



PP-g-IA의 제조 및 이를 이용한 PP/EVOH 블렌드의 상용화 효과

김정수 · 장지훈 · 전동규 · 김동현[†]

한국생산기술연구원 휴먼문화융합실용화학연구그룹

한수일(2014년 7월 31일), 수정일(2014년 8월 12일), 게재확정일(2014년 8월 25일)

Preparation of PP-g-IA and its Compatibilizing Effects in PP/EVOH Blends

Jung Soo Kim, Ji-hoon Jang, Dong-gyu Jeon, and Dong Hyun Kim[†]

Human and Culture Convergence Technology R&BD Group, Korea Institute of Industrial Technology, Ansan-si, Gyeonggi-do, 426-910, Republic of Korea

(Received July 31, 2014, Revised August 12, 2014, Accepted August 25, 2014)

요약 : 본 연구에서는 폴리프로필렌 (PP) 과 에틸렌 비닐알코올 공중합체 (EVOH) 의 블렌드에 있어 발생하는 상분리 현상을 방지하고자 PP에 itaconic acid (IA) 가 그래프트 된 PP-g-IA 를 상용화제로 이용하였다. PP-g-IA 상용화제는 PP base에 IA의 투입량을 1, 2, 5, 10 wt.% 로 달리하면서 투입하여 제조하였으며, FT-IR과 ¹H NMR 분석을 통하여 성공적으로 PP에 IA가 그래프트 되었음을 확인하였다. 이 중 그래프트율이 1% 로 가장 높게 나타난 PP-g-IA 상용화제를 PP/EVOH 블렌드 연구에 적용하였다. 신규 상용화제가 적용된 PP/EVOH 블렌드는 SEM을 이용하여 모폴로지를 관찰하였고, DSC 와 UTM를 이용하여 열적 · 기계적 특성을 분석하였다. 분석 결과, PP-g-IA 상용화제는 PP/EVOH 블렌드의 계면접착력을 향상시키는 것으로 나타나 상용화제로써의 유효성이 확인되었다.

ABSTRACT : In this study, we used polypropylene grafted with itaconic acid (PP-g-IA) as a compatibilizer to prevent phase separation phenomenon which occurs upon blending polypropylene (PP) and ethylene-vinyl alcohol copolymer (EVOH). A compatibilizer was prepared using graft copolymerization of itaconic acid (IA) onto PP where input ratio of IA was 1, 2, 5, and 10 wt.%. To confirm the structure of PP-g-IA and the graft ratio of IA onto PP, we used ¹H NMR and FT-IR. We tested the compatibilizer which has highest graft ratio of 1% in immiscible PP/EVOH blends. The morphologies of PP/PP-g-IA/EVOH blends were analyzed by SEM. Thermal and mechanical properties of the blends were analyzed by DSC and UTM. PP-g-IA enhanced the interfacial adhesion of PP and EVOH copolymer.

Keywords : PP/EVOH, blend, compatibilizer, itaconic acid, graft copolymerization

I. 서론

식품 포장분야에서는 식품의 안정성, 보호성, 장기 보존성 등의 연구가 활발히 이뤄짐에 따라 식품 산업의 발전을 가능하게 하고 있다. 식품포장용 소재는 제품의 안정된 유통기한을 확보하기 위하여 기체와 수분에 대한 차단성, 가격경쟁력과 기계적 강도를 동시에 충족할 수 있어야 한다.^{1,2}

현재 식품 포장에서 널리 사용되고 있는 대표적인 포장 소재로는 polypropylene (PP) 과 ethylene-vinyl alcohol 공중합체 (EVOH)가 있으며, PP는 저가이면서 수분에 대한 차단성이 우수하고, EVOH는 내화학성과 기체 차단성이 우수한 것으로 알려져 있다.³ EVOH는 OH기에 의한 수분 취약성이 단점이기 때문에 PP를 배리어 층으로 사용하여 PP/EVOH/PP의 다층구조 형태로 제조되기도 한다. 이 경우, 기체와 수분에 대한

차단성이 동시에 높아져 식품의 보존성을 증가시키는 장점이 있으나, 별도의 장비나 공정이 필요하기 때문에 비용이 상승하게 되고 최종 제품은 재활용이 불가하다는 단점이 있다.^{4,6} Yeo 등은 PP와 EVOH를 블렌딩한 후 이축 연신 공정을 도입하여 저가이면서 PP보다 향상된 차단성을 나타내는 필름을 제조하였으며, PP에 maleic anhydride가 그래프트된 상용화제인 PP-g-MAH를 적정량 적용하여 양호한 분산상태 및 산소 차단성이 증가하는 효과를 확인하였다.⁷

상용화제는 PP와 EVOH 블렌드와 같이 분자구조의 차이에 따라 상분리가 나타날 수 있는 소재 간의 결합력을 향상시키기 위하여 필수적으로 첨가해야 하며 이와 관련한 연구는 다수 보고된 바 있다.^{8,9} Ares 등은 PP/EVOH 블렌딩에 ionomer를 상용화제로 적용하여 유연학적 특성변화와 모폴로지를 관찰하였으며,¹⁰ Fisher 등은 mica, glass beads, PP-g-MAH를 상용화제로 첨가하여 PP/EVOH 블렌드의 물성을 비교하였다.¹¹ Yousefi 등은 PP/EVOH 블렌딩 필름을 제조하기 위하여 PP-g-MAH와 di-

[†] Corresponding Author. E-mail: dhkim@kitech.re.kr

ethyl maleate 가 그래프트된 PP-g-DEM 를 상용화제로 첨가하였으며, 연신공정을 거쳐 기계적 물성과 모폴로지, 기체 차단성 등을 비교하였다.¹² 뿐만 아니라, Chun 과 Ahn 은 PP/EVOH/PP 다층구조의 필름 제조시 발생하는 스크랩과 PP 를 블렌딩하기 위하여 다양한 상용화제를 비교 적용하였는데,⁴ 이와 같이 상용화제는 PP/EVOH 블렌드의 물성을 결정짓는 매우 중요한 요소 중의 하나라 할 수 있다.

따라서 본 연구에서는 PP matrix 에 itaconic acid 가 그래프트된 PP-g-IA 상용화제를 제조하여 상용성이 낮은 PP/EVOH 블렌드에 적용하고, 상용화제 첨가량에 따른 블렌드 모폴로지와 열적·기계적 특성 변화를 관찰하였다.

II. 실험

1. 재료 및 방법

PP 는 폴리미레(주)의 HP 552N (MFI: 14 g/10 min)을 사용하였고, 개시제로는 2,5-bis(tert-butylperoxy)-2,5-dimethylhexane (Aldrich 90%)을 사용하였다. 블렌드에 사용한 EVOH 는 EVAL Europe 의 F101B (EVOH content: 32.9%, MI: 1.51 g/10 min) 을 사용하였다. Itaconic acid (Aldrich 99%, 이하 IA)는 사용 전 수분제거를 위해 8 시간 이상 진공건조 하였고, 정제를 위해 xylene (Samchun 99%), acetone (Samchun 98%) 및 methanol (Samchun 98%)을 사용하였다.

상용화제 제조 과정으로는 브라벤더 믹서 (Brabender GmbH, Plasti-Corder 680135 type)를 이용하여 190 °C, 70 rpm 조건에서 PP 를 투입하여 melt 상태로 만든 후, 개시제와 IA 를 차례대로 투입한 뒤 6 min 동안 반응을 진행하였다. 제조과정에서 투입된 PP, IA 및 개시제의 양은 Table 1에 정리되어 있다. 이후 정제과정으로 생성된 물질을 hot xylene 에 용해시킨 뒤 acetone 에 의해 재결정시켜 미반응 단량체를 제거시켰다. 이후 24 시간 동안 methanol 을 용매로 한 soxhlet 장치를 이용하여 불순물인 개시제, 미반응 단량체 및 homopolymer 등을 제거하였다.

제조된 상용화제의 그래프트율은 FT-IR 을 이용하여 M. Yazdani-Pedram 등이 제시한 방법에 따라 IA 투입량에 따라 PP 에 해당하는 1167 cm⁻¹ 와 IA 의 해당하는 1710 cm⁻¹ 의 transmittance 비를 측정하여 calibration curve 를 유도한 뒤 제조된 상용화제의 FT-IR spectrum 에서 측정된 transmittance 값을 이용해 역추산 하는 방법으로 계산하였으며,¹³ 제조된 상용화제는 PP-g-IA_(graft ratio) 형태로 표기하였다.

상용화제 PP-g-IA 를 투입한 PP 와 EVOH 의 블렌드의 제조는 브라벤더 믹서 (Brabender GmbH, Plasti-Corder 680135 type) 를 이용하였다. 제조 조건으로는 190 °C, 50 rpm, 10 min 으로 설정하였고, PP 와 EVOH 의 투입량은 90/10 으로 고정시킨 채, 상용화제의 투입량을 변화시켜 실험을 진행하였다. 제조한 블렌드 물질 명은 Table 2 와 같이 표기하였고 이 때 괄호 안에 표기한 상용화제의 투입함량의 단위는 phr (parts per hundred)로 나타내었다.

Table 1. Summarization of Graft Copolymerization of IA onto PP

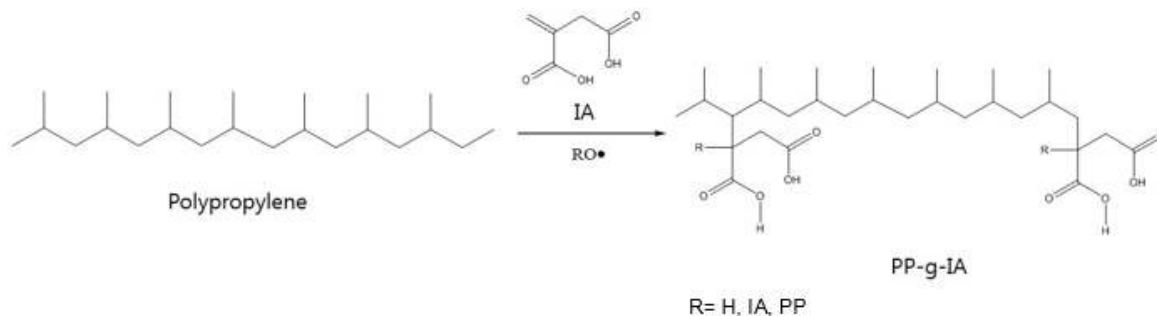
Name	PP (g)	Initiator ^a (g)	IA (g)	IA (wt. %)	Graft ratio ^b (%)
PP-g-IA _{0.75}	24.75	0.247	0.25	1	0.75
PP-g-IA _{0.90}	24.50	0.245	0.50	2	0.90
PP-g-IA _{1.00}	23.75	0.237	1.25	5	1.00
PP-g-IA _{0.89}	22.50	0.225	2.50	10	0.89

^a. Initiator content: 1 wt. % of PP

^b. Determined by FT-IR

Table 2. Summarization of PP/EVOH Blend and PP/PP-g-IA/EVOH Blends

Name	PP (g)	EVOH (g)	PP-g-IA _{1.00} (g)
PP/EVOH	31.5	3.5	0
PP/PP-g-IA _{1.00} (2.5)/EVOH	31.5	3.5	0.875
PP/PP-g-IA _{1.00} (5)/EVOH	31.5	3.5	1.75
PP/PP-g-IA _{1.00} (10)/EVOH	31.5	3.5	3.5
PP/PP-g-IA _{1.00} (20)/EVOH	31.5	3.5	7



Scheme 1. Synthetic procedures of PP-g-IA

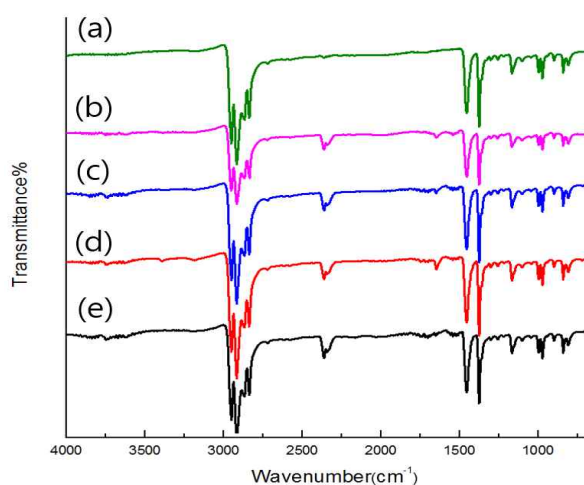


Figure 1. IR spectra of (a) PP, (b) PP-g-IA_{0.79}, (c) PP-g-IA_{0.90}, (d) PP-g-IA_{1.00}, and (e) PP-g-IA_{0.89}.

2. 분석 기기 및 조건

상용화제의 구조 분석을 위해 Bruker 사의 AVANCE 400, 500 MHz 모델인 ¹H NMR 를 사용하여 50 °C에서 CDCl₃ 용매에 용해시켜 분석하였다.

직접 제조한 상용화제의 구조는 Nexus (Thermo Nicolet)에서 제작한 Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR)을 이용하여 분석하였다.

Perkin Elmer 사의 DSC (TAC7)를 이용하여 T_m 을 측정하였으며, -50-200 °C의 온도 범위에서 온도를 10 °C/min 간격으로 1 차 승온 시킨 후, 곧바로 2 차 냉각을 하고, 다시 3 차 승온을 시키며 측정하였으며, 시료의 양은 10 mg 으로 한 시편당 두 번씩 정밀하게 분석하여 제조된 블렌드 및 상용화제의 열적 거동 특성을 확인하였다.

Tinius Olsen 사의 H5K-T 모델인 Universal Testing Machine (UTM) 인장 시험기를 사용하여 신율 (%), 파단강도 (MPa) 및 모듈러스 (GPa)를 구하였으며, 이 때 crosshead speed 는 50 mm/min 으로 설정하였다. 신율은 재료 인장시험 시 재료가

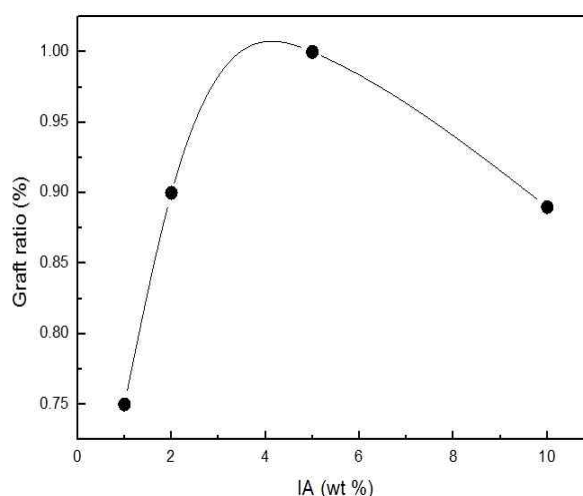


Figure 2. Changes of graft ratio of IA onto PP according to IA input content.

늘어나는 비율을 말하며, 파단강도는 시험재료가 외력에 의해 파단 될 때 생긴 응력을 MPa 단위로 나타낸 것을 의미한다.

III. 결과 및 고찰

1. PP-g-IA 구조 분석

1-1. FT-IR 의한 PP-g-IA 구조 분석

PP-g-IA 의 구조를 FT-IR 과 ¹H-NMR 을 통하여 확인하였다. Figure 1 과 같이 PP 단독수지와 PP-g-IA 상용화제의 FT-IR 측정 결과, 모든 물질에서 공통적으로 PP 의 C-H stretch 해당하는 피크가 2900 cm⁻¹ 부근에서 관찰된 반면, PP-g-IA 에서는 PP 에서 나타나지 않은 IA 의 carbonyl group 피크가 1710 cm⁻¹ 부근에서 나타나는 것을 확인할 수 있었다.

Figure 2 는 개시제 함량이 일정할 때, IA 의 투입량에 따른 그래프트율의 변화를 나타낸 그래프이다. IA 투입 함량이 1 wt. % 에서 5 wt. %까지 증가함에 따라 그래프트율이 증가하는 것을 확인하였으나, 10 wt. %에서는 오히려 감소되는 것이

확인되었다. 이는 개시제 대비 IA 투입량이 높아져 IA의 homopolymerization이 발생하였기 때문으로 판단된다.

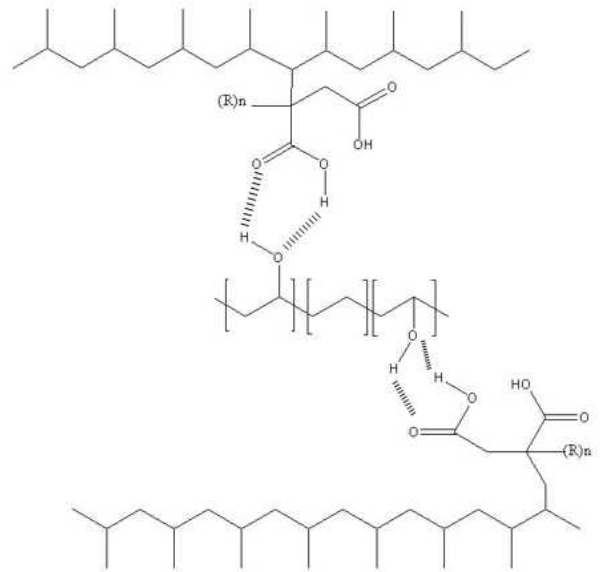
1-2. $^1\text{H-NMR}$ 에 의한 PP-g-IA 구조 분석

Figure 3은 합성된 PP-g-IA의 $^1\text{H-NMR}$ spectrum이다. 분석 결과, PP에 존재하는 methyl proton, methylene proton, methane proton이 0.9~1.6 ppm에서 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 2.1 ppm 부근에서는 singlet 형태의 피크가 약하게 나타나는 것을 확인하였는데, 이는 graft 중합된 IA의 methylene 그룹의 proton에 의한 피크인 것을 확인할 수 있다. 이를 토대로 PP에 IA가 성공적으로 그래프트 되었음을 확인할 수 있었다.

2. PP/PP-g-IA/EVOH 블렌드의 특성 분석

2-1. 모폴로지 특성 분석

Figure 4는 PP 단독수지, PP/EVOH 블렌드 및 PP/EVOH에 PP-g-IA를 투입 함량을 변화시켜가면서 제조한 블렌드를 SEM을 이용하여 측정된 결과이다. PP-g-IA를 첨가하지 않았



Scheme 2. Supermolecular hydrogen bonding in PP/PP-g-IA/EVOH blends.

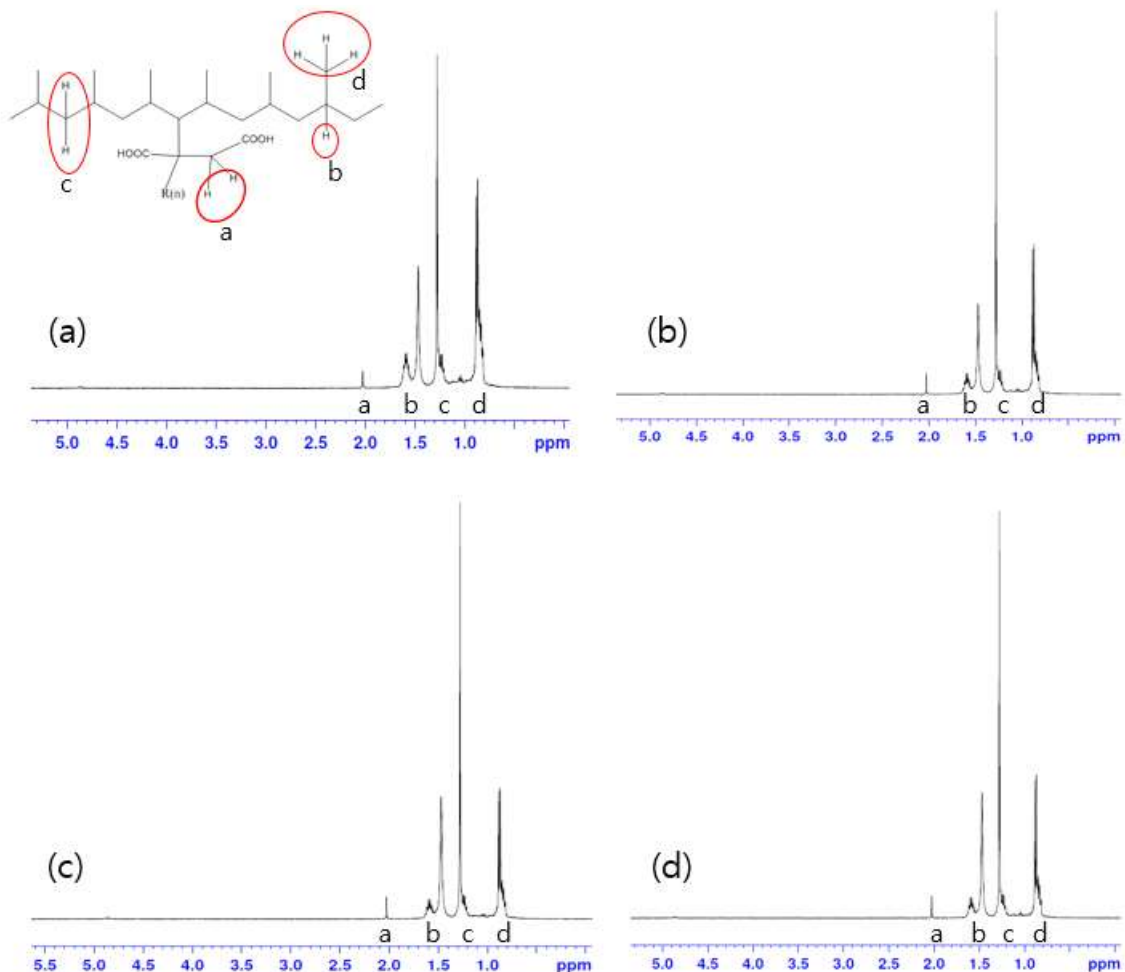


Figure 3. $^1\text{H-NMR}$ spectra of (a) PP-g-IA_{0.79}, (b) PP-g-IA_{0.90}, (c) PP-g-IA_{1.00}, and (d) PP-g-IA_{0.89}.

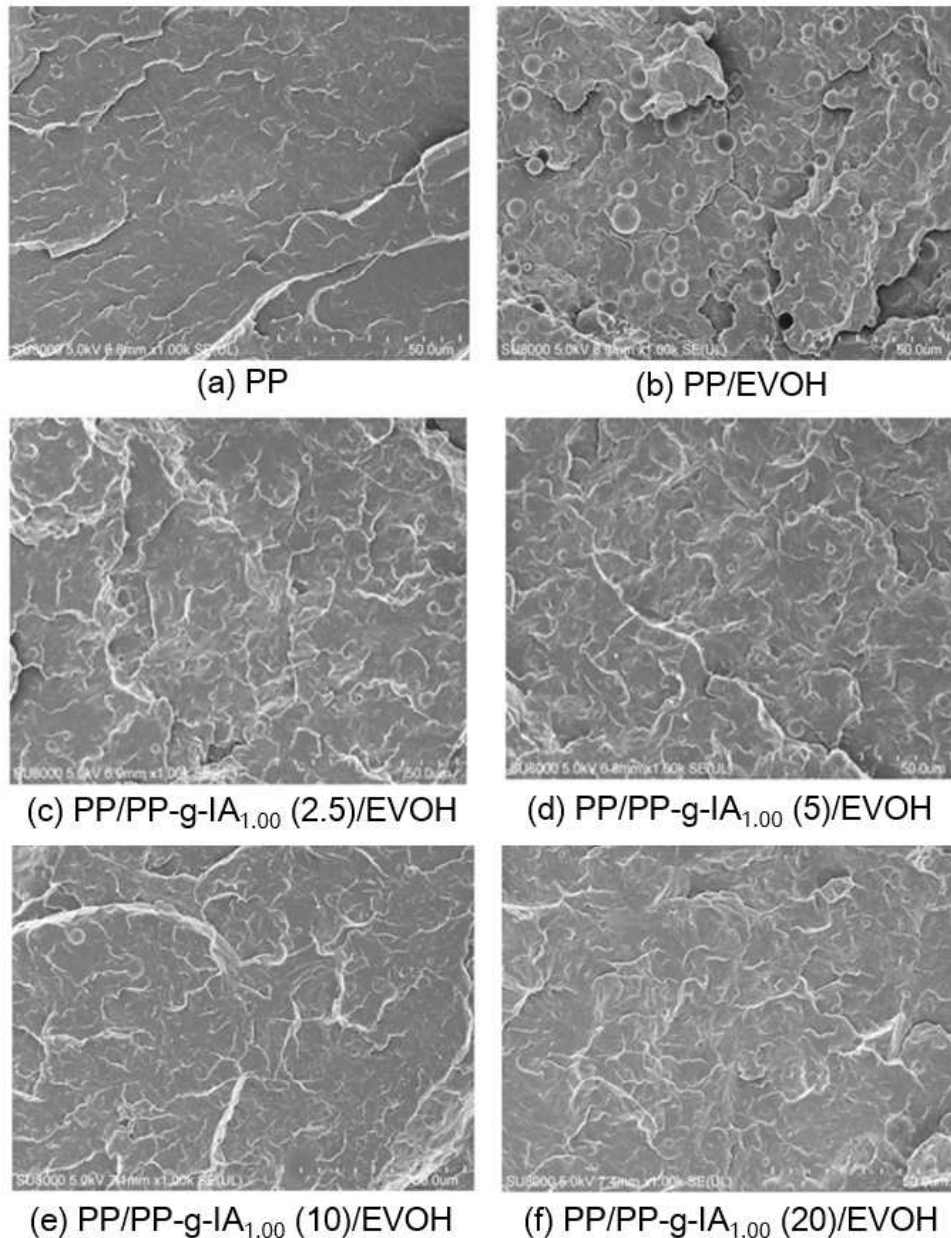


Figure 4. SEM images of PP homopolymer, PP/EVOH blend, and PP/PP-g-IA/EVOH blends with various compatibilizer content.

을 경우, Figure 4-b 와 같이, PP 와 EVOH 의 상이 뚜렷하게 구분되는 것을 확인할 수 있다. 반면 PP-g-IA 의 투입량이 2.5 Phr 에서 20 Phr 까지 증가할수록 두 상의 계면 접착력이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 또한 PP-g-IA 의 투입량이 증가할수록 PP 매트릭스 내에서 EVOH 의 입자크기가 뚜렷하게 감소하는 것을 확인할 수 있었다.

이는 Scheme 2에 나타낸 바와 같이 상용화제인 PP-g-IA 가 투입됨에 따라 IA 에 존재하는 carbonyl 기와 EVOH 에 존재하는 hydroxyl 기 사이에 수소결합이 발생하여, PP 와 EVOH 와의 상분리 현상을 억제하였고, 이에 따라 계면 접착력이 증가

된 것으로 판단되었다. 결과적으로 원래 섞이지 않는 PP/EVOH 블렌드에 있어서 PP-g-IA 가 유효한 상용화제로의 역할을 하는 것을 확인할 수 있었다.

2-2. 열적특성 분석

Figure 5 는 PP, EVOH, PP/EVOH 블렌드 및 PP/PP-g-IA/EVOH 블렌드의 DSC 그래프이다. 블렌드에 있어서 EVOH 의 녹는점 (T_m)은 투입한 상용화제의 함량이 증가할수록 감소하는 특성을 나타내었는데, 이는 상용화제의 함량이 증가함에 따라 PP 와 EVOH 두 상의 계면 접착력이 증가하기 때문에 EVOH 상의

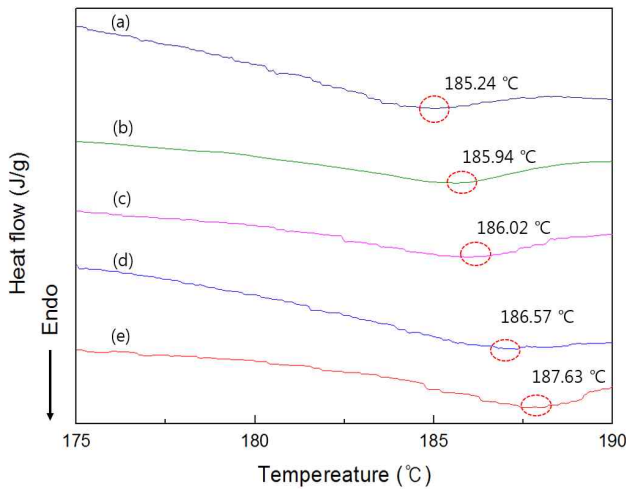


Figure 5. DSC data of (a) PP/PP-g-IA_{1.00} (20)/EVOH, (b) PP/PP-g-IA_{1.00} (10)/EVOH, (c) PP/PP-g-IA_{1.00} (5)/EVOH, (d) PP/PP-g-IA_{1.00} (2.5)/EVOH, (e) PP/EVOH.

Table 3. Tensile Properties of PP/EVOH blend and PP/PP-g-IA/EVOH blends

Name	Ultimate Tensile Strength (MPa)	Tensile Modulus (MPa)	Elongation at break (%)
PP/EVOH	25.5	243.5	10.1
PP/PP-g-IA _{1.00} (2.5)/EVOH	26.3	244.0	11.3
PP/PP-g-IA _{1.00} (5)/EVOH	23.4	259.0	11.6
PP/PP-g-IA _{1.00} (10)/EVOH	25.1	178.0	12.4
PP/PP-g-IA _{1.00} (20)/EVOH	27.2	173.0	15.5

T_m 이 Matrix 인 PP 쪽으로 이동하는 것으로 판단된다. 반면 PP 의 T_m 은 상용화제의 투입으로 인해 감소하는 것으로 나타났는데, 이는 상용화제 투입 및 EVOH 와의 블렌드에 따른 PP 의 결정화도 감소가 주요한 원인으로 판단된다.

2-3. 기계적 물성 분석

Table 3 은 PP/EVOH 및 PP/PP-g-IA/EVOH 블렌드의 기계적 물성을 정리한 표이다. 파단 강도의 경우 23~28 MPa 의 범위에서 나타났다. 상용화제의 함량에 따른 파단 강도의 경향성은 나타나지 않았으나, 신율의 경우 상용화제의 함량이 증가할수록 값이 증가하는 것을 확인할 수 있다. 10 phr 이상의 상용화제 투입 시 블렌드의 Modulus 가 감소되는 것이 확인되었다. 이는 상용화제 제조시 개시제에 의해 PP 가 분해되어 상용화제에는 낮은 분자량의 PP 가 많이 존재하게 되고, 이로 인해 일정량 이상의 상용화제를 투입하면 블렌드의 modulus 가 감소하는 것으로 판단된다.

IV. 결론

본 실험에서는 PP/EVOH 블렌드의 비상용성을 극복하기 위하여 PP matrix 에 IA 가 그래프트된 PP-g-IA 상용화제를 직접 제조하고, PP/EVOH 블렌드에 적용하였으며 상용화제 투입량에 따른 모폴로지와 열적·기계적 특성 변화를 관찰하였다. 제조한 PP-g-IA 상용화제는 FT-IR 및 ¹H-NMR 를 통해 구조를 확인하였는데, FT-IR 측정 결과, PP-g-IA 에서는 PP 에서 나타나지 않는 1710 cm⁻¹ 부근의 IA 의 carbonyl group 의 피크가 관찰되었다. ¹H-NMR 분석결과에서는 2.1 ppm 에서 IA 의 methylene 그룹 proton 에 의한 피크가 singlet 형태로 나타나 PP 에 IA 가 성공적으로 그래프트 되었음을 확인할 수 있었다. 또한, 투입한 IA 의 양이 증가할수록 그래프트 되는 IA 의 비율이 높아지는 것을 확인하였으나, 일정량 이상의 IA 가 투입되면 오히려 그래프트율이 감소하는 것이 확인되었다.

제조된 PP-g-IA 가 적용된 PP/EVOH 블렌드의 SEM 분석결과, PP-g-IA 투입량이 증가할수록 PP 와 EVOH 의 계면 접착력이 향상되는 것을 확인할 수 있었다. 이는 상용화제에 존재하는 IA 의 carbonyl 기와 EVOH 에 존재하는 hydroxyl 기 사이에 수소결합이 발생하여, PP 와 EVOH 와의 계면 접착력이 향상된 것으로 사료된다.

DSC 측정 결과에서는 PP-g-IA 의 함량이 높아질수록 EVOH 의 T_m 이 낮아졌으며, 파단 강도의 경우 23-28 MPa 의 범위에서 나타났고, 상용화제의 투입 함량이 증가함에 따라 신율 값이 소폭 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

본 연구에서는 비 상용계로 알려진 PP/EVOH 블렌드에 이용할 수 있는 상용화제를 직접 합성하였으며, 제조된 상용화제를 블렌드에 적용하여 적정 투입량을 선정하는 일련의 과정을 수행하였다. 결과적으로 제조된 PP-g-IA 는 PP/EVOH 블렌드의 물성을 향상시켰고, 이에 따라 상용화제로써의 활용이 가능함을 확인하였다.

References

1. A. Lopez-Rubio, P. Hernandez-Munoz, E. Gimenez, T. Yamamoto, R. Gavara, and J. M. Lagaron, Gas Barrier Changes and Morphological Alterations Induced by Retorting in Ethylene Vinyl Alcohol-Based Food Packaging Structures, *J. Appl. Polym. Sci.*, **96**, 2192 (2005).
2. P. H. P. Macaubas, N. R. Demarquette, and J. M. Dealy, Nonlinear viscoelasticity of PP/PS/SEBS blends, *Rheol. Acta.*, **44**, 295 (2005).
3. J. T. Yeh, W. H. Yao, Q. Du, and C. C. Chen, Blending and Barrier Properties of Blends of Modified Polyamide and Ethylene Vinyl Alcohol Copolymer, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, **43**, 511 (2005).

4. Y. J. Chun, and T. K. Ahn, The Thermal and Mechanical Properties of Recycled PP/EVOH/PP Scrap with Compatibilizers, *Kor. Acad-Ind. Coop. Soc.*, **9**, 176 (2008).
5. M. J. Abad, A. Ares, L. Barral, and J. I. Eguizabal, Influence of the ethylene-(methacrylic acid)-Zn²⁺ ionomer on the thermal and mechanical properties of blends of poly(propylene) (PP)/ethylene-(vinyl alcohol) copolymer (EVOH), *Polym. Int.*, **54**, 673 (2005).
6. A. Ares, J. Silva, J. M. Mania, L. Barral, and M. J. Abad, Rheomechanical and morphological study of compatibilized PP/EVOH blends, *Rheol. Acta.*, **48**, 993 (2009).
7. J. H. Yeo, C. H. Lee, C. S. Park, and K. J. Lee, Rheological, Morphological, Mechanical, and Barrier Properties of PP/EVOH Blends, *Adv. Polym. Tech.*, **20**, 191 (2001).
8. J. Silva, A. V. Machado, J. M. Maia, Rheological behavior of compatibilized and non-compatibilized PA6/EPM blends, *Rheol. Acta.*, **46**, 1091 (2007).
9. J. S. Hong, J. L. Kim, K. H. Ahn, and S. J. Lee, Interface Modification and Characterization in Three-Component Polymer Blends, *J. Appl. Polym. Sci.*, **97**, 1702 (2005).
10. M. Montoya, M. J. Abad, L. Barral, and C. Bernal, Mechanical and fracture behavior of polypropylene/poly(ethylene-co-vinyl alcohol) blends compatibilized with ionomer Na⁺, *Eur. Polym. J.*, **42**, 265 (2006).
11. I. Fishier, J. Zoldan, and A. Siegmann, Barrier and physical properties of polypropylene/highbarrier ethylene vinyl alcohol copolymer blends compatibilized with a sodium ionomer, *Polym. Comp.*, **21**, 476 (2000).
12. A. A. Yousefi and A. K. Abdellatif, Effects of Compatibilizer and Post-extrusion Stretching on Properties of Plastic Barrier Films, *Iran. Polym. J.*, **14**, 411 (2005).
13. M. Yazdani-Pedram, H. Vega, and R. Quijada, Melt grafting of itaconic acid and its derivatives onto an ethylene-propylene copolymer, *Macromol. Chem. Phys.*, **199**, 2495 (1998).