

이소탁틱 폴리프로필렌과 프로필렌/1-헥센 공중합체 블렌드의 열적 및 기계적 성질

이 동 호[†] · 윤 근 병

경북대학교 공과대학 고분자공학과

(1995년 7월 28일 접수)

Thermal and Mechanical Properties of Isotactic Polypropylene/Poly(propylene-co-1-hexene) Blends

Dong-ho Lee[†] and Keun-byoung Yoon

Dept. of Polymer Science, Kyungpook National University, Korea

(Received July 28, 1995)

요약: 결정성 이소탁틱 폴리프로필렌(iPP)과 프로필렌/1-헥센 공중합체(PHC)와의 용융 블렌드에 있어 PHC의 조성 및 함량 변화에 따른 블렌드의 열적 성질, 기계적 성질 및 충격강도 등을 조사하였다. iPP/PHC 블렌드는 하나의 T_g 를 나타내었고, PHC의 1-헥센 조성 및 함량이 증가할수록 T_g 가 크게 감소하였다. 그러나 블렌드의 T_m 은 큰 변화를 보여주지 않았으나, 녹음열은 PHC의 1-헥센 조성 및 함량이 증가할수록 감소하였다. 블렌드의 PHC 함량이 증가할수록 구멍 크기가 감소하였으나, 전체 결정화 거동에는 큰 영향을 주지 않았다. PHC 함량이 증가할수록 블렌드는 iPP에 비해 ductile한 거동을 보이고 연신율은 크게 증가하였지만 탄성률은 감소하였다. 블렌드의 충격강도는 10% 정도의 PHC만 첨가되어도 70-80% 정도 크게 향상되었다.

ABSTRACT: In the binary blends of isotactic polypropylene(iPP), the effects of 1-hexene content and amount of propylene/1-hexene copolymer(PHC) on the thermal and mechanical properties and impact strength of the blends have been studied. The iPP/PHC blends gave a single glass transition temperature corresponding to intermediate of the constituents, however the melting temperature of the blends was almost unchanged. The size of spherulite decreased with PHC content, but did not affect the melting behavior. The addition of PHC decreased the modulus of the blends and increased the impact strength in a great extent.

Keywords: iPP, propylene/1-hexene copolymer, iPP/PHC binary blend, impact strength.

서 론

열가소성 수지로서 널리 사용되고 있는 이소탁틱 폴리프로필렌(iPP)은 다른 폴리머와의 블렌드를 통해 그 응용 범위가 확대되고 있지만, iPP는 저온충격강도가 낮아 응용에 제한을 받고 있다. iPP의 충격강도는 고무성분을 포함하는 물질과의 블렌드 뿐만 아니라 공중합에 의하여 증가될 수 있으며,¹ PP와

탄성체의 블렌드 연구에서 PP의 충격강도 뿐만 아니라 가공성 및 결정화도 개선될 수 있다고 하였다.² 그 예로 대부분의 PP/탄성체 블렌드의 연구에서는 스티렌-에틸렌-부타디엔-스티렌 공중합체(SEBS),³ 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체(EPDM)⁴ 및 에틸렌/프로필렌 공중합체(EPR) 등을⁵ 탄성체로 사용하여 iPP의 충격강도 등을 개선하였다.

본 연구실에서 프로필렌과 1-헥센의 공중합을 연

구하였으며, 이때 얻어진 공중합체가 열가소성 탄성체로 이용될 수 있다는 것을 알았다.⁶ 따라서 iPP와 프로필렌/1-헥센 공중합체(PHC)의 이성분계 블렌드에서 PHC의 조성 및 블렌드에서의 함량 변화에 따른 블렌드의 열적 성질, 기계적 성질, 충격강도 등을 조사하여, 내충격성 iPP 제조 방법의 가능성을 검토하였다.

실 험

물 질. 이소타틱 폴리프로필렌(iPP)은 동양나이론(주)에서 생산되는 제품으로 용융지수(melt index: MI)가 9.4 g/min인 것을 사용하였다. 프로필렌/1-헥센 랜덤 공중합체(PHC)는 $MgCl_2$ 담지 $TiCl_4$ 촉매를 이용하여, 1-헥센 함량이 각각 30, 50, 65 mol%인 PHC-30, PHC-50, PHC-65를 제조하였다.⁶

용융블렌드. iPP와 PHC의 용융 블렌드는 Brabender사의 Plastimeter PLE 651를 사용하여 170 °C에서 10분간, 30 rpm의 회전속도에서 제조하였다. 이때 1-헥센의 조성에 따른 PHC의 함량을 변화시키면서 블렌드를 얻었다.

열적 성질. 블렌드의 유리전이온도 (T_g), 녹는점 (T_m), 결정화온도 (T_c)는 DSC (Du Pont TA 2000)로 조사하였다. 이때 가열과 냉각속도는 20 °C/min으로 하였으며, -60 °C~210 °C 범위에서 측정하였다. 결정화온도는 시편을 210 °C까지 가열하고 3분 등온가열후 냉각시키면서 구하였다. 등온 결정화 시간 (crystallization half-time)은 210 °C에서 5분간 완전 용융시킨 후 10 °C/min으로 급냉하여 120 °C에서 측정하였다.⁷

기계적 성질. 인장강도 측정용 시편은 200 °C에서 2000 kg/cm² 압력으로 프레스를 사용하여 제조하였다. 이때 시편의 길이와 폭은 각각 80과 20 mm 이었고, 두께는 0.1 mm이었다. 인장강도는 Universal Testing Machine (Instron 4041)를 사용하여 구하였으며, 이때 cross head speed를 100 mm/min으로 하여 상온에서 측정하였다. 그리고 Impact Test Machine (Model CS-183 TI-086, 서울대학교 소재)을 사용하여 tensile impact strength를 측정하였다.

결과 및 고찰

열적 성질. 이소타틱 폴리프로필렌 (iPP), 프로필렌/1-헥센 (50 mol%) 공중합체 (PHC-50) 및 iPP/PHC-50 블렌드의 DSC thermograms을 Fig. 1에 주었다.

비결정성인 PHC 단독으로는 녹는점 (T_m)이 관찰되지 않고 T_g 만 나타났지만, iPP/PHC 블렌드의 T_m 은 iPP의 T_m (161 °C)에 비해 2 °C 정도 소폭 감소하였다.

iPP/PHC의 블렌드에서 PHC 함량 변화에 따른 유리전이온도 (T_g)와 용융열 (ΔH_f) 등의 변화를 PHC의 1-헥센 조성에 따라 조사하여 Fig. 2과 3에 각각 나타내었다.

Fig. 2에서 iPP/PHC-30, -50, -65 블렌드의 T_g 는 PHC 함량이 증가할수록 감소하였고, PHC의 1-헥센 조성이 많은 iPP/PHC-65 블렌드의 T_g 가 가장 낮게 관찰되었다. 그리고 모든 경우에서 하나의 T_g 만 관찰되었다. 이러한 결과는 iPP와 20 wt% 이하의 1-헥센을 가진 PHC의 블렌드에서 얻어진 결과와⁸ 일치하였다.

Fig. 3에 나타난 iPP/PHC-30, -50, -65 블렌드의 용융열 (ΔH_f)은 PHC의 함량 및 1-헥센 조성이 증가할수록 감소하였다. 이는 결정성 iPP에 비결정성인 PHC가 첨가됨에 따라 결정화가 가능한 iPP의 상대적 양이 감소하기 때문이라고 생각되었다.

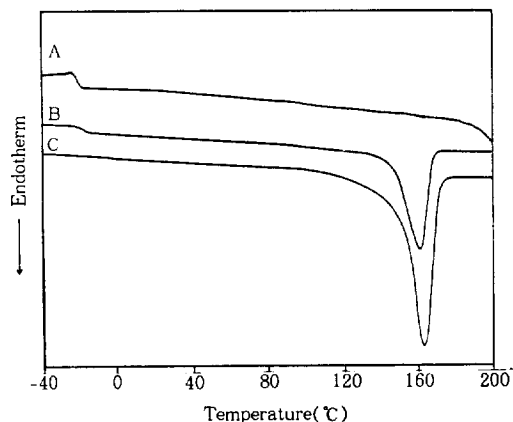


Fig. 1. DSC thermograms of PHC-50(A), iPP/PHC-50 (50/50 wt%) (B), and iPP (C).

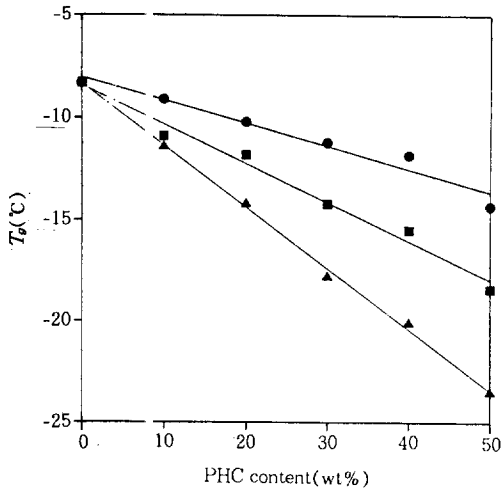


Fig. 2. Glass transition temperatures of iPP and iPP/PHC blends at various amounts of PHC. iPP/PHC-30 (●), iPP/PHC-50 (■), and iPP/PHC-65 (▲).

Gupta 등은⁹ iPP와 폴리부타디엔(PBu) 블렌드 계에서 DSC 측정만으로 아래의 crystallization exotherm parameter를 구하여 블렌드의 결정화 거동 뿐만 아니라 형태학 등을 정성적으로 예측할 수 있다고 하였다.

① S_i : exotherm의 초기 기울기 (결정화의 초기 단계에서의 결정화 속도를 의미)

② ΔW : exotherm의 중간 높이에서의 폭 (결정 크기의 분포를 나타냄)

③ T_b : exotherm의 최고 높이의 온도 (전체 결정화 과정의 온도)

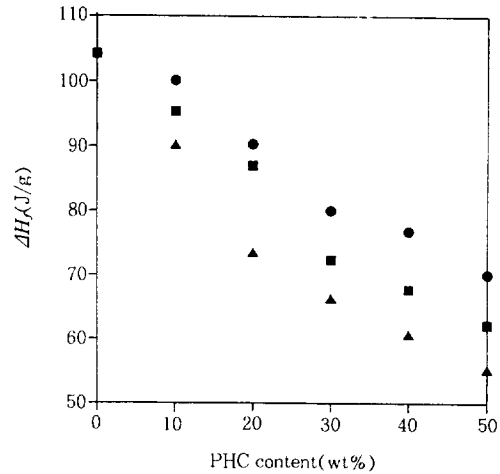


Fig. 3. Heat of fusion of iPP and iPP/PHC blends at various amounts of PHC. iPP/PHC-30 (●), iPP/PHC-50 (■) and iPP/PHC-65 (▲).

④ T_{onset} : exotherm의 초기 온도 (nucleation과정의 초기 온도)

위의 이론을 본 블렌드계에 대하여 적용해 보기 위하여, iPP/PHC 블렌드의 결정화 영역의 DSC thermogram에서 S_i , ΔW , T_b 및 T_{onset} 등의 parameter를 구하여 Table 1에 나타내었다.

iPP에 비하여 블렌드의 T_b 와 T_{onset} 의 변화는 변화량이 2 °C 이내로 PHC 함량에 큰 영향이 없었다. 그러나 S_i 는 감소하는 경향을 보이고 ΔW 는 증가하였다.

블렌드의 S_i 가 PHC 함량이 증가할수록 감소하고

Table 1. Variation of Crystallization Exotherm Parameters with PHC Content for iPP/PHC Blends

Sample	Composition (iPP/PHC in weight)	S_i (°C)	ΔW (°C)	T_b (°C)	T_{onset} (°C)
iPP	100/0	28.0	3.4	110.5	114.2
iPP/PHC-30	90/100	23.2	4.8	111.9	113.4
	70/30	19.5	4.3	111.0	113.1
	50/50	14.5	4.3	109.5	113.2
iPP/PHC-50	90/10	19.5	5.0	111.5	113.5
	70/30	14.1	4.7	111.1	113.4
	50/50	10.5	3.6	110.5	113.6
iPP/PHC-65	90/10	20.0	4.8	111.4	113.6
	70/30	15.4	4.3	110.2	113.2
	50/50	5.8	4.1	107.4	113.5

1-헥센의 조성이 낮을수록 감소하였는데, 이러한 S_i 감소는 결정핵의 성장 속도가 늦어지는 것을 의미한다. 즉 PHC가 부가됨에 따라 iPP의 결정화가 느려진다. ΔW 는 구정 크기의 분포를 나타내는 척도로 iPP에 비해 블렌드가 높은 값을 나타내고, PHC의 1-헥센 조성이 증가할수록 감소하였다. 따라서 PHC의 부가후 블렌드의 구정 크기 분포가 iPP에 비해 불균일하다는 것으로 추정할 수 있었다. 이와같이 PHC를 블렌딩함에 따라 iPP의 결정화 속도가 감소하고 구정 크기 분포가 불균일해지는 것을 확인하기 위하여, iPP/PHC 블렌드의 등온 결정화 시간 (crystallization half-time)을 DSC로 조사하였고, 구정을 편광현미경으로 관찰하여 Fig 4에 나타내었다.

등온 결정화 시간을 조사한 결과 iPP는 63 초인 반면에 PHC가 10 wt % 함유된 iPP/PHC-30, -50, -65 블렌드의 경우에는 각각 67, 104, 101초로 PHC가 부가됨에 따라 블렌드의 결정화 속도가 늦어지는 것을 확인하였다. 그리고 Fig. 4에 나타내었듯이 편광현미경으로 124 °C에서 관찰한 iPP/PHC 블렌드의 구정은 iPP에 비해 크기가 감소하였고, 분포가 다소 불균일해졌다. 이로써 iPP/PBu 블렌드에⁹ 적용한 S_i 및 ΔW 의 정성적 의미가 iPP/PHC 블렌드에도 적용될 수 있다는 것을 알았다.

이상의 결과에서 iPP/PHC 블렌드의 T_g 와 T_m 은 1-헥센 함량이 많은 iPP/PHC-65 블렌드에서 가장 큰 폭으로 감소하였고, PHC 함량 및 1-헥센의 조성이 증가할수록 감소하였다. 그리고 PHC 부가에 따라 결정화속도가 감소하였고 구정의 크기가 불균일하였다.

기계적 성질. iPP/PHC-50 블렌드의 인장강도-변형 (s-s)곡선을 Fig. 5에 나타내었다.

Fig. 5에서 iPP는 뚜렷한 항복점을 나타내고 50% 정도의 연신율을 보이고 있다. 하지만 PHC-50의 함량이 30 wt%인 블렌드에서는 항복점이 사라지면서 iPP에 비해 ductile한 거동을 보여주고 있다. 이와 같은 현상은 일반적으로 상용성이 있는 블렌드계에서 나타나는 현상이므로 PHC-50의 함량이 30 wt% 이상인 블렌드에서는 PHC의 ductile한 성질이 블렌드의 성질을 지배하였다.¹⁰

iPP/PHC 블렌드의 성분에 따른 연신율과 탄성률을 조사하여 Fig 6과 7에 각각 나타내었다.

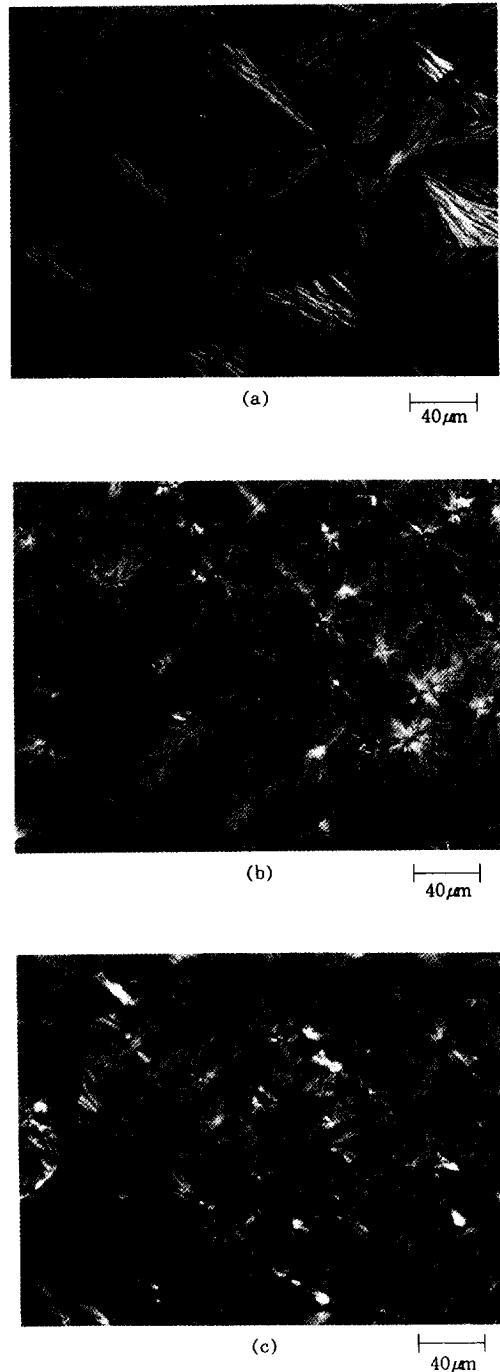


Fig. 4. Spherulite of iPP/PHC-65 blends (x 250) iPP (a), iPP/PHC(90/10 wt%) (b), and iPP/PHC(50/50 wt%) (c).

블렌드에 있어서 PHC 함량 및 1-헥센 조성이 증가할수록 연신율은 증가하였고, 탄성률은 감소하였다. 이는 항복용력의 저하와 마찬가지로 iPP 양의 감소와 결정화도의 저하가 원인인 것으로 생각된다.

iPP/PBu 블렌드에서⁹ PBu의 함량이 증가할수

록 iPP의 충격강도는 증가하므로, 본 iPP/PHC 블렌드에 대하여 상온에서의 인장충격강도를 측정하여 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다.

iPP/PHC 블렌드에서 PHC가 10 wt%만 첨가되어도 블렌드의 충격강도는 급격히 증가하는 것을 알

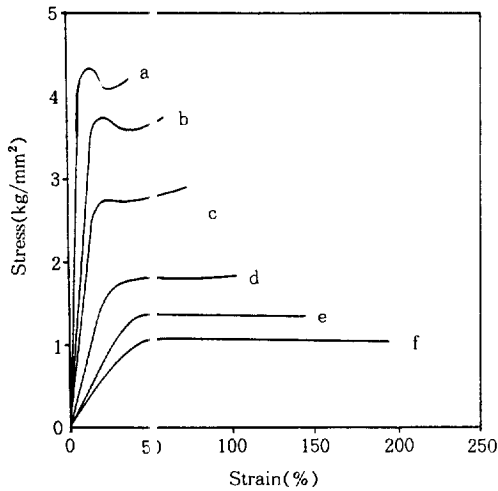


Fig. 5. Tensile strength-strain curves of iPP/PHC-50 blends at various amounts of PHC-50. Composition (iPP/PHC-50 in weight) : (a) 100/0, (b) 90/10, (c) 80/20, (d) 70/30, (e) 60/40, and (f) 50/50.

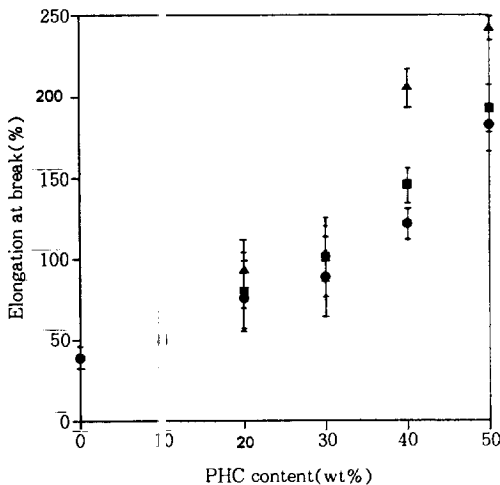


Fig. 6. Elongation at break of iPP/PHC blends at various amounts of PHC. iPP/PHC-30 (●), iPP/PHC-50 (■), and iPP/PHC-65 (▲).

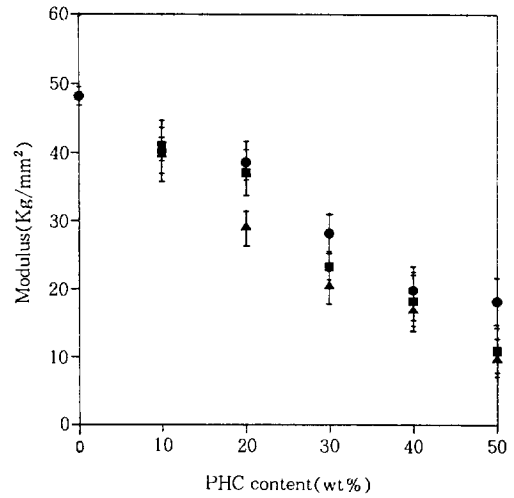


Fig. 7. Modulus of iPP and iPP/PHC blends at various amounts of PHC. iPP/PHC-30 (●), iPP/PHC-50 (■), and iPP/PHC-65 (▲).

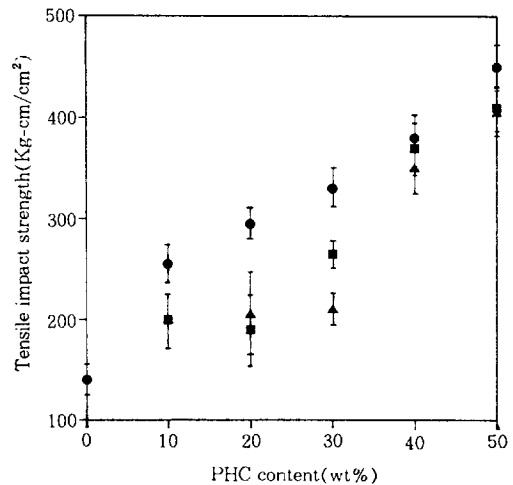


Fig. 8. Tensile impact strength of iPP and iPP/PHC blends at various amounts of PHC. iPP/PHC-30 (●), iPP/PHC-50 (■), and iPP/PHC-65 (▲).

수 있다. 이로서 iPP는 brittle한 파괴거동을 보이는 반면에 10 wt%의 PHC가 첨가된 블렌드는 ductile한 파괴거동을 보여주므로, PHC가 iPP의 내충격성 보완에 유용한 것을 알았다.

결 론

결정성 이소탁틱 폴리프로필렌 (iPP)과 프로필렌/1-헥센공중합체 (PHC)의 블렌드에서 PHC 함량 및 1-헥센의 조성 변화에 따른 블렌드의 열적 성질, 결정화 거동, 기계적 성질 및 충격강도를 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) PHC 함량 및 1-헥센 조성에 관계없이 블렌드는 하나의 T_g 만 나타내었고 그 T_m 은 큰 영향을 받지 않았다.

2) PHC 함량 및 1-헥센 조성이 증가할수록 결정의 성장속도는 늦어지고 구정의 크기가 불균일하게 되었다.

3) PHC 함량 및 1-헥센 조성이 증가할수록 연신율은 크게 증가하였지만 탄성률은 감소하였다. 특히 10 wt%의 PHC가 함유되어도 블렌드의 충격강도가 iPP의 경우보다 70~80% 정도 증가하여 iPP의 내충격강도를 보완할 수 있었다.

참 고 문 헌

1. E. Martuscelli, C. Silvestre, and L. Bianchi, *Polymer*, **24**, 1458 (1983)
2. A. K. Gupta and S. N. Purwar, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 1079 (1984); F. Coppola, R. Greco, and G. Ragosta, *Mater. Sci.*, **21**, 1775 (1986).
3. F. C. Stehling, T. Huff, C. S. Speed, and G. Wissler, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 2693 (1981).
4. W. J. Ho and R. Salovy, *Polym. Eng. Sci.*, **21**, 839 (1981).
5. W. Y. Chiu and S. J. Fang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 1473 (1985).
6. D. Lee, J. Kim, and Y. Jeong, *Polymer(Korea)*, **16**, 451 (1992).
7. D. Lee and K. Y., *J. Appl. Polym. Sci.*, **54**, 1507 (1994).
8. C. K. Shih, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 458 (1987).
9. A. K. Gupta and B. K. Ratnam, *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 297 (1991).
10. R. Greco, P. Musto, F. Riva, G. Scarinzi, and G. Maglio, "Rubber-Toughened Plastics", ed. by C. Keith Riew, 1989.