

폴리카보네이트와 폴리프로필렌 고분자 블렌드의 물성 (I): 결정화 거동

전 용 성 · 이 헌 상 · 오 택 수* · 김 우 년†

고려대학교 공과대학 화학공학과, *포항 산업과학연구원

(1996년 8월 13일 접수)

Properties of Blends of Polycarbonate and Polypropylene (I): Crystallization Behavior

Y. S. Chun, H. S. Lee, T. S. Oh*, and W. N. Kim†

Department of Chemical Engineering, Korea University, Anam-Dong, Seoul 136-701, Korea

*Research Institute of Industrial Science and Technology, Pohang 790-330, Korea

(Received August 13, 1996)

요약: 폴리카보네이트(PC)와 폴리프로필렌(PP) 블렌드의 열적 성질과 모폴로지를 시차 주사 열분석기(DSC)와 편광 현미경을 이용하여 관찰하였다. DSC를 이용하여 측정된 블렌드의 용융 온도는 PC의 무게 분율에 따라 큰 차이가 없는 반면, PP가 분산상을 이루는 조성에서 80 °C와 100 °C의 온도에서 두 개의 결정화 피크가 나타났다. 이는 블렌드에서 PP의 결정화가 100 °C에서 불균일 핵 생성과 80 °C에서 균일 핵 생성으로 분리되어 일어남을 의미하며, 상용화제로 스티렌-에틸렌-부틸렌-스티렌 블록 공중합체(SEBS)를 15 phr 이상 첨가한 블렌드에 대해서는 SEBS가 불균일 핵제로 작용하여 100 °C에서 단일한 결정 피크가 관찰되었다. 편광 현미경을 이용하여 PP가 분산상을 이루는 조성에서 블렌드의 모폴로지를 관찰한 결과, 80 °C 부근에서 생성된 PP의 구정 크기가 100 °C 부근에서 형성된 구정의 크기보다 작음을 알 수 있었다. 이는 PP가 분산상을 이룰 때 80 °C와 100 °C에서 두 개의 결정화 피크가 나타나는 것과 일치하는 결과로, 블렌드에서 PP의 핵 생성이 분산상의 형태 및 크기에 따라 불균일 핵 생성과 균일 핵 생성으로 분리됨을 의미한다. DSC를 이용하여 측정된 블렌드의 결정화 온도로부터 PP와 불균일 핵제간의 계면 에너지가 1680 (mN/m)³의 값으로 계산되었다.

ABSTRACT: Blends of polycarbonate (PC) and polypropylene (PP) have been investigated by differential scanning calorimetry and polarized-light microscopy. From the measured melting temperature (T_m) of the PC-PP blends, it appears that the values of T_m of PP in the blends are shown to almost unchanged compare to that of the unblended PP. In the PC-PP blends, double crystallization peak are observed at about 80 °C and 100 °C when the PP becomes dispersed phase. This result indicates that the nucleation of PP in the PC-PP blends is divided into two parts: heterogeneous nucleation and homogeneous nucleation. For the blends of PC and PP with styrene-ethylene-butylene-styrene triblock copolymer (SEBS), the SEBS acts as a heterogeneous nucleating agent, thus a single crystallization peak is observed at about 100 °C. In the study of morphology of PC-rich composition, it was found that the spherulite size was decreased when the crystallization temperature was about 80 °C compare to the crystallization temperature was about 100 °C. This result is consistent with the double crystallization behavior of PP. From the above results, it is suggested that the nucleation of PP in the PC-rich composition is divided into two parts with the type of the dispersion and the size of the dispersed phase. From the measured crystallization temperature of PP in the blends, the interfacial free energy between the heterogeneous nuclei and the PP of the blends

was calculated and found to be 1680 (mN/m)³.

Keywords: polycarbonate, polypropylene, blend, double crystallization, morphology.

서 론

대부분의 고분자 블렌드는 수만에서 수십만 사이의 큰 분자량을 가지는 고분자로 인해 혼합 엔트로피가 무시할 수 있을 만큼 작기 때문에 상용성이 없거나 부분적으로 상용성이 있다고 알려져 있다.¹ 상용성이 없는 블렌드에서 흔히 상분리가 일어나지만 두 상 사이에 한 성분이 다른 성분 안으로 일부가 녹아들어가고 반대의 경우도 일어나게 되어 두 상간에 계면이 형성된다.¹⁻³ 상용성이 없는 고분자 블렌드에서 이와 같은 계면의 형성은 무정형-무정형 고분자 블렌드뿐만 아니라 결정성 고분자를 포함한 고분자 블렌드의 물성에 큰 영향을 미친다.^{1,2}

무정형-무정형 고분자 블렌드와는 달리 결정성 고분자를 포함한 블렌드의 물성은 결정화도, 결정의 모폴로지, 그리고 분산상의 분산 정도에 크게 의존한다. 특히 결정성 고분자가 분산상을 이룰 때 분산상의 크기 및 형태는 전체 결정화 반응 속도론, 구정의 성장 속도, 그리고 연속상을 이루고 있는 고분자 성분의 모폴로지에 변화를 줄 수 있다.^{4,5} 결정성 고분자를 포함한 고분자 블렌드 중 isotactic polystyrene/poly(phenylene oxide) (i-PS/PPO) 블렌드,⁶ high density polyethylene/linear low density polyethylene (HDPE/LLDPE) 블렌드,⁷ poly(ethylene terephthalate)/poly(butylene terephthalate) 블렌드,⁸ 그리고 poly(ϵ -caprolactone)/poly(vinyl chloride) 블렌드⁹ 등은 상용성이 있다고 알려져 있으며 이들 블렌드에 대해 용융 온도 감소가 관찰되었고 블렌드에서 결정 핵 생성과 성장 등 결정화 거동이 연구되었다.^{2, 10-13}

폴리프로필렌 (PP)은 낮은 온도에서 충격 강도가 좋지 못하므로 PP와 여러 종류의 탄성체 블렌드가 활발히 이루어지고 있으며, 이들 블렌드에 대해 결정화 거동이 폭넓게 보고되었다.¹⁴⁻¹⁷ PP와 탄성체 블렌드에서 탄성체의 무게 분율이 증가할수록 탄성체가 PP의 결정화에 기핵제로 작용하므로 블렌드에서 불

균일 기핵 (heterogeneous nuclei)의 수가 증가하고 구정의 크기가 감소되는 현상이 관찰되었다. Bartczak와 그의 연구자들은 PP와 PS 블렌드에서 PS의 조성이 증가할수록 PP의 불균일 기핵 수가 증가함을 관찰하였다.¹⁸ 이와 같은 결과는 블렌드 내부에 남아 있는 불순물이 불균일 기핵 작용을 하기 때문이며, 이렇듯 불순물이 한 성분에서 다른 성분으로 이동하는 것은 불순물과 블렌드 성분과의 계면 에너지 차이에 의해 발생한다고 보고하였다.^{4,14,19} Ghijssels와 그의 연구자들은 PP와 열가소성 고무와의 블렌드에서 다결정화 (multiple crystallization) 거동을 관찰하였고 이와 같은 현상은 블렌드에서 분산상의 형태와 분산 정도 등의 모폴로지에 의존한다고 보고하였다.²⁰

본 연구에서는 결정성 고분자인 PP와 무정형 고분자인 폴리카보네이트 (PC) 블렌드에서 결정화 거동을 조사하고 모폴로지와 연관성에 대해 조사하려 한다. 스크류 압출기를 이용하여 제조된 PC-PP 블렌드 시료에 대하여 편광 현미경을 이용하여 결정의 모폴로지를 분석하였고, DSC를 이용하여 블렌드에서 PP의 용융 온도 (T_m)와 결정화 온도 (T_c) 등의 열적 성질을 측정하였다.

실 험

고분자. 본 연구에서 사용된 고분자인 PC와 PP는 상업용 제품으로 그 물성을 Table 1에 나타내었다. PP는 호남정유에서 생산된 H320S를 사용하였고 PC는 삼양사에서 제조된 Trirex 3022A였다. PC-PP 블렌드에 사용된 상용화제는 스티렌-에틸렌-부틸렌-스티렌 블록 공중합체 (SEBS)로 미국 Shell 회사의 Kraton FG1901X를 사용하였다.

PC-PP 블렌드의 제조. PC와 PP 고분자 블렌드를 PC의 무게 분율을 0.1에서 0.9까지 0.1씩 증가시키면서 스크류 압출기를 사용하여 제조하였다. 용융 블렌드를 제조하기 전에 수분의 영향을 제거하기 위

Table 1. Characteristics of Polymer Samples Used in PC-PP Blends

sample	$T_g(^{\circ}\text{C})$	$T_m(^{\circ}\text{C})^a$	$T_c(^{\circ}\text{C})^a$	$\rho(\text{g/cm}^3)^b$
PC ^c	151.2 ^a	—	—	1.20
PP ^d	-10.0	164.0	101.0	0.903

^a Measured in our laboratory by DSC.

^b Measured in our laboratory by Troemner specific gravity chain balance.

^c Supplied by Sam Yang Kasei Co. Ltd.

^d Supplied by Honam Oil Refinery Co.

하여 모든 고분자 시료는 120 °C에서 24시간 동안 건조하였다. 블렌드를 제조하기 위해 사용된 압출기는 실험실용으로 스크류의 지름이 20 mm, 길이 대 지름비가 24.0이었다. 스크류의 회전속도는 50 rpm 이었고 압출기의 온도는 배럴 부분에서 250 °C였고 다이 부분에서는 240 °C였다.

시차 주사 열분석기(DSC). 이 실험에서 모든 시료의 열적 성질 및 상용성을 조사하기 위하여 열분석 데이터 처리장치를 갖춘 Perkin-Elmer 회사의 시차 주사 열분석기, 모델 DSC-7을 이용해 측정하였다. 온도 검정은 인듐 ($T_m=156.6^{\circ}\text{C}$, $\Delta H_f=28.5\text{ J/g}$)을 사용하였다. 열분석을 위하여 약 5-15 mg의 블렌드 시료가 사용되었으며 모든 시료는 질소 분위기 하에서 20 °C/min의 승온 속도로 50 °C에서 250 °C까지 승온한 후 다시 20 °C/min의 냉각 속도로 50 °C까지 냉각하여 블렌드 시료의 T_m 과 T_c 를 측정하였다.

편광 현미경(Polarized-light Microscopy). PC-PP 블렌드에서 PC의 무게 분율에 따른 PP의 결정 형태를 관찰하기 위하여 편광 현미경을 이용하였다. 블렌드 시료를 300 °C에서 완전 용융시킨 후 80 °C까지 냉각 속도를 느리게 하여 블렌드에서 PP의 결정 형태를 조사하였다. 사용된 편광 현미경은 Olympus BH-2였으며 hot stage는 Mettler FP90 제어 장치를 갖춘 Mettler FP82HT를 사용하였다.

결과 및 고찰

PC-PP 블렌드의 열적 성질. PC-PP 블렌드의 열적 성질을 DSC로 관찰하였다. 일반적으로 고분자 블렌드에서 고분자-고분자간의 상용성은 유리전이온도(T_g)의 결과로부터 파악될 수 있지만² 본 연구에서 사용된 PP의 T_m 은 Table 1에서 밝혔듯이 164

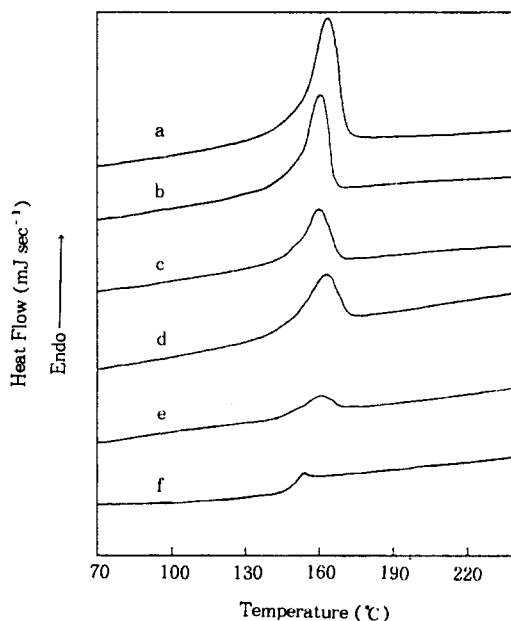


Figure 1. DSC thermograms showing the melting peak of the PP in the PC-PP blends: (a) 0/10, (b) 3/7, (c) 6/4, (d) 7/3, (e) 8/2, and (f) 10/0.

°C에서 나타나며 이 온도 구간은 PC의 유리전이온도 구간(150 °C)과 거의 일치하므로 블렌드에서 PC의 T_g 는 PP의 용융 피크 때문에 측정할 수 없었다.

Fig. 1은 PC-PP 블렌드에서 PC의 무게 분율이 0.0, 0.3, 0.6, 0.7, 0.8, 그리고 1.0일 때 승온 중에 측정된 열분석 결과를 나타낸 것이다. Fig. 1에서 보면 PC의 무게 분율에 따라 블렌드에서 PP의 T_m 은 순수한 PP의 T_m 과 비교해 약간 감소하거나 거의 변화가 없음을 알 수 있다. 이는 PC가 PP의 용융 과정에 어떤 영향도 미치지 않음을 의미한다. PC-PP 블렌드에서 PC의 무게 분율이 0.0, 0.3, 0.6, 0.7, 0.8, 그리고 1.0일 때 냉각 중 얻어진 열분석 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 순수한 PP의 결정화는 100 °C 부근에서 단일한 피크 형태로 나타났고 PC의 무게 분율이 0.3인 블렌드에서도 단일한 결정 피크가 관찰되었다. 그러나 PC의 무게 분율이 0.6 이상의 블렌드에서는 두 개의 결정화 피크가 100 °C와 80 °C에서 나타났으며, PC의 무게 분율이 증가할수록 100 °C에서 나타나는 피크의 면적이

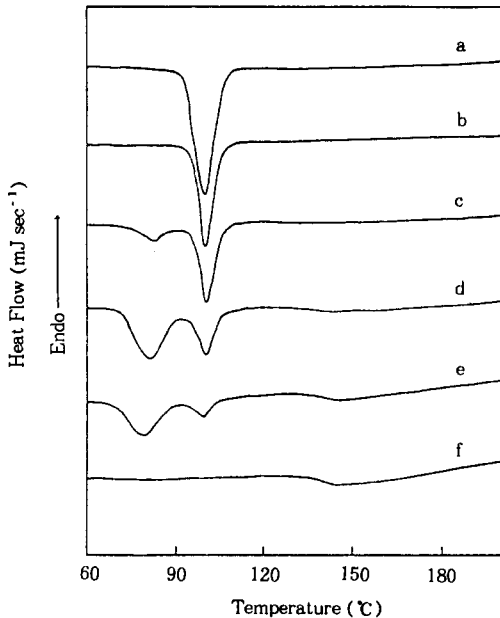


Figure 2. DSC thermograms showing the crystallization peak of the PP in the PC-PP blends: (a) 0/10, (b) 3/7, (c) 6/4, (d) 7/3, (e) 8/2, and (f) 10/0.

선형적으로 줄어들고 80 °C에서 나타나는 피이크의 면적이 늘어남이 관찰되었다. PC-PP 블렌드에서 상 전이가 일어나는 조성은 PC의 무게 분율이 0.5인 영역으로 이 조성 이상에서는 PP가 분산상으로 존재한다. 따라서 두 개의 결정화 피이크는 PP가 분산상이 되면서 나타나는 현상으로 파악할 수 있다.

연속상에 분산상이 droplet 형태의 고른 분산을 보이는 결정성 고분자 블렌드에 대해 두 개 이상의 결정화 피이크가 나타나는 다결정화 거동이 폭넓게 보고되었다.²⁰⁻²⁵ Ghijssels와 그의 연구자들은 PP와 열가소성 고무와의 블렌드에서,²⁰ Hay와 그의 연구자들은 HDPE/PS 블렌드에서,²² O' Malley와 그의 연구자들은 상분리된 ethylene oxide/styrene block copolymer 블렌드에서²⁵ 본 연구와 유사한 결과가 관찰되었다. 이와 같은 다결정화 거동은 결정성 고분자를 포함한 고분자 블렌드에서 결정성 고분자가 분산상을 이룰 때 외부에 존재하는 다른 기핵의 작용에 의해 일어나며, 이는 순수한 결정성 고분자의 droplet이 불균일한 핵 생성 (heterogeneous nucleation) 과 균일한 핵 생성 (homogeneous nucleation)으로

분리되어 결정화하는 과정과 유사한 거동으로 파악될 수 있다.²⁶⁻³⁰

고분자의 결정은 물질의 전체 부피에 균일하게 성장하기보다는 핵을 중심으로 형성된다고 알려져 있다. 고분자의 일차 핵 생성 (primary nucleation)은 첫째, 형성된 핵이 없으며 결정이 일어날 수 있는 외부 표면이 존재하지 않을 때 발생하는 균일 핵 생성과 둘째, 작은 고분자 결정으로부터 야기된 self-seeding 핵 생성, 그리고 마지막으로 외부 기핵제로부터 형성된 안정한 결정 형태의 불균일 핵 생성으로 나눌 수 있다.⁵ 이중 균일 핵 생성은 고분자의 droplet이 아주 작게 분포하여 그 수가 불균일 핵 생성을 유발시키는 핵의 수보다 많은 경우에 발생한다. 따라서 블렌드에서 결정성 고분자가 작은 분산상의 형태로 존재하지 않는 이상 대부분의 핵 생성은 불균일 핵 생성에 의한 것이며, 본 실험에서 100 °C에서 나타나는 PP의 결정화 피이크가 이에 해당한다. 그리고 80 °C 부근에서 나타나는 피이크는 균일 핵 생성 과정에 의하여 형성된 결정임을 알 수 있다.

Fig. 3은 PC의 무게 분율이 0.6인 블렌드에 상용화제인 스티렌-에틸렌-부틸렌-스티렌 블록 공중합체 (SEBS)를 0, 5, 10, 15, 그리고 20 phr 첨가하였을 때 냉각 중에 측정된 열분석 결과를 나타낸다. Fig. 3에서 블렌드에 SEBS를 첨가함에 따라 80 °C에서 나타나는 결정화 피이크가 점차 사라져 SEBS를 15 phr 이상 첨가한 블렌드에서는 완전히 없어짐을 관찰할 수 있다. PC의 무게 분율이 0.7 그리고 0.8인 블렌드에서도 15 phr 이상 SEBS를 첨가하였을 때 100 °C에서 단일한 결정화 피이크가 관찰되었다. 이와 같은 결과는 상용화제인 SEBS가 용융 중에 불균일 기핵을 PP에 제공하여 균일 핵 생성을 억제시킴을 의미한다.

PC의 무게 분율에 따른 PC-PP 블렌드와 PC-PP-SEBS (15 phr) 블렌드의 T_m 을 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에서 블렌드에서의 PP의 T_m 은 순수한 PP의 T_m 보다 약간 감소하였고, SEBS를 첨가하지 않은 블렌드와 SEBS를 15 phr 첨가한 블렌드에 대하여 큰 차이를 발견할 수 없었다. Fig. 5에는 PC의 무게 분율에 따른 PC-PP 블렌드와 PC-PP-SEBS (15 phr) 블렌드의 T_c 를 나타내었다. Fig. 5에서 보듯이 PC의 무게 분율이 0.5 이상에서 불균일

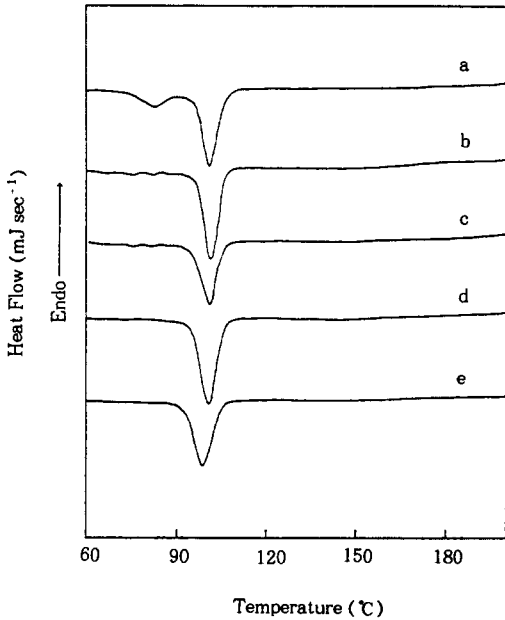


Figure 3. Effect of SEBS contents on the crystallization peak of the PC-PP 6/4 blends: (a) 0 phr, (b) 5 phr, (c) 10 phr, (d) 15 phr, and (e) 20 phr.

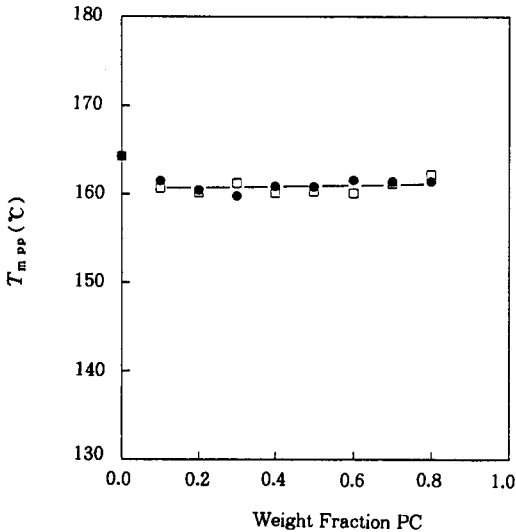


Figure 4. Effect of blend composition on the T_m of PP of the PC-PP blends: ($\square$) PC-PP blends and ($\bullet$) PC-PP-SEBS (15 phr) blends.

핵 생성과 균일 핵 생성에 의해 다결정화 피이크가 관찰되었으며 SEBS를 15 phr 첨가한 블렌드는 순수

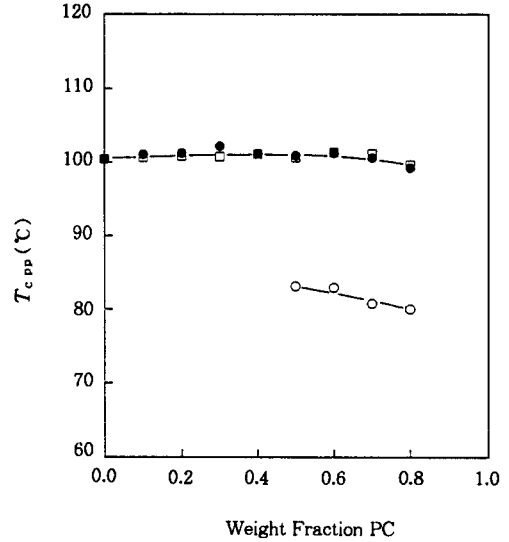
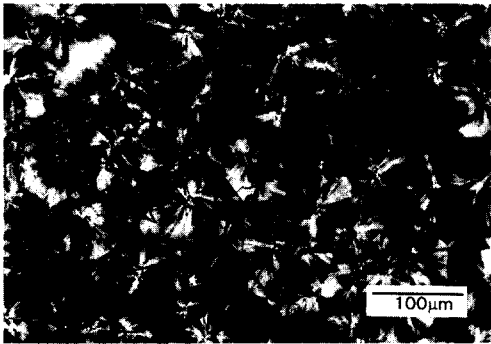


Figure 5. Effect of blend composition on the T_c of PP of the PC-PP blends: ($\square$, $\circ$) PC-PP blends and ($\bullet$) PC-PP-SEBS(15 phr) blends.

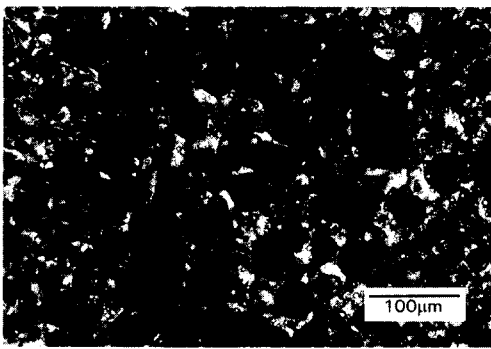
한 PP의 결정화 온도인 100 °C 부근에서 단일한 피이크를 보여 주었다. 이상의 열분석 결과로부터 PC-PP 블렌드는 PC의 무게 분율이 0.5 이상에서, 즉 PP가 분산상을 형성하게 되면서 순수한 PP와는 틀린 결정화 거동을 보이며, 이는 PP가 작은 분산상을 형성하게 되어 불균일 핵 생성 및 균일 핵 생성으로 결정화를 이루기 때문이다.

PC-PP 블렌드의 모폴로지. PC의 무게 분율이 0.0과 0.3인 블렌드의 편광 현미경 사진을 Fig. 6의 (a)와 (b)에 각각 나타내었다. Fig. 6의 (a)에서 순수한 PP의 구조는 그 크기가 100 μm 이상이 됨을 알 수 있으며, PC의 무게 분율이 0.3인 블렌드는 연속상인 PP에 PC의 분산상이 구형으로 고르게 분산되어 있음이 관찰되었다. 또한 Fig. 6의 (b)에서 연속상을 이루는 PP의 구조는 분산되어 있는 구형의 PC를 중심으로 성장함을 볼 수 있다.

Fig. 7에는 PC의 무게 분율이 0.7인 블렌드와 이 블렌드에 SEBS를 15 phr 첨가한 블렌드의 편광 현미경 사진을 나타내었다. 우선 SEBS를 첨가하지 않은 블렌드의 편광 현미경 사진에서, 결정성 고분자인 PP가 분산상을 이루며 생성된 구조의 크기가 25.0 ~ 40.0 μm 와 10 μm 이하의 두 가지로 분리됨을 알



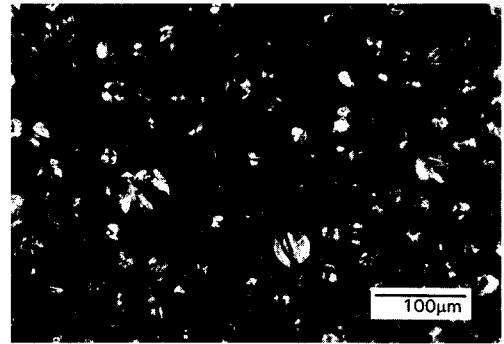
(a)



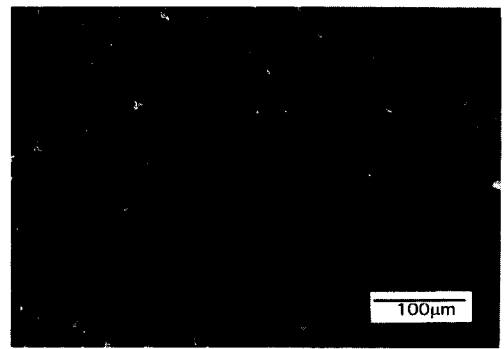
(b)

Figure 6. Polarized micrographs of the PC-PP blends: (a) 0/10 and (b) 3/7.

수 있다. Fig. 7의 (a)에서 구정의 크기가 $25.0 \sim 40.0 \mu\text{m}$ 의 PP 결정은 hot stage상에서 냉각 중 100°C 부근에서 관찰된 것이며 $10 \mu\text{m}$ 이하의 구정은 80°C 부근에서 관찰된 것이다. 열분석 결과로부터 높은 결정화 온도가 불균일 핵 생성에 해당하므로 편광 현미경을 통해 관찰된 100°C 부근의 큰 구정은 불균일 핵 생성에 의해 형성된 구정이고, 80°C 부근에서 형성된 작은 크기의 구정은 균일 핵 생성에 의해 형성된 구정임을 알 수 있다. Burns와 Turnbull은 PP droplet의 결정화 거동에 대해 연구하였는데 그들은 크기가 작은 PP droplet은 82.5°C 에서 76.5°C 사이에서 결정화를 하며 큰 droplet으로 형성된 PP는 105°C 에서 결정화를 한다고 보고하였다.²⁸ 이는 본 연구 결과와 유사하며, 이로부터 PC-PP 블렌드에서 PP가 다결정화 거동을 보이는 중요한 인자는 분산상을 이루는 PP의 분산 형태 및 분산상의 크기라고 볼 수 있다.



(a)



(b)

Figure 7. Effect of SEBS on the PC-PP 7/3 blends, as seen in the polarizing microscope: (a) 0 phr and (b) 15 phr.

Gupta와 Srinivasan은 PP/PC/SEBS 블렌드에서 SEBS가 PP와 PC의 계면에 존재하며 PP와 SEBS간의 계면 작용력이 PP와 PC간의 계면 작용력보다 크다고 보고하였다.³¹ Fig. 7에서 SEBS를 15 phr 첨가한 블렌드의 편광 현미경 사진을 살펴보면, Fig. 7의 (a)에서 보여 주었던 작은 구정들이 더 이상 발견되지 않으며 넓은 띠의 형태로 PP의 결정이 존재함을 볼 수 있다. 이는 PC보다 PP와의 계면 작용력이 큰 SEBS가 PP 분산상 사이의 연속성을 증가시킴을 의미한다. 열분석과 모폴로지 연구로부터 SEBS는 분산상인 PP의 모폴로지를 변화시키며, PP에 불균일 기핵을 제공하여 PP의 균일 핵 생성을 억제하는 역할을 한다고 볼 수 있다.

PC-PP 블렌드의 계면 에너지. Koutsky와 그의 연구자들은 결정성 고분자의 droplet이 결정화하는 과정 중 고분자와 기핵간 작용하는 계면 에너지를 등

온 결정 과정과 느린 냉각 과정의 방법으로 구할 수 있다고 보고하였다.²⁶ 핵 생성 속도를 핵 생성에 필요한 에너지의 함수로 표시하면 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$I = I_0 \exp(-\Delta G^*/kT) \quad (1)$$

여기서 I 는 핵 생성 속도, I_0 는 온도에 의존하지 않는 상수, k 는 Boltzmann 상수, T 는 결정화 온도이며, ΔG^* 는 용융 상태에서부터 핵을 형성하기 위해 필요한 에너지이다. 일반적으로 결정성 고분자는 용융 온도보다 높은 온도에서 냉각하면 불균일 핵 생성에 의해 결정화한다고 알려져 있으며 과냉각도가 ΔT 일 때 임계 크기를 가지는 핵의 생성 에너지, ΔG^* 는 다음과 같이 주어진다.^{29,32}

$$\Delta G^*/kT = (16\Delta\gamma_{ps}\gamma_p\gamma_e T_m^{02}/Y^2 k \Delta h_f^2 T \Delta T^2) \quad (2)$$

여기서 γ_p 와 γ_e 는 결정과 용융 상태에서 고분자의 수평, 수직 방향 표면 장력을 나타내고, T_m^0 는 평형 용융 온도, ΔT 는 $T_m^0 - T$ 로 과냉각도, Y 는 $2T/(T_m^0 + T)$, 그리고 Δh_f 는 단위 부피의 용융열을 나타낸다. $\Delta\gamma_{ps}$ 는 계면 에너지 차를 나타내며 다음과 같이 주어진다.²⁹

$$\Delta\gamma_{ps} = \gamma_p(m,c) - \gamma_{ps}(m) + \gamma_{ps}(c) \quad (3)$$

식 (3)에서 보듯이 $\Delta\gamma_{ps}$ 는 용융 상태와 결정 상태에서 고분자의 표면 에너지와 결정 상태와 용융 상태에서 고분자와 불균일 기핵간의 계면 에너지 차의 합으로 주어지는 값이다.

느린 냉각시 DSC상에서 측정된 결정화 온도를 임계 크기의 모든 droplet이 결정화하는 온도로 파악하여 결정화 온도와 평형 용융 온도로부터 과냉각도를 계산하면 계면 에너지에 해당하는 $\Delta\gamma_{ps}\gamma_p\gamma_e$ 를 구할 수 있다. I_0 는 segmental jump rate theory로부터 다음과 같이 유도되었다.^{33,34}

$$I_0 = [kT/h][N^*/V_m] \exp(-\Delta F^*/RT) \quad (4)$$

여기서 N^* 는 Avogadro 수이고, V_m 은 용융 상태에

서의 몰부피, h 는 Planck 상수, R 은 기체 상수, 그리고 ΔF^* 는 segmental jump에 필요한 활성화 에너지를 나타낸다. ΔF^* 를 구하기 위하여 점성 흐름에서 활성화 에너지를 구하는 실험식인 WLF (Williams, Landel, Ferry) 식을 이용하면 $\Delta\gamma_{ps}\gamma_p\gamma_e$ 를 아래의 식 (5)로부터 구할 수 있다.

$$\Delta\gamma_{ps}\gamma_p\gamma_e = \frac{[\ln I_0 - \ln I] Y^2 k \Delta h_f^2 T \Delta T^2}{16 T_m^{02}} \quad (5)$$

여기서 I 는 $1.5 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}/\text{sec}$,²⁸ PP의 T_m^0 는 186°C ,³⁵ 그리고 용융열은 $2.13 \times 10^8 \text{ (J/m}^3\text{)}$ 의 값을³⁶ 이용하였다.

식 (5)를 이용하여 PC-PP 블렌드에서 결정화가 일어나는 온도인 100°C 와 80°C 에서 계면 에너지에 해당하는 $\Delta\gamma_{ps}\gamma_p\gamma_e$ 를 계산하였다. 각각의 온도에 대하여 계산된 값은 1680 (mN/m)^3 과 2320 (mN/m)^3 였다. 두 값을 비교하면 불균일 핵 생성에 의하여 구정이 형성되는 100°C 일 때의 계면 에너지가 균일 핵 생성에 의해 구정이 생성되는 80°C 일 때보다 더 작은 값을 가짐을 알 수 있다. 계면 에너지가 작게 되면 식 (2)에서 ΔG^* , 즉 용융 상태에서부터 핵을 형성하기 위해 필요한 에너지가 작게 되고 결국 핵 생성이 쉽게 이루어질 수 있다. 따라서 PC-PP 블렌드 100°C 에서 나타나는 불균일 핵 생성이 PP의 결정화에 보다 자발적인 현상으로 볼 수 있다.

본 연구에서는 PP와 불균일 기핵간의 계면 에너지를 계산하였는데, 열분석과 모폴로지 결과로부터 불균일 기핵과 블렌드 각 성분과의 계면 에너지를 예측할 수 있다. PC-PP 블렌드의 열분석 결과에서 PC는 PP의 불균일 핵 생성에 영향을 미치지 않은 반면, SEBS를 첨가한 블렌드에서는 불균일 기핵이 SEBS에서 PP쪽으로 이동해 PP의 균일 핵 생성을 억제하였다. 만약 기핵과 성분 1과의 계면 에너지가 기핵과 성분 2와의 에너지보다 낮을 때 성분 2의 기핵은 계면을 통해 성분 1로 이동하게 된다. 즉, 기핵은 계면 에너지가 작은 방향으로 이동한다. 따라서 PC-PP-SEBS 블렌드에서 각 성분과 불균일 기핵간의 계면 에너지를 비교하면, PP와 기핵간의 계면 에너지는 PC와 기핵간보다 큰 값을, 그리고 SEBS와

기핵간의 에너지보다 작은 값을 가짐을 예측할 수 있다.

결 론

DSC를 이용하여 측정된 블렌드에서 PP의 T_m 은 순수한 PP의 T_m 과 비교해 큰 차이가 없는 반면, PC의 무게 분율이 0.5 이상에서 두 개의 결정화 피이크가 100 °C와 80 °C에서 나타났다. 이는 블렌드에서 PP의 결정화가 불균일 핵 생성과 균일 핵 생성으로 분리되어 일어남을 의미하며, 상용화제로 SEBS를 15 phr 이상 첨가한 블렌드에 대해서는 SEBS가 불균일 기핵으로 작용하여 100 °C에서 단일한 결정 피이크가 관찰되었다.

편광 현미경을 이용하여 PC-PP 블렌드의 모폴로지를 연구한 결과 PC의 무게 분율이 0.5 이상인 블렌드에서 80 °C에서 생성된 구정의 크기가 100 °C에서 형성된 구정의 크기보다 작음이 관찰되었다. 이는 PP가 분산상을 이룰 때 80 °C와 100 °C에서 두 개의 결정화 피이크가 나타나는 것과 일치하는 결과로, 블렌드에서 PP의 핵 생성이 분산상의 형태 및 크기에 따라 불균일 핵 생성과 균일 핵 생성으로 분리됨을 의미한다. PC-PP 블렌드에 SEBS를 첨가했을 때 PP 구정은 작은 구정 형태에서 넓은 띠 형태로 변화하였다.

DSC상에서 느린 냉각으로 측정된 결정화 온도로 부터 PP와 불균일 기핵간의 계면 에너지가 1680 (mN/m)³ 값으로 계산되었고, PC-PP와 PC-PP-SEBS 블렌드의 결정화 거동으로부터 불균일 기핵과 각 성분의 계면 에너지 값은 PC와 기핵간, PP와 기핵간, 그리고 SEBS와 기핵간의 순서로 증가함을 예측할 수 있었다.

감사의 글: 본 연구는 1995년도 교육부 신소재 분야 연구지원에 의해 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. D. R. Paul and S. Newman, Eds., "Polymer Blends", vol. 1, p. 4, Academic Press, New York, 1978.

2. O. Olabisi, L. M. Robeson, and M. T. Shaw, "Polymer-Polymer Miscibility", p. 349-351, Academic Press, New York, 1979.
3. W. N. Kim and C. M. Burns, *Macromolecules*, **20**, 1876 (1987).
4. A. Galeski, Z. Bartczak, and M. Pracella, *Polymer*, **25**, 1323 (1984).
5. J. Karger-Kocsis, Ed., "Polypropylene", vol. 2, p. 25-37, Chapman & Hall, London, 1995.
6. W. Wenig, F. E. Karasz, and W. J. MacKnight, *J. Appl. Phys.*, **46**, 4194 (1975).
7. S. R. Hu, T. Kyu, and R. S. Stein, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **25**, 71 (1987).
8. R. S. Stein, F. B. Khambatta, and F. P. Warren, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, **63**, 313 (1978).
9. F. B. Khambatta, F. Warner, T. Russel, and R. S. Stein, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **14**, 1391 (1976).
10. E. Martuscelli, *Polym. Eng. Sci.*, **24**, 563 (1984).
11. G. C. Alfonso and T. P. Russell, *Macromolecules*, **19**, 1143 (1986).
12. E. Calahorra, M. Cortazar, and G. M. Guzman, *Polymer*, **23**, 1322 (1982).
13. D. R. Paul, J. W. Barlow, R. E. Bernstein, and D. C. Wahrmund, *Polym. Eng. Sci.*, **18**, 1225 (1978).
14. Z. Bartczak, A. Galeski, E. Martuscelli, and H. Janik, *Polymer*, **26**, 1843 (1985).
15. J. Karger-Kocsis, A. Kallo, A. Szafner, G. Bordor, and Z. Senyei, *Polymer*, **20**, 37 (1979).
16. E. Martuscelli, C. Silvestre, and L. Bianchi, *Polymer*, **24**, 1458 (1983).
17. B. Z. Jang, D. R. Uhlmann, and J. B. Van der Sande, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 4377 (1984).
18. Z. Bartczak, A. Galeski, and N. P. Krasnikiva, *Polymer*, **28**, 1627 (1987).
19. Z. Bartczak, A. Galeski, and M. Pacella, *Polymer*, **27**, 537 (1986).
20. A. Ghijsels, N. Groesbeek, and C. W. Yip, *Polymer*, **23**, 1913 (1982).
21. C. Robitaille and J. Prud'homme, *Macromolecules*, **16**, 665 (1983).
22. A. Aref-Azar, J. N. Hay, B. J. Marsden, and N. Walker, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **18**, 637 (1980).
23. N. Klemmer and B.-J. Jungnickel, *Colloid. Polym. Sci.*, **262**, 381 (1984).
24. H. Frensch and B.-J. Jungnickel, *Colloid. Polym. Sci.*,

- 267, 16 (1989).
25. J. J. O'Malley, R. G. Crystal, and P. F. Erhardt, "Block Copolymers", Plenum Press, New York, 1970.
26. J. A. Koutsky, A. G. Walton, and E. Baer, *J. Appl. Phys.*, **38**, 1832 (1967).
27. P. L. Cormia and F. P. Price, *J. Chem. Phys.*, **37**, 1333 (1962).
28. J. R. Burns and D. Turnbull, *J. Appl. Phys.*, **37**, 4021 (1966).
29. B. Wunderlich, "Macromolecular Physics", vol. 2, p. 36-39, Academic Press, New York, 1976.
30. P. J. Barham, D. A. Jarvis, and A. Keller, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **20**, 1733 (1982).
31. A. K. Gupta and K. R. Srinivasan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **47**, 167 (1993).
32. A. J. Lovinger, D. D. Davis, and F. J. Padder Jr, *Polymer*, **26**, 1595 (1985).
33. J. D. Hoffman, *SPE Trans.*, **4**, 315 (1964).
34. F. Gornick and J. D. Hoffman, *Ind. Eng. Chem.*, **58**, 41 (1966).
35. W. R. Krigbaum and I. Uematsu, *J. Polym. Sci.*, **A3**, 767 (1965).
36. J. Kirshenbaum, *J. Polym. Sci.*, **A3**, 1869 (1965).