

Nylon6/PVDF블렌드의 열전이 및 동적열역학적 거동에 미치는 P(MMA-co-MAA)의 영향

김갑진, 조항원, 윤기종*

경희대학교 환경응용화학부 고분자 및 섬유재료공학전공

Effects of P(MMA-co-MAA) on the Thermal Transitions and Thermo-Dynamic Mechanical Properties of Nylon 6/PVDF Blend

Kap Jin Kim, Hang Won Cho, Kee Jong Yoon*

Dept. of Polymer & Fiber Materials Engineering, College of Environment and Applied Chemistry, Kyung Hee University, Kyonggi-do, Korea

*School of Textile and Polymer Engineering, Dankook University, Seoul, Korea

1. 서론

nylon 6의 단점인 저온에서의 연성 및 내충격성 저하를 개선하는 동시에 nylon 6의 내후성도 개선시키는 방법의 하나로 유리전이온도가 매우 낮고, 내가수분해성, 내후성 및 연성(ductile property)이 뛰어난 불소함유 고분자계의 한 종류인 PVDF(polyvinylidene fluoride)를 nylon 6에 용융블렌드 하는 방법이 제안되었다.[1-5] 그런데 용융상태에서 두 고분자는 부분 혼화성만을 보이고, nylon 6과 PVDF는 모두 결정성 고분자이기 때문에 성형 후 냉각하는 동안 두 고분자의 결정화에 기인한 결정화유도 상분리가 일어나게 된다. 따라서 nylon 6과 PVDF간의 용융블렌드의 성형물에서의 상분리 정도를 최소화하고, nylon 6과 PVDF의 결정화를 지연하여 성형중에서의 결정화유도 상분리를 최소화하기 위하여 nylon 6과 PVDF가 비결정상에서 분자수준 정도로 혼화성을 얻도록 하는 것이 매우 중요하다.

따라서 본 연구에서는 nylon 6과 PVDF간의 혼화성을 개선하기 위하여 PVDF와 전 조성 영역에서 상용성이 있는 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA)를 주성분으로 하고 nylon 6의 말단 아민기와 반응 가능한 카르복시산기를 갖는 메타크릴산(MAA)이 소량 공중합되어 있는 P(MMA-co-MAA)를 상용화제로 사용하였다. 상용화제의 첨가에 따른 nylon 6과 PVDF의 블렌드의 혼화성의 변화에 미치는 영향을 조사하기 위하여 블렌드물의 열전이 거동을 DSC로 측정, 분석하고 동적열역학적 거동은 DMTA(dynamic mechanical thermal analyzer)를 사용하여 측정, 해석하였다.

2. 실험

2.1 시약

PVDF는 분말상으로 되어있는 Atochem사의 Kynar 761을, nylon 6은 (주)코오롱이

생산하는 tire cord용 bright chip을, MMA와 MAA가 90/10의 비율로 공중합되어 있는 P(MMA-co-MAA)는 Polysciences사 제품을 사용하였다. 모든 재료는 용융 블렌드하기 전에 120℃에서 24 시간 동안 진공 건조하였다.

2.2 블렌드 시료준비

마우 테크사의 BA-19 (Twin Screw Extruder)를 사용하여 스크루 회전속도는 100 rpm, 앞 부분의 온도는 220 ℃, 중간과 토출 부분까지의 온도는 270 ℃를 유지한 상태에서 3종류의 고분자 시료를 혼입하여 용융블렌드 되게 하여 토출시 얼음물로 냉각하여 직경 2~3mm의 스파게티상의 시료를 얻었다. 이를 길이방향으로 5mm정도로 절단하여 chip상의 시료를 얻은 후 120℃에서 24 시간 동안 진공 건조하였다.

2.3 열 분석

열 분석 장비로는 Perkin-Elmer DSC IV를 사용하여 질소 분위기하에서 10℃/min의 속도로 강온 및 재승온하여 용융결정화온도(T_{cm}) 및 용융점(T_m)을 측정하였다.

2.4 Dynamic Mechanical Thermal Analysis

열 압착기를 이용하여 시료의 이전 열이력을 없애기 위해 270℃에서 5분간 유지한 후, 얼음물을 사용해서 급랭하여 제조된 약 20×5×0.2 (mm)의 크기의 필름상 시료를 사용하여 Seiko사의 DMS 210상에서 -70~200℃의 온도 범위를 분당 2 ℃의 속도로 승온하면서 DMTA곡선을 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 열전이 거동

Fig.1.에는 nylon 6, PVDF, nylon 6/PVDF(7/3) 블렌드 및 7/3 블렌드에 상용화제를 첨가한 시료의 용융결정화 거동을 보인 것이다. nylon 6은 2개의 결정화 피크(187℃(보조피크), 170℃(주피크))를 보이는 반면에 상용화제를 넣지 않은 블렌드의 나일론 6 부분에 해당하는 결정화 피크는 182℃에서 하나로 나타난다. 이와 같이 블렌드의 용융결정화 온도가 12℃ 정도 증가한 것은 지금 현재로서 그 이유를 설명하기 곤란하지만 PVDF가 nylon 6의 결정화를 촉진시키는 것으로 나타났다. 그런데 상용화제를 첨가함에 따라 용융결정화 피크 온도가 179℃로 감소하는 것으로 나타났다. 이는 상용화제가 nylon 6과 PVDF의 용융상에서의 상용성을 증가시켰기 때문으로 볼 수 있다.

한편 PVDF의 용융결정화피크는 138℃이었지만 7/3블렌드인 경우는 117℃로 급격히 감소하였다. 이는 nylon 6과 PVDF의 부분상용성에 기인하여 PVDF의 diffusion을 어렵게 만든 데 기인한다고 볼 수 있다. 그런데 상용화제를 첨가함으로써 PVDF의 용융결정화피크는 더욱더 낮은 온도(93~109℃)로 이동하는 것으로 보아 상용화제의 첨가로 nylon 6과 PVDF의 혼화성이 더욱 좋아진데 기인한다고 볼 수 있다.

Fig.2.에는 비등온 용융결정화한 시료의 용융거동을 보인 것인데 상용화제 첨가에 따른 PVDF와 nylon 6의 용융점의 변화는 별로 없는 것으로 나타난 것으로 보아 상용화제가 두 고분자의 혼화성 개선에 뚜렷한 기여를 하고 있다고는 볼 수 없다. 상용

화제가 두 고분자의 혼화성을 개선시키기 위해서는 우선 상용화제의 측쇄 일부가 nylon 6의 말단 아민과의 반응을 통하여 새로운 아미드 결합을 생성하여야만 한다. 그런데 이 반응은 상당한 시간을 필요로 하는 반응일 수도 있기 때문에 상용화제를 첨가한 후에 용융상에서 (약 270°C) 열처리를 계속한 후의 열전이 거동을 조사해 보았다. Fig.3에는 7/3 블렌드에서 상용화제를 5% 첨가한 후에 용융상에서의 열처리 시간에 따른 용융결정화 거동을 보인 것이다. 열처리 시간이 증가할수록 nylon 6부분의 용융피크가 저온 쪽으로 이동하는 것은, 상용화제와 nylon 6과의 축합반응에 의하여 P(MMA-co-MAA)-g-nylon 6의 함량이 증가하여 nylon 6과 PVDF간의 혼화성을 좋게 하였기 때문에 상분리된 nylon 6의 양이 그만큼 줄어들어 nylon 6의 용융결정화가 어렵게 되기 때문으로 볼 수 있다. 반면에 PVDF부분의 용융결정화온도는 열처리 시간과 관계없이 93~96°C 범위에서 용융결정화피크가 나타났다. Fig.4에는 Fig.3에서 용융결정화가 종결된 후 재승온 과정에서 얻은 용융곡선을 보인 것이다. 열처리시간이 길어질수록 용융점이 감소한 것은 열처리 시간이 증가할수록 용융결정화온도가 감소한데 그 원인이 있다. 즉, 결정화온도가 낮을수록 얻어진 결정의 크기가 작고, 결합이 많은 결정이 생성되었기 때문으로 볼 수 있고, 다른 한편으로는 두 고분자의 상용성의 증가로 용점강하를 초래한 것으로도 해석할 수 있다.

3.2 Dynamic Mechanical Behavior

Fig.5.에서 nylon 6/PVDF(5/5) 블렌드계의 $\tan \delta$ 를 나타내었다. Fig.5에서 보듯이 순수 nylon 6과 순수 PVDF의 각각의 유리전이의 변화를 살펴보면, 상용화제의 첨가 여부에 관계없이 5/5 블렌드 시료의 nylon 6의 유리전이에 해당하는 주전이(약 26°C)가 nylon 6 단독시료에서 보다는 약간 낮은 온도 영역(약 18°C)에서 나타난다. PVDF인 경우는 -47°C에 나타난 것이 PVDF의 유리전이에 해당하는 주전이이며 85°C 부근의 broad한 전이는 결정영역내의 분자쇄 방향으로의 움직임에 관계하는 것으로 알려져 있다.[6,7] 상용화제를 첨가하지 않은 5/5 블렌드인 경우에는 PVDF의 전이점과 거의 동일한 위치에서 나타나지만, 상용화제를 첨가한 경우에는 -47°C의 유리전이피크의 크기가 상당히 줄어들고 85°C의 전이가 70°C로 이동하고 있음을 볼 수 있다. -47°C의 유리전이피크의 크기가 상당히 줄어든 것은 상용화제의 첨가로 nylon 6과 PVDF간의 상호작용의 증가로 PVDF의 micro-Brown 운동이 제약을 받아 이 전이가 상당히 고온 쪽으로 이동하였기 때문으로 생각된다. 상용화제와 nylon 6과의 반응성을 증가시키기 위하여 용융상에서 30분 열처리한 시료에서는 상용성의 증가로 -47°C에서의 전이는 무시할 수 있을 정도로 작게 나타났다. 그리고 85°C의 전이가 70°C로 이동하고 증가하는 것은 상용화제의 첨가로 PVDF의 결정화가 방해받지 생성된 결정내에 defect가 많아져서 PVDF의 결정내에서의 분자의 운동이 보다 용이한데 기인한 것으로 볼 수 있다.

4. 결론

nylon 6/PVDF는 비상용성인 것으로 알려져 있으나 본 실험에서는 부분적인 상용성을 가진 고분자 블렌드임을 열적, 동역학적 거동을 통해 알 수 있으며,

P(MMA-co-MAA)는 두 고분자의 결정화를 지연시키는 역할을 할 뿐 아니라 두 고분자의 비결정영역에서의 상용성을 증가시키는 것을 알 수 있다. 또 용융상에서의 열처리 시간을 증가시킴으로써 nylon 6의 말단의 아민기와 상용화제의 카르복시산기와의 반응생성물을 증가시켜 보다 좋은 혼화성을 나타내었다.

5. 참고 문헌

- [1] Z. H. Liu, Ph. Marechal and R. Jerome, *Polymer*, 37. 5317 (1996).
- [2] Z. H. Liu, Ph. Marechal. and R. Jerome, *Polymer*, 38. 5419 (1997).
- [3] Z. H. Liu, Ph. Marechal. and R. Jerome, *Polymer*, 39. 1779 (1998).
- [4] L. Maxcia, K. Hashim, *J. Appl. Polym. Sci.*, 66. 1911 (1997).
- [5] L. Maxcia, K. Hashim, *Polymer*. 39. 369 (1997).
- [6] Z. H. Liu, Ph. Marechal and R. Jerome, *Polymer*, 38. 4925 (1997).
- [7] A. Linares, J. L. Acosta, *Eur. Polym. J.*, 33. 467 (1997).

본 연구는 2000년도 경희대학교 교내연구비(연구책임자 : 김갑진, 연구제목 : PMMA-g-Nylon 6가 Nylon 6/PVDF 블렌드의 혼화성에 미치는 영향)의 지원을 받아 이루어진 것임을 밝힙니다.

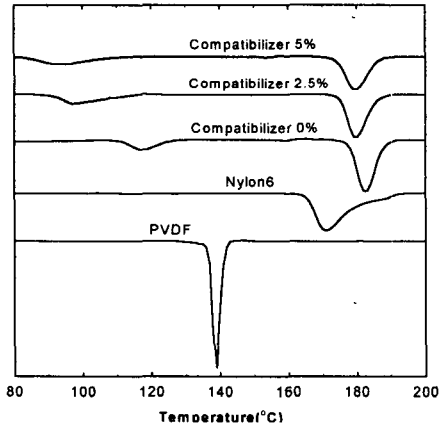


Fig.1. DSC trace for melt crystallization of nylon 6, PVDF, and nylon 6/PVDF(7/3) blends with various amounts of compatibilizer. Cooling rate : 10°C/min.

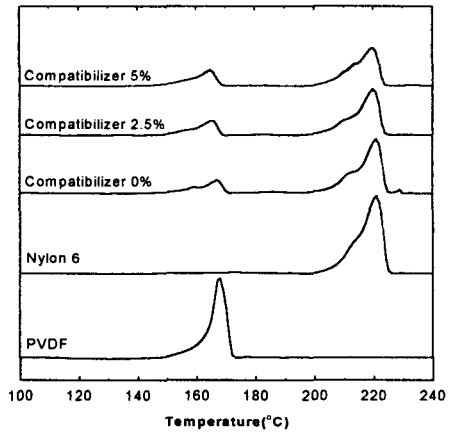


Fig.2. DSC trace for melting of melt-crystallized nylon 6, PVDF, and nylon 6/PVDF(7/3) blends with various amounts of compatibilizer. Heating rate : 10°C/min.

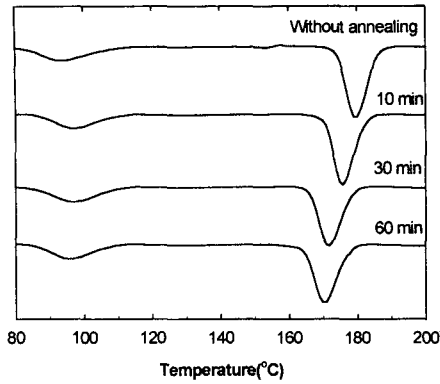


Fig.3. The effect of annealing on the DSC trace for melt crystallization of nylon 6/PVDF(7/3) blends with 5% compatibilizer. Cooling rate : 10°C/min.

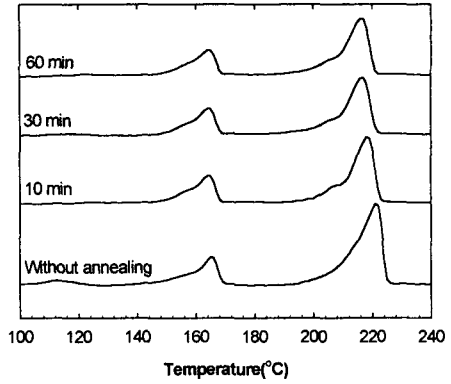


Fig.4. The effect of annealing on the DSC trace for melting of melt-crystallized nylon 6/PVDF(7/3) blends with 5% compatibilizer. Heating rate : 10°C/min.

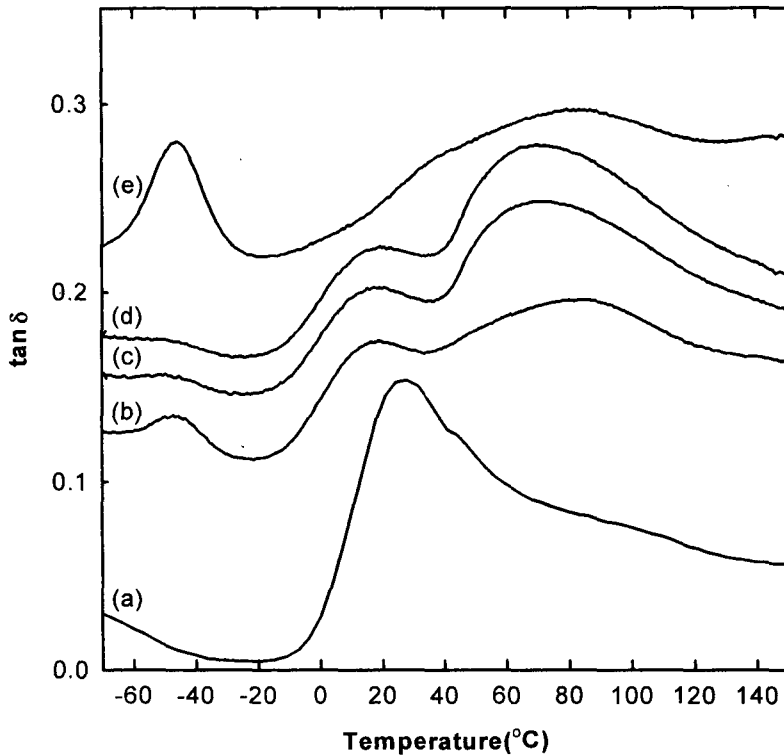


Fig.5. Tan δ vs temperature for nylon 6, PVDF, nylon6/PVDF(5/5) blend, and nylon6/PVDF blend with 5% Compatibilizer before and after annealing. Annealing condition : 270°C for 30 min. (a)nylon6; (b)nylon6/ PVDF (5/5) blend; (c)nylon6/PVDF(5/5) blend with 5% compa- tibilizer without annealing; (d)nylon6/PVDF blend 5% compatibilizer after annealing; (e)PVDF .