

혼합 폐포장 필름의 상용성 증진과 강인화

전병환 · 윤호규 · 황승상* · 김정안* · 홍순만*,†

고려대학교 재료공학과, *한국과학기술연구원 고분자하이브리드센터

(2004년 8월 21일 접수, 2005년 2월 4일 채택)

Enhancement of Compatibility and Toughening of Commingled Packaging Film Wastes

Byeong-Hwan Jeon, Hogyu Yoon, Seung-Sang Hwang*,

Jungahn Kim*, and Soon-Man Hong*,†

Department of Materials Science, Korea University,

Anamdong, Sungbukgu, Seoul 136-701, Korea

*Polymer Hybrid Center, Korea Institute Science and Technology,

O. Box 131, Cheongryang, Seoul 136-791, Korea

(Received August 21, 2004; accepted February 4, 2005)

초록 : 포장용 필름 등으로 사용되는 폴리프로필렌(PP)계 필름[PP/polyethylene(PE)/aluminum(Al)/poly(ethylene terephthalate)(PET)]과 나일론(Nylon)계 필름[Nylon/PE/linear-low density polyethylene(LLDPE)] 등 혼합 폐포장 필름의 상용성 증진과 강인화를 위해 시판되는 여러 가지 상용화제 중 ethylene vinylacetate(EVA), styrene-ethylene/butylene-styrene triblock copolymer(SEBS), styrene-ethylene/butylene-styrene-graft-maleic anhydride copolymer(SEBS-g-MA), polyethylene-graft-maleic anhydride(PE-g-MA), polypropylene-graft-maleic anhydride(PP-g-MA), polyethylene-graft-acrylic acid(PE-g-AA), polypropylene-graft-acrylic acid(PP-g-AA) 등을 사용하여 반응 압출 공정에 의한 기계적 물성, 유성학적 성질과 형태학적 변화를 살펴보았다. 단순 용융 블렌드와 비교하여 상용화제로 SEBS와 EVA를 사용하였을 때 약 50%의 물성 향상을 보였으나 나일론의 말단기인 아민기와 반응성 향상을 위해 무수말레인산이 그래프트된 열가소성 탄성체 SEBS-g-MA의 사용시 분산 입자의 감소 및 접촉면적의 증가에 의한 계면 접착력의 증가로 약 200% 이상의 내충격성의 향상을 이룰 수 있었다.

Abstract: The relationships among mechanical properties, rheological properties, and morphology by reactive extrusion based on commingled packaging film wastes containing polypropylene (PP) packaging film system [PP/polyethylene (PE)/aluminum (Al)/poly(ethylene terephthalate) (PET)] and Nylon packaging film system [Nylon/PE/linear-low density polyethylene (LLDPE)] were investigated to improve the compatibility and toughness of these wastes using various compatibilizers such as ethylene vinylacetate (EVA), styrene-ethylene/butylene-styrene triblock copolymer (SEBS), styrene-ethylene/butylene-styrene-graft-maleic anhydride copolymer (SEBS-g-MA), polyethylene-graft-maleic anhydride (PE-g-MA), polypropylene-graft-maleic anhydride (PP-g-MA), polyethylene-graft-acrylic acid (PE-g-AA) and polypropylene-graft-acrylic acid (PP-g-AA). Compared with simple melt blend system, the blends showed improvement of about 50% increase in physical properties when SEBS and EVA were added. However, SEBS-g-MA thermoplastic elastomer which is highly reactive with amine terminal group of nylon, resulted in about 200% increase in impact strength. This compatibilization effect resulted from the increase of interfacial adhesion and the reduction of domain size of dispersed phase in PP/Nylon blend system.

Keywords: reactive compatibilizer, reactive extrusion, commingled packaging film, compatibility, toughness.

1. 서론

석유화학공업의 발전과 더불어 플라스틱 공업도 눈부시게 발전하여 플라스틱은 우리 생활에서 떼어 수 없는 중요한 재료가 되었지만, 자원의 효율성 측면에서 적절한 처리나 재활용 방법이 개발되어 있지 않고 대부분 매립 또는 소각되는 등 환경적으로 심각한 문제를 야기하고 있다.

이에 환경부에서는 자원의 효율적인 이용과 폐기물의 발생억제, 자원의 절약 및 재활용촉진을 통하여 환경을 보전하고 지속적인 경

제발전과 국민 복지향상에 이바지함을 목적으로 자원의 절약과 재활용 촉진에 관한 법률시행령(자원절약법) 개정안을 발표하였으며, 자원절약법에 근거하여 2003년 1월부터 생산자 책임 재활용 제도를 시행함으로써 재활용 기반 기술이 부족한 포장 필름류 등의 분야에 환경 규제를 강화하였다.

일반적으로 단일 재질의 플라스틱 재생에는 큰 어려움이 없지만, 혼합 폐플라스틱 재생의 경우 상용성 결여가 각종 결정적 장애로 작용하여 플라스틱의 재활용을 위한 완전한 해결책이 제시되지 못하고 있는 실정이다.

대부분의 비상용성의 혼합 폐플라스틱은 큰 계면 장력과 작은 계면 에너지에 의한 상호 친화적이지 못한 결합에 의해 기계적 물성

†To whom correspondence should be addressed. E-mail: smhong@kist.re.kr

등은 조성비에 따라 크게 영향을 받으며 형태학은 가공시의 공정 조건에 크게 의존하는 것으로 알려져 있다.² 이런 문제를 해결하기 위해 고분자 물질과 서로 상용성이 있는 블록 및 그래프트 공중합체를 첨가하는 물리적 상용화 방법과 화학적 반응을 할 수 있는 반응을 첨가하여 블록 및 그래프트 공중합체를 계면에서 생성시키는 화학적 상용화 방법이 있다.³ 이중 고분자 주사슬과 곁사슬에 반응성기가 도입된 상용화제를 첨가하여 상용화를 증진시키는 반응 상용화 방법이 많이 쓰이고 있으며, 반응 압출 공정 시 압출기 내에서 원하는 물리적, 화학적 작용이 동시에 일어나도록 유도하여 원하는 물성을 갖는 소재를 제조하는 연구가 많이 진행되고 있다.

한편 대부분의 상용화 연구가 페플라ستيك이 아닌 순수 수지에 관해 진행되고 있을 뿐 물성의 저하와 가공의 어려움이 따르는 다성분계 혼합 페플라ستيك에 관한 적용 예는 매우 제한적이다. 또한 미국, 유럽연합 및 일본 환경관리 협회에서 발표한 혼합 페플라ستيك 재활용법에 의한 이산화탄소 배출도 및 처리비용 측면에서 LCA (Life Cycle Assessment) 비교 평가에 나타난 바와 같이 열회수 공정과 화학적 처리보다는 복합재생 공정이 더 효과적인 것을 알 수 있다. 따라서 환경오염도 관점에서 비상용성의 혼합 페플라ستيك 재활용 시 용융 혼합에 의한 복합화의 발전이 크게 기대되고 있는 실정이다.⁴

기존의 연구를 살펴 보면 S. H. Ha 등은⁵ HDPE, PP, PS와 PVC로 구성되어 있는 폐기물과 EPR(ethylene-propylene rubber) 또는 CPE(chlorinated polyethylene)를 함께 혼합하여 내충격성의 향상과 상용성 증진에 대해 보고하였으며, Gregor 등은⁶ 페PP/페HDPE/페LDPE의 블렌드시 상용화제로 EPR을 첨가하여 EPR의 조성비가 블렌드에 미치는 영향에 대해 발표하였다. 또한 반응 상용화시 최적화된 상용화 조건을 찾기 위해 HDPE와 PET의 블렌드시 SEBS와 HDPE에 무수말레인산을 그래프트시킨 상용화제를 한 반응 상용화시 최적의 조성비와 반응 상용화제 함량 및 물성과의 관계를 연구한 결과가 보고된 것이 있으며,⁷ Mariano Pracella 등은⁸ PET와 HDPE 블렌드에 여러 가지 기능기를 함유한 폴리올레핀계 상용화제 등을 적용하여 상용화와 물성간의 관계를 보고 하였으며, Mantia 등은^{9,10} 페Nylon과 페PP에 반응 상용화제로 무수말레인산과 아크릴산을 PP에 그래프트시킨 상용화제를 사용하여 재가공 시의 반응 상용화제가 기계적 물성 및 점도 변화에 미치는 영향을 조사하였다.

본 연구에서는 혼합 페플라ستيك 중 AI 증착 필름을 비롯한 일반 포장용 필름으로 많이 사용되고 있는 폴리올레핀(PP/PE/Al/PET)계 필름과 나일론(Nylon/PE/LLDPE)계 필름의 단순 용융 혼합에 따른 기계적 특성 및 형태학을 조사하였다. 또한 상용성 향상 및 강인화를 위해 사용한 충격보강제 및 반응 상용화제의 반응 압출 공정 중의 상용화 효과와 가공-구조-물성간의 관계를 조사하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 블렌드 제조

본 연구에서 사용한 수지는 Figure 1에 나타난 바와 같이 polypropylene(PP) 성분과 polyethylene(PE) 성분이 주로 함유되어 있는 페PP계[PP/polyethylene(PE)/aluminum(Al)/poly(ethylene terephthalate)(PET)] 일반 다층 포장 필름과 Nylon성분과 PE성분이 혼재 되어 있는 페Nylon계[Nylon/PE/linear-low density polyethylene(LLDPE)] 다층 포장

필름을 사용하였으며 반응 압출에 사용된 상용화제의 특성을 Table 1에 나타내었다.

페PP계와 페Nylon계 포장 필름과 상용화제는 Table 2와 같이 중량비로 취하여 고속 회전에서 운전이 가능하고 이로 인해 높은 전단력과 토출량을 얻을 수 있다는 점에서 혼합 페플라ستيك의 상용성 증진과 강인화에 더 적합한 것으로 알려져 있는 Corotating 회전식 압출기인¹¹⁻¹³ PRISM TSE SYSTEM사의 twin-screw extruder(TSE-16TC, L/D=7.5)를 사용하여 가공온도 180~250 °C, 압출속도 50 rpm으로 반응 압출하였다. 용융 압출된 strand를 냉각수를 통하여 충분히 냉각시킨 후 펠렛타이저를 이용해 펠렛화시켰으며 압출 전과 후에 resin을 80 °C에서 24시간 이상 진공 건조하였다.

혼합 페플라ستيك의 조성 분포를 예측하기 위해 열분석기인 시차 주사 열량계(DSC 2910 Du Pont Instruments)와 열중량 분석기(TGA 2950 Du Pont Instruments)를 이용하였으며, 열이력(thermal history)을 없애기 위해 질소 기류하에서 10 °C/min의 속도로 2차 승온하여 측정하였다.

2.2 시편 제조 및 기계적 물성 측정

인장강도 및 충격강도용 시편 제조는 혼합 페플라ستيك 조성별 블렌드의 펠렛을 Baby plast 6/10를 사용하여 250 °C에서 120 bar의 압력으로 제조하였다. 블렌드 수지의 충격강도와 인장강도 및 파단

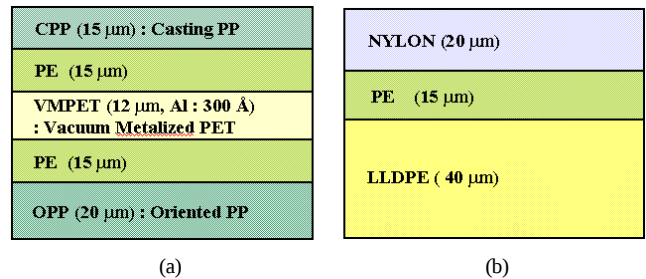


Figure 1. Characteristics of commingled packaging film wastes. (a) recycled PP and (b) recycled Nylon.

Table 1. Types and Properties of Compatibilizer

Compatibilizer	Company	Grade	
EVA ^a	Hanwha Chemical	EVA	vinyl acetate(25 wt%)
SEBS ^b	Kraton	Kraton G-1651	polystyrene(30 wt%)
SEBS-g-MA ^c	Kraton	Kraton FG-1901X	maleic anhydride(2 wt%)
PE-g-MA	Honam Petrochemical	EM-520M	MI(190)=1.5 g/10 min
PP-g-MA	Honam Petrochemical	CM-1120	MI(230)=50 g/10 min
PE-g-AA	Uniroyal Chemical	Polybond 1009	MI(190)=6 g/10 min
PP-g-AA	Uniroyal Chemical	Polybond 1001	MI(230)=40 g/10 min

EVA^a : ethylene vinylacetate. SEBS^b : styrene-(ethylene/butylene)-styrene triblock copolymer. SEBS-g-MA^c : styrene(ethylene/butylene)-styrene-graft-maleic anhydride copolymer. MA : maleic anhydride. AA : Acrylic acid.

Table 2. Composition of PP/Nylon blend

PP/Nylon	Compatibilizer	Content
100 / 0	None	
75 / 25	SEBS, SEBS-g-MA, PE-g-MA, PP-g-MA PE-g-AA, PP-g-AA, EVA	1 ~5 phr only 5 phr
50 / 50	None	
25 / 75	None	
0 / 100	None	

신율은 RADMANA사의 충격강도 시험기(ITR-2000)와 Instron사의 인장 시험기(model 4201)를 이용하여 상온에서 측정하였다. 측정방법은 ASTM D254(충격시험)과 ASTM D638(인장시험)에 따라 행하였으며 인장시험시 crosshead speed는 10 mm/min였고, 7개의 시편을 측정된 평균값을 사용하였다.

2.3 유성학적 성질 측정

지름 25 mm이고 두께 2 mm인 디스크 모양의 시편을 250 °C에서 압축성형(compression molding) 제조한 후, Paar Physica사 Rheometer (USD 200)를 직경 25 mm의 평형판 내에 250 °C의 가공온도에서 질소기류 하에 시편의 두께를 1mm로 누른 다음 0.1~500 rad/sec 주파수와 5% 변형률에서 측정하였다. 이때 시편은 전과 동일한 방법으로 충분히 진공 건조한 후 실험을 하였다.

2.4 형태학

사출기를 이용하여 얻은 충격강도용 시편을 액체질소에서 급랭을 하여 파단한 후 금을 코팅하여 주사현미경(SEM, Hitachi S-2200C)으로 형태학을 관찰하였다.

3. 결과 및 토론

3.1 단순 용융 블렌드계(PP/Nylon계 블렌드)

Figure 2는 단순 용융 블렌드 시 조성비에 따른 시차 주사 열량계와 열중량 분석기의 분석 결과를 나타내었다. PP계 일반 다층 포장 필름을 PP로, Nylon계 다층 포장 필름을 Nylon으로 하여 나타낸 것으로 DSC 측정결과 PP계 수지의 구성 성분은 용융온도(T_m)가 약 110 °C인 LDPE와 125 °C인 LLDPE, 약 165 °C인 PP 및 약

250 °C인 미세량의 PET가 함유되어 있고, Nylon계 수지는 용융온도가 약 110 °C인 LDPE와 125 °C인 LLDPE 및 약 225 °C인 Nylon 6로 구성되어 있는 것을 확인할 수 있다. 혼합 폐플라스틱의 분해 정도를 확인하기 위해 내열성을 측정한 열중량 분석 결과 100/0 PP/Nylon계 블렌드의 경우 약 300 °C에서 분해가 진행되어 550 °C 이상의 가열 온도에서도 약 2 wt%의 잔유물이 존재하는 것을 관찰할 수 있었다. 이것은 혼합 폐플라스틱에 붙어있는 먼지, 흙 등의 이물질과 혼합 폐포장재 필름의 skin 층에 일부 함유된 silica, 필름의 기체차단성을 향상시키기 위해 포장재에 증착된 일부 알루미늄 등으로 사료된다. 혼합 폐플라스틱의 대부분을 차지하고 있는 폴리올레핀 수지는 대표적인 비극성 고분자이기 때문에 알루미늄 층 및 Nylon계 폐포장 필름과 같은 극성 성분과는 충분

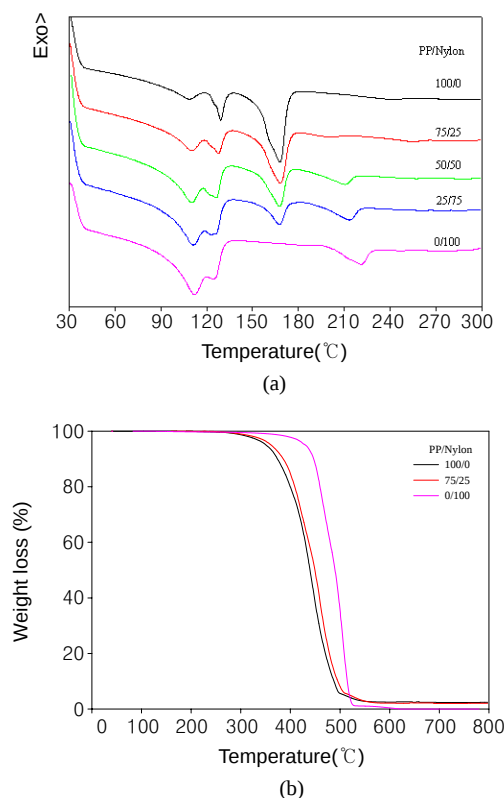


Figure 2. (a) DSC thermograms and (b) TGA curves of PP/Nylon blends.

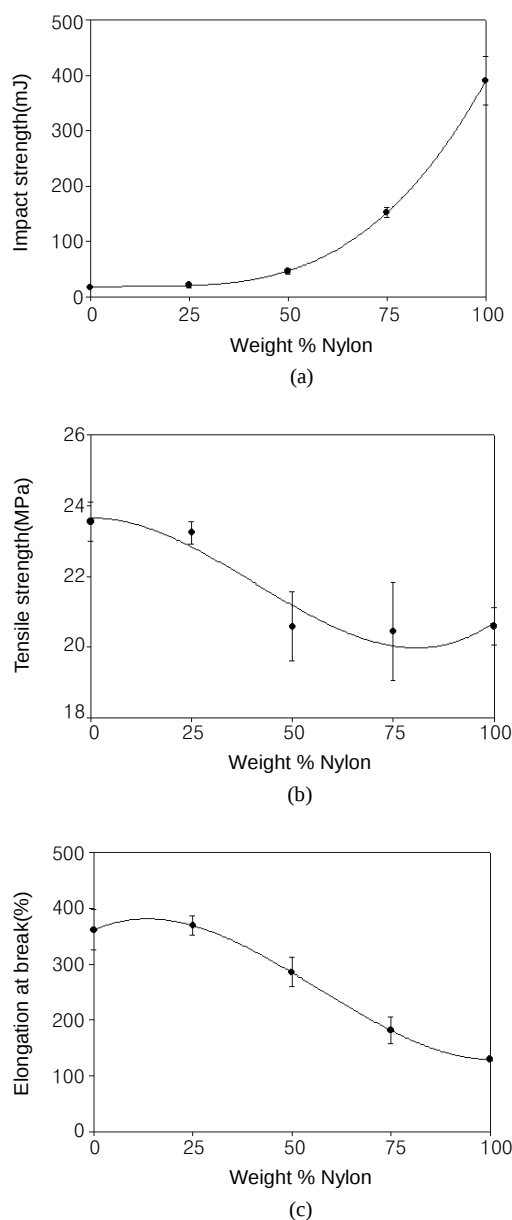
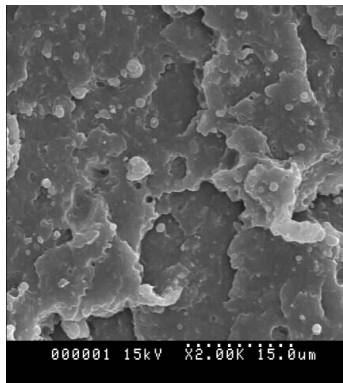


Figure 3. (a) Notched izod impact strength, (b) Tensile strength, and (c) Elongation at break of PP/Nylon blends.

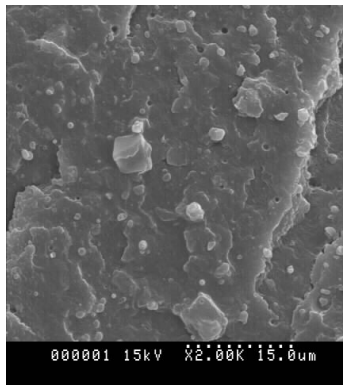
한 계면 접착력을 기대하기 힘들다. 따라서 혼합 페플라스틱의 경우 폴리올레핀계의 비극성 고분자와 Nylon과 같은 극성 고분자의 계면 결합력 향상을 위한 상용화제의 역할이 중요하다고 할 수 있다.

Figure 3은 Nylon계 수지의 함량비에 따른 단순 용융 블렌드의 기계적 물성을 나타낸 것이다. Nylon계 성분이 다량 함유되었을 경우 높은 충격강도를 가지고 있는 반면 인장강도 및 신율이 감소한 것을 확인할 수 있다. 이와는 반대로 PP계 수지의 함량이 증가함에 따라 충격강도는 감소하지만 인장강도와 신율은 증가하기 때문에 내충격성 등의 특성이 중요한 소재에서는 Nylon계 포장필름과의 병용으로 물성향상을 기대할 수 있다.

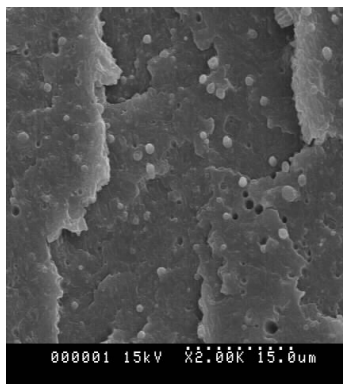
Figure 4는 PP/Nylon계 수지의 조성비에 따른 형태학의 변화를



(a)



(b)



(c)

Figure 4. SEM photomicrographs of PP/Nylon blends. (a) 100/0, (b) 75/25, and (c) 50/50.

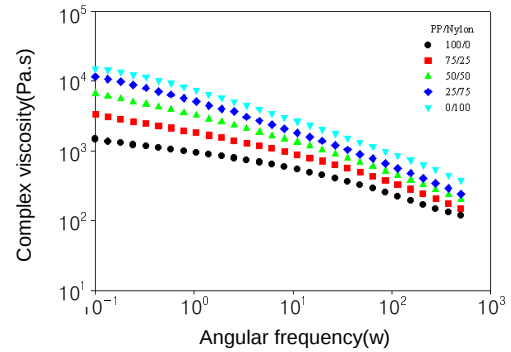


Figure 5. Complex viscosity of PP/Nylon blends at 250 °C.

관찰한 것으로, 약 1~2 μm 의 domain들이 불균일하게 분산되어 있다. 또한 분산상의 외형이 대부분 구형을 이루고 있는 것으로 보아 연속상과 분산상간의 계면접착력 감소에 의한 상분리 현상을 확인할 수 있었다. 이와 같은 PP/Nylon 비상용성 혼합 페플라스틱 블렌드의 경우 계면장력의 상승에 의한 분산도 감소와 계면간의 결합에너지의 감소에 의한 계면 결합이 나타났다.

Figure 5는 혼합 폐포장재 필름의 조성비에 따른 용융 점도를 측정한 것이다. 전단속도가 증가함에 따라 PP계 수지에 비해 Nylon계 수지의 shear thinning 거동이 더욱 커지는 것을 알 수 있었고, Nylon계 수지의 함량이 증가함에 따라 점도가 점진적으로 증가하였다. 따라서 점도가 높은 Nylon계 수지에 PP계 수지를 혼용함으로써 용융 가공점도를 낮추고 흐름성을 증가시켜 혼합 페플라스틱의 가공성을 향상시킬 수 있었다.

3.2 반응 압출 시 상용화제의 종류

혼합 페플라스틱의 단순 용융 블렌드에 의한 물리적 재활용 시 기계적 물성이 대부분 감소하기 때문에 내충격성 및 기계적 물성의 향상을 위해서는 필수적으로 계면 결합력을 증진시킬 상용화 방법으로 반응 압출에 대한 연구가 필요하다. 따라서 폐포장재 필름의 대부분을 차지하는 PP계 수지들의 재활용을 극대화시키기 위해 전술되어진 PP계/Nylon계 혼합 폐포장재 필름의 조성비에 따른 특성을 기초로하여 조성비를 75/25로 고정하고 반응 압출에 의한 상용성을 확인하였다. 반응 상용화의 영향을 조사하기 위해 5 phr의 충격 보강제 및 기능성기가 그래프트된 반응 상용화제 등을 첨가하여 상용화제의 종류에 따른 상용화 효과를 검토하였다. 충격 보강제로는 SEBS와 EVA를 사용하였고 화학적 반응을 위한 반응 상용화제로 SEBS 및 PE와 PP에 무수말레인산과 아크릴산이 각각 그래프트되어 있는 것을 사용하였다.

상용화제 종류에 따른 기계적 물성의 변화를 조사하기 위해 충격강도 및 인장강도와 신율을 측정하여 Figure 6에 나타내었다. 혼합 페플라스틱의 가장 큰 문제점으로 야기되는 충격강도의 경우, 충격 보강제의 역할을 하는 열가소성 탄성체인 SEBS와 EVA를 첨가하여 기존 혼합 페플라스틱 대비 약 50%의 물성 향상을 이룰 수 있었다. 고분자 블렌드의 충격 보강제로 사용된 고무상의 경우, 연속상의 전단변형에 의해 생성된 cavity 주위의 응력 집중 현상과 삼축 인장응력을 완화시켜 전단파괴 형성과 같은 전단변형을 촉진시키는 것으로 보고되고 있다.^{14,15} 그러나 이런 고무상의 상용화제의 경우 인장강도나 연신율 등의 물성에 크게 영향을 미치지 못하는 것을 확인하였다. 한편 Nylon의 말단기인

amide와의 화학적 반응을 유도하기 위한 기능성기로 무수말레인산(2 wt%)이 그래프트된 SEBS-g-MA를 사용할 경우 약 200% 이상의 내충격성 향상과 충격 보강제의 단점으로 야기되는 인장강도의 감소를 막을 수 있었다. 반응 상용화제의 첨가로 인해 반응 압출 시

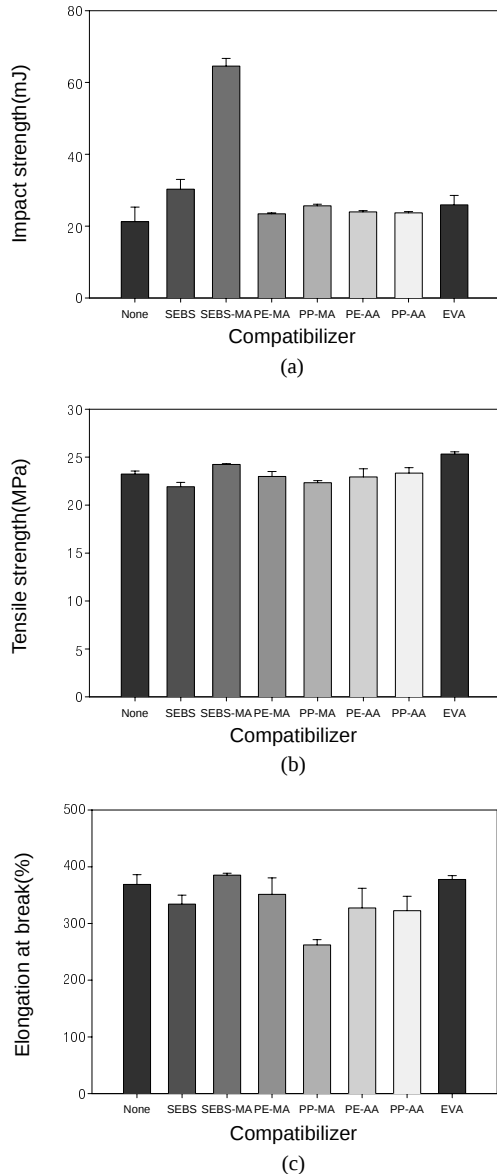
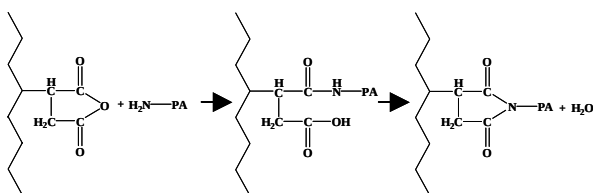


Figure 6. (a) Notched izod impact strength, (b) Tensile strength, and (c) Elongation at break of PP/Nylon(75/25) blends with various compatibilizers fixed content of compatibilizer 5 phr.



Scheme 1. Reaction between maleic anhydride groups and the amine end groups of polyamide.

그래프트 사슬이 혼합 페플라스틱인 Nylon과 PP 계면 사이에 존재하여 계면 접착력이 향상하였으며, 그로 인해 충격강도가 매우 우수한 특성 향상을 이룰 수 있었다. 다른 여러 가지 상용화제의 경우 약 10~20% 정도의 물성이 증가하였다. 따라서 혼합 폐포장 필름의 혼련과 동시에 반응을 시키는 *in-situ* 반응 상용화 방법으로 화학 반응을 시킬 수 있는 기능성을 함유한 열가소성 탄성체인 SEBS-g-MA의 효과가 큰 것을 알 수 있었다. Scheme 1은 반응압출과정에서 Nylon의 amine end 그룹과 무수말레인산이 반응하여 amide-acid 화합물을 거쳐 imide 결합을 이루게 되는 그래프트 사슬 형성과정을 나타낸 것이다.

Figure 7은 반응 상용화제 종류에 따른 형태학의 변화를 나타

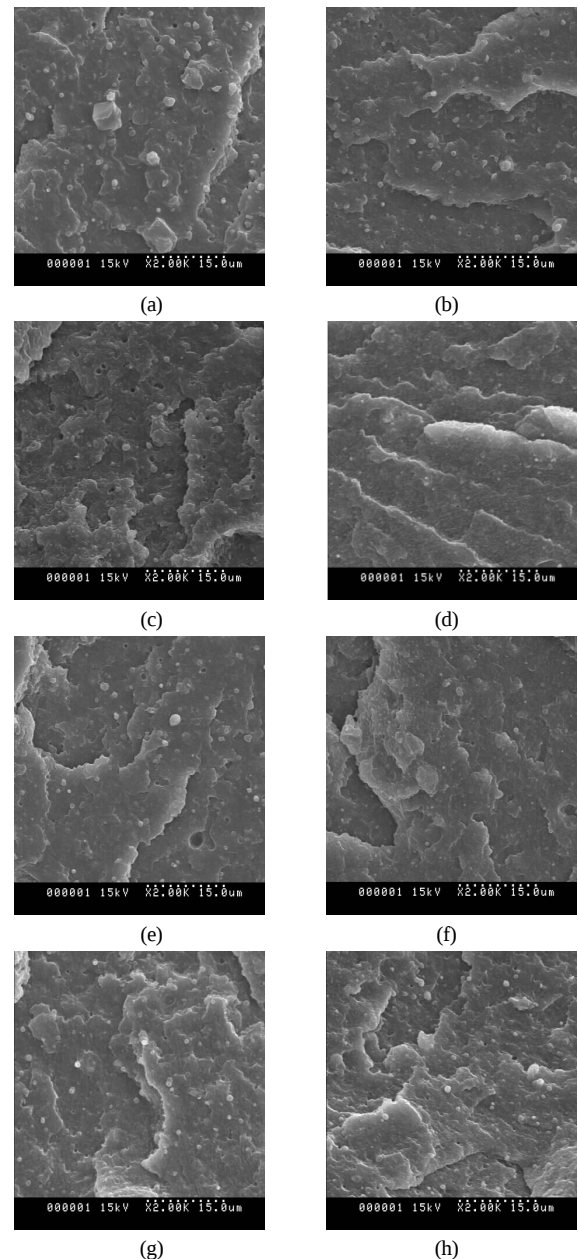


Figure 7. SEM photomicrographs of PP/Nylon(75/25) blends with various compatibilizers(5 phr). (a) None, (b) EVA, (c) SEBS, (d) SEBS-g-MA, (e) PE-g-MA, (f) PP-g-MA, (g) PE-g-AA, and (h) PP-g-AA.

낸 것이다. 반응 상용화제로서 기능성기가 부여된 **SEBS-g-MA**가 함유된 블렌드의 경우 도메인의 평균 크기가 약 $0.5 \mu\text{m}$ 이하로 크게 감소하였고, 다른 상용화제보다 미세하고 균일한 모폴로지를 갖는 것을 확인하였다. 따라서 PP계 및 Nylon계 혼합 페플라스트릭 필름의 재활용 시 반응 상용화제로 사용한 **SEBS-g-MA**의 효과가 매우 큰 것을 알 수 있었다. 한편, **SEBS**나 **EVA**의 경우 단순 용융 블렌드와 비슷한 것을 볼 수 있다. 이것은 상용화제로 작용하기 보다는 단순히 충격 보강제로서 작용하여 상대적으로 상용화 특성이 줄어들었기 때문이다. 또한 **PP-g-MA**의 경우 **PP-g-AA**보다 더 작고 미세하며 균일한 도메인을 가지고 있었다. 전술한 바와 같이 **SEBS-g-MA**를 반응 상용화제로 사용한 경우, 입자의 크기 감소는 무수말레인산과 아미드와의 충분한 화학적 반응이 이루어진 것을 간접적으로 보여 주는 것이기에, 혼합 페플라스트릭의 경우 반응 압출 시 무수말레인산을 첨가시킨 경우 분산상인 Nylon 수지계의 입자 감소 및 계면 접착력 향상 효과가 아크릴 산보다 우수한 것을 알 수 있었다.

반응 압출 시의 가공온도에서 여러 가지 상용화제 종류에 따른 용융점도 변화를 Figure 8에 나타내었다. 상용화제 첨가 시 75/25 PP/Nylon계 혼합물의 점도가 대부분 상승하였다. 특히 **SEBS**의 경우 측정온도에서의 용융점도의 증가가 다른 상용화제를 사용하였을 때보다 훨씬 높게 나타났는데, 이것은 **SEBS**가 열가소성 탄성체로서 고무와 같은 성질을 갖고 일부 physical X-linking(물리적 가교)이 형성되었기 때문이다. 일반적으로 화학적 상호작용이나 화학반응이 일어나면 블렌드의 점도가 높게 나타난다고 알려져 있다.¹⁶ 반응성기를 가지고 있는 **SEBS-g-MA**의 경우 화학적 반응

이 일어남에 따라 계면 결합력의 증가로 인해 **SEBS**보다 더 높은 점도를 가질 것으로 예상하였지만, 기존 블렌드와 **SEBS** 사이의 값을 가지는 것을 알 수 있었다. 전술한 바와 같이 나일론과 상용화제로 사용된 열가소성 탄성체의 경계면에서 반응이 일어나게 됨에 따라 그래프트 반응에 의한 점도 상승보다는 계면 장력의 감소에 의한 도메인들의 크기 감소로 혼합물의 유동성이 크게 증가하였기 때문이다.

이상의 결과로부터 혼합 페플라스트릭의 강인화와 상용화 증진을 위한 상용화제의 특성으로서 충격보강제 역할을 할 수 있는 고무성분과 기저수지와 화학반응을 이룰 수 있는 기능성기를 동시에 보유하고 있을 때 혼련과 동시에 반응을 시키는 *in-situ* 상용화 효과에 의한 최적화된 물성과 가공성을 얻을 수 있었다.

3.3 반응 압출 시 상용화제 함량의 영향

Figure 9는 반응 상용화제의 함량에 따른 충격강도와 인장강도의 거동을 나타낸 것이다. 충격강도의 경우 상용화제의 함량이 증가함에 따라 **SEBS**는 충격 보강제로 작용하여 함량에 따라 물성이 향상되었으나, 화학적 반응 상용화를 시도한 **PE-g-MA**와 **PP-g-MA**의 경우 2 phr 이상의 함량에서는 큰 변화를 확인할 수 없었다. 한편 반응성기로서 무수말레인산기를 가지며 충격 보강제로서 고무상을 가지는 **SEBS-g-MA** 상용화제의 경우 함량에 비례하여 내충격성이 급격히 증가하는 것을 볼 수 있었다. 전단변형을 유도할 수 있는 고무상들이 연속상에 분포되어 반응 상용화제의 함량 증가에 따라 반응의 정도가 증가되면서 시너지 효과로서 혼합 페플라스트릭의 상용성 증진과 강인화를 유도한 것으로 생각되

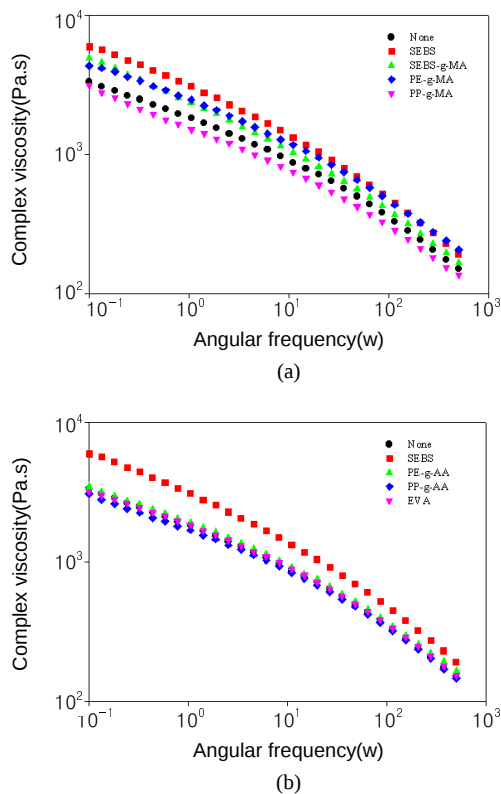


Figure 8. Complex viscosity of PP/Nylon(75/25) blends with various compatibilizers fixed content of compatibilizer 5 phr at 250 °C.

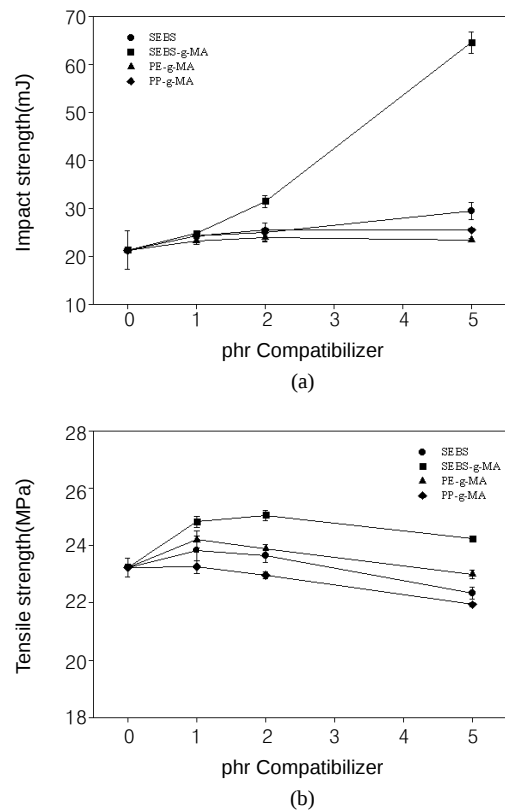


Figure 9. (a) Notched izod impact strength and (b) Tensile strength of PP/Nylon(75/25) blends with various compatibilizers.

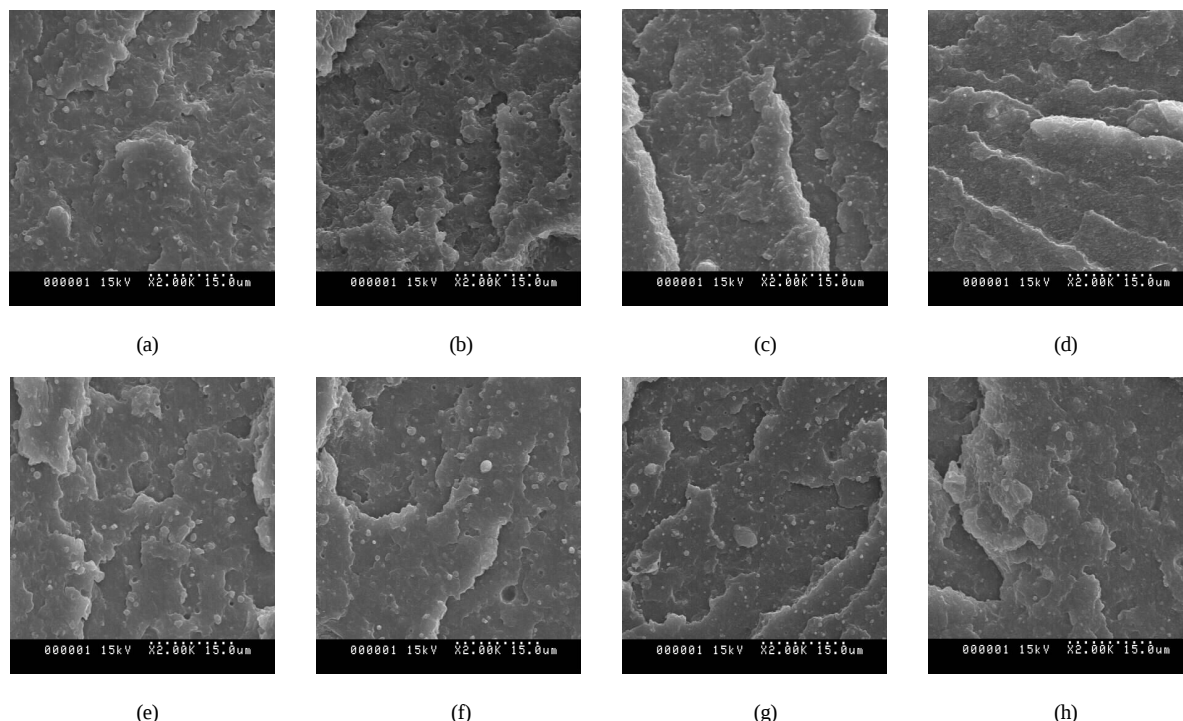


Figure 10. SEM photomicrographs of fractured surfaces of PP/Nylon (75/25) blends with various compatibilizers. (a) SEBS 2 phr, (b) SEBS 5phr, (c) SEBS-g-MA 2 phr, (d) SEBS-g-MA 5phr, (e) PE-g-MA 2 phr, (f) PE-g-MA 5 phr, (g) PP-g-MA 2 phr, and (h) PP-g-MA 5phr.

며, 고무상에 의한 인장강도의 감소현상이 나타나지 않았다. 혼합 페플라스틱의 상용화제 사용에 의한 내충격성 결과와 달리 인장강도 측정 결과 상용화제 1 phr 첨가시 약간의 물성 증가가 이루어 졌다. 특히 SEBS-g-MA의 경우 다른 상용화제와 달리 약 15%의 물성이 증가하였으나 다른 상용화제와 마찬가지로 상용화제 함량이 증가함에 따라서는 오히려 감소하였다. 이것은 과량의 상용화제 사용에 의한 응집현상이 인장강도 증가에는 크게 기여하지 못하였음을 나타내고 있다.

Figure 10은 상용화제의 함량에 따른 분산된 도메인들의 형태 및 변화를 관찰하여 나타낸 것으로, SEBS의 경우 함량의 변화와 상관없이 도메인들이 불규칙적으로 다분산되어 있었지만 반응성기를 가지고 있는 SEBS-g-MA의 경우 함량의 증가에 따른 분산상의 도메인 크기가 약 2 μm 에서 약 0.1~0.3 μm 로 감소한 것을 확인할 수 있었다.

PE-g-MA의 경우 단순 용융 블렌드와 비교하여 분산상의 크기 (0.5~0.8 μm)가 약간 감소하였으나, PP-g-MA의 경우 PE-g-MA보다 훨씬 작은 분산상의 크기(0.3~0.5 μm) 감소를 관측할 수 있었다. 이와 같은 폴리올레핀계 상용화제의 차이는 PP-g-MA의 용융지수 [MI(230 $^{\circ}\text{C}$) : 50]가 PE-g-MA의 용융지수 [MI(190 $^{\circ}\text{C}$) : 1.5]보다 훨씬 큼으로 인한 PP-g-MA의 유동성 증가로 분산상의 크기가 감소하였기 때문이다.

이와 같은 결과로부터 페플라스틱의 반응압출 시 반응 상용화제의 구조와 특성에 따라 혼합물의 물성이 크게 영향받는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 혼합 페플라스틱의 상용성 증진과 강인화에 의한 물성 향상을 위해 반응 상용화제의 반응 메커니즘 외에 연속상의 종류 및 함량 등 혼합 페플라스틱의 조성비에 따른 반응 압출

시의 반응 상용화제와의 상관관계가 반드시 규명되어야 한다.

Figure 11은 반응 압출시의 가공온도인 250 $^{\circ}\text{C}$ 에서의 상용화제의 함량에 따른 점도를 나타낸 것이다. 반응성기를 갖지 않은 SEBS의 경우 Figure 8에서 전술한 바와 같이 열가소성 탄성체인 SEBS가 반응이 이루어지지 않은 채 단순 내충격성 고무 역할을 하고 물리적 가교가 되어있기 때문에 함량 증가에 따라 점도가 증가하였고, 측정 전단 속도 범위에서 비슷한 shear thinning 거동을 보이는 것으로 보아 energy dissipation 메커니즘의 영향을 받지 않음을 알 수 있었다. 상용화제로 반응성기를 갖는 SEBS-g-MA를 사용한 경우 함량 증가에 따라 전반적으로 점도가 증가하였다. SEBS의 경우와 달리 전단 속도가 증가함에 따라 shear thinning의 정도가 훨씬 증가하였음을 알 수 있고, 특히 전단 속도가 클 때 상용화제 첨가에 의한 점도 감소현상이 더 커진 것을 확인할 수 있었다. 이것은 화학적 반응에 의한 입자 크기의 감소와 미세하고 균일한 분포를 얻을 수 있었기 때문이며, 혼합 페플라스틱 반응 압출 가공 시 용융물의 유연성과 흐름성을 향상시킬 수 있었다.

상용화제로 PE-g-MA를 사용한 경우 사용 함량이 증가함에 따라 혼합물의 점도가 약간 증가하였는데 이것은 전술한 바와 같이 상용화제로 사용한 PE-g-MA의 용융지수 [MI(190 $^{\circ}\text{C}$):1.5]가 매우 높기 때문이다. 상용화제로 PP-g-MA를 사용한 경우 소량 첨가 시 약간의 점도 증가 현상이 일어났지만 과량(5 phr) 첨가 시 PP-g-MA의 용융지수 [MI(230 $^{\circ}\text{C}$):50]가 매우 높아 유동성이 증가함으로써 점도가 감소하는 현상을 나타내었다. 따라서 반응 상용화제로 사용한 여러 가지 상용화제 중 SEBS-g-MA의 경우 물성(내충격성, 인장강도) 증가는 물론 균일한 형태학과 전단 속도가 클 때의 가공성 향상 등으로 PP계 및 Nylon계 혼합 페포장재 필름의 재활용 시 가장

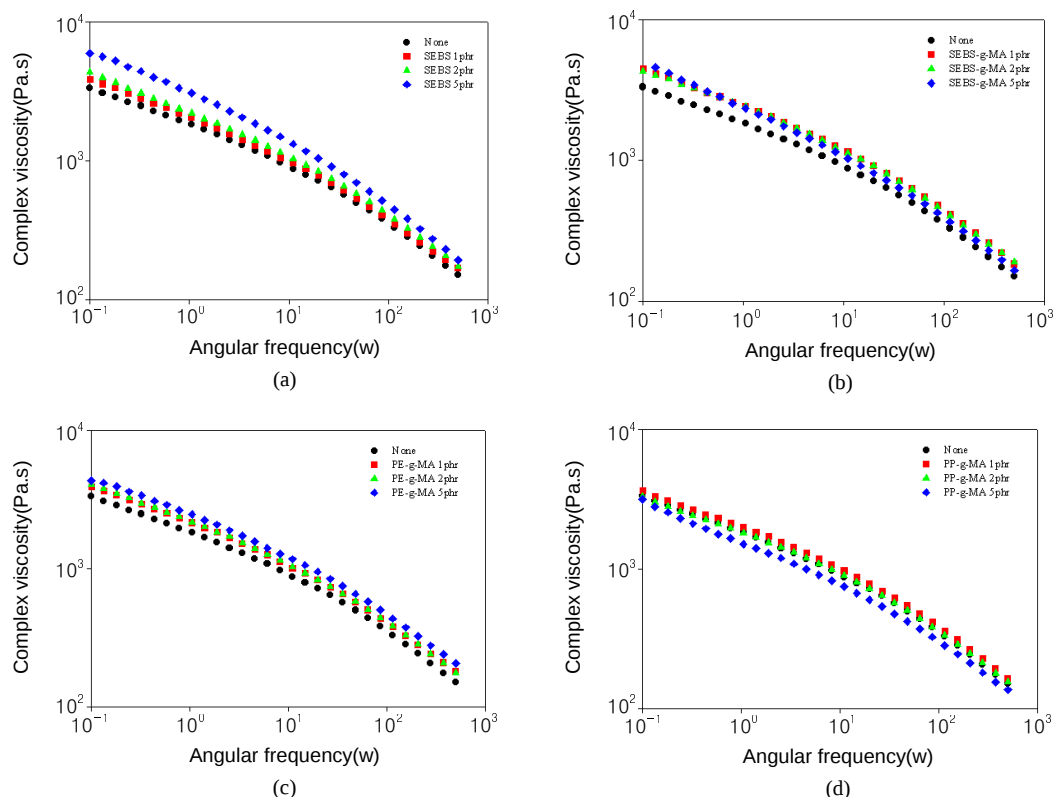


Figure 11. Complex viscosity of PP/Nylon(75/25) blends with various compatibilizers at 250 °C. (a) SEBS, (b) SEBS-g-MA, (c) PE-g-MA, and (d) PP-g-MA.

이상적인 상용화제임을 확인할 수 있었다

4. 결론

본 연구에서는 혼합 폐포장재 필름의 상용성 증진 및 강인화를 위한 반응 압출 공정상에서 반응 상용화제의 종류 및 함량에 따른 기계적 물성 및 용융 점도와 형태학적 변화를 확인하고 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 혼합 폐포장재 필름의 재활용을 위한 반응 상용화제의 기능성기로서 아크릴산을 사용하기 보다는 나일론의 말단기인 아민기와 반응을 위해 무수말레인산을 사용하였을 때 입자감소 및 계면 결합력 향상 효과가 큰 것을 확인할 수 있었으며, 카복실기와 같은 ionic 결합보다 무수말레인산과 같은 공유결합에 의한 상용화 효과가 더 바람직한 것을 알 수 있었다.

2) 혼합 폐포장재 필름의 혼련과 동시에 반응을 시키는 *in-situ* 반응 상용화 방법으로 여러 가지 상용화제 중 충격 보강제 역할을 할 수 있는 고무성분과 기저수지와 화학반응을 이룰 수 있는 기능성기를 동시에 보유하고, 전단속도가 클 경우 가공성이 뛰어난 SEBS-g-MA와 같은 상용화제의 효과가 가장 큰 것을 알 수 있었다.

3) 상용화 과정에서 상용화제로 사용한 SEBS-g-MA의 경우 반응기의 양이 증가할수록 PP/Nylon 혼합 폐포장재 필름의 계면에서의 화학반응이 일어나 상용화제로 작용하는 그래프트 사슬이 더욱 많이 생성되어 보다 균일한 형태학을 갖게 되며 두 상 사이의 계면 접착력의 향상 효과도 더욱 커져 내충격성 및 기계적 물성이 향상되었다.

감사의 글 : 본 연구는 과학기술부와 환경부가 공동 주관하는 21세기 프론티어 연구 개발 사업단 (산업 폐기물 재활용 기술 사업단)이 지원하는 연구비에 의하여 연구되었기에 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. L. A. Utracki, *Polymer Alloys and Blends*, Hanser, New York, 1989.
2. D. R. Paul and C. B. Bucknall, *Polymer Blends*, John Wiley and Sons, New York, 2000.
3. J. K. Kim, *Lucky Polymer Technology*, **27**, 64 (1993).
4. W. J. Choi, *1st Workshop on Cleaner Production Technology and Eco-materials*, **1**, 35 (2001).
5. C. S. Ha, H. D. Park, and W. J. Cho, *J. Appl. Polym. Sci.*, **76**, 1048 (2000).
6. G. Radonjic and N. Gubeljak, *Macromol. Matter. Eng.*, **287**, 122 (2002).
7. A. Pawlak, J. Morawiec, F. Pazzagli, M. Pracella, and A. Galesi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **86**, 1473 (2002).
8. M. Pracella, L. Rolla, D. Chionna, and A. Galesi, *Macromol. Chem. Phys.*, **203**, 1473 (2002).
9. F. P. LA Mantia and C. Mongiovi, *Polym. Degrad. Stab.*, **66**, 337 (1999).
10. F. P. LA Mantia and L. Capizzi, *Polym. Degrad. Stab.*, **71**, 285 (2001).
11. W. Michaeli and A. Grefenstein, *Adv. Polym. Tech.*, **14**, 263 (1995).
12. A. Addeo, C. Morandi, and A. Vezzoli, *Macromol. Symp.*, **78**, 313 (1994).
13. C. Tzoganakis, *Adv. Polym. Tech.*, **9**, 321 (1989).
14. R. A. Pearson and A. F. Yee, *J. Mater. Sci.*, **21**, 2475 (1986).
15. A. F. Yee and R. A. Pearson, *J. Mater. Sci.*, **21**, 2462 (1986).
16. T. O. Ahn, C. K. Kim, B. K. Kim, H. M. Jeong, and J. D. Huh, *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 341 (1990).