

Poly(ethylene terephthalate)/Maleic anhydride-grafted PP/Poly(styrene-co-maleic anhydride) 삼상블렌드의 성질에 있어서의 무수말레인산의 효과

윤관한[†] · 이형욱 · 박오옥*

금오공과대학교 신소재시스템공학부, *한국과학기술원 화학공학과

(2001년 1월 3일 접수)

Maleic Anhydride Effect on the Properties of Poly(ethylene terephthalate)/ Maleic Anhydride-Grafted PP/Poly(styrene-co-maleic anhydride) Ternary Blends

Kwan Han Yoon[†], Hyoung Wook Lee, and O Ok Park*

Department of Polymer Science and Engineering, Kumoh National University of Technology,
188 Shinpyung-Dong, Kumi, Kyungbuk 730-701, Korea

*Department of Chemical Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology,
373-1 Kusung-Dong, Yuseong-ku, Taejeon 305-701, Korea

[†]e-mail: khyoon@kumoh.ac.kr

(Received January 3, 2001)

요약: Poly(ethylene terephthalate) (PET)/maleic anhydride-grafted polypropylene (MAGPP)/poly(styrene-co-maleic anhydride) (PScMA) 삼상블렌드의 성질이 조사되었는데 dynamic mechanical analyzer (DMA)에 의해 측정된 유리전이 온도의 결과는 삼상블렌드가 비상용성임을 나타내었다. 280 °C에서 30분간 용융혼합한 경우 MAGPP의 분해가 가장 심각했지만 삼상블렌드의 성질에는 크게 영향을 주지는 못했다. 구성 성분간의 상호작용이 유변학적 성질의 결과로 확인되었는데, 구성 성분 중 PScMA의 함량에 따라 상호작용도 증가하는 경향이 나타났다. 기계적 성질측면에서 보면 다성분계에서의 혼합법칙을 따르는 것이 관찰되었다.

ABSTRACT: The properties of poly(ethylene terephthalate) (PET)/maleic anhydride-grafted polypropylene (MAGPP)/poly(styrene-co-maleic anhydride) (PScMA) ternary blend were investigated. The ternary blend was immiscible based on the glass transition temperatures measured by dynamic mechanical analyzer (DMA). The degradation of MAGPP during melt mixing for 30 min at 280 °C did not affect the properties of the ternary blend. The interaction among the components was confirmed from the rheological properties, which was increased with the PScMA contents. In terms of the mechanical properties, it was observed to satisfy the mixture rule for a multiple system.

Keywords: poly(ethylene terephthalate) (PET), maleic anhydride-grafted polypropylene (MAGPP), polystyrene-co-maleic anhydride (PScMA), ternary blend, compatibilizer.

서 론

비 상용성 고분자 블렌드의 반응가공에 관한 많은 연구가 진행중인데, 반응가공이란 두 고분자간의 반응기가 서로 반응을 하여 두 상간의 경계면에서 block 또는 graft 공중합체를 형성하는 것을 뜻한다.¹⁻¹⁰ Maleic anhydride (MAH)가 polyolefin과^{11,12} 용융 상태에서 혼합되어졌을 때 라디칼 개시제의 존재시에 반응을 한다는 사실은 알려져 있다. 그래서 MAH는 비 상용성 고분자 블렌드의 상용화제로서 널리 사용되어져 왔다. 특히 polyamide (PA)를 포함하는 블렌드의 경우 PA의 amide 사슬과 MAH를 포함하는 고분자의 MAH와의 반응성에 의해 많은 연구가 진행되어져 왔다.

Poly(ethylene terephthalate) (PET)와 maleic 기를 포함하는 고분자간의 반응가공에 대한 연구는 많이 보고가 안되었다. Sambaru와 Jabarin에¹³ 의해 MAH를 상용화제로 사용한 PET/HDPE 블렌드의 연구가 보고되었는데 그들의 연구에서는 블렌드물의 연신결과 fibrillar morphology를 나타냈고 나아가 연신방향의 기계적 물성이 증가하였다고 보고하였다. 본 연구진에 의해 PP/PET 및 maleic anhydride-grafted PP (MAGPP)/PET 블렌드의 성질에 관한 연구가¹⁴ 보고되었는데, 용융혼합하는 동안 MAGPP에 있는 MAH site와 PET에 있는 ester group과의 반응을 확인하였고 그 반응의 결과로 PP/PET의 물리적 블렌드보다 MAGPP/PET 반응블렌드가 분산측면에서 개선이 되었고 나아가 높은 탄성률을 보였다. 또한 PET/polystyrene (PS) 및 PET/poly(styrene-co-maleic anhydride) (PScMA) 블렌드의 결과도¹⁵ 발표하였다. 그 결과에서는 70과 90% PScMA 블렌드 조성에서 280 °C에서 30분간 용융 혼합하는 동안 PScMA에 있는 MAH site와 PET에 있는 ester group과의 반응이 확인되었고, 그 반응의 결과 PET/PScMA 반응블렌드에서의 입자크기가 PET/PS 물리적 블렌드의 입자 크기보다 작았다.

최근에 블렌드는 두 상 이상의 다성분계에¹⁶ 대한 연구가 주목을 받고 있다. 그 이유로는 크게 두가지를 들 수 있는데, 첫 번째로는 새로운 물질에 대한 상업적인 필요에 의한 것으로 판단되고, 두 번째로는 특별한 분리방법 없이 여러 성분의 페플라스틱을 재

활용하여 유용한 물질을 얻고자 하는 가능성에 있다고 할 수 있다.

본 연구에서는 이미 발표된 PET/MAGPP 및 PET/PScMA 블렌드의 연구 결과를 토대로 PET, PP 및 PS와 같은 도시형 페플라스틱의 재활용 가능성에 대한 사전 연구로서 상용화제인 MAH를 포함하는 PET/MAGPP/PScMA 삼상블렌드에 대한 연구를 하고자 한다. 블렌드의 성질은 모폴로지를 토대로 열적, 기계적, 유변학적 성질 등을 조사할 것이다.

실 험

시 약. 본 연구에서 사용된 PET는 무게평균 분자량이 38800으로 동국합섬에서 공급받아 사용하였고 MAGPP는 호남석유화학에서 공급받아 사용하였다. MAGPP의 무게평균 분자량은 131600이고 MAGPP에 있는 MAH의 양은 1 wt%이다. PScMA는 Aldrich Chemical사로부터 구입하였고 무게평균 분자량은 236000이고 MAH의 양은 7 wt%이다. 모든 시료의 열적 안정성을 보기 위하여 용융블렌드 온도인 280 °C에서 30분간 열처리를 하여 열처리 전과 후의 평균분자량, 용융온도 및 유리전이온도를 측정하여 Table 1에 나타내었다.

블렌드 제조. 반응블렌드는 중합반응기 (small batch scale)에서¹⁵ 280 °C에서 30분간 반응을 시킨 후 제조되었다. 이때 조성은 PET를 50%로 고정하고 MAGPP와 PScMA의 조성을 달리하면서 제조하였다. 비교목적으로 순수한 PET, MAGPP 및 PScMA도 같은 방법으로 열적처리를 하여 성질을 조사하였다.

측 정. 280 °C에서 30분간 열처리를 한 후 열처리

Table 1. Properties of Polymers Used in This Work

materials	M_w	M_n	T_m^a (°C)	T_g^b (°C)
PET	38800 (32000) ^c	19400 (16000)	250.0	109.8
MAGPP	131600 (64500)	27200 (15800)	166.3	20.2
PScMA	236000 (226000)	85000 (75000)	-	130.0

^a Values measured by DSC. ^b Values measured by DMA. ^c Values measured by GPC after heat treatment at 280 °C for 30 min.

전과 후의 고분자 분자량을 겔투과 크로마토그래피 (GPC, JASCO, 807-IT)를 이용하여 측정하였다. 이때 측정 시료는 0.1 wt%의 일정한 농도로 tetrahydrofuran (THF)에 녹여 측정하였다. 열분석은 시차주사열분석기 (DSC, DuPont 910)를 이용하여 측정하였다. 측정방법은 280 °C에서 5분간 용융시킨 후 액체질소에 급냉을 하여 -50 °C부터 300 °C까지 승온속도를 분당 20 °C로 하여 측정하였다. 0.2% 신장에서의 탄성률과 항복점에서의 인장강도같은 인장실험은 Instron Model 4467을 사용하여 측정하였다. 인장시편은 Mini Max Molder (CS-183MMV-203)에서 제조하고 제조된 시편은 상온에서 분당 2 mm의 속도로 당기면서 인장실험을 하였다. 측정된 값은 적어도 5번의 실험을 하여 그 평균값을 취하였다. 반응블렌드물의 형태학은 투과 전자 현미경 (transmission electron microscopy, TEM, Jeol Tem-2000X)을 이용하여 측정하였다. 이때 시료를 Reichert-Jung microtome을 사용하여 60-100 nm의 두께로 자른 다음 2% OsO₄ 수용액에 48시간 담근 후, 0.5% ruthenium tetroxide (RuO₄) 수용액의 증기로 30분간 착색하여 측정하였다. 착색 정도에 따라 분산상을 구분할 수 있다. 손실률 (loss modulus)과 저장률 (storage modulus)같은 유변학적 성질은 280 °C에서 Physica, Rheo Lab. MC 120을 이용하여 진동수 (frequency)에 따라 측정되었다.

결과 및 고찰

시료의 열적 안정성. 블렌드의 용융혼합 온도가 280 °C이고 MAgPP의 용융온도가 166 °C이기 때문에 용융혼합하는 30분 동안 분해반이 얼마나 일어났는가를 측정하는 것이 필요하다. 순수한 고분자시료를 280 °C에서 30분간 열처리를 한 후 열처리 전과 후의 분자량은 140 °C에서 용매 트리클로로벤젠을 사용하여 GPC (Waters 150C)에 의해 측정되었고 그 결과를 Table 1에 나타내었다. 사용된 고분자들은 모두 280 °C에서 열처리 한 후에 분자량이 감소하는 것을 알 수 있다. 특히 MAgPP의 경우 약 50%의 분자량 감소를 보이고 있다. Figure 1은 질소하에서 순수한 PET, MAgPP 및 PScMA의 열무게분석 결과를 보이고 있다. PET 및 PScMA의 경

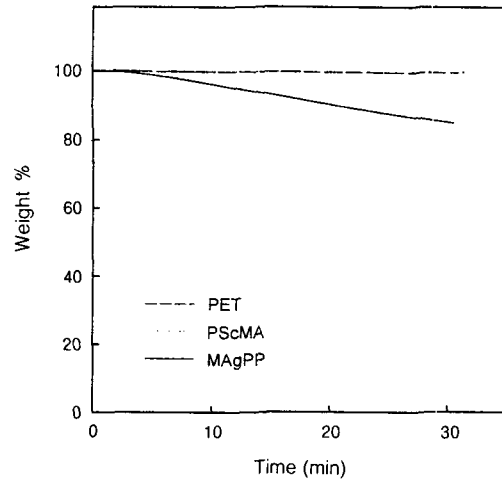


Figure 1. Thermal gravimetric analysis thermograms of PET, PScMA, and MAgPP at 280 °C in nitrogen.

우는 30분 후에도 무게변화가 거의 없는 것을 알 수 있다. 반면에 MAgPP의 경우는 30분 동안 약 15%의 무게 감소를 나타내었다. 이는 Table 1의 분자량 결과와 일치하는 것을 알 수 있다. 이러한 분해반응은 후에 설명하겠지만 기계적 성질 측면에서 보면 심각한 것은 아니었다.

블렌드의 열적 성질. Figure 2는 PET/MAgPP/PScMA 삼상블렌드의 손실률을 나타내고 있다. 앞선 PET/MAgPP 및 PET/PScMA 블렌드에서 두 블렌드계는 모두 상용성이 없는 것으로 나타났다. 마찬가지로 PET/MAgPP/PScMA 삼상블렌드도 조성에 따라 각각 3개의 유리전이 온도가 관찰되는 것으로 보아 서로 다른 세 개의 상이 존재하는 것을 알 수 있다. 다만 조성에 따라 PET/MAgPP/PScMA (50/35/15)와 PET/MAgPP/PScMA (50/15/35)의 MAgPP의 피크 온도는 더 낮은 온도로 이동하고 반면에 PET/MAgPP/PScMA (50/25/25)의 MAgPP 피크온도는 높은 온도로 이동하는 등 경향성은 없지만 약간씩 변하는 것을 관찰할 수 있는데 이는 MAgPP와 PScMA에 있는 MAH와 PET의 ester group간의 상호작용과 MAgPP와 PScMA에 있는 MAH의 상호작용에 의한 것으로 판단된다. 결국 상호작용의 정도는 MAH의 양에 의존할 것이다. 따라서 블렌드 조성별 MAH의 양은 MAgPP에 1%의

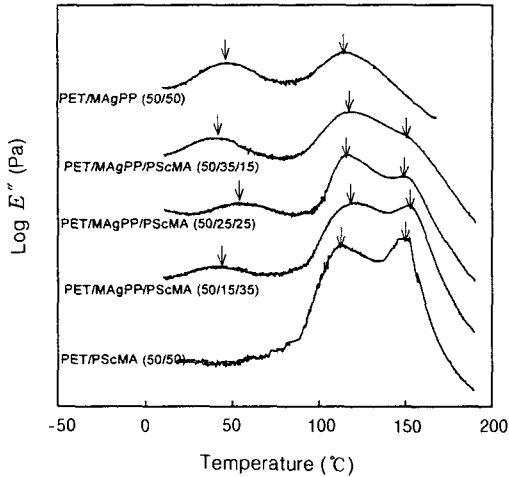


Figure 2. Temperature dependence of loss modulus for PET/MAGPP/PScMA ternary blends.

MAH가 들어 있고 PScMA에는 7%의 MAH가 들어있기 때문에 PScMA가 많이 들어간 PET/MAGPP/PScMA (50/15/35) 블렌드 조성의 상호작용이 많을 것으로 추측할 수 있다.

유변학적 성질과 모폴로지. 비 상용성 고분자 블렌드를 조사할 때, 블렌드의 모폴로지는 블렌드의 유변학적 성질을 결정짓는 중요한 데이터이므로 PET/MAGPP/PScMA 삼상블렌드의 유변학적 성질에 대한 결과를 형태학과 같이 설명하고자 한다.

Figure 3은 PET/MAGPP/PScMA 삼상블렌드의 complex viscosity를 나타내고 있다. MAGPP의 분자량이 PScMA의 분자량에 비해 작은 값을 가지지만 zero shear (10^{-1} s^{-1})에서의 점도^{14,15} 값을 비교해보면 MAGPP의 값이 $10^5 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 이고 PScMA의 값은 $200 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 의 값을 가진다. 따라서 PET와의 50/50 블렌드의 경우도 낮은 전단율 영역에서는 PET/MAGPP가 PET/PScMA의 점도보다 높은 것을 알 수 있다. PET/MAGPP (50/50) 블렌드의 경우 전단율에 따라 점도가 크게 감소하는 반면 PET/PScMA (50/50) 블렌드의 점도는 큰 감소없이 일정한 변화를 보이고 있다. 이는 유변학적 성질의 측정 온도가 $280 \text{ }^\circ\text{C}$ 이기 때문에 앞에서 설명한대로 MAGPP가 열적 안정성 측면에서 가장 약하기 때문이고 반면에 PET와 PScMA는 그 온도에서 측정시간동안 상대적으로 열적으로 안정하다는 것을 나타낸

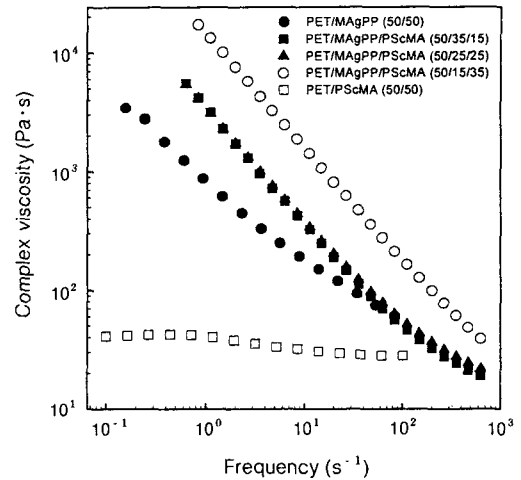


Figure 3. Complex viscosities with frequency for PET/MAGPP/PScMA ternary blends at $280 \text{ }^\circ\text{C}$.

다. PET/MAGPP/PScMA 삼상블렌드의 경우는 조성에 무관하게 낮은 전단율 영역인 10^2 s^{-1} 까지는 PET/PScMA (50/50) 및 PET/MAGPP (50/50) 블렌드의 점도보다 큰 것을 알 수 있다. 이는 PET/MAGPP/PScMA 삼상블렌드의 경우가 PET/MAGPP 및 PET/PScMA의 이상블렌드보다 상호작용이 더 큰 것을 나타내는데 이는 PET의 ester group과 MAH의 반응성도 있지만 MAGPP와 PScMA에 있는 MAH의 영향 때문에 MAGPP와 PScMA의 상호작용이 크게 나타난 결과로 생각되어진다. 특히 PET/MAGPP/PScMA (50/15/35) 조성에서 가장 높은 점도를 보이는 것으로 보아 상호작용이 가장 많이 일어나는 것을 알 수 있다. 이는 앞에서 설명한 MAH의 양이 삼상블렌드 조성중 PET/MAGPP/PScMA (50/15/35)가 가장 많기 때문으로 판단된다.

상호작용의 정도를 알아보는 방법으로 Figure 3에서 얻어진 complex viscosity 값을 이용하여 $\log-G'$ 과 $\log-G''$ 의 계산이 가능하고 그 결과를 Figure 4에 나타내었다. $\log-G'$ 과 $\log-G''$ 의 결과에서 기울기가 2인 것은 단일중합체와 상용성이 전혀 없는 블렌드를 나타낸다. Figure 4에서 기울기가 가장 큰 PET/PScMA (50/50) 블렌드의 경우도 기울기가 2보다 작은 것을 알 수 있다. 이는 PET/PScMA 블렌드의 경우 서로 상호작용이 있다는 것을 나타내는

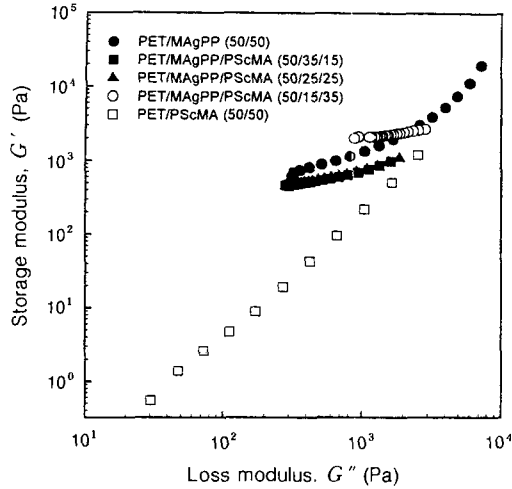


Figure 4. Plots of log storage modulus, G' vs. log loss modulus, G'' of the PET/MAGPP/PScMA ternary blends at 280 °C.

것이고 그 결과는 이미 발표하였다. PET/MAGPP/PScMA 삼상블렌드의 경우 그 기울기가 PScMA의 함량에 따라 점점 작아지는 것을 보아 PScMA의 함량에 따라 상호작용이 많아지는 것을 알 수 있는데 이는 앞에서 설명한 점도결과와 같이 해석될 수 있다.

Figure 5는 PET/MAGPP/PScMA (50/35/15)와 PET/MAGPP/PScMA (50/25/25) 삼상블렌드의 투과 전자 현미경 (TEM)을 이용한 모폴로지를 나타내고 있다. 삼상블렌드에서 PET의 조성이 50%이기 때문에 PET는 분산매질에 속하고 상대적으로 적은 함량인 MAGPP와 PScMA는 분산상을 보이고 있다. 삼상블렌드의 경우 분산상은 크게 2가지 형태로 나타난다. 즉 두가지의 분산상이 서로 분리되어지는 경우와 두 분산상이 다른 분산상을 포함하는 경우를 들 수 있는데, 이러한 현상은 상용성이 없는 블렌드에 제3의 고분자를 첨가하여 구성 성분간 계면장력의 상관관계로부터¹⁷ 결정되어질 수 있다. 그러나 본 연구에서처럼 서로 반응성이 있어서 계면에 공중합체가 형성되는 삼상블렌드의 경우는 적용하기가 불가능하다. Figure 5는 MAGPP와 PScMA가 서로 분리되어 있는 것을 나타내고 조성 측면에서 판단했을 때 큰 분산상이 PScMA임을, 작은 분산상이 MAGPP임을 알 수 있다. 전체적으로 분산상들의 분산도가 좋은 것을 보여주고 있는데 이는 삼상블렌드

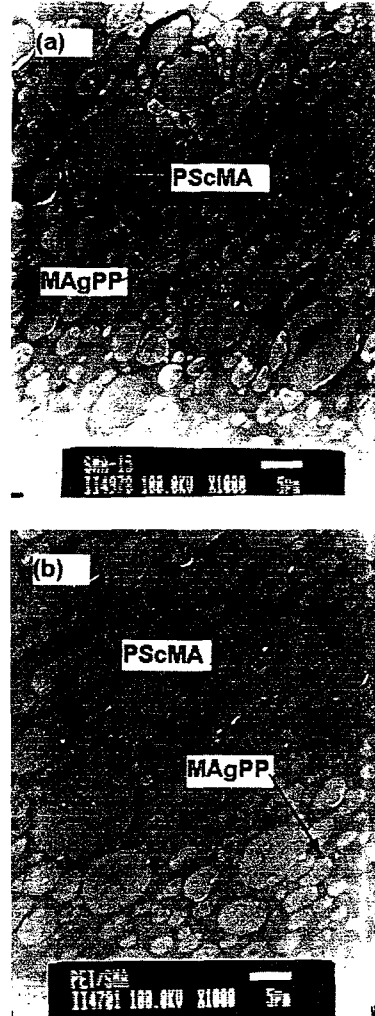


Figure 5. TEM photographs of (a) PET/MAGPP/PScMA (50/35/15) and (b) PET/MAGPP/PScMA (50/25/25) blends.

구성 성분간의 상호작용에 의한 것이라 판단된다. MAGPP와 PScMA에 있는 MAH의 작용으로 두 분산상이 서로 포함하는 모폴로지를 기대하였는데 결과는 서로 분리되어 나타났다. 이는 PET가 오히려 MAGPP와 PScMA의 상용성을 떨어뜨리는 결과를 가져오지 않았나 생각되어진다.

기계적 성질. Figure 6는 삼상블렌드의 항복점에서의 인장강도를 나타내고 있다. PET/MAGPP (50/

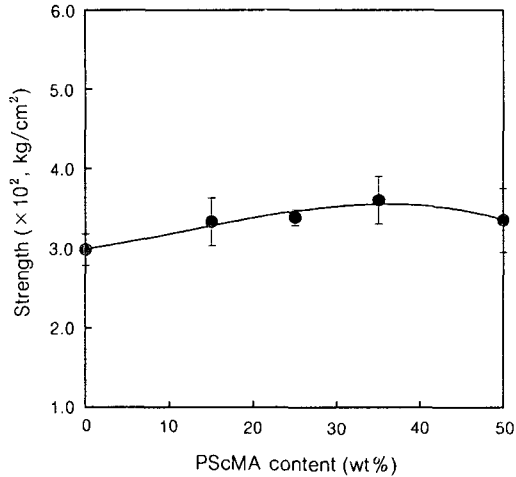


Figure 6. Tensile strength of PET/MAGPP/PScMA ternary blends with the content of PScMA at yield.

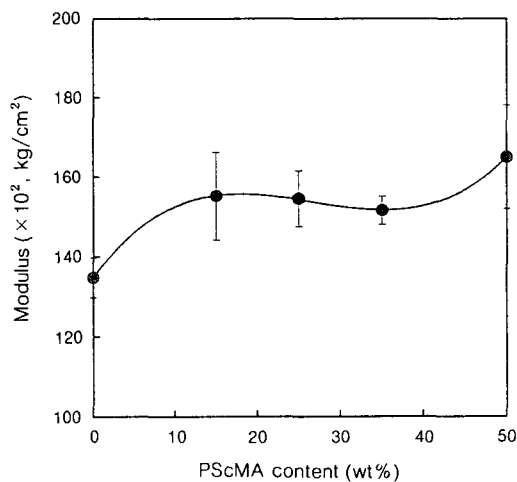


Figure 7. Initial modulus of PET/MAGPP/PScMA ternary blends measured at 0.2% elongation with the content of PScMA.

50) 블렌드에 PScMA가 첨가되면 그 양에 따라 인장강도가 증가하는 것을 알 수 있다. 특히 PET/PScMA (50/50) 블렌드의 인장강도와 비교할 때 삼상블렌드의 인장강도는 조성에 따라 더 큰 값을 나타내는데 이는 삼상블렌드의 구성성분간의 상호작용이 이상블렌드의 경우보다 더 큰 것을 알 수 있다. 이는 앞에서 설명한대로 MAGPP와 PScMA에 있는

MAH의 영향에 기인한 것으로 판단된다.

Figure 7은 삼상블렌드의 0.2% 신장에서의 초기 탄성율을 나타내고 있다. PScMA의 함량에 따라 PET/MAGPP (50/50) 블렌드와 PET/PScMA (50/50) 블렌드 값 사이에 놓이게 되어 Nielson이¹⁸ 제안한 다성분계에 대한 탄성율에 있어서의 혼합법칙을 만족하는 것을 확인하였다.

결론

본 연구는 도시형 폐플라스틱의 주종을 이루는 PET, PP 및 PS를 분리수거 없이 재활용할 수 있는 방법으로 무수말레인산(MAH)을 상용화제로 사용하였을 때 그 가능성에 대한 기초연구로서, 이미 MAH가 반응된 MAGPP와 PScMA를 PET와 삼상블렌드를 제조하여 그 성질들을 측정하였다. 구성 성분간의 용융온도의 차이가 커서 280 °C에서 용융블렌드를 하면 성질에 큰 영향을 미칠 것으로 판단하였으나 MAH와 PET의 ester group간의 반응과 MAGPP와 PScMA에 있는 MAH간의 상호작용에 의해 기계적인 물성이 저하되지 않고 대체로 구성성분간에 혼합법칙을 따르는 결과를 얻었다. 앞으로 많은 연구가 진행되어야 하지만 특별한 분리수거없이 상용화제를 이용하여 폐플라스틱을 재활용할 수 있다는 가능성을 보았다는 데에 큰 의의가 있다고 하겠다.

감사의 글: 본 연구는 금오공과대학교 학술연구비(1999년 자유공모과제)의 지원에 의해 이루어졌기에 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. F. Ide and A. Hasegawa, *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 963 (1974).
2. W. E. Baker and M. Saleen, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 1634 (1987).
3. J. C. Angola, Y. Fujita, T. Sakai, and T. Inoue, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Edn.*, **26**, 807 (1988).
4. A. Cecere, R. Greco, G. Ragosta, D. Scarinzi, and A. Tagliatalata, *Polymer*, **31**, 1239 (1990).
5. B. K. Kim and S. J. Park, *J. Appl. Polym. Sci.*, **43**, 357

- (1992).
6. J. H. The and A. Rudin, *Polym. Eng. Sci.*, **32**, 1678 (1992).
 7. Z. Liang and H.L. Williams, *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 699 (1992).
 8. A. J. Oshinski, H. Keskkula, and D. R. Paul, *Polymer*, **33**, 268 (1992).
 9. M. Okamoto and T. Inoue, *Polym. Eng. Sci.*, **33**, 175 (1993).
 10. S. Hosoda, K. Kojima, Y. Kanda, and M. Aoyagi, *Polym. Net. Blend.*, **1**, 51 (1991).
 11. F. Ide, T. Kodama, and A. Hasegawa, *Kobunshi Kagaku*, **25**, 167 (1968).
 12. F. Ide and A. Hasegawa, *Kobunshi Kagaku*, **26**, 883 (1969).
 13. P. Sambaru and S. A. Jabarin, *Proc. 50th S. P. E. ANTEC*, 586 (1992).
 14. K. H. Yoon, H. W. Lee, and O. O. Park, *J. Appl. Polym. Sci.*, **70**, 389 (1998).
 15. K. H. Yoon, H. W. Lee, and O. O. Park, *Polymer*, **41**, 4445 (2000).
 16. D. Debier, J. Devaux, and R. Legras, *Polymer. Eng. Sci.*, **34**, 613 (1994).
 17. Y. Koseki, M. S. Lee, and C. W. Macosko, *Rubber Chemistry and Technology*, **72**, 109 (1999).
 18. L. E. Nielson, *Rheol. Acta*, **13**, 86 (1974).