

폴리프로필렌/에틸렌-프로필렌 고무 블렌드의 경사구조 및 표면조성

김 석 제 · 이 성 구 · 이 재 흥 · 최 길 영[†]

Gradient Structures and Surface Composition of Polypropylene/Ethylene-Propylene Rubber Blends

Seog Je Kim, Sung-Goo Lee, Jae Heung Lee, and Kil-Yeong Choi[†]

요 약

용융 흐름성이 다른 폴리프로필렌(Polypropylene, PP)을 에틸렌-프로필렌 고무(EPR) 또는 에틸렌-프로필렌-디엔 단량체 고무(EPDM) 및 카르복실산 그룹을 갖고 있는 에틸렌 공중합체와 이축 압출기로 용융 혼합한 후 사출성형으로 고분자 블렌드 시편을 제조하였다. 제조된 블렌드의 기계적 특성과 시편의 두께 방향에 따른 모폴로지 변화를 조사하였으며 적외선 분광법(ATR-IR)을 이용하여 표면에서의 카르복실산 그룹의 상대적 피크 크기를 비교하였다. 단면의 모폴로지 조사에서 중앙부에는 PP 연속상에 고무 도메인이 골고루 혼합되어 있지만 표면쪽은 PP가 층을 이루고 있는 경사구조가 관찰되었다. PP의 흐름성이 클수록 블렌드의 인장강도 및 충격강도가 작아졌으며 EPR보다 EPDM을 고무성분으로 사용한 PP계 블렌드가 PP의 흐름성에 대한 영향을 적게 받았다. 또한 PP의 흐름성이 클수록 카르복실산 그룹이 표면에 많이 존재하였다.

ABSTRACT

Polypropylenes(PP) with different melt index values were mixed with ethylene-propylene rubber(EPR) or ethylene-propylene diene monomer rubber(EPDM) and an ethylene copolymer containing carboxylic acid group in a twin screw extruder. Then test specimens were prepared from the pellets of the blends with an injection molding machine. The mechanical properties and morphology of fractured surfaces were measured. Relative peak intensities of carboxylic acid group on the specimen surface were measured with an attenuated total reflection infrared spectrometer (ATR-IR) and compared with each other. The blend specimens were found to have the gradient morphology of rubber domains in PP matrix in the core region and PP skin layer. The blends containing PP of higher melt index showed greater content of ethylene copolymer containing carboxylic acid on the surface when the

• 2001년 8월 16일 접수(received), 2001년 10월 31일 채택(accepted)
• 한국화학연구원 화학소재연구부(Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, P.O. Box 107, Yusong, Taejeon, Korea)

[†]주저자(Corresponding author): e-mail : kychoi@kriect.re.kr

relative peak intensities of ATR-IR for carboxylic acid were compared. As the melt index values were increased, the decrease tendency in mechanical properties such as tensile strength and impact strength was more significant for PP/EPR blends than PP/EPDM blends.

KEYWORDS : POLYPROPYLENE, BLEND, EPR, GRADIENT MORPHOLOGY, SURFACE

1. 서 론

폴리프로필렌(Polypropylene, PP)은 기계적 특성, 내약품성, 가공성 및 경제성 등이 우수한 반면에 저온 내충격성, 도장성 등이 열악하여 고무성분과 블렌딩하여 이를 개선한 PP계 고분자 블렌드 재료가 자동차의 범퍼 웨이셔 등의 외장재 또는 인스트루먼트 패널 등의 내장재로 많이 사용되고 있다.^[1] 특히 자동차용 소재로서 PP와 에틸렌 프로필렌 고무(EPR) 또는 에틸렌 프로필렌 디엔 단량체 고무(EPDM)와의 블렌드 재료가 많이 사용되는데^[2,3] 이 블렌드 재료는 도장성이 나쁘므로 도장하기 전에 세척, 프라이머 도포 등의 전처리 과정이 필요하며 이러한 전처리 과정은 제품 가격의 상승뿐만 아니라 환경오염문제를 야기하고 있다.^[4,5] 따라서 도장성이 향상된 PP계 블렌드 재료를 개발하기 위한 연구가 활발하며 모폴로지 조절 및 페인트의 주 원료인 폴리우레탄(Polyurethane, PU)과 친화성이 우수한 재질을 첨가하는 방법이 주로 알려져 있다. PU계 페인트와 친화성이 좋은 그룹으로는 -OH, -NH₂, -COOH, -CO-O-CO-, -COO-CH₃ 등을 들 수 있다.^[6]

고분자 블렌드 재료의 모폴로지는 조성분 고분자의 상용성, 상용화제, 가공 방법 등에 따라 달라지게 되며 이에 따라 물성 및 도장성도 큰 영향을 받는다.^[7-9] 그러나, 현재까지 PP계 블렌드에 관한 연구는 동적가교를 통한 기계적 물성과 모폴로지의 변화에 관한 것이 주류를 이루고 있으며 재료의 도장성을 향상시키는 방법에 대한 체계적인 연구는 매우 부족한 편이다.^[10-12] 따라서 기계적 물성과 도장성이 우수한 PP계 블렌드 재료를 개발하기 위해서는 조성분의 특성, 배합비 및 가공 방법이 블렌드 재료의 모폴로지에 미치는 영향과 표면 조성에 대한 연구가 이루어져야 한다.

본 연구에서는 자동차의 범퍼소재로 다량 사용되고 있는 PP/EPR계 고분자 블렌드 재료의 제

조에서 흐름성을 나타내는 용융지수(Melt Index, MI)가 다른 PP를 사용하고 여기에 올레핀계 고무, 도장성 향상을 위한 극성 그룹을 포함하는 에틸렌 공중합체를 첨가하여 용융 혼합한 후 사출하여 PP의 MI 차이가 시편의 모폴로지 및 표면에 미치는 영향을 조사하였다. 특히, PP계 블렌드 재료는 도장성이 나쁘기 때문에 도장성과 밀접한 관련이 있는 극성그룹의 표면농도를 조사하였다. 원료로서는 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌(디엔)고무(EPR 또는 EPDM)와 도장성이 우수한 -COOH 그룹을 갖고 있는 에틸렌 공중합체를 사용하였으며 표면에서의 -COOH의 IR 특성 피크를 비교하므로써 표면에 존재하고 있는 극성 에틸렌 공중합체의 양을 비교하였다.

2. 실험

2.1. 재 료

PP계 블렌드 제조를 위해 PP, EPR 또는 EPDM, 에틸렌 메타크릴산 공중합체(ethylene-methacrylic acid copolymer, EMAA)를 원료로 사용하였으며, Table 1에 제조회사에서 제공한 PP 및 EMAA의 특성을 나타내었으며 PP는 MI가 2, 10, 18, 35의 그레이드를, EMAA는 MI 25, 메타아크릴산을 15 wt% 함유하고 있는 그레이드를 사용하였다. EPR은 에틸렌함량 69%, Mooney 점도(ML₁₊₄, 125°C) 13, MI (230°C, 2.16 kg) 3.2인 금호석유화학의 KEP 020P, EPDM은 에틸렌 함량 67%, 디엔 단량체 함량 4.5%, Mooney 점도(ML₁₊₄, 125°C) 53, MI (230°C, 2.16 kg) 0.14인 금호석유화학의 KEP 570P를 사용하였다.

실험에서 실시한 배합표를 Table 2에 나타내었으며 SOP-1에서 SOP-4까지는 MI가 다른 PP에, SOP-5, 6은 종류가 다른 고무에, SOP-7에서 SOP-12까지는 PP/고무 블렌드에 도장성이

Table 1. Properties of Materials

Property	Unit	Polypropylene				EMAA
		A	B	C	D	
Melt Index	g/10min	2	10	18	35	25
Flexural Modulus	kg/cm ²	13,000	14,000	14,000	13,500	730
Impact Strength (r.t. Izod)	kg · cm/cm	13	8	8	7	not break
HDT	°C	125	120	120	117	67

Table 2. Compositions for Polypropylene/Rubber Blends

Code	Polypropylene				Rubber		EMAA
	A	B	C	D	EPR	EPDM	
SOP-1	90						10
SOP-2							10
SOP-3			90				10
SOP-4		90					10
SOP-5				90	90		10
SOP-6						90	10
SOP-7	63				27		10
SOP-8					27		10
SOP-9			63		27		10
SOP-10		63			27		10
SOP-11	63			63		27	10
SOP-12			63			27	10

우수한 카르복실 그룹을 갖고 있는 극성고분자인 EMAA가 각각 10 wt% 포함되어 있다. PP/고무 블렌드의 배합은 실제로 PP계 범퍼재료 제조에 사용되는 조성과의 유사하게 PP/고무 중량 비를 7/3으로 하였다.

2.2. 혼합 및 사출

블렌드 제조를 위한 혼합은 Baker Perkins사 (MPC-30)의 2축 압출기를 이용하여 용융 혼합하였으며 압출기의 운전 조건은 다음과 같다.

압출기 온도 : 180~210°C

압출기 회전속도 : 혼합부분(250 rpm), 압출부분(80 rpm)

2축 압출기로부터 제조된 펠렛 상의 블렌드 재료를 Nissei Plastic Industry사의 사출기를 이용하여 실험 시편을 제작하였다. 이때, 사출 조건은 다음과 같다.

사출기 온도 : 200~210°C

사출 속도 : 20~50 cm/sec

사출 압력 : 10~50 kg/cm²

사출 시간 : 7.0 sec

2.3. 분석

원료에 따른 블렌드의 기계적 특성, 모폴로지 및 표면조성은 다음과 같이 조사하였다. PP계 블렌드의 인장 강도는 ASTM D638에 따라 Instron사의 만능시험기를 사용하여 측정하였다. 충격 강도는 시편에 ASTM D256에 따라 V-notch를 낸 후, Tinius Olsen사의 플라스틱 충격 시험기를 사용하여 상온에서 시험하였다.

조성에 따른 모폴로지를 관찰하기 위해 시편을 액체 질소에서 절단한 후, 분산상의 상태를 보다 명확히 구분하기 위하여 끓는 헥산을 사용하여 고무 성분을 1시간 동안 추출하였다. 추출된 시편은 감압 오븐에서 60°C로 24시간 동안 건조한 후 그 단면을 금으로 코팅하여 파단면의 모폴로지를 JEOL사의 JSM-840A 시차주사현미경(SEM)을 이용하여 얻었다.

표면의 조성은 Digi-Lab사의 Attenuated Total Reflection Infrared Spectroscopy(FTS 20/80)을 사용하여 EMAA에 포함되어 있는 카르복실산의 피크 크기를 조사하여 상호 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 기계적 물성

본 연구에서는 PP의 MI 차이에 따른 블렌드의 물성, 모폴로지 및 표면특성 변화에 대하여 주로 조사하였다. Table 3은 PP의 MI 차이, 고무의 종류, 즉, EPR 및 EPDM에 따른 EMAA를 포

합하고 있는 블렌드의 인장 강도 및 충격 강도의 변화를 보여주고 있다. SOP-5와 SOP-6은 PP를 사용하지 않고 고무에 EMAA를 혼합한 경우로서 사출이 불가능하여 물성을 측정하지 못하였다.

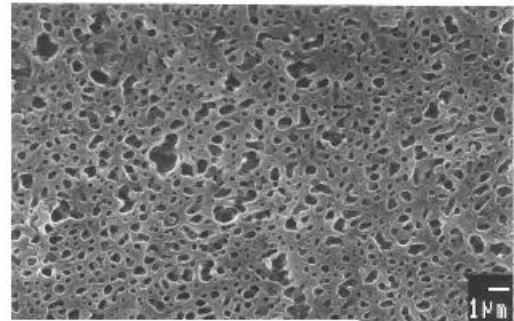
Table 3에 나타낸 바와 같이 PP에 고무가 블렌딩되면 인장 강도는 감소하나 충격 강도는 크게 증가함을 알 수 있다. PP의 종류에 따른 차이를 살펴보면 MI 값이 큰 PP를 사용할 경우 인장 강도 및 충격 강도가 작아지고 있으며, 감소 비율은 충격 강도에서 더 명확히 나타나고 있다. 즉, 분자량이 작은 PP로 구성된 블렌드가 동일한 조성에서 나쁜 기계적 물성을 나타내고 있으며, 이와 같은 현상은 조성분 자체의 물성도 낮고 또한 PP와 고무상 사이에 상분리가 크게 일어난 것에 기인하는 것으로 추정된다. 블렌드에서 EPR과 EPDM의 영향을 비교해 볼 때, SOP-7, 10의 경우에 나타난 바와 같이 EPR의 경우에는 충격 강도가 50% 이하로 감소하지만 EPDM을 사용한 경우는 SOP-11, 12에 나타난 바와 같이 충격 강도가 10% 정도 감소하여 감소 폭이 매우 작음을 알 수 있다. 즉, EPR 보다 EPDM을 이용한 블렌드가 PP의 MI 차이에 따른 충격 강도의 변화가 적음을 알 수 있다.

3.2. 모폴로지

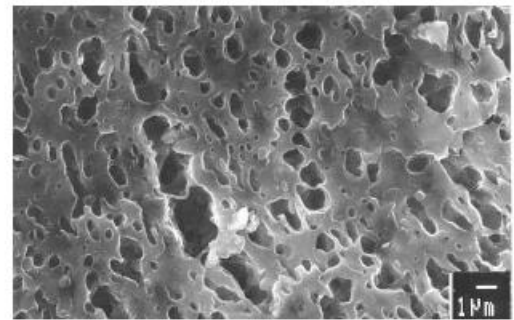
고분자 블렌드에서는 일반적으로 조성분사이의 상용성이 나빠 상분리가 일어나는 것이 흔히 관찰되는데 조성분의 특성 이외에도 가공과 성형

Table 3. Mechanical Properties of Polypropylene/Rubber Blends

Code	Tensile Strength (kg/cm ²)	Impact Strength (kg.cm/cm)
SOP-1	292	8
SOP-2	290	5
SOP-3	299	4
SOP-4	280	4
SOP-5	-	-
SOP-6	-	-
SOP-7	192	71
SOP-8	180	49
SOP-9	186	46
SOP-10	155	32
SOP-11	182	71
SOP-12	145	65



(a)



(b)

Figure 1. Scanning electron micrographs for the core region of PP/EPR/EMAA blends, (a) SOP-7, (b) SOP-10.

조건에 따라 모폴로지가 달라지고 그 정도에 따라 기계적 특성 등이 크게 변한다. Figure 1은 PP/EPR 블렌드인 SOP-7 및 SOP-10의 내부 중앙 부분의 SEM 사진으로서 PP의 MI가 작은 SOP-7 시편이 작은 도메인을 나타내고 있음을 알 수 있다. 도메인의 크기는 1 μm 내외로서 작은편에 속하며 조성분 사이에 상용성이 어느 정도 있음을 알 수 있으며 SOP-10은 1~3 μm 정도로서 SOP-7 보다 상분리가 더 일어났음을 보여주고 있다.

Figure 2는 동일한 시료의 표면에 가까운 부분의 단면 사진을 보여주고 있으며 표면에 가까운 부분은 시료의 중앙부와는 달리 고무 도메인이 잘 보이지 않고 있으며 중앙부로 갈수록 표면과 평행하게된 고무 도메인이 보이고 있다. 즉, PP/EPR 계 블렌드는 표면에 가까울수록 PP의 조성비가 높은 라멜라 구조를 갖는 경사구조 (Gradient Structure)로 이루어졌음을 알 수 있다. 이와 같은 경사 구조를 갖는 것은 사출성형시 흐름성이 상대적으로 큰 PP가 금형의 표면에서 냉각되어 일어난 것으로 추정된다. 경사구조

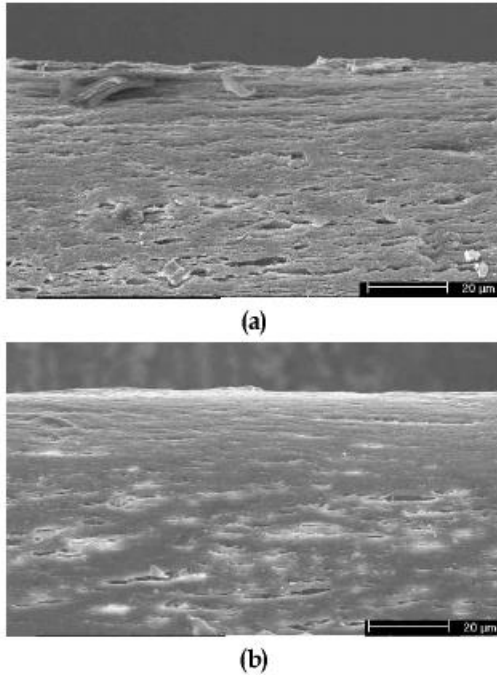


Figure 2. Scanning electron micrographs for the skin region of PP/EPR/EMAA blends, (a) SOP-7, (b) SOP-10.

를 갖는 다성분계 고분자 재료는 기체 또는 액체 차단성, 내약품성, 표면광택, 코팅성 등 기능성을 조절할 수 있는 방법으로 사용될 수 있기 때문에 현재 활발히 개발이 이루어지고 있다. 경사 구조는 조성분의 특성에 따른 상용성의 정도와 유변학적 특성 및 성형 방법에 따라 크게 달라지기 때문에 바람직한 경사구조를 갖는 고분자 재료를 개발하기 위해서는 조성분의 선정 및 성형 방법에 대한 체계적인 연구와 이를 토대로한 정밀한 성형·가공이 이루어져야한다.

PP/EPDM 고분자 블렌드의 경우에는 Figure 3에서 볼 수 있는 바와 같이 중앙부분에서 MI가 낮은 경우 $1 \mu\text{m}$ 내외, MI가 클 경우 $1\sim 3 \mu\text{m}$ 내외의 도메인을 갖고 있으며 EPR 블렌드와 비교해 볼 때 파단 시 파단면에서의 접착이 다소 양호함을 알 수 있다. 또한 Figure 4에 보이는 바와 같이 파단면의 표면부분의 SEM 사진을 살펴보면 PP가 주성분인 표면층의 두께가 $20\sim 40 \mu\text{m}$ 정도로서 EPR 블렌드가 경우보다 얇아졌음을 알 수 있다. 즉, EPR에 비해서는 EPDM을 사용한 경우가 더 상용성이 우수함을 알 수 있다. 특히, 고점도의 PP를 사용한 경우가 저점도의

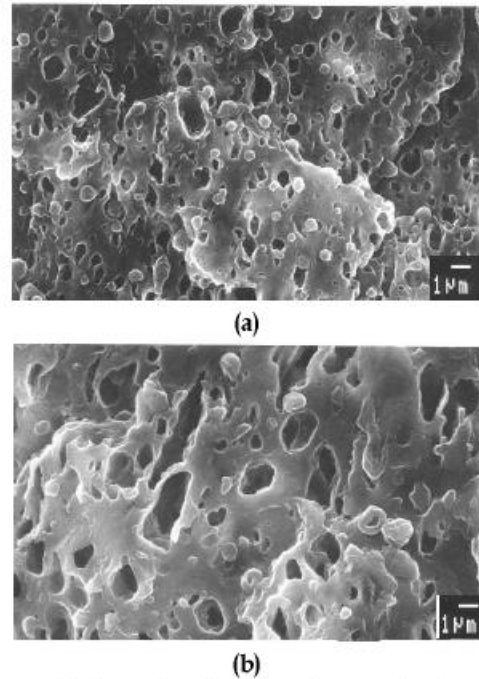


Figure 3. Scanning electron micrographs for the core region of PP/EPDM/EMAA blends, (a) SOP-11, (b) SOP-12.

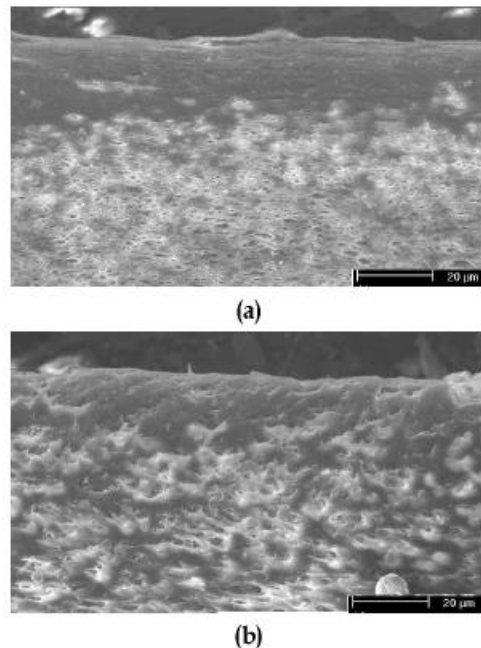


Figure 4. Scanning electron micrographs for the skin region of PP/EPR/EMAA blends, (a) SOP-11, (b) SOP-12.

PP를 사용한 경우보다는 안정한 모폴로지를 보여 주고 있다.

3.3. 표면 특성

고분자 시료의 표면을 분석하는 방법으로는 SEM, Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (ESCA), ATR-IR, Secondary Ion Mass Spectroscopy (SIMS) 등이 주로 사용되고 있다.^[13] SEM을 이용한 방법은 표면 모양을 관찰하는 것으로 Figure 5는 굵는 계산으로 고무성분을 추출해낸 블렌드 시편 표면의 SEM 사진이다. 표면에서는 고무 도메인이 관찰되지 않고 있는데 이는 Figure 2, 4의 단면 SEM 사진에서 살펴 본 바와 같이 시편의 표면 부분은 PP로 이루어졌기 때문이다.

ATR-IR은 표면으로부터 수 μm 깊이까지 탐지가 가능하며 측정이 간단하여 표면분석에 가장 널리 사용되고 있다. ATR-IR 방법은 빛의 전반사를 이용하는 것으로서 반사율이 다른 2개의 물

질 1 및 2 (각각의 굴절율을 n_1 과 n_2 , $n_1 > n_2$)의 계면에서 물질 1층에서 입사광이 임계각 $\theta_c = \sin^{-1}(n_2/n_1)$ 보다 큰 입사각으로 들어가면 빛은 굴절되지 않고 전반사하게 된다.

ATR-IR에서 반사되는 두께(d_p)는 다음 식으로부터 계산할 수 있다.^[14]

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi n_1} \frac{1}{\sqrt{\sin^2\theta - (n_2/n_1)^2}}$$

여기서, λ 는 입사광의 파장이다.

ATR-IR에서는 굴절율이 큰 내부 반사소자(internal reflection element, IRE)로서 KRS-5, Ge, Si, ZnSn 등이 이용되며 본 연구에서는 IRE 물질로 KRS-5를 사용하였고 입사각을 65도로 고정시켰다. 따라서 대략 0.25~1.54 μm 정도의 깊이까지의 성분을 IR 방법으로 조사할 수 있었다. 이때 PP 블렌드의 굴절율은 조성분의 굴절율 즉, PP=1.5035, EPR=1.545과 조성비(7/3)에서 평균값을 사용하였으며 C=O

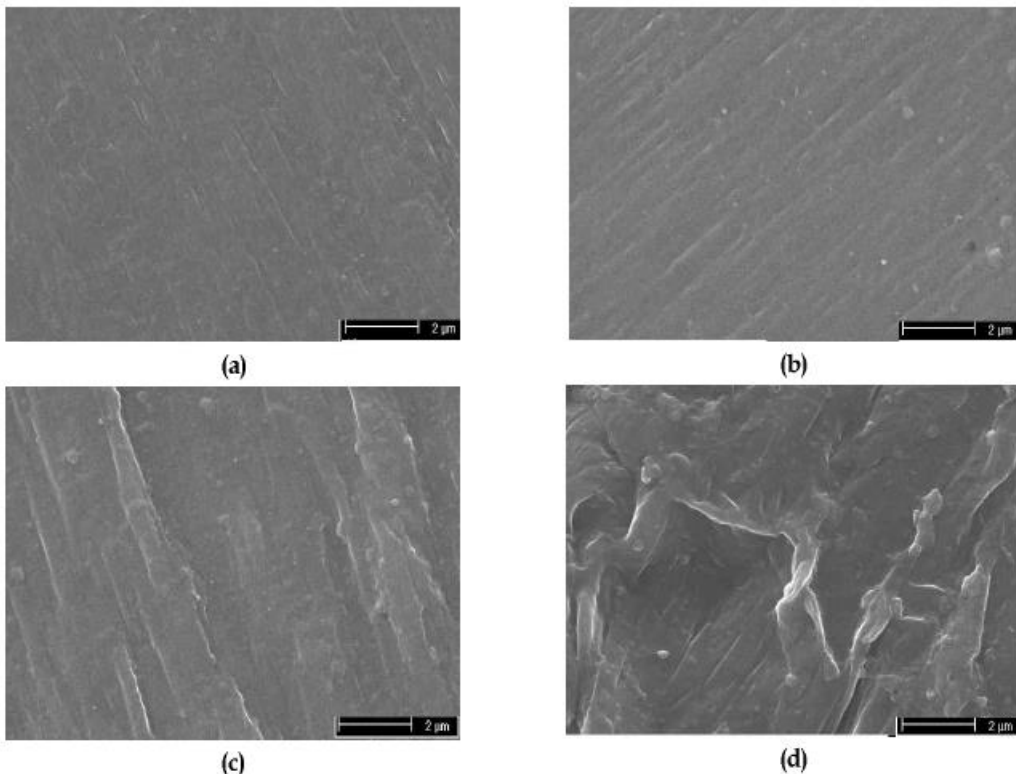


Figure 5. Scanning electron micrographs for the surfaces of PP blends, (a) SOP-7, (b) SOP-10, (c) SOP-11, (d) SOP-12.

피크가 나타나는 1700 cm^{-1} 부근에서의 측정 깊이는 약 $0.6\text{ }\mu\text{m}$ 정도이다.

Figure 6(a)는 PP/EPR 블렌드인 SOP-7 및 SOP-10 시료 표면의 ATR-IR 커브이고 Figure 6(b)는 PP/EPDM 블렌드인 SOP-11 및 SOP-12의 ATR-IR 커브로서 10 wt% 첨가된 EMAA의 C=O 특성 피크가 1700 cm^{-1} 부근에서 관찰되었으며 시료별 크기의 차이가 나타났다. 이를 좀더 명확히 규명하기 위해 ATR-IR 실험으로 카르보닐그룹을 포함하는 에틸렌공중합체의 조성을 구하는 방법을 이용하여^[15] 조성분 고분자 모두가 포함하고 있는 1460 cm^{-1} 부근의 $-\text{CH}_2-$ 특성 피크의 시료 별 크기를 기준으로 1700 cm^{-1} 피크의 크기를 비교한 결과, SOP-7, 10, 11, 12에서 각각 0.21, 0.29, 0.19, 0.23으로 계산되었다. 즉, 흐름성이 좋은 MI가 큰 PP

를 사용한 경우 표면에 극성고분자인 EMAA가 더 많이 분포하고 있으며 동일한 PP를 사용한 경우에는 EPDM에 비해 EPR을 사용한 경우에 표면에 EMAA가 더 많이 분포하고 있음을 알 수 있다. 일반적으로 자동차 범퍼의 도장에는 PU계의 페인트를 사용하는데 PU는 $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$ 등을 갖고 있는 고분자 재료와 친화력이 커 접착력이 우수하기 때문에 이들 그룹을 갖고 있는 성분을 표면에 많이 분포시키는 것이 유리하므로 이를 위해서는 MI가 큰 PP를 사용한 경우가 바람직할 것으로 판단된다.

4. 결론

본 논문에서는 자동차 범퍼 재료로 많이 사용되는 PP/에틸렌 고무 블렌드의 제조에 있어서 카르복실산 극성기를 포함하고 있는 에틸렌 공중합체를 함께 혼합한 후 사출하여 PP의 흐름성과 고무의 종류가 블렌드 사출 시편의 내부 모폴로지 및 표면 조성에 미치는 영향을 살펴보았다. 블렌드의 중앙부는 PP 연속상에 1-3 μm 크기의 고무 도메인이 있으며 표면 부분은 주로 PP로 이루어져 있는 경사구조가 관찰되었다. 인장 강도 및 충격 강도는 PP의 흐름성이 클수록 저하되었으며 EPDM 보다는 EPR 블렌드의 경우에서 더 큰 감소가 나타났다. 카르복실산을 갖고 있는 에틸렌 공중합체는 PP의 흐름성이 클수록 표면에 많이 분포하고 있음이 ATR-IR의 특성 피크를 비교하여 알 수 있었다.

참고 문헌

1. R. A. Phillips and M. D. Wolkowicz, in *Polypropylene Handbook : Polymerization, Characterization, Properties, Processing, Applications*, E. P. Moore, Jr., Ed., pp. 149, Carl Hanser Verlag, Munich, (1996).
2. C.-H. Choi, T.-W. Yoo, J.-H. Hong, M.-H. Ro, and Y.-S. Lim, *Polymer(Korea)*, **20**, 489 (1996).
3. T.-W. Yoo, B.-H. Park, and C.-H. Choi, *Polymer(Korea)*, **20**, 805 (1996).
4. J. Jancar and A. T. Dibenedetto, *J. Matr. Sci.*, **30**, 1601 (1995).

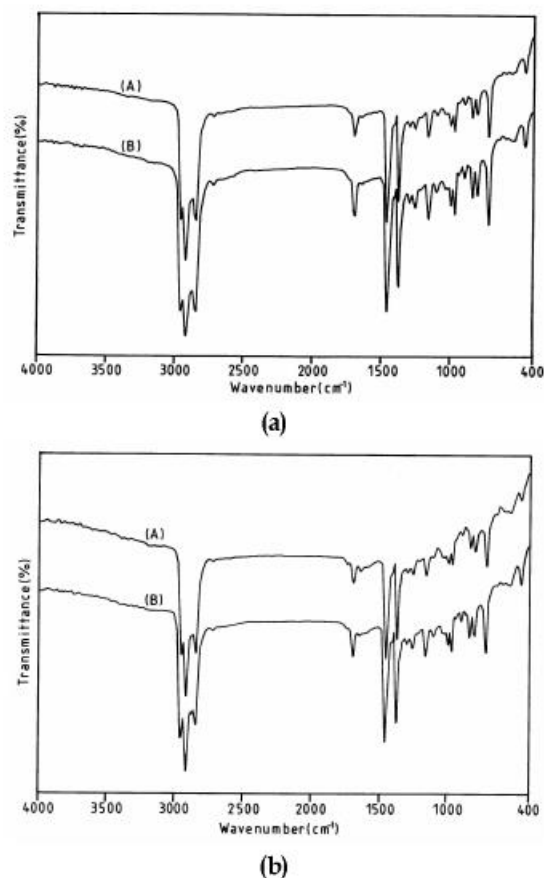


Figure 6. ATR-IR spectra for the surface of, (a) PP/EPR/EMAA : (A) SOP-7, (B) SOP-10, (b) PP/EPDM/EMAA blends : (A) SOP-11, (B) SOP-12.

5. R. A. Ryntz, A. C. Ramamurthy, and D. J. Mihora, *J. Coatings Tech.*, **67**, 35 (1995).
6. S. Srinivasan and J. Her, US Pat. 5,783,629 (1998).
7. E. Martsucelli, in *Polypropylene : Structure, Blends and Composites*, J. Karger-Kocsis. Ed., pp. 95, Chapman & Hall, London (1995).
8. L. D'Orazio, C. Mancarella, E. Martuscelli, and F. Polato, *Polymer*, **32**, 1186 (1991).
9. S.-G. Lee, J. H. Lee, K.-Y. Choi and J. M. Rhee, *Polymer Bull.*, **40**, 765 (1998).
10. A. K. Jain, N. K. Gupta, and A. K. Nagpal, *J. Appl. Polym. Sci.*, **77**, 1488 (2000).
11. N. K. Gupta, A. K. Jain, R. Singhal, and A. K. Nagpal, *J. Appl. Polym. Sci.*, **78**, 2104 (2000).
12. B. Nysten, A. Ghanem, J-L. Costa, and R. Legras, *Polymer Int.*, **48**, 334 (1999).
13. L. Sabbatini and P. G. Zambonin, Ed., *Surface Characterization of Advanced Polymers*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (1993).
14. J. F. Rabek, *Experimental Methods in Polymer Chemistry : Physical Principles and Applications*, pp. 221, John Wiley & Sons Ltd., Chichester (1980).
15. 日本分析化学會 高分子分析研究懇談會, 高分子分析ハンドブック, pp. 246, 朝倉書店, 東京 (1985).