

## 고강도 초음파를 이용한 Polyolefin Elastomer/Polystyrene 블렌드의 기계적 강도 향상

박재우 · 이상목\*<sup>†</sup>

롯데케미칼, \*단국대학교 화학공학과

(2023년 7월 20일 접수, 2023년 8월 30일 수정, 2023년 8월 30일 채택)

## Improvement of Mechanical Strength of Polyolefin Elastomer/Polystyrene Blends using High-Intensity Ultrasound

Jae Woo Park and Sangmook Lee\*<sup>†</sup>

PO Application Development Team, Lotte Chemical Corp., 15Fl, Lotte world Tower, 300, Olympic-ro, Songpa-gu, Seoul 05551, Korea

\*Division of Chemical Engineering, Dankook University, 126, Jukjeon-dong, Suji-gu, Gyeonggi-do 448-701, Korea

(Received July 20, 2023; Revised August 30, 2023; Accepted August 30, 2023)

**초록:** 폴리올레핀 엘라스토머(POE)와 폴리스티렌(PS)의 블렌드에 미치는 고강도 초음파의 영향을 조사하였다. 초음파 가진 장치가 부착된 용융 혼련기를 사용하여 POE/PS 블렌드를 준비하였고 레오미터, 만능시험기(UTM), 주사전자현미경(SEM), 적외선분광기(IR)을 이용하여 유변학적 거동, 기계적 물성, 미세구조 및 분광학적 분석을 각각 수행하였다. 블렌드의 물성은 고강도 초음파 가진 시간에 따라 변하였는데 초음파를 10초간 가진하였을 때, 기계적 강도의 뚜렷한 증가를 보였다. 이는 고강도 초음파로 인해 생성된 공중합체가 POE/PS 블렌드 내의 상들 사이의 계면 접착력을 향상시켰기 때문이라 판단되었다. 이를 통해 비혼화성(immiscible)인 POE/PS 블렌드에 고강도 초음파를 단지 짧은 시간 가진하는 것만으로도 기계적 물성을 향상시키는데 많은 도움이 될 것이라 사료된다.

**Abstract:** The effect of high-intensity ultrasound on blends of polyolefin elastomer (POE) and polystyrene (PS) was investigated. The POE/PS blend was prepared using a melt mixer equipped with an ultrasonic irradiation device, and the rheological behavior, mechanical properties, morphology, spectroscopic analysis were evaluated using a rheometer, universal testing machine (UTM), scanning electron microscope (SEM), and infrared spectrometer (IR), respectively. The physical properties of the blend varied according to the sonication time, and when the ultrasound was irradiated for 10 seconds, the mechanical strength showed a marked increase. This was judged to be because the copolymer generated by high-intensity ultrasound improved the interfacial adhesion between the phases in the POE/PS blends. Through this, it is thought that only a short time irradiation of high-intensity ultrasound to the immiscible POE/PS blends will be very helpful in improving the mechanical properties.

**Keywords:** polyolefin elastomer, polystyrene, in-situ compatibilization, ultrasound-assisted, mechanical property.

### 서 론

폴리올레핀 엘라스토머(POE)는 비교적 최근에 등장한 새로운 종류의 고분자로서 에틸렌 비닐 아세테이트, 에틸렌 프로필렌 고무, 폴리염화비닐 및 스티렌 블록 공중합체와 같은 여러 가지 일반적인 고분자를 대체하며 빠르게 성장하고 있다. 또한 다양한 올레핀계 재료와 호환이 되며 뛰어난 충격

개질제로 사용할 수 있어 자동차 외부 및 내부 제품, 신발 및 케이블, 와이어 및 폼(foam) 등에서의 적용을 위한 선도적인 소재로 부상하였다.<sup>1</sup>

그러나 폴리올레핀 엘라스토머는 내충격성은 강하지만 인장강도 등이 약한 단점이 있다. 이는 다른 고분자를 혼합함으로써 극복할 수 있는데 본 연구에서는 범용플라스틱 중 하나인 폴리스티렌(PS)과의 블렌드를 통해 인장강도를 향상시키고자 하였다.<sup>2,3</sup>

고분자 블렌딩은 단일 고분자에 없는 특성을 추가하거나 물성을 개선하는데 매우 유용한 방법이다. 그러나 대개의 경우 고분자 블렌드는 비혼화성(immiscible)으로 혼합과정에서

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
s.mlee@naver.com, ORCID<sup>®</sup>0000-0001-8965-3590  
©2023 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

상(phase) 이 분리되곤 한다.<sup>4,5</sup> 폴리올레핀과 폴리스티렌도 비혼화성이다. 이러한 분산상(domain)의 형성은 유동장(shear field)의 유형, 계면 장력 (surface tension) 및 점도비(viscosity ratio) 등에 의해 영향을 받는다.<sup>6,7</sup> 블렌드의 최종물성은 모폴로지에 의해 결정되므로 이를 형성하고 제어하는 것이 매우 중요하며 이를 위해 상용성(compatibility)을 증가시키는 방법이 오랫동안 연구되어 왔다.<sup>8,9</sup>

일반적으로 비혼화성 블렌드계에 상용화제(compatibilizer)를 첨가하면 분산상의 크기와 분포가 감소하는 경향이 있어 상용성이 개선된다.<sup>10,11</sup> 또한 비혼화성 고분자 블렌드의 특성을 향상 시키는 가장 효과적인 방법 중 하나로 간주되는 인시츄 상용화(in-situ compatibilization) 기술의 핵심 요소는 블렌딩 과정에서 고분자 성분을 화학적 또는 물리적으로 결합하여 코폴리머를 형성하는 것으로서 형성된 공중합체는 상 계면(interface)에서 상용화제 역할을 하며 고분자 상 사이의 계면 장력을 감소시킨다.<sup>12,13</sup>

최근에는 일반적으로 세척, 플라스틱 용접, 기계 가공 등의 영역에서 산업적으로 사용되고 있는 낮은 주파수(20-1000 kHz)의 고강도 초음파(high intensity ultrasound)를 이용하여 용액(solution) 상에서 고분자 분해 및 중합을 촉진시키는 연구가 보고되고 있다.<sup>14-16</sup> 이같은 고강도 초음파의 조사(irradiation)에 의해 고분자의 분자사슬(molecular chain)이 절단(scission) 되는데 이에 대한 설명으로 매질의 공동화(cavitation)에 의한 메커니즘(mechanism)이 널리 받아들여지고 있다.<sup>17</sup> 초음파가 용액에서 전파될 때 마이크로버블(micro bubble)의 성장 및 급속한 붕괴로 인한 공동화가 발생하는데 이 때 ~5000 K의 고온과 ~1000 bar의 고압으로 격렬한 충격파가 일어나 화학 결합(chemical bond)의 절단을 초래하게 되며 여기에서 형성된 거대라디칼(macro radical)은 다른 라디칼과의 반응을 통해 종결된다.<sup>18,19</sup>

폴리올레핀 엘라스토머의 인장강도를 보완하기 위해 경제적인 폴리스티렌과의 블렌드를 시도한 연구는 미미할 뿐 아니라 상용성을 증대시키기 위한 고강도 초음파의 적용사례는 전무한 실정이다. 이에 본 연구에서는 폴리올레핀 엘라스토머와 폴리스티렌을 용융 블렌딩함과 동시에 고강도 초음파를 가진함으로써 마크로 라디칼을 생성하였고 이를 통해 만들어진 인시츄 블록 또는 그래프트 공중합체로 계면접착력을 증가시켜 블렌드의 기계적 강도를 향상시키고자 하였다.

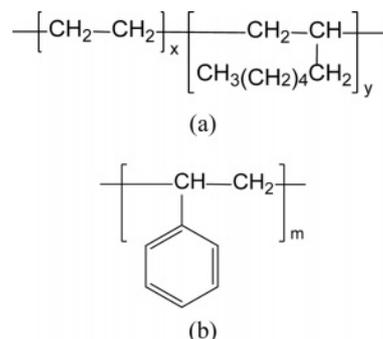
## 실 험

**원료.** 폴리올레핀 엘라스토머는 EXACT 8203(Exxonmobil, 미국)을, 폴리스티렌은 20HRE(LG화학, 대한민국)를 각각 사용하였다. 본 연구에 사용한 고분자들의 물리적 특성과 분자구조는 Table 1과 Figure 1에 각각 나타내었다. 모든 원료는

**Table 1. Physical Properties of PS and POE**

Polymer	Grade	Company	Density (g/mL)	M.I.	$T_g$ or $T_m$ (°C)
PS	GPPS 20HRE	LG Chemical	1.05	6.0 <sup>a</sup>	$T_g$ : 94
POE	EXACT 8203	Exxonmobil Chemical	0.882	3.0 <sup>b</sup>	$T_m$ : 72

<sup>a</sup>Under load 5 kg at 200 °C. <sup>b</sup>Under load 2.16 kg at 190 °C.



**Figure 1.** Chemical structure of the materials used in this study: (a) POE; (b) PS.

추가 정제없이 사용하였다.

**초음파를 가진 고분자 블렌드의 준비.** 폴리올레핀과 폴리스티렌 펠렛은 사용하기 전에 50 °C 진공건조기에서 최소 12시간 건조하였다. 용융 혼련기(Haake Reocord 9000, 독일)를 이용하여 폴리올레핀 엘라스토머/폴리스티렌(POE/PS) 조성비를 100/0, 90/10, 80/20, 60/40으로 하여 온도 200 °C, 로터 스피드(rotor speed) 79 rpm에서 20 분간 혼련 하였다. 초음파 가진의 효과를 조사하기 위해 용융 혼련기에 초음파 가진 장치(1500 W, Sonics, 대한민국)를 장착하고 혼련 시작 후 12분 경과하였을 때 초음파를 가진하였다. 초음파의 주파수는 20 kHz, 펄스 on/off 비는 7:3으로 하였고 초음파 가진 시간은 0, 10, 30, 60, 120, 180초로 변화시키며 혼련하였다. 본 연구에서 사용한 용융 혼련기의 개략도를 Figure 2에 도시하였다. 초음파를 가진한 블렌드는 다음 실험을 위하여 다시 50 °C에서 최소 12시간 이상 진공으로 건조하였다.

**유변학적 거동.** 블렌드의 가공조건과 초음파를 가진한 블렌드의 점도 변화를 조사하기 위해서 지름 25 mm 평행 디스크(parallel plates)가 장착된 진동 레오미터(ARES, TA Instrument, 미국)를 사용하였다. 각주파수(angular frequency) 범위는 0.1-500 rad/s, strain은 10%, 디스크간 거리는 1.2 mm 였다.

**기계적 특성.** 블렌드의 인장 시험편은 가열 압축성형기(Carver Laboratory press, 미국)를 사용하였고 블렌드 수지 펠렛을 200 °C에서 3분간 유지하여 완전히 용융시킨 후 8.6 ton의 힘으로 압축 제조 하였다. 블렌드의 인장 특성은 만능시험기

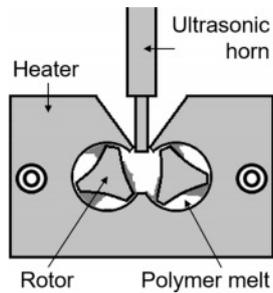


Figure 2. Melt mixer equipped with ultrasonic device.

(universal testing machine, UTM) LR5K plus(Lloyd Instruments, 영국)를 이용하여 측정하였다. 게이지 길이(gauge length)는 25.4 mm였고 크로스헤드 속도(crosshead speed)는 50 mm/min였다.

**미세구조.** 초음파 가진시간에 따른 블렌드의 미세구조를 관찰하고자 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM) S-2200C (Hittach, 일본)을 사용하였다. 시험편은 인장 시험편을 액체질소를 이용하여 파단 한 후 그 단면을 관찰하였는데 미세 구조를 보다 명확하게 관찰하기 위해서 파단면의 폴리스티렌 상을 부탄논(butanone)을 사용하여 에칭시켰고 모든 시험편은 파단면을 gold coating한 후 측정하였다. 도메인 크기분포는 eyeview analyzer를 사용하여 얻었다.

**분광학적 특성.** 감쇠전반사(attenuated total reflection, ATR) 스펙트럼은 FTIR 분광계(Shimadzu 8501 IR spectrometer, 일본)를 이용하여 평균 32 scan, 해상도 4 cm<sup>-1</sup>의 조건에서 블렌드의 구조변화를 관찰하였다.

## 결과 및 토론

**가공조건의 선정.** 진동레오미터를 이용하여 여러 온도에서 각주파수에 따른 POE와 PS의 복소점도를 Figure 3에 도시하였다. POE는 낮은 각주파수에서 거의 뉴토니안(Newtonian) 거동을 보이다가 완만하게 점도가 감소하는 것을 볼 수 있었으며 온도의 영향은 크지 않은 것으로 나타났다. 반면에 PS는 뚜렷한 전단 박하(shear thinning) 거동을 보였으며 온도가 증가함에 따라 낮은 각주파수에서의 점도의 차이가 컸다. 이 두 가지 고분자의 점도는 약 100 rad/s의 각주파수 부근에서 같아지는 것을 볼 수 있었다.

POE와 PS의 점도비(viscosity ratio)를 여러 각주파수에서 온도에 따라 Figure 4에 도시하였다. 모든 각주파수에서 점도비는 온도가 증가함에 따라 감소하였다. 비혼화성을 보이는 블렌드계에서 두 고분자의 점도가 비슷할 수록 즉, 점도비가 1에 가까울수록 블렌드의 분산상크기가 작아지는 효과가 있어 혼련 효율이 좋아지게 된다고 보고되고 있다.<sup>20,21</sup> 50 rad/s와 500 rad/s 사이에서 점도비가 1을 보였는데 Figure 3에서 100 rad/s 부근부터 POE와 PS의 점도가 전체적으로 비슷해지는

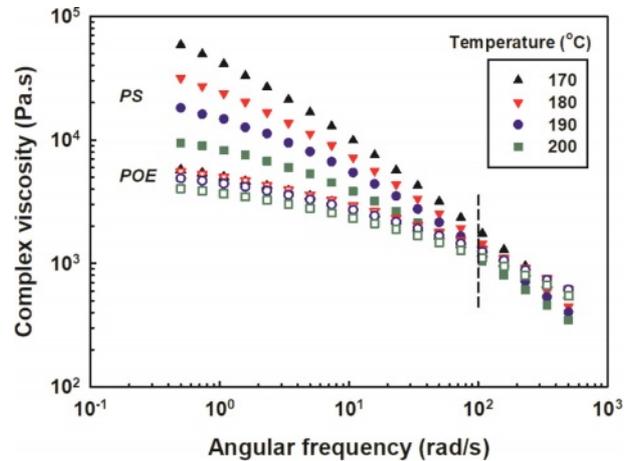


Figure 3. Complex viscosity vs. angular frequency of PS (solid symbols) and POE (open symbols) at different temperatures.

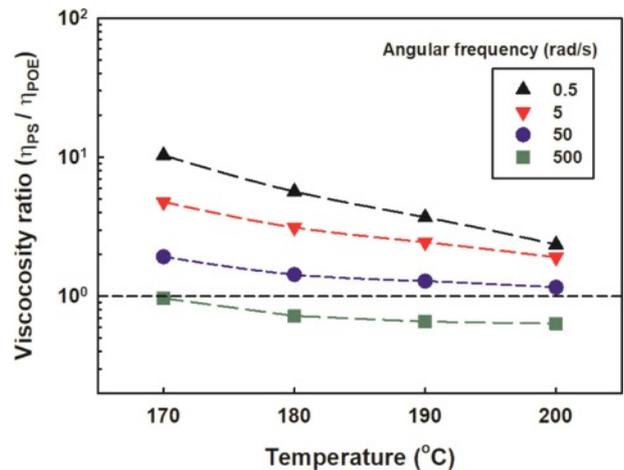


Figure 4. Viscosity ratio vs. temperature at different angular frequencies.

바 100 rad/s가 적당한 것으로 판단되었으며 혼련할 때의 전단속도(shear rate)로 선정하였다.

로터를 사용하는 용융 혼련기의 경우, 로터 형상이 복잡하여 점도비에서 구한 각주파수 조건에 해당하는 로터 스피드를 설정하기가 어렵다. 따라서 Cox-Merz rule에<sup>22</sup> 의해 각주파수와 전단속도가 같다고 하면 다음의 관계식을 사용하여 대략적인 운전조건을 계산할 수 있다.

$$\omega = \dot{\gamma} = \frac{\Omega}{\delta} = \frac{\pi DN}{\delta}$$

여기서,  $\omega$ 는 각주파수,  $g$ 는 전단속도,  $W$ 는 로터 팁(rotor tip)의 속도,  $d$ 는 혼합챔버(mixing chamber)와 로터 팁 사이 간격,  $D$ 는 로터 지름,  $N$ 은 로터 스피드이다. 이 식을 이용하면 각주파수 100 rad/s에 해당하는  $N$ 값은 79 rpm 정도였다. 가공 온도는 Figure 4에서 각주파수에 따른 점도비 편차가 비교적

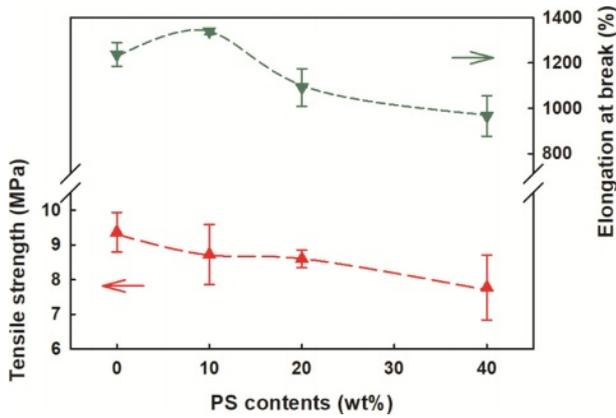


Figure 5. Tensile strength and elongation at break vs. PS content of the POE/PS blends.

적은 200 °C를 선정하였다.

**단순 이원블렌드(Binary Blend)의 기계적 특성.** POE/PS 단순 이원블렌드의 기본적인 기계적 물성을 조사하고자 Figure 5에 인장강도와 파단신율을 도시하였다. PS 함량이 증가함에 따라 인장강도는 서서히 감소한 반면에 파단신율은 PS 함량이 10 wt%가 될 때까지는 약간 증가하다가 이 이후에는 다시 감소하였다. 이러한 물성의 감소는 비혼화성 블렌드의 전형적인 현상이다. PS가 첨가될수록 기계적 물성이 떨어지는 바 이에 본 연구에서는 POE/PS 블렌드 중 파단신율이 비교적 양호한 PS 함량이 10 wt%인 블렌드를 선정하여 이를 중심으로 초음파 가진 시간에 대한 효과를 연구하였다.

**유변학적 거동.** Figure 6에 각주파수에 따른 POE/PS(90/10) 블렌드의 점도를 여러 초음파 가진시간에서 도시하였다. 1 rad/s 이하의 낮은 각주파수 범위 내에서는 Newtonian 거동을 보이다가 각주파수가 증가함에 따라 점도가 감소하는 전단박화 현상을 보였다. 초음파를 가진함에 따라 전체적으로 점도는 증가하였으며 낮은 각주파수에서도 약간의 non-

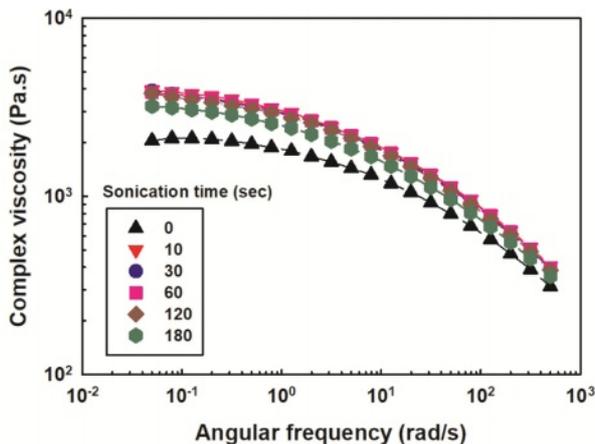


Figure 6. Complex viscosity vs. angular frequency of the POE/PS (90/10) blends at different sonication times.

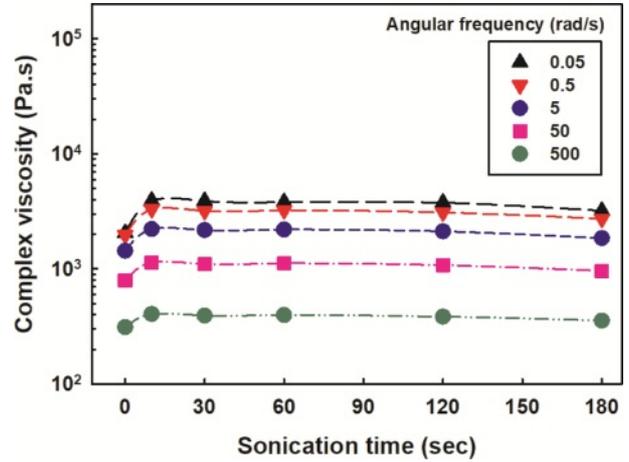


Figure 7. Complex viscosity vs. sonication time of the POE/PS (90/10) blends at different angular frequencies.

Newtonian 거동을 보였다.

Figure 7은 점도에 미치는 초음파의 영향을 보다 자세히 관찰하기 위해 초음파 가진시간에 따른 점도를 몇 가지 각주파수에서 도시하였다. 초음파 가진시간이 증가함에 따라 점도는 증가하다가 10초 보다 길게 초음파를 가진 했을 때는 점도가 일정 하거나 약간 감소하는 추세를 보였다. 블렌드의 점도는 분자량 분포(molecular weight distribution)와 도메인(domain)의 분산(dispersion) 및 분포(distribution)와 밀접한 관련이 있다. 상대적으로 저분자량의 고분자를 비혼화성 고분자 블렌드에 첨가하면 첨가된 성분에 의한 가소화(plasticization)작용으로 인해 블렌드의 점도가 낮아지게 되는 반면에 첨가한 고분자의 분자량이 높은 경우에는 점도가 높아진다.<sup>23</sup> 따라서 초음파 가진에 따른 점도의 증가는 두 가지로 설명할 수 있는데 첫 번째, 초음파 가진에 따라 분자쇄 절단으로 생성된 거대라디칼이 재결합하여 고분자량의 꼬리(tail)가 만들어져서 점도가 증가하였다고 생각할 수 있다.<sup>14,24</sup> 두 번째는 상계면(interface)에서 증가한 상호작용(interaction)으로 인해 분자들의 자유부피(free volume) 감소와 분자쇄(molecular chain)의 운동성 감소 때문에 점도가 증가하였다고 생각된다. 즉, 기지재(matrix)와 도메인 간의 계면 접촉력(interfacial adhesion)이 증가하여 점도가 증가한다고 판단된다.<sup>25,26</sup>

**기계적 물성.** Figure 8과 Figure 9에 초음파 가진 시간에 따른 블렌드의 인장강도와 파단신율을 각각 도시하였다. 초음파 가진 시간이 증가함에 따라 인장강도가 증가하다가 10 초를 지나서는 다시 감소하는 경향을 보였다. 이 중 PS 10 wt%인 블렌드의 경향이 두드러졌는데 가진시간 10초일 때가 초음파를 가진하지 않았을 때 보다 약 25% 정도의 인장강도 증가를 나타내었다. 파단신율 또한 인장강도와 유사한 거동을 보였는데 여기서는 PS 20 wt%가 가장 뚜렷한 경향을 나타내었다. 이러한 초음파 가진 시간에 따른 초기 인장강도 향상은 두 고분자의 상용성의 증가에 기인한 것이라 사료된다.

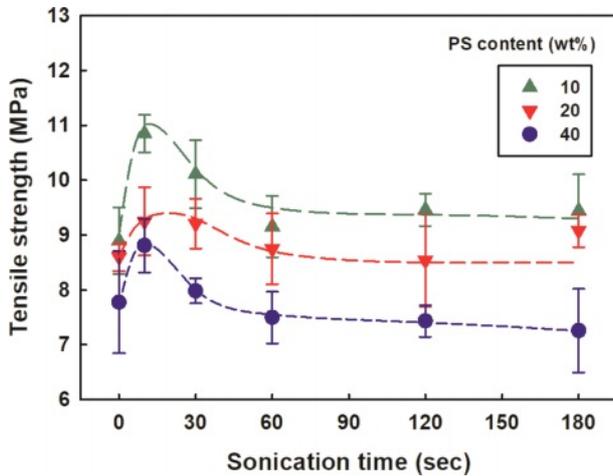


Figure 8. Tensile strength vs. sonication time of the POE/PS blends at different PS contents.

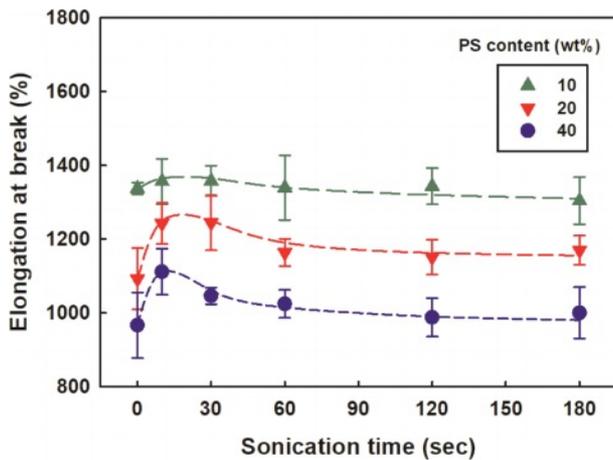


Figure 9. Elongation at break vs. sonication time of the POE/PS blends at different PS contents.

**미세구조.** Figure 10에 초음파 가진 시간에 따른 POE/PS(90/10) 블렌드의 모폴로지를 나타내었다. 초음파 가짐을 안한 블렌드의 경우 전형적인 비혼화성 블렌드의 특징인 sea and island 모폴로지를 보여주고 있으며 분산상의 크기는 평균적으로 약 2  $\mu\text{m}$  부근이었다. 그러나 초음파 가진 시간이 증가함에 따라 분산상의 크기는 줄어들어 단지 10초 가진한 샘플의 경우에도 분산상의 크기가 전체적으로 약 1  $\mu\text{m}$  이하 정도로 줄어들었다. 이는 초음파가 POE와 PS 간에 일부 반응을 일으켜서 소량의 공중합체를 형성하였고 이것이 상용화제 역할을 하여 두 상간의 계면장력을 낮추는 효과를 가져왔기 때문이라 사료된다. 그러나 가진시간이 더 경과 하였을 때는 더 이상 분산상의 크기감소는 관찰되지 않았고 오히려 분산상이 커지는 것을 볼 수 있었는데 이러한 경향은 에멀전계에서의 계면 활성제의 거동과 유사하였다.<sup>27</sup> Plochocki 등은 저 밀도 폴리에틸렌/폴리스티렌 블렌드계에 대해 상용화제의 양에

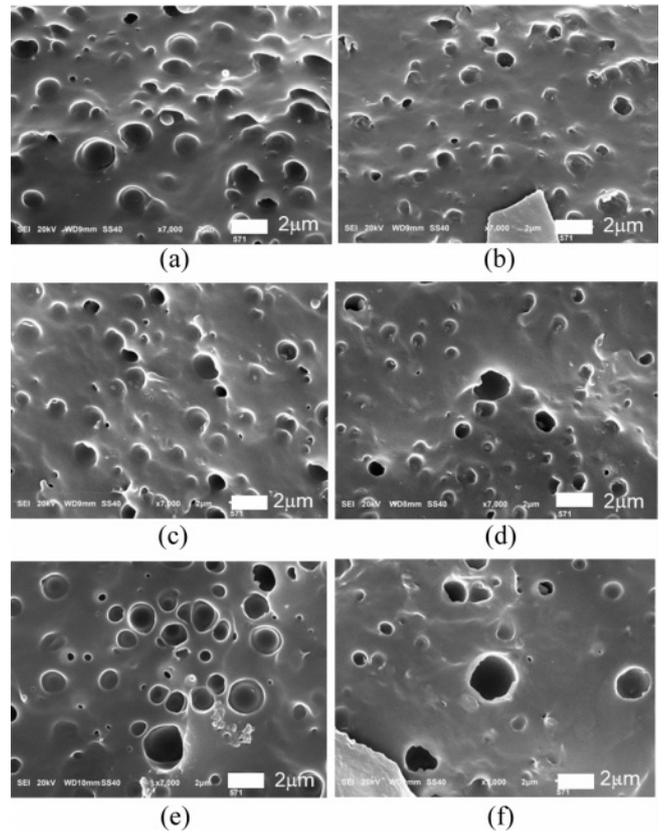
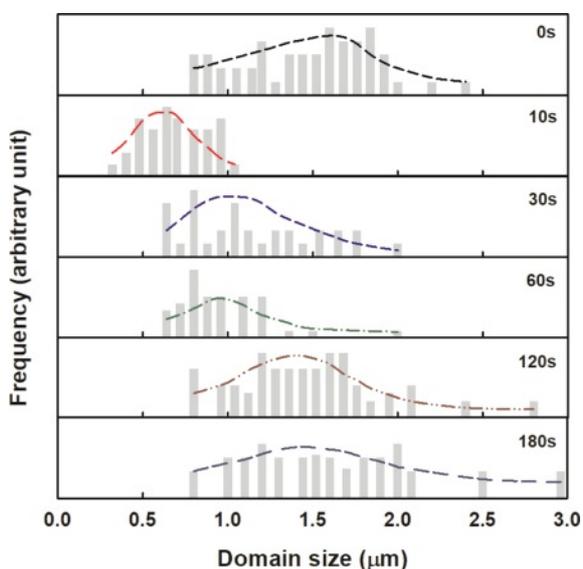


Figure 10. SEM photographs of fractured surface of the POE/PS (90/10) blends ( $\times 7000$ ). The sonication times are (a) 0 s; (b) 10 s; (c) 30 s; (d) 60 s; (e) 120 s; (f) 180 s.

따라 분산상의 최소 크기가 존재함을 관찰하였다.<sup>28</sup> 또 다른 설명으로는 초음파 가진으로 인해 생성되는 공중합체가 계속 되어 주입되는 에너지로 인해 공중합체의 길이가 짧아지거나 랜덤화될 가능성도 있다고 사료되었다.<sup>29</sup> 본 연구에서는 분산상의 크기 감소로 볼 때 최적 초음파 가진 시간은 10초~30초 사이로 판단된다. 이 시간보다 더 긴 초음파 가진 시간에서는 투여된 과잉의 에너지가 분산된 PS 상의 크기를 감소시키는 대신에 분산상들의 중첩을 유도하는 경향이 있어서 불량한 도메인 분산과 분포, 계면 면적의 감소 등 부정적인 효과를 초래하였고 이로 인해 인장강도와 파단신율에서 최적값을 보이는 것으로 생각된다.

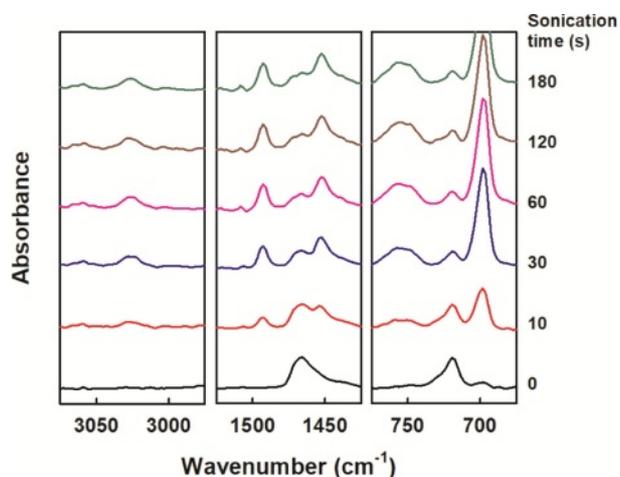
이러한 SEM 결과에서의 도메인 크기 분포를 Figure 11에 도시하였다. 초음파를 10초 가진한 경우 초음파를 가진하지 않은 경우 보다 도메인 크기 분포가 전체적으로 좁아졌고 도메인 크기가 작은쪽으로 이동한 반면에 초음파 가진시간이 10초 이상으로 더 길어지면 도메인 크기가 더 커지는 것을 볼 수 있다. 이는 앞에서 설명한 바와 같이 에멀전에서의 계면활성제 효과와 유사한 바 고강도 초음파 가진시 형성된 소량의 블록 또는 그래프트 공중합체의 랜덤화에 의한 상용화



**Figure 11.** Domain size distribution of the POE/PS (90/10) blends at different sonication times.

제의 효과 감소 또는 계면활성제의 과다 첨가 효과와 같은 영향으로 도메인들이 다시 응집(aggregation)되었기 때문이라 사료된다.

**분광학적 분석.** 분자차원에서 보면 POE와 PS는 연속적인 초음파로 인해 이완할 수 없는 상태에서 지속적인 충격을 받게 되어 결국 결합이 파괴되어 거대분자 라디칼을 생성하며 이로 인해 POE/PS 코폴리머가 만들어지게 된다. 이러한 POE/PS 코폴리머는 아주 작은 양이 형성되기 때문에 이를 확인하기 위해서 앞의 실험에서 주로 사용한 POE/PS(90/10) 블렌드 대신에 PS 함량이 높은 POE/PS(60/40) 블렌드를 대상으로 하였다. 인장강도 시편을 제작한 후 액체질소를 이용하여 파단한 단면 표면에 대해 ATR 측정을 하였고 그 결과 스펙트럼을 Figure 12에 도시하였다. 파수(wavenumber)  $650\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$  범위 내에서 전형적인 PS의 뚜렷한 흡수 특징은  $3025\text{--}3081\text{ cm}^{-1}$ 에서 aromatic C-H stretching,  $1492\text{ cm}^{-1}$ 에서 aromatic ring mode,  $756\text{ cm}^{-1}$ 에서 aromatic out-of-plane C-H bending,  $698\text{ cm}^{-1}$ 에서 aromatic ring bending 진동이다.<sup>30</sup> 반면에 POE는 polyethylene의 흡수 특징과 거의 유사한 바  $2850\text{--}2919\text{ cm}^{-1}$ 에서 C-H stretching,  $720\text{--}730\text{ cm}^{-1}$ 에서 split  $\text{CH}_2$  rocking 진동을 보일 뿐이다.<sup>31</sup> Figure 12을 보면 초음파 가진을 하지 않은 POE/PS(60/40) 단순 이원블렌드의 경우 PS의 특징피크를 볼 수 없었다. 이는 분산상인 PS가 butanone에 의해 거의 다 제거되었다는 것을 뜻한다. 반면에 초음파를 가진하고 PS를 에칭한 POE/PS(60/40) 블렌드의 결과를 보면 초음파 가진 시간이 증가함에 따라  $3030, 1492, 756, 698\text{ cm}^{-1}$  부근에서 뚜렷한 PS 특징피크가 나타났고 피크들이 초음파 가진 시간 30초까지 커지다가 그 이후로는 더 이상의 뚜렷한 피크 높이의 증가가 없었다. 이는 초음파 처리한 POE/PS(60/40) 블렌드를



**Figure 12.** ATR spectra of the POE/PS (60/40) blends at different sonication times.

에칭한 경우는 POE와 PS사이에서 일부 반응에 의해 공중합체가 형성되어 초음파 가진을 하지 않은 블렌드에 비해 결합하지 않은 PS가 훨씬 덜 녹아 나왔기 때문이라고 사료 된다.

## 결론

초음파 가진장치가 장착된 용융혼련기를 이용하여 POE/PS 블렌드를 제조하였다. 비혼화성인 POE/PS 블렌드 중 신율이 비교적 좋은 POE/PS(90/10)을 초음파 효과의 연구를 위한 조성으로 선정하였다. 로터 스피드 및 가공 온도는 POE와 PS의 점도비를 참고하여 선정하였다. 초음파를 가진한 POE/PS 블렌드는 10초라는 짧은 가진 시간에도 불구하고 인장강도와 파단신율이 향상되었다. 특히 POE/PS(90/10) 블렌드의 경우에는 인장강도가 25% 정도 증가하였다. SEM을 이용하여 분산상의 크기와 분포를 비교한 결과 가진시간 10초에서 분산상 크기가 가장 작았으며 양호한 분산상 분포를 보였는데 이는 지지재와 분산상사이의 계면에서 접합력이 증가되었기 때문이라 사료되었다. ATR 측정결과 초음파 가진으로 인해 POE와 PS 사이에서 일부 화학반응이 일어나 블록 또는 그래프트 공중합체가 형성된 것으로 보이는 바 이것이 상용화제 역할을 하여 지지재와 분산상 사이의 계면접착력을 향상시켰기 때문이라 판단되었다. 이상의 일련의 연구를 통하여 POE와 PS를 혼합할 때 고강도 초음파를 10초라는 짧은 시간 가진하는 것만으로도 기계적 물성을 향상시키는데 많은 도움이 될 것이라고 사료된다.

**감사의 글:** 본 연구는 2022년도 단국대학교 대학연구비 지원으로 연구되었음(과제번호 R202200617).

**이해상충:** 저자들은 이해상충이 없음을 선언합니다.

## 참고 문헌

- Mohite, A. S.; Rajpurkar, Y. D.; More, A. P. Bridging the Gap Between Rubbers and Plastics: a Review on Thermoplastic Polyolefin Elastomers. *Polym. Bull.* **2022**, 79, 1309-1343.
- Tayouri, M. I.; Mousavi, S. R.; Estaji, S.; Mahand, S. N.; Jahanmardi, R.; Arjmand, M.; Arnhold, K.; Khonakdar, H. A. Polystyrene/Polyolefin Elastomer/Halloysite Nanotubes Blends Nanocomposites: Morphology-Thermal Degradation Kinetics Relationship. *Polym. Adv. Technol.* **2022**, 33, 2149-2165.
- Guo, Z.; Tong, L.; Xu, Z.; Fang, Z. Structure and Properties of In-Situ compatibilized Polystyrene/ Polyolefin Elastomer Blends. *Polym. Eng. Sci.* **2007**, 47, 951-959.
- Cardinaels, R.; Moldenaers, P. Morphology Development in Immiscible Polymer Blends. Ultrasound in Polymer Blends. In *Polymer Morphology: Principles, Characterization and Processing*; Guo, Q., Eds.; Wiley: Hoboken, New Jersey, 2016; pp 269-298.
- Fortelny, I.; Juza, J. Description of the Droplet Size Evolution in Flowing Immiscible Polymer Blends. *Polymers* **2019**, 11, 761.
- Kashfipour, M. A.; Guo, M.; Mu, L.; Mehra, N.; Cheng, Z.; Olivio, J.; Zhu, S.; Maia, J. M.; Zhu, J. Carbon Nanofiber Reinforced Co-Continuous HDPE/PMMA Composites: Exploring the Role of Electrical/Thermal Properties. *Compos. Sci. Technol.* **2019**, 184, 107859.
- Lu, M.; Xiang, S.; Huang, Y.; Li, G. Morphological Stabilization Efficiencies of Nanoparticles toward flowing Polymer Blends: Role of Roughness and Viscosity Ratio. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, **2022**, 647, 129094.
- Zhang, H.; Yuan, W.-Q.; Weng, Y.; Zeng, J.-B.; Li, Y.-D. Morphological Control and Interfacial Compatibilization of Fully Biobased PLA/ENR Blends via Partial Crosslinking ENR with Sebacic Acid. *Ind. Crops. Prod.* **2022**, 180, 114707.
- Raji, M.; Essabir, H.; ElAchaby, M.; bouhfid, R.; Qaiss, A. E. K. Morphology Control of Poly(Lactic) Acid/ Polypropylene Blend Composite by using Silanized Cellulose Fibers extracted from Coir Fibers. *Cellulose* **2022**, 29, 6759-682.
- Yang, X.; Wei, F.; Wang, Z.; Li, G.; Yang, S.; Feng, J. High-Reactive Silica Nanosheets as Compatibilizers for Immiscible PLLA/PBAT Polymer Blends. *Compos. Sci. Technol.* **2023**, 236, 109979.
- Khederlou, K.; Eslamian, M.; Shojaei, A.; Bagheri, R.; Tamsilian, Y. Crystal and Morphology Development in Immiscible Nonpolar Polymer Blend Nanocomposite based on Low-Density Polyethylene and Linear Low-Density Polyethylene in presence of Clay and Compatibilizer. *J. Vinyl Addit. Technol.* **2023**, 29, 493-507.
- Sharma, S.; Basu, B. Insights into In-Situ Compatibilization of Polydimethylsiloxane-Modified Thermoplastic Polyurethanes by Dynamic Crosslinking: Relating Experiments to Predictive Models. *ACS Appl. Polym. Mater.* **2022**, 4, 3752-3769.
- Murillo, E. A. In Situ Compatibilization of Thermoplastic Starch/ Polylactic Acid Blends using Citric Acid. *Macromol. Res.* **2023**, 31, 157-169.
- Lee, S.; Lee, J. W. Ultrasound in Polymer Blends. In *Characterization of Polymer Blends*; Thomas, S., Grohens, Y., Jyotishkumar, P., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, 2015; pp 269-298.
- Cai, B.; Mazahreh, J.; Ma, Q.; Wang, F.; Hu, Xiao. Ultrasound-Assisted Fabrication of Biopolymer Materials: A Review. *Int. J. Biol. Macromol.* **2022**, 209, 1613-1628
- Overholts, A. C.; Robb, M. J. Examining the Impact of Relative Mechano-phore Activity on the Selectivity of Ultrasound-Induced Mechanochemical Chain Scission. *ACS Macro Lett.* **2022**, 11, 733-738.
- Kawadkar, A. S.; Gogate, P. R. Intensified Depolymerization using Ultrasound - A Review of Mechanisms, Reactors, Operating Conditions and Applications. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* **2023**, 191, 109446.
- Kumar, A. R. S. S.; Padmakumar, A.; Kalita, U.; Samanta, S.; Baral, A.; Singha, N. K.; Ashokkumar, M.; Qiao, G. G. Ultrasonics in Polymer Science: Applications and Challenges. *Prog. Mater. Sci.* **2023**, 136, 101113.
- Ishak, K. A.; Safian, N. A. M.; Kamal, S. A. A.; Velayutham, T. S.; Annuar, M. S. M. Free-Radical Copolymerization of Biological Medium-Chain-Length Poly-3-Hydroxyalkanoate with Poly-Methyl Acrylate under Ultrasonication. *J. Polym. Res.* **2022**, 29, 405.
- Burch, H. E.; Scott, C. E. Effect of Viscosity Ratio on Structure Evolution in Miscible Polymer Blends. *Polymer* **2001**, 42, 7313-7325.
- Hammani, S.; Moulai-Mostefa, N.; Samyn, P.; Bechelany, M.; Dufresne, A.; Barhoum, A. Morphology, Rheology and Crystallization in Relation to the Viscosity Ratio of Polystyrene/Polypropylene Polymer Blends. *Materials* **2020**, 13, 926.
- Cox, W. P.; Merz, E. H. Correlation of Dynamic and Steady Flow Viscosities. *J. Polym. Sci.* **1958**, 28, 619-622.
- Utracki, L. A. Polymer Blends and Alloys; Hanser Pub Inc, 1990.
- Li, J.; Guo, S.; Slezak, R.; Hausnerova, B. In Situ Compatibilization of PS/EPDM Blends during Ultrasonic Extrusion. *Macromol. Chem. Phys.* **2005**, 206, 2429-2439.
- Kim, H.; Lee, H.; Lee, J. W. Rheological Properties of Branched Polycarbonate Prepared by an Ultrasound-Assisted Intensive Mixer. *Korea-Aust. Rheol. J.* **2007**, 19, 1-5.
- Lee, Y. Enhancement of Interfacial Adhesion between Amorphous Polyamide and Polystyrene by In-Situ Copolymer Formation at the Interface. *Macromolecules* **1994**, 27, 2603-2606.
- Piirma, I. Polymeric Surfactants; Marcel Dekker: New York, 1992.
- Plochocki, A. P.; Dagli, S. S.; Andrews, R. D. Interface in Binary Mixtures of Polymers Containing a Corresponding Block Copolymer. Effects of Industrial Mixing Processes and of Coalescence. *Polym. Eng. Sci.* **1990**, 30, 741-752.
- Gunes, K.; Isayev, A. I.; Li, X.; Wesdemiotis, C. Fast In Situ Copolymerization of PET/PEN Blends by Ultrasonically-Aided Extrusion. *Polymer* **2010**, 51, 1071-1081.
- Smith, B.C. The Infrared Spectra of Polymers III: Hydrocarbon Polymers. *Spectrosc.* **2021**, 36, 22-25.
- Smith, B.C. The Infrared Spectra of Polymers II: Polyethylene. *Spectrosc.* **2021**, 36, 24-29.

출판자 공지사항: 한국고분자학회는 게재된 논문 및 기관 소속의  
 관할권 주장과 관련하여 중립을 유지합니다.