

페플라스틱 재생을 위한 공중합체계 상용화제의 연구동향

The Research Trend of the Copolymer-Based Compatibilizers for the Recycling of Waste Plastics

허 영 삼* · 하 창 식* · 조 원 제*

서 론

최근 석유공업의 발달과 더불어 플라스틱의 이용도는 점점 증가되어 가고 있다. 그렇지만 1970년 중반 석유파동을 두 차례나 겪으면서 자원난이 심각해지자 산업발전 양상이 자원 및 에너지다소비 구조에서 자원절약적이며 기술집약적 산업구조로 이행하고 있다. 이러한 과정에서 신소재의 개발과 함께 환경적인 측면에서도 페플라스틱 재생의 필요성이 날로 높아지고 있다.

페플라스틱의 처리방법으로는 현재 소각법(in-cineration), 열분해법(pyrolysis), 매립법(reclamation)^{1,2}등이 있지만 한정된 공간과 대기오염으로 인하여 실용화에는 한계가 있고 자외선 분해법(U.V. degradation), 생물학적 분해법(bio-degradation)은 아직 연구단계에 있기 때문에 자원절약적 측면에서 재생법의 개발이 절실히 요구되어지고 있다(Fig. 1).

최근 Canada의 Ecol Polytech.에서 Delphi법에 의해 기술예측³을 행한 바에 따르면 플라스틱 재생의 조직적 회수의 실현은 1985년, 경제적 가치 실현은 1990년으로 예측한 바 있다(Fig. 2). 예상 회수율은 열가소성 플라스틱 95%(1980~1990년), 열경화성 플라스틱 41%(1988년), 혼합물은 63%(1986년), 비분별재생은 87%(1988년)로 예상하고 있다(Fig. 3). 이 중에서 혼합물 재생의

문제를 해결하기 위해서는, 먼저 플라스틱은 다종다양하기 때문에 한번에 식별하는 것이 용이하지 않으므로 용도를 구별하는 것이 합리적이다. 예를들면 mineral water병은 PVC⁴, 비료 봉투는 PE⁵, 탄산음료는 PET⁶등과 같이 분별 사용하는 것이 가능하다. 이와같은 재료는 회수가 용이하여 사용된 scrap을 재사용하거나 제3성분을 첨가하여 개질(modification)할 수도 있다.

페플라스틱의 재생(재생혼합 플라스틱)법⁷은 ① 수지별 분리재생법-길이·형상등의 차이에 의해 분류하여 재사용하는 방법 ② 직접 가소화법-수종의 플라스틱을 주성분으로 하는 원료를 종류별로 분류하지 않고 그대로 가소화하는 방법 ③

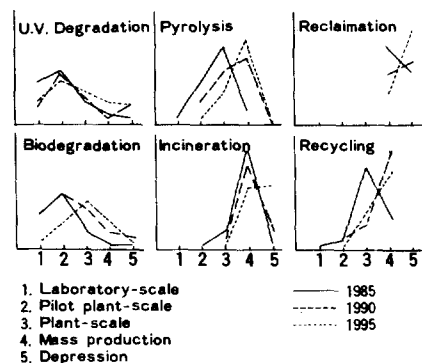


Fig. 1. Prediction of the development stage of the recycling technology for the waste plastics.

* 부산대학교 공과대학 고분자 공학과 (Young Sam Hur, Chang Sik Ha, and Won Jei Cho, Department of Polymer Science & Engineering, Pusan National University, Pusan 607, KOREA)

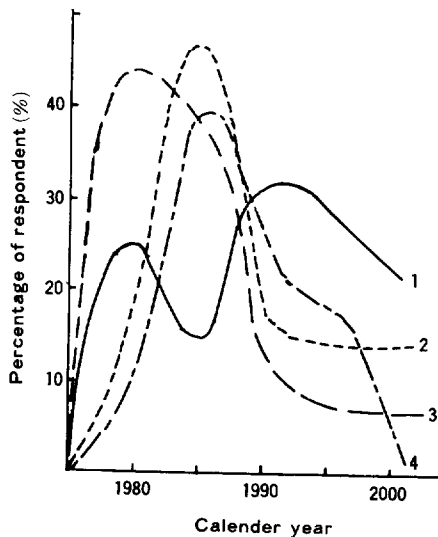


Fig. 2. The periodical trend-prediction of the recycling of the waste plastics.

1. Economical use of recycling ($R=90.5\%$)
2. Systematic recover ($R=59\%$)
3. Energy recover ($R=72\%$)
4. Efficient recycling of plastics ($R=87\%$)

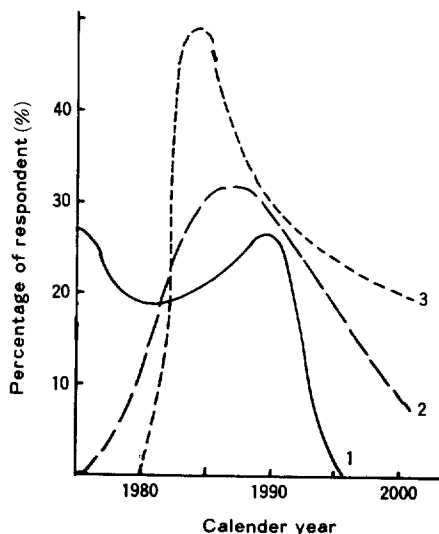


Fig. 3. The periodical trend-prediction of the waste plastics with different kinds.

1. Thermoplastics
2. Thermosets
3. Polymer mixture

개질법-상용화제 (compatibilizer), 강화충진제 등을 혼합하여 서로 다른 플라스틱의 상용성 및 물성을 개선하는 방법등이 있다. 그런데 분리재 생법은 공정이 복잡하고 경비가 많이 들며, 직접 가소화법은 제품물성에 문제가 있기 때문에 제 3의 물질을 충전하거나, 상용화제를 첨가해서 이 중 플라스틱간의 상호작용을 높이는 방법등이 최근 상당한 주목을 끌고 있다. 특히 폐플라스틱의 주성분⁸은 Table 1과 Table 2에서 보는 바와 같이 HDPE, LDPE, PP, PS, 그리고 PVC등이 주종을 이루고 있는데 이들의 혼합물에 상용화제를 혼합하여 mixing 상태가 개선되고 분산상과 기질고분자(matrix polymer)간의 상호특성을 함께 갖게 해 주는 물성의 상승효과(synergistic effect)를 나타내게 하는 연구가 많이 검토 되어지고 있다.

따라서 본고에서는 폐플라스틱의 재생에 있어서 경제적으로 이용가치가 큰 상용화제의 역할에 대하여 고찰해 보고 이의 연구방향을 모색하고자 한다. 상용화제로서는 여러가지 가능성을 생각할 수 있으나 여기서는 주로 copolymer를 사용한 system을 고려하였다.

Table 1. U. S. Plastics Sales in 1984

Materials	1984*	Percentage
Polyethylene, low density**	3,733	18.71%
Polyethylene, high density	2,666	13.36
Polypropylene and copolymers	2,205	11.05
Polyvinyl chloride and copolymers	3,013	15.10
Polystyrene	1,766	8.85
Others	6,572	32.93
Total	18,365	100

* unit : 1,000 metric tons

** include LLDPE

Table 2. Estimated Composition of Plastics in Solid Wastes

Polyolefins	54~71%
Polystyrene	17~20
PVC	11~13
Others	0~15

상용화제 (compatibilizer) 의 기본이론

상용화제의 정의 비상용성인 두개의 고분자는 물과 기름에서와 같이 어떻게 혼합하여도 평형상태에서는 거시적으로 상이 분리된다. 이와같이 A 고분자와 B 고분자가 서로 비상용성인 블랜드(blend) 계에 대해서 AB block 공중합체 또는 AB graft 공중합체는 일종의 물·기름계에서 계면활성제와 마찬가지로 유화제(emulsifier)로서 작용하는데⁹ 이와같이 고분자사슬에 의해 계면활성의 작용을 하는 물질을 상용화제 (compatibilizer) 라고 한다.

일반적으로 상용화제는 “블랜드에 있어서 두종의 고분자의 성질이 다른 것을 완화시켜 상분리되지 않고 구조를 안정화시키는 능력을 갖는 고분자물질”로 정의되는데^{10~12} 2 종 이상의 고분자물질의 비상용성은 고분자를 혼합했을때 적당한 상용화제, 즉 유사한 구조와 solubility parameter 를 갖는 block 또는 graft 공중합체에 의해 효과적으로 개선될 수 있다^{13~15}.

이와같이 고분자 사슬에 의한 계면활성은 상용화제의 기능을 뜻하는데 block 또는 graft 공중합체의 기능은 Fig. 4 에서 보여주는 바와 같이 A 상, B 상의 계면에 선택적으로 위치함으로 양상의 상용화제로 거동하고, 계면의 자유 에너지를 감소시켜 혼합시 분산을 양호하게 하며 응집체의 형성을 나타내 전체적으로 상분리에 대하여 안정성을 유지해 주고 계면의 점착성(adhesion)을 증가시킨다⁹.

Block 공중합체의 Microdomain Structure

Fig.5는 한정된 분자량을 가진 두개의 섞이지 않는 homopolymer 사이의 계면을 나타내고 있다.

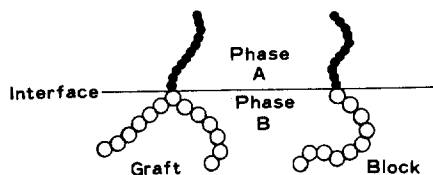


Fig. 4. Ideal location of block-and-graft copolymers at the interface between polymer phase A and B.

Fig.5의 아래쪽에는 계면(interface)지역을 통한 두 homopolymer의 밀도구배를 보여준다. 이들 지역의 두께 (a_i)와 계면장력(interfacial tension : γ)을 결정하는 물리적 원리는 매우 간단하다¹⁶. 계면의 profile이 명확하면 두개의 다른 고분자사이에는 접촉부위가 많고, 전체 자유에너지에 기여하는 엔탈피(enthalpy) 또는 상호작용 에너지(interaction energy)는 최소값을 갖는다. 그렇지만, 고분자 사슬의 자체분자끼리 상호작용을 나타내는 환원엔트로피(turning-back entropy)로부터 나온 자유에너지에 기여하는 엔트로피는 계면의 면적이 좁을수록 작다. 또한 이것은 계면 전체의 자유에너지를 증가시킨다. 한편 계면이 넓을수록 turning-back entropy는 증가되는데 그와 함께 상호작용에너지도 증가한다. 물론 최적 계면두께는 엔트로피와 엔탈피사이의 균형에 의해 결정된다.

Fig. 6에서 보여주는 diblock 공중합체계의 계면의 물성을 결정하는 데도 같은 원리를 적용한다. 이는 화학적으로 두 block의 매듭때문에 복잡하게 나타나는데 이러한 제한으로 부터 나타나는 계의 전체 엔트로피의 감소를 고려해야 한다. 특별히 joint의 위치나 동등한 엔트로피의 감소는 자유에너지항에 포함되어야 한다. 두개 block에 대한 동등한 길이의 diblock 공중합체계는 Fig.6에서 보여주는 lamellar domain을 형성한다. do-

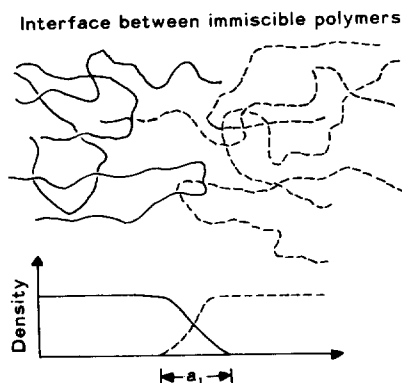


Fig. 5. Interfacial density profile between immiscible homopolymers of infinite molecular weight (a_i : thickness of interface).

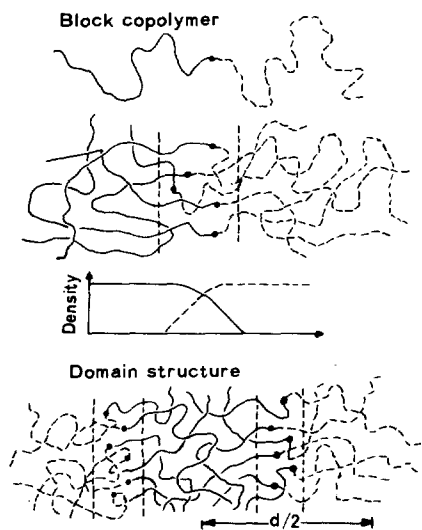


Fig. 6. Lamellar domain structure for diblock copolymers, showing interface region($d/2$: the spacing between the midpoints of neighboring microdomains).

main 안쪽의 사슬은 어느 정도 계에서 전체적으로 일정한 밀도를 유지하도록 펼쳐진다.

Polymer Blend에 있어 상용화제의 역할에 영향을 주는 요소

상용화제로 작용하는 Block 공중합체 서로 섞이지 않는 고분자에 대한 상용화제로서 block 공중합체의 작용은 대단히 중요하다. two-phase system에서 전체 자유 에너지는 총체적인(bulk) 효과와 계면에 의한 기여의 향으로 주어진다.

$$G = \sum_i N_i \mu_i + \gamma A$$

여기서 G 는 자유에너지, N_i 는 i 성분의 수, μ_i 는 i 성분의 chemical potential, γ 는 계면 장력, 그리고 A 는 계면의 면적이다. 만일 상용화제가 계면에 첨가되면 계면의 장력은 상당히 감소한다. 따라서 계면의 면적증가는 용이하게 될 것이다. Riess^{17,18}에 의해 알려진 것처럼 섞이지 않는 두 homopolymer에 대하여 block공중합체는 상용화제로서 사용된다. block공중합체가 계에 부가되면, 그것은 계면에 존재하여 작은 계면장력을 나타내면서 계면활성(interfacial activity)의 성질

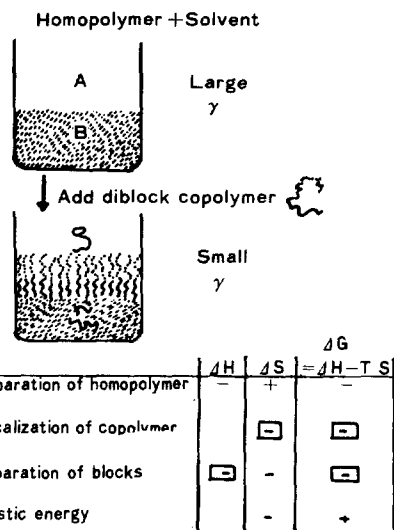


Fig. 7. Contributions of various terms to total free energy for system consisting of two immiscible homopolymers (including solvent) with diblock copolymer added as a compatibilizer. The boxed terms indicate the main contributions to γ , the interfacial tension.

을 갖게 된다.

Fig. 7에서는 전체 자유 에너지에 기여하는 여러 종류의 엔탈피와 엔트로피를 보여준다. block 공중합체가 계면에 위치하면(localization) 두개의 섞이지 않는 homopolymer사이에 상호작용 에너지를 낮추는 결과를 보여준다(Fig. 8). 이에 따라 앞절에서 밝힌 바와 같이 homopolymer 사슬의 환원 엔트로피 증가를 가져오므로 계면지역은 상당히 넓어지게 된다. 이와같이 이들의 기여효과는 전체 자유에너지를 감소시킨다. 또한 계면에 존재하는 block공중합체의 양은 한정되므로 엔트로피는 감소한다.

homopolymer상에서 두 block이 분리되면 공중합체가 block 상으로 있을때 상용하는 상호작용에 대하여 두 homopolymer쪽으로 배향된 block의 상호작용에너지가 크게 감소할 뿐만 아니라 두 block간의 상호 작용을 감소시킨다. 이들 block의 분리로 인하여 엔트로피는 감소하게 된다. 그리고 block공중합체의 신축(stretching)에 기인

하는 탄성에너지는 부가적으로 감소한다. 이는 전체 자유에너지의 증가를 나타내게 한다. 이들 기여의 합은 두 상(phase) 사이의 표면장력에 관한 효과를 결정하기 위하여 주의깊게 고려되어야 한다.

Fig. 8은 block공중합체가 첨가됐을 때 서로 섞이지 않는 homopolymer계의 계면의 밀도구배를 보여준다. 두 고분자의 A.B unit의 전체 밀도구배는 감소된 homopolymer의 밀도대신에 첨가된 block공중합체의 밀도가 거의 완전히 차지하게 되어 변함이 없다. 그렇지만 Fig. 8에서 보는 것처럼 homopolymer의 계면지역도 상당히 넓어지게 된다. block공중합체의 분리에 기인하여 homopolymer와 함께 편재된(localized) block 공중합체는 상호작용에너지를 감소시키고 따라서 계면장력의 감소를 나타낸다. 이들 이론에 기초한 상

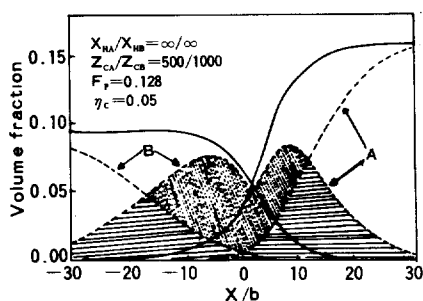


Fig. 8. Interfacial density profiles of styrene homopolymer (A; upper dashed curve), styrene blocks of copolymer (A: lower dashed curve), butadiene homopolymer (B: left dashed curve), butadiene blocks of copolymer (B: right dashed curves). The solid lines correspond to the total volume fractions of the A and B components, and the length through the interface region is measured in units of the average Kuhn length, b . The degrees of polymerization of the homopolymers are denoted by X_{HA} , X_{HB} and the corresponding quantities for the blocks are Z_{CA} , Z_{CB} , F_P is the initial weight fraction of homopolymer present and η_C is the weight fraction of copolymer with respect to one of the (equal weight) homopolymers.

제한 제산은 polystyrene-polybutadiene block공중합체를 부가한 polystyrene-polybutadiene과 styrene계에 대하여 Noolandin과 Hong¹⁹에 의해 제산되었다.

계면에서의 공중합체의 형태 공중합체가 상용화제로 효과적으로 작용하려면 앞의 절에서 논 것처럼 blend계면에 우선적으로 위치(localized)해야 하며 segment는 한 고분자의 주쇄의 표면에 흡수되어야 한다. 공중합체에 여러개의 가지(branch)가 존재하면 homopolymer상의 주쇄의 segment에 침투하는데 접근을 방해한다¹⁰(Fig.4). 따라서 Riess^{17,18}는 graft공중합체에서는 고분자상에서의 침투에 대해서 저항을 나타내기 때문에 block 공중합체보다는 계면활성이 좋지 않으며 triblock 공중합체도 같은 이유로 diblock 공중합체보다 계면활성이 보다 좋은 효과를 나타내지 않는다고 보고하고 있다.

공중합체의 분자량 Fig. 9는 A.B계의 부피분율로서 계면의 크기를 정량적으로 도시한 것으로 계면의 크기가 공중합체 분자량의 함수임을 나타내고 있다. 여기서 세그먼트 상호작용의 척도는 두개 세그먼트(segment)의 solubility parameter 차 $(\delta_A - \delta_B)^2$ 로서 나타냈다^{20,21}. 개념적으로, 계면지역(interfacial zone)의 부피분율이 거의 "0"일때, 명확한 계면이 존재하는데 Fig. 9의 가로축이 매우 크기 때문에 분자량이 크거나 또는 세그먼트 상호작용이 큰것이 필요하다. 그렇지만 계면의 부피분율이 거의 "1"이라면 domain에서 상분리가 없고 또한 분자량이 작거나 세그먼트 상호작용 $(\delta_A - \delta_B)$ 이 매우 작아야 할 것이다.

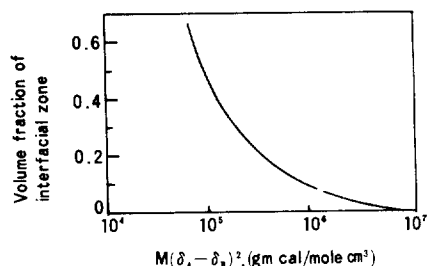


Fig. 9. Theoretical estimate of the interfacial region of an AB block copolymer.

그러므로 두개의 homopolymer가 상용성이 있다면, 그 blend에 공중합체를 부가하면 한 상으로 나타내기 때문에 공중합체의 응집에너지(cohesive energy)와 결합에너지의 큰 차이때문에 점착성이 충분하다면 훨씬 낮은 계면점유밀도를 갖게 된다. 즉 block공중합체에 대해서 낮은 분자량이 요구될 것이다. 만일 두 고분자가 섞이지 않는다면 block공중합체는 한 상으로 나타나지 않는다. 이 경우 block공중합체는 상용화제 역할을 하며 이때 block공중합체는 그들 domain에 침투하기 위해 충분한 응집에너지를 가져야 하기 때문에 높은 분자량이 필요하다.

공중합체의 극성 및 기타 고분자 블랜드에서 공중합체 사슬의 유연성이나 극성기는 계면에서 상용화제 효과를 나타내는데 특히 pendant groups으로서 carboxyl과 hydroxyl group을 갖는 고분자 블랜드계에서는 수소결합을 통한 분자결합에 의하여 상(phase) 사이에 좋은 점착성을 나타내는 점이 주목을 끌고 있다. C.Vasile²²는 poly(acrylic acid)와 poly(vinyl alcohol-co-vinyl acetate)의 blend에서 공중합체의 hydroxyl group의 몰함량이 높을수록 극성에 의한 수소결합으로 상용성이 증가하는 것을 보고하고 있다. 이러한 극성 혹은 2차적 분자간 인력을 이용한 상용화제도 연구가 계속 진행되고 있다.

그외 상용화제로서 용융상태에서 촉매에 의한 서로 다른 비상용성 고분자의 계면화학 결합으로 상용성을 증대시키는 연구가^{23,24} 현재 진행중이며 가장 유용한 상용화제는 각각 다른 monomer나 segment가 blend성분의 어느 한쪽에 더 잘 부착하는 공중합체이다. 여기서 공중합체의 응용은 statistical, block 또는 graft공중합체와 같은 구조에 따라 분류된다. 이들은 상용화제에 대한 개념을 잘 이해하도록 도와주는 기본성분 이기는 하지만 고분자 blend계에서 이외의 다른 공중합체나 제3 성분도 상용화제로서 사용가능하다는 점도 연구 검토되어야 할 것이다.

상용화제의 연구동향

앞의 절에서 언급한 바와 같이 polymer A와

polymer B의 계면을 점착시켜 양호한 물성을 갖는 복합플라스틱을 얻기 위해서는 solution blending 또는 mechanical blending에 의한 polyblend¹² 방법으로 이루어지고 있는데 이미 polyethylene/PVC계에서는 1973년 C.E.Lock^{11,14,26}에 의해 상용화제로서 chlorinated polyethylene(CPE)이 사용되는 것으로 보고됐고, polystyrene/LDPE계에서는 PE에 styrene을 graft시킨 graft 공중합체가 분산영역을 극대화하고 계면의 좋은 점착성을 나타내는 것은 Barentsen^{15,25}의 morphology 연구에 의해 보고된 바 있다. 더우기 thermoplastic elastomers의 개발과 함께 scrap의 재사용에 관한 연구는 그후 계속 연구가 진행되고 있는데 최근 대표적인 상용화제 사용연구동향에 대하여 Table 3에 요약해서 나타내었다.

연구 예

Low Density Polyethylene/Polystyrene/EVA Copolymer or EPDM Fig.10과 Fig.11은 low density polyethylene(LDPE)와 polystyrene(PS) 50/50에 ethylene-vinyl acetate copolymer(EVA) 또는 ethylene-propylene-diene terpolymer(EPDM)을 압출기로 혼합 했을때 첨가된

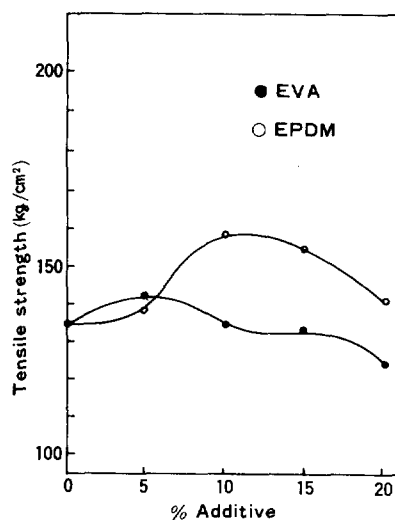


Fig. 10. Tensile strength of low density polyethylene-polystyrene blends with additive(EVA and EPDM).

Table 3. Typical Usage of Compatibilizer for the Blend Materials of Solid Wastes

Component		Compatibilizer	Remarks	Investigators
Polymer A	Polymer B			
High-density polyethylene (HDPE)	Poly(ethylene-terephthalate) (PET)	styrene-ethylene butylene-styrene triblock copolymer (SEBS)	PP/PET is grossly incompatible. Block copolymer(SEBS) plays main role to improve impact strength with good adhesion of HDPE/PET. Blend: single screw extruder	T.D.Traugott, et. al. ²⁷
High-density polyethylene (HDPE)	Polystyrene (PS)	Styrene-ethylene butylene-styrene triblock copolymer (SEBS)	Addition of a SEBS block copolymer increases the ductility. Blend: single screw extruder	C.R.Lindsey, et. al. ²⁸
High-density polyethylene (HDPE)	Polypropylene (PP)	ethylene-propylene block copolymer	Block copolymer improves the ductility. Blend: single screw extruder	D.W.Bartlett, et. al. ²⁹
Low-density polyethylene (LDPE)	Polypropylene (PP)	ethylene-propylene random copolymer (EPR) ethylene-propylene block copolymer (EPB)	The addition of copolymer improves the interfacial adhesion and obtain high impact strength. Blend: single screw extruder	W.E.Chiu and S.J.Fang ³⁰
Low-density polyethylene (LDPE)	Polystyrene (PS)	ethylene vinyl acetate copolymer (EVA) ethylene-propylene-diene-terpolymer	The inclusion of additives like EVA or EPDM increases both the tensile strength and toughness of the blends. Blend: twin screw extruder	A. Ram, et. al. ³¹
Isotactic polystyrene	Isotactic polypropylene	isotactic polystyrene-isotactic polypropylene diblock copolymer	Diblock copolymer influences dramatically the phase distribution and enhance impact strength	L. D. Giudice, et. al. ³²
Linear-low-density polyethylene (LLDPE)	Polypropylene (PP)	ethylene-propylene block copolymer	The addition of block copolymer increases rigidity, strength, and brittleness. Blend: single screw extruder	M.M.Dumoulin, et. al. ³³
Polyamide 6	amorphous random ethylene-propylene rubbery copolymer (EPM)	functionalized rubber-EPM-g-succinic anhydride(EPM-g-SA)	EPM-g-SA behaves as an interfacial agent, improving the adhesion between rubber EPM and polyamide, and improves impact strength in the brittle region. Blend: Brabendar mixer	S.Cimmino, et. al. ³⁴

상용화제 양에 따른 인장강도와 충격강도를 각각 나타내고 있다³¹. 인장강도는 상용화제를 6~18% 정도 첨가했을 때 증가하는 것으로 나타나고 있는데 특히 EVA를 7.5~10% 첨가했을 경우 최대로 나타나고 있으며 충격강도도 점진적으로 증가하는 경향을 보이고 있다. 이는 EVA와 EPDM

이 계면에서 상용성 증가로 강도를 증가시키는 효과를 나타냄을 예측할 수가 있다.

High Density Polyethylene/Poly(ethylene terephthalate) / SEBS Copolymer Fig. 12와 Fig. 13은 high density polyethylene(HDPE) 과 poly(ethylene terephthalate) (PET) 에 styrene

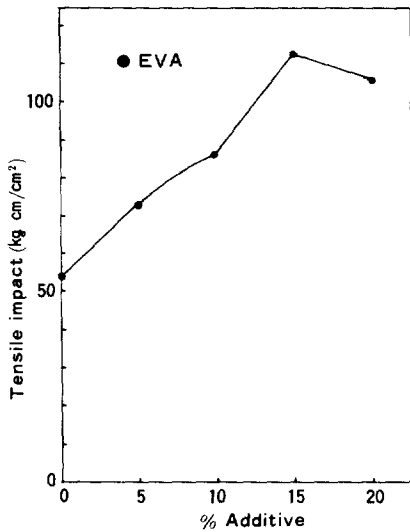


Fig. 11. Tensile impact of low density polyethylene/polystyrene blends with additive (EVA).

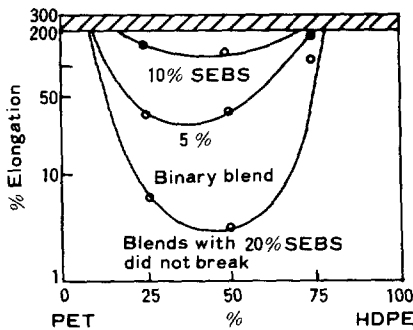


Fig. 12. Elongation at break for PET-HDPE blends with and without SEBS made by injection molding crosshatched region represents full traverse of Instron cross-head.

함량이 약30%인 styrene-ethylene butylene-styrene(SEBS)를 첨가했을때 신율(elongation)과 충격강도를 나타낸 것으로 이성분계 블랜드에서는 HDPE/PET의 비상용성에 의해 50/50 조성에서 minimum peak를 보여주고 있다²⁷. 그렇지만 SEBS의 첨가로 신율과 충격강도는 증가하고 있다.

Triblock공중합체인 SEBS는 고분자 블랜드의

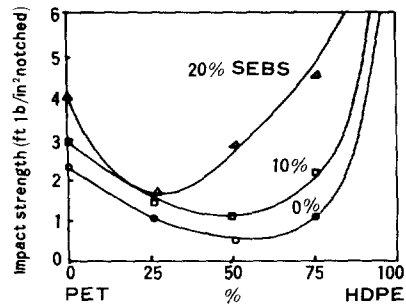


Fig. 13. Notched Izod strength for PET-HDPE with SEBS.

넓은 범위에서 기계적 물성을 향상시켜 주는 thermoplastic elastomer로서 알려지고 있는데^{28,35~38} 앞서와 같이 HDPE/PET 계에서 mechanical compatibility에 대한 유용한 상용화제로 가능성이 있음을 입증해 주고 있는 것이다. 더우기, 10% SEBS를 첨가함에 의해 50HDPE/50PET 조성의 블랜드 재료는 매우 취성적(brittle)인 재료에서 연성(ductility)을 갖는(>100% elongation at break) 재료로 변화하는 것을 보여주는데 SEBS는 HDPE/PET blend에서 tensile toughness를 개선하는 좋은 첨가제가 될 것이며 그렇지 않으면 HDPE/PET는 매우 나쁜 기계적 물성을 나타낼 것이다. 또한 Fig. 13에서 보는 바와 같이 유용한 효과로 PET-rich blend보다 HDPE-rich blend에서 더 좋은 물성을 보여주고 있다.

High-Density Polyethylene/Polystyrene/SEBS Copolymer Fig. 14는 high density polyethylene과 polystyrene계에서 SEBS를 첨가한 경우의 조성에 따른 신율을 보여주고 있는데²⁸ 이성분계 blend의 minimum peak가 나타나고 있는 것으로 보아 상용성이 안좋은 것을 알 수가 있다. 이는 SEBS의 부가량에 이들 blend의 연성(ductility)이 상당히 증가하는 것을 볼 수 있다. 즉 50/50 blend에서는 8%이하에서 신율이 나타나는데 이들 blend에 block공중합체를 20%부가하면 거의 신율이 100%로 나타나고 있다. 즉 사용하기가 어려운 매우 취성적인 재료가 실제생활에 응용이 가능한 연성재료로 물성이 변하고 있다.

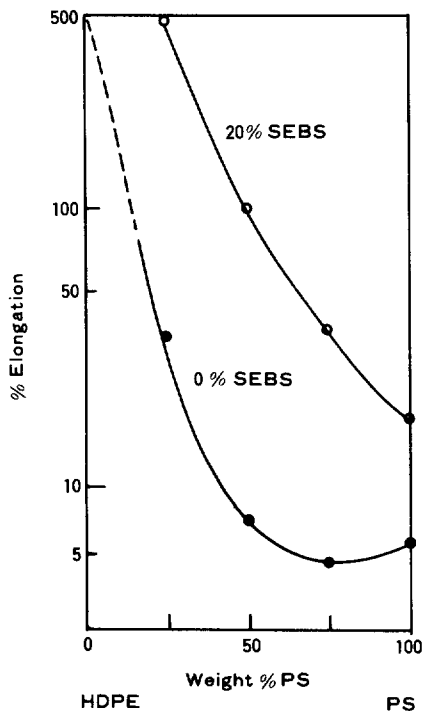


Fig. 14. Elongation at break for binary blends (●) and ternary blends containing 20% SEBS (○).

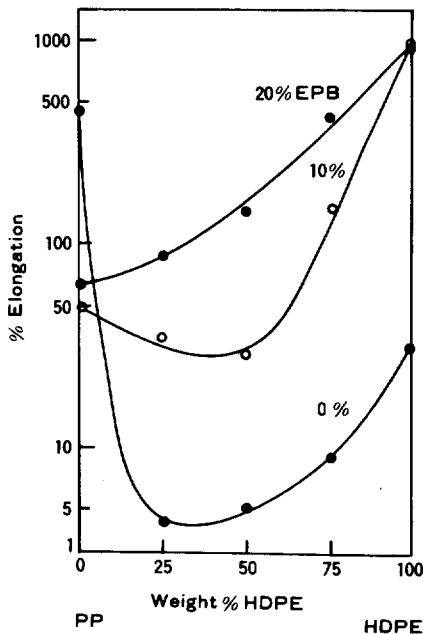


Fig. 15. Mechanical properties of PP/HDPE with ethylene-propylene block copolymer (EPB).

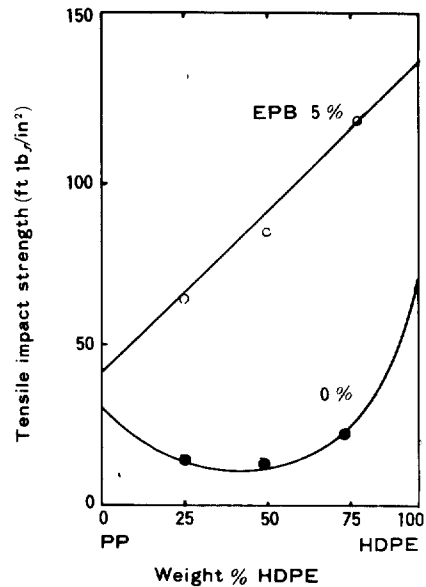


Fig. 16. Tensile impact strength of compression molded blends with ethylene-propylene block copolymer (EPB).

High-Density Polyethylene/Polypropylene / Ethylene-Propylene Block Copolymer Fig. 15와 Fig. 16은 high-density polyethylene과 polypropylene에 ethylene-propylene block copolymer (EPB)를 부가한 경우의 신율과 충격강도를 나타내고 있다²⁹. 역시 앞서와 같은 결과로 block 공중합체는 계면에서 상용성을 증가시킴에 따라 물성의 향상을 나타내고 있다.

Low-Density Polyethylene/Polypropylene / Ethylene-Propylene Copolymer Table 4는 low-density polyethylene과 polypropylene에 ethylene-propylene random copolymer (EPM) 그리고 ethylene-propylene block copolymer (EPB)를 첨가했을 경우의 물성을 나타낸 것이다³⁰. Table 4에서 보는 바와 같이 공중합체를 부가하면 계면의 접착성을 효과적으로 증가시킴으로 삼성분계 blend의 물성은 증가한 경향으로 보여주고 있다.

Polyamid 6 (PA 6) /EPM/Functionalized rubber (EPM-g-succinic anhydride) Fig. 17은 polyamid 6/EPM, polyamide 6/EPM-g-SA의 이성

Table 4. Comparison of Mechanical Properties among Ternary Blends(LDPE/PP/Compatibilizer), Binary Blends(LDPE/PP), and Hopolymer(LDPE)

Sample	IS *** (kg cm/cm ²)	Modulus (kg/cm ²)	Yield TS (kg/cm ²)	Yield el. (%)	Nominal break (kg/cm ²)	break el. (%)
PP70%/LDPE20%/RC10%*	33.3	3,730	254	27	183	280
PP70 /LDPE20 /BC10 **	16.2	4,000	337	24	202	230
PP85 /HDPE15	5.1	5,020	383	17	181	100
PP75 /HDPE25	5.2	4,810	374	17	161	—
PP85 /LDPE15	5.7	4,000	326	19	154	120
PP75 /LDPE25	6.1	3,569	300	20	124	110
LDPE 100	5.5	4,660	375	20	202	150

* RC : Random Copolymer(ethylene-propylene) (EPM)

** BC : Block Copolymer(ethylene-propylene) (EPB)

*** Impact Strength

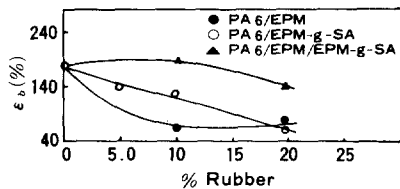
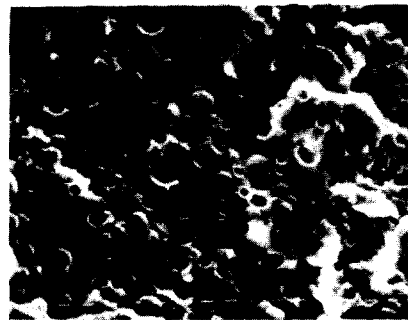


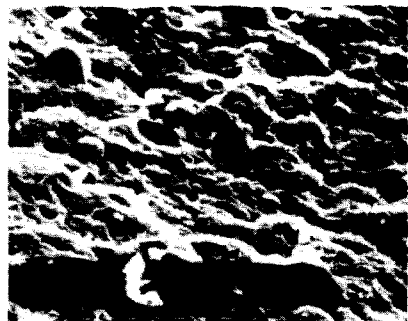
Fig. 17. Elongation at break(ϵ_b) for binary and ternary blends versus rubber concentration.

분계 blend와 polyamid 6/EPM/EPM-g-SA의 삼성분계 blend에서의 신율(ϵ_b)에 대하여 plot한 것이다³⁴. 파괴점에서의 신율은 고무의 함량이 증가함에 따라 이성분계에서 서서히 감소하지만 삼성분계에서는 고무 조성 10%에서 최대 peak를 나타낸 것을 볼 수가 있다. 즉 PA6/EPM, PA6/EPM-g-SA의 blend계에서는 상호 점착성이 없는 비상용성인 것을 예측할 수가 있는데 이는 Fig. 18(a)의 SEM 사진에서도 볼 수가 있다. 이성분계에서는 약 20 μ m의 평균 직경을 가진 입자 형태로 분산된 고무상 domain을 볼 수가 있고 cavities의 벽이 매우 smooth하다는 사실로부터 이성분계의 계면에 점착성이 없다는 것을 지적할 수 있다.

삼성분계에 대해서는 graft공중합체가 PA6 matrix와 rubber dispersed phase(EPM)사이의 표면활성작용을 증가시키는 것으로 예측할 수가 있는데 이는 Fig. 18 (b)의 SEM사진에서의 분산상 형태를 보면 잘 알 수가 있다. 즉 삼성분계 블



(a)



(b)

Fig. 18. SEM micrographs of fracture surface of binary and ternary blend :

a) Polyamid 6/EPM (90/10), 320X

b) Polyamid 6/EPM/EPM-g-SA (90/5/5), 320X

랜드에서는 전체 시료를 통하여 일정하게 분포된 구형의 domain과 거친 표면의 cavities의 존재를 볼 수가 있는데 이는 domains이 matrix와 함께

점착되어 있다는 것으로 볼 수가 있다. 따라서 EMP-g-SA는 matrix와 분산상 사이에 점착성을 촉진하는 상용화제로 작용함을 알 수 있다.

그외의 연구로서 부분적으로 중성화된 ethylene/methyl methacrylate 공중합체로 된 ionomer는 polyethylene을 nylon과 poly(butylene terephthalate)와 결합하기 위해 제안되었다. polystyrene과 polycaprolactam blend에서는 몇 퍼센트의 styrene/maleic anhydride 공중합체를 혼합하면 더욱 유용하다고 보고를 하고 있다³⁹.

결 론

이상과 같이 이중 비상용성 고분자에서 copolymer계 상용화제(compatibilizer)의 역할에 대하여 살펴 보았다.

상용화제를 사용한 복합플라스틱의 물성은 내충격성, 인장강도, 그리고 강인성등에서 우수하게 나타나고 있으며 산업재료로 사용이 가능함을 예견할 수 있는데 이는 자원절약 및 환경적 측면에서 앞으로 이에 관한 연구활동이 더욱 활발하리라고 생각된다.

그런데 복합플라스틱의 재생에 있어서 어떤 copolymer계의 상용화제를 선택하느냐가 매우 중요하다. 두개의 혼합 고분자와 유사한 구조를 갖고 계면에서 표면에너지 감소시킬 수 있는 상용화제는 thermoplastic elastomer의 개발로 한층 연구가 활발히 진행될 전망이다 계면에서의 상용화제의 mechanism에 관해서는 학문적으로 해결해야 할 점이 아직 많다고 생각한다.

또한 이들 재생가공의 가공기술도 개발되어야 할 것이다. 즉, 서로 다른 고분자를 blend하기 때문에 가공조건에 따른 혼합정도, 물성 변화 등의 영향을 고려하여 system을 설계할 필요가 있을 것이다.

참 고 문 헌

1. M. Roy, *Polym. Eng. Sci.*, **18**, 721 (1978).
2. J. E. Guillet, *J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp.*, **35**, 599 (1979).
3. H.P. Schreiber, *Int. J. Polymer Mater.*, **6**, 197 (1978).
4. *Mod. Plast. Int.*, **10**, 26 (1980).
5. P. Burgaud, *J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp.*, **35**, 469 (1979).
6. *Mod. Plast. Int.*, **10**, 64 (1980).
7. 藤村每一, 岩倉賢次, *プラスチック*, **32**, 69 (1981).
8. *Mod. Plast. Int.*, **15**, 26 (1985).
9. 秋山三郎, 井上隆, 西敏夫, “ポリマーブレンド(相溶性と界面)” chap.3~4, シュエムシー, 1984.
10. D. R. Paul and S. Newman, “Polymer Blends,” Vol. I and II, Academic Press, New York, 1978.
11. D.R. Paul, C.E. Locke, and C.E. Vinson, *Polym. Eng. Sci.*, **12**, 157 (1972).
12. A.J. Yu, “Multicomponent Polymer Systems” (N.A.J. Platzer, ed). Adv. Chem. Ser., Vol. 99,2, Amer. Chem. Soc., Washington, D.C., 1971.
13. N.G. Gaylord, “Copolymers, Polyblends, and Composites” (N.A.J. Platzer, ed.), Adv. Chem. Ser., Vol. 142, 76, Amer. Chem. Soc., Washington, D.C., 1975.
14. D.R. Paul, C.E. Locke, and C.E. Vinson, *Polym. Eng. Sci.*, **13**, 202 (1973).
15. C.E. Locke and D.R. Paul, *J. Appl. Polymer Sci.*, **17**, 2597 (1973).
16. J. Noolandi, *Polym. Eng. Sci.*, **24**, 70 (1984).
17. G. Riess, J. Koher, C. Tournat, and A. Banderete, *Makromol. Chem.*, **101**, 58 (1967).
18. G. Riess and Y. Jolivet, “Copolymers, Polyblends, and Composites” (N.A.J. Platzer, ed.), Adv. Chem. Ser., Vol. 142, 243, Amer. Chem. Soc., Washington, D.C., 1975.
19. J. Noolandi, and K.M. Hong, *Macromol.*, **15**, 482 (1982).
20. D.J. Meir, “Block and Graft Copolymers” (J.J. Burke and V. Weiss, eds.), Syracuse, New York, 1973.
21. D.J. Meir, *Polym. Prepr. Amer. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.*, **15**, 171 (1974).

22. C. Vasile, I. Agherghinei, and C. Ghergheluca, "Interrelations between Processing, Structure and Properties of Polymer Materials" (J.C. Seferis and P.S. Theocaris, eds.), Elsevier Science Publishers B.V., New York, 69, 1984.
23. L.Z. Pillon and L.A. Utracki, *Polym. Eng. Sci.*, **24**, 1300 (1984).
24. A.M. Kotlier, *J. Polym. Sci., Macromol. Rev.*, **16**, 367 (1981).
25. W.M. Barentsen, D.H. Heikens, and P. Piet, *Polymer*, **15**, 119 (1974).
26. C.E. Locke and D.R. Paul, *Polym. Eng. Sci.*, **13**, 308 (1973).
27. T.D. Traugott, J.W. Barlow, and D.R. Paul, *J. Appl. Polymer Sci.*, **28**, 2947 (1983).
28. C.R. Lindsey, D.R. Paul and J.W. Barlow, *J. Appl. Polymer Sci.*, **26**, 1 (1981).
29. D.W. Bartlett, J.W. Barlow, and D.R. Paul, *J. Appl. Polymer Sci.*, **27**, 2351 (1982).
30. W.E. Chiu and S.J. Fang, *J. Appl. Polymer Sci.*, **30**, 1473 (1985).
31. A. Ram, M. Narkis, and J. Kost, *Polym. Eng. Sci.*, **17**, 274 (1977).
32. L.D. Giudice, R.E. Cohen, G. Attlla, and F. Bertinotti, *J. Appl. Polymer Sci.*, **30**, 4305 (1985).
33. M.M. Dumoulin, C. Farha, and L.A. Utracki, *Polym. Eng. Sci.*, **24**, 1319 (1984).
34. S. Cimmino, L. Dorazio, R. Greco, G. Maglio, M. Malinconico, C. Mancarella, E. Martuscelli, R. Palumbo, and G. Ragosta, *Polym. Eng. Sci.*, **24**, 48 (1984).
35. D.W. Bartlett, D.R. Paul, and J.W. Barlow, *Mod. Plast. Int.*, **58** 60 (1981).
36. W.P. Gergen and S. Davison, U.S. Pat., **4**, 107, 130 (1978), assigned to Shell Oil Co.
37. 早乙女和雄, 高分子加工, **34**卷 2號, 19 (1985).
38. 早乙女和雄, 高分子加工, **34**卷 3號, 31 (1985).
39. A. Rudin, "The Elements of Polymer Science and Engineering" chap. 12, Academic Press, New York, 1982.