

폴리프로필렌/열방성 액정 고분자 블렌드의 상용화에 관한 연구

손영곤^{1*}

Study on a compatibilization of polypropylene/thermotropic liquid crystalline polymer blends

Young-Gon Son^{1*}

요약 이 논문에서는 폴리프로필렌/열방성 액정고분자 블렌드에 관한 연구 결과를 나타냈다. 기존의 연구에서 주로 쓰인 액정고분자 (Thermotropic Liquid Crystalline Polymer, TLCP)는 용융점이 대부분 270°C 이상으로 가공은 적어도 300°C 이상에서 가능하기 때문에, PP와의 블렌드 시 PP의 열분해를 피할 수 없다. 이 때문에 원하는 정도의 물성을 얻기 위해서는 과량의 TLCP를 첨가하여야 한다. 이 연구에서 고온용 TLCP 대신 용점이 220°C 정도 되는 새로운 TLCP를 사용하여 블렌드를 제조하였고, 그 특성을 관찰하였다. 연구 결과 기존 PP/TLCP 블렌드와 비교해 동등 이상의 물성을 보임을 관찰할 수 있었고, 이로서 새로운 저온용 TLCP가 PP의 강화제로 사용될 수 있음을 알 수 있었다.

Abstract In this paper, we present a study on the polypropylene/thermotropic liquid crystalline polymer blends. In previous researches, the blends are fabricated at very high temperatures, at least 300°C, since the TLCPs investigated in most studies have melting temperatures higher than 270°C. As a consequence, the thermal degradation of PP can not be avoidable. In order to obtain high physical properties, the excess amount of TLCP must be added. In this study, a new type of TLCP was used in the PP/TLCP blends. Since the new TLCP has a melting point of 220°C, the blending can be performed at much lower temperature than the previous studies. The new PP/TLCP shows similar or somewhat higher physical properties than those of the previous studies. It is proved that the new TLCP can be used as a reinforcement material in PP based blends.

Key Words : 폴리프로필렌, 열방성 액정고분자, 상용화제, 고분자 복합재료

1. 서론

열방성 액정고분자 (Thermotropic Liquid Crystalline Polymer, TLCP)를 포함하는 고분자 블렌드는 가공 중에 액정고분자의 섬유화 (fibrillation)와 강화 (reinforcement)가 동시에 일어나는 장점이 있기 때문에 많은 관심을 끌고 있다 [1, 2]. 유리섬유 강화 플라스틱과 같은 기존의 고분자 복합재료는 섬유 형태의 고체상 (solid phase) 강화제와 고분자를 압출을 통하여 혼련하여 복합재료를 제조하기 때문에 높은 점도로 인한 에너지 손실, 고체에 의한 가공기의 손상 등 여러 가지 단점이 있으나, 액정고분자를 이용하는 *in-situ* 복합재료는 이러한 문제점들을 극복할 수 있다. 그러나 일반적으로 TLCP와 다른 고분자간에는 혼화성과 계면접착력이 부족하여 특별한 방법을 쓰

지 않는 이상 기계적인 물성이 매우 낮아 실용적이지 못하다 [1-6]. 따라서 고분자 블렌드에서 중요한 연구 과제는 두 고분자간의 계면장력을 낮추고 계면접착력을 높이는 것인데, 주로 상용화제의 첨가에 의해 이루어진다.

폴리프로필렌(PP)은 가장 많이 사용되는 범용수지의 하나로서, 저밀도, 강도, 내열성 등이 우수하고 저가이기 때문에 생활용품에서 공업용 부품에 이르기까지 다양한 분야에 적합한 소재로 널리 사용되고 있으며, 향후에도 가장 큰 성장이 예측되는 플라스틱 소재이다 [7,8]. PP 메이커들은 PP의 부족한 성능을 주로 엔지니어링 플라스틱과의 복합화하는 방법으로 개선하여 시장 확대를 꾀하고 있는데, TLCP를 블렌드하여 강도를 증가시키는 것도 그 한 예이다. 현재까지 TLCP와 폴리프로필렌 (PP)으로 이루어진 고분자 블렌드에 사용될 수 있는 상용화제에 관한 연구가 많이 수행되었다. Poly(ethylene-co-acrylic acid) (EAA) ionomers 나 poly(ethylene-co-methacrylic acid) (EMA) ionomers와 TLCP의 에스터기 사이의 에스

¹공주대학교 신소재공학부

*교신저자: 손영곤(sonyg@kongju.ac.kr)

터 교환 (transesterification) 반응을 이용하여 가공 중 공중합체를 형성시키는 방법 [9, 10], 무수말레인산 (maleic anhydride)이 그래프트된 폴리프로필렌 (PP-g-MAH)을 쓰는 방법 [5, 11, 12], 등등 다양한 방법이 시도되었는데, 그 중에서 PP-g-MAH를 이용하는 방법이 물성 증진 효과 면에서나, 경제적인 측면에서 가장 우수한 방법으로 생각된다.

기존의 연구에서 사용된 TLCP들은 대부분 PP에 비하여 용융점이 매우 높기 (270 - 310°C) 때문에 PP와의 블렌드 시 PP의 열분해 (degradation)를 피할 수가 없다. 이 연구에서는 이를 개선하기 위하여 용융점이 낮은 TLCP (T_m : 220°C)를 사용하여 PP/TLCP 블렌드를 제조하여 그 특성을 관찰하였다. 또한 PP-MAH가 이 연구에서 사용된 PP/TLCP 블렌드의 상용화제로 사용될 수 있는지를 검토하였다.

2. 실험

재료: 본 연구에서 사용된 열방성 액정고분자는 hydroxybenzoate (HBA), hydroxynaphtanoate (HNA), terephthalate, hydroquinone (HQ)으로 이루어진 4중 랜덤 공중합체이다. (제조사 Ticona, 상품명 RD501, T_m : 220°C) HBA, HNA, terephthalate로 이루어진 고분자는 강직한 구조로 인해 높은 탄성률과 용융점을 가지나 여기에 유연한 HQ를 공중합시켜 용융점을 낮춘 그레이드가 RD501이다.

PP는 호남석유화학(주)의 Kopelen(pellet)이다. 상용화제로 쓰인 PP-MAH 공중합체는 중합반응 시 무수말레인산 (Maleicanhydride, MAH) 이 공중합된 제품으로 MAH가 5 wt. % 공중합된 분말 형태의 제품을 사용하였다. 사용된 PP-MAH도 용융 그래프트된 PP-g-MAH와 같은 구조를 보이나, 개시제가 없어 블렌드 시 분자량의 저하가 거의 없고, 중합에 의하여 제조되었기 때문에 용융 그래프트 방식의 한계인 2%의 그래프트율을 보다 월등히 높은 5 wt.%의 MAH 함량을 가진 제품을 사용할 수 있어 고효율을 보일 것으로 예상된다.

블렌드 제조: 상용화제의 함량에 따른 PP/TLCP 블렌드물의 특성을 관찰하기 위하여 표 1에 나타난 것과 같은 조성으로 블렌드를 제조하였다. 표 1에 나타난 바와 같이 (PP+PP-MAH)/TLCP의 조성을 무게비 70/30으로 고정시켰으며, 상용화제 PP-MAH의 양을 블렌드 전체에 대하여 2, 5, 10, 15, 20 wt%로 변화시켰다. 이 연구에서 쓰인 상용화 시스템은 반응 상용화제로 PP-MAH의 maleicanhydride기와 TLCP의 에스터기가 교환반응에 의하여

계면에서 상용화제가 in-situ로 형성되는 시스템이다. 블렌드를 제조하기 전에 시료를 80°C로 유지되는 온풍 건조기에서 하루정도 건조시킨 후 19 mm직경의 이축 압출기 (Bautek model BA-19)에서 블렌드를 제조하였다. 압출 온도는 240°C, 스크류 회전 속도는 200 rpm이었다. 인장시험은 사출형 압출 혼련장치(금성자동화산업사(주))를 사용하여 사출온도는 250°C에서 제조하였다.

표 1. 연구에서 사용된 블렌드의 조성.

Composition(wt%)		
PP	LCP	MA-g-PP
70	30	0
68	30	2
65	30	5
60	30	10
55	30	15
50	30	20

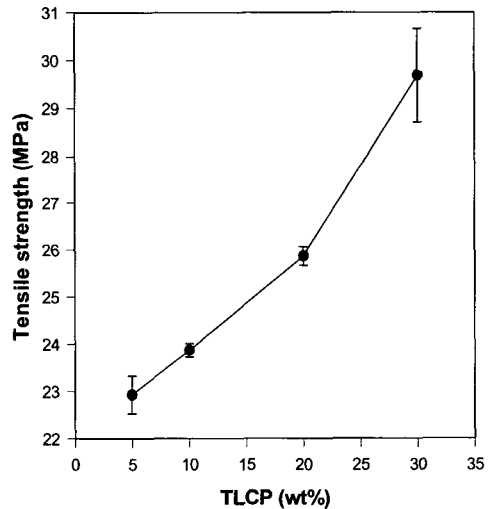


그림 1. TLCP 함량에 따른 상용화제가 첨가되지 않은 PP/TLCP 블렌드의 인장 강도.

3. 결과 및 토론

[그림 1]에 TLCP 함량에 따른 PP/TLCP 블렌드의 인장 강도 (tensile strength)를 나타냈다. 이전의 여러 연구자들의 결과와 마찬가지로, PP 상에 첨가된 TLCP의 양이 증가할수록 블렌드의 강도는 꾸준히 증가함을 볼 수 있었다 [1]. 이는 사용된 TLCP가 강화제로서 충분한 기

능을 한다는 것을 보여준다. 따라서 사용된 저온용 TLCP는 기존의 고온용 TLCP와 같은 역할을 할 수 있음을 알 수 있다.

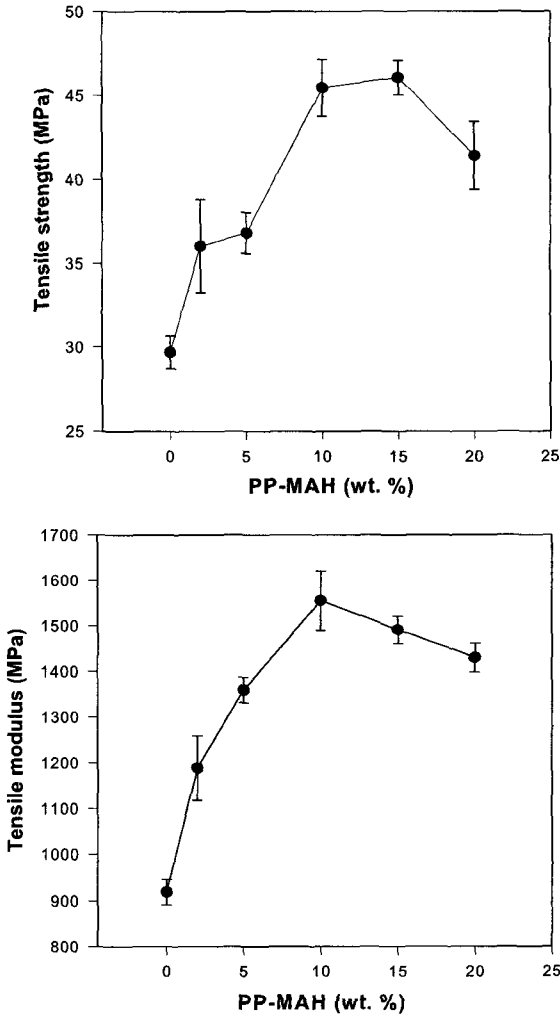


그림 2. PP/TLCP 블렌드의 기계적 성질.

[표 1]에 나타난 조성으로 제조된 PP/TLCP 블렌드의 인장 강도 및 인장 탄성률 (tensile modulus)을 [그림 2]에 나타내었다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 인장 강도는 상용화제의 함량이 0 wt.%~10 wt.%에서 증가를 보였고, 그 이상의 함량에서는 약간의 감소를 보였다. 이는 상용화제의 과량 첨가시 미반응 상용화제의 영향으로 생각된다. 사용된 중합형 PP-MAH 공중합체가 기존에 연구에서 주로 쓰인 그래프트형 PP-g-MAH 공중합체와 마찬가지로 상용화제로 사용될 수 있음을 알 수 있다. 기존에서 쓰인 PP-g-MAH는 PP에 개시제와 무수말레인산을 첨가

하여 압출기내에서 용융 그래프트시킨 재료인데, 반응 시 개시제의 영향에 의하여 PP의 열분해를 수반할 수밖에 없고, 따라서 PP-g-MAH의 분자량은 일반 PP에 비해 상당히 낮을 수밖에 없다. 또한 PP/TLCP 블렌드 제조 시에도 잔류되어 있는 개시제의 영향으로 PP의 분해가 다시 한 번 일어나게 되어 물성의 저하를 일으킬 가능성이 높다.

이에 비해 본 연구에서 사용된 중합형 PP-MAH 공중합체는 그런 열분해의 가능성이 월등히 낮아 물성 개선에 기여한 바가 있다고 생각된다. 기존의 높은 T_m 의 TLCP (Vectra A, T_m : 277°C)를 사용한 블렌드의 Tensile strength가 20~40MPa 이었는데 [1, 13] PP의 열분해를 방지하기 위해 사용한 낮은 T_m 의 TLCP (RD 501, T_m : 222°C)를 사용하여도 인장강도는 동등 또는 오히려 약간 높은 수준이다. 기존 연구에서 쓰인 Vectra A의 경우는 300°C 이상의 고온에서 혼련을 해야 하기 때문에 PP의 열분해를 피할 수가 없다. 그런데, 이 연구에서 사용된 RD501의 경우에는 상대적으로 낮은 온도인 240°C에서 혼련이 가능하기 때문에 열분해가 훨씬 적었을 것으로 추정된다. 따라서 이 연구에서 제조된 블렌드의 물성이 기존 연구의 블렌드보다 높은 물성을 얻었을 것으로 생각할 수 있다. 이로써 PP/TLCP 블렌드 시 TLCP를 낮은 T_m 의 TLCP로 대체가능성을 확인 할 수 있었다.

[그림 3]과 [그림 4]에 PP/TLCP 블렌드의 형태학적 상구조 (morphology)를 나타내었다. 상 구조는 사출성형된 시편을 액체 질소 하에서 사출시의 흐름 방향으로 파단시킨 후 관찰하였다. [그림 3]은 사출시편에서 표면에 가까운 스킨층이고 그림 4는 중심에 위치한 코어 영역에서의 이미지를 상용화제로 쓰인 PP-MAH의 첨가량에 따라 나타내었다. 그림 3에서 보이는 바와 같이 스킨층은 상용화제가 전혀 투입되지 않았을 때 PP 연속상에 TLCP 분산상들이 약한 결합력으로 크고 엉성하게 배향되어 있는 것을 볼 수 있으며, 상용화제의 첨가함에 따라 TLCP 분산상들이 작고 조밀하게 배향되는 것을 볼 수 있다. [그림 4]의 코어 영역에서도 비상용화될 때 TLCP의 분산상들이 연속상인 PP내에 불규칙하고 큰 타원으로 분산되어 있는 것을 볼 수 있다. 그러나 상용화제가 5, 10% 첨가됨에 따라 크고 불규칙한 분산상이 작고 고른 형태로 바뀌어 감을 볼 수 있다. 이는 상용화제로 쓰인 PP-MAH가 두 계면사이에 위치하여 계면에너지를 낮추어주기 때문으로 설명될 수 있다. 그러나 상용화제의 첨가량이 10 wt.% 이상일 때는 스킨층, 코어영역 모두 큰 변화를 볼 수 없는데, 이는 10% 이상일 때는 여분의 상용화제가 전혀 제 기능을 수행하지 못하는 것으로 볼 수 있는데, [그림 2]에 나타난 기계적 성질 변화에서와 같은 결과이다. 즉 상용화제의 양은 10 wt.%가 최적임을 알 수 있다.

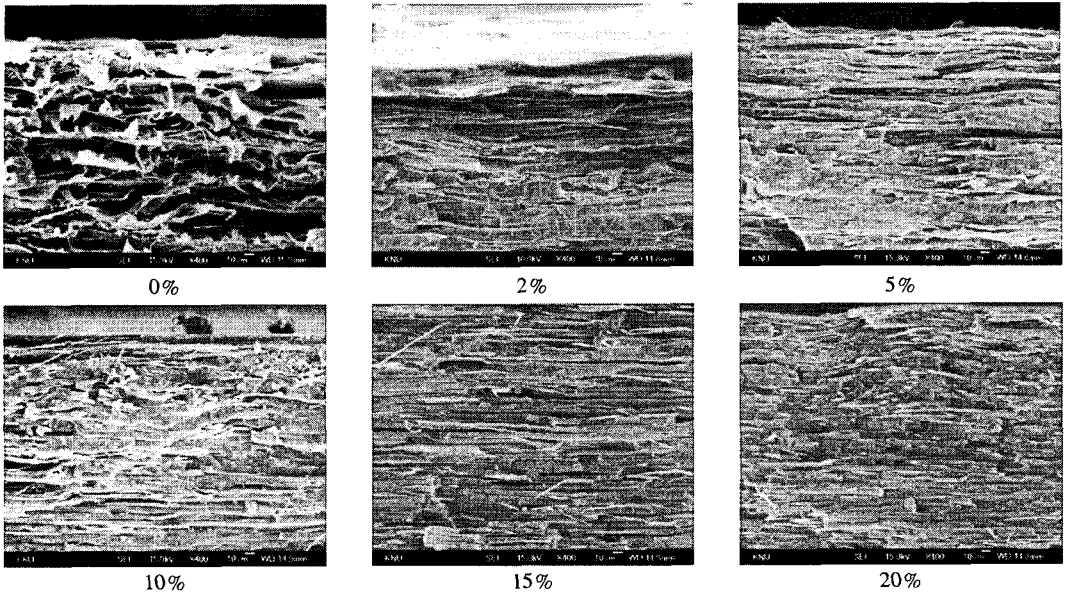


그림 3. 상용화제 함량 변화에 따른 PP/TLCP 블렌드의 스킨층에서의 SEM 사진.

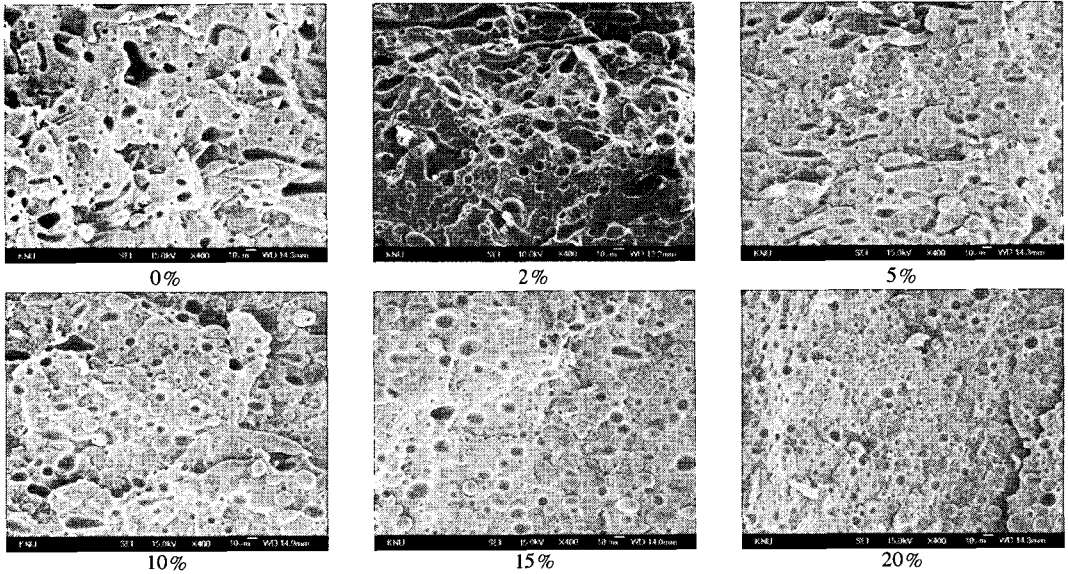


그림 4. 상용화제 함량 변화에 따른 PP/TLCP 블렌드의 코어 영역에서의 SEM 사진.

10% 이상에서는 이미 PP-MAH의 농도가 계면에서 포화
가 되었기 때문에 더 이상의 상용화제 첨가는 제 기능을
못할 뿐 아니라 연속상의 물성을 저하시켜 결국은 기계
적 물성의 감소를 가져온다고 볼 수 있다.

이상의 연구 결과를 종합하면, 기존에 사용된 고온용
TLCP대신 용융점이 낮아 저온에서도 가공이 가능한 새
로운 TLCP 및 중합형 PP-MAH를 상용화제로 사용하여
제조된 PP/TLCP 블렌드는 기존의 복합재료에 비해 동등

이상의 물성을 보여주었고, 따라서 용점이 낮은 RD501
이 PP 복합재료의 강화제로 우수한 성질을 보임을 확인
할 수 있었다.

3. 결론

저온용 TLCP를 사용하여 PP/TLCP 블렌드를 제조한
결과 기존에 주로 쓰이던 고온용 TLCP에 비해 동등 이

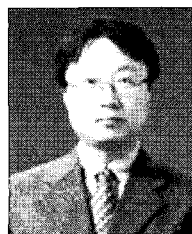
상의 물성을 보임을 관찰 할 수 있었다. 이는 블렌드 시 압출 온도를 기존 연구에 비해 60°C 이상 낮출 수 있기 때문에 PP를 열분해를 피할 수 있는 점과 새로 시도된 중합용 PP-MAH 공중합체의 고 효율 때문임을 알 수 있었다.

참고문헌

- [1] D. Dutta, H. Fruitwala, A. Kohli, and R. A. Weiss, "Polymer blends containing liquid crystals: a review", *Polym. Eng. Sci.*, Vol. 30, No. 17, pp. 1005-1018, 1990.
- [2] G. T. Pawlikowski, D. Dutta, and R. A. Weiss, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, "Molecular composites and self-reinforced liquid crystalline polymer blends" Vol. 21, pp. 159-183, 1991.
- [3] F. P. LaMantia and A. Valenza, *Makromol. Chem., Makromol. Symp.*, "Shear flow characterization of blends containing liquid crystal polymers" Vol 56, pp. 151-159, 1992.
- [4] A. A. Handlos and D. G. Baird, *J. Macromol. Chem. Phys. - Rev. Macromol. Chem. Phys.*, "Processing and associated properties of in situ composites based on thermotropic liquid crystalline polymers and thermoplastics " Vol. C35, No. 2, pp. 183, 1995.
- [5] A. Datta, H. H. Chen, and D. G. Baird, *Polymer*, "The effect of compatibilization on blends of polypropylene with a liquid-crystalline polymer" Vol. 34, pp. 759, 1993.
- [6] R. E. S. Bretas and D. G. Baird, *Polymer*, "Miscibility and mechanical properties of poly(ether imide)/poly(ether ether ketone)/liquid crystalline polymer ternary blends" Vol. 32, pp. 5233, 1992.
- [7] W. J. Gauthier, "Polypropylene", ed. by J. Karger-Kocsis, p. 178, Kluwer, 1999.
- [8] H. S. Myung, *Polym. Sci. Tech.*, "Modified PP and PE", Vol. 4, pp. 104, 1993. 명희수 고분자 과학과 기술.
- [9] H. Zhang, R. A. Weiss, J. E. Kuder, and D. Cangiano, *Polymer*, "Reactive compatibilization of blends containing liquid crystalline polymers ", Vol. 41, pp. 3069, 2000.
- [10] Y. Son, and R.A. Weiss, "Compatibilizers for thermotropic liquid crystalline polymer/polyolefin blends prepared by reactive mixing: the effect of processing conditions", *Polym. Eng. Sci.*, Vol. 41, No. 2, pp. 329-340, February 2001.
- [11] A. Datta, and D.G. Baird, *Polymer*, "Compatibilization of thermoplastic composites based on blends of polypropylene with 2 liquid-crystalline polymers" Vol. 36, pp. 505, 1995.
- [12] H.J. O'Donnell, and D.G. Baird, *Polymer* "In-situ reinforcement of polypropylene with liquid-crystalline polymers - effect of maleic anhydride-grafted polypropylene" Vol. 36, pp. 3113, 1995.
- [13] O. Roetting, and G. Hinrichsen, *Adv. Polym. Tech.* "Blends of thermotropic liquid crystalline and thermoplastic polymers: a short review" Vol. 13, pp. 57, 1994.

손 영 곤(Young-Gon Son)

[정회원]



- 1988년 2월 : 서울대학교 화학공학과 (공학사)
- 1990년 2월 : 한국과학기술원 화학공학과 (공학석사)
- 1998년 2월 : 서울대학교 화학공학과(공학박사)
- 2002년 9월 ~ 현재 : 공주대학교 신소재공학부 부교수

<관심분야>

고분자 가공, 사출성형, 압출 성형, 고분자 유변학