량하여지며, 특히 유리전이온도(T_g : -35~-26℃) 이하에서 충격강도가 현저히 저하되는 것을 보완하고,⁵ 유리전이온도를 저하시키기 위해 개발된⁶ 것으로서 여타의 취약성 고분자, 예를 들어 폴리스티렌, 염화비닐, 에폭시 등에서와 유사하게 고무상 물질을 PP수지의 매트릭스상에 분산시킴으로써 이러한 약점을 극복하고자 하는 시도라 할 수 있다. 그 구체적인 방법에는 크게 두 가지 시도가 존재하는데 1960년대 초기에 시도된 바와 같이 부틸 고무를 혼합하거나 EPM 혹은 EPDM(ethylene-propylene(-diene)-monomer)을 물리적으로 혼합하여^{7,8} 개선을 시도한 것을 들 수 있다.

두번째의 방법으로는 단일중합체의 중합에 이어 에틸렌과 프로필렌으로 이루어진 공중합체를 연속적으로 중합하여 고무상 부분을 형성시키는 방법을 들 수 있다. 이러한 방법은 단일중합체의 중합과 EPM의 중합시 동일한 촉매를 사용하여 단일 반응기 혹은 두개 이상의 반응기를 사용하게 되는데 초

기에는 이러한 중합과정을 거쳐 얻은 제품은 호모 프로필렌과 EPM의 블록공중합체가 만들어 지리라고 기대하였고 이런 이유로 해서 블록공중합체라 불리게 되었다. 그러나 계속적인 연구를 통해 극히 일부분만이 진정한 의미의 블록공중합체가 이루어진다는 사실이 밝혀졌고 따라서 엄밀히는 "in-situ toughened polypropylene"이라 부르는게 정확하다고 볼 수 있다.

임팩트공중합체 생산에는 매우 다양한 공정이 사용될 수 있다. 예를 들어 한개의 반응기 혹은 두개 이상의 반응기를 사용할 수 있으며 따라서 한개 혹은 그 이상의 공중합 공정에 부가될 수 있으며 또한 중합중 원료의 조성을 바꾸어 가면서 수행할 수도 있으며 이중 몇몇은 상업화되어 있다.^{9,10} 그러나 강인화 폴리스티렌이나 프로필렌과 EPM의 물리적 블렌딩에 의한 강인화에 관해서는 방대한 문헌이 존재하고 있는 것과는 대조적으로 임팩트공중합체의 제조 공정에 관하여서는 특히문헌상의 정보를 제외하고는 공개되어 있는 정보는 극소수에 지나지 않으며 따라서 구체적인 제조 공정은 생산자에 의해 극도로 보호되고 있는 실정이다.

본 연구에서는 연속 공중합(sequential copolymerization)에 의하여 제조된 프로필렌-에틸렌-임팩트공중합체의 물성에 대하여 고찰하고자 하며, 선정된 시료에서의 주요 변수로는 EPR의 함량과 EPR로 이루어진 분산상의 입자분포를 들 수 있다. 특히 본 연구에서는 유사한 EPR함량을 지닌 임팩트코폴리머를 압출기에 의한 압출이 반복될 경우 고무상의 입자분포, 입자크기등의 변화과정을 STEM(scanning transmission electron microscopy)에 의하여 직접 확인하면서 입자구조에 따른 최종 제품의 물성에 미치는 영향을 고찰하고자 한다. 이러한 연구의 의의는 임팩트공중합체의 내충격성에 가장 중대한 영향을 미치는 인자인 입자크기가 반복된 압출조건하에서 어떻게 발달되며 이것이 최종 물성에 미치는 영향을 분석함으로써 제품 생산시 압출기 및 성형기기 설계의 기초 자료를 제공하고자 하는 데에 있다.

실 험

실험재료. 본 실험에서 사용한 수지는 호남정유 주식회사에서 생산하는 제품을 그대로 사용하였으며 제품명은 임의로 정하였다. 또한 EPR의 입자 분포에 따른 물성 변화를 연구하고자 첨가제를 동일하게 사용하였으며, EPR의 함량이 유사하고 생산공정상 EPR로 이루어진 고무상의 입자크기에 차이가 있을 것으로 추측되는, 즉 β/α 가 다른 세 종류의 샘플을 선택하였다. 여기서 α 는 PP 단일중합체의 고유점도이며 β 는 EPR의 고유점도를 의미한다. 실험에 사용된 수지의 기본물성은 Table 1과 같다.

반복 압출. 반복된 압출이 샘플의 분산상의 크기나 형태에 미치는 영향을 알아보기 위하여 Henschel Mixer (75 L)에서 6분 동안 균일하게 혼합한 후 다시 압출을 하는 과정을 거쳤다. 압출을 반복하면서 수시로 Gardner 충격강도를 측정하며 반복횟수를 결정하였으며, HY16, HY25는 5차례 압출 이후 심한 열화에 의해 그 전까지의 물성변화추이와는 현저히 다른 물성변화가 관찰되어서 5차례까지 압출하였고, HY11은 5차례의 압출 까지에도 일관된 변화를 보이므로 7차례까지 압출을 반복하였다. 또한 압출 횟수에 따라 물성 차이를 쉽게 구분하기 위하여 HY11은 초기, 1회, 3회, 5회, 7회 반복 압출한 샘플을 선정하였다.

Table 1. Basic Properties of Samples

	UNIT	HY11	HY16	HY25
MF ¹	g/10min	1.75	7.10	6.72
E_t ²	wt%	9.2	9.3	8.9
E_c ³	wt%	60.7	61.4	60.8
F_c ⁴	wt%	15.2	15.2	14.7
β/α ⁵		1.1	1.6	2.5

¹MF(Melt Flow) : ASTM D1238에 의한 용융수지의 flow rate를 말함.

² E_t : FT-IR중의 Grimshy-Short방법에 의한 전체 폴리머중 에틸렌의 함량.

³ E_c : Rubber phase(EPR)중의 에틸렌의 무게분율.

⁴ F_c : Rubber phase(EPR)의 함량.

⁵ β/α : Rubber phase와 단일중합체의 고유점도비.

고무상 분산상의 분석. STEM을 이용하여 관찰된 현미경사진을 이미지분석 프로그램인 “Prism”을 사용하여 한 시료당 4번의 분석을 수행하였다. 분석결과는 “Microsoft Excel”을 이용하여 입자의 평균크기, 분산성 등 여러 통계수치를 얻었다.

물성측정. ASTM 규격에 따라 충격강도, 강성도, 경도 및 열변형온도를 측정하기 위한 사출시편을 제작한 후 물성을 측정하였다. 열과 전단력에 의한 열화(degradation)를 고찰하기 위하여 용융흐름지수(melt flow index : ASTM D1238), yellow index (ASTM D1925)를 측정하였고 충격강도의 척도로서 Gardner 충격강도(ASTM D3029)와 Izod 충격강도(ASTM D256)를 사용하였다. 또한 강성도(굴곡탄성률; flexural modulus : ASTM D790), 인장강도(ASTM D638), 경도(Rockwell hardness; ASTM D785) 및 열변형온도(HDT : ASTM D648)를 측정하였다.

결과 및 고찰

압출에 따른 모폴로지 변화. PP로 이루어진 주쇄에 프로필렌-에틸렌으로 이루어진 공중합체가 결합된 임팩트공중합체의 기본적인 모폴로지는 PP로 이루어진 매트릭스 안에 작은 입자형태의 EPR (ethylene-propylene rubber)상이 분산된 형태이며¹¹⁻¹³ 이들 입자의 존재에 의해 단일중합체가 갖지 못하는 저온 내충격강도가 부여되는 것으로 알려져 있다.¹⁴

임팩트공중합체를 이루는 PP나 EPR의 분자량이나 조성의 변화와 결과적인 모폴로지간의 상관관계에 관해서는 거의 공개된 문헌이 존재하지 않는 데 이것의 일차적인 원인은 임팩트공중합체의 구조가 매우 복잡하며 그 정확한 분석 또한 거의 불가능하다는 점에 있다. 이러한 분석을 시도한 예로는 “Preparative Temperature Rising Elution Fractionation”을 이용한 것을 들 수 있다.¹⁵⁻¹⁷ 이 결과에 의하면 임팩트공중합체 내에는 EPR, PP, linear PE, LLDPE, 그리고 결정화도가 다른 여러

종의 E/P 공중합체가 존재하는 것으로 밝혀져 있다. 또한 진정한 의미의 블록공중합체 즉 호모PP와 EPR간의 블록이 형성되었느냐에 대한 의문점은 아직도 명확치 않다고 할 수 있다. 블록공중합체의 존재의 확인은 분자량이 클 경우 그 연결부위의 농도가 극히 낮음에 따라 NMR 등의 분석이 거의 불가능하게 되고 따라서 블록 형성시의 각 스텝마다의 분자량 변화로부터 추정하는 것이 통레이나 임팩트공중합체의 중합과 같은 복잡한 경우에는 적용이 어렵다. 또한 chain transfer가 용이한 올레핀 중합인 점과 연속식 중합의 경우 반응기내에 존재하는 호모PP의 함량이나 공중합 단량체의 공급 속도에 따라 중합 동역학(polymerization kinetic)이 바뀌는 점을 고려하면 그 여부를 판단하기는 더욱 어려운 형편이다. 따라서 주어진 중합조건에 따른 임팩트공중합체의 분자량이나 호모PP와 EPR간의 상대적 길이나 분포 등을 예측하는 것은 거의 불가능하다고 할 수 있다.

한편 이상과 같은 중합공정에서의 변수와 더불어 입자크기, 모양, 분산성 등을 포함한 모폴로지는 중합이 완료된 폴리머의 제품화하는 과정인 용융혼합 공정의 열과 전단력에 의하여 영향을 받게 되며,^{18,19} 냉각과정에 따른 PP와 EPR간의 상분리 및 PP의 결정화 등도 영향을 미치게 된다.²⁰

본 연구에서와 같이 반복된 압출조건하에서는 상분리나 결정화보다는 점도와 계면장력 등을 고려한 유체역학적 관계에 좀더 큰 영향을 받으리라 예상할 수 있으며 이러한 관계식의 대표적인 것으로서 Wu²¹ 등의 결과를 이용하여 그 경향을 추론할 수 있다.

$$G\eta_m\alpha_n/\gamma=4(\eta_d/\eta_m)^{0.84} \text{ for } (\eta_d/\eta_m)>1$$

$$G\eta_m\alpha_n/\gamma=4(\eta_d/\eta_m)^{-0.84} \text{ for } (\eta_d/\eta_m)<1$$

여기서 G 는 혼합시의 전단속도, η 는 점도(d =분산상, m =매트릭스), γ 는 계면장력 그리고 α 는 분산상의 직경이다. 이 식에 의하면 분산상과 매트릭스의 점도비가 1에 근접할 경우에 가장 작은 입

자를 형성하며 이 보다 커지거나 작아지는 경우 입자의 크기가 증가하는 것을 예측하고 있다.

Fig. 1~Fig. 3은 Table 1의 세 시료를 대상으로 반복된 압출공정을 거친 후의 STEM사진이다. 초기의 입자크기를 비교하면 β/α 비가 분산상의 입자크기와 밀접한 관계를 지니고 있으며 또한 β/α 비가 1에 가까운 HY11이 가장 작은 분산상을 형성한 것을 관찰할 수 있으며 이는 위의 Wu 식에 의한 예측과도 일치해 보이고 있다. 전자현미경 사진으로부터 얻은 image analysis의 결과는 Fig. 4와 Fig. 5에 요약되어 있다. 먼저 압출공정을 되풀이 하더라도 입자크기의 상대적 순서는 초기의 것과 동일하게 유지되고 있으며(Fig. 4) 입자의 평균크기는 분자량이 가장 클 것으로(MF가 가장 작은) 예상되는 HY11은 미소한 증가세를 보이는 반면에 MF가 큰 HY16과 HY25는 다소 큰 변화를 보이고 있다. 이러한 차이점은 HY11과 HY18, HY25 사이의 MF차이에 기인하는 것으로 생각되며 상대적으로 MF값이 작은 HY11에서는 압출과정의 기계적 전단응력이 분산상을 충분히 변형시키지 못하고 있기 때문으로 추정된다.

한편 세 시료 모두 반복된 압출을 거치는 동안 입자크기의 분포가 증가하는 경향을 보여 주며 또한 흥미로운 것은 입자크기의 분포가 입자크기의 증감을 따라 동일한 방향으로 변화하고 있다는 사실이다(Fig. 5). 이러한 관찰을 종합하면 임팩트공중합체의 분산상은 이미 용융상태에서 존재하고 있으며 압출시의 기계적 전단력의 전달효율에 따라 다소의 입자크기의 변화만을 보이고 있다고 추정할 수 있다. 이러한 추정은 타 연구자의 연구결과로부터도 확인할 수 있다. Mirabella¹⁷ 등은 초기 입자의 영향을 배제하기 위하여 균일상의 혼합물을 용액상으로부터 제조하여 이를 193℃의 용융상에 서로 다른 시간동안 머물게 한 다음 시료를 급냉시켜 모폴로지를 관찰한 바 있다. 그들의 결과에 의하면 최소 5초간만 용융상에 머물더라도 상분리된 구조가 관찰되며 따라서 매트릭스인 PP의 결정화의 영향은 무시할 수 있으며 용융상에서 이미 기본적인

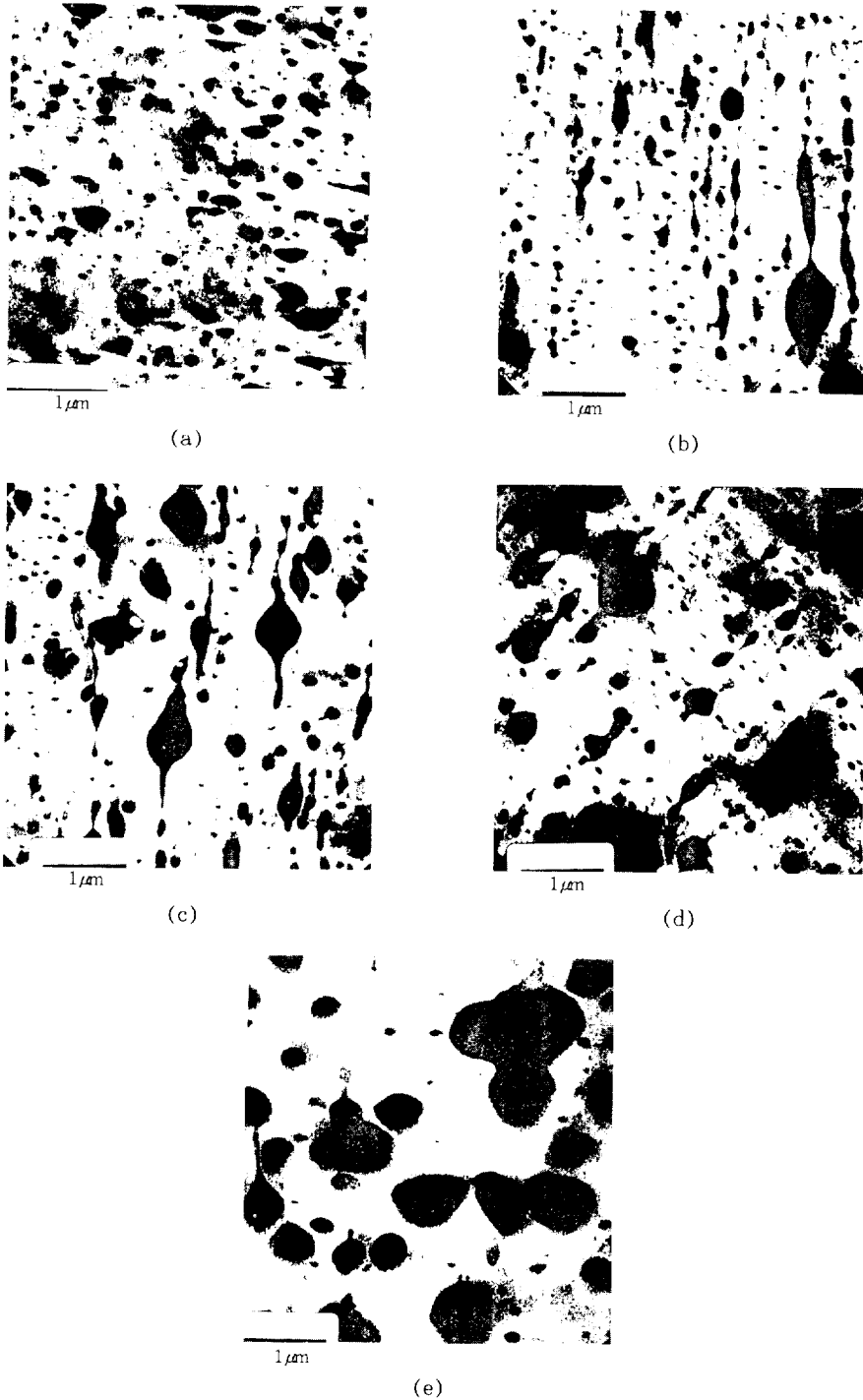


Fig. 1. Effect of multiple extrusion on rubber particles of HY11(STEM photo). Magnification 20,000x ; (a) original, (b) after 1st extrusion, (c) after 3rd extrusion, (d) after 5th extrusion, and (e) after 7th extrusion.

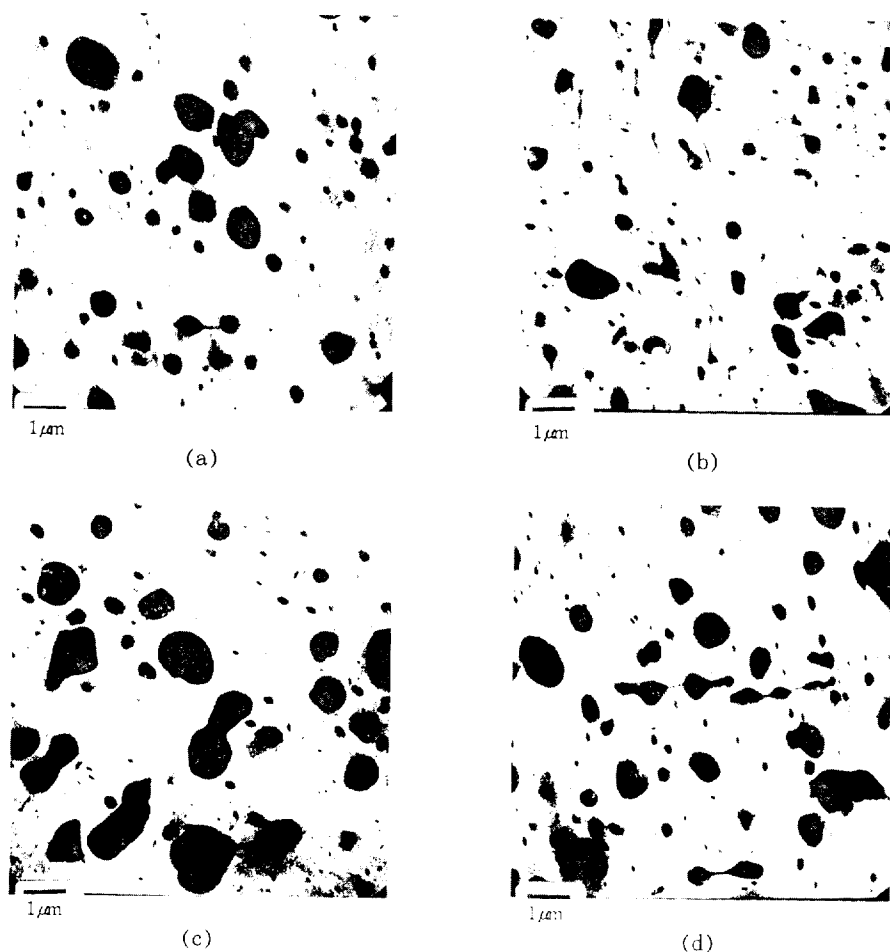


Fig. 2. Effect of multiple extrusion on rubber particles of HY16(STEM photo). Magnification 10,000x ; (a) original, (b) after 1st extrusion, (c) after 3rd extrusion, and (d) after 5th extrusion.

모폴로지가 형성됨을 확인한 바 있다.

Melt Flow 및 Yellow Index의 변화. 압출을 반복함에 따라 열과 전단력에 의한 열화가 일어날 것이며 이는 Fig. 6와 Fig. 7의 melt flow(MF)의 증가 및 yellow index(YI)의 증가로 나타났다.²² 분산상의 크기가 가장 작은 HY11이 가장 급격한 MF 및 YI의 증가를 보이고 있고, 입자의 크기가 가장 큰 HY25가 가장 작은 변화를 보이고 있다. HY11이 가장 급격한 변화를 보이는 것은 분자량이 가장 크므로 random process인 thermo-oxidative degradation에 의한 분자량 감소의 효과가

극대화 되기 때문으로 추정할 수 있다. 일반적으로 열 및 전단력에 의한 열화의 경우 분자량이 큰 부분부터 영향을 받게 되고 결과적으로는 분자량분포를 줄이는 효과를 기대할 수 있다. HY25와 HY16 간의 분해거동의 차이는 명확한 결론을 내리기는 힘들으나 분산상이 용융상태에서 어느 정도 그 형태를 유지한다면 그 크기가 작은 것일수록 열과 전단력에 의한 분해가 효과적으로 일어나기 때문으로 생각할 수 있다. 그러나 단일중합체의 경우 PE가 약 270℃에서 PP가 약 230℃ 내지 250℃부터 분자량 감소를 초래할 정도의 분해가 시작되는 것

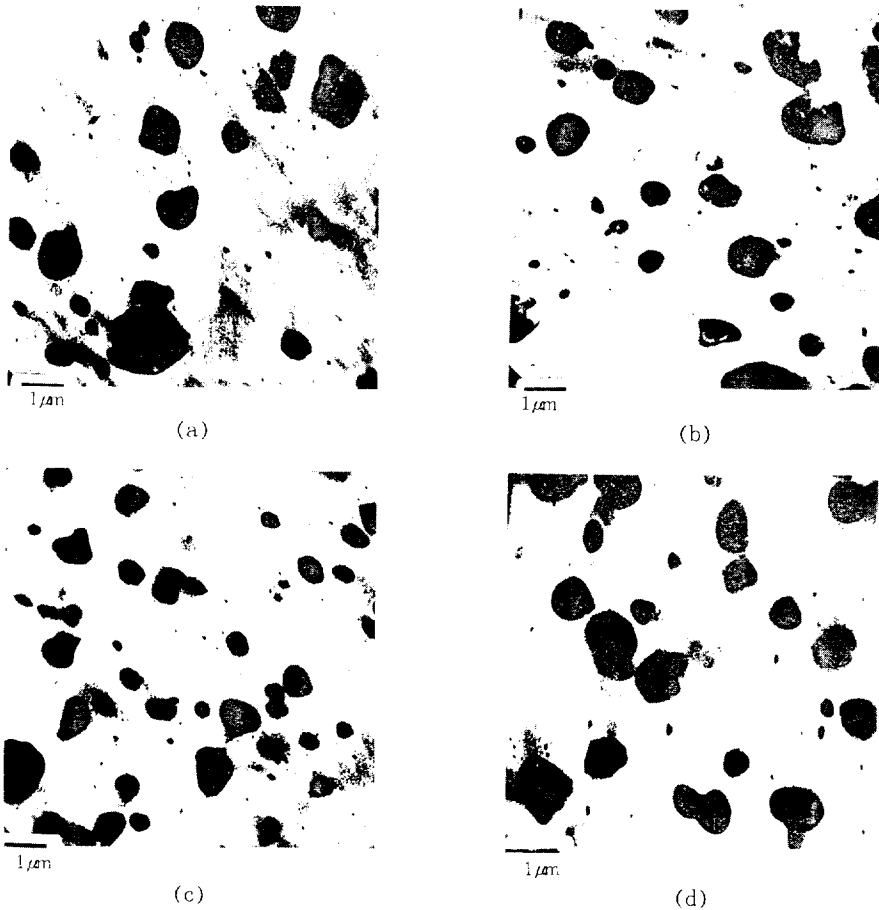


Fig. 3. Effect of multiple extrusion on rubber particles of HY25(STEM photo). Magnification 10,000x ; (a) original, (b) after 1st extrusion, (c) after 3rd extrusion, and (d) after 5th extrusion.

으로 알려져 있으나 공중합물의 경우 그 분해거동이 잘 알려져 있지 않으므로 어느 부분의 분해가 지배적인가 하는 것은 결론을 내릴 수 없다.

충격강도.

Gardner 충격강도 : Fig. 8에서 볼 수 있는 바와 같이 입자크기가 가장 작은 HY11은 세 시료중 가장 낮은 Gardner 충격강도를 나타내고 있다. HY11은 압출이 반복됨에 따라 분산상의 크기와 분포가 서서히 증가하게 되는데 이에 따른 열화가 일어났음에도 불구하고(MF 및 YI상승) Gardner 충격강도 또한 함께 증가하는 경향을 보였다.

또한 HY16 및 HY25의 경우 3회 반복 압출시

까지는 Gardner 충격강도가 증가하다가 5회에는 감소하는 경향을 보였다. 이 두 시료에서는 분산상의 크기의 분포와 열화에 의한 영향이 함께 작용한 것으로 생각되는데 HY16의 경우 Gardner 충격강도의 변화추이가 분산상의 크기분포의 변화(Fig. 5)와 동일한 경향을 보여 입자크기의 분포가 직접적인 영향을 미치고 있음을 시사하고 있다. 반면 HY25의 경우에는 분산상의 크기분포가 5회 압출시 크게 증가했음에도 불구하고 Gardner 충격강도에는 오히려 다소의 감소가 관찰되고 있는데 이는 HY25에서는 5회 압출시까지 거의 열화를(MF의 불변) 보이지 않고 있음을 고려하면 HY25의

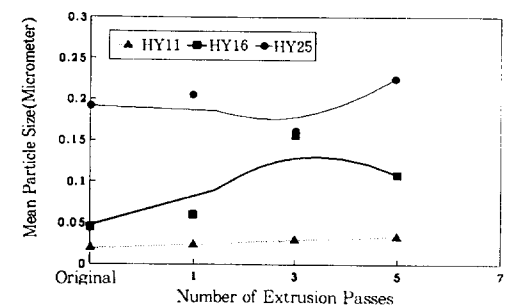


Fig. 4. Variation of mean rubber particle size by multiple extrusion.

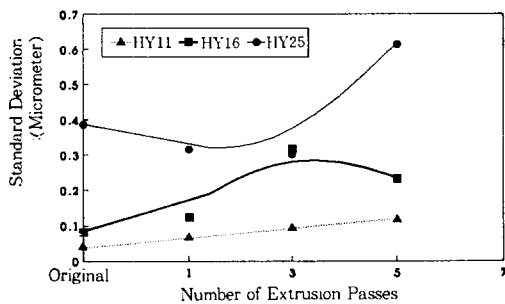


Fig. 5. Variation of standard deviation of rubber particle sizes by multiple extrusion.

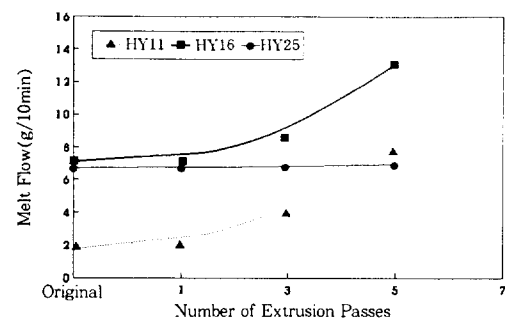


Fig. 6. Effect of multiple extrusion on melt flow.

경우 분산상의 크기나 크기분포가 최적치로부터 벗어났기 때문으로 생각할 수 있다.

일반적으로 고무상 입자의 첨가에 의한 강인화의 경우 분산상의 입자크기, 입자크기의 분포, 그리고 입자사이의 거리 등이 지배적인 인자로 알려져 있다. 여타 고분자의 강인화연구에서는 강인화를 위한 최적의 입자크기가 존재하며,²³⁻²⁵ 이 값은 계에

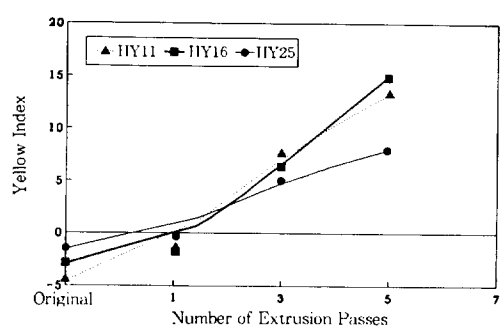


Fig. 7. Effect of multiple extrusion on yellow index.

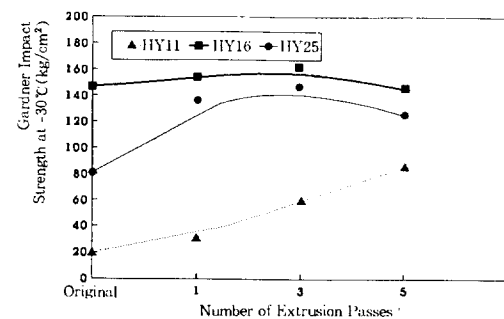


Fig. 8. Variation of Gardner impact strength(at -30°C) by multiple extrusion.

따라 다르나 매트릭스가 취약할수록 더 큰 값을 요구한다고 알려져 있다(예를 들어 폴리스티렌; 1 μ m, 염화비닐 0.2 μ m). 또한 분산상이 두개의 크기 분포 (bimodal distribution of particle size)를 갖는 것이 강인화에 효과적이라는 보고도 있다.^{26, 27} 이러한 점을 감안하면 본 실험에서 사용한 임팩트공중합체의 경우 입자 크기는 0.15 μ m 내외에서 최대의 충격강도를 보이고 있고 매트릭스의 열화가 배제 된다면 어느 정도의 크기 분포가 존재하는 것이 강인화의 증가에 도움이 된다고 볼 수 있다. 물론 분산상과 매트릭스간의 계면접착력 또한 중요한 변수가 될 수 있으나 본 실험에서 사용한 세 시료는 EPR이 동일한 에틸렌 함량을 갖고 있다고 볼 수 있으므로 계면접착력의 영향은 배제할 수 있으리라고 생각된다.

Izod 충격강도 : Fig. 9(a)는 -30°C에서 측정한 Izod 충격강도의 결과이다. 앞서의 Gardner 충격강도에서와는 대조적으로 압출의 반복횟수에 별다

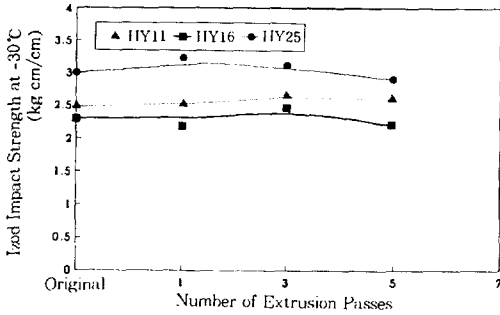


Fig. 9(a). Variation of Izod impact strength(at -30 °C) by multiple extrusion.

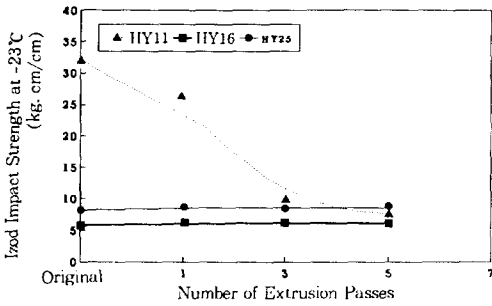


Fig. 9(b). Variation of Izod impact strength(at -23 °C) by multiple extrusion.

른 영향을 받고 있지 않다. 실험온도가 호모PP의 유리전이온도(약 0 °C)보다 낮으므로 매트릭스의 영향보다는 고무상 입자의 영향이 주요 인자라고 생각할 수 있다. 한편 균열의 개시와 전개에 요구되는 에너지를 모두 측정하는 Gardner 충격강도와는 달리 Izod 충격강도의 측정시에는 날카로운 노치가 존재하고 따라서 Izod 실험중에 소모되는 에너지의 거의 전부는 균열의 전개에만 소모된다고 볼 수 있다. 따라서 입자의 크기나 분포는 균열의 전개에 거의 영향을 미치지 않는다고 볼 수 있다. 이러한 경향은 타 연구자의 결과에서도 찾아볼 수 있는데 임팩트공중합체의 경우 Gardner 충격강도가 분산크기나 조성에 민감하게 반응하는 반면에 Izod 충격강도는 거의 영향을 받지 않는 것으로 보고하고 있다.¹⁰

상온에서 측정한 Izod 충격강도는 Fig. 9(b)에 도시되어 있는데 이 결과 또한 위의 경향을 다시

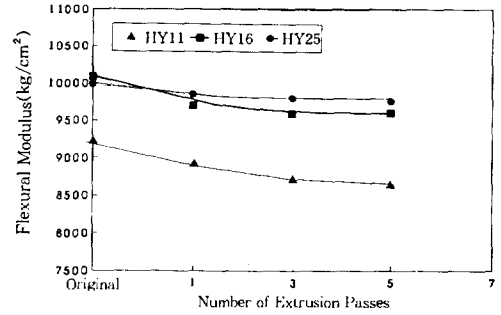


Fig. 10. Variation of flexural modulus by multiple extrusion.

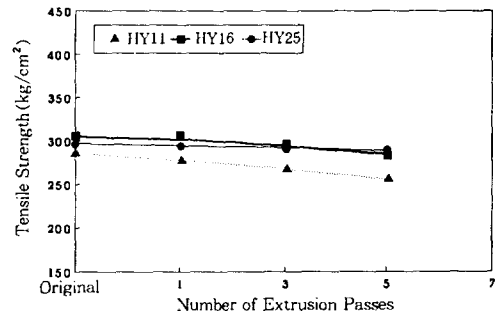


Fig. 11. Variation of tensile strength by multiple extrusion.

한번 확인해 주고 있다. 세 시료중 단지 HY11의 시료만이 초기에 급격한 Izod 충격강도의 감소를 보이는 반면에 MF값이 큰 HY16과 HY25는 거의 변화가 없음을 고려하면 HY11의 급격한 감소 경향은 MF값의 변화와 관련을 갖고 있음을 시사하고 있다. 그러나 MF의 변화가 임팩트공중합체의 구조상 어떤 부분에서 초래되는가에 대한 구체적 증거가 없으므로 명확한 결론을 내리기는 어렵다.

강성도, 경도 및 열적성질. 굴곡탄성율과 인장강도는 Fig. 10 및 Fig. 11과 같이 압축이 반복됨에 따라 약간씩 감소하는 경향이 있었으나, 강성도는 고무상의 입자크기 및 분산성과는 비교적 무관하였다. 그러나 시료의 종류에 따라 특히 HY11의 경우 훨씬 낮은 탄성율을 보이고 있는데 이는 매트릭스인 PP의 결정화 정도의 차이에 기인한 것으로 생각된다. 일반적으로 분자량이 클 경우 동일한 조건하에서의 결정화는 방해를 받으며 임팩트공중합

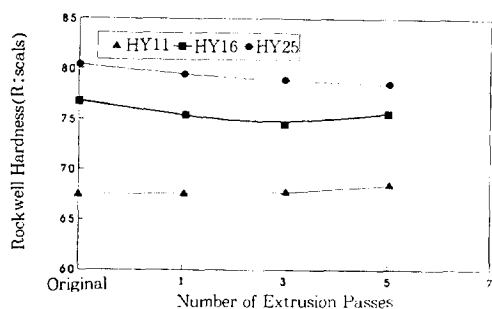


Fig. 12. Variation of Rockwell hardness by multiple extrusion.

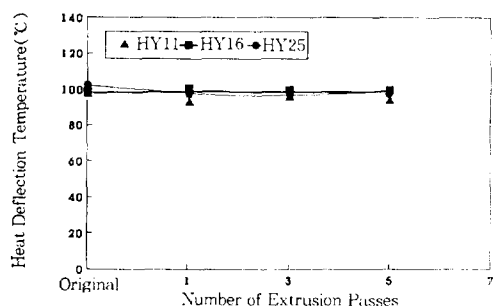


Fig. 13. Variation of heat deflection temperature by multiple extrusion.

체의 경우 이러한 경향은 좀더 심화되리라 예상할 수 있다. 경도도 Fig. 12와 같이 별다른 영향을 받지 않고 있다.

또한 열적성질에서도 Fig. 13과 같이 열변형온도(HDT)가 거의 일정하여 전체적인 모폴로지와는 별 다른 상관관계가 없었다. 따라서, 압출을 반복함에 따라 열화에 의한 입체규칙도가 열등하여 지면서²⁸ 강성도, 경도 및 열적성질이 약간씩 감소하였으나 유사한 고무함량에서는 고무상 입자의 크기나 분산성과는 별다른 상관관계가 없음을 알 수 있었다.

결 론

유사한 에틸렌 함량 및 고무 함량을 지닌 프로필렌-에틸렌-임팩트공중합체에서 용융혼합에 의한 고무상 모폴로지의 변화 및 물성변화 거동을 고찰

하기 위하여 압출을 반복하는 과정을 통하여 실험하였고 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 임팩트공중합체의 초기 모폴로지는 호모PP와 EPR부분의 점도비인 β/α 에 크게 영향을 받으며 압출을 되풀이 하더라도 세 시료에서의 입자크기의 상대적 순서는 초기의 것과 동일하게 유지된다.

2. 되풀이된 압출은 세 시료에서의 입자의 평균 크기, 크기분포의 증가를 초래하며, 모폴로지의 관찰결과 용융상태에서 이미 다상혼합물상태로 존재하는 것으로 추정할 수 있다.

3. 압출이 되풀이됨에 따라 열과 전단력에 의한 열화에 의해 MF 및 YI의 증가가 초래 되었으며 이러한 경향은 초기물질의 분자량이 클수록(MF가 낮을수록) 현저하게 나타났다.

4. Gardner 충격강도는 입자의 크기나 크기분포 그리고 열화의 영향이 비교적 뚜렷하게 반영되나 Izod 충격강도에는 별다른 영향을 미치지 못하였다.

5. 강성도, 경도, 열변형온도 등의 물성은 분산상의 크기나 크기분포에 별다른 영향을 받지 않았다.

참 고 문 헌

1. 정기현, "프라스틱-이론과 실제", 6th ed., p. 141, 보진제, 1984.
2. 홍창후, "고분자화학", 3rd ed., p. 65, 동명사, 1992.
3. "Modern Plastics Encyclopedia 90", p. 82, McGraw-Hill Publication, 1992.
4. 김홍재, "폴리프로필렌수지", p. 82, 대광서림, 1987.
5. D. W. Van Krevelen, "Properties of Polymers", p. 575, Elsevier, New York, 1976.
6. 홍창후, "고분자화학", p. 10, 동명사, 1982.
7. P. Prentice and J. G. Williams, *Plast. Rubber Process Applications*, 2, 27 (1982).
8. P. Prabhu et al., *J. Polym. Sci.*, 19, 523 (1981).
9. P. Yeh et al., *Polymer*, 26, 1155 (1985).

10. Sevan der Van, "Propylene and Other Polyolefines", Elsevier, Netherlands, 1990.
11. "Technology Manual for Polypropylene", Union Carbide Corp., 1986.
12. "ANTEC '89", New York, 1989.
13. P. Prentice et al., *Polym. Mater. Eng. Sci.*, **51**, 635 (1984).
14. C. B. Bucknall, "Toughened Plastics", International Ideas, Philadelphia, PA, 1977.
15. L. Wild, *Advances in Polymer Science*, **38**, 1 (1990).
16. R. P. Kusy and J. Q. Whitley, *J. Biomed. Mater. Res.*, **20**, 1375 (1986).
17. F. M. Mirabella Jr., *Polymer*, **34**, 1729 (1993).
18. S. Danesi and R. S. Porter, *Polymer*, **19**, 448 (1978).
19. F. C. Stehling et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 2693 (1981).
20. T. C. Chang, "New Advances in Polyolefins", Plenum, New York, 1993.
21. S. Wu, *Polymer Engineering Science*, **27**, 335 (1987).
22. "Technology Manual", Ciba-Geigy Plastics & Additives.
23. R. P. Kambour, *Macromolecular Reviews*, **7**, 1 (1973).
24. C. G. Bragaw, *Advances in Chemistry Series*, **99**, ACS, Washington, 1971.
25. J. Silberberg and C. D. Han, *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 599 (1978).
26. M. E. Fowles, H. Keskkula, and D. R. Paul, *Polymer*, **28**, 1703 (1987).
27. C. B. Bucknall, *Makrom. Chemie. Macromol. Symp.*, **20/21**, 425 (1988).