The Korean Journal of Rheology,
Vol. 5, No. 1, June 1993 pp.76-84

〈연구논문〉

상용화제 SEBS가 비상용 PP/PS 블렌드계의 물성에 미치는 영향과 최적 상용화제 농도의 결정

김태균 · 정인재

한국과학기술원 화학공학과

(1993년 5월 26일 접수)

The Effect of SEBS as a Compatibilizer on the Physical Properties of Immiscible PP/PS Blends and the Determination of SEBS Optimum Concentration

Tae Kyun Kim and In Jae Chung

Department of Chemical Engineering Korea Advanced Institute of Science and Technology, Taejon 305-701, Korea

(Received May 26, 1993)

요 약

비상용 고분자 PP/PS 블렌드계에서 상용성을 높이기 위하여 상용화제 SEBS 블럭공중합체를 첨가하였다. 상용화제의 첨가량에 따른 유변학적 그리고 기계적 물성은 상용화제를 첨가하지 않은 조성보다 물성의 향상을 가져왔다. 형태학적으로 분산상 크기 감소, 분산분포와 유변학적 성질의 에멀젼 모델을 이용하여 상대적인 계면장력을 계산하여 상용화제의 최적 농도를 조사하였다. 또한 상용화제가 더이상 기계적 물성에 영향을 미치지 않는 농도를 조사하였다. 형태학적, 유변학적 그리고 기계적 물성조사에서 나타난 상용화제의 최적 농도는 약 1 wt.%이었다.

Abstract—A compatibilizer (SEBS; sytrene-ehtylenebutylene-sytrene copolymer) was added in the immiscible PP/PS blends system in order to enhance the compatibility. Rheological and mechanical properties were increased with the amount of the compatibilizer. By measuring the reduction of dispersed phase size and using emulsion model, the relative interfacial tension was calculated. From the comparison of the dispersed phase size and the interfacial tension with the mechanical properties, we determined the optimum concentration of the compatibilizer to be about 1 wt.% SEBS.

Keywords: PP/PS blend, Compatibilizer, SEBS, Interfacial tension.

1. 서 론

고분자 블렌드는 새로운 물질의 개발에 소요되는 시간과 비용을 줄이고 좋은 기능을 가지는 물질 개발에 간편하고 효과적인 방법으로 경제적인 측면과 물성 측면에서 많이 연구되어 왔다. 그러나 많은 고분자 블렌드계에서 비상용성(immiscibility)을 보이기 때문에 혼합시 상분리가 일어난다. 상분리로 인한 큰 계면 장력(interfacial tension) 때문에 계면 접착력(interfacial adhesion)이 약해짐으로 블렌드의 대부분의 물성은 구성물질의 선형적인 합보다 좋지 않다. 이러한 비상 용성 블렌드는 비균일 형태(hete-

rogeneous morphology)를 가진다.

일반적으로 상용성을 증가시키는 알려진 방법으로는 블렌드계에 적당한 상용화제(compatibilizer)를 첨가하는 방법이 사용된다. 상용화제로 가장 많이 사용하는 물질은 공중합체(copolymer)이다. 이러한 공중합체는 블렌드 각각의 성분과 화학적으로 동일하거나 유사한 부분(segment)으로 구성되어 있다. Flory-Huggins 이론에서 예측되듯이 유사한 화학구조를 가지며 유사한 용해도 변수(parameter)를 가지기 때문에 상용성이 존재하게 된다. 그러므로 서로 화학적으로 같거나 비슷한 성분끼리 물리적으로 교착되게 된다. 또는 고분자 블렌드의 한 성분과 공중합체 사이에 수소결합과 같은 특수한 상호인력을 가지는 것도 있다[1].

Paul과 Newman[2]은 상용화제의 효과를 다음과 같이 설명하였다.

1) 블럭 공중합체(block copolymer)가 계면에 첨가되면 고분자 블렌드 계면의 표면활성(surface activity)은 계면에너지(interfacial energy)를 감소시킨다.

2) 또한 혼합시 고른 분산(finer dispersion)을 시키고 분산상의 크기를 감소시킨다.

3) 그리고 전체적인 뭉침(gross segregation)에 대한 안정성을 증가시킨다.

4) 결과적으로 계면 접착력을 증가시킨다.

그러나 우선 공중합체의 가격이 높기 때문에 고분자 블렌드계의 알맞은 상용화제의 선택과 최소한의 상용화제의 양을 사용하여 효율을 최대로 하는 연구가 많은 관심을 불러 일으키고 있다[3]. Malau [4]는 블럭 공중합체가 용액에서 고분자 분산을 유화(emulsifying)시키고 상분리를 억제한다는 것을 처음으로 연구하였다. 그 후 고분자 용융에서 그래프트 공중합체(graft copolymer), 불규칙 공중합체(random copolymer)를 첨가함으로써 이러한 개념을 확장시켜 나갔다.

Teysseié 등[5]은 poly(butadiene-b-styrene) copolymer를 poly(ethylene)/poly(styrene)계에 약 0.5-1 wt.% 첨가함으로써 분산상 크기의 감소와 계면 접착력이 크게 증가함을 관찰하였다. Patterson 등[6]은 rotating drop 기구를 사용하여 60 poly(dimethyl siloxane)/40 poly(oxyethylene-b-oxypropylene) 블렌드계에 상용화제, poly(dimethyl siloxane-b-oxyethylene) copolymer를 0.17 wt.% 첨가했을 때 계면장력은 55% 감소하였고 2 wt.% 첨가했을 때는 72% 정도의 계면장력이 감소하였다. 그러나 2 wt.% 이상에서는 0.17 wt.% 때의 격감 현상은 보이지 않았다. 또한 Yoshida[7]는 poly(butylene terephthalate)/poly(styrene) 블렌드계에서 styrene-butylen-terephthalate block copolymer(S-BT)를 5 wt.% 이상 첨가했을 때 블렌드의 기계적 물성에 거의 영향을 주지 않음을 보였다.

그러므로 상용화제로 사용된 블럭 공중합체의 양은 고분자 블렌드계에 따라 차이는 있지만 계면장력의 급격한 감소 또는 기계적 물성이 더이상 증가하지 않는 상용화제의 임계농도가 있음을 알 수 있다. 이 임계농도에서는 상용화제가 고분자 블렌드계의 계면을 포화시킨다. 이때의 상용화제의 농도를 포화농도(saturation concentration, SC)로 정의한다. 그 이상에서는 상용화제인 공중합체가 계면에 존재하지 않고 분산상이나 연속상에 존재하며 물리적인 가교(crosslinking)나 미셀(micelle)을 형성하는 것으로 알려져 있다[8, 9].

비균일 매체의 유변학은 최근 수십년간 이론적인 측면에서 많은 연구가 진행되어 왔다[10]. 특히 에멀젼 모델을 이용하여 poly(oxyethylene)/poly(dimethylsioloane), poly(propylene)/poly(amide-6), poly(mehtyl methacrylate)/poly(styrene)계의 유변학적 거동을 이론적 계산값과 실험값을 비교하는 연구가 진행되어 왔다[11-13]. 최근에는 Palierne 등[10]은 계면활성제(emulsifier)가 존재하는 비압축성 점탄성 물질의 선형 점탄성 거동을 연구했다.

본 연구에서는 에멀젼 모델을 이용하여 상대적인 계면 장력의 감소를 조사함으로써 계면포화농도(SC)를 결정했다. 그리고 비상용 PP/PS 블렌드계에 상용화제 SEBS(Kraton-G 1652)를 혼합하여 상용성의 증가를 조사하고 상용성의 증가에 따른 기계적 물성과 유변학적 물성을 조사했다.

2. 실 험

2.1. 시료

Table 1 참조

2.2. 혼합

혼합하기 전에 PP, PS, SEBS를 60℃로 진공 오

Table 1. Characteristics of Polymer Materials

materials	M.F.I* (g/10 min)	softing temperature (℃)	heat distortion temperature (℃)	specific gravity	source
Polypropylene(PP)	8	153	125	0.9	Honam petroleum Co.
Polystyrene(PE)	10	100	81	1.03	Lucky Co.
Kraton-G 1652**		−42	−		Shell Co.

*ASTM D 1238
**SEBS(sytrene-ethylenebutylene-sytrene)의 styrene block과 rubber(EB) block의 비는 29/71이다.

분에서 12시간 건조시켜 수분을 제거했다. PP, PS 그리고 SEBS를 조성대로 수동혼합한 후 Brabender (twin screw extruder)에서 210-220℃, screw speed 30 rpm으로 혼합했으며 이 혼합된 용융물을 증류수로 급냉하였다. 블렌드 조성의 범위는 질량 분률 10 PS/90 PP, 25 PS/75 PP, 50 PS/50 PP, 90 PS/10 PP이다. 또 각각의 조성에 따라 0, 0.5, 1, 2, 3, 5%의 상용화제를 첨가했다.

2.3. 측정

Hot presser을 이용하여 약 2 mm 두께로 시편을 만든 다음 동력학적 유변측정기(model Physica Rheometry)에서 pararelll-plate(직경 25 mm)를 이용 유변학적 특성을 조사하였다. 이때 gap 간격은 1.2 mm로 하고 주파수의 범위는 1-500 rad/sec로 하였다. 또한 hot press로 만든 동전모양 시편을 액체 질소에 급랭한 후 수직방향으로 fracture시켜 methyl ethyl ketone(MEK)으로 상온에서 약 20분간 PS를 etching시켜 주사전자현미경(SEM, Phyllips, model SEM 515)으로 형태학을 조사하였다. 인장시험기(tensile test, model Instron 1123)로 모세관 레오미터(capillary Rheometry)에서 만든 0.8-0.9 mm의 직경을 가지는 fiber의 기계적 물성을 상온에서 측정했다. 이때 Cross head speed는 5 mm/min으로 하였다.

3. 결과 및 토의

3.1. 형태학적 고찰과 유변학적 성질

3.1.1. 형태학적 고찰

Fig. 1은 75 PP/25 PS 블렌드의 상용화제 함량의 다른 형태학적 변화를 보여주고 있다. 수평균 직경과 질량 평균 직경은 다음 식으로 정의된다.

$$d_n=\frac{\Sigma d_i N_i}{\Sigma N_i},\quad d_w=\frac{\Sigma d_i^2 N_i}{\Sigma N_i d_i}$$

Fig. 2, 3은 상용화제를 첨가했을 때 75 PP/25 PS의 형태학의 변화와 분산상의 크기의 변화와 분산상의 분포를 나타낸 것이다. Fig. 2에서 볼 수 있듯이 SEBS 0-1 wt%까지는 수 평균 직경(d_n)과 질량 평균 직경(d_w)이 급속히 감소함을 보인다. 그러나 SEBS 1 wt.% 이상의 농도에서는 더이상의 분산상의 크기 감소가 보이지 않는데 이것은 기계적, 유변학적 특성에서의 임계농도와 일치하는 값을 가진다. 비슷하게 Willis와 Favis는 PP/PA 블렌드계에서 아이오노머(ionomer)를 0.5 wt.%까지 첨가했을 때 급격한 감소와 그 이상의 농도에서는 별 영향이 없음을 알아냈다[14]. Fig. 3은 분산상의 크기 분포를 나타내는 것인데 SEBS 5 wt.% 첨가시의 분포는 SEBS 3 wt.%와 거의 같은 크기분포를 보였다. 그림의 명확성을 위해 5 wt.% 실험치를 나타내지 않았다. 이 그림에서 상용화제를 첨가할수록 곡선이 좌측으로 이동하는 것은 고른 분산이 이루어지고 있음을 알 수 있다.

3.1.2. 유변학적 고찰

Fig. 4는 상용화제의 함량에 따른 용융점도 변화를 나타내었다. 일반적인 비상용 고분자 블렌드계에서는 상용 고분자 블렌드에서 나타나는 화학적인 상호인력, 수소결합에 의한 인력 등의 상호인력이 거의 없어 층간의 미끄러짐(interlayer slip)이 일어난다. 그리하여 순수한 상보다 낮은 용융 점도를 나타낸다[15]. 상용화제를 첨가함으로써 고른 분산과 분산상의 크기를 감소시킴으로써 계면의 표면을 증가시켜 두상간의 상호인력이 증가한다. 증가한 상호 인력으로 인해 층간의 미끄러짐이 감소하므로 용융점도는 증가하게 된다. 그리고 상용화제의 농도가 0-1 wt.%까지 증가하였을 때 용융 점도의 급상승을

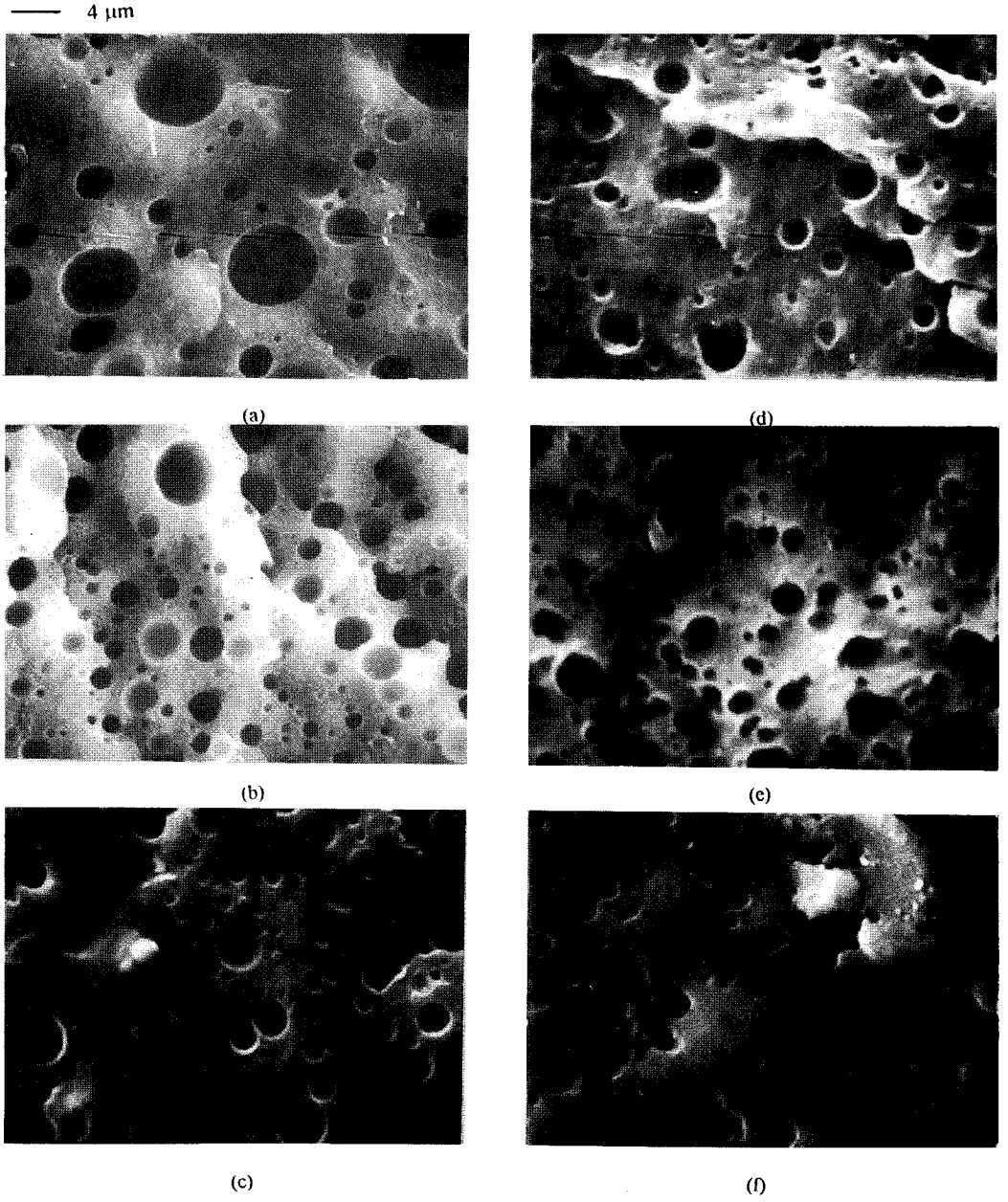

Fig. 1. Fracture surfaces of 75 PP/25 PS blend from hot presser at T=240℃ (×2500).
(a) 0 wt.% SEBS (b) 0.5 wt.% SEBS (c) 1 wt.% SEBS (d) 2 wt.% SEBS (e) 3 wt.% SEBS (f) 5 wt.% SEBS

보이고 1 wt.% 이상에서는 큰 변화를 보이지 않았다.

에멀젼 모델의 구성 방정식을 유도하는 가정은 분산상(droplet)의 변형이 작다. 이것은 선형 영역(작은 strain 영역)에서 얻어진 실험값과 이론이 계산한 값을 비교하는 것이 타당하다. 또다른 가정은 분산상이 구형을 가지고 있고 고른 분산을 하고 있다는 것이다. 위와 같은 가정을 적용하여 Oldroyd [18]가 유도한 식은 다음과 같다[10].

$$\eta^* = \eta_m^* \left(\frac{1+3\phi H}{1-2\phi H} \right) \tag{1}$$

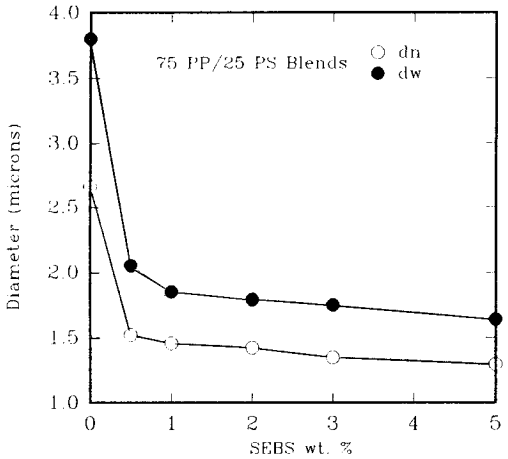

Fig. 2. The dependence of number and weight average dispersed phase dimension of 75 PP/25 PS blends as a function of the SEBS concentration.

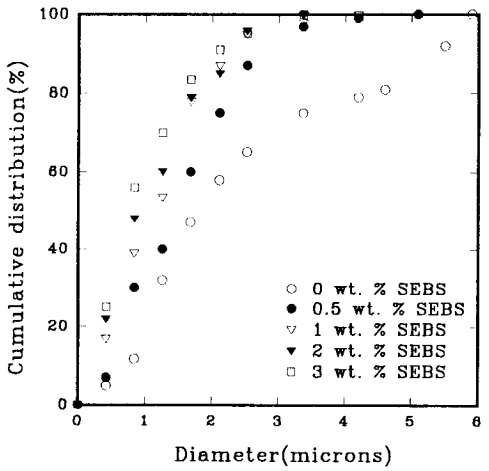

Fig. 3. Cumulative (linear) distribution of disperse phase dimension of 75 PP/25 PS blends as a function of the SEBS concentration.

$$H=\frac{(4\alpha/R)(2\eta_m^*+5\eta_i^*)+i\omega(\eta_i^*-\eta_m^*)(16\eta_m^*+19\eta_i^*)}{(40\alpha/R)(\eta_m^*+\eta_i^*)+i\omega(2\eta_i^*+3\eta_m^*)(16\eta_m^*+19\eta_i^*)} \quad (2)$$

여기서 α : 계면 장력

η_m^* : 연속상의 복합 전단 점도(complex shear viscosity)

η_i^* : 분산상의 복합 전단 점도

ϕ : 분산상의 부피 분률

R : 분산상의 반경

ω : 주파수(rad/s)

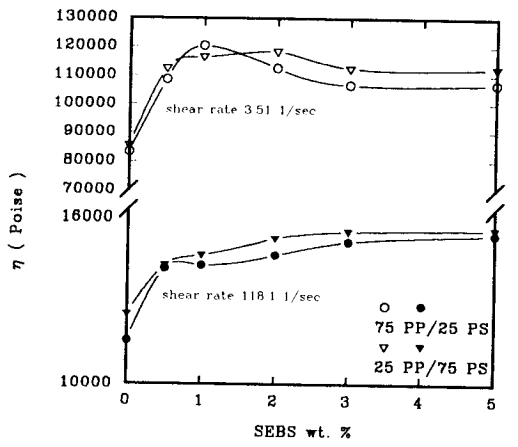

Fig. 4. Variation of the melt viscosity measured for 75 PP/25 PS and 25 PP/75 PS blends as a function of the SEBS concentration (▽, ○; at shear rate 3.51 *l*/sec, ▼, ●; at shear rate 118.1 *l*/sec) at 220℃.

복합 점도와 복합 모듈러스의 관계는 $G^*=i\omega\eta^*$ 이므로 (1)식은 다음과 같이 된다.

$$G^*=G_m^*\left(\frac{1+3\phi H}{1-2\phi H}\right) \quad (3)$$

$$H=\frac{(4\alpha/R)(2G_m^*+5G_i^*)+(G_i^*-G_m^*)(16G_m^*+19G_i^*)}{(40\alpha/R)(G_m^*+G_i^*)+(2G_i^*+3G_m^*)(16G_m^*+19G_i^*)} \quad (4)$$

여기서 G_m^* : 연속상의 복합 모듈러스(complex shear modulus)

G_i^* : 분산상의 복합 모듈러스

G' : 저장 모듈러스

G'' : 손실 모듈러스

$$\lambda_1=\frac{R\eta_m}{4\alpha}\,\frac{(19K+16)(2K+3-2\phi(K-1))}{10(K+1)-2\phi(5K+2)},$$

$$K=\frac{\eta_i}{\eta_m} \quad (5)$$

이로 유도하였다. 완화시간(relaxation time, η_1)은 변형된 분산상이 구형의 평형상태로 회복하는 시간을 말한다. 용융 고분자 블렌드에서 전형적인 완화시간은 수초에서 수분에 해당한다. 위의 에멀젼 모델을 이용하여 75 PP/25 PS의 G', G"의 실험치와 이론치를 비교하여 계면 장력을 구한다. 이때 R은

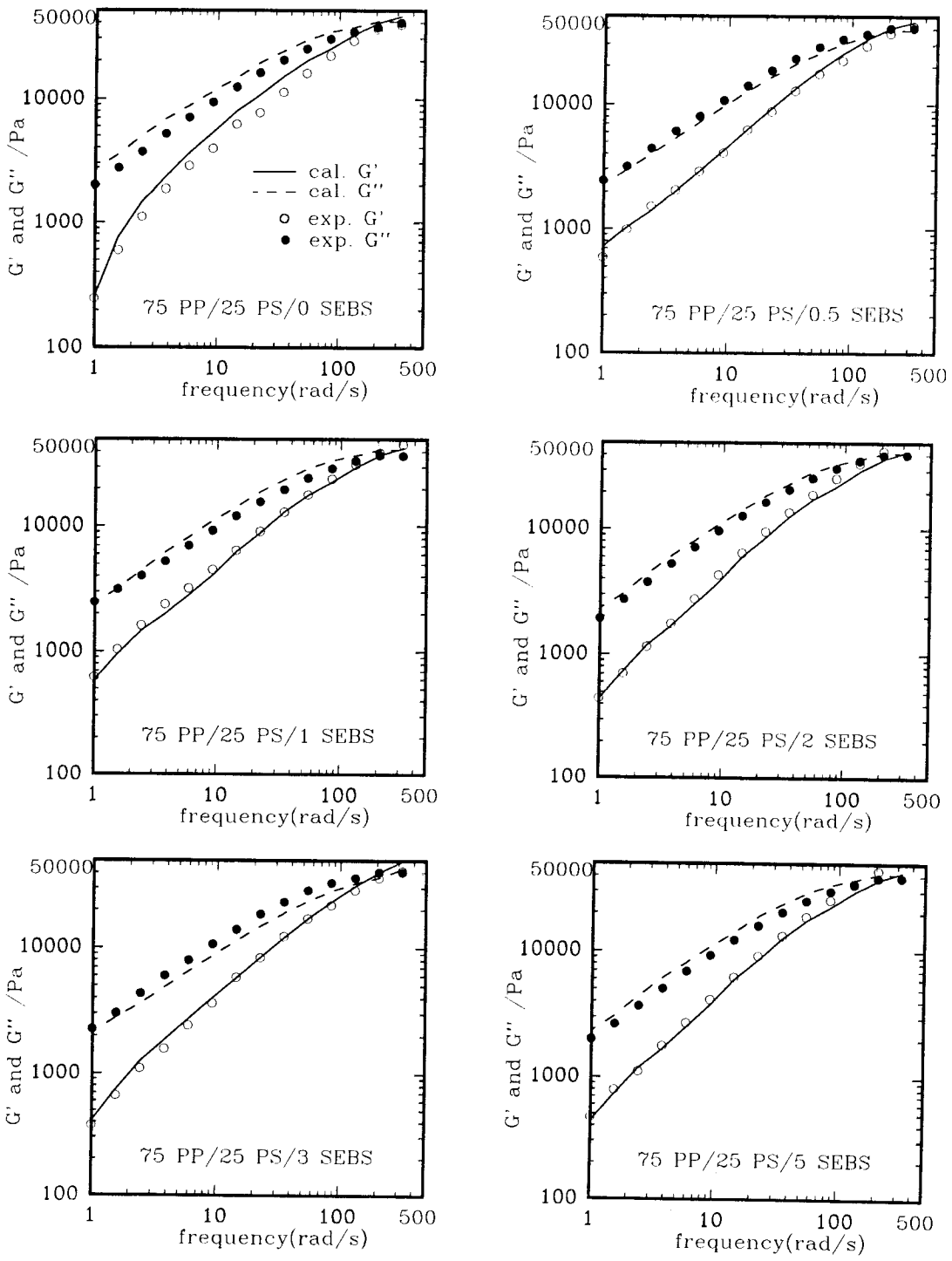

Fig. 5. Dynamic moduli vs. frequency at 220℃ for 75 PP/25 PS blends (ϕ=0.19).
line; Oldroyd's emulsion model data/symbol; experimental data (●; G', ○; G'').

hot presser로 몰딩한 시료를 충분한 완화시간을 준후 급냉하여 주사전자현미경으로 형태학을 관찰하였다. SEM 사진상에서 측정한 R을 식 (1), (2)를 이용하여 실험치와 가장 잘맞는 계면장력을 구한다. 이때 측정된 입자는 약 90-150개 정도이었다. Fig. 5에 분산상의 부피 분률이 0.19인 75 PP/25 PS 블렌드계에 에멀젼 모델를 이용한 계산값과 실험값을 도시하였다.

Fig. 6은 Fig. 5에서 계산한 계면장력을 상용화제가 첨가되지 않았을 때의 값을 1로 놓고 상대적인 계면장력을 도시하였다. 이 그림에서 알 수 있듯이 약 1 wt.%에서 계면장력이 급격한 감소를 보이고 그 이상의 농도에서는 상용화제의 별다른 효과가 보이지 않는다.

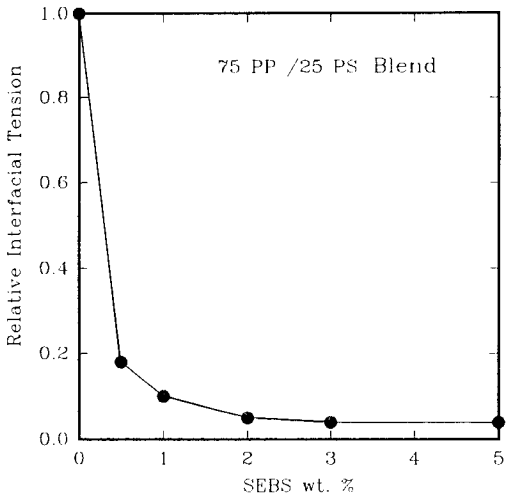

Fig. 6. Relative interfacial tension against SEBS concentration.

Fig. 7, 8는 상용화제 함량에 따른 저장 모듈러스 G′와 동점도(dynamic viscosity) η′를 온도를 변화시키면서 나타냈다. η′의 경우 높은 주파수로 갈수록 거의 같은 값을 가진다. 그리고 낮은 주파수 1 rad /s에서는 상용화제가 약 1 wt.% 첨가되었을 때 가장 큰 η′를 보인다. 이것은 용융 점도의 data와 일치하는 값이다. 즉 0-1 wt.% 상용화제를 첨가했을 때 상용화제가 계면의 접착력을 증가시켜 η′를 증가시킨다. 계면이 점점 포화됨에 따라 각 성분의 기여도가 점점 증가하게 된다. 그리고 SEBS의 점도가 동종 고분자(homopolymer)의 점도보다 높으므로 점도는 증가하게 된다[16, 17]. 또한 임계농도(계면을 포화시키는 농도)를 넘어서는 SEBS가 계면에 존재하지 않고 어느 하나의 상에 존재하게 된다. 즉 계면을 포화시키는 농도(SC)는 1 wt.%을 알 수 있다.

3.2. 기계적 특성

비상용 고분자 브렌드계에서의 기계적 특성은 계면간의 접착력이 좋지 않아 순수한 성분의 선형적인 합보다 작은 값을 나타내는 것이 일반적이다. 이것은

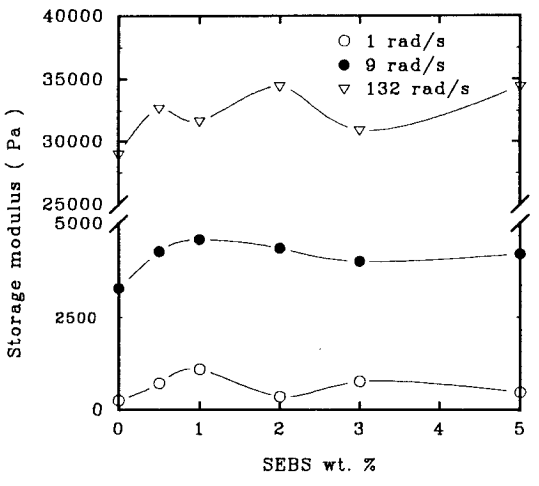

Fig. 7. Storage modulus (G′) vs. SEBS wt.% for 75 PP/25 PS blends at three different frequencies.

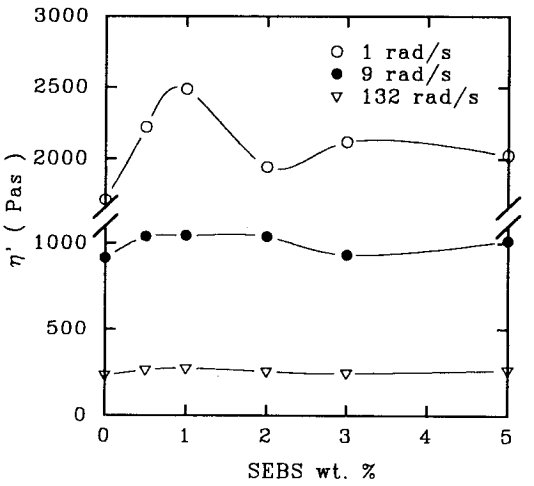

Fig. 8. Dynamic viscosity (η′) vs. SEBS wt.% for 75 PP/25 PS blends at three different frequencies.

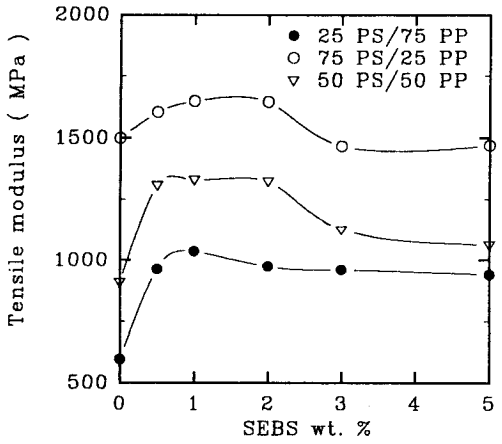

Fig. 9. Tensile modulus vs. SEBS wt.% for PP/PS blends with different ratios of PS and PP.

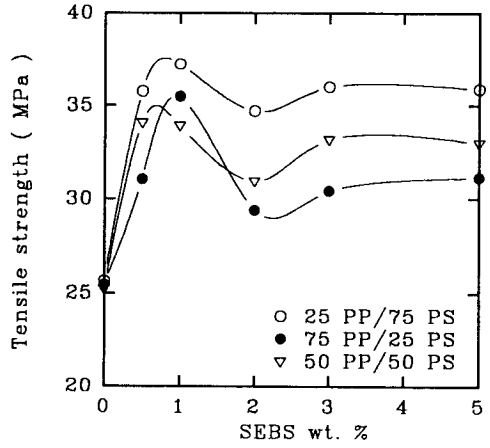

Fig. 10. Tensile strength vs. SEBS wt.% for PP/PS blends with different ratios of PS and PP.

형태학적으로 비균일성을 유지하기 때문이다. 상용화제를 첨가하면 계면장력이 감소하여 형태학적으로 분산상이 작아지고 고른 분산을 나타낸다. 즉 접착력이 증가하여 기계적 특성이 증가한다.

Fig. 9, 10은 상용화제의 함량에 따른 인장 모듈러스(tensile modulus)와 인장 강도(tensile strength)를 나타낸 것이다. 상용화제의 함량이 0-1 wt.%일 때 기계적 특성이 급격하게 증가하였다. 2 wt.% 이상의 상용화제 농도에서는 뚜렷한 증가시키는 임계농도가 존재함을 뜻한다. SEBS 2% 농도 이상일 때 기계적 특성이 감소하는 것은 2 wt.% 이상에서는 고무의 성질을 가지는 상용화제는 계면에 존재하지 않고 물리적인 가교나 미셀을 형성하여 기계적 물성이 감소한다고 할 수 있다[8, 9]. 블렌드 수지의 특성이 각각의 수지의 성지라에 의존하기도 하지만 실제 측정된 값은 혼합상태의 벌크(bulk) 특성으로 나타나기 때문이다.

전체적으로 상용화제에 의한 기계적 특성은 다른 블렌드계의 기계적 특성에 비해 많은 영향을 주지 못함을 보이고 있다.

4. 결 론

본 실험에서 사용된 PP/PS 비상용 고분자 블렌드계에서의 사용화제의 영향은

(1) 계면장력의 감소는 분산상의 크기를 감소시키고 또한 고른 분산을 이루게 하여 거시적으로 균일상으로 유도한다.

(2) 강한 계면 첩착력은 블렌드시 형성된 형태를 붕괴시키지 않고 응력을 분산상으로 효과적으로 전달하여 기계적 물성을 증가시켰다. 그러나 다른 블렌드계에서 나타나는 상승효과에 비해 적은 향상을 보였다.

(3) 형태학적 측면, 유변학적 성질과 기계적 물성에서 나타난 75 PP/25 PS 블렌드계의 상용화제 SEBS의 최적 농도는 약 1 wt.% 정도로 나타났다. 1 wt.% 이상의 농도에서는 상용화제의 물리적 물성에 영향을 주지 못했다.

참고문헌

1. J.M. Willis and B.D. Favis, *Polym. Eng., Sci.*, **28**, 1416 (1988).
2. D.R. Paul and S. Newman, Eds., "Polymer Blends", Chap. 7, 8 and 10, Vol. 1, Academic Press, New York (1978).
3. M.K. Xanthos, *Polym. Eng. Sci.*, **28**, 1393 (1988).
4. G.L. Malau, *J. Polym. Sci.*, **A3**, 1267 (1965).
5. R. Fayt, R. Jerome' and Ph. Teyssie', *J. Polym. Sci. Polym. Lett.*, **24**, 2759 (1990).
6. H.T. Patterson, K. Hu and T.M. Grindstaff, *J. Polym. Sci. Part C*, **34**, 31 (1971).
7. M. Yohsida, *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 30 (1990).
8. C.E. Locke and D.R. Paul, *J. App. Polym. Sci.*, **17**, 2597 (1973).

9. C.E. Locke and D.R. Paul, *J. App. Polym. Sci.*, **17**, 2791 (1973).
10. D. Graebling, R. Muller and J.F. Palierene, *Macromolecules*, **26**, 320 (1993).
11. D. Graebling, D. Froelich and R. Muller, *J. Rheology*, **33**(8), 283 (1989).
12. P. Scholz, D. Froelich and R. Muller, *J. Rheology*, **33**(3), 481 (1989).
13. P. Graebling and R. Muller, *J. Rheology*, **34**(2), 193 (1990).
14. J.M. Willis and B.D. Favis, *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 741 (1990).
15. A.K. Gupta, B. Kratnam and K.R. Srinivasa, *J. App. Polym. Sci.*, **46**, 281 (1992).
16. J. Noolandi and K.M. Hong, *Macromolecules*, **15**, 482 (1982).
17. J. Noolandi and K.M. Hong., *Macromolecules*, **17**, 1531 (1984).
18. J.G. Oldroyd, *Proc. R. Soc. London*, **A218**, 122 (1953).