

용융압출에 따른 Poly(ethylene 2,6-naphthalate-co-terephthalate)/ Polypropylene, PENT/PP 블렌드의 모폴로지 특성변화

구 본 기* · 김 동 국[†] · 김 영 철*

한양대학교 자연과학대학 화학과, *한양대학교 이과대학 화학과

(1997년 7월 29일 접수)

Morphological Characteristics of Poly(ethylene 2,6-naphthalate-co-terephthalate)/ Polypropylene, PENT/PP Blends by Melt Extruding

Pon Ghi Koo*, Dong Kook Kim[†], and Yong Cheul Kim*

*Department of Chemistry, Han Yang University, Seoul 133-791, Korea

Department of Chemistry, Han Yang University, Ansan 425-010, Korea

(Received July 29, 1997)

요약: PENT/PP (90/10 wt%) 블렌드 시트를 용융압출 조건변화에 따라 압출성형 하였고, 그리고 이 시트를 일축연신 및 이축연신에 의하여 블렌드 필름을 제조하였다. SEM 단면 관찰결과, 블렌드 시트내 PP 형상은 타원형으로 PENT 연속상과 계면분리 되어 있었고, 그 크기는 3~8 μm 로 용융압출 조건에 따라, 즉 스크루속도가 증가할수록 그리고 압출온도가 감소할수록 작아지는 경향을 나타내었다. 또한, 블렌드 필름내에는 PENT 연속상과 PP 분산상과의 계면에서 미세기공이 형성되었고, 일축연신과 이축연신에 의한 기공의 함량은 각각 3~13%과 9~30%로 시트내 PP 분산상의 크기가 작을수록 증가하였다. 이러한 미세기공의 형성으로 필름의 밀도는 감소하였고, 그리고 최적조건에서 PP 단독성분 필름의 밀도보다 낮은 PENT/PP 블렌드 필름을 얻을 수 있었다. 블렌드 칩으로부터 용매분리한 PP의 SEM 표면 관찰결과는 두께가 약 3 μm 의 실같은 형상을 하고 있었고, 블렌드 시트와 블렌드 필름의 경우 PP의 형상은 크기가 비슷한 타원형을 나타내었다.

ABSTRACT: PENT/PP (90/10 wt%) blend sheets were prepared at various extruding conditions and the blend films were prepared from the blend sheets by uniaxial and biaxial stretching methods. The fracture surfaces observed by SEM showed that PP phase in blend sheets was in spheroidal shape, isolated at the interface with PENT phase and its size was ranged from 3 to 8 μm depending on the extruding conditions; the size of PP phase decreased with increasing the screw speed and decreasing the extruding temperature. The microvoids were formed at the interface between PENT and PP phase in the blend films, and their content were ranged from 3 to 13% for the uniaxial films and ranged from 9 to 30% for the biaxial films depending on the the size of PP phase in the blend sheets, respectively. The density of the blend films decreased due to the formation of microvoids, and PENT/PP blend film which had lower density than that of PP film was obtained by the optimal conditions. The surfaces of extracted PP phase observed by SEM revealed that the shape of the PP phase for the blend chips was in threadlike shape with the width of about 3 μm , and the PP phase for the blend sheets and films were spheroidal shape having the same sizes.

Keywords: PENT, PP, polymer blends, melt extrusion, morphology.

서 론

최근 첨단산업으로 각광받고 있는 정보, 통신 및 전자산업의 급속적인 신장으로 이에 적합한 새로운 기능을 계속적으로 요구받고 있다. 이러한 새로운 기능성 소재를 만드는 가장 보편화 방법으로 구조나 물성이 화학적으로 서로 다른 중합체, 또는 공중합체의 블렌딩을 이용하고 있다. 이러한 새로운 기능성 가운데 각종 소재의 고급화와 경량화에 대한 요구가 급증하고 있다. 특히 예전에는 종이류가 담당하던 고유영역들이 내수성과 내구성을 앞세운 플라스틱 종이류에 점차 그 기능을 빼앗기고 있는 실정이다. 이에 발맞추어 고급 정보기록 용지, 고급 라벨 및 고급 포장용지 등의 용도로서, 가벼운 범용 플라스틱 중의 하나인 폴리프로필렌(PP)을 주성분으로 한 종이용도의 플라스틱 필름과, 비교적 안정된 구조로서 기계적 물성과 내열성이 우수한 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET)를 주성분으로 한 종이용도의 백색 불투명 필름 등이 상업적인 개발에 성공하여 점차 생활속에 급속도로 퍼져 나가고 있는 추세이다. 그러나 PP를 주성분으로 한 플라스틱 종이류는 기존의 종이와 비교하여 내수성, 내구성 등의 측면에서 상당히 우수한 물성을 갖고 있으나, 한편으로 PP의 최대 단점 중의 하나인 내열성의 한계를 뛰어 넘지 못하였으며, 특정 용도에서의 높은 인장강도를 충족시켜 주지 못하였다. 또한 PET를 주성분으로 한 백색 불투명 필름은 종이 대용품으로서의 모든 물성에 있어 PP의 물성을 월등히 능가하나, 필름 그 자체의 비중이 높아 무겁고 뻣뻣한 단점이 있다. 따라서 최근의 연구는 PP와 PET의 블렌드로부터, 종이용도로 사용되는 상업적인 플라스틱 필름류의 장단점을 통한 새로운 기능 창출을 도모하기 위하여 시작하게 되었다.

블렌드의 물성은 고분자 소재간의 상용성에 의하여 크게 좌우된다. 고분자 상호간의 상용성이 높은 블렌드의 선택과, 선택된 고분자간의 상용성을 향상시켜, 그에 따른 특성의 향상을 도모한 많은 연구가 진행되었으며,¹⁻⁷ 상용성이 극히 일부분에 국한되거나, 상용성이 거의 없는 블렌드의 경우에는 상용화제의 선택과 이에 따른 특성의 변화를 관찰한 연구도 진행되었고,⁸⁻¹⁷ 다양한 목적으로 PET/PP 블렌드의 상용성과 물성에 관련된 연구도 진행되었다.¹⁸⁻²² 또한 PET

/PP 블렌드를 연신한 필름에 관한 연구는 Russia를 중심으로 조금씩 진행되었다.²³⁻²⁶ 1968년 Russia의 E. V. Bestrukh 등은 PP가 소량 함유된 PET/PP 블렌드의 연신 필름으로부터, PET의 함량증가에 따른 기계적 강도의 감소와 연신에 의한 밀도감소를 발표하였으며,²³ 1973년 S. V. Vlasov 등은 PET/PP 블렌드의 이축연신 필름으로부터, 열처리에 의한 필름 표면의 roughness 변화와 블렌드계 내부의 기공 관찰에 관한 연구를 발표하였다.²⁴ 그리고 1973년 Russia의 S. V. Vlasov 등은 PET/PP 블렌드의 이축연신 필름으로부터, 연신에 따르는 필름표면의 roughness와 haze의 변화에 관한 연구를 발표하였으며,²⁵ 1983년 A. V. Markov 등은 PET/PP 블렌드로부터 열처리에 따르는 블렌드계 내부의 기공의 변화를 관찰한 연구를 발표하였다.²⁶

본 연구에서는 PET보다 점도가 높고, 밀도가 낮은 폴리에틸렌나프탈레이트테레프탈레이트(PENT) 공중합 수지를 주성분으로 한 PENT/PP 블렌드 시트내 PP 분산상의 모폴로지에 따른 PENT와 PP의 상용성을 고찰하기 위하여, 용융압출 조건변화에 따른 블렌드 시트의 열적특성 변화, 등은 결정화거동 그리고 이들 시트내 PP 분산상의 크기 및 형상을 조사하였고, 그리고 이에 따른 일축연신 및 이축연신 블렌드 필름의 밀도와 미세기공의 형성 거동을 체계적으로 조사하여 PENT/PP 블렌드 필름의 기능성을 검토하여 보았다. 또한 블렌딩 수지로부터 일차 용융압출 과정에 의한 블렌드 칩, 이차 용융압출 과정에 의한 블렌드 시트, 그리고 일축 및 이축연신에 의한 필름을 제조하기까지의 PP 분산상의 형성거동을 조사하기 위하여 각 블렌드형으로부터 용매분리된 PP의 표면관찰을 하였다.

실 험

시 료. 본 연구에 사용된 블렌딩 수지, PENT와 PP의 특성을 Table 1에 나타내었다. PENT 수지는 (주)SKI에서 제공받은 것으로, TFA-d/CDCl₃ (50/50) 용매를 사용하여 Jeol Lambda400 ¹H-NMR spectrometer에 의한 조성은 naphthalene unit와 phenylene unit의 몰비가 37.0/63.0 mol%의 공중합체로 확인하였고, 적정법에 의한 carboxyl 말단기는

Table 1. Characteristics of the PP and PENT Polymer Used in This Study

polymer	M_w (g/mol)	M_n (g/mol)	MFI ^a (g/10 min)	density (g/cc)	T_g (°C)	m.p. (°C)
PP ^b	2.003×10^5	2.917×10^4	4.1	0.910	-	149.0
PENT ^c	3.970×10^4	2.191×10^4	-	1.331	96.0	-

^a Melt flow index(in units of g per 10min); ASTM D1238, 230 °C, 2.16 kg.

^b Random PP copolymer incorporated 2~3 wt% ethylene unit.

^c Poly(ethylene 2,6-naphthalate-co-terephthalate) random copolyester.

14.5 eq./10⁶g 수준이었다. Polypropylene은 (주) 유공으로부터 제공받은 것으로 isotactic 입체성을 지니고, ethylene unit가 2~3 wt% random PP copolymer임을 infrared peak assign(CH₂ rocking; 733 cm⁻¹) 결과 확인하였다.

블렌드 제조.

블렌드 칩 제조: PENT 수지는 진공오븐을 이용하여 110 °C에서 6시간 건조시켰고, PP 수지는 90 °C에서 1시간 동안 건조시켜 수분을 제거하였다. PP의 함량이 10 wt%가 되도록 각 건조된 수지를 잘 섞은 다음, screw length/screw diameter (L/D) = 30이고, $\Phi = 47$ mm twin-screw extruder (IKG, PMT-47)에 투입하여 PENT/PP10 블렌드 칩을 제조하였다. 압출기의 압출성형온도와 스크루속도는 각각 280 °C와 300 rpm으로 실시하여 수조 (water bath)를 이용한 수냉과 칩절단기 (chip cutter)를 이용하여 2×3×3 mm 원통형의 블렌드 칩을 얻었다.

블렌드 시트 제조: 제조된 블렌드 칩을 진공오븐을 이용하여 110 °C에서 6시간 건조시킨 후, $L/D = 28$ 이고, slit width 150 mm인 T-die를 부착한 $\Phi = 19.5$ mm single-screw extruder (Haake Bucheler Instruments, Inc., Rheocord System40)를 사용하여 압출성형하였다. 용융압출 조건으로 온도는 275, 285, 295 °C로 변경하였고, 스크루속도는 각각의 온도에서 80, 90, 100, 110 rpm의 네가지 조건으로 실시하였다. 이 용융 블렌드물질을 lip-gap 2.5 mm로 압출하여 40 °C로 조정된 냉각물에 의하여 폭이 140 mm이고, 두께가 약 1 mm인 캐스팅 블렌드 시트를 얻었다. 또한 이들의 블렌드 시트와 비교하기 위하여 PENT 및 PP 단독성분의 시트를 압출온도 280 °C에서 압출속도 100 rpm으로 각각 제조하였다.

블렌드 필름 제조: 온도 조절장치가 부착된 이축연신 장치 (Iwamoto Ltd.)를 사용하여 블렌드 필름을 제조하였으며, 시편 시트의 크기는 가로방향 (MD) 12 cm, 세로방향 (TD) 12 cm로 고정하였다. 연신조건은 110 °C에서 3분간 예열하였고, 연신온도는 110 °C, 연신속도는 20 mm/sec로 질소기류하에서 실시하였다. 연신방법은 일축연신과 동시 이축연신을 택하였으며, 일축연신 배율은 1.0×3.0배로 실시하여 평균 두께 300 μ m의 블렌드 필름을 제조하였고, 이축연신 배율은 가로 및 세로방향 각각 3.0×3.0배로 실시하여 평균 두께가 100 μ m인 블렌드 필름을 제조하였다. 또한 이 블렌드 필름과 비교하기 위하여 PENT 및 PP 단독성분의 일축연신 (배율; 1.0×3.0)과 이축연신 (배율; 3.0×3.0) 필름을 각각 제조하였다.

PENT/PP 블렌드의 분석 및 물성 측정.

PENT/PP 블렌드 시트의 조성분석: 블렌드 수지를 선택적 용매인 trifluoroacetic acid (TFA)에 용해시키고, chloroform으로 분산시킨 후 불용해물 (PP)을 여과에 의하여 분리하였다. 여과의 경우는 pore size가 2 μ m 이하의 필터를 사용하여 크기가 작은 PP의 입자가 새어 나가지 않도록 하였다. 용매 분리물내에 PENT 성분이 완전히 제거하기 위하여 필터 내에서 TFA, chloroform, methanol 순으로 여과물을 정제하였다. 용매분리된 PP를 건조한 후 평량하여 PP의 함량을 산출하였다.

열적성질: 블렌드 및 단독성분의 PENT와 PP의 비등온 열적성질은 differential scanning calorimetry (DSC)에 의하여 측정하였으며, Perkin Elmer사의 DSC7을 사용하여 조사하였다. 10.00±0.01 mg 시료를 알루미늄 팬에 넣고, 질소 분위기에서 300 °C까지 승온시키고 2분간 용융시킨 후 액체질소로 급냉시켜 비결정성의 시료를 만든 다음, 20 °C/min 속도로 300 °C까지 두번째 승온시키면서 DSC thermogram을 얻었다. 이 2nd run DSC thermogram으로부터 유리전이의 열용량이 변하기 시작하는 온도 (glass transition onset temperature, T_{gi}), 열용량 차이가 완전히 끝나는 온도 (glass transition final temperature, T_{gf}), 유리전이온도 (T_g) 그리고 용점 (T_m)을 구하였다. 결정화온도 (crystallization temperature, T_c)는 다시 이 시료를 300 °C에서 2

분간 유지시킨 다음, 20 °C/min 속도로 강온시키면서 얻은 cooling run DSC thermogram으로부터 구하였다. DSC 측정의 온도교정은 인듐(indium) 용점으로 기준온도를 보정하였다.

등온 결정화시간, $t_{1/2}$ 측정. PENT/PP 블렌드 및 단독성분 PP의 등온 결정화를 DSC에 의하여 측정하였으며, Perkin Elmer사의 Pyris 1을 사용하여 조사하였다. 시료를 알루미늄 팬에 넣고, 질소 분위기에서 260 °C까지 200 °C/min 속도로 승온시키고 2분간 완전히 용융시킨 후 목표 등온 결정화온도까지 160 °C/min 속도로 급냉하여 발열 결정화피크를 얻었다. 시료량은 블렌드내 PP의 함량과 단독성분 PP의 함량을 같게 하기 위하여 각각 20.00 ± 0.01 mg과 2.00 ± 0.01 mg을 사용하였다. 등온 결정화시간, t_c 는 각 결정화온도, T_c 에서 얻은 결정화피크의 1/2폭으로부터 구했다.

블렌딩 수치, PENT와 PP의 전단점도(Shear Viscosity) 측정: 전단점도는 capillary rheometer (Rosand Precision, Model Rh7-1)를 사용하여 long die length 32 mm, long die diameter 1 mm, short die length 4 mm, short die diameter 1 mm에서 측정하였고, 측정온도는 275, 285, 285 °C 각각의 온도에서 전단속도(shear rate)의 변화에 따라 측정하였다.

밀도(ρ) 측정: n -헵탄과 사염화탄소를 목적에 맞게 조합하여 만든 밀도구배관에 시료를 투입하여 25 $\pm$ 0.1 °C에서 24시간 경과후 부침법에 의하여 밀도를 측정하였다. 밀도의 교정은 glass bead를 사용하였다.

PENT/PP 블렌드내 PP 분산상의 모폴로지 및 미세기공(Microvoid) 관찰: 액체질소에 의하여 급냉된 시료를 절단한 다음, 이의 단면을 scanning electron microscope, SEM (Jeol, Model JSM-840A)을 이용하여 PENT/PP 블렌드 시트내 PP 분산상의 모폴로지와 블렌드 필름내 형성된 미세기공을 관찰하였다.

각 PENT/PP 블렌드형으로부터 추출된 PP 상의 형상 관찰: 블렌드 내 PP 분산상을 용매분리하여 자연 건조시킨 것을 SEM을 사용하여 표면관찰 하였으며, SEM 표면사진의 배율은 2000배로 하였다.

공동함유율(Microvoid Content, Vol%)²⁷: 블렌드 내에 형성된 미세기공의 함량을 블렌드의 겉보기부피에 대한 미세기공의 백분율로 정의(공동함유율)하

고, 다음 식 (1)에 의하여 측정하였다.

$$\text{공동함유율 (vol\%)} = [1 - d_{\text{blend}} \Sigma (x_i/d_i)] \times 100 \quad (1)$$

여기서, x_i 는 블렌드 내 i -성분의 무게분율, d_i 는 i -성분의 겉보기밀도이고, 그리고 d_{blend} 는 블렌드의 겉보기밀도이다.

PENT Carboxyl 말단기, [-COOH] 정량분석: 시료 0.100 g 정도를 정밀하게 달아 시험관에 넣고, 5 mL의 benzyl alcohol을 가하여, 205 °C에서 2분 동안 교반하며 용해시킨다. 이 용해된 시료를 상온의 물에 6~7초 동안 급냉시키고, 10 mL chloroform이 들어 있는 50 mL 비이커에 부은 후, 0.1% phenol- red/benzyl alcohol 용액을 지시약으로, 0.1 N NaOH/benzyl alcohol 용액으로 중화적정 하였다. 적정결정치를 적정시약에 대한 바탕시험 결과에 따라, 식 (2)에 따라 계산하였다. 또한 205 °C에서 2분 동안 시료의 분해 등으로 증가된 carboxyl기 함량은 205 °C에서 용해시간에 따른 검량선으로부터 11.4 (eq./10⁶g PENT) 값을 얻었다.

$$\text{Carboxyl 말단기 함량 (eq./10}^6\text{g PENT)} =$$

$$\frac{[\text{적정액의 부피 } (\mu\text{L}) - \text{바탕시험 결과 } (\mu\text{L})] \times 0.1 \times f}{\text{PENT 시료 무게}} - 11.4 \quad (2)$$

여기서, f 는 0.1 N NaOH/benzyl alcohol 용액의 농도계수이다.

결과 및 고찰

PENT/PP 블렌드 시트의 조성분석 및 PP 상의 용매분리. 용융압출 조건에 따른 각 블렌드 시트의 부분별로 5 시편을 채취하여 용매분리에 의한 PP 분산상의 중량 평균값(χ)과 표준편차(δ)를 산출하여 Table 2에 나타내었다. 투입조성과 분석된 실제조성은 거의 일치함을 알 수 있었고, 오차범위는 ± 0.12 정도로 비교적 좋은 재현성을 얻었다. 블렌드 시트의 PENT 연속상내 PP 분산상의 중량분포도 일정함을 예측할 수 있었다. 용매분리물 PP내에 PENT의 제거 확인은 FT-IR을 이용하여 조사하였다. PENT의

Table 2. Relationship between Feed Composition and Analytical Composition for PENT/PP Blend Sheets with Extruding Conditions

blend sheets	extruding conditions		feed composition	analytical composition	A. ratio ^a
	temperature (°C)	screw speed (rpm)	PP (wt%)	PP ($\chi \pm \delta$, wt%)	A1715/A1460
PENT/PP1	275	80	10	10.02±0.08	0.04
PENT/PP2	275	90	10	9.92±0.14	0.05
PENT/PP3	275	100	10	9.91±0.12	0.04
PENT/PP4	275	110	10	9.87±0.13	0.04
PENT/PP5	285	80	10	10.09±0.08	0.05
PENT/PP6	285	90	10	10.08±0.09	0.04
PENT/PP7	285	100	10	9.93±0.12	0.04
PENT/PP8	285	110	10	9.89±0.14	0.03
PENT/PP9	295	80	10	10.10±0.09	0.03
PENT/PP10	295	90	10	10.08±0.12	0.04
PENT/PP11	295	100	10	10.04±0.11	0.04
PENT/PP12	295	110	10	9.94±0.14	0.03

^a IR absorbance ratio(A1715/A1460).

제거 확인은 PENT의 infrared vibration sensitivity가 가장 좋은 carbonyl stretching absorption peak (1714 cm^{-1})를 대상으로 하였고, PP의 내부기 준 peak는 1460 cm^{-1} 로 선택하였다. 이들의 흡광도 비 (A1715/A1460)는 0.04 정도로 측정하였고, 이에 대한 PENT의 함량은 약 0.1 wt% 정도이므로 용매분리물 PP내에 PENT가 거의 제거되었다고 보았다. 또한 PENT와 PP의 선택적 용매로 TFA가 적당함을 알 수 있었다.

PENT/PP 블렌드 시트의 열적특성과 열안정성. 용융압출 조건변화에 따른 각 블렌드 시트의 열적성질을 고찰하기 위하여 비등온 DSC 측정을 하였고, 그리고 이들 블렌드 시트와 비교를 하기 위하여 PENT 및 PP 단독성분 시트도 함께 조사하였다. 비등온 DSC 측정법으로 2nd run을 실시하여 얻은 DSC thermogram으로부터 유리전이온도 T_g , 유리전이의 열용량이 변하기 시작하는 온도 T_{gi} , 열용량 차이가 완전히 끝나는 온도 T_{gf} , 그리고 용점 T_m 을 구하였으며, cooling run을 실시하여 얻은 DSC thermogram으로부터 결정화온도 T_c 를 구하여 Table 3에 나타내었다.

블렌드 시트의 비등온 열적성질 (T_g ; $100\sim 104^\circ\text{C}$, $T_{gf}-T_{gi}$; $7\sim 8^\circ\text{C}$, T_m ; $148\sim 149^\circ\text{C}$, T_c ; $97\sim 100^\circ\text{C}$)은 용융압출 조건변화에 관계없이 거의 없이 유사하였다. PENT 단독성분 시트의 경우 유리전이의 열용량이 변하기 시작하여 열용량 차이가 완전

히 끝나는 온도 구간, $T_{gf}-T_{gi}$ 은 7°C 이고 T_g 는 96°C 에서 peak가 나타났으며, PP 단독성분 시트의 경우는 148°C 에서 T_m , 113°C 에서 T_c peak가 나타났다. Table 3에서 나타난 바와 같이 PENT 단독성분 시트와 블렌드 시트의 T_g 점 및 $T_{gf}-T_{gi}$ 차이가 거의 일치하였고, 그리고 블렌드 시트의 용점 (T_m) 이 PP 단독성분 시트의 용점과 거의 변함없었다. 즉, 블렌드 시트의 열적성질은 PENT와 PP의 블렌딩과 관계없이 각 단독성분의 열적성질을 거의 그대로 나타내었다. 따라서 PENT와 PP는 용융압출 조건에 관계없이, 상호 상용성이 없음을 알 수 있었다. PP 단독성분 시트의 결정화온도 T_c 는 블렌드 시트보다 $13\sim 16^\circ\text{C}$ 정도 높게 평가된 것으로 보아 PP 단독성분 시트의 결정화 개시가 블렌드내 PP보다 쉽게 시작됨을 알 수 있었다.

용융압출 조건에 따른 각 블렌드 시트의 열안정성을 고찰하기 위하여 열중량분석법 (DuPont 2100 TGA)을 행하였고, 또한 이들 블렌드 시트와 비교를 하기 위하여 PENT 및 PP 단독성분 시트도 함께 조사하였다. 각 시료를 질소기류 및 대기중에서 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 승온시켜 700°C 까지 얻은 초기분해온도 T_d 값을 Table 3에 나타내었다. 블렌드 시트의 초기 분해온도 [$T_d(\text{N}_2)$; $408\sim 409^\circ\text{C}$, $T_d(\text{air})$; $391\sim 392^\circ\text{C}$]는 용융압출 조건변화에 관계없이 거의 일치하였다. PP와 PENT 단독성분 시트의 $T_d(\text{N}_2)$ 는 각각 404°C 와 410°C 로 거의 변함이 없었으나, $T_d(\text{air})$ 는 PP

Table 3. Nonisothermal Properties for PENT/PP Blend Sheets with Extruding Conditions

blend sheets	DSC 2nd run (°C)				cooling run (°C)		TGA (°C)	
	T_g	T_g	T_{gf}	T_m	T_c	$T_c(N_2)$	$T_c(air)$	
PENT/PP1	99.0	100.8	106.7	148.2	97.4	409.1	391.4	
PENT/PP2	98.2	101.3	105.4	148.5	98.2	409.0	391.5	
PENT/PP3	98.3	101.4	105.4	147.6	98.4	408.4	392.3	
PENT/PP4	99.4	102.4	106.5	148.0	98.0	409.2	391.3	
PENT/PP5	98.2	101.6	105.9	149.1	99.0	409.1	392.0	
PENT/PP6	98.1	101.1	105.2	148.5	98.6	408.1	391.5	
PENT/PP7	99.4	102.6	106.6	147.8	98.4	409.0	391.7	
PENT/PP8	98.9	102.1	106.0	148.1	98.3	408.8	391.5	
PENT/PP9	101.0	104.2	107.5	148.6	98.9	408.9	392.1	
PENT/PP10	98.7	101.6	105.5	148.9	98.9	409.0	392.0	
PENT/PP11	97.0	99.5	103.1	149.1	100.1	409.1	391.7	
PENT/PP12	97.3	99.9	103.4	149.0	99.7	409.2	391.5	
PP	-	-	-	148.3	113.4	404.4	276.5	
PENT	93.5	96.0	100.4	-	-	410.1	397.9	

T_{gi} : PENT glass transition onset temperature, 2nd heating run.
 T_g : PENT glass transition temperature, 2nd heating run.
 T_{gf} : PENT glass transition final temperature, 2nd heating run.
 T_m : PP melting temperature, 2nd heating run.
 T_c : PP crystallization temperature, cooling run.

단독성분 시트보다 15 °C 정도 높게 평가 되었으며 PENT 단독성분보다는 5 °C 정도 낮았다. 따라서 열 안정성이 PP 단독성분보다 우수하고 PENT 단독성분과 비슷한 PENT/PP 블렌드 시트를 얻을 수 있었다.

등온 결정화거동. 블렌딩이 PP의 결정화속도에 미치는 영향을 조사하기 위하여 압출온도 280 °C와 스크루속도 100 rpm으로 제조된 블렌드 시트와 PP 단독성분 시트의 등온 결정화를 110~130 °C 목표 결정화온도에서 행하여 isothermal DSC thermogram을 얻었다. 각각의 결정화온도에서 얻은 피크로부터 결정화시간에 따른 normalized crystalline content, $X_c(t)/X_c(\infty)$ 를 구하여 Fig. 1 (PP 단독성분 시트)와 Fig. 2 (블렌드 시트)에 도시하였다. 단독성분 PP의 경우는 110~117 °C 영역에서 결정화가 가장 빨리 일어나는 반면 블렌드내 PP의 경우에는 110~113 °C 영역에서 결정화가 빨리 일어남을 확인할 수 있었다. 또한 각각의 등온 결정화온도에서 얻은 DSC thermogram으로부터 crystallization of half time을 구하여 Fig. 3에 도시하였다. 이에 의하면 단독성분 PP가 블렌드내 PP에 비하여 상대적으로 결정화가 빨리 일어남을 알 수 있었다. 본 실험에서 사용된

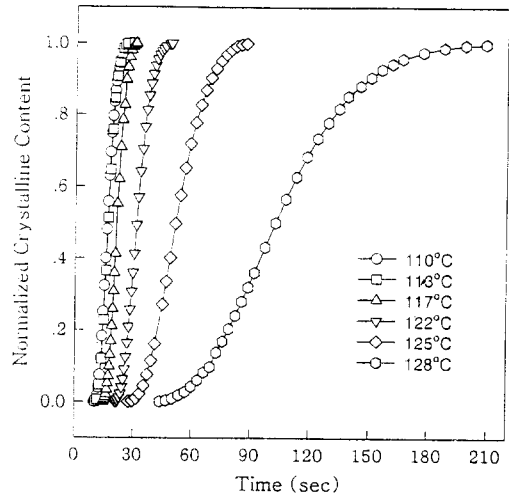


Figure 1. Plot of $X_c(t)/X_c(\infty)$ vs. time of pure PP at various temperatures.

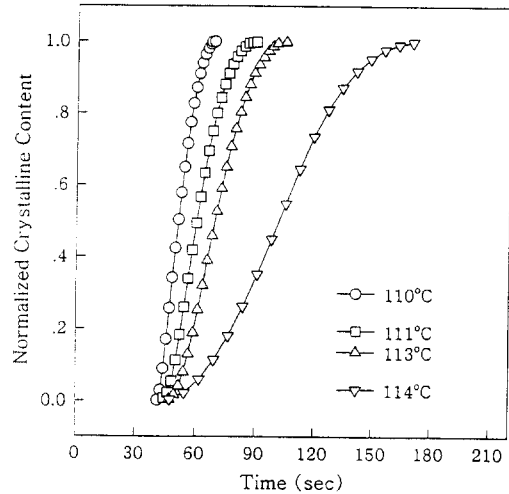


Figure 2. Plot of $X_c(t)/X_c(\infty)$ vs. time of PENT/PP blend at various temperatures.

등온결정화 온도영역 (110~130 °C)에서 단독성분 PP와 블렌드내 PP의 결정화속도는 결정화온도가 증가함에 따라 느려짐을 알 수 있었다.

각 온도별, 전단속도에 따른 PENT와 PP 수지의 전단점도 변화. 앞절 PENT/PP 블렌드의 열적성질에 대하여 언급한 바와 같이 PENT와 PP는 상호 상용성이 없으므로, 용융압출에 의한 기계적인 블렌드의 형성과정에서 PENT와 PP의 섞임성을 향상시키

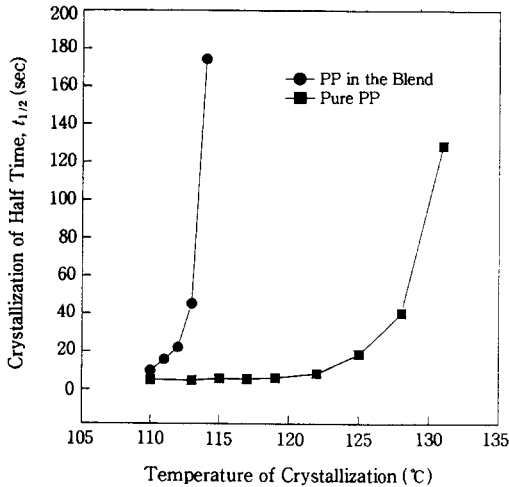


Figure 3. The variation of crystallization half time $t_{1/2}$ with temperature of crystallization T_c for pure PP and PENT/PP blend.

기 위해서는 이들 수지의 용융점도차가 최소화되는 용융압출 공정조건이 요구됨을 예상할 수 있었다. 따라서 압출성형시 블렌딩 (blending) 수지, PENT와 PP의 용융점도차가 적을수록 잘 섞이게 되어 분산상인 PP가 연속상인 PENT 내에 미세하고 균일하게 분포될 것이라고 보았고, 이 결과 블랜드의 물성도 향상 될 것이라고 예상하였다.

따라서 블렌딩 수지들의 전단점도에 대하여 압출기의 공정조건인 압출온도와 스크루속도의 의존성을 고찰하여 보았다. 용융압출 공정중 압출기의 공정조건에 따른 각 수지의 실제 용융점도를 측정할 수 없으므로, capillary rheometer를 이용하여 PENT 및 PP 각 수지에 대하여 온도별 전단속도 변화에 따라 전단점도를 측정하였고, 이의 변화로부터 압출기내 용융점도의 경향성을 미루어 짐작하였다. Rheometer의 측정온도는 예상되는 가공온도로 PP보다 용점이 높은 PENT가 완전히 용융될 수 있는 275~295 °C까지 10 °C 간격으로 하였고, 각 온도에서 전단속도에 따라 전단점도를 측정하여 Fig. 4에 도시하였다. 전단속도와 전단점도의 plot scale은 common log type으로 하였다.

Fig. 4에서 나타났듯이, PENT의 전단점도는 온도가 높아질수록 급격히 감소하는 반면 전단속도가 증가할수록 완만하게 감소하였다. 이와는 대조적으로

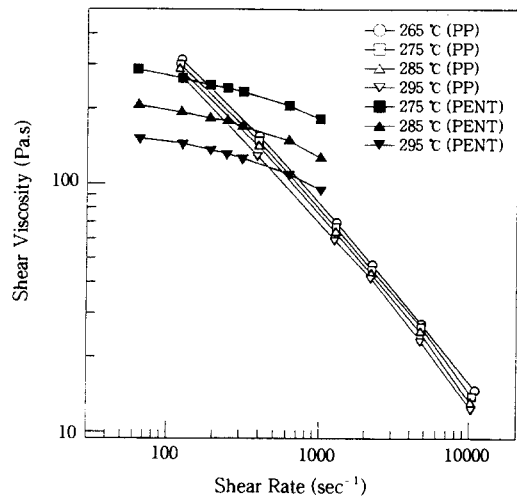


Figure 4. Effect of apparent shear rate on the apparent shear viscosity for PENT and PP at various temperatures : 265 °C (● ; PENT, ○ ; PP), 275 °C (■ ; PENT, □ ; PP), 285 °C (▲ ; PENT, △ ; PP), 295 °C (▼ ; PENT, ▽ ; PP).

PP의 전단점도는 전단속도가 증가할수록 민감하게 감소하나 온도 변화에는 전단점도의 변화가 거의 없음을 알 수 있었다. 이 결과로부터 용융압출 성형시 PENT의 점도는 압출온도가 높아질수록 급격히 감소하는 반면 스크루속도의 변화에는 완만하게 변화하고, PP의 점도는 PENT과 대조적으로 스크루속도에 아주 민감하게 변화하나 압출온도의 변화에는 점도의 변화가 거의 없음을 예상할 수 있었다. 좀더 구체적으로 살펴보기 위하여 압출가공속도 (스크루속도) rpm을 압출기에 대한 근사적인 전단속도식 (3)을 이용하여 해당 전단속도로 환산하여 보았다.

$$\gamma_{ch}(\text{sec}^{-1}) \approx \frac{\pi(D-2H)(N_{rpm}/60)}{H} \approx \pi(D/H-2)(N_{rpm}/60) \quad (3)$$

여기서, γ_{ch} 는 스크루 채널에서의 전단속도, D 는 스크루 외경, H 는 스크루 채널깊이, 그리고 N_{rpm} 은 스크루속도 (rpm)이다.

본 연구에서 사용된 압출기의 D/H 는 20.5이므로, 식 (3)에 의한 스크루속도와 전단속도는 대략 같은 값을 갖는다. 따라서 본 연구에서 설정한 용융압출

조건 (스크루속도 ; 80~110 rpm, 압출온도 ; 275~295 °C)에서는 PP의 점도가 PENT의 점도보다 상대적으로 높으므로, 동일 스크루속도에서 압출온도가 낮아질수록, 또는 동일 용융압출 온도에서 스크루속도가 증가할수록 PP와 PENT의 점도차이는 감소되었다. 따라서 이러한 점도차이의 감소로 인하여 두 수지간의 혼화성은 향상될 것이라 보았다.

블렌드 시트내 PP 분산상의 형상 및 크기. 용융압출 공정조건 (압출온도, 스크루속도)의 변화에 따라 형성된 PENT/PP 블렌드 시트내 PP 분산상의 형상을 관찰하기 위하여 블렌드의 단면을 SEM을 이용하여 조사하였고, 그 중 스크루속도 90 rpm에서 용융압출 온도의 변화에 따른 시트의 SEM 단면사진 (배율 ; $\times 2000$)을 Fig. 5에 나타내었다. PENT/PP 블렌드 시트내 PP의 형상은 거의 구형에 가까운 타원형으로 연속상인 PENT와 계면 분리된 상태로 분산되어 있음을 SEM 단면사진의 관찰에 의하여 알 수 있었다.

블렌드 시트내 PP 분산상의 크기 및 크기의 균일성을 평가는 1000 배율로 관찰한 SEM 단면사진내 약 100개 정도의 PP 분산상들의 장축길이를 자료로 다음 평균치와 표준편차를 산출하였다. 용융압출 조건변화에 따른 각 블렌드 시트내 PP 분산상의 평균크기를 각각의 압출온도 (275~295 °C)에서 스크루속도의 변화에 따라 도시하였다. (Fig. 6) 그림에서 나타난 바와 같이, 용융압출 조건변화에 따라 PP 분산상의 크기가 다르게 형성되었으며 전체적인 크기의 범위는 3~8 μm 수준이었다. 동일 스크루속도에서 압출온도가 295, 285, 275 °C로 낮아질수록 PP 분산상의 크기가 작게 형성되었으며, 또한 동일 압출온도에서는 스크루속도가 80, 90, 100, 110 rpm으로 증가할수록 PP 분산상의 크기가 작아졌다. 이러한 경향은 앞절에서 언급한 바와 같이 온도의 증가보다 전단속도의 증가에 더욱 민감하게 감소되는 PP의 전단점도와, 전단속도의 증가보다는 온도의 증가에 더욱 민감하게 감소하는 PENT의 전단점도 (Fig. 4)와 밀접한 관계가 있는 것으로 판단되었다. 즉 동일 스크루속도에서 압출온도가 295, 285, 275 °C로 낮아질수록, 비교적 높은 PP의 점도는 서서히 낮아지나 상대적으로 낮은 PENT의 점도는 급속히 높아져서, PENT와 PP의 점도차는 적어지며, 이러한 점도차이

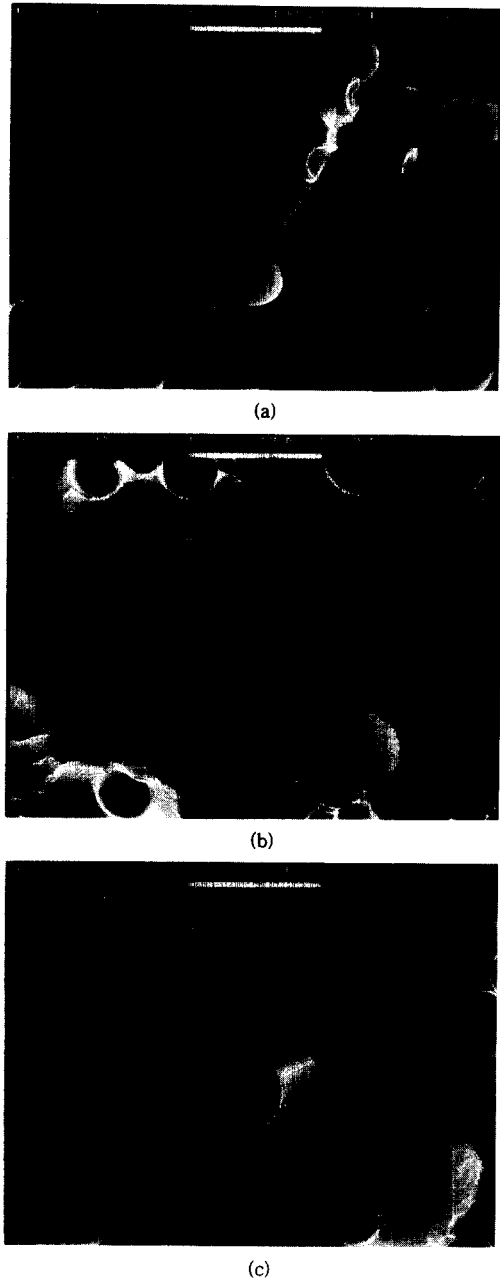


Figure 5. Scanning electron micrographs of the freeze fractured surfaces for PENT/PP(90/10 wt%) blend sheets extruded under conditions of 90 rpm and (a) 275 °C, (b) 285 °C, and (c) 295 °C.

가 적을수록 섞임성이 향상되어 상대적으로 고점도의 PP 분산상이 작게 형성된다고 예상할 수 있었다. 또

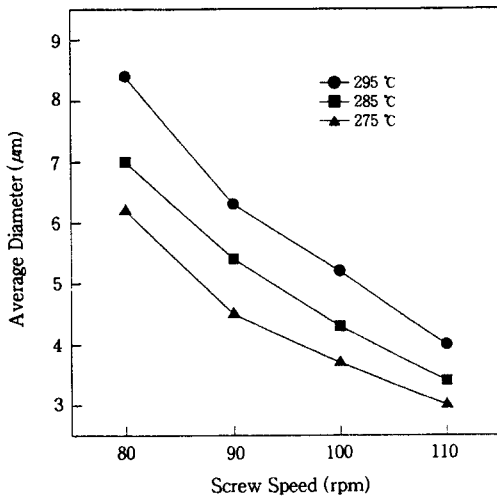


Figure 6. Effect of screw speed on the average diameter of PP phase in PENT/PP(90/10 wt%) blend sheets at various extruding temperatures.

한 동일 압출온도에서는 스크루속도가 80, 90, 100, 110 rpm으로 증가될수록, 높은 점도의 PP는 점도가 급격히 낮아지며, 낮은 점도의 PENT는 점도가 서서히 낮아져서 PENT와 PP의 점도차이는 줄어들어 상호 비슷한 점도를 가지게 된다. 따라서 PP와 PENT는 블렌딩시 상호 잘 섞이게 되고, 이로 인하여 PP 분산상의 크기가 미세하게 형성되었다고 볼 수 있었다. 동일 스크루속도에서 압출온도에 따른 분산상의 크기 변화는 1.5~2.8 μm 정도이고, 이러한 크기변화는 각 온도에서 두 수지간의 용융점도차의 변화와 같은 경향을 나타내고 있는 한편, 동일 압출온도에서 스크루속도의 증가에 따른 용융점도차는 완만하게 변화하는 반면에 분산상의 크기 변화는 2.6~3.9 μm 정도로 오히려 변화폭이 커졌다. 이와 같은 결과로부터 동일 압출온도에서 스크루속도의 증가에 따른 PP 분산상의 크기 감소는 두 수지간의 용융점도차 영향 외에 전단속도의 증가에 의한 분산효과에도 의존함을 알 수 있었다.

블렌드 필름내 PP 분산상의 모폴로지 및 미세기공 관찰. 용융압출 조건변화에 따른 PENT/PP 블렌드 시트로부터 일축연신 및 이축연신 필름내부에 형성된 PP 분산상의 모폴로지와 미세기공 (microvoid)의 관찰을 위하여 일축연신 방향 (MD) 및 일축연신 반대 방향 (TD)의 필름 단면과 그리고 이축연신 필름 단

면을 SEM을 이용하여 조사하였다. 그 중 스크루속도 90 rpm, 압출온도 275 °C에서 제조된 블렌드 시트의 일축연신 (MD, TD)과 이축연신 필름의 SEM 단면사진을 Fig. 7에 나타내었다. 일축연신 필름의 연신방향 (MD)의 단면에 의하면 PP 분산상 주위로 미세기공이 형성되었고, 연신 직각방향 (TD)의 단면 관찰 결과 PP 분산상은 납작한 형태로 PENT 연속상과 계면분리되어 있는 반면에 미세기공의 형성은 거의 없었다. 또한 이축연신 필름내부에는 PP 분산상 주위로 길쭉한 형상의 미세기공이 형성되었다. 이는 블렌드 시트내 PENT 연속상과 PP 분산상이 계면분리로 인해 연신과정중 연신방향으로 미세기공이 형성된 것이라 볼 수 있었다.

블렌드 시트와 필름의 밀도. PP 및 PENT 단독성분 시트의 밀도는 각각 0.910 g/cm³, 1.330 g/cm³이며, PENT/PP 블렌드 시트의 밀도는 용융압출 공정 조건의 변화에 따라 1.248~1.251 g/cm³로서 비교적 변화가 적은 측정값을 얻었다. 블렌드의 용적이 PP와 PENT만으로 되어 있고, 기공이 형성되지 않을 가정에서의 블렌드의 밀도는 다음식 (4)과 같이 산술적으로 나타낼 수 있다.

$$\text{density}(\text{g/cm}^3) = (x_{\text{PENT}}/d_{\text{PENT}} + x_{\text{PP}}/d_{\text{PP}}) - 1 \quad (4)$$

여기서, x_{PENT} 와 x_{PP} 는 블렌드내 PENT와 PP의 무게분율이고, d_{PENT} 와 d_{PP} 는 블렌드내 PENT와 PP의 실제밀도이다.

블렌드내 PENT와 PP의 밀도가 이들 각각의 단독성분의 밀도와 같을 경우, 산술적 계산에 의한 PENT/PP 블렌드 시트의 밀도는 1.272 g/cm³이다. 실험치 (1.260~1.266 g/cm³)와 계산치 (1.272 g/cm³)의 차이는 블렌드 시트내의 PENT와 PP가 상호 비상용성으로 인하여 PP 분산상 주위에 생성된 미세기공 (microvoid)으로 예상할 수 있었다.

용융압출 조건에 따른 PENT/PP 블렌드 시트의 일축연신 및 이축연신 필름과 비교를 위한 PP 및 PENT 단독성분의 이축연신 필름의 밀도를 밀도구배 관법에 의하여 측정하여 Fig. 8에 도시하였다. PP 일축연신 및 이축연신 필름의 밀도는 PP 시트의 밀도와 동일한 값인 0.910 g/cm³이고, PENT 일축연신 및 이축연신 필름의 밀도는 각각 1.334 g/cm³와

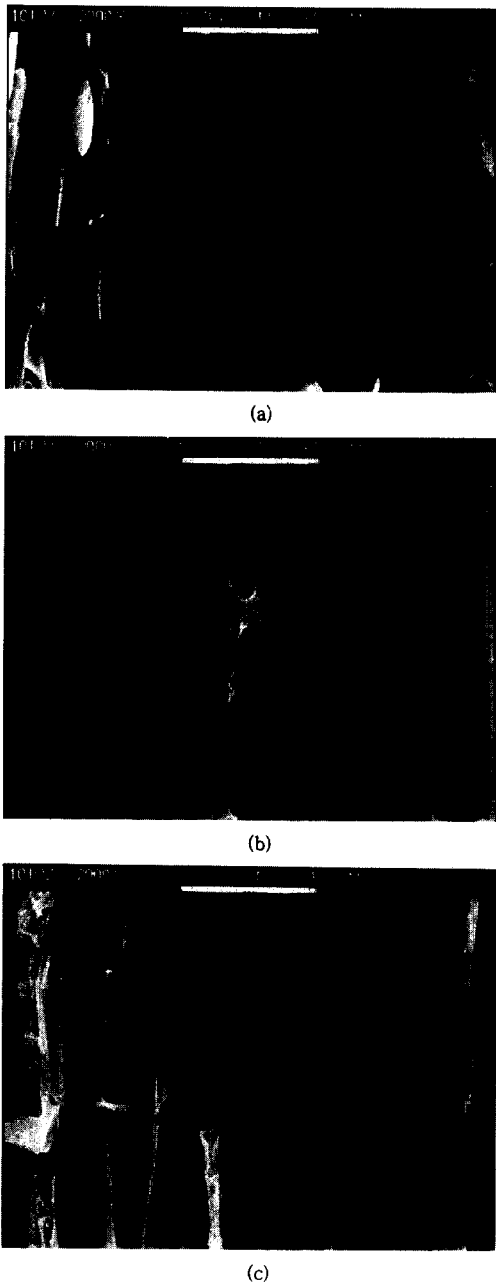


Figure 7. Scanning electron micrographs of the freeze fractured surfaces for PENT/PP (90/10 wt%) blend films extruded by uniaxial stretching (a : TD, b : MD) and biaxial stretching (c) at 265 °C and 90 rpm.

1.357 g/cm³으로 PENT 시트의 밀도 (1.333 g/cm³) 보다 높았다. 일축연신 PENT/PP 블렌드 필름의 밀

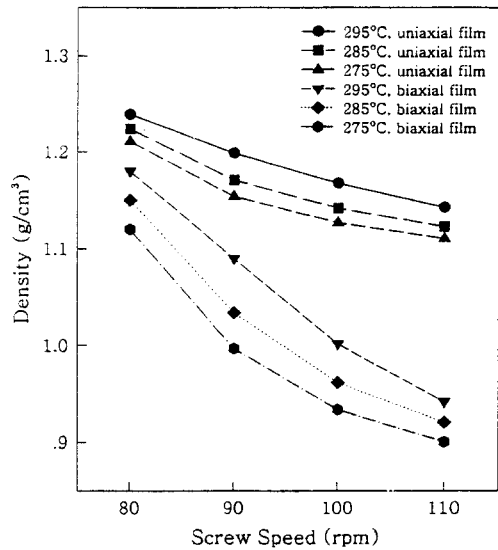


Figure 8. Effect of extruding conditions on the density for PENT/PP blend films stretched from the PENT/PP (90/10 wt%) blend sheets.

도는 용융압출 조건변화에 따라 1.111~1.239 g/cm³의 비교적 넓은 범위의 변화 (Δ density=0.128 g/cm³)를 나타내었다. 블렌드 시트 경우와 같이 산술적 계산식 (4)에 의한 일축연신 블렌드 필름의 이론적 밀도는 1.283 g/cm³로서 실험치는 이론적 계산치의 87~96%로 낮았다. 이는 일축연신 블렌드 필름의 SEM 단면 (Fig. 7)에서 관찰되었던 미세기공의 형성에 기인된 결과로 해석하였다. 또한 블렌드 필름의 밀도 차이는 이 미세기공의 함량 차이로 예상할 수 있었다. 이축연신 블렌드 필름의 밀도는 용융압출 조건변화에 따라 0.901~1.180 g/cm³의 상당히 넓은 범위의 변화 (Δ density=0.279 g/cm³)를 나타내었다. 이축연신 블렌드 필름의 이론적 밀도는 1.547 g/cm³로서 실험치는 이론적 계산치의 58~76%로 매우 낮았고, 이 또한 이축연신 블렌드 필름의 SEM 단면 (Fig. 7)에서 관찰되었던 다량의 미세기공의 형성에 기인된 결과이고, 밀도 차이는 이 미세기공의 함량 차이임을 알 수 있었다.

Fig. 8에서 보듯이 일축연신 및 이축연신 블렌드 필름의 밀도는 스�크루속도가 증가할수록, 감소하는 반면에 압출온도가 증가할수록 감소하였다. 이는 앞서 언급한 바와 같이, PP와 PENT의 점도차가 줄어들어 상호 비슷한 점도를 갖게 되는 용융압출 조건에

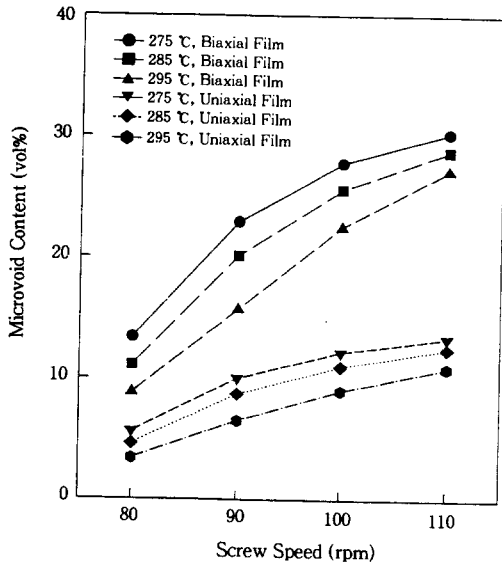


Figure 9. Effect of extruding conditions on the microvoid contents for PENT/PP blend films stretched from the PENT/PP (90/10 wt%) blend sheets.

서는 두 고분자의 블렌드가 비교적 잘 섞이게 되고, 이로 인하여 PP 분산상의 크기가 작고 균일하게 형성된 블렌드 시트를 이축연신 하였을 경우, 블렌드 필름내의 미세기공이 많이 형성되어 필름의 밀도가

감소된 것으로 판단되었다. 따라서 블렌드 시트에서의 PP 분산상의 크기와 블렌드 필름의 밀도는 상호 반비례관계의 결과를 얻을 수 있었다.

공동함유율 (Microvoid Content, vol%). 블렌드 필름내 미세기공 형성과 블렌드 필름의 밀도에서 전술한 바와 같이 블렌드 필름내 미세기공의 형성으로 밀도가 낮아져 블렌드 필름이 경량화 됨을 알 수 있었다.

본 절에서는 필름의 경량화에 대한 평가기구로 밀도 대신 미세기공의 함량으로 표현하고자 하였다. 미세기공의 함량을 블렌드 수지의 겉보기부피에 대한 미세기공의 백분율 (공동함유율)로 정의하였고, 식 (1)에 의하여 측정하였다. 여기서 블렌드 필름 각 구성성분의 실제밀도는 각 단독성분의 필름으로부터 밀도구배관법에 의하여 측정된 밀도값으로 대치하였다.

용융압출 조건변화에 따른 블렌드 시트의 공동함유율 수준은 0.6~1.0 vol%로 미세기공 형성이 매우 적은 반면 일축연신 및 이축연신에 의한 블렌드 필름의 공동함유율은 각각 3.4~13.4 vol%와 8.8~30.3 vol%로 이축연신의 경우 미세기공이 매우 많이 형성되었음을 알 수 있었다. 용융압출 조건변화에 따른 블렌드 필름의 공동함유량 변화 (Fig. 9)는 블렌드 필름의 밀도변화와 상호 반비례 관계를 나타내므로 블렌드 시트의 PP 분산상의 크기 변화와는 상호 반비례 관계

Table 4. Effect of Average Diameter of PP Phase in PENT/PP (90/10 wt%) Blend Sheets on the Density and the Microvoid Content of Blend films Stretched from the Blend Sheets

extruding condition		average diameter of blend sheets (μ)	density microvoid content of uniaxial blend films ^a		density microvoid content of biaxial blend films ^b	
temperature (°C)	screw speed (rpm)		(g/cm ³)	(volumn %)	(g/cm ³)	(volumn %)
275	80	6.2	1.211	5.6	1.120	13.4
275	90	4.5	1.154	10.0	0.999	22.9
275	100	3.7	1.127	12.2	0.934	27.8
275	110	3.0	1.111	13.4	0.901	30.3
285	80	7.0	1.224	4.6	1.150	11.1
285	90	5.4	1.171	8.7	1.034	20.1
285	100	4.3	1.142	11.0	0.962	25.6
285	110	3.4	1.123	12.5	0.921	28.8
295	80	8.4	1.239	3.4	1.180	8.8
295	90	6.3	1.199	6.5	1.090	15.7
295	100	5.2	1.168	9.0	1.002	22.5
295	110	4.0	1.143	10.9	0.942	27.2

^a Uniaxial blend films were made from the blend sheet, Stretching ratio; 1.0×3.0.

^b Biaxial blend films were made from the blend sheet, Stretching ratio; 3.0×3.0.

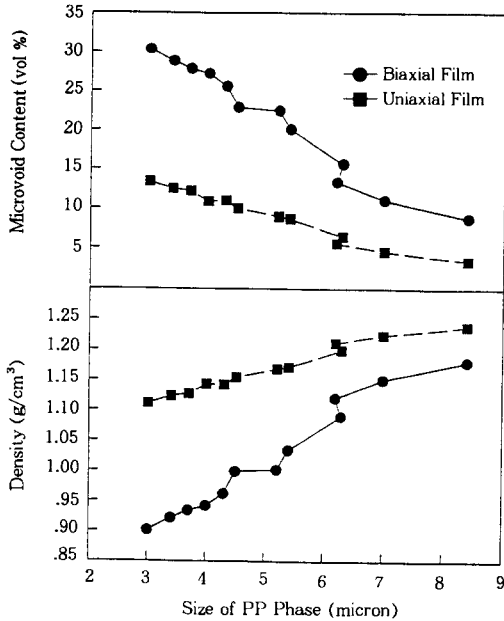
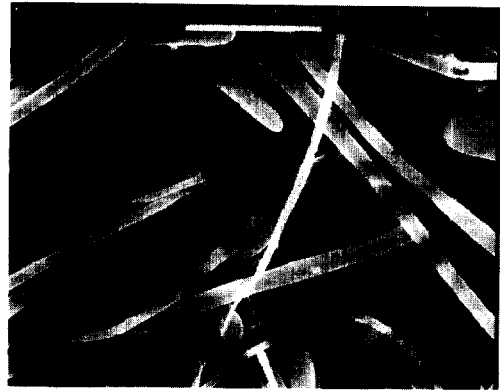


Figure 10. Microvoid contents and density of blend films against the size of PP phase in PENT/PP (90/10 wt%) blend sheets.

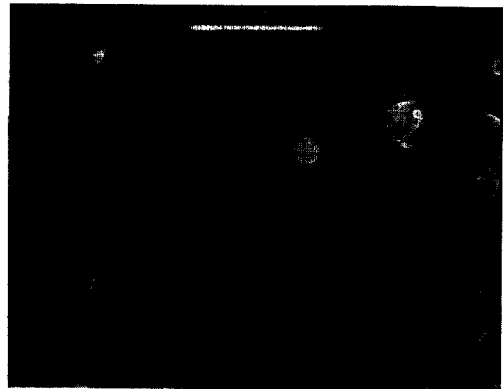
임을 알 수 있었다.

이제까지 앞에서 언급한 바와 같이, 용융압출 조건 변화에 따른 블렌드 시트내 PP 분산상의 평균입경과 이 시트로부터 연신된 필름의 밀도 및 공동함유율의 측정값을 Table 4에 나타내었다. 또한 블렌드 시트내의 PP 분산상의 크기 변화에 따른 블렌드 필름의 밀도변화 및 공동함유율 변화를 Fig. 10에 도시하였다. 그림에서 알 수 있듯이, 블렌드 시트내 PP 분산상의 크기가 작을수록 블렌드 필름의 밀도는 감소하였고, 공동함유율은 증가하였다. 이러한 미세기공의 형성으로 필름의 밀도는 감소하였고, 그리고 최적조건에서 PP 단독성분 필름의 밀도보다 낮은 PENT/PP 블렌드 필름을 얻을 수 있었다.

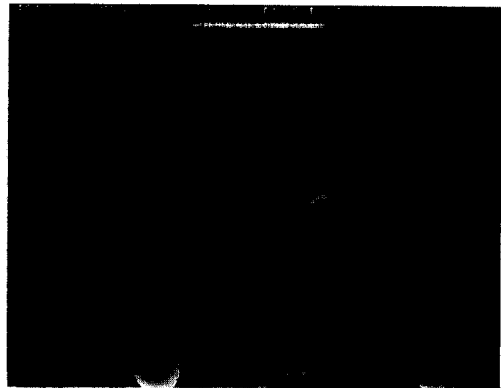
블렌드 칩, 시트, 필름 제조과정에서의 PP 분산상의 거동. 블렌드 칩으로부터 용융압출에 의한 블렌드 시트를 제조하고, 이 시트로부터 일축 및 이축연신에 의한 블렌드 필름을 제조하기까지의 블렌드내 PP 분산상의 형성거동을 고찰하기 위하여, 이들 각각의 블렌드형(블렌드 칩, 시트, 필름)으로부터 PP 분산상을 용매분리하여 이들의 형상을 SEM에 의하여 표면 관찰하였다. PENT/PP 블렌드 칩, 용융압출(285



(a)



(b)



(c)

Figure 11. Scanning electron micrographs of the PP extracted from (a) PENT/PP blend chip, (b) PENT/PP blend sheet, and (c) PENT/PP blend film.

℃, 90 rpm)에 의한 시트, 그리고 이 시트의 이축연신 필름으로부터 용매분리한 PP의 SEM형상 관찰을 Fig. 11에 나타내었다. 블렌드 칩으로부터 용매분리

한 PP의 형상은 두께가 약 $3\ \mu\text{m}$ 정도이고, 길이가 긴 실같은 형상을 하고 있었다. 블렌드 시트에서 용매분리된 PP의 형상은 블렌드 시트의 단면 형상 (Fig. 5)에 나타난 PP 분산상과 거의 같은 크기의 타원형을 지니고 있었다. 이는 용매분리 과정에서 블렌드내 PP 분산상의 형상을 그대로 유지한 채 분리되었음을 알 수 있었고, 또한 칩 내 실같은 형상의 PP가 블렌드 시트의 형성과정에서 구상으로 재분산되었음을 알 수 있었다. 그리고 이축연신 필름으로부터 용매분리된 PP 형상은 블렌드 시트로부터 분리된 것과 같은 크기의 타원형으로 보아 연신과정중 PP가 재분산 및 재결합 (coalescence)은 일어나지 않은 것으로 판단되었으며, 연신 필름의 단면형상 (Fig. 7)에 나타난 PP 분산상의 형상은 납작한 형태로 관찰되는 것으로 보아 이는 블렌드 시트로부터 연신으로 인한 PP 분산상의 형태가 변한 것이지 크기가 변하지 않은 것으로 예상할 수 있었다.

각 블렌드 형성과정에 따른 PENT Carboxyl 말단기 변화. 블렌딩 PENT 수지로부터 1차 용융압출 과정에 의한 블렌드 칩과, 이 칩으로부터 2차 용융압출 조건변화에 따른 블렌드 시트, 그리고 이 시트로부터 일축 및 이축연신에 의한 블렌드 필름을 만들기까지의 각 조건변화에 따른 각 블렌드형의 carboxyl 말단기를 측정하여 분해성을 평가하여 보았다 (Table 5).

블렌딩 PENT 수지와 PENT/PP 칩의 carboxyl 말단기는 각각 $14.5\ \text{eq./10}^6\text{g}$, $21.5\ \text{eq./10}^6\text{g}$ 으로 블렌딩 수지로부터 1차 용융압출 과정에 의한 carboxyl 말단기 변화는 $7.0\ \text{eq./10}^6\text{g}$ 수준이었다. PENT/PP 블렌드 시트의 PENT carboxyl 말단기는 $28.8\sim 40.0\ \text{eq./10}^6\text{g}$ 으로 용융압출 조건에 따라 다양하였다. 블렌드 칩으로부터 용융압출 조건변화에 따른 carboxyl 말단기 변화량은 $7.3\sim 18.5\ \text{eq./10}^6\text{g}$ 수준으로 압출온도가 높을수록 말단기가 많이 증가한 반면에 압출속도 변화에 따른 말단기 변화는 거의 없었다. 일축연신 필름 (연신배율; 1.0×3.0)과 이축연신 블렌드 필름 (연신배율; 3.0×3.0)의 carboxyl 말단기는 각각 $30.5\sim 41.7\ \text{eq./10}^6\text{g}$ 과 $32.9\sim 44.9\ \text{eq./10}^6\text{g}$ 이었고, 블렌드 시트로부터 일축 및 이축연신에 의한 carboxyl 말단기의 변화는 각각 $2\ \text{eq./10}^6\text{g}$ 과 $5\ \text{eq./10}^6\text{g}$ 정도로 그 변화폭이 적었다. 동일 연신온도에서 연신배율에 따른 carboxyl 말단기는 연신배

Table 5. PENT Carboxyl Endgroups, [-COOH] for PENT/PP Blend Types

blend types	extruding conditions		PENT carboxyl endgroups, [-COOH]		
	temperature ($^{\circ}\text{C}$)	screw speed (rpm)	of blend sheets	of uniaxial blend films ^a (eq./10 ⁶ g PENT)	of biaxial blend film ^b
PENT/PP1	275	80	28.8	32.9	30.5
PENT/PP2	275	90	29.1	33.3	30.7
PENT/PP3	275	100	29.5	33.7	31.1
PENT/PP4	275	110	30.0	34.2	31.5
PENT/PP5	285	80	33.0	37.6	35.0
PENT/PP6	285	90	33.9	37.7	35.7
PENT/PP7	285	100	34.0	38.6	36.1
PENT/PP8	285	110	34.4	38.9	36.3
PENT/PP9	295	80	38.5	43.1	40.2
PENT/PP10	295	90	38.9	43.5	40.8
PENT/PP11	295	100	39.7	44.4	41.5
PENT/PP12	295	110	40.0	44.9	41.7
PENT/PP chip	285	300		21.5	
PENT chip	-	-		14.5	

^a Uniaxial blend films were made from the blend sheet, Stretching ratio; 1.0×3.0 .

^b Biaxial blend films were made from the blend sheet, Stretching ratio; 3.0×3.0 .

율이 클수록 증가하는 경향이 있으나, 그 변화는 매우 적었다. 따라서 블렌드 필름내 carboxyl 말단기의 변화는 블렌드 시트의 용융압출 온도에 크게 의존함을 알 수 있었고, 압출온도 $275\ ^{\circ}\text{C}$ 의 블렌드 시트로부터 PENT 열분해가 가장 적은 블렌드 필름을 얻을 수 있었다.

결 론

본 연구에서는 90 wt%의 PENT와 10 wt%의 PP 함량을 가진 PENT/PP 블렌드 칩으로부터 용융압출 조건에 따른 블렌드 시트와 일축 및 이축연신에 의한 이들의 블렌드 필름으로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 용융압출 조건에 따른 블렌드 시트의 비등온 열적성질 (T_g , $T_{gt}-T_{gi}$, T_m , T_d , T_c)의 차이는 거의 없었으며, 이로부터 PP와 PENT는 용융압출 조건에 관계없이 상호 상용성이 없음을 알 수 있었다. 단독성분 PP의 경우는 $110\sim 117\ ^{\circ}\text{C}$ 영역에서 결정화가 가장 빨리 일어나는 반면 블렌드내 PP의 경우

에는 110~113 °C 영역에서 결정화가 빨리 일어남을 확인할 수 있었고, 또한 단독성분 PP가 블렌드내 PP에 비하여 상대적으로 결정화가 빨리 일어남을 등은 결정화 결과 알 수 있었다. TGA에 의한 PENT/PP 블렌드 시트의 열안전성은 PP 단독성분보다 우수하고 PENT 단독성분과 비슷하였다.

2) 블렌드 시트 내부에는 상호 비상용성에 기인된 타원형의 PP 분산상이 형성되었다. PP 분산상의 크기는 용융압출 조건변화에 따라 다양 (3~8 μm) 하였으며, 압출온도가 낮을수록 그리고 스크루속도가 증가할수록 작아졌다.

3) 블렌드 필름 내부에는 블렌드 시트의 내부에 형성되었던 PENT와 PP의 계면분리로 인하여 이축연신 과정에서 PP 분산상 주위로 미세기공이 형성되었으며, 이 기공에 의하여 블렌드 필름의 밀도가 낮아졌음을 알 수 있었다. 일축연신 및 이축연신에 의한 블렌드 필름의 공동함유율은 각각 3.4~13.4 vol%와 8.8~30.3 vol%로서 용융압출 조건에 따라 다양하였다.

4) 블렌드 시트내 PP 분산상의 크기가 작을수록 이의 연신 필름의 미세기공 함량은 증가하였고, 블렌드 필름의 밀도는 감소하였다. 즉 용융압출에 의한 블렌드 시트의 형성과정중 PENT와 PP의 점도가 적을수록 이들의 혼화성은 향상되어 블렌드 시트내 PP 분산상이 PENT 연속상 내부로 미세하고, 균일하게 분산되었고, 이러한 시트를 연신하였을 경우 미세기공이 많이 형성되어 가벼운 블렌드 필름을 얻을 수 있었다.

5) 블렌드 칩으로부터 용매분리한 PP의 형상은 두께 2~3 μm 정도이고, 길이가 긴 실같은 형상을 하고 있었다. 블렌드 시트에서 용매분리한 PP의 형상은 블렌드 시트내 단면 형상에 나타난 PP 분산상과 같은 크기의 타원형을 지니고 있었다. 이는 용매 분리 과정에서 블렌드내 PP 분산상의 형상을 그대로 유지한 채 분리되었음을 알 수 있었고, 또한 칩내 실같은 형상의 PP가 시트의 형성과정에서 구상으로 재분산되었음을 알 수 있었다. 그리고 블렌드 필름으로부터 용매분리된 PP 형상은 블렌드 시트로부터 분리된 것과 같은 크기의 타원형으로 보아 이축연신중에 PP가 재분산 및 재결합 (coalescence)이 일어나지 않은 것으로 판단되었으며, 블렌드 필름내 단면 형상

에 나타난 PP 분산상의 형상은 납작한 형태로 관찰되는 것으로 보아 이는 연신에 의하여 PP 분산상의 형태가 변한 것이지 크기가 변한 것은 아니므로 예상할 수 있었다.

참 고 문 헌

1. S. L. Akiyama, U. T. Inoue, and T. O. Nishi, "Polymer Blends", C.M.C., Tokyo, 1981.
2. W. E. Baker and M. Saleem, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 1634 (1987).
3. W. E. Baker and M. Saleem, *Polymer*, **28**, 2057 (1987).
4. M. W. Fowler and W. E. Baker, *Polym. Eng. Sci.*, **28**, 1427 (1988).
5. M. Saleem and W. E. Baker, *J. Appl. Polym. Sci.*, **39**, 655 (1990).
6. N. C. Liu, H. W. Xie, and W. E. Baker, *Polymer*, **34**, 4680 (1993).
7. N. C. Liu and W. E. Baker, *Polymer*, **35**, 988 (1994).
8. J. W. Barlow and D. R. Paul, *Polym. Eng. Sci.*, **24**(8), 525 (1984).
9. M. Lambla and M. Seadan, *Macromol. Symp.*, **69**, 99 (1993).
10. N. C. Liu, H. Q. Xie, and W. E. Baker, *Polymer*, **34**, 4680 (1993).
11. G. -H. Hu, Y. -J. Sun, and M. Lambla, *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 1039 (1996).
12. Y. -J. Sun, G. H. Hu, and M. Lambla, *Polymer*, **37**(18), 4119 (1996).
13. Y. -J. Sun, G. H. Hu, and M. Lambla, *Polym. Eng. Sci.*, **36**, 676 (1996).
14. Y. -J. Sun, G. H. Hu, and M. Lambla, *Angew. Makromol. Chem.*, **229**, 1 (1995).
15. Y. -J. Sun, G. H. Hu, and M. Lambla, *J. Appl. Polym. Sci.*, **57**, 1043 (1995).
16. H. T. Vainio, G. H. Hu, M. Lambla, and J. V. Seppala, *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 843 (1996).
17. C. -H. Tsai and F. -C. Chang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 321 (1996).
18. Ya. Georgiev, S. Stoyanov, and K. Dimov, *Angew. Makromol. Chem.*, **122**, 33 (1984).
19. P. Bataille, S. Boisse, and H. P. Schreier, *J. Elastomers Plast.*, **18**(4), 228 (1986).
20. P. Bataille, S. Boisse, and H. P. Schreier, *Polym. Eng. Sci.*, **27**(9), 622 (1987).

21. D. L. Wilfong, A. Hiltner, and E. Baer, *J. Mater. Sci.*, **21(6)**, 2014 (1986).
22. H. R. Spreuwers and G. M. W. Van der Pol, AP-28, *Plast. Ruber Process. Appl.*, **11(3)**, 159 (1989).
23. E. V. Nestrakh and M. Yu. Kuchinka, *Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved., Tekhnol. Legk. Prom. (Russ.)*, **6**, 51 (1989).
24. S. V. Vlsasov, G. V. Sagalaev, Yu. M. Filatov, R. S. Malyutina, and L. S. Livin, *Plast. Massy (Russ.)*, **10**, 52 (1973).
25. S. V. Vlsasov, G. V. Sagalaev, Yu. N. Diligenskii, and L. I. Kurakin, *Plast. Massy(Russ.)*, **2**, 34 (1973).
26. S. V. Vlsasov, A.V. Markov, and V. F. Putyakov, *kolloidn. Zh(Russ.)*, **45**, 747 (1983).
27. P. G. Koo, S. I. Kim, Y. H. Park, Y. C. Kim, and D. K. Kim, *Polymer(Korea)*, **21**, 4, 633 (1997).