

폴리올레핀/나일론 블렌드계에 있어서 상용화제의 역할

김 정 환 · 김 성 철

서 론

두가지 이상의 고분자를 혼합하여 물성을 강화 시키거나 각 성분 고분자의 열등한 물성을 상호 보완하기 위하여 많은 연구가 진행되고 있다. 서로 상용성이 있는 고분자 pair도 여러가지 발견되었으나¹ 아직도 대부분의 고분자 pair는 비상용성(incompatible)으로서 비균일 고분자 블렌드를 형성하고 있다.^{2,3} 비상용성 고분자 블렌드의 경우, 최종 성형제품의 기계적 물성 증대와 dispersed domain이 균일하게 분산된 morphology를 얻기 위해서는 분산성의 향상이 필수적으로 요구된다. 이러한 비상용성 블렌드에 대해서 Heiken,^{4~6} Ide, Hasegawa⁷ 등은 2성분계 비상용성 블렌드에 제3의 성분을 소량 첨가 시킴으로써 보다 균일한 morphology를 얻을 수 있음을 보고 하였는데 이때 첨가 시키는 제3의 성분을 소위 "상용화제(compatibilizer)" 또는 "계면 활성제(interfacial agent)"라 칭하고 있다. 일반적으로 적합하게 설계된 블록공중합체나 그래프트공중합체는 혼합될 블렌드의 두상의 계면에 위치하게 된다. 가장 이상적인 경우는 첨가 시키는 제3의 물질이 그 조성 고분자와 화학적으로 조성이 동일하거나 또는 유사한 블록공중합체나 그래프트공중합체로 하여 공중합체의 각성분이 각각 조성 고분자 domain에 혼입되는 경우이다. 이 경우 비상용성인 두상간의 계면에너지(interfacial energy)감소, 혼련시 분산상의 보다 균일한 분산(fine dispersion), 거시적 상분리(gross

segregation)현상억제 및 계면접착(interfacial adhesion)의 향상 등의 효과를 얻을 수 있다.

이미 보고된 상용화제에 대한 연구문헌을 보면 상용화제에 대한 체계적이고 본격적인 연구는 Heiken 등에 의해 수행되었는데⁵ 이들은 비상용성 고분자 블렌드인 PS/PE에 상용화제로서 블렌드 성분과 동일한 조성의 PS-g-PE, PS-b-PE 등을 증량 시키면서 morphology 변화를 관찰한 결과, 공중합체의 함량이 증가함에 따라 분산상 PE domain은 더욱 미세하고 균일한 분산을 이루게 됨을 밝혔다. 이와 유사한 결과가 동일한 PS/PE 블렌드에 대해서 Paul⁹ 등에 의



본학회 전무이사
김 성 철
1967 서울대 화공과(공학사)
1975 Univ. of Detroit 고분자(공학박사)
1975~ 한국과학기술연구소
1979 선임연구원
1979~ 한국과학기술원 화공과
현재 교수



김 정 환
1981 한양대 화학공학과(공학사)
1984 KAIST 화학공학과(공학석사)
1984~ 한국화학그룹 종합연구소
현재 박사과정
1988~ KAIST 화학공학과
현재 박사과정

The Role of Interfacial Agents in Polyolefin and Nylon Blend Systems

한국과학기술원 화공과(Jung-Whan Kim and Sung-Chul Kim, Department of Chemical Engineering, KAIST, P. O. Box 131, Cheong-Ryang, Seoul 130-650, Korea)

해 수행 되었으며 PVC/PE 블렌드에 대해서도 연구 되었다.^{10,11} Ide, Hasegawa⁷ 등은 무수 말레인산이 그래프트된 폴리프로필렌 (PP-g-MAH)을 비상용성 블렌드인 Nylon-6/i-PP, Nylon-6/PS 블렌드에 첨가시킨 결과 기계적물성(인장강도, 충격강도)과 분산상태의 향상효과를 얻었다.

상용화제를 강인화 플라스틱(toughened plastic)에 적용시킨 예는 E. Martuscelli 등에 의해 많은 연구가 이루어 졌는데^{12,13} 이들은 에틸렌-프로필렌 고무(EPR) 주쇄에 관능기(functional group)로서 MAH(maleic anhydride)를 도입한 기능화 EPR(functionalized EPR)를 Nylon-6/EPR 블렌드에 첨가시켜 충격강도와 morphology 변화를 관찰한 결과 현저한 향상효과가 있음을 보고하였다.

비상용성 고분자 블렌드계에 효과가 있는 상용화제의 사용영역은 점차로 다양화 해지고 있는데 최근의 연구결과로서 J. L. White¹⁴ 등은 상용화제로서 SAN(styrene acrylonitrile copolymer)과 SMA(styrene maleic anhydride) 등을 Nylon-6/PE, Nylon-6/PS 블렌드에 사용하여 morphology control 효과가 있음을 확인하였고 Nylon-6/SAN 블렌드에 Ionomer인 EMA(ethylene-methacrylic acid)의 영향도 J. Angola¹⁸에 의해 보고 되어 있다.

비상용성 고분자 블렌드에 상용화제를 첨가시켜 상용화 효과를 발휘 하는데 있어서 고려 해야할 사항으로는 상용화제의 계면에서의 배열상태, 상용화제의 조성, 상용화제의 분자량 등이다. 가장 이상적인 경우에는 상용화제인 AB 공중합체의 조성이 첨가시키고자 하는 계의 각 성분과 동일하며(즉 AB block 또는 A-g-B) 상용화제인 AB 공중합체가 블렌드 두상의 계면에 위치한후 공중합체의 각 segment가 조성이 동일한 블렌드 성분을 용해(solubilize)시켜 계면에너지(interfacial energy)를 낮추어 보다 균일한 morphology를 이루도록 하는 것이다.

여기에서는 적합한 상용화제의 효과와 그 선택기준, 상용화 작용기구, 상용화제의 종류 및 상용화제에 대한 기존의 연구결과에 대하여 고찰하고자 한다.

상용화제의 역할에 영향을 주는 요소

계면에서의 공중합 형태

블록공중합체나 그래프트공중합체가 상용화제로서 효과적으로 작용하기 위해서는 블렌드 계면에 우선적으로 위치 해야한다. Fig. 1에는 여러 종류의 공중합체가 계면에 위치해있는 상태를 도시한 것인데 공중합체가 용이하게 계면에 위치 하기 위해서는 공중합체의 분자운동에 있어서 배열상의 제한요소(conformational restraint)가 극소화되어야 한다. 따라서 공중합체 주쇄내에 여러 분지(branch)가 존재하면 공중합체 주쇄가 두 상의 계면으로 이동 하는것을 방해 하기 때문에 결과적으로 상용화제로서의 역할을 감소시키게 된다. 이러한 이유로 인해 그래프트공중합체는 블록공중합체보다 계면활성효과가 좋지 못하며 같은 블록공중합체에서도 triblock 공중합체가 diblock 공중합체보다 계면활성 효과가 열등하다.

공중합체의 분자량

D. J. Meier²⁷는 AB 블록 segment의 domain간의 가상적인 형태를 Fig. 2와 같이 도시하였다.

Fig. 2(a)에서 빗금친 부분은 A, B 두 segment의 juncture point의 위치를 나타내고 있는 것으로 자유 에너지(free energy)의 엔트로피항은 이러한 juncture point가 두상의 계면 zone에 존재하도록 하기 보다는 random하게 위치해 있도록 기여해 주는 반

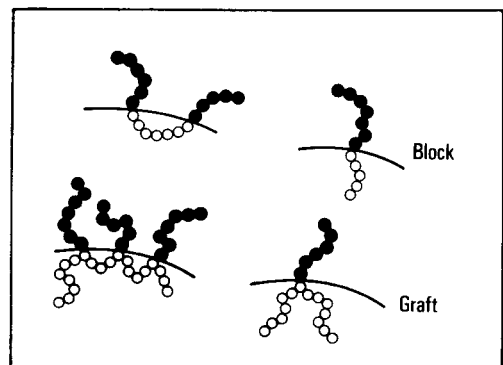


Fig. 1. Schematic picture of different types of copolymers acting as "interfacial agents".

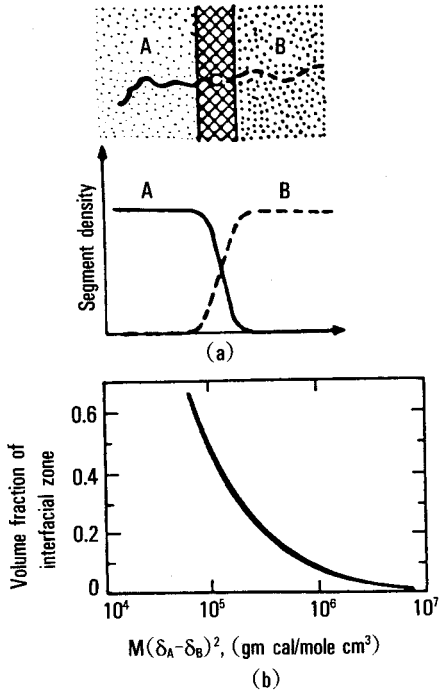


Fig. 2. Physical picture(a) and theoretical estimate(b) of the interfacial region of an AB block copolymer.

면, 자유에너지의 엔탈피항은 segmental interaction으로 인해 가능하면 juncture point가 계면에 위치하도록 기여해 주고 있다. 따라서 계면영역은 엔트로피와 엔탈피항의 기여 정도에 따라 그 크기가 결정된다. Fig. 2(b)에는 계 전체의 부피에 대한 계면영역의 크기를 정량적으로 나타낸 것인데 이는 공중합체의 분자량(M)과 각 segment의 용해도계수(interaction parameter, $(\delta_A - \delta_B)^2$)의 곱의 함수로 나타낸다. 위의 그림에서 두가지 극단적인 경우를 고찰해보면 다음과 같다.

첫번째는 계면영역의 부피분율이 거의 zero인 경우로서 공중합체의 분자량이 대단히 크거나 각 segment간의 interaction이 매우 큰 경우로서 두상 사이에 뚜렷한 계면이 존재하며, 두번째는 계면영역의 부피분율이 거의 1인 경우로서 공중합체의 분자량이 매우 작거나 각 segment간의 상호작용이 거의 유사하여 $(\delta_A = \delta_B)$ domain간의 상분리가 일어나지 않는 경우이다.

두 고분자 블렌드가 거의 miscible 한 경우, 고분자 블렌드와 동일 조성의 블록공중합체를 부가 시키면 상용화제가 첨가된 3성분계는 균일한 단일상을 이루며, 이때 부가시키는 공중합체의 분자량이 작을수록 효과적이다. 반면에 두 고분자 블렌드가 거의 immiscible 한 경우, 부가되는 블록공중합체는 계면활성제로서의 역할을 하게되어 블록공중합체의 각각의 segment는 블렌드중 동일조성의 homopolymer를 용해 시킴으로써 상용성 증진제 역할을 하며 이때 부가시키는 공중합체의 분자량은 어느 한도까지 클수록 효과적이다.

공중합체의 조성

공중합체에 사슬의 유연성이나 극성기가 존재하면 상용화 효과를 발휘하는데 특히 pendent group으로서 carboxyl group, hydroxyl group을 갖는 고분자 블렌드계에서는 수소결합을 통한 분자결합에 의하여 두 상사이에 좋은 접착성을 나타내는 점이 관심을 모으고 있다. C. Vasile²⁹은 polyacrylic acid와 poly(vinyl-co-vinyl acetate)의 블렌드에서 공중합체의 hydroxyl group의 mole 함량이 높을수록 극성에 의한 수소결합으로 상용성이 향상되는 것을 보고 하였다. 폴리에틸렌/나일론 블렌드계에 있어서는 나일론과 상호작용(interaction)이나 화학반응을 수반할 수 있는 관능기를 함유하고 있는 상용화제의 사용이 요구된다.

상용화제로서의 블록공중합체

상용화제에 있어서 가장 많이 연구된 분야는 polymer A, B와 AB block copolymer로 구성된 3성분계(ternary system)이다. G. Riess³³ 등은 polymer A, B와 상용화제 AB 공중합체로 이루어진 3성분계에 대해 각 조성 고분자의 분자량과 각 block segment의 분자량의 ratio가 domain size, 투명성에 미치는 영향을 연구하였다.

Fig. 3은 4영역으로 구분되는데 각 영역의 삼각형 상도에서 흰 부분은 상용영역이고 빗금친 부분은 비상용역이다. 그림 (II), (III)의 경우, 블렌드 성분 A, B의 조성에 관계없이 블록공중합체의 양이 충분한 영역은 miscible한 영역을 이루며 특히 $\alpha < 1, \beta$

상용화제의 연구동향

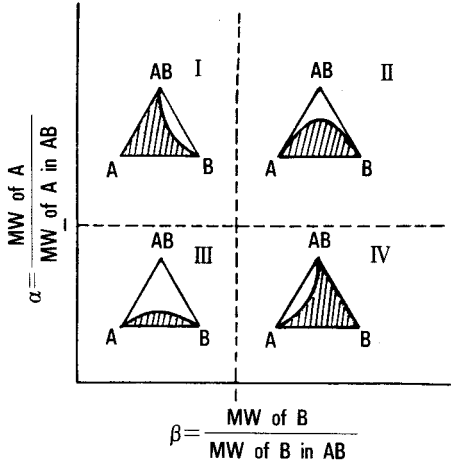


Fig. 3. Effect of relative molecular weights(MW) on clarity, or domain size, of ternary blends of Polymers A and B plus block copolymer AB.

< 1인 영역(III)이 $\alpha > 1$, $\beta > 1$ 인 영역(II)에 비해 소량의 블록공중합체만 존재해도 상용성 블렌드를 이룬다. 영역(I)의 경우, $\alpha > 1$, $\beta < 1$ 로서 각 조성 고분자의 분자량의 크기가 다음과 같은 경우이다.

$$\frac{\overline{M}_A(AB)}{\overline{M}_A(A)} < \frac{\overline{M}_A(A)}{\overline{M}_A(AB)} = \frac{\overline{M}_B(B)}{\overline{M}_B(AB)} < \frac{\overline{M}_B(B)}{\overline{M}_B(AB)}$$

$$\frac{\overline{M}_A(A)}{\overline{M}_A(AB)} > \frac{\overline{M}_A(AB)}{\overline{M}_A(A)} = \frac{\overline{M}_B(AB)}{\overline{M}_B(B)} > \frac{\overline{M}_B(AB)}{\overline{M}_B(B)}$$

위의 두 경우 모두 블록공중합체의 A segment는 성분 A를 incorporation할 수 없으나 B segment는 성분 B를 incorporation할 수 있게 된다. 이러한 결과로서 AB-B line의 낮은 부분에서만 3성분계의 상용영역을 나타내게 된다. 이와 동일한 해석으로 영역(IV)의 경우는 영역(I)의 경우와는 반대로 AB-A line의 낮은 부분에서만 상용영역을 나타낸다. Riess는 이와같이 상용화제가 첨가된 3성분계의 경우에서 블록공중합체는 그래프트공중합체보다 miscible 영역을 나타내는 범위가 훨씬 광역화 되어 보다 효과적인 상용화제로 작용한다고 주장하였다. 이러한 결과로부터 블록공중합체가 두 상의 계면에 위치할 확률을 최대로 하기 위해서는 α 값과 β 값이 거의 비슷한 system이 되도록 블록공중합체를 선정하는 것이 중요하다.

이미 기술한 바와같이 비상용성 고분자 블렌드의 계면접착을 향상시켜 양호한 물성을 갖는 복합플라스틱을 얻기 위해서는 용액혼합(solution blending) 또는 기계적혼합(mechanical blending) 방법이 행해지고 있다. 상용화제는 또한 플라스틱 강인화에도 응용되고 있는데 유리상 열가소성 수지의 대부분은 취성(brittle)을 나타내기 때문에 강인성 및 외부로부터 충격에너지 흡수능력이 불량하여 사용상 제약을 받게된다. 이와 같이 열등한 충격강도를 보완하기 위해 열가소성 수지에 고무상 고분자를 첨가시킴으로써 내충격강도를 크게 개선시킬 수 있게 된다. 이때 강성모재(rigid matrix)와 고무상분산상(rubbery dispersed phase)간의 계면접착력을 증진시키면 충격강도의 향상효과를 극대화시킬 수 있게 되는데 이용도에 상용화제의 효과가 탁월하다. 최근에는 페플라스틱의 재생과 활용 연구에 대한 선진 각국의 관심이 크게 고조되고 있으며 상용화제의 종류도 점차 다양화해지고 있어 이러한 연구의 활용범위도 확대되고 있다. Table 1에는 최근의 대표적인 상용화제의 연구동향을 요약하였다.

상용화제의 적용예

PE/PS 블렌드계

Heiken(4~6) 등은 비상용성 PE/PS 블렌드계에 각 segment의 분자량을 변화시킨 블록공중합체와 그라프트올을 변화시킨 그라프트공중합체를 부가하여 충격강도의 향상효과를 관찰하였다. Fig. 4에서 보면 PE/PS 블렌드중 분산상 PE의 함량이 10 wt% 이하일 때는 공중합체의 첨가효과가 크지 않으나 10 wt% 이상의 영역에서는 블록, 또는 그라프트공중합체를 소량 첨가시켜도 충격강도가 현저히 증가함을 보여주는데 이는 충격에너지를 흡수할 수 있는 soft phase의 함량이 어느 임계치이상 존재해야만 충격강도의 향상효과가 있음을 나타낸다.

Table 1. Use of Compatibilizer for Immiscible Polymer Blends

Polymer Blends		Compatibilizer	Summary of Research	Ref.
Polymer S	Polymer B			
LDPE	Nylon 6	PP-g-MAH	-The addition of PP-g-MAH to HDPE/N6, LDPE/N6, HDPE/N11 and LDPE/N11 results in a dramatic reduction of phase growth. SAN, SMA also reduces phase dimension.	14
HDPE	Nylon 11	SMA	-The effect of SMA is notably greater than the SAN in controlling phase dimension.	
PS		SAN		
LDPE	Nylon 6	EMA	-The EMA enhances the adhesion of LDPE/N6 and increase toughness.	18
			-Blending : Mini Max molder Model CS-183	
PE	PC	Ionomer	-A reduction in phase size is observed when only 0.5wt% of ionomer was added to the blend. -A significant reduction of the dispersed phase size is due to interaction betw'n ionomer and nylon.	36
Nylon 6	EPR	EPR-g-MAH	-The blends containing EPR-g-MAH rubbery phase and for ternary blends as well, large enhancement of impact strength is observed with respect to pure Nylon 6. -The presence of (EPR-g-MAH) graft copolymer during melt mixing acts as an interfacial agent. -Blending : Brabender mixer.	12, 13
ABS	HIPS	MMA-g-latex rubber	-The addition of MMA-g-rubber to ABS and HIPS blend significantly increases impact strength.	35
LDPE	PS	PS-g-PE	-The addition of PS-g-LDPE to PS/LDPE blends significantly increases the impact strength, thus anchoring LDPE particles with graft copolymer at the interface helps to increase the impact strength.	34
EP	PS	PS-g-EP		
Copolymer		PS-b-PE		

PE/PVC 블렌드계

PE/PVC 블렌드계도 비상용성을 나타내는데 이 계에 상용화제로서 CPE(chlorinated polyethylene) 효과에 대한 연구가 D. R. Paul^{9,10} 등에 의해 이루어졌다. Chlorine 함량이 서로 다른 3종의 CPE를 PE/PVC, PS/PVC, LDPE/PS에 첨가 시킨 후 기계적 물성의 변화를 살펴보면(Fig. 5) CPE를 첨가한 블렌드와 순수한 블렌드의 응력-신장율곡선의 경우 CPE를 첨가시키면 순수한 블렌드의 취약한(brittle)

특성에 유연성(ductility)이 가미되어 연성특성을 보여주고 있으며 특히, LDPE/PVC 블렌드의 경우 신장율은 물론 파단점 인장강도의 향상효과가 뚜렷하다. Fig. 6에는 chlorine 함량이 서로 다른 CPE의 효과를 보여주고 있는데 chlorine 함량이 가장 많은 CPE 36의 상용화 효과가 가장 우수함을 나타내고 있다. 또한 CPE가 첨가된 블렌드계의 경우 CPE의 상용화제 역할로 인해 단순 블렌드보다 훨씬 분산상태도 양호함을 밝혔다.

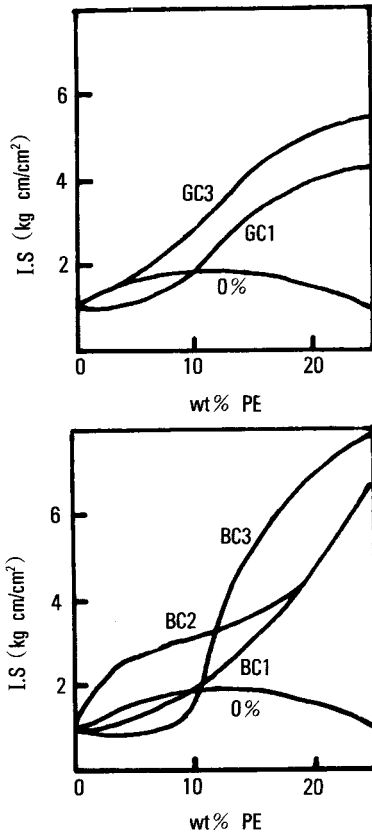


Fig. 4. Effect of 5% by weight added PS-PE copolymers on the impact strength of PS/PE blends at different compositions.

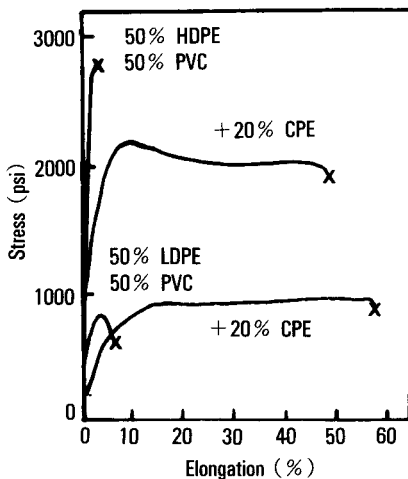


Fig. 5. Effect of CPE(36%Cl) on stress-strain curve for PE-PVC blends.

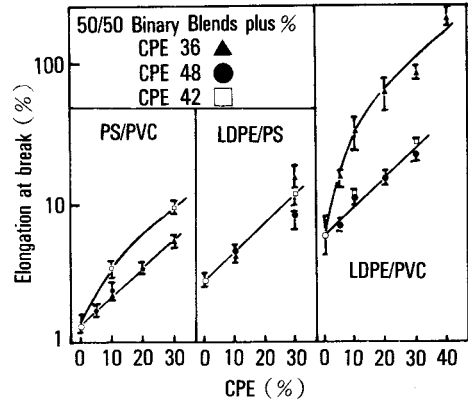
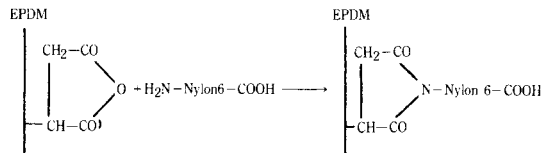


Fig. 6. Effect of various CPEs on elongation at break of binary blends of LDPE, PS, and PVC containing equal parts of each. PVC was a copolymer with vinyl acetate.

Polyolefin/Nylon, Polyolefin/Rubber 블렌드계

Ide, Hascgawa⁷ 등은 Nylon 6/PP 블렌드의 분산성을 균일화 시키고 기계적물성의 향상을 도모하기 위하여 PP-g-MAH의 첨가 효과를 연구하였는데 grafted PP를 첨가시키면 블렌딩 과정에서 PP 주쇄에 그래프트된 MAH와 Nylon 6의 말단 amine group간에 아래와 같은 반응이 일어나 graft chain이 형성된다.



이러한 반응은 블렌딩후 titration 방법에 의해 amine group의 감량정도를 측정 함으로써 알 수 있다. Nylon 6/PP 단순블렌드의 기계적 강도는 비상용성 특성 때문에 블렌드의 물성이 조성 성분보다 낮은 negative system인데 Table 2에 나타난 바와같이 PP-g-MAH 첨가로 인해 상기와 같은 graft chain이 형성되어 Nylon 6, PP의 계면에 존재하여 계면 접착력의 증대로 인해 기계적 물성(항복인장강도, 연신율)의 향상과 함께 보다 미세한 물폴로지를 갖게하며 블렌드에 유연성을 가미시켜 주는 효과도 부여해준다.

Table 2. Effect of Polypropylene-Maleic Anhydride Graft Copolymer on Mechanical Properties of 20% Nylon 6/80% Polypropylene Blend

PP-g-MAH (%) ^a	[N] ^b	Yield Strength (lb/in. ²)	Elongation at Break (%)
0	0	3300	5
1.8	0.5	5200	13
3.6	1.0	5500	28
Polymer			
Polypropylene		4600	> 30
Nylon 6		10,500	> 30

^a Based on total blend ; percentage of MAH in graft = 1.15% by weight.

^b [N] = equivalents of MAH/equivalents of -NH₂.

Nylon 6/Rubber 블렌드에 관능화된 고무를 첨가 시킬때의 morphology 변화에 대한 연구가 E. Martuscelli group^{12,13}에 의해 많이 발표되었다. EPR 고무에 MAH를 도입한 EPR-g-MAH를 Nylon 6/EPR 블렌드에 첨가시켰을 때의 효과를 충격강도 및 물폴로지 변화로 관찰하였는데 Fig. 7에 나타난 충격강도의 변화를 살펴보면 Nylon 6/EPR 2성분계는 (A, D) 20°C 이상에서만 충격강도 특성을 보여주는 반면, EPR-g-MAH를 첨가시킨 3성분계는(B, C) 충격강도의 절대값도 향상되었으며 또한 저온에서도 우수한 내충격 특성을 보여주고 있다.

동일한 N6/EPR-g-MAH 3성분계에서도 그래프트 정도에 따라 물폴로지의 변화를 관찰하였는데 EPR-g-MAH의 그래프트율을 높이면 N6/EPR 계면에서 화학반응이 일어나 상용화제로 작용하는 graft chain이 더욱 많이 생성되어 보다 미세한 물폴로지를 갖게 하며 두 상사이의 계면접착력의 향상효과도 더욱 크다. 또한 상기 3성분계에서 혼련방법에 따라 서로 최종 블렌드의 물폴로지에 차이가 있음을 밝혔는데¹⁷ 즉, one-step mixing(3성분을 동시에 mixer에 투입하는 방법)과 two-step mixing(2종의 고무성분을 mixer에 투입하여 혼련시킨후 Nylon을 투입하여 최종 혼련시키는 방법)에 따라서 최종 블렌드제품의 충격강도와 물폴로지의 차이가 수반되는데 one-step mixing 방법의 경우 3성분을 동시에 투입, 혼련시키

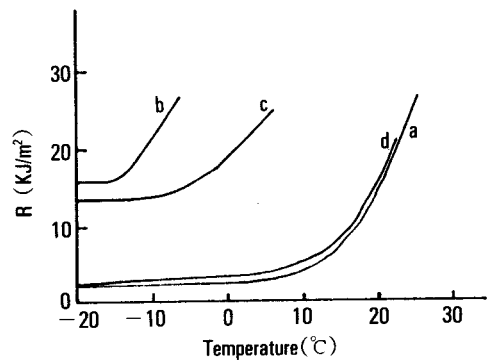


Fig. 7. Impact resistance(R) for PA6 homopolymer and for different modified PA6 blends as a function of the testing temperature.

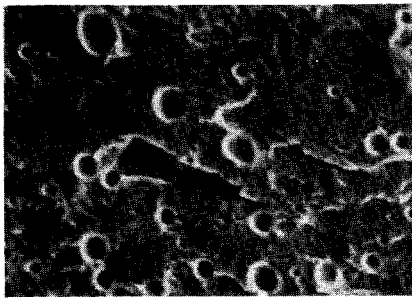
기 때문에 EPR-g-MAH가 Nylon 6주쇄에 graft하려는 반응을 방해하기 때문에 계면활성제 역할을 하는 (EPR-g-MAH)-g-N6의 생성수율을 저하시키는 결과를 초래한다. 반면 two-step mixing의 경우 우선 EPR와 EPR-g-MAH를 균일하게 혼련시킨후 Nylon 6를 투입하기 때문에 이미 균일하게 분산된 상태로 존재하고 있는 EPR-g-MAH에 Nylon 6가 접근하여 (EPR-g-MAH)-g-N6의 그래프트 반응이 진행됨으로 mixing process에 의해 graft chain의 생성이 억제되는 현상이 없다. 이러한 결과로부터 비상용성 2성분계에 계면활성제를 투여 시킬때 계면활성제와 조성 고분자 사이에 반응이 수반되는 경우 two-step mixing 절차에 의해 혼련시키는 것이 상용화 효과를 극대화 시킬 수 있어 보다 효과적이다.

EPDM 고무에 MAH를 그래프트시킨 EPDM-g-MAH/Nylon 6 블렌드와 순수한 EPDM/Nylon 6 블렌드의 물폴로지를 전자현미경 사진으로 관찰한 결과를 보면(Fig. 8) Nylon 6/EPDM 블렌드의 경우 5~8 μm 크기의 domain이 고르게 분산되어 있으며 cavity의 외형이 거의 완전한 구형을 나타내 분산상과 모재(matrix)간에 접착력이 없음을 시사해 주는 반면, Nylon 6/EPDM-g-MAH 블렌드의 경우 분산상의 평균 입자경이 1 μm 이하로 크게 감소하였으며 또한 분산상의 형태도 거친 표면의 cavity가 존재함으로써 분산상이 모재에 보다 강력하게 접착되어 있

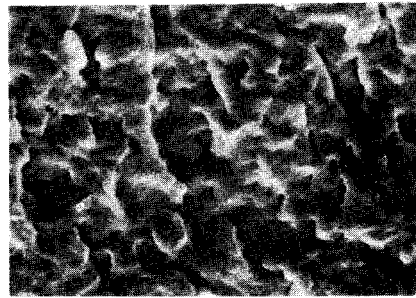
음을 나타내고 있다. Nylon 6/EPDM-g-MAH 블렌드의 경우 혼련과정중 imide linkage가 Nylon 6/EPDM 계면에 형성되어 계면 활성화제의 역할을 함

으로써 모재와 분산상간의 계면접착력을 향상시킨다.

폴리올레핀/나일론 블렌드에 상용화제를 첨가 시

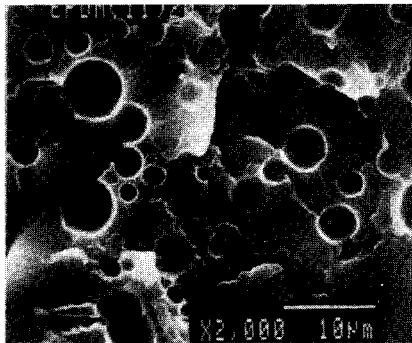


(a) N6/EPDM



(b) N6/EPDM-g-MAH

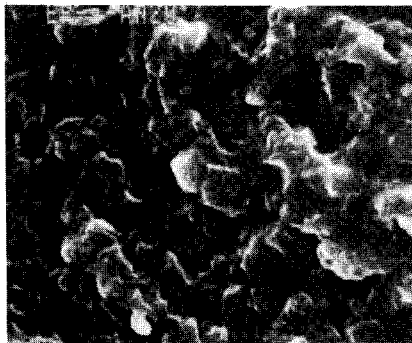
Fig. 8. SEM micrographs of cryogenic fracture surfaces of N6/EPDM (95/5) and N6/EPDM-g-MAH(95/5) binary blends($\times 2,000$).



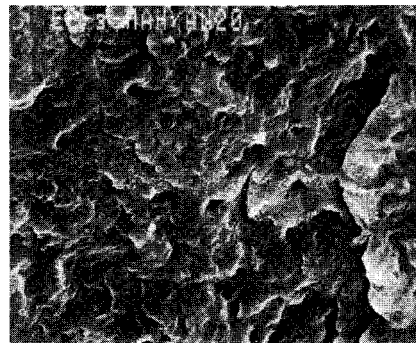
(a) PA6/EPDM



(b) PA6/EPDM-g-MAH



(c) PA6/EPDM-g-AN



(d) PA6/EPDM-g-(MAH-co-AN)

Fig. 9. SEM micrographs of cryogenic fracture surfaces of PA6/EPDM(80/20) and PA6/functionalized EPDM(80/20) binary blends.

킬 때 고려해야 할 사항으로는 나일론이 분산상으로 존재하는 경우 첨가시키는 제3의 물질과 나일론간에 강력한 interaction이나 화학반응을 일으킬 수 있는 관능기를 갖는 상용화제의 사용이 요구된다. 기존의 연구 결과는 주로 MAH를 관능기로 갖는 상용화제를 사용하여 나일론의 amine group과 MAH간에 화학 반응을 수반하는 계가 주를 이루어 왔으나 MAH 이외에 AN이나 (MAH-co-AN)이 그래프트된 상용화제를 사용하면 계면접착의 향상효과가 더욱 뚜렷하다. Fig. 9은 EPDM에 MAH, AN, (MAH-co-AN)을 그래프트 시킨 관능화 EPDM/Nylon 6 블렌드의 몰폴로지를 비교하였다.

나일론에 순수한 EPDM 고무를 첨가 시킨 경우 (a)에 비해 관능화 EPDM 고무를 첨가시킨 경우(b, c, d) 분산상의 morphology 변화가 현저하며 특히 EPDM-g-(MAH-co-AN)의 경우 분산상과 모재간의 구별이 불가능한 co-continuous structure를 이루

고 있다.

폴리올레핀/나일론/고무의 3성분계에 대하여 살펴 보면 Fig. 10에 나타난 바와같이 EPDM-g-(MAH-co-AN)을 첨가시킨 경우 분산상인 나일론의 입자경 감소 및 계면접착력 향상효과가 EPDM-g-MAH 보다 훨씬 우수함을 보여준다.

SAN, SMA계 Compatibilizer

J. L. White¹⁴ 등은 상용화제를 첨가시켰을 때 분산상의 입자경 감소를 정성적으로 관찰하였다. Nylon 6/LDPE, PS/Nylon 6 블렌드에 3종의 상용화제 (SAN, SMA, PP-g-MAH)를 첨가시켜 분산상의 domain size를 중량평균 입자경(dw)으로 측정하였다.

$$dw = \frac{\sum Ni d_i^2}{\sum Ni d_i} \quad \begin{array}{l} Ni : \text{분산상의 domain 개수} \\ d_i : \text{분산상의 domain 직경} \end{array}$$

Fig. 11에는 3종의 상용화제가 분산상의 입자경을 감소시켜 주는 효과를 보여 주고 있는데 2성분계에

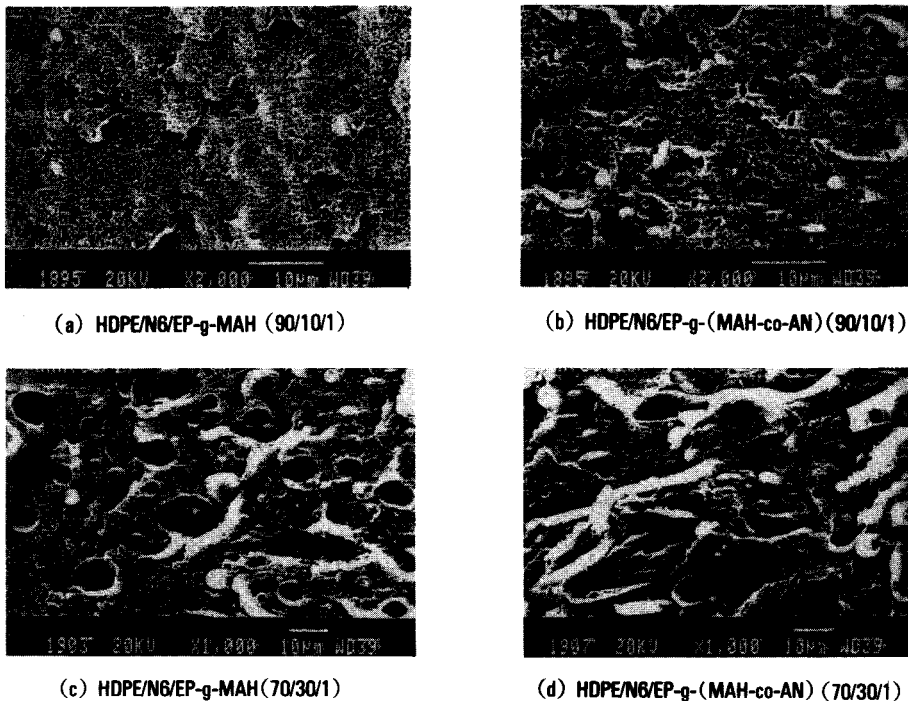


Fig. 10. SEM micrographs of cryogenical fracture surfaces of HDPE/N6/functionalized rubber blends.

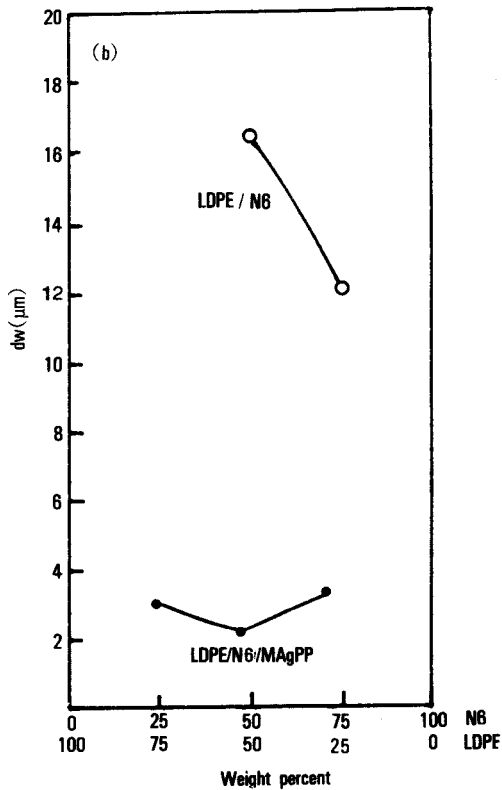
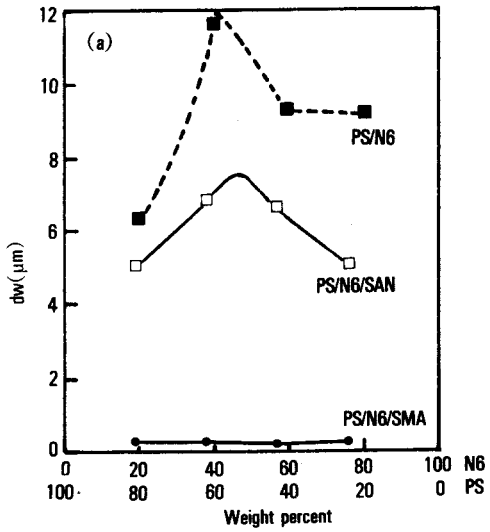


Fig. 11. Phase dimensions of dispersed domain as a function of composition with and without compatibilizing agent : (a) PS/N6 system and (b) LDPE/N6 system.

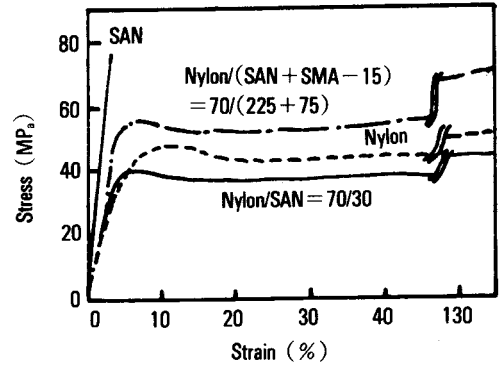


Fig. 12. Typical stress-strain curve of Nylon/(SAN+SMA) blend and component polymers.

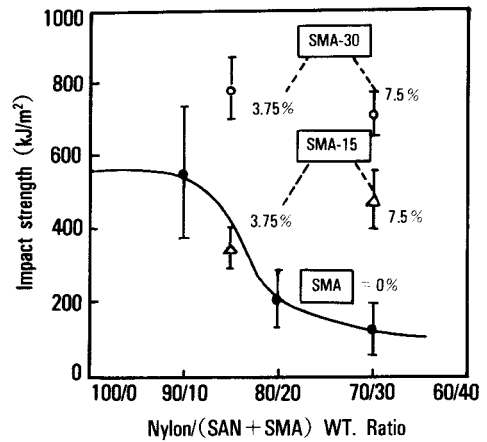


Fig. 13. Impact strength of Nylon/(SAN+SMA) (△) Nylon/(SAN+SMA-30) (○).

비해 상용화제가 첨가된 3성분계의 경우 입자경 감소가 뚜렷하며 상용화제중에서도 SMA의 효과가 더욱 우수하다. T. Inoue¹⁸ 등은 최근에 연성/취성 고분자 블렌드인 Nylon 6/SAN에 상용화제로서 SMA를 부가하여 강인성 개선효과에 대해 연구하였다. 상기 블렌드는 전형적인 negative system인데 Fig. 12은 SMA를 첨가시켰을 때의 응력-변형곡선이고 Fig. 13은 충격강도의 변화를 나타낸 것이다.

상기 결과로부터 SMA를 소량 첨가시키면 블렌드의 기계적 물성이 조성 성분보다 더욱 우수해지는 positive system으로 전환되며 충격강도도 크게 개선되어 toughening effect를 뚜렷하게 보여주고 있다.

결 론

상계면에서의 물리적, 화학적 interaction은 고분자 블렌드의 물성을 좌우하는 중요한 인자이다. 따라서 화학적 또는 물리적 방법에 의해 계면접착을 증진시키는 것은 대단히 중요하며 특히 비상용성 블렌드의 경우 물성향상을 위해 상용화제의 사용이 필수적으로 요구된다. 비상용성 블렌드계에 상용화제를 첨가시킴으로써 두 상사이의 접착력 향상으로 인한 기계적 물성의 보강 및 분산상의 입자경이 보다 미세하고 보다 균일한 분포를 이루게 됨으로써 광학적 특성의 향상효과도 부여된다. 특히 비상용성 블렌드에 상용화제를 첨가시킴으로써 현저한 효과를 발휘하고 있는 분야가 강인화 플라스틱(toughened plastics) 분야로서 충격강도의 향상효과가 괄목하다.

폴리올레핀/나일론 비상용성 블렌드계는 상용성 향상을 위해 관능기가 도입된 grafted rubber가 많이 사용되고 있다.

참 고 문 헌

1. D. R. Paul and J. W. Barlow, *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem.*, **C-18** : 109 (1980).
2. O. Olabishi, L. M. Loebson, and M. T. Shaw, "Polymer-Polymer Miscibility" Academic Press.
3. N. Platzner Ed., "Copolymer, Polyblend and Composites".
4. D. Heiken, and W. Barentsen, *Polymer*, **18**, 69 (1977).
5. D. Heiken, N. Hoen, W. Barentsen, P. Piet, and H. Ladan, *J. Polym. Sci. Polym. Symp.*, **62**, 309 (1978).
6. W. M. Barentsen, D. Heiken, and P. Piet, *Polymer*, **15**, 119 (1974).
7. F. Ide, and A. Hasegawa, *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 963 (1974).
8. G. E. Molau, "Block Polymer" P79. Plenum, NY, 1970.
9. C. E. Locke, and D. R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, **17**, 2791 (1973).
10. C. E. Locke, and D. R. Paul, *Polym. Eng. Sci.*, **13**, 202 (1973).
11. D. R. Paul, C. E. Locke, and C. E. Vinson, *Polym. Eng. Sci.*, **13**, 202 (1973).
12. S. Cimmino, R. Greco, and E. Martuscelli, *Polym. Eng. Sci.*, **24**, 48 (1984).
13. R. Greco, M. Malinconico, and E. Martuscelli, *Polymer*, **28**, 1185 (1987).
14. C. Chung, E. Fontan, K. Min, and J. L. White, *Polym. Eng. Sci.*, **28**, 69 (1988).
15. G. Fairly, and R. E. Prudhomme, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 1495 (1987).
16. R. Fayt, and R. Jerome, *J. Polym. Sci. : Polym. Letter. Ed.* **19**, 79 (1981).
17. S. Cimmino, F. Copola, and E. Martuscelli, *Polymer*, **27**, 1874 (1986).
18. J. C. Angola, Y. Fugita, T. Sakai, and T. Inoue, *J. Polym. Sci., Part B : Polymer Physics*, **26**, 807 (1988).
19. C. R. Lindsey, D. R. Paul, and J. W. Barlow, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 1 (1981).
20. G. Fairly, and R. E. Prudhomme, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 1495 (1987).
21. I. Iwami, H. Kawasaki, and A. Kodama, German Pat. No. 13968 Oct. 14, 1976(C. A. 86 : 6190).
22. Japanese Pat. No. 58,108,251 June 28 1983 Toray Industries Ince., (C. A. 100 : 86635D).
23. W. J. Macknight, R. W. Lenz, P. V. Musti, and R. J. Somani *Polym. Eng. Sci.*, **25**, 1124 (1985).
24. D. R. Paul, and S. Newman, "Polymer Blend" Vol. II Chap 12 Academic Press, New York, 1978.
25. D. R. Paul, C. E. Locke, and C. E. Vinson, *Polym. Eng. Sci.*, **12**, 157 (1972).
26. G. Riess, and Y. Jolivet, "Copolymer, Polyblend and Composites" Adv. In Chem. Ser., Vol 142, P 243, Amer. Chem. Soc., Washington D. C. 1975.

27. D. J. Meier, *Polym. Prepr. Amer. Chem. Soc. Div. Polymer Chem.* **15**, 171 (1974).
28. D. J. Dunn, and S. Krause, *J. Polym. Sci., Part B* **12**, 591 (1974).
29. C. Vasile, I. Agherghinei, and C. Ghergheluca, "Interrelation Between Processing Structure and Properties of Polymer Materials". Elsevier Science Publishers B. V. New York P69, 1984.
30. G. E. Molau, *J. Polym. Sci., Part A3*, 4235 (1965).
31. G. E. Molau, and W. M. Wittbrodt, *Macromolecules*, **1**, 260 (1968).
32. T. Inouem J. Soen, and H. Kawai, *Macromolecules*, **3**, 87 (1970).
33. G. Riess, K. Kohler, C. Tournut, and A. Banderet, *Macromol. Chem.*, **101**, 58 (1967).
34. R. Fayt, R. Jerome, and P. Teyssie, *Macromol. Chem.* **187**, 837 (1986).
35. H. Keskkula, and D. R. Paul, *Polymer*, **28**, 2063 (1987).
36. J. M. Willis, and B. D. Favis, *Polym. Eng. Sci.*, **28**, 1416 (1988).