한국산학기술학회논문지
Vol. 12, No. 4 pp. 1988-1992, 2011

PP-SEBS/실리케이트 복합체의 유변학적 특성 연구

김연철[1*]
[1]공주대학교 신소재공학부 고분자공학전공

Study on the rheological properties of PP-SEBS/silicate composites

Youn Cheol Kim[1*]
[1]**Major in Polymer Science & Engineering, Kongju National University,**
275 Budae-dong, Cheonan 330-717, Korea

요 약 폴리프로필렌(polypropylene, PP)-SEBS(styrene-ethylene/butylene-styrene triblock copolymer)/실리케이트 복합체를 PP의 조성을 35, 40 그리고 45wt%로 변화시키며 실험실 규모의 Brabender Mixer를 이용하여 200℃에서 용융상태에서 제조하였다. 실리케이트 조성은 5wt%로 고정하였다. PP-SEBS/실리케이트 복합체의 열적특성을 DSC와 TGA를 이용하여 분석하였다. PP-SEBS 콤파운드의 용융온도는 SEBS 함량에 따라 141℃까지 감소하였다. 실리케이트가 PP-SEBS에 첨가되었을 때 분해온도가 증가하는 것을 TGA 결과로부터 확인할 수 있었다. 콤파운드의 유변학적 특성을 동적유변측정기를 이용하여 측정하였다. PP-SEBS/실리케이트 복합체는 PP-SEBS 콤파운드보다 shear thinning과 탄성특성이 증가하였다. 탄성특성 증가를 확인하기 위해 Van Gurp-Palmen 분석을 이용하였다.

Abstract Polypropylene (PP)-SEBS/silicate composites with PP content of 35, 40, and 45wt% were fabricated by melt compounding at 200℃, using lab scale Brabender mixer. The content of silicate was fixed at 5wt%. The thermal properties of the PP-SEBS/silicate composites were investigated by differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analyzer (TGA). The melting temperature of PP-SEBS compound decreased up to 141℃ with SEBS content. TGA result indicates an increase in degradation temperature when the silicate was added in the PP-SEBS compound. The rheological properties of the compounds were measured by dynamic Rheometer. PP-SEBS/silicate composite indicates higher shear thinning and elastic property than PP-SEBS compound. Van Gurp-Palmen analysis was applied in order to certify an increase in elasticity.

Key Words : Polypropylene, SEBS, Silicate, Rheological Properties

1. 서론

친환경, 고연비로 소재 패러다임이 변화됨에 따라 자동차용 소재의 플라스틱 채용이 증가하고 있는 추세에 있고, 환경규제 강화에 따라서 적용 소재의 재활용에 대한 기술 개발이 활발히 진행되고 있으며, 실제로 EU를 중심으로 재활용에 대한 법규를 강화하고 있다. 자동차용 고분자재료의 재활용성을 높이기 위한 소재변경 및 구조개선의 일환으로 PU 대신 올레핀계인 PP폼을 개발하려는 시도가 있었지만, PP폼은 기존 PU폼 대비 쿠션성이 많이 떨어지므로 Main Seat Cover에는 적용되지 못하고 있고 Door Trim이나 Head Linner 등과의 라미네이팅에 일부 적용되고 있는 중이다. 쿠션성의 문제를 개선하기 위한 한 방법으로 열적가공이 가능하면서도 탄성을 보이는 PP계 열가소성 엘라스토머(Thermoplastic elastomer, TPE) 적용을 들 수 있는데, 그러나 PP계 TPE의 경우 용융장력(melt tension)이 PU나 폴리스티렌(polystyrene, PS) 대비 열세하기 때문에 발포거동 및 물성이 요구수준을 만족시키지 않아 실제 적용 분야에제약을 받고 있다[1].

PP의 용융장력은 분자량분포도(bimodal type)와 장쇄분지(LCB)에 크게 영향을 받는 것으로 알려져 있고, 이는 분자량이 다른 두 종류의 PP를 블렌드하거나 전자선

이 논문은 2010년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임 (No. 2010-0022015).
*교신저자 : 김연철(younkim@kongju.ac.kr)
접수일 11년 02월 21일 수정일 11년 04월 05일 게재확정일 11년 04월 07일

가교 등에 의해 장쇄분지를 도입하여 해결하려는 시도들이 연구되어 왔다[2-4]. 또한 고분자 소재에 무기물인 실리케이트 소량을 나노 크기로 분산시켜 복합체를 형성하면 유변학적 특성에 많은 영향을 주는 연구결과들이 발표되어 왔고, 최적의 물성을 위해서는 실리케이트의 분산성이 매우 중요한 인자로 고려되고 있다

나노복합체는 한 구성 성분이 나노 크기로 분산된 물질을 말하는데, 이러한 분산특성으로 인해 기존의 마이크로 단위의 분산상을 가진 복합체와 매우 다른 독특한 물성을 보이고 있으며, 주로 유기/무기 혼성복합체에 대한 연구가 그 주류를 이루고 있다. 폴리프로필렌(PP)은 다양한 분야에 널리 이용되고 있는 대표적인 범용수지로서 경제성과 우수한 물성으로 인해 많은 연구가 진행되고 있으며, 실리케이트와의 나노복합체에 대한 연구가 일본의 도요타 등을 중심으로 활발히 진행되어 왔다[5-7].

고분자 재료의 유변학적 특성은 고분자 재료의 성형가공시 중요한 변수중 하나일 뿐만아니라 낮은 전단영역에서의 용융점도로부터 용융장력의 정도를 유추할 수 있기 때문에 많은 연구들이 진행되어 왔다[8-13]. 이들 연구 결과를 요약해 보면, 고분자/실리케이트 나노복합체에서 실리케이트의 분산이나 계면접착특성이 좋아지면 용융상태에서 실리케이트에 의한 고체특성이 고분자 용융체에 영향을 미쳐 용융점도에 있어서 shear thinning 효과가 두드러지게 나타나고, 낮은 전단영역에서의 용융점도가 큰 폭으로 증가하는 결과들로 요약할 수 있다.

따라서 본 연구에서는 PP-SEBS에 실리케이트를 Brabender Mixer를 이용하여 복합체를 제조하고 복합체의 유변학적 특성을 평가하여, 실리케이트의 첨가가 PP-SEBS 열가소성 엘라스토머의 유변학적 특성에 미치는 영향을 고찰하고자 한다.

2. 실험

2.1 실험재료

실험에 사용된 랜덤 폴리프로필렌(PP)은 용융지수는 1.1g/10min이고 용융온도 154℃인 호남석유화학 제품을 SEBS는 스티렌이 30wt%인 제품을 사용하였다. 층상 실리케이트는 미국 Southern clay사의 20A 제품을 사용하였다. Oil은 paraffinic and naphthanic hydrocarbon을 포함하는 지방족 미네랄 오일을 사용하였다.

2.2 실험방법

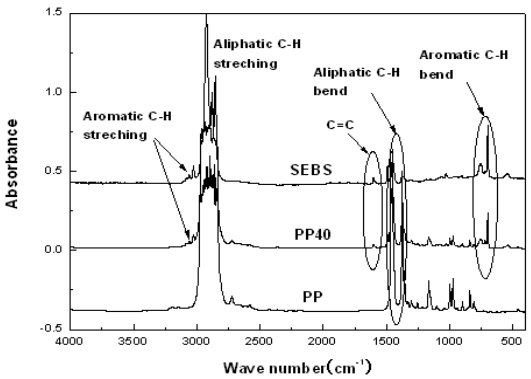
2.2.1 PP-SEBS/실리케이트 복합체의 제조

실리케이트 양을 5wt%로 고정한 후 펠렛 상태의 PP에 SEBS/Oil의 함량을 Table 1의 조성으로 혼합하고 200℃의 Brabender mixer에서 50rpm 의 스크류 속도로 5분 동안 혼련하여 PP-SEBS/실리케이트 복합체를 제조하였다. 경도 조절을 위한 Oil은 SEBS와 동량을 사용하였다.

2.2.2 측정

화학구조 분석을 위한 적외선분광기(FT-IR)는 Bomen-MB-100 을 이용하여 400 - 4,000cm^{-1}, 파수 범위에서 스캔수는 16으로 실험을 수행하였다. 시차주사열용량분석기(DSC)와 열중량분석기(TGA)의 측정은 TA Instruments DSC 10을 이용하였으며, 승온속도는 20℃/min로 고정하였다. 모든 열분석은 질소분위기하에서 수행하였다. 유변학적 특성을 측정하기 위해서 동적 유변측정기를 사용하였다. 동적 유변측정기는 Anton Parr사의 ARES를 사용하여, strain 10, 주파수 0.05 - 500Hz, Gap size 1.0mm의 조건으로 180℃에서 측정하였다. 직경 25mm의 parallel plate를 사용하여 실험을 수행하였다. 시편은 180℃ 가열프레스를 이용하여 제작하였고, 시료를 100℃ 진공오븐에서 10시간 이상 건조 후 사용하였다.

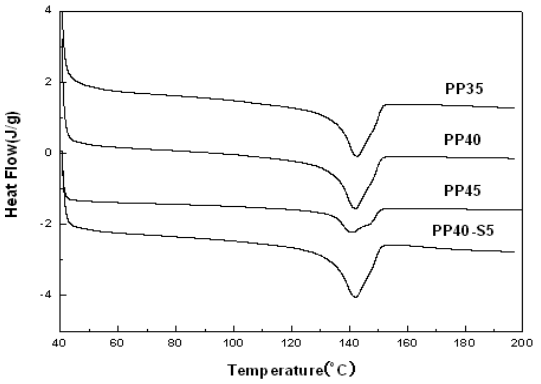
3. 결과 및 고찰



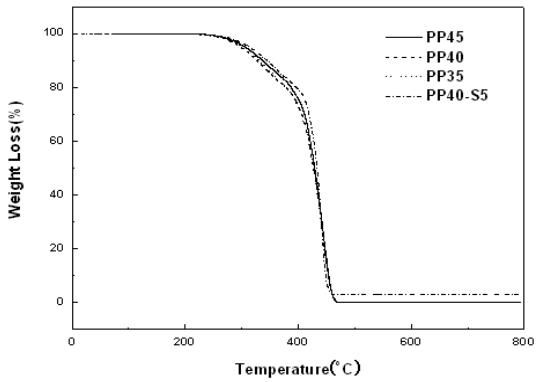
[그림 1] PP, SEBS, PP40의 FT-IR 스펙트럼

그림 1은 PP, SEBS 그리고 PP40의 FT-IR 스펙트럼을 보여주는 것이다. PP와 SEBS의 FT-IR 스펙트럼에서 가장 큰 차이점은 1,600cm^{-1} 근처에서 나타나는 스티렌과 부타디엔의 C=H 신축진동과 700cm^{-1} 근처에서 나타나는 스티렌의 방향족 C-H 피이크 등 이다. PP-SEBS 콤파운드인 PP40의 적외선 스펙트럼에서 PP에서 나타나는 피이크와 함께 SEBS의 스티렌의 방향족 C=C와 C-H 피이

크를 보여주기 때문에 PP-SEBS 콤파운드가 제조된 것을 확인할 수 있었다.



(a)



(b)

[그림 2] PP-SEBS/실리케이트 복합체의 DSC (a)와 TGA (b) 곡선

그림 2는 SEBS 함량에 따른 DSC와 TGA 실험결과를 보여주는 것이다. PP-SEBS의 경우 용융온도가 대략 141-146℃의 값을 나타내고 있고, SEBS 함량이 증가함에 따라 용융온도는 감소하였으며, 실리케이트가 첨가된 경우 3℃ 정도 증가된 값을 나타내었다. TGA 곡선에서 3wt% 중량감소가 일어나는 온도는 SEBS의 함량이 증가할 때 391℃에서 364℃까지 큰 폭으로 감소하였고, 이는 열적특성이 열세한 SEBS의 함량 증가에 기인한 것으로 설명될 수 있다. 또한 실리케이트를 처방하지 않은 시료와 비교하였을 때 실리케이트가 처방된 시료의 분해온도가 약 20℃의 증가를 보여주었다. 이와 같은 분해온도의 증가는 PP-SEBS 매트릭스내에 실리케이트가 분산되면서 나타나는 현상으로 해석할 수 있다. SEBS 함량에 따른 시료의 열적 특성을 표 1에 정리하였다.

PP-SEBS에 대한 실리케이트 첨가에 대한 영향을 보다 자세히 살펴보기 위해 유변학적 특성을 측정하였다. 고분자 매트릭스내에 실리케이트와 같은 고형 첨가제가 첨가되면 zero shear viscosity 값이 뉴토니언 거동에서 비뉴토니언 거동으로 바뀌게 되고 이와 같은 거동은 첨가제의 분산성이 우수할수록 두드러지게 나타나는 것으로 알려져 있다.

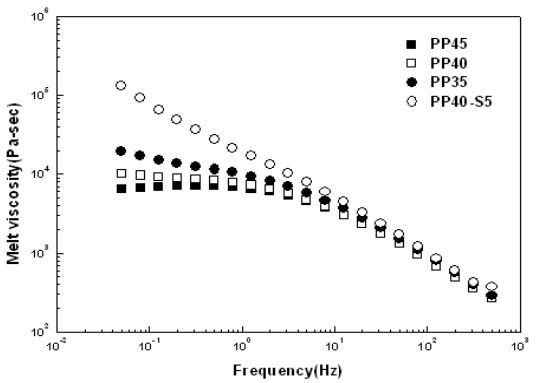
그림 3은 이들 PP-SEBS와 실리케이트 복합체의 복합점도(complex viscosity)를 보여주는 것이다. 우선 SEBS 함량이 증가함에 따라

[표 1] PP-SEBS/실리케이트 복합체의 기초특성과 power law index

Samples	Content	T_m (℃)	T_d (℃)	n
PP45	PP45-SEBS27.5-Oil27.5	146	391	0.65
PP40	PP40-SEBS30-Oil30	142	384	0.60
PP35	PP35-SEBS32.5-Oil32.5	141	364	0.55
PP40-S5	PP37-SEBS29-Oil29-S5	145	406	0.37

* T_m : melting temp., T_d : temp. at 3wt% loss
** n : indexes were calculated by power law, $\eta=m(frequency)^{n-1}$
*** S : silicate

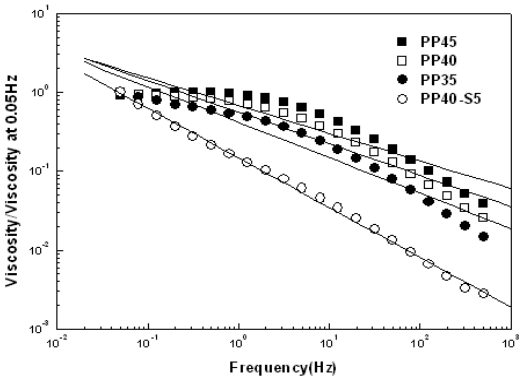
PP-SEBS의 복합점도가 증가하는 것을 볼 수 있다. 이는 SEBS가 고무특성을 나타내기 때문에 점도가 높은 것으로 판단된다. 다음으로 실리케이트가 첨가된 PP40-S5를 PP40과 비교하였을 때 낮은 영역에서의 복합점도(즉 zero shear viscosity) 값이 크게 증가하는 것을 볼 수 있다. 또한 주파수(frequency)에 따른 복합점도 변화에 대한 기울기를 의미하는 shear thinning effect가 크게 증가하고 있음을 알 수 있다.



[그림 3] PP-SEBS/실리케이트 복합체의 복합점도.

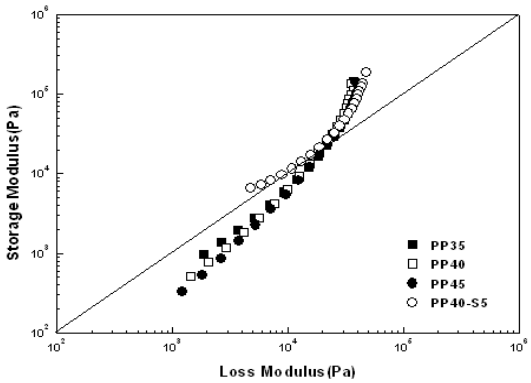
이와 같은 shear thinning effect는 첨가된 실리케이트

의 고체특성이 고분자 용융체에 영향을 주어 나타나는 것으로 해석할 수 있고, PP의 용융장력 증가와 밀접한 연관이 있다. Shear thinning effect를 자세히 살펴보기 위해 주파수가 0.05Hz에서의 복합점도로 나눈 점도를 그림 4에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 SEBS의 함량이 증가할수록 기울기가 급해지는 것을 볼 수 있다. 이와 같은 기울기의 정도로부터 shear thinning 현상을 파악하게 되는데 이때 사용하는 변수가 power law index (n)이다. Power law index가 1에 가까울수록 뉴톤거동을 zero에 가까울수록 비뉴톤 거동을 의미하는 것이다. Power law index는 그림 4의 실선과 같이 회귀분석을 통하여 계산하였고, 표 1에 정리하였다. Power law index의 값이 SEBS의 함량에 따라 감소하는 것을 볼 수 있고, 실리케이트가 포함된 경우 0.371까지 매우 큰 폭으로 감소하고 있음을 알 수 있다.



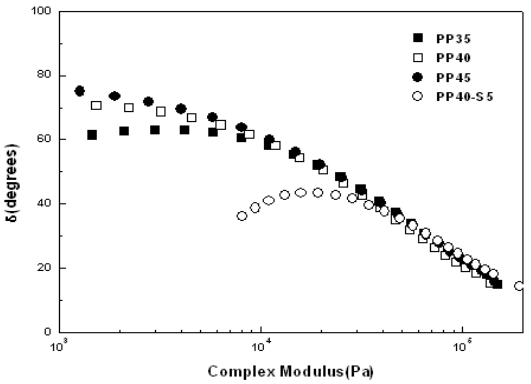
[그림 4] PP-SEBS/실리케이트 복합체의 $\eta^*/\eta^*_{0.05Hz}$

낮은 영역에서의 복합점도 증가는 탄성의 증가를 의미하며 이는 용융상태에서의 장력인 용융장력의 증가를 의미하는 것이다. 이들 복합체의 탄성과 점성특성에 대한 실리케이트 첨가 영향을 보다 자세하게 고찰하기 위해 탄성을 나타내는 저장탄성률(G')과 점성을 나타내는 손실탄성률(G")을 그림 5에 도시하였다. 실리케이트가 첨가된 시료의 저장탄성률이 상대적으로 큰 폭으로 증가하고 있음을 알 수 있고, 이는 실리케이트가 첨가되어 고체 특성을 나타내어 탄성을 증가시킨 때문으로 해석할 수 있다.



[그림 5] PP-SEBS/실리케이트 복합체의 G′- G″ 그래프

PP-SEBS 대비 PP-SEBS/실리케이트 복합체의 탄성 특성 변화를 보다 자세히 관찰하기 위해 폴리올레핀에서 주로 사용하는 Van Gurp-Palmen 분석[8]을 사용하였다. 제조한 복합체들의 Van Gurp-Palmen 분석 결과를 살펴보기 위해 복합탄성률과 위상차(δ)를 계산하여 그림 6에 나타내었다.



[그림 6] PP-SEBS/실리케이트 복합체의 Van Gurp-Palmen 분석

PP-SEBS 콤파운드들의 곡선 형태가 대부분 유사하게 나타나는 것을 확인할 수 있는 반면 실리케이트가 첨가된 PP-SEBS/실리케이트 복합체의 위상차 곡선 형태는 크게 차이가 나는 것을 알 수 있다. 위상차 값 또한 PP-SEBS 콤파운드들 보다 낮은 값을 보여주고 있는데 이는 PP-SEBS/실리케이트 복합체의 탄성률이 크게 증가하여 나타나는 현상으로 해석할 수 있다. 물질에서 완전 점성체의 경우는 π/2의 위상차를 가지고, 완전 탄성체의 경우는 0의 위상차를 가지며 고분자와 같은 점탄성물질의 경우는 탄성과 점성의 중간 위상차를 나타낸다.

PP-SEBS/실리케이트 복합체의 위상차가 0에 가깝게 나타나는 것은 탄성 특성이 크기 때문으로 해석할 수 있다.

4. 결론

랜덤 PP에 SEBS를 블렌드하고 실리케이트를 혼합하여 PP-SEBS/실리케이트 복합체를 제조하고 특성을 평가하였다. SEBS 함량이 증가할수록 용융온도는 감소하고 분해온도에는 큰 영향을 주지 않았다. PP-SEBS에 실리케이트가 첨가되었을 때 용융온도는 3℃, 분해온도 20℃ 정도의 증가를 보여주었다. PP-SEBS 블렌드에 실리케이트가 첨가되면 shear thinning effect가 크게 증가하였고, 이를 나타내는 power law index값이 PP40의 0.60에서 PP40-S5의 0.37로 변화하였다. 용융장력에 영향을 주는 것으로 알려져 있는 탄성 특성 변화를 확인하기 위해 Van Gurp-Palmen 분석을 적용하였다. 분석결과 실리케이트가 첨가된 경우 낮은 주파수 영역에서 위상차가 낮은 값을 보여주었고, 이는 탄성특성의 증가를 나타내는 것이며, 실리케이트에 의한 고체특성이 고분자 용융체에 영향을 주어 나타나는 것으로 해석할 수 있다.

참고문헌

[1] 2008 Materials Roamap(Metal/Chemical /Fiber), Korea Industrial Technology Foundation, 783-1054, 2008.

[2] R. P. Lagendijk, A. H. Hogt, A. Buijtenhuijs, and A. D. Gotsis, "Peroxydicarbonate modification of polypropylene and extensional flow properties", *Polymer*, **42**, 10035-10043, 2001.

[3] A. B. Lugao, B. W. H. Artel, A. Yoshiga, and H. Otaguro, "Production of high melt strength polypropylene by gamma irradiation", *Radiation Phys. & Chem.*, **76**, 1691-1695, 2007.

[4] E. Borsig, M. van Duin, A. D. Gotsis, and F. Picchioni, "Long chain branching on linear polypropylene by solid state reactions", *Euro. Polym. J.*, **44**, 200-212, 2008.

[5] Y. C. Kim, "폴리프로필렌/옥수수전분 블렌드의 비등온 결정화 거동 연구", *한국산학기술학회논문*, **9**, 1125-1129, 2008.

[6] Y. C. Kim and J.-C. kim, "Study on the Silicate Dispersion and Rheological Properties of PP/Starch-MB/Silicate Composites", J. Ind. Eng. Chem., 13, 1029-1034, 2007.

[7] H.-J. Kim, J.-C. Kim, J.-J. Lee, and Y. C. Kim, “Effect of starch content on the non-isothermal crystallization behavior of HDPE/silicate nanocomposites”, *J. Ind. Eng. Chem.*, **16**, 406-410, 2010.

[8] D. J. Lohse, S. T. Milner, L. J. Fetters, and M. Xenidou, and M. K. Lyon, "Well-defined, model long chain branched polyethylene. 2. Melt rheological behavior", *Macromolecules*, **35**, 3066-3075, 2002.

[9] M. Sugimoto, Y. Suzuki, K. Hyun, K. H. Ahn, T. Ushioda, T. Taniguchi, and K. Koyama, "Melt rheology of long-chain-branched polypropylenes", *Rheol Acta*, **46**, 33-44, 2006.

[10] J.Z. Liang, "Effects of extrusion conditions on die-swell behavior of PP/diatomite composite melts", *Polymer Testing*, **27,** 936-940. 2008.

[11] S. Tabatabaei, P. J. Carreau, and A. Ajji, "Rheological and thermal properties of blends of a long-chain branched polypropylene and different linear polypropylenes", *Chemical Eng. Sci.*, **64**, 4719-4731, 2009.

[12] F. Yu, H. Zhang, R. Liao, H. Zheng, W. Yu, and C. Zhou, "Flow induced crystallization of long chain branched polypropylenes under weak shear flow", *Euro. Polym. J.*, **45**, 2110-2118, 2009.

[13] S. li, M. Xiao, D. Wei, H. Xiao, F. Fu, and A. Zheng, "The melt grafting preparation and rheological characterization of long chain branching polypropylene", *Polymer*, **50**, 6121-6128, 2009.

김 연 철(Youn Cheol Kim) [정회원]

- 1994년 2월 : 한국과학기술원 화학공학과 (공학박사)
- 1994년 2월 ~ 1996년 12월 : 삼성종합화학연구소 선임연구원
- 1997년 7월 ~ 1998년 9월 : 일리노이대학교 재료공학과 박사후 연수
- 1999년 8월 ~ 현재 : 공주대학교 고분자공학전공 교수

<관심분야>
고분자 구조 및 물성, 고분자 가공, 폴리올레핀