

P(MMA-co-MAA) 상용화제가 Nylon 6/PVDF 블렌드의 모폴로지 및 기계적 성질에 미치는 영향

김갑진, 조항원, 윤기종*

경희대학교 환경응용화학부 고분자 및 섬유재료공학전공

*단국대학교 공학부 섬유공학전공

Effects of P(MMA-co-MAA) Compatibilizer on Morphological and Mechanical Properties of Nylon 6/PVDF Blend

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

Dept. of Polymer & Fiber Materials Engineering, College of Environment and Applied Chemistry, Kyung Hee University, Kyonggi-do 449-701, 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 변화가 블렌드물의 모폴로지와 기계적 성질에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험

PVDF는 분말상으로 되어있는 Atochem사의 Kynar 761을, nylon 6은 (주)코오롱이 생산하는 tire cord용 bright chip을, MMA와 MAA가 90/10의 비율로 공중합되어 있

는 P(MMA-co-MAA)는 Polysciences사 제품을 사용하였다. 이상의 재료를 원하는 비율로 혼합한 후에 바우 테크사의 twin screw extruder(Model BA-19) 내부로 공급하여 270°C로 용융블렌드하면서 열음물 속으로 압출하였다. 압출된 시료는 직경 2~3mm의 스파게티상 이었다. 이를 길이 방향으로 5mm정도로 절단하여 chip상의 시료를 얻은 후에 120°C에서 24 시간 동안 진공 건조하였다. 이 chip을 바우 테크사의 mini molder와 ASTM D-638 Type V 규격의 molder를 사용하여 dog bone 형태의 시료를 제조하였다. 이 시료의 모폴로지를 관찰하기 위하여 액체 질소에서 파단된 시료의 파단면의 SEM사진을 얻었고, Instron사의 model 4302의 인장시험기를 사용하여 성형시료의 하중-신장 곡선을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig.1의 (a)는 50/50 블렌드의 성형 시료의 파단면 SEM 사진을 보인 것이고, (b)는 상용화제 5% 첨가한 시료를, (c)는 (a)를 270°C에서 30분간 열처리한 시료를, (d)는 (b)를 열처리한 시료의 파단면을 SEM 사진으로 보여주고 있다.

상용화제를 첨가하지 않은 경우에는 상분리된 구상의 PVDF-rich phase가 아주 뚜렷하게 나타나고, 떨어져 나간 부분에서도 깊이가 깊게 파져 있음을 보인다. 하지만 상용화제를 첨가함으로써 분리된 상의 크기도 작아질 뿐만 아니라 분리 계면이 명확하게 나타나 있지 않은 것으로 보아 nylon 6/PVDF 블렌드에서의 상용화제의 첨가로 혼화성이 상당히 개선되었음을 알 수 있다. 상용화제를 첨가한 시료를 270°C에서 30분간 열처리한 더 진행된 경우에는 상용화제를 첨가하지 않은 시료에 비해서는 분리된 상이 극히 적음을 알 수 있다.

이와 같은 상용성 개선 이유는 다음과 같이 설명할 수 있다. nylon 6과 PVDF에 P(MMA-co-MAA)를 상용화제로 첨가하여 용융블렌드할 때 초기에는 PVDF와 P(MMA-co-MAA)의 단일상이 nylon 6과 상분리를 이루면서 불연속상을 이루고 있지만, 용융블렌드 시간이 경과함에 따라 상용화제인 P(MMA-co-MAA)와 nylon 6과의 축합반응에 의하여 생성되는 P(MMA-co-MAA)-g-nylon 6가 nylon 6 매트릭스 내부로 확산되어 들어가면서 PMMA와 단일상을 이루고 있던 PVDF도 nylon 6 영역 내로 확산되어 PVDF와 nylon 6간의 계면의 크기가 증가되고 계면에서의 각 성분의 농도 구배가 감소되면서 혼화성이 점차로 개선되었다고 볼 수 있다.[6]

Fig.2의 (a)와(b)는 상용화제 첨가여부에 따른 블렌드 조성에 대해 파단 에너지를 나타낸 것이며, (c)와(d)는 각각 (a),(b)의 열처리 후의 파단 에너지 결과를 나타낸 것이다. 열처리 전에는 상용화제를 첨가하지 않은 경우에는 파단 에너지의 positive deviation은 보이지 않지만, 상용화제를 첨가한 경우에는 상당한 positive deviation을 보이고 있고, 열처리 후에는 상승효과가 더욱 더 증가함을 볼 수 있다. 열처리 후에는 상용화제를 첨가하지 않은 블렌드 경우에서도 상당한 상승효과를 보이고 있다. 상용화제와 열처리를 동시에 행한 경우에는 매우 큰 상승효과를 보인다.

이와 같은 결과는 상용화제 첨가와 열처리에 의해 두 고분자의 계면에서의 계면 접착력을 증가되어 파단 신도와 파단 강도가 증가되어서 결과적으로 파단 에너지가 증가하게 되는 것이다. 따라서 nylon 6/PVDF의 강인성(toughness)도 상당히 개선될

P(MMA-co-MAA) 상용화제가 Nylon 6/PVDF 블렌드의 모폴로지 및 기계적 성질에 미치는 영향 것으로 보인다.

4. 결론

nylon 6/PVDF는 부분적인 상용성을 가지며, 상용화제로 P(MMA-co-MAA)를 첨가함으로써 야기된 상용성의 개선을 모폴로지와 인장 실험결과에서 다음과 같이 확인할 수 있었다.

상용화제가 두 고분자의 혼화성을 증가시키는 것을 파단면의 SEM사진으로 확인할 수 있었으며, 열처리에 의해서 nylon 6의 말단의 아민기와 상용화제의 카르복시산의 아미드화 반응에 의하여 혼화성이 더욱 증가된 것으로 볼 수 있었다. 그 결과 상용화제의 첨가 및 열처리에 의하여 파단 에너지가 크게 증가함을 보였다.

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] 김갑진, 조향원, 윤기종, 한국섬유공학회 학술발표회 논문집, 34(2), 265-269 (2001).

본 연구는 2000년도 경희대학교 교내연구비의 지원을 받아 이루어진 것임을 밝힙니다.

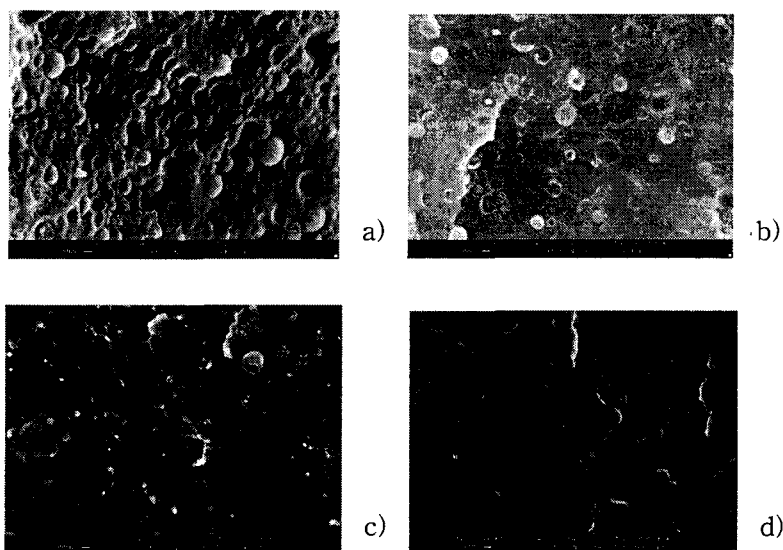


Fig.1. SEM photographs of cryogenically fractured plaques for the (a) nylon 6/PVDF (50/50) blend, (b) with 5% of compatibilizer, (c) after heat

treatment of (a), (d) after heat treatment of (b). - Heat treatment: at 270°C for 30min.

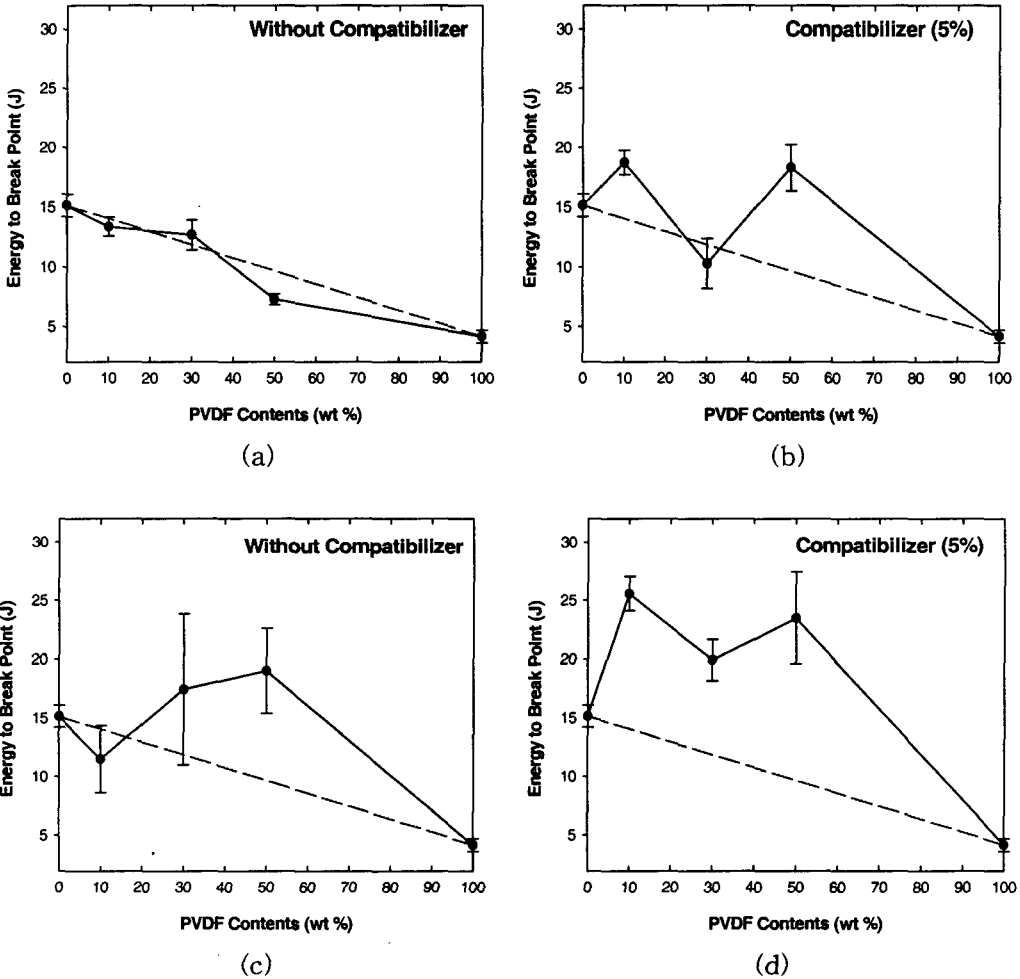


Fig.2. Energy to break versus composition for the (a) nylon 6/PVDF blends, (b) with 5% of compatibilizer, (c) after heat treatment of (a), (d) after heat treatment of (b). - Heat treatment: at 270°C for 30min.