Polymer(Korea). Published by the Polymer Society of Korea
Vol. 13, No. 5, 1989

폴리스티렌 / 폴리에틸렌 블렌드에서 이오노머의 영향

김 광 웅 · 박 태 석
한국과학기술원 고분자공정연구실
(1988년 10월 27일 접수)

Effect of Ionomer on Polystyrene/Polyethylene Blends

Kwang Ung Kim and Tae Suk Park
Polymer Processing Laboratory, Korea Advanced Institute of Science and Technology, P. O. Box 131, Cheongryang, Seoul 130-650, Korea
(Received October 27, 1988)

요 약 : PS / HDPE와 PS / LDPE 블렌드에서 상업적으로 생산되고 있는 아연염 E / MAA (ethylene / methacrylic acid) 이오노머(Surlyn)의 영향을 유성학적 성질과 기계적 성질로써 조사하였다. 이오노머 농도가 무게로 5%인 PS / HDPE 및 PS / LDPE 블렌드의 점도는 약간 상승하나, 유성학적 성질이나 가공성을 크게 변화시킬 정도는 아니다. 인장강도와 연신률로 측정된 기계적 성질에 5% 이오노머의 농도는 큰 영향을 주지 않고 있다. 그러나 블렌드의 구성성분과의 상용성 및 분자량을 감안하여 적절하게 설계된 이오노머는 통상의 상용화작용 외에 이온결합력을 이용할 수 있으므로 좋은 상용화제의 가능성을 지니고 있다.

Abstract : In PS / HDPE and PS / LDPE blends, effect of an ionomer (Zn salt of E / MAA, Surlyn) is studied in terms of rheological and mechanical properties. With 5 wt.% ionomer concentration, viscosity of PS / PE blends is increased slightly, but with no significant change in rheological properties or processability. Also, inclusion of 5% ionomer does not affect tensile strength and elongation of the blend significantly. However, the properly designed ionomer can be a good compatibilizer by utilizing usual compatibilizing action as well as ionic characteristic. The design of ionomer shall include compatibility with constituent of the blend and size of blocks.

서 론

비상용성 블렌드인 PS / PE에 대한 블럭공중합체의 영향은 이미 보고한 바 있다.[1~3] 기계적 성질, 유성학적성질, 열적성질 및 형태학을 감안하여 알맞게 합성된 블럭공중합체는 PS와 PE블렌드 같은 비상용성 블렌드에서 좋은 상용화제(compatibilizer)로 이용될 수 있음을 보여주었다. 블럭공중합체에 의한 상용화 작용의 최적을 위해서는 다음 몇가지 조건이 중요하다. 첫째, 블럭공중합체의 각 블럭은 블렌드되는 구성성분과 각각 상용성이 있어야 한다. 둘째, 블럭공중합체의 블럭의 크기(분자량)가 상용성이 있는 구성성분의 크기와 배열이 같거나 비슷해야 한다. 셋째, 블렌

드의 유성학적 성질, 기계적성질, 가공성등을 감안하여 최적의 성질을 얻을 수 있는 함량을 선택하여야 한다.

비상용성 고분자 블렌드에서 계면접착을 향상시키는 여러가지 방법이 제안되어 왔다. 예로써 높은분자량 물질의사용,[4] 공결정화,[5~7] 가교화,[6,8] 상호침투구조,[9] 기계적결속[10,11] 등이 알려져 있는데, 각 방법마다 문제점을 내포하고 있다. 즉 높은 분자량 물질은 블렌드에의 분산이 큰 과제이며, 공결정화 방법은 구조가 같거나 비슷한 물질에 한정된다. 가교화, 상호침투구조, 기계적결속 등의 방법은 효과면에서 비교적 낮은 편이고 정량적 분석이 매우 어렵다. 따라서 블럭공중합체는 블럭크기(분자량), 블럭수, 상용성을 위한 화학적 구조의 선택 등 많은 이점을 내포하고 있어 상용화제로서의 가능성이 매우 높다.

듀폰사의 Surlyn으로 시작된 이오노머(ionomer)란 이름은[12] 이젠 이온성 고분자물질의 총칭으로 사용되고 있다. 특히 이온성을 보유하면서 열가소성 물질과 같은 가공성을 보유한 물질로서 특이한 구조와 성질로 인해 물성에서도 독특한 면을 지니고 있다.[13~18] 본 연구에서는 비상용성 PS/PE 블렌드에서 이오노머의 상용화제 가능성을 조사한다. 상업적으로 제조되는 이오노머이기 때문에 PS/PE 블렌드에 적합하지 않을 수도 있고 또 에틸렌과 소량의 메타크릴산(통상 20% 이하)의 랜덤 공중합체이여서 상용화제로써 최적의 물성은 기대하기 어렵지만 그 가능성을 조사하는데 목적을 둔다.

실 험

물 질

블렌드에 사용한 세 고분자물질은 폴리스티렌(PS), 고밀도 폴리에틸렌(HDPE), 저밀도 폴리에틸렌(LDPE)으로 상업적으로 생산되는 것들이다. 블렌드는 PS/HDPE와 PS/LDPE로서 사용된 조성비는 무게로 30/70과 70/30이다. 사용 고분자 물질에 대한 더 상세한 것은 다른 곳을 참조하기 바란다.[1]

사용한 이오노머는 미국 듀폰사 제품으로 에틸렌(E)과 메타크릴산(MAA)의 랜덤 공중합체로 알려져있고 아연염 형태로 판매되고 있다.[9] 정확한 MAA의 함량은 알려져 있지 않으나, 압출 또는 사출용에서 성형수축을 줄이고 제품의 분리를 용이하게 하도록 첨가되는 이오노머로서 용융지수는 5.0이고 밀도는 0.936g/cm^{3}인 Surlyn 9450 (이하 이오노머를 Surlyn으로 칭함)을 사용한다. 조성의 모든비는 무게비이다.

측정기구

블렌드의 점도는 Instron 관형 레오미터(모델 3211)로 측정하였고, 블렌드는 Brabender Plasticorder 로 200℃에서 15분간 혼합하여 제조하였다. Instron Universal 시험기(모델 TM-SM)로서 인장강도와 연신률을 측정하였다. 측정시의 연신속도는 2cm/min이였고, dumbbell 모양 시편의 대략적인 크기는 폭 0.49cm, 길이가 2.0cm 이였고, 두께는 시험전에 정확하게 측정하였다.

레오미터에서 사용한 관형은 측정블렌드의 점도 범위와 온도 200℃에 알맞게 선택되었는데, 입구압력 손실과 출구압력을 감안한 보정은 하지 않았다.[20] 따라서 점도는 "겉보기" (apparent)로 표시하고 있다. 기계적 성질의 측정에는 최소한 5개이상 시료에 대한 결과의 평균값이다.

결과 및 고찰

점도 거동

Fig. 1은 PS, HDPE, LDPE 및 Surlyn의 겉보기 점도를 전단응력에 따라 200℃에서 측정한 것이다. 대부분 폴리에틸렌으로 구성되어 있는 Surlyn의 점도는 LDPE의 점도와 비슷한 거동을 볼 수 있는데, 비록 실온과 같은 낮은 온도에서는 이온집합체 (aggregates 또는 clusters)를 함유하고 있지만 용융상태에서는 열가소성 수지와 비슷한 점도 거동을 보인다.

온도 200℃에서 PS / HDPE의 두 블렌드 조성 30 / 70과 70 / 30에서 무게로 5% Surlyn을 함유시켰을 때의 점도를 Fig. 2가 나타내고 있다. 5%의 Surlyn은 블렌드의 점도를 약간 상승시키고 있다. 그러나 두 PS / HDPE 블렌드의 점도는 200℃에서 PS나 HDPE의 각 점도보다 낮아,[2] Surlyn에 의한 약간의 점도상승은 가공성에 큰 영향을 주지 못한다. Surlyn의 PS / LDPE 블렌드에 대한 영향은 Fig. 3에서 보는 바와 같이 PS / HDPE보다 더 작음을 알 수 있다.

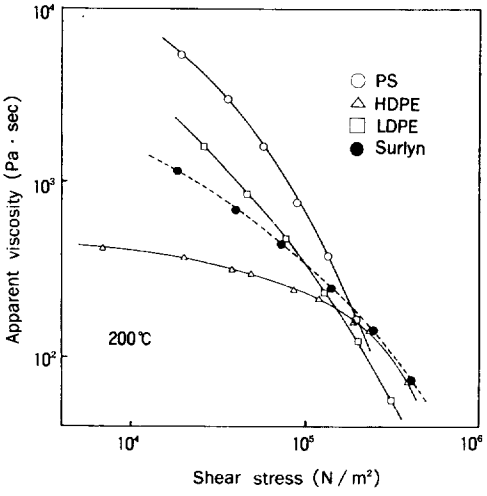

Fig. 1. Apparent viscosity vs. shear stress for three polymers and an ionomer Surlyn at 200℃.

기계적 성질

Surlyn의 첨가로 인한 인장강도와 연신률의 변화를 Table 1에 정리하였다. PS / HDPE와 PS / LDPE의 두 조성비 30/70과 70/30에서 5% Surlyn의 첨가는 블렌드의 인장강도와 연신률에 약간의 영향을 관찰할 수 있다. 특히 PS / HDPE 블렌드에 대한 영향이 두 조성비에서 다른 영향을 보이고 있는데 전반적으로 큰 영향이라고 볼 수는 없다. PS / LDPE 블렌드에 대한 Surlyn의 영향은 거의 없음을 알 수 있다.

PS / PE 블렌드에서 Surlyn이 각 구성성분과 거의 상용성이 없다고 판단되고 있다. 즉 PS상과 Surlyn은 거의 상용성이 없음이 확실하고, 고 결정성인 PE상과도 상용성이 좋지않을 것이다. 그러나 용융상태인 200℃에서는 PE상과 Surlyn은

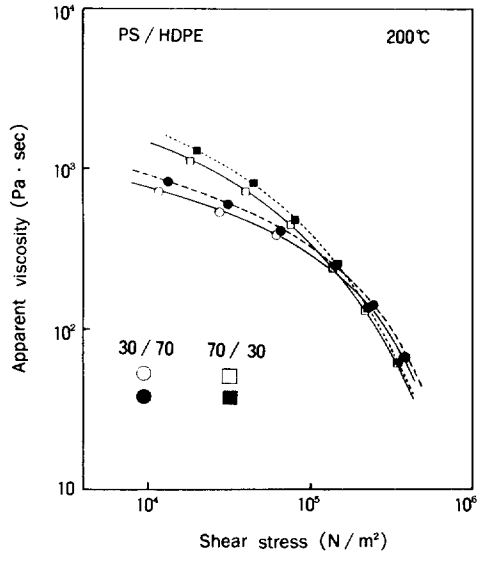

Fig. 2. Apparent viscosity vs. shear stress for PS / HDPE blends at 200℃. Open symbols are with no ionomer and closed symbols are with 5 wt.% Surlyn.

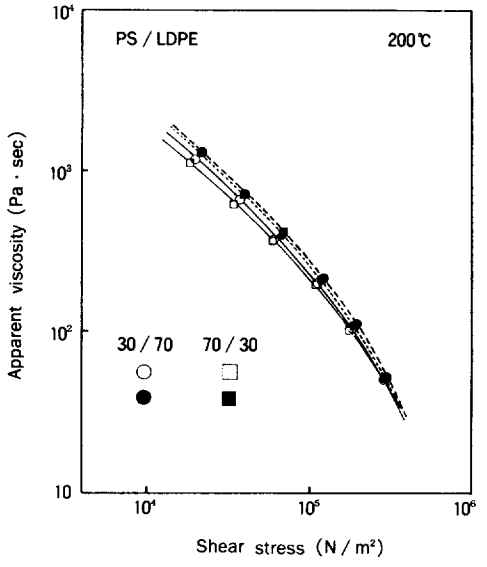

Fig. 3. Apparent viscosity vs. shear stress for PS / LDPE blends at 200℃. Open symbols are with no ionomer and closed symbols are with 5 wt.% Surlyn.

Table 1. Mechanical Properties of Polystyrene/Polyethylene Blends with a Surlyn Ionomer

Blend System*	Tensile Strength (MPa)		Elongation (%)	
	Yield	Ultimate	Yield	At Break
PS / HDPE // Surlyn				
30 / 70 // 0	–	17.83	–	3.9
30 / 70 // 5	–	15.76	–	3.5
70 / 30 // 0	–	12.31	–	1.3
70 / 30 // 5	–	15.63	–	2.5
PS / LDPE // Surlyn				
30 / 70 // 0	7.31	6.12	14.6	35.0
30 / 70 // 5	7.31	6.23	14.3	31.2
70 / 30 // 0	–	10.81	–	3.0
70 / 30 // 5	–	11.16	–	3.3

*Blends ae made by weight. With 5 wt.% Surlyn, blend ratio is kept constant to give same PS / PE ratio.

서로 상용성이 있을 것으로 기대되지만, 온도가 낮아짐에 따라 결정성 PE상과 무정형 PE상 및 Surlyn의 혼합물은 상분리 현상이 된다고 생각된다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 E / MAA인 Surlyn도 어느정도 결정성을 갖고 있지만 두 PE에 비해 매우 낮은 결정성임에 틀림없어 PE와 공결정화를 이룰 수 있는 기회는 거의 없다고 판단된다.

Surlyn에 함유되어 있는 이온에 의한 결합이나 계면에서의 접착력향상은 PS / PE블렌드에서는 큰 영향이 없다고 간주된다. 즉 PS나 PE는 이온을 제공하거나 Surlyn의 이온과 상호결합을 할 수 있는 구성분이 결여되어 Surlyn의 이온성이 계면접착을 향상시킬 소지는 없다. 더구나 E / MAA는 PS상과는 전연 상용성이 없고, 무정형 PE상에 존재한다고 판단되어, 본래의 PS와 PE간의 계면에는 아무런 영향을 줄 수 없어 인장강도나 연신률에 큰 향상을 기대하기는 어렵다. 특히 본 연구에서 사용한 5%의 Surlyn 농도는 블렌드의 기계적 성질에 별 영향이 없을 것이다. 그러나 적절한 상용화제는 소량의 첨가로 최상의 효과를 주어야 한다.

비상용성 블렌드에서 적절한 상용화제로 작용할 수 있는 이오노머는 다음 조건이 선행되어야 한다. 첫째, 블렌드의 한 상과 이오노머는 상용성이 있어야 하고, 다른 상과는 이온에 의한 결합이 이루어져야 한다. 만일 사용 이오노머가 두상에 공히 상용성이 있다면, 블렌드의 조성비에 따라 두상으로 분리되기 때문에 이오노머가 두 비상용성 물질의 계면에 존재할 가능성은 매우 희박하다. 따라서 기계적 물성의 향상을 기대할 수 없다. 둘째, 블럭형 이오노머는 랜덤형 이오노머 보다 더 좋은 상용화제가 될 것이다. 즉 블럭형 이오노머는 블렌드의 두 상과 상용성이 있는 블럭으로 구성되어야 한다. 이중 하나의 상에서 이오노머의 이온과 결합이 가능하다면 상용화 작용은 더욱 증진될 것이다. 그러나 이오노머가 블럭형이지만 미시적 상분리(microphase separation) 구조를 갖는 블럭 크기를 갖고 있어야 한다. 만일 블럭 크기가 너무 짧아 미시적 상분리를 주지 않으면 비록 두상과 상용성이 있는 블럭으로 구성되어 있는 이오노머라도 랜덤형 이오노머와 같은 거동으로 상용성을 기대할 수 없다.

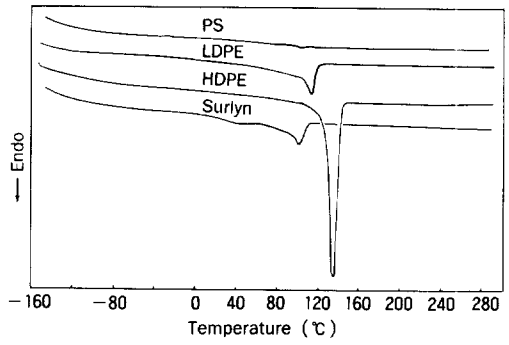

Fig. 4. DSC curves of three polymers and an ionomer Surlyn. Heating rate was 10℃ / min with Du Pont 1090.

결 론

아연염 E / MAA 이오노머인 Surlyn은 5%의 농도에서 PS / HDPE 및 PS / LDPE 블렌드의 유성학적 성질과 기계적성질에 큰 영향을 주지 않는다. 즉 사용 Surlyn은 PS / PE 블렌드의 상

용화제로 좋은 선택이 아님을 보이고 있다.

Surlyn 이오노머는 5% 농도에서 PS/PE 블렌드의 점도는 약간 증가하나, 인장강도와 연신률은 큰 변화가 없다. 그러나 Surlyn과 PS간의 나쁜 상용성과 무정형에 가까운 Surlyn과 결정성 PE간의 그다지 좋지 않은 상용성은 Surlyn의 상용화제 역활이 제한되고 있음을 시사한다. 만일 비상용성 블렌드의 두상과 서로 상용성이 있는 블럭형 이오노머의 제조는 좋은 상용화제가 될 수 있을 것이다. 블렌드의 한상이 이오노머의 이온과 결합이 가능할때 이오노머의 상용화 작용은 더욱 향상될 것이다.

참 고 문 헌

1. K. U. Kim and D. J. Meier, *Polymer (Korea)*, **13**, 40(1989).
2. K. U. Kim and D. J. Meier, *Polymer (Korea)*, **13**, 119(1989).
3. K. U. Kim, *Polymer (Korea), in Press.*
4. A. Rudin, *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem.*, **C-19(2)**, 267(1980).
5. H. W. Starkweather, Jr., *J. Appl. Polym. Sci.*, **25**, 139(1980).
6. E. N. Kresge, in "Polymer Blends", Vol. 2., D. R. Paul and S. Newman, Ed., Academic Press., New York, 1978, Chap. 20.
7. E. Nolley, J. W. Barlow, and D. R. Paul, *Polym. Eng. Sci.*, **20**, 364(1980).
8. P. F. Hartman, C. L. Eddy, and G. D. Koo, *SPE J.*, **26**, 62(1970).
9. J. A. Manson and L. H. Sperling, "Polymer Blends and Composites", Plenum, New York, 1976.
10. A. Rudin, D. A. Loucks, and J. M. Goldwasser, *Polym. Eng. Sci.*, **74**, 741(1980).
11. E. L. Lawton, T. Murayama, V. F. Holland, and D. C. Felty, *J. Appl. Polym. Sci.*, **25**, 187(1980).
12. R. W. Rees, *Modern Plastics*, **42**, 98(1965).
13. S. Bonotto and C. L. Purcell, *Modern Plastics*, **42**, 135(1965).
14. R. Longworth and D. J. Vaughan, *Nature*, **218**, 85(1968).
15. C. L. Marx, D. F. Caulfield, and S. L. Cooper, *Macromolecules*, **6**, 344(1973).
16. W. J. MacKnight, W. P. Taggart, and R. S. Stein, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, **45**, 113(1974).
17. A. Eisenberg and M. King, "Ion-Containing Polymers", Academic Press, New York, 1970.
18. T. R.. Earnest and W. J. MacKnight, *J. Polym. Sci., Macromolecular Reviews*, **16**, 41(1981).
19. R. Longworth, in "Developments in Ionic Polymer-1", A. D. Wilson and H. J. Prosser, Ed., *Elsevier Appl. Sci. Publ.*, New York, 1983, Chap. 3.
20. C. D. Han, "Rheology in Polymer Processing", Academic Press, New York, 1976.