

폴리카보네이트와 폴리프로필렌 고분자 블렌드의 물성 II. 모폴로지 및 유변학

전 용 성 · 이 현 상 · 정 현 철 · 김 우 년[†] · 현 재 천

고려대학교 공과대학 화학공학과

(1996년 8월 13일 접수)

Properties of Blends of Polycarbonate and Polypropylene II. Morphology and Rheology

Y. S. Chun, H. S. Lee, H. C. Jung, W. N. Kim[†], and J. C. Hyun

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

(Received August 13, 1996)

요약: 이축 압출기를 이용하여 폴리프로필렌 (PP) 및 여러 종류의 PP 공중합체와 폴리카보네이트 (PC) 블렌드를 제조하였으며, lab-stretcher를 이용하여 PC-PP 블렌드의 이축 연신 필름을 제조하였다. 주사 전자 현미경을 이용하여 블렌드 필름 및 시편의 모폴로지를 관찰하였고, rheometrics mechanical spectrometer (RMS)를 이용하여 블렌드 시편의 유변학적인 성질을 관찰하였다. 사용된 PP 공중합체는 에틸렌-프로필렌 랜덤 공중합체와 에틸렌-프로필렌-부틸렌 공중합체였다. PC-PP 블렌드 이축 연신 필름의 흐림도는 PC의 무게 분율이 증가할수록 증가하였다. PC-PP 블렌드의 모폴로지 연구에서 두 상간의 상분리가 전 블렌드 조성에서 관찰되었으며, 두 상간의 상분리는 PP가 많이 포함된 조성보다 PC가 많이 포함된 조성에서 두드러졌다. RMS를 이용하여 PC-PP 블렌드의 유변학적 물성을 측정한 결과, 블렌드의 저장 탄성율은 낮은 진동수 영역에서 단순 혼합 법칙보다 큰 값이 관찰되었다. 이는 비상용성 고분자 블렌드에서 볼 수 있는 결과로 PP가 많이 포함된 조성과 PC가 많이 포함된 조성에서 emulsion model을 통해 계산한 값과 잘 일치하였다.

ABSTRACT: Morphology and rheological properties of biaxially oriented films and extrudates of the blends of polycarbonate (PC) with polypropylene (PP) homopolymer and PP copolymers prepared by twin screw extrusion and lab-stretcher have been investigated by scanning electron microscopy and rheometrics mechanical spectrometer (RMS), respectively. Two different kinds of PP copolymers were used: (i) ethylene-propylene (EP) random copolymer; (ii) ethylene-propylene-butylene (EPB) terpolymer. The haze of biaxially oriented films of various PC-PP blends increases with increasing PC concentration. In the study of morphology of the blends of PC with PP or PP copolymers, phase separation between the PC-rich phase and the PP-rich phase is observed for all the blend systems. Also, it appears that the phase separation between the PC-rich phase and the PP-rich phase is more pronounced in the PC-rich compositions than in the PP-rich compositions of the PC-PP blends. In the RMS study of the PC-PP blends, the storage moduli of the PC-PP blends at low frequencies have larger value than those of the simple mixing rules. This result can be seen in the immiscible blend systems, and the increase of storage moduli in the PP-rich compositions and PC-rich compositions is consistent with the calculated result by using an emulsion model of dispersed blends.

Keywords: polycarbonate, polypropylene, blend, morphology, emulsion model.

서 론

고분자 블렌드는 여러 가지 다른 고분자를 물리적으로 혼합한 것으로, 새로운 고분자를 합성하지 않고도 적은 비용으로 손쉬운 조작을 통해 우수한 물성이나 가공성을 가지는 새로운 물질을 만들어 낼 수 있다는 측면에서 현재 그 연구가 더욱 중요시되고 있다.¹

폴리카보네이트(PC)는 열안정성, 치수 안정성, 자체 소화성 및 광학적 성질이 우수하여 광범위하게 이용되고 있는 엔지니어링 고분자로, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체 (ABS), 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 (SAN), 폴리메틸메타아크릴레이트 (PMMA), 폴리에틸렌테레프탈레이트 (PET) 등 다른 엔지니어링 고분자와의 블렌드가 활발히 연구되어 왔다.²⁻⁸ 폴리프로필렌 (PP)은 현재 일상생활에서 널리 사용되고 있는 범용 고분자로 폴리올레핀 중 엔지니어링 고분자의 대체 소재로 각광을 받고 있으나 낮은 온도에서 충격 강도가 좋지 못하며 대부분의 엔지니어링 고분자보다 열변형 온도가 낮다는 단점이 있다.⁹ 이와 같은 단점을 보완하기 위하여 PP와 폴리스티렌,¹⁰ 폴리우레탄,¹¹ 폴리아마이드 (PA),¹²⁻¹⁵ 폴리에틸렌 (PE),^{16,17} SAN,¹⁸ 폴리부타디엔,¹⁹ ABS^{20,21} 등 여러 엔지니어링 고분자 및 고무 등과의 블렌드가 현재까지 연구되고 있다. 그러나 대부분의 엔지니어링 고분자와 PP 블렌드는 기계적 성질이 나빠며, 층간 박리 (delamination) 현상이 발생하고 압출과 사출성형시 접합 부분 강도가 낮다는 문제점이 보고되었다.²²⁻²⁴

Kim과 그의 연구자들은¹⁶ 고밀도 폴리에틸렌 (HDPE)과 PP, 에틸렌-프로필렌 랜덤 공중합체 (EP random copolymer), 에틸렌-프로필렌 공중합체 (EP copolymer), 그리고 에틸렌-프로필렌-부타디엔 공중합체 (EPB terpolymer)의 블렌드에 대해 열분석 및 기계적 성질 그리고 모폴로지를 연구하였다. 그들은 SEM을 통하여 PP 상과 HDPE 상간의 상분리를 관찰하였으며, HDPE가 PP의 결정화 과정에 기핵제로 작용하여 구정의 크기를 감소시키며 이로 인해 인장 강도가 증가한다고 보고하였다. Favis와 그의 연구자들은²⁵⁻²⁷ PP/PC 블렌드와 PP/PA 블렌드의 모폴로지에 대한 연구에서 블렌드의 연속상과 분산상간의 상거동이 조성, 점도비, 공정 변수 등

에 의해 영향을 받는다고 보고하였다. Gupta와 Srinivasan은^{28,29} PP/PC 블렌드의 유변학적 성질과 모폴로지에서부터 탄성과 분산상 크기와의 관계를 연구하였다. Liang과 Williams는³⁰ PP/PC 블렌드 및 PP 공중합체/PC 블렌드의 열적 성질 및 기계적 물성에 대하여 연구하였는데 공중합체의 첨가로 열적 성질 및 기계적 성질에 변화가 있다고 보고하였다.

본 연구의 목적은 세 가지 다른 PC-PP 블렌드의 모폴로지와 PC-PP 블렌드의 유변학적 물성 변화를 관찰하고, PC의 소량 첨가가 PP 이축 연신 필름에 미치는 영향을 조사하는 것이다. 제조된 블렌드의 단면 및 이축 연신 필름 표면의 모폴로지를 주사 전자 현미경을 이용하여 관찰하였으며, rheometrics mechanical spectrometer를 이용하여 PC-PP 블렌드의 유변학적 물성을 측정된 후 emulsion model로 예측한 값과 비교하였다.

실 험

고분자. 본 연구에서 사용된 고분자인 PC와 PP는 상업용 제품으로 그 물성을 Table 1과 Table 2에 각각 나타내었다. 사용한 PP는 현재 필름의 재료로 이용되고 있는 것으로, 프로필렌의 함량에 따른 물성 변화를 조사하기 위하여 세 종류의 다른 고분자를 이용하였다. PP는 호남정유에서 생산된 H320S를 사용하였으며, 프로필렌이 96.5 wt% 그리고 에틸렌이 3.5 wt%로 구성되어 있는 EP random copolymer와 프로필렌이 92 wt%, 에틸렌이 3 wt%, 그리고 부틸렌이 5 wt%로 구성되어 있는 EPB terpolymer는 호남석유화학의 제품을 사용하였다. PC는 삼양사에서 제조된 TRIREX 3022A였다.

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

sample	$\overline{M}_w$	$\overline{M}_n$	$T_g (^{\circ}\text{C})^a$	ΔC_p ($\text{Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$) ^a	ρ (g/cm^3) ^b
PC ^c	22800 ^d	9760 ^d	151.2	0.231	1.20

^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 Data from supplier.

Table 2. Characteristics of Various PPs Used in PC-PP Blends

sample	MI (melt index) ^a	ρ (g/cm ³)	T_c (°C) ^b	T_m (°C) ^b
PP ^c	1.68	0.903	101.0	164.0
EP random copolymer ^d	6.82	0.890	92.3	145.1
EPB terpolymer ^e	4.87	0.889	72.4	125.6

^a Measured in our laboratory at 230 °C

^b Measured in our laboratory by DSC.

^c Supplied by Honam Oil Refinery Co.

^d 3.5% ethylene, 96.5% propylene, supplied by Honam Petrochemical Co.

^e 3% ethylene, 92% propylene, 5% butylene, supplied by Honam Petrochemical Co.

PC-PP 블렌드 및 이축 연신 필름의 제조. PC-PP 블렌드 및 블렌드 이축 연신 필름을 제조하기 위하여 이축 압출기를 이용하였다. 블렌드는 PC의 무게 분율을 0.1에서 0.9까지 0.1씩 증가시키며 제조하였고, 블렌드 필름은 PC의 무게 분율을 0.05, 0.10, 그리고 0.20으로 소량의 PC만을 사용하였는데 그 이유는 범용으로 널리 사용되고 있는 PP 필름의 약한 기계적 성질을 소량의 PC로 향상시키며, 제조된 필름이 서로 붙어 사용이 어려운 단점을 보완하여 PP 필름간의 미끄러짐을 좋게 하기 위해서이다. 압출기는 실험실용으로서 Leistritz 회사의 co-rotating twin-screw extruder, 모델 LSM 30.34/G1.34-D를 이용하였으며, 스크류의 지름이 34 mm이며 길이 대 지름비 (L/D)가 34.0이고 블렌드 시편을 뽑은 다이는 지름이 2 mm로 길이 대 지름비가 20.0이었다. 블렌드 제조 시 압출기의 온도는 배럴 부분에서 220~250 °C였고, 다이 부분에서는 240 °C였으며 스크류의 회전 속도는 80 rpm으로 하여 블렌드 제조 시 스크류 압출기 내에서의 체류 시간을 짧게 하였다. 블렌드 이축 연신 필름을 제조하기 위하여 200 °C에서 hot press를 이용하여 100 mm (가로) × 100 mm (세로) × 1 mm (두께)의 시편을 제조하였으며, 제조된 시편을 Toyoseki 회사의 lab-stretcher, model B-10 heavy-duty type을 이용하여 가로 4배, 세로 6배로 연신시켜 이축 연신 필름을 제조하였다. 제조된 필름의 두께는 $30 \pm 3 \mu\text{m}$ 였다.

주사 전자 현미경(SEM). 블렌드 조성에 따른 블렌드 이축 연신 필름의 표면 및 블렌드 시료의 미세

단면 구조를 관찰하기 위해 SEM을 이용하였다. 사용된 시료는 액체 질소로 냉각하여 절단한 후 그 단면을 500 Å 두께로 gold coating하여 20 kV의 가속 전압으로 조사하였으며, 사용된 SEM의 모델은 Cambridge 250-MK3였다. 또한 필름 표면 투명도의 척도로서 입사광에 대해 빛이 산란되는 정도를 측정하기 위하여 haze meter가 사용되었으며 ASTM D1003 방법을 이용하였다.

Rheometrics Mechanical Spectrometer (RMS). 블렌드의 유변학적 성질을 rheometrics mechanical spectrometer (RMS-800)를 이용하여 250 °C의 측정 온도에서 조사하였다. 지름 25 mm의 블렌드 시료를 cone and plate fixture (cone angle=0.1 rad)를 사용하여 10%의 변형율로 진동 전단 (oscillatory shear) 하에서 실험하여 저장 탄성율 (storage modulus, G'), 손실 탄성율 (loss modulus, G''), 그리고 복합 점도 (complex viscosity, η^*)를 측정하였다. 모든 시료는 주어진 변형율에서 linear viscoelastic 거동을 보임을 확인하였다.

결과 및 고찰

PC-PP 블렌드 이축 연신 필름의 모폴로지. PC의 무게 분율을 0.05, 0.1, 그리고 0.2로 변화시키며 lab-stretcher를 이용하여 PP, EP random copolymer, 그리고 EPB terpolymer와 PC 블렌드 이축 연신 필름을 제조하였다. 필름 특성 중 표면의 입사광에 대해 빛이 산란되는 정도를 측정한 흐림도 (haze)를 PC의 무게 분율에 따라 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에서 PC의 함량이 증가할수록 흐림도가 증가하는 것을 볼 수 있으며, 이는 PC와 PP 사이에 상용성이 없어 두 상간의 상분리가 일어나 결국 PC의 함량이 증가할수록 분산상인 PC의 입자가 많아지고 커지게 되어 빛의 산란이 많아지기 때문으로 해석할 수 있다.

PP, EP random copolymer, 그리고 EPB terpolymer와 PC 블렌드 이축 연신 필름의 모폴로지를 SEM으로 연구하였다. 블렌드 필름에서 PC의 무게 분율이 0.1일 때 SEM으로 관찰한 필름의 외부 표면을 Fig. 2의 (a)-(c)에 각각 나타내었다. Fig. 2에서 보면 세 가지 PC-PP 블렌드 이축 연신 필름에서

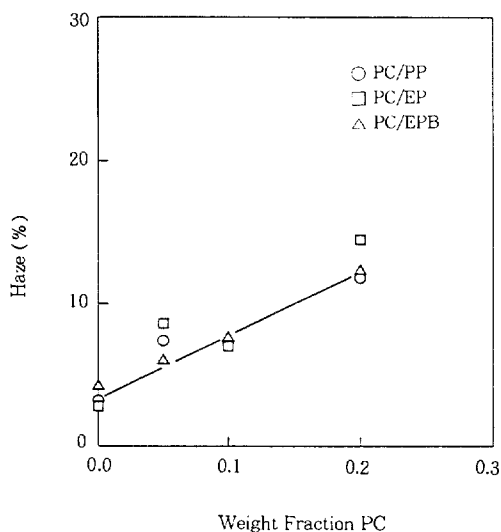
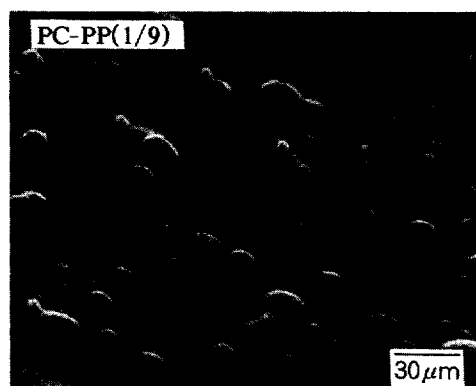


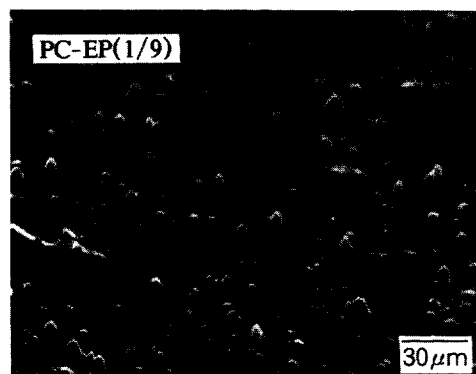
Figure 1. Effect of blend composition on the haze of biaxially oriented films of various blends: (○) PC-PP blends; (□) PC-EP random copolymer blends; (△) PC-EPB terpolymer blends.

PC의 소량 첨가로 2.0~10.0 μm 의 고른 PC 분산상이 필름 표면에 용기된 돌기로 존재함을 관찰할 수 있다. 또한 세 블렌드 이축 연신 필름의 미끄러짐성을 측정하기 위하여 필름의 마찰 계수가 측정되었는데, PC의 무게 분율이 0.05와 0.1인 블렌드의 마찰 계수는 블렌드를 하지 않은 순수한 PP 필름의 마찰 계수와 비교하여 10~20% 감소한 결과를 보여주었다. 이와 같은 모폴로지와 마찰 계수의 결과는 PC 분산상이 필름 표면에 용기된 돌기로 존재해 필름간 마찰을 줄여 주는 역할을 하고, 결국 PP 필름간의 미끄러짐이 PC와의 블렌드를 통하여 향상되었음을 의미한다.

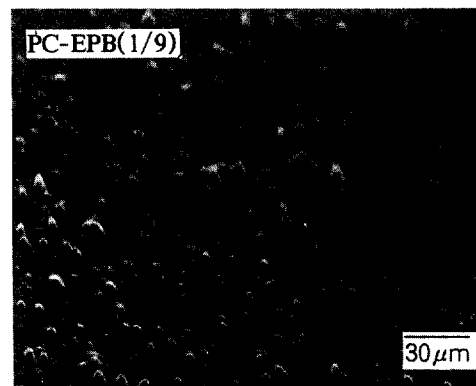
PC-PP 블렌드의 모폴로지. 압출기를 이용하여 제조된 PP, EP random copolymer, 그리고 EPB terpolymer와 PC 블렌드의 미세 단면 구조를 SEM으로 관찰하였다. Fig. 3에는 PC-PP 블렌드에서 PC의 무게 분율이 0.1, 0.5 그리고 0.9인 블렌드 단면의 미세구조를 각각 나타내었다. Fig. 3에서 모든 PC-PP 블렌드에서 연속상과 분산상간의 상분리가 관찰되었으며 이로부터 PC-PP 블렌드는 상용성이 없음을 알 수 있다. PC의 무게 분율이 0.1인 블렌드의 모폴로지를 살펴보면, 연속상인 PP에 분산상인



(a)



(b)



(c)

Figure 2. Scanning electron micrographs of biaxially oriented film surfaces of various blends: (a) PC-PP (1/9); (b) PC-EP random copolymer (1/9); (c) PC-EPB terpolymer (1/9).

PC가 1.0~3.5 μm 의 구형으로 고르게 분산되어 있으며 연속상과 분산상간의 상분리 정도가 크지 않음

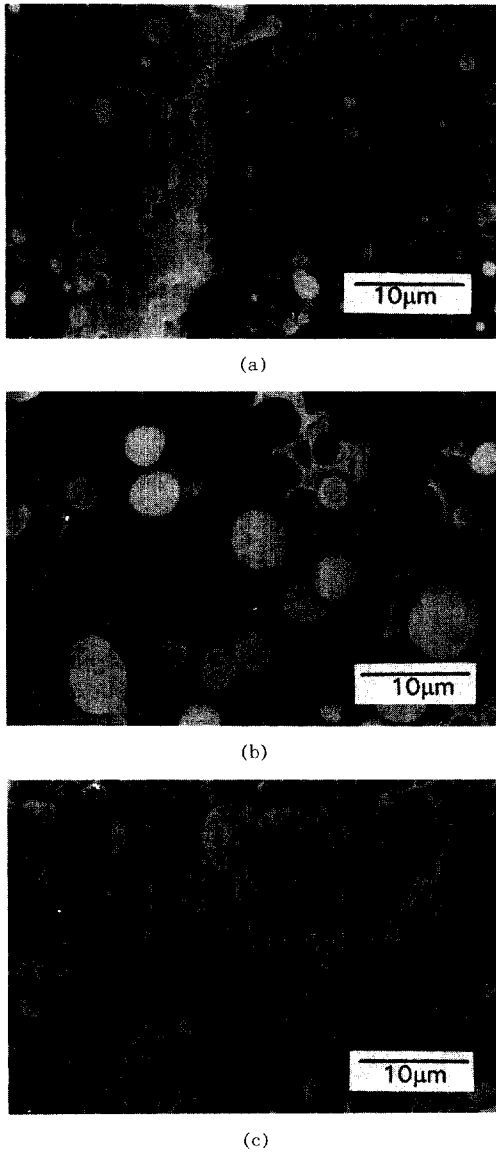


Figure 3. Scanning electron micrographs of cryogenically fractured cross-sectional surfaces of PC-PP blends: PC/PP (a) 1/9; (b) 5/5; (c) 9/1.

을 볼 수 있다. 그에 비해 PC의 무게 분율이 0.9인 블렌드는 분산상이 $1.0 \sim 2.5 \mu\text{m}$ 로 고른 분산을 보인 반면, 연속상인 PC와 분산상인 PP 사이에 $0.10 \sim 0.20 \mu\text{m}$ 의 틈이 관찰되어 두 상간의 상 분리가 뚜렷함을 발견할 수 있다.

일반적으로 무정형 고분자 및 결정성 고분자에서

물부피는 온도가 증가함에 따라 분자의 운동성이 증가하므로 선형적으로 증가한다고 알려져 있다.³¹ 무정형 고분자의 경우는 유리 전이 온도 (T_g) 이상과 이하에서 분자의 운동성이 변하므로 T_g 에서 물부피의 증가율이 바뀌게 된다. 하지만 T_g 에서 물부피의 증가는 $V_1(T_g) = V_g(T_g)$ 로 연속적인 변화를 수반한다. 그에 반해 결정성 고분자의 경우는 T_g 이외에 결정의 용융 과정이 존재하며 이때 온도에 따른 물부피의 변화는 $V_1(T_m) \neq V_c(T_m)$ 으로 불연속적이며 부피의 순간 팽창이 일어난다. PP의 경우 용융시 불연속적인 부피 팽창 (melt expansion) 정도는 $0.228 \text{ cm}^3/\text{g}$ 으로 알려져 있다.³² 이와 같은 승온시 부피 팽창은 냉각 중에는 반대로 불연속적인 순간 부피 감소로 나타난다.

PC의 무게 분율이 0.9인 블렌드의 경우 분산상인 PP가 용융된 상태에서 반경 $1.0 \mu\text{m}$ 의 droplet으로 존재하고 냉각시 PP의 불연속적인 부피 감소율이 $0.228 \text{ cm}^3/\text{g}$ 이라는 사실로부터 분산상인 PP의 한 droplet이 용융 온도 이상에서 서서히 냉각하는 경우에 수반하는 부피 감소 정도를 계산할 수 있다. 반경 $1.0 \mu\text{m}$ 의 PP droplet 한 개가 250°C 에서 가지는 용융 부피와 용융 밀도,³² 그리고 결정으로 고체화하면서 수축되는 부피 감소율을 이용하여 계산된 droplet의 부피 감소는 용융시 부피의 약 18%였고, 이로부터 분산상과 연속상간의 틈은 $0.07 \mu\text{m}$ 로 계산되었다. 실험을 통해 Fig. 3의 (c)에서 관찰된 틈은 $0.10 \sim 0.20 \mu\text{m}$ 로 계산된 값과 차이를 보이는데 이는 실험에 사용된 PP의 결정화도 및 압출 공정 조건 등에서 기인한 결과로 생각된다. 이상의 결과로부터 Fig. 3의 (c)에서 관찰된 모폴로지는 분산상인 PP가 결정성 고분자이므로 냉각 중의 결정화 과정 중 부피 변화가 연속상을 형성하는 무정형 고분자인 PC보다 크기 때문에 발생한 것임을 알 수 있다. 즉 두 고분자 사이에는 어떤 작용력도 존재하지 않으며 연속상인 PC는 flow가 시작되는 온도인 250°C 와 유리 전이 온도인 150°C 사이에서 선형적인 부피 감소를 보이며 고체화 (solidification) 되는데 비해 PP는 결정화 온도인 100°C 부근에서 부피 변화가 큰 불연속적인 고체화 과정을 거치므로 이미 형성되어 있는 고체 PC 연속상 사이에 분산상인 PP가 결정화 과정 중 부피의 감소를 일으켜 두 상간의 틈이 관찰

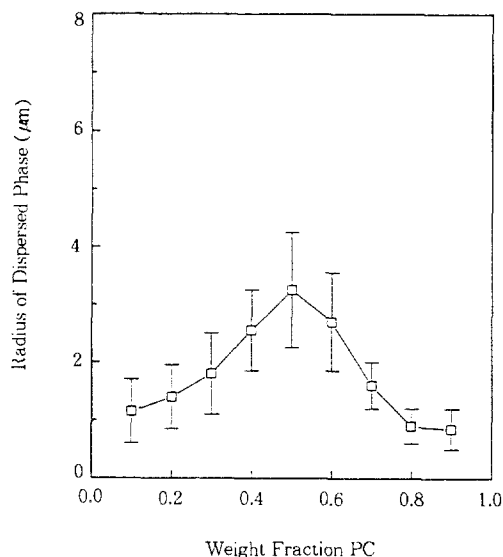
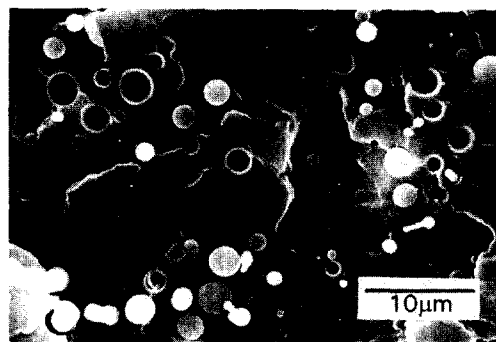


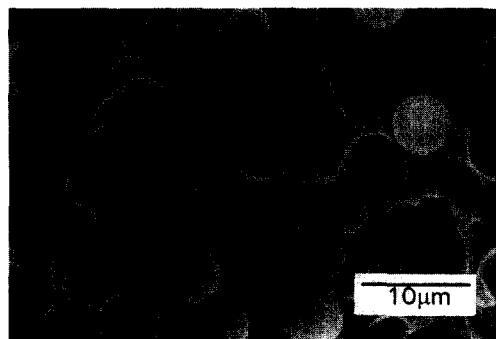
Figure 4. Effect of blend composition on the radius of dispersed phase of PC-PP blends.

되는 것으로 해석될 수 있다. 이상의 모폴로지 연구로부터 PC-PP 블렌드에서 결정성 고분자의 특성상 PC가 많이 포함되어 있는 조성에서 두 상간의 상분리가 더욱 뚜렷함을 알 수 있다.

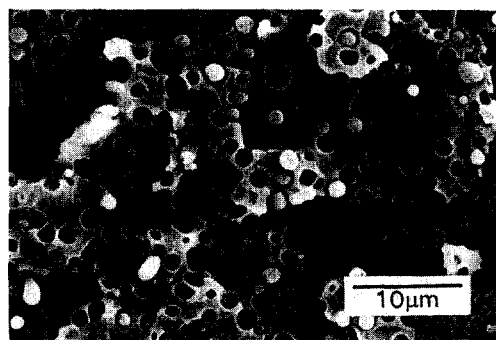
결정성 고분자를 포함한 고분자 블렌드에서 결정성 고분자가 분산상을 이룰 때 분산상의 형태는 블렌드의 결정화에 큰 영향을 미치므로 연속상과 분산상이 바뀌는 상 전이 (phase inversion) 영역을 파악하는 것이 중요하다. PC-PP 블렌드에서 PC의 무게 분율에 따른 분산상의 반경을 Fig. 4에 나타내었다. 그림에서 보면 PC의 무게 분율이 0.5인 블렌드까지 분산상의 반경이 선형적으로 증가하며, 그 이상의 블렌드에서 PC의 무게 분율에 따라 감소함을 알 수 있다. 따라서 PC-PP 블렌드에서 상 전이는 PC의 무게 분율이 0.5인 영역에서 일어남을 알 수 있다. Fig. 5에는 PC-EP random copolymer 블렌드에서 PC의 무게 분율이 0.1, 0.5, 그리고 0.9인 블렌드 단면의 모폴로지를 나타내었다. Fig. 5에서 보듯이 모든 블렌드에 대해 연속상과 분산상간의 상분리가 관찰되었으며, PC의 무게 분율이 0.1과 0.9인 블렌드는 Fig. 3과 유사한 모폴로지 결과를 보여주었다. PC의 무게 분율이 0.9인 블렌드의 경우 Fig. 3의 (c)와 같이 연속상인 PC와 PP사이에 틈이 관찰되었으며, 이는



(a)



(b)



(c)

Figure 5. Scanning electron micrographs of cryogenically fractured cross-sectional surfaces of PC-EP random copolymer blends: PC/EP random copolymer (a) 1/9; (b) 5/5; (c) 9/1.

PP와 마찬가지로 결정성인 EP random copolymer가 이미 고체로 존재하는 PC 연속상에 분산상으로 존재해 냉각 중에 불연속적인 부피 변화를 일으키기 때문이다. PC-EPB terpolymer 블렌드에서도 Fig. 3과 5의 결과와 유사한 모폴로지를 보여주었다. Fig. 3과

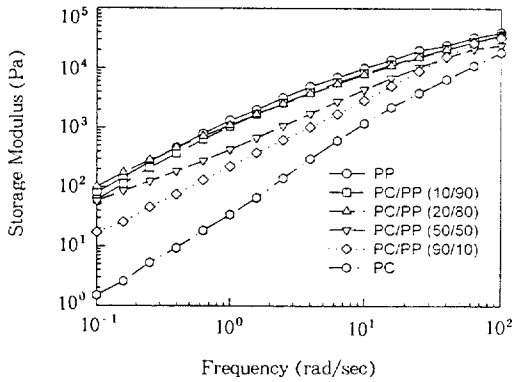


Figure 6. Storage modulus (G') vs. frequency for PC-PP blends at 250 °C: PC/PP (○) 0/10; (□) 1/9; (△) 2/8; (▽) 5/5; (◇) 9/1; (○) 10/0.

5의 모폴로지 결과로부터, PC-PP 블렌드와 PC-PP 공중합체 간의 단면 미세구조는 서로 큰 차이를 보이지 않으며, 결정성 고분자가 분산상으로 존재시 수반하는 불연속적인 부피 변화로 인하여 PP가 많이 포함된 조성보다 PC가 많이 포함된 조성에서 두 상간의 상분리가 두드러짐을 알 수 있다.

PC-PP 블렌드의 유변학적 성질. PC-PP 블렌드의 유변학적 성질을 RMS로 관찰하였다. Fig. 6은 PC-PP 블렌드에서 PC의 무게 분율이 0.0, 0.1, 0.2, 0.5, 0.9, 그리고 1.0인 블렌드의 G' 을 진동수에 따라 나타낸 것이다. Fig. 6에서 보면 측정 온도인 250 °C에서 순수한 PP의 저장 탄성율(storage modulus, G')은 PC의 G' 보다 큰 값을 가짐을 알 수 있으며, 모든 블렌드에 대하여 G' 은 낮은 진동수 영역에서 순수한 PP와 PC의 무게 분율에 따른 단순 혼합 법칙보다 큰 값이 관찰되었다. Fig. 7은 PC-PP 블렌드에서 PC의 무게 분율이 0.0, 0.1, 0.2, 0.5, 0.9, 그리고 1.0인 블렌드의 손실 탄성율(loss modulus, G'')을 진동수에 따라 나타낸 것이다. Fig. 7에서 보면 낮은 진동수 영역에서 순수한 PP의 G'' 은 PC의 G'' 보다 큰 값을 가지나 그 차이가 G' 과 비교해 작음을 알 수 있으며, 그 결과 블렌드의 G'' 은 PC의 무게 분율에 따라 단순 혼합 법칙으로 계산된 값과 큰 차이를 보이지 않았다.

일반적으로 상용성이 없는 고분자 블렌드에 대하여 낮은 진동수에서 탄성의 증가가 관찰되며 이는 연속 상에 emulsion 형태의 분산상이 고른 분산을 이루고

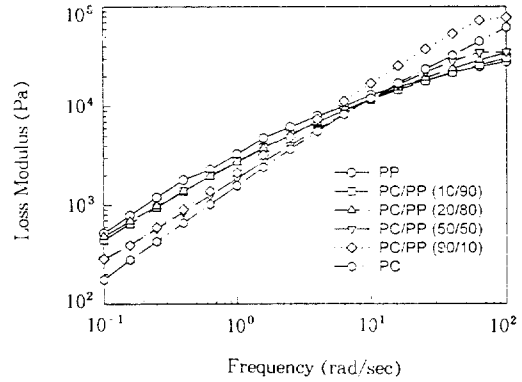


Figure 7. Loss modulus (G'') vs. frequency for PC-PP blends at 250 °C: PC/PP (○) 0/10; (□) 1/9; (△) 2/8; (▽) 5/5; (◇) 9/1; (○) 10/0.

있다는 가정 하에서 유도된 emulsion model로 예측이 가능하다고 알려져 있다.³³⁻³⁵ Emulsion model에 의하면, oscillatory 전단 흐름에서 블렌드의 복합 탄성율(complex modulus, G^*)은 다음과 같이 표현된다.

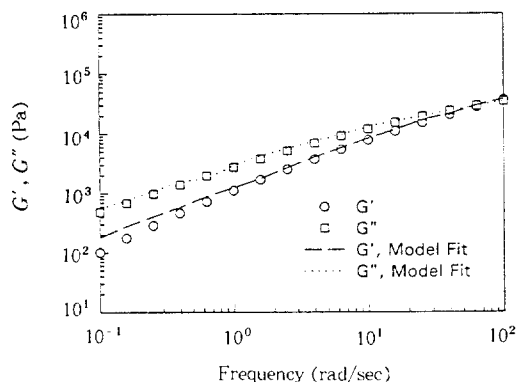
$$G^* = G_M^* \frac{1 + 3\Phi H}{1 - 2\Phi H} \quad (1)$$

여기서

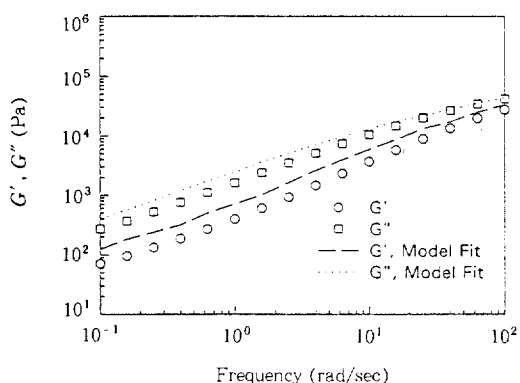
$$H = \frac{4\gamma_{12}/R(2G_M^* + 5G_I^*) + (G_I^* - G_M^*)(16G_M^* + 19G_I^*)}{40\gamma_{12}/R(G_M^* + G_I^*) + (2G_I^* + 3G_M^*)(16G_M^* + 19G_I^*)} \quad (2)$$

식 (1)과 (2)에서 G_M^* 와 G_I^* 는 연속상과 분산상의 복합 탄성율이고, Φ 는 분산상의 부피 분율, γ_{12} 는 계면 장력, 그리고 R 은 분산상의 반경을 나타낸다. PC와 PP 사이의 계면 장력은 두 고분자의 표면 장력으로부터 유도된 식으로 계산하였으며, 값은 6.63 mN/m였다.³⁶ 분산상의 반경은 SEM을 통한 모폴로지 결과로부터 얻었으며 PC의 무게 분율에 따라 1.0 ~ 4.0 μm 의 평균값을 사용하였다.

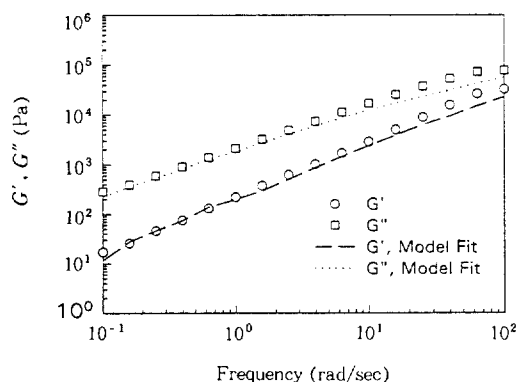
PC의 무게 분율이 0.2, 0.6, 그리고 0.9인 블렌드에 대하여 실험을 통해 얻어진 값과 emulsion model로부터 예측된 G' 과 G'' 을 Fig. 8의 (a), (b), 그리고 (c)에 각각 나타내었다. Fig. 8에서 PC의 무게



(a)



(b)



(c)

Figure 8. Comparison of experimentally obtained storage modulus (G') and loss modulus (G'') vs. frequency with model predictions for PC-PP blends: PC/PP (a) 2/8; (b) 6/4; (c) 9/1.

분율이 0.2와 0.9인 경우, model로부터 예측한 값이 실험값을 잘 나타내 주는 반면, 0.6인 경우는 model과 크게 벗어남을 볼 수 있다. 이와 같은 결과는 블렌드의 모폴로지 부분에서 살펴보았듯이 PP가 많이 포함된 조성이나 PC가 많이 포함된 조성에서는 분산상이 구형의 작은 입자로 연속상에 emulsion 형태의 고른 분산을 보인 반면, 블렌드 중간 조성에서는 model의 가정에서 크게 벗어나 연속상과 분산상을 구별할 수 없는, 즉 두 연속상이 공존하는 상거동을 보이기 때문으로 사료된다.

결론

이축 연신된 PC-PP 블렌드 필름 표면의 모폴로지 관찰로부터 $2.0 \sim 10.0 \mu\text{m}$ 의 크기를 가지는 PC 분산상이 연속상인 PP에 잘 분산되어 있어 PP 필름간의 slip성은 향상되었으나 PC의 첨가로 인해 필름의 흐름도는 증가하였다.

PC-PP 블렌드 시편의 모폴로지에서도 분산상과 연속상간의 상분리가 블렌드 전 조성에서 관찰되었으며, 결정성 고분자가 분산상으로 존재할 때 용융 상태에서 냉각되며 수반하는 불연속적인 부피 변화로 인하여 PP가 많이 포함된 조성보다 PC가 많이 포함된 조성에서 두 상간의 상분리가 두드러짐을 알 수 있었다. PP의 종류를 달리한 세 블렌드에 대하여 블렌드의 모폴로지는 PC의 무게 분율에 따라 유사한 결과가 관찰되었다.

RMS를 이용하여 PC-PP 블렌드의 유변학적 물성을 측정된 결과, 블렌드의 저장 탄성율은 낮은 진동수 영역에서 단순 혼합 법칙보다 큰 값이 관찰되었다. 이는 비상용성 고분자 블렌드에서 볼 수 있는 결과로 PP가 많이 포함된 조성과 PC가 많이 포함된 조성에서 emulsion model을 통해 계산한 값과 잘 일치하였다.

감사의 글: 본 연구는 1995년도 교육부 신소재분야 연구지원에 의해 이루어졌으며, 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. D. R. Paul and S. Newman, Eds., "Polymer Blends", vol. 1, Academic Press, New York, 1978.
2. T. W. Cheng, H. Keskkula, and D. R. Paul, *Polymer*, **33**, 1606 (1992).
3. T. A. Callaghan, K. Takakuwa, and D. R. Paul, *Polymer*, **34**, 3796 (1993).
4. H. Suarez, J. W. Barlow, and D. R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 3253 (1984).
5. M. Nishimoto, H. Keskkula, and D. R. Paul, *Polymer*, **32**, 272 (1991).
6. W. N. Kim and C. M. Burns, *J. Appl. Polym. Sci.*, **41**, 1575 (1990).
7. W. N. Kim and C. M. Burns, *Macromolecules*, **20**, 1876 (1987).
8. W. N. Kim, C.-E. Park, and C. M. Burns, *J. Appl. Polym. Sci.*, **49**, 1003 (1993).
9. J. Karger-Kocsis, Ed., "Polypropylene", vol. 1, chap. 1, Chapman & Hall, London, 1995.
10. A. Cohen and R. Schroeder, *J. Rheol.*, **34**, 685 (1990).
11. Z. S. Petrovic, J. Budinski-Simendic, and V. Divjakovic, *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 779 (1991).
12. Y. Germain, B. Ernst, O. Genelot, and L. Dhamani, *J. Rheol.*, **38**, 681 (1994).
13. R. Holsti-Miettinen, J. Seppala, and O. T. Ikkala, *Polym. Eng. Sci.*, **32**, 868 (1992).
14. Z. Liang and H. L. Williams, *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 699 (1992).
15. I. Grof, M. M. Sain, and O. Durcova, *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 1061 (1992).
16. W. N. Kim, S. Hong, J. Choi, and K. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **54**, 1741 (1994).
17. D. W. Yu, M. Xanthos, and C. G. Gogos, *J. Appl. Polym. Sci.*, **52**, 99 (1994).
18. S. N. Maiti, V. Agarwal, and A. K. Gupta, *J. Appl. Polym. Sci.*, **43**, 1891 (1991).
19. A. K. Gupta and B. K. Ratnam, *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 297 (1991).
20. A. K. Gupta, A. K. Jain, and S. N. Maiti, *J. Appl. Polym. Sci.*, **38**, 1699 (1989).
21. A. K. Gupta, A. K. Jain, B. K. Ratnam, and S. N. Maiti, *J. Appl. Polym. Sci.*, **39**, 515 (1990).
22. A. Rudin and N. E. Brathwaite, *Polym. Eng. Sci.*, **24**, 1312 (1984).
23. L. Delgiudice et al., U. S. Pat. 4, 713, 416 (1987).
24. M. Takeaki et al., Jpn. Pat. 63, 215, 714, A2 (1988).
25. B. D. Favis and J. M. Willis, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **28**, 2259 (1990).
26. B. D. Favis and J. P. Chalifoux, *Polymer*, **29**, 176 (1988).
27. B. D. Favis, *J. Appl. Polym. Sci.*, **39**, 285 (1990).
28. A. K. Gupta and K. R. Srinivasan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **47**, 167 (1993).
29. K. R. Srinivasan and A. K. Gupta, *J. Appl. Polym. Sci.*, **53**, 1 (1994).
30. Z. Liang and H. L. Williams, *J. Appl. Polym. Sci.*, **43**, 379 (1991).
31. R. Simha and R. F. Boyer, *J. Chem. Phys.*, **37**, 1003 (1962).
32. D. W. Van Krevelen, "Properties of Polymers", 3rd Ed., chap. 4, Elsevier, Amsterdam, 1990.
33. D. Graebing and R. Muller, *J. Rheol.*, **34**, 193 (1990).
34. B. A. Brahimi, A. Ait-Kadi, A. Ajji, R. Jerome, and R. Fayt, *J. Rheol.*, **35**, 1069 (1991).
35. W. N. Kim and M. M. Denn, *J. Rheol.*, **36**, 1477 (1992).
36. S. Wu, "Polymer Interface and Adhesion", p. 102, Dekker, New York, 1982.