

# 폴리프로필렌의 친수화 개질

-Polypropylene-Poly(vinyl alcohol-co-ethylene) 블렌드의 특성-

임상규 · 손태원 · 문병화 · 전영민

영남대학교 공과대학 섬유공학과

**Abstract** : PP-EVOH(poly(vinyl alcohol-co-ethylene)) blends were prepared by the mixing of polypropylene and poly(vinyl alcohol-co-ethylene) containing 38mol% of ethylene units (EVOH38) at melt state above PP melting temperature.. The materials were characterized by using dynamic mechanical thermal analysis (DMTA), differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA), and contact angle measurement to determine the glass transition, melting, decomposition temperatures, and wettability respectively. From the results, PP-EVOH(poly(vinyl alcohol-co-ethylene)) blends exhibits partial miscibility.

## 1. 서론

Polypropylene(PP)은 그 조성이 hydrocarbon으로 구성되어 있기 때문에 소수성의 성질을 가지고 강도는 polyamide와 polyester와 비교할 만큼 좋은 성질을 가지고 있다. 또한, Polypropylene은 고결정성 고분자이고 내화학성이 우수하고 낮은 비중을 가지고 있어서 섬유 및 성형재료로 널리 이용되고 있으나, 흡습성, 염색성 등이 좋지 않다. 그러므로 Polypropylene의 우수한 성질의 손실을 적게 하고, 상기의 단점을 보강하는 것이 요구되는 데, 이러한 단점의 보강법으로 블렌드, 화학적 개질, 첨가제의 부가 및 물리적 후처리 등의 여러 방법이 이용되고 있다.

그 중에서 블렌드 기술은 이미 오래 전부터 고무공업에서 주로 사용되어 왔으나 최근에는 일반 수지나 섬유 및 엔지니어링 플라스틱 분야에도 응용되고 있다. 본 연구에서 Polypropylene과 블렌드 할 EVOH(poly(vinyl alcohol-co-ethylene))는 뛰어난 산소 차단 성질을 가지고 있어 food packaging 산업에 많이 이용되고 있으나 단점은 습윤 민감성, 상대습도 증가 시에 산소 투과 저항성 감소이다. 따라서 이에 대한 많은 연구가 행하여지고 있고 ethylene 반복단위의 함량에 따른 연구도 행하여지고 있다<sup>(1~4)</sup>.

그러나 Polypropylene의 성질을 개선하기 위한 블렌드에 관한 연구 중 EVOH와의 연구는 많지 않으며 특히 EVOH의 ethylene unit가 38mol%의 경우는 연구가 행하여지지 않고 있다. 본 연구에서는 두 결정성 고분자를 용융 블렌드하여 그에 대한 성질을 조사하였다.

그 분석방법으로는 dynamic mechanical thermal analysis (DMTA), differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA), contact angle measurement, FT-IR Spectrophotometer를 통하여 blend물의 혼화성, 흡습성, 분자특성을 조사하였다.

## 2. 실험

본 실험에서 사용된 시료로서 PP chip(MI : 30g/10min, 유공)은 진공건조 하여 사용하였으며 Poly(vinyl alcohol-co-ethylene) (ethylene content 38 mole %, Aldrich)는 시약급을 그대로 사용하였다.

두 고분자사이의 블렌드는 Brabender사의 Plasticoder를 이용하여 170℃에서 용-용혼합 하였다. 이때 혼합비는 Polypropylene에 대하여 중량비로 poly(vinyl alcohol-co -ethylene)를 10 wt.%씩 증가시켜 전 범위에 걸쳐 제조하였다.

제조된 블렌드 시료의 화학구조의 분석을 위하여, 적외선 분광분석은 Film법으로 FT-IR Spectrophotometer(Perkin-Elmer사, 1760x)로 주사회수 5회, 분해능  $4\text{cm}^{-1}$  조건으로 측정하였다.

블렌드 시료의 유리전이 온도( $T_g$ ), 용점( $T_m$ ), 강은 결정화 온도( $T_{mc}$ ) 등은 시차주사열량계(TA-9900, Dupont Co., U.S.A)을 이용하여 질소기류 하에서 측정하였으며, 승온속도는 20℃/min으로 하여 -50℃에서 200℃까지 승온시킨 후 200℃에서 1분간 등온시킨 후 5℃/min. 속도로 상온까지 강온시켜 측정하였다. TGA는 Perkin-Elmer TGS-2 열중량분석기를 사용하였으며, 인정량의 질소 기류하에서 10℃/min의 승온속도로 측정하였다.

동적 점탄성 거동은 승온속도를 2℃/min으로 110Hz에서 Rheovibron (DDV-II, Orientec Co., Japan)을 이용하여 -50~100℃까지 측정하였다. 이때 시료는 hot press(Tester사, Japan)로 필름(두께 10mm)을 길이 2cm, 폭 20mm로 제조하여 사용하였다. 제조된 블렌드 필름의 밀도는 Carbon tetrachloride와 n-heptane의 혼합액을 만들어 부침법을 이용하여 측정하였다. 블렌드 필름의 젖음성은 증류수를 측정용 액체로 사용하여 마이크로 주사기로 시료 필름표면에 약 0.02cc의 액적을 형성시킨 다음, 한 시료에 대해 10회씩 측정하여 그 평균값을 접촉각으로 사용하였으며 접촉각의 시간에 대한 변화도 살펴보았다. 접촉각 측정은 ERMA Contact Angle Meter G40(ERMA사)를 사용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

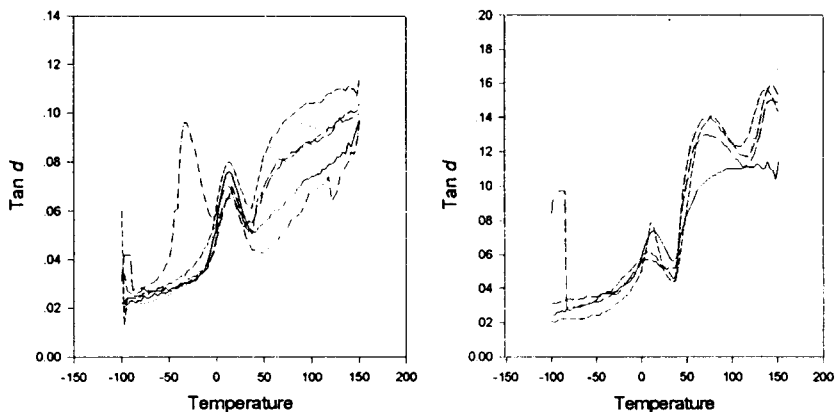


Figure 1. Temperature dependence of loss tangent of the PP-EVOH blends.

DMTA 측정 결과 PP-EVOH(poly(vinyl alcohol-co-ethylene)) 블렌드는 부분적으로 상용성을 가지는 것으로 추측할 수 있었다.

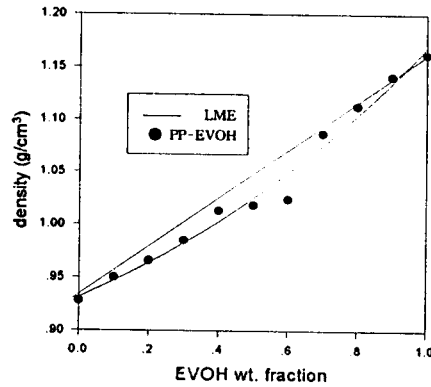


Figure 2. Dependence of density on the blend composition.

블렌드 시료의 밀도는 linear mixture equation(LME)과 비교하였다<sup>(5)</sup>.

Linear mixture equation(LME)은 다음과 같다.

$$\rho_m = \psi_1 \rho_1 + \psi_2 \rho_2 \quad (1)$$

$\rho_m$  : 블렌드 필름의 밀도

$\rho_1, \rho_2$  : component 밀도

$\psi_1, \psi_2$  : volume fraction

fig.2는 블렌드 필름의 밀도가 LME 값과 거의 일치하고 있는 것을 보여준다. 이것으로 블렌드 계가 전체 계에서 혼화성을 가지지 못하고 있다고 추측할 수 있다.

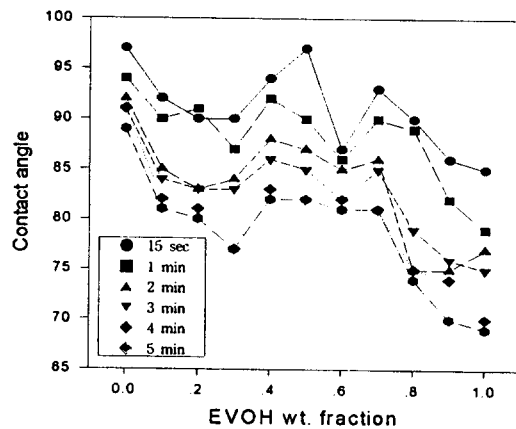


Figure 3. Time dependence of contact angle on the blend composition.

Fig.3은 블렌드 필름의 시간에 따른 접착각 측정 결과이다. 이 결과 시간에 따라 EVOH 함량 증가에 따라 접착각이 감소하는 것을 알 수 있고 이것은 PP-EVOH(poly(vinyl alcohol-co-ethylene)) 블렌드에서 EVOH의 hydroxyl group이 전체 블렌드계에 영향을 주는 것으로 추측할 수 있다.

Table 1. Thermal properties of blends

PP - EVOH Content(wt %)	100-0	90-10	80-20	70-30	60-40	50-50	40-60	30-70	20-80	10-90	0-100
$T_m(PP)$	163.5°C	164.7°C	163.1°C	164.1°C	162.7°C	164.5°C	163.5°C	163.6°C	163°C	163.5°C	
$T_m(EVOH)$		176.1°C	175.4°C	175.7°C	175.7°C	176.6°C	175.9°C	176.5°C	176.4°C	176.8°C	175°C
$T_{mc}(PP)$	110.7°C	124.8°C	122.8°C	126.3°C	125.7°C	124.4°C	124.3°C	129.6°C	129.8°C	129.5°C	
$T_{mc}(EVOH)$		155.3°C	155.7°C	155.8°C	155.5°C	155.1°C	155.6°C	155.5°C	155.6°C	155.9°C	141.9°C
$T_d$	422.6°C	385.1°C	388.6°C	399.3°C	395.7°C	406.5°C	408.3°C	406.4°C	415.4°C	415.5°C	404.8°C

Table 1은 블렌드 시료의 열적성질을 나타낸 것이다. 상용성을 가진 계의 특징인 융점강화현상은 확실하게 보이지 않으나 한 가지 흥미로운 사실은 PP-EVOH계의 열분해 온도 측정 결과, 블렌드계의 양쪽 모두가 상승하는 경향을 나타내고 있으며 이것은 다른 고분자 블렌드 계에 있어서 이와 유사한 분해 온도 상승이 관찰되며 Dodson, Mcneill 등은 이런 분해 온도 상승 현상을 상호작용으로 설명하였다<sup>(6)</sup>. 따라서 TGA 실험의 결과로서 혼합물 분자간에 비록 정성적이지만 상호작용의 존재를 확인할 수 있었다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 세계적으로 널리 사용되는 Polypropylene의 화학적 · 물리적 성질을 개선하기 위하여 결정성 고분자이면서 비중이 낮으며 산업용재료, 포장용 필름, 산소 차단용 재료로 사용되고 있는 EVOH(poly(vinyl alcohol-co-ethylene))와 용융 블렌드하여 그 동역학적, 열적 등의 기초 물성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

DMTA 측정결과 블렌드 계에서 EVOH의 함량이 40wt% 이상인 경우에는 블렌드 계가 혼화성을 가지지 못하는 것으로 나타났다. 그리고 DSC 측정결과 융점강화 현상은 보이지 않고 있으며 TGA 측정결과 혼합물 분자간에 비록 정성적이지만 상호작용의 존재를 확인할 수 있었다.

블렌드 필름의 접착각 측정 결과, 시간이 지남에 따라 접착각이 급격하게 감소하는 것을 알 수 있고 이것은 EVOH의 친수기가 블렌드 계 전체에 영향을 주는 것으로 추정되며 블렌드 필름의 밀도 측정 결과치와 linear mixture equation의 이론치와 거의 같은 경향을 나타내는 것으로 보아 블렌드 계 전체는 혼화성을 가지지 못하는 것으로 보여진다. 그러나 DMTA 결과와 TGA의 결과로는 부분적으로 혼화성을 가진다고 보여진다.

## 참 고 문 헌

1. G. W. Lohfink and M. R. Kamal, *Polym. Eng. Sci.*, **33**, 1404(1993).
2. Isamu akiba and Saburo akiyama, *Polymer.*, **26**, 873(1994).
3. E. R. George, T. M. Sullivan and E. H. Park, *Polym. Eng. Sci.*, **34**, 17(1994).
4. Kevin. M. Kit and Jerold. M. Schultz, *Polym. Eng. Sci.*, **35**, 680(1995).
5. Zoran S. Petrovic, Jaroslava. Budinski-Simendic and Vladimir. Divjakovic, *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 779(1991).
6. B. Dodson and I. C. Mcneill, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **14**, 353(1976).