

Lauryl lactam-EPDM의 연속 중합 및 In-Situ 블렌드

계 형 산

목원대학교 응용화학과

(1998년 8월 18일 접수)

Continuous Polymerization and In-Situ Blends of Lauryl lactam-EPDM

Hyoung San Kye

Department of Applied Chemistry Mokwon University

(Received August 18, 1998)

요약: 본 연구는 현대의 modular 치합형 동방향회전 이축 압출기에서 음이온 중합 mechanism을 이용하여 Lauryl lactam 단량체의 고분자합성 도중 EPDM을 투입하여 연속적 중합을 수행한 연구이다. PA 12의 반응 도중 EPDM과 반응블렌드(reactive blend)를 하고 기계적블렌드와 그 물성을 비교 측정하였다.

ABSTRACT : One-step continuous reactive blend with EPDM is investigated using a modular intermeshing corotating twin screw extruder. This was performed via anionic polymerization mechanism. Mechanical properties were characterized and compared with mechanical blends.

Keywords : polyamide 12, EPDM, reactive extrusion, in-situ blend, mechanical blend.

I. 서 론

이축 압출기를 반응 압출에 사용한다는 아이디어는 사실 새로운 것이 아니다. 1940년 초기에 I. G. Farbenindustrie사에서 non-modular 동방향회전 이축 압출기를 사용하여 polyurethane과 합성 고무를 중합하려는 시도가 그 첫번째의 경우라 보고가 되고 있다. 그러나 그들의 이축 압출기는 단순히 2개의 단축 압출기를 연결한 것과 같은 형태였고 또한 반응물의 반죽을 위한 반죽 요소(element)가 없었다. 1950

년대에 Bayer AG^{1,2}와 Werner and Pfleiderer GmbH^{3~5}사에 의해 modular 동방향회전 이축 압출기가 발명이 된 이후 1960년대부터 압출기를 반응기로 사용하려는 시도가 계속되어 왔었다. 즉, polyurethane,⁶ polyamide 6,⁷ polyoxymethylene,⁸ 그리고 polyetherimide⁹ 및 그 응용품 등의 중합에 압출기를 사용한 특허가 계속 출원되고 있다. 그러나 반응 압출에 관한 연구의 대부분은 고가의 장비 및 연구비 등의 문제로 인하여 주로 기업체 및 기업체 연구소에서 행하여져 왔고, 따라서 그 특허들은 제품을 생산하는 분야에 초점이 맞추어져 있다. 이러한 특수성으로 인하여 반응 압출에 관한 일반 연구 논문의 발표는 매우

† e-mail : hskye@mwus.mokwon.ac.kr

제약이 되어 있다. 반면 polyamide 6의 경우에는 인류가 처음으로 발명한 인조 섬유로 쓰이고 있기에 많은 연구가 되어 왔고 논문이 발표되어 왔다. 그러나 polyamide 12의 경우는 기존의 화분식 반응을 이용한 중합에 관한 연구 논문 및 특허는 있으나, 압출기를 반응기로 사용한 연구 논문은 거의 없는 실정이다. 비록 일반적인 반응 압출에서 공정의 변수가 반응에 미치는 연구가 Michaeli와 Berghaus¹⁰ 그리고 Brown¹¹에 의해 발표가 되었으나, 공중합에 관한 연구는 거의 전무한 실정이다.

압출기를 반응기로 사용한 초기의 특허들은 대부분 단축 압출기를 사용한 것이다. Polystyrene 및 공중합체의 과상 중합에 관한 특허가 1950년대부터 Dow Chemical,¹² American Cyanamide,¹³ Monsanto,¹⁴ 그리고 Resines et Vernis Artificiels¹⁵사 등에 의해 출원이 되었다. 또한 1950년대 후반부터 caprolactam의 연속 중합에 관한 특허가 출원이 되기 시작했다.

단량체를 이축 압출기에서 연속적으로 중합한 초기의 특허는 1940년대에 독일의 I. G. Farbenindustrie (BASF)의 특허이다.¹⁶ 그러나 그 당시 그런 기술은 많은 관심을 끌지 못하였고, 1960년대 Illing^{17,18}과 Wheeler와 동료들¹⁹의 특허가 출원이 되면서 관심을 가지게 되었다. Illing은 polystyrene 및 공중합체, polyamide의 중합에 관한 특허를 출원하였고, 이축 압출기를 개조하여 styrene의 중합에 알맞게 압출기를 설계하여 사용하였다. 그는 organic peroxide와 azo 화합물을 개시제로 사용하였고, 반응물을 10에서 1000기압, 온도를 100°C에서 300°C까지 제어하여 용융된 고분자를 생산하는데 성공하였다. 그 외에 여러 고분자에 대한 특허들이 많이 있으나,^{20~23} lauryl lactam의 반응 압출에 관한 특허는 몇 몇을 제외하고는 찾아보기가 힘들다.

1968년 Griehl²⁴과 동료들의 특허는 lauryl lactam과 caprolactam의 공중합을 autoclave속에서 압

력을 가한 축합 반응의 형태로 하였다. 그들은 반응을 두 단계로 나누어 했는데, 첫번째 단계는 300~330°C로 가열을 한 후 다시 270°C로 냉각을 하였고, 두번째 단계는 160°C에서 공기를 차단하고 50시간 동안 반응을 하였다.

Reinking과 동료들²⁵에 의해 출원된 1972년의 특허는 lauryl lactam과 caprolactam의 Reaction Injection Molding(RIM)에 관한 것이다. 그들은 길이가 80mm, L/D 비가 10 그리고 지름이 25mm인 사출기를 사용하였고, 온도는 230°C, 스크류 회전속도는 80rpm, cycle 시간은 1에서 1.5분으로 하였다.

Kye와 White²⁶는 caprolactam의 연속적 중합 및 polyamide 6와는 incompatible한 polyethersulfone과의 공중합을 modular 치합형 동방향회전 이축 압출기에서 행하였다. 그들은 N-acetyl caprolactam과 sodium을 개시제와 부 개시제로 사용하였고, 스크류의 배열, 온도 구배, 스크류 속도와 토출량이 고분자에 미치는 영향과 반응블렌드와 기계적블렌드와의 물성 비교에 관하여 연구 결과를 발표하였다. 또한 반응되어 나오는 고분자 및 반응블렌드를 연속적으로 방사하여 그 특성을 연구하였다.

본 연구 논문은 한대의 modular 치합형 동방향회전 이축 압출기에서 lauryl lactam의 음이온 중합 mechanism을 이용한 연속적 중합을 수행하는데 있어서의 공정 변수들이 물성에 미치는 연구²⁷에 이어서 충격강도가 낮은 polyamide 12의 충격강도를 높이기 위해 EPDM과의 반응블렌드시 일어나는 현상을 연구한 논문이다. 기존의 연구에서는 EPDM과의 기계적블렌드만을 하여 충격강도를 높이려 했으나, 그 좋은 결과가 발표되지 않았다. 본 연구에서는 하나의 스크류 조합 및 온도 구배와 스크류 스피드를 이용하여 maleinated된 EPDM의 함량별로 물성에 끼치는 영향을 반응블렌드하여 그 물성을 기계적블렌드와 비교 검토하였다.

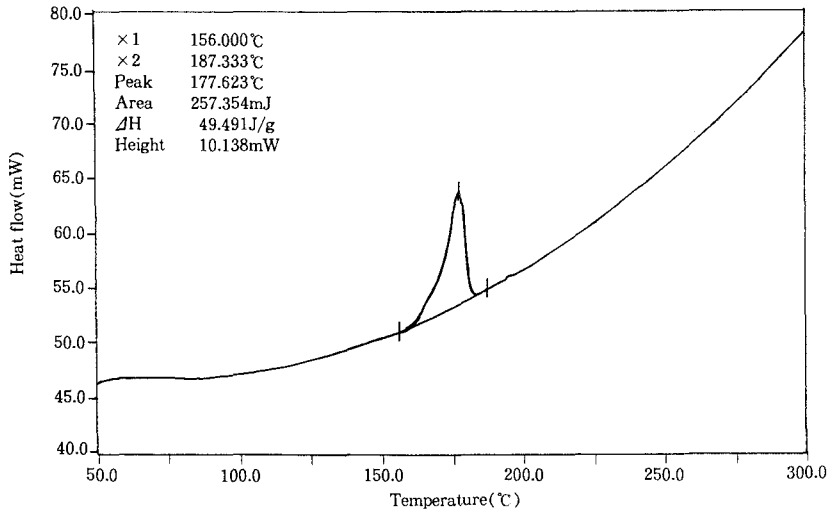
II. 실험

1. 사용 물질

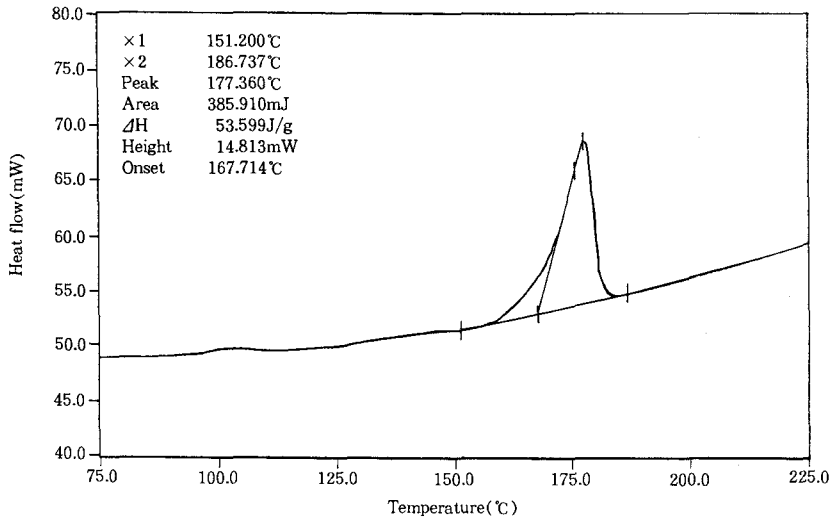
본 실험에 사용된 기본적 물질은 lauryl lactam (Elf Atochem), sodium hydride 촉매와 N-acetyl caprolactam 개시제 및 EPDM이고 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Materials

Material	Description	Source	
Lauryl lactam	Monomer	Elf atochem	
Sodium hydride	Initiator	Aldrich	
N-Acetyl caprolactam	Activator	Aldrich	
Polyamide 12	Polymer	Elf atochem	Rilsan AESN
EPDM	Polymer	Uniroyal	Royal tough



(a) Commercial PA 12



(b) Lab. Made PA 12

Fig. 1. Differential scanning calorimeter(DSC) curves.

실험에 의하여 만들어진 polyamide 12(PA 12)와 현재 시판되고 있는 PA 12의 열전이 상태의 거동은 Differential Scanning Calorimeter(Perkin Elmer 사 7 Series)에 의하여 측정하였고 이것을 Fig. 1에 나타내었다. 시판되는 PA 12의 결정의 녹는 온도는 177°C이다.

또한 상업 시판되는 PA 12와 EPDM의 기계적블렌드(mechanical blend)를 하여 반응블렌드와 비교를 하였다.

2. 실험 기구

본 연구에서 기초 실험 및 중합 물질의 분포의 연구는 영국 APV사의 MTS 19 modular 치합형 동방향 회전 이축 압출기를 사용하였고, scale up, 물질 및 기계적 변수를 측정하기 위한 실험은 독일 Werner and Pfleiderer사의 modular 치합형 동방향회전 이축 압출기인 ZSK-25를 사용하였다. Fig. 2는 실험장치 및 공정의 모식도이다. 실험에 사용한 스크류 조합은 혼련의 효과를 높이기 위하여 체류시간이 가장 긴 3개의 반축 스크류 블록, 하나의 부 방향 스크류 및 정 방향 스크류 조합으로 이루어진 조합을 사용하였다 (Fig. 3).

3. 실험 순서

3.1 개시제 및 촉진 활성제의 준비

본 실험의 첫번째 작업은 개시제와 활성 촉진제의 준비에 있다. sodium은 수분에 민감하게 반응을 하기

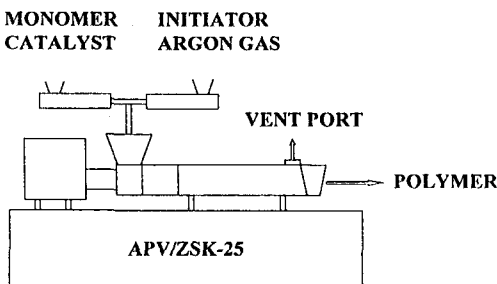


Fig. 2. Experimental setup.

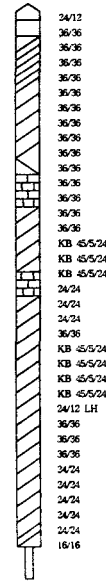


Fig. 3. Screw configuration.

때문에 질소를 주입할 수 있는 glove box에서 행하여 졌다. 먼저, 197g의 lauryl lactam을 비이커에 용용 시키고, 0.2g의 sodium hydride를 용용상태의 lauryl lactam에 넣고 완전히 용해될 때까지 교반하여준다. 이 반응물을 팬에 부어내어 상온으로 될 때까지 식히면 고체 상태의 sodium lauryl lactamate를 얻을 수 있다. 활성 촉진제도 개시제와 같은 방법으로 준비되어 진다. 그 생성물이 완전히 식은 후 분쇄하여 일정량의 lauryl lactam과 EPDM을 tumble 혼합을 하여 이축 압출기의 투입구에 투입을 한다.

3.2 반응 압출 및 반응블렌드 공정

반응 압출 공정은 Fig. 2에서 보여진 바와 같이 하였다. 본 실험에는 치합형 동방향회전 이축 압출기 (APV MTS-19, Werner and Pfleiderer ZSK-25) 를 사용하였다. lauryl lactam, 개시제, 촉진 활성제 그리고 EPDM을 tumble mixer를 이용하여 잘 혼련 한 후 중량 감소 feeder를 이용하여 질소 가스와 함께 압출기의 투입구에 투입하였다. 이는 반응물의 스크류 내의 체류시간을 최대한으로 할 수 있기 때문이다.

반응블렌드 중합시에는 3개의 반죽 스크류 블록, 하나의 부 방향 스크류 및 정방향 스크류의 조합을 사용하였고, 반응 온도구배는 200, 200, 240, 260, 260, 260, 260°C로, 스크류 속도는 100rpm, 투입 속도는 3Kg/hr로 하였다.

3.3 기계적블렌드

반응블렌드와의 물성을 비교하기 위해 기계적블렌드를 준비하였다. 상업 시판되는 PA 12에 반응블렌드와 같은 기계적 조건에서 5, 10, 15%의 EPDM을 투입하여 블렌드 하였다.

4. 분 석

4.1 전환율

PA 12/EPDM의 반응전환율은 다음과 같이 하였다. 먼저 PA 12/EPDM 반응블렌드를 냉동분쇄기(freezer mill)에서 분쇄하고 Soxhlet 추출기에 10g의 분쇄물을 넣고 48시간 동안 methly alcohol 용매에 환류시킨 후 분쇄물의 무게변화로 전환율을 측정하였다.

4.2 용융 점도 및 용융 거동

생성된 고분자의 용융 점도는 270°C에서 Capillary Rheometer(Rosand사)를 사용하여 측정하였고, 용융 거동은 275°C와 235°C에서 Melt Flow Indexer(Goettert사)를 사용하여 측정하였다.

4.3 기계적 성질

PA 12/EPDM의 인장 성질은 사출에 의하여 만들어진 인장 시편을 사용하여 Instron 인장 시험기에서 행하였다. 인장 실험은 ASTM D 638에 의하여 측정을 하였다. 인장 시편은 압축 공기 grip으로 고정을 하고, cross-head 속도는 50mm/min으로, load cell은 1000Kgf를 사용하였다.

Izod충격시험은 Ceast사의 Impact Tester를 이용하였고, ASTM D256에 의해 2lb의 Izod를 사용하여 측정하였다. Izod notch는 Ceast사의 Notch Cutter

를 이용하여 만들었다. 인장 시험과 충격 시험에 사용된 시편들은 Battenfeld사의 75ton 사출기를 이용하여 만들었다.

인장 및 충격 시험에 사용한 시편들의 사출조건은 모두 동일하게 하였고, 사출 후 진공 건조 oven에서 10mmHg의 압력으로 100°C에서 24시간 건조 후 실험하였다.

4.4 블렌드의 형태학

블렌드의 형태를 Cambridge Instrument사의 SteroScan 360 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 조사하였다.

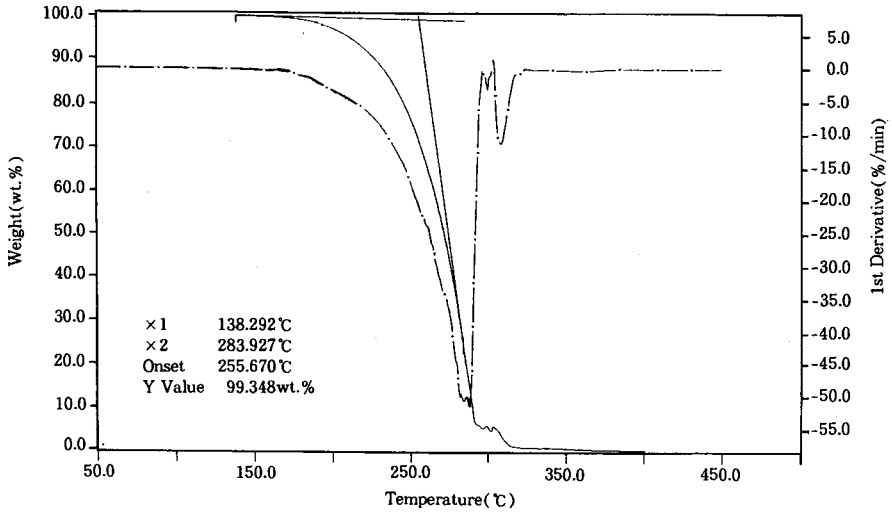
III. 결 과

1. 전환율

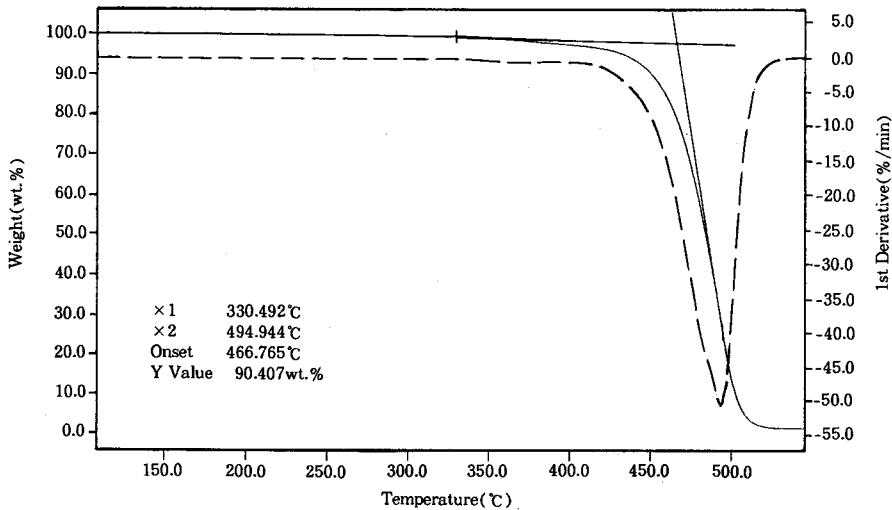
일반적으로 높은 전환율의 PA 12가 반응 압출에 의해 생성되었다. Fig. 4는 lauryl lactam과 반응 생성물의 열중량 분석(TGA)결과이다. Lauryl lactam 단량체의 휘발 온도는 약 270°C이고, 중합 생성물은 약 510°C를 보인다. Fig. 1은 생성물의 시차 주사 분석(DSC)결과 이다. 생성물은 약 177°C의 결정 용융 온도를 가지고 있으며 상업 시판되는 제품과 비교하여 polyamide 12임을 확인하였다.

2. Modular 스크류의 물질 분포

연속 중합 공정 중에 반응을 멈추고 스크류를 빼내어 반응 물질의 분포를 살펴보았다. Lauryl lactam은 거의 대부분이 투입구 근처에서 보이고, PA 12는 die 근처에서 살펴 볼 수 있었다. 물질의 충전 정도는 서로 다른 실험의 결과²⁷에 의하면 스크류 조합 $B_2 > B_1 > B_0$ 의 순으로 증가하는 추세임이 확인되었다. 스크류 속도가 충전정도에 미치는 영향과 투입량이 충전정도에 미치는 영향을 Fig. 5와 6에 나타내었다. 충전의 거동은 lauryl lactam이 중합이 되었을 때 die 근처에서 가장 잘 나타나고, 스크류 속도를 증가할수록 충전의 정도가 떨어지는 것을 살펴 볼 수가 있다. 또



(a) Lauryl lactam



(b) Lab. Made PA12

Fig. 4. Thermogravimetric analysis of lauryllactam and product.

한 투입량이 늘어날수록 같은 회전속도에서 충전의 정도가 떨어지는 것을 볼 수가 있었다.

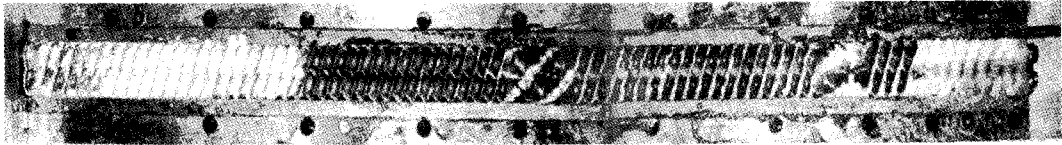
3. 블렌드 형태학

반응블렌드와 기계적블렌드의 phase morphology를 조사하였다. 일반적으로 기계적블렌드와 비교하였을 때, 반응블렌드의 morphology가 미세한 현상을

볼 수가 있었다.

Fig. 7(a), (b)는 5% EPDM의 기계적블렌드와 반응블렌드의 주사전자 현미경 사진이다. Fig. 7(a), (b)에서 반응블렌드의 EPDM 분산형태가 기계적블렌드의 EPDM 분산형태보다 미세한 것을 볼 수 있다. 반응블렌드의 경우 domain의 크기가 1~2 μ m 정도이고 기계적블렌드의 경우 5~8 μ m를 보였다.

온도구배 : 150, 180, 200, 260, 260, 260, 260, 260 °C
 투입속도 : 1Kg/hr



(a) 스크류속도 : 50rpm



(b) 스크류속도 : 300rpm

5. Character of fill at different screw speeds.

온도구배 : 150, 180, 200, 260, 260, 260, 260, 260 °C
 스크류속도 : 50rpm

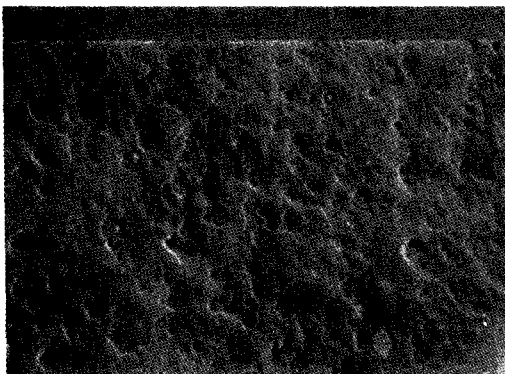


(a) 투입속도 : 1Kg/hr

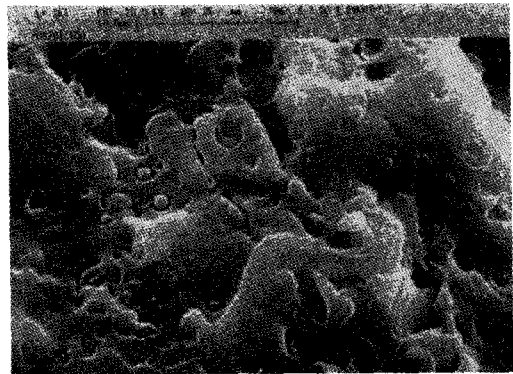


(b) 투입속도 : 3Kg/hr

Fig. 6. Character of fill at different feed rate.



(a)



(b)

Fig. 7. SEM microscopy of 5 weight % EPDM and polyamide 12 blend (a) reactive blend (b) mechanical blend.

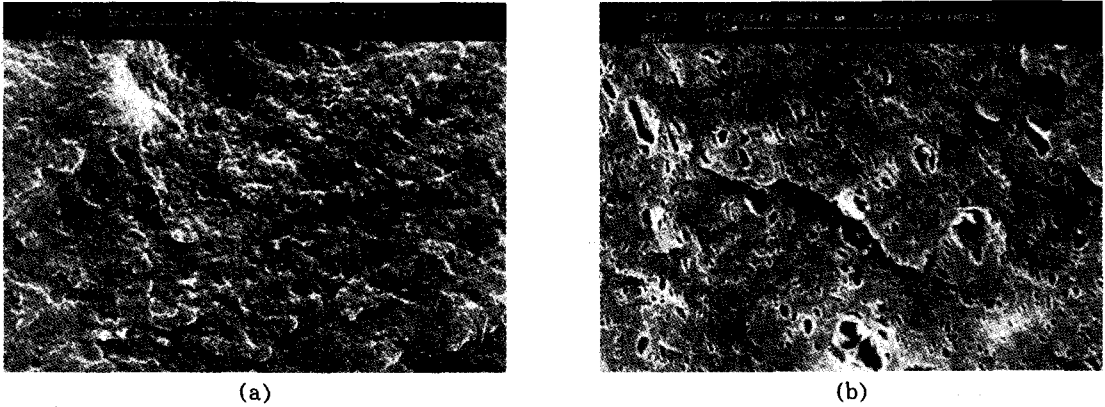


Fig. 8. SEM microscopy of 15 weight % EPDM and polyamide 12 blend (a) reactive blend (b) mechanical blend.

Fig. 8(a), (b)는 EPDM 15%의 기계적블렌드와 반응블렌드의 주사전자현미경 사진이다. 이 경우에서도 반응블렌드의 domain 크기가 기계적블렌드의 경우보다 미세함을 볼 수 있었다. 블렌드된 고분자들은 phase의 크기가 1~3 μm 인 반면 기계적블렌드의 경우 5~10 μm 의 domain 크기분포를 보였다.

4. 용융 점도

Fig. 9은 상업 시판되는 PA 12와 반응블렌드, 기계적블렌드 그리고 반응 압출로 생산된 PA 12에 5% EPDM을 기계적으로 블렌드한 고분자의 용융점도를 275 $^{\circ}\text{C}$ 에서 측정된 결과이다. 이 결과에서 5% EPDM을 투입하였을 때 용융점도 범위는 10에서 150 Pa.sec 정도의 범위를 보였다.

5. 기계적 성질

EPDM과 PA 12의 반응블렌드와 기계적블렌드의

기계적 성질을 측정하였다. 시편들은 사출성형에 의해 만들었고 인장, Izod 충격 그리고 Rockwell 표면 경도를 측정하였다. Table 2에 EPDM 5, 10, 15% 반응블렌드와 상업 시판되는 homopolymer와 기계적블렌드의 기계적 성질 결과를 요약하였다. 또한 비교를 하기 위해 반응 압출로 생산된 PA 12에 같은 양의 EPDM을 넣고 기계적블렌드를 하여 그 결과도 Table 2에 요약하였다.

반응블렌드의 인장강도는 기계적블렌드보다 약간 높은 경향을 보여 주었고 510~600Kg/cm²의 범위를 보였다. 파단점의 인장 신율은 매우 다른 경향을 보였다. 반응블렌드의 경우 300~590%까지 EPDM 함량이 증가할수록 선형적으로 증가하는 현상을 보였으나, 기계적블렌드의 경우 EPDM의 함량이 5%일 때 파단신율이 가장 높고 함량이 증가할수록 파단신율이 감소하는 현상을 보였다. 또한 반응 압출로 생산된 PA 12와 EPDM의 기계적블렌드는 두차례의 가공의 결

Table 2. Tensile Mechanical Properties for Reactive and Mechanical Blends

Content	Reactive blends				Mechanical blends				Lab. made +EPDM			
	0	5	10	15	0	5	10	15	0	5	10	15
Tensile strength(Kg/cm ²)	530	600	570	530	530	550	520	510	570	480	470	450
Tensile elongation(%)	300	510	520	590	400	540	590	480	230	220	250	300
Rockwell Hardness(R-Scale)	110	108	103	69	110	106	101	99	105	104	103	98

* All samples were processed in a ZSK-25 twin screw extruder(Except commercial PA 12)

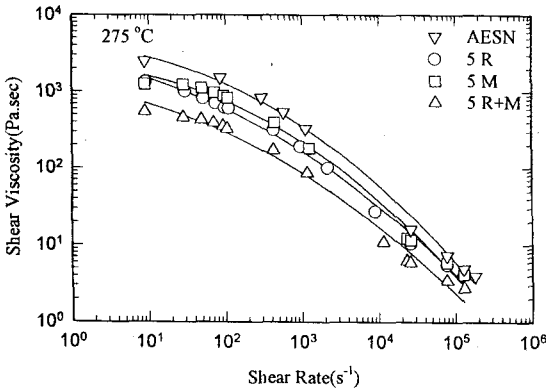


Fig. 9. Melt viscosity of 5 weight % EPDM and polyamide 12 reactive and mechanical blend.

Table 3. IZOD Impact Properties for Reactive and Mechanical Blends

Sample	Impact(Kgcm/cm notch)
Pure AESN	6.2
Lab. made PA 12	8.9
Mechanical blends(with AESN)	
EP 5M	40
EP 10M	69
EP 15M	72
Reactive blends	
EP 5R	20
EP 10R	100
EP 15R	113

* All samples were processed in a ZSK-25 twin screw extruder(Except commercial PA 12)

과로 인장강도 및 과단점에서의 인장신율은 앞의 두 경우와 비교하여 매우 낮은 결과를 보였다.

또한 표면경도를 측정하였는데 앞의 두 경우 모두 EPDM의 함량이 증가할수록 표면경도가 감소하는 결과를 나타냈다.

본 연구에서는 반응 및 기계적블렌드의 Izod 충격 강도를 ASTM D256에 의해 측정을 하였고 Table 3에 그 결과를 요약하였다. 상업 시판되는 PA 12는 6.2Kgcm/cm notch의 강도를 보였다. 기계적블렌드의 경우 40~72Kgcm/cm notch의 강도를 보였고,

반응블렌드의 경우 20~113Kgcm/cm notch의 충격 강도로 전체적으로 반응블렌드의 경우가 높은 충격 강도를 보였다. 특이한 점은 EPDM의 함량이 낮을 때는 기계적블렌드의 강도가 반응블렌드보다 높았으나, EPDM의 함량이 증가함에 따라 반응블렌드의 강도가 높아짐을 볼 수 있었다.

IV. 고찰

1. 전환율

본 실험에서 5, 10, 15% EPDM과의 반응블렌드 시 초기 단량체의 양과 비교하였을 때의 전환율은 80~88%를 보였다. 같은 조건에서의 homopolymer 전환율은, 즉 스크류 조합 3, 온도구배 3, 투입속도 3Kg/hr, 스크류속도 100rpm 경우, 95%(devolatilization 공정시 ~98%)를 보였다.²⁷ 이 수치는 같은 조건의 PA 12의 중합과 비교할 때 매우 낮았다. 이러한 관찰의 결과로부터 EPDM과 그 속의 첨가물이 반응의 촉매를 죽이는 억제제로 작용하여, 결과적으로 EPDM이 lauryl lactam에서 PA 12로 중합되는 전환율을 낮추는 것을 알 수 있었다. 또한 스크류 속도를 200rpm 이상으로 올렸을 때는 반응이 일어나지 않았다. 이러한 현상은 저자의 연구 논문²⁶과 다른 연구 논문²⁸의 결과에 의하면 스크류 속도를 증가시킬 경우 체류시간이 감소한다. 그래서 스크류 속도를 증가시키면 lauryl lactam과 EPDM의 혼련 및 체류시간이 감소하여 전환율이 떨어지게 된다.

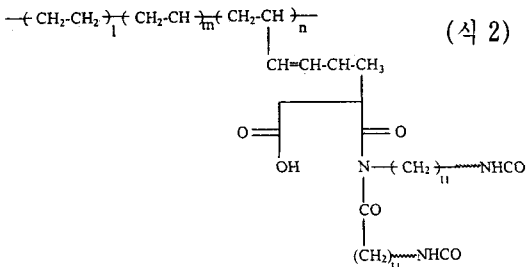
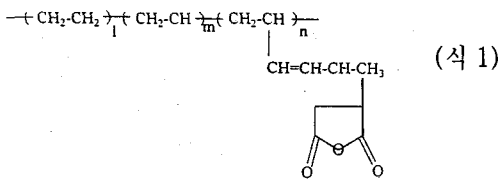
2. Modular 스크류의 물질 분포의 고찰 및 해석

Fig. 5에서 보여진 바와 같이 온도구배와 원료의 투입 속도를 1Kg/hr으로 고정시키고 스크류 속도에 의한 물질의 분포를 살펴보았다. 일반적인 블렌드와의 차이점은 우선 투입구 근처에는 고분자가 보이지 않는다는 점이다. 그 이유는 단량체를 투입하기 때문에 투입과 동시에 녹아버리고 스크류의 중간 부분에서부터

반응이 일어나기 때문이다. 스크류 속도가 50rpm일 때는 300rpm 보다 물질의 체류시간이 길기 때문에 그만큼 반응이 일어날 확률이 높고 그 결과 완전 충전 구역이 300rpm때 보다 늘어나는 현상을 보였고 이는 앞선 연구 결과들과 일치하였다.^{26~28} Fig. 6은 온도 구배와 스크류 속도를 300rpm로 고정시키고 원료의 투입 속도의 차이에 의한 충전 정도에 대한 사진이다. 원료의 투입 속도가 증가하면 물질의 체류시간이 감소하여 반응이 일어날 확률이 투입속도가 낮은 경우보다 상대적으로 떨어짐으로 물질의 완전 충전정도가 떨어진다. 이 결과도 역시 앞선 연구 결과들과 일치하였다.^{26~28}

3. Interpolymer 형성의 반응기구

본 연구에서는 반복단위가 다음과 같은 상업 시판되는 EPDM을 사용하였다(식 1). 비록 반복단위가 단량체용액에 녹지는 않지만 MA가 grafting되어 있어 고분자의 주쇄에 연결이 가능하다. 이에 촉매, 개시제 등을 넣어주면 아주 빠른 반응이 일어난다. maleinated된 EPDM의 반복단위가 sodium lactamate 혹은 자라나는 polyamide의 사슬과 반응을 하는 것으로



보인다. 이 결과로 polyamide와 EPDM의 inter-

polymer(혹은 block copolymer)가 생성되는 것으로 생각된다(식 2).

4. 블렌드 Morphology

Fig. 7(a), (b)와 Fig. 8(a), (b)에서 보여진 바와 같이 반응블렌드의 형태가 기계적블렌드의 형태보다 미세한 것을 볼 수 있다. 기계적블렌드의 domain의 크기가 반응블렌드의 domain의 크기보다 큰 이유는 PA 12와 EPDM이 incompatible한 결과이다.

반응블렌드의 phase morphology가 미세한 것은 다음과 같은 이유인 것으로 사료된다.

(1) 기계적 믹싱에서 보다 용액상태에서 EPDM이 미세한 입자를 갖는 이유와 (2) 상용화제 역할을 하는 interpolymer의 존재 때문이라 사료된다. 그러한 interpolymer의 존재가 fine한 morphology를 유도한다는 것은 매우 잘 알려진 현상이다.^{29~31} 본 실험에서는 앞에서 논의된 바와 같이 반응 도중 블록 공중합체가 형성되었으리라 확신을 한다.

5. 용융점도

반응블렌드와 기계적블렌드된 고분자의 용융점도는 EPDM의 용융점도와 실험실에서 합성된 여러 조건의 polyamide 12의 용융점도로부터 예측 가능한 범위에서 측정되었다. 일반적으로 EPDM과 블렌드된 고분자의 용융점도 곡선은 PA 12의 용융점도보다 낮은 범위에서 나타났다. 이는 lauryl lactam의 전환율이 낮기 때문이라 사료된다. 결과적으로 반응블렌드의 PA 12는 homopolyamide 12보다 같은 중합 조건에서 볼 때 분자량이 낮고 높은 단량체의 농도를 가진다.

반면 기계적블렌드에서 EPDM이 고분자와 단순히 기계적으로 혼련이 되어 있기 때문에 EPDM이 filler로 작용을 하여 반응블렌드보다 높은 용융점도를 가지는 것으로 사료된다.

6. 기계적 성질

Table 2와 3에서 보여진 바와 같이 반응블렌드의

인장강도는 기계적블렌드보다 약간 높은 경향을 보여 주었으나, 파단점의 인장신도는 다른 경향을 보여 주었다. 반응블렌드의 경우 EPDM의 함량이 증가함에 따라 파단점의 인장신도가 증가하였으나, 기계적블렌드의 경우는 감소하는 경향을 보였다. 이는 PA 12와 EPDM의 접착성이 나쁘기 때문이라 사료가 되고, 반응블렌드의 경우는 fine한 morphology를 가지기 때문에 증가한다고 생각된다. 이와 유사한 현상이 다른 system에서도 연구 발표 되었다.^{29~31}

Izod 충격강도의 경우는 매우 다른 경향을 보였다. 반응블렌드는 5% EPDM을 넣었을 때 20Kgcm/cm notch의 충격강도를 보여 40Kgcm/cm notch의 충격강도를 보인 기계적블렌드보다 낮았으나 EPDM의 농도가 10%와 15%로 증가할 경우 100Kgcm/cm notch와 113Kgcm/cm notch의 충격강도를 보인 반면, 기계적블렌드의 경우는 69Kgcm/cm notch의 충격강도와 72Kgcm/cm notch의 충격강도를 보여 비록 증가하기는 하였으나 그 정도가 반응블렌드보다 낮았다. 기계적블렌드의 낮은 충격강도는 EPDM과 PA 12가 incompatible하기 때문이라 생각된다. 반면 반응블렌드의 충격강도는 기계적블렌드보다 매우 높은 경향을 보였는데 이것은 명확히 화학적으로 결합된 EPDM의 고무상의 성질이 충격에너지를 흡수하였기 때문이라 사료된다. 이와 유사한 결과들이 Kye와 White의 논문에 발표가 되었다.²⁶ 일반적으로 반응블렌드의 경우 미반응 단량체의 함량이 10~18% 정도를 함유하고 있다. 이것이 의미하는바는 그것의 기계적 성질이 이론적인 값보다 상당히 낮을 수 있다는 것을 의미한다. 이러한 이유로 만약 전환율이 증가한다면 반응블렌드도 매우 유망한 방법이 될 수 있으리라 사료된다.

V. 결 론

본 연구에서는 PA 12의 충격강도를 증진시키기 위하여 PA 12와 EPDM의 반응블렌드를 동방향 회전

이축 압출기를 반응기로 이용하여 처음으로 시도하였다. 또한 기존의 방법에 의해 생성된 블렌드와의 차이를 살펴보기 위해 반응블렌드와 기계적블렌드와의 기계적 성질을 비교 검토하였다. 본 연구에서 중합한 PA 12/EPDM 반응블렌드는 인장강도에서 기계적블렌드와 유사한 물성을 보였으나 인장신율에서는 반대의 경향을 보였으며, Izod 충격강도에서는 EPDM의 함량이 증가함에 따라 매우 다른 경향을 보였다. 즉 기존의 기계적블렌드에서는 EPDM의 함량이 증가함에 따라 충격강도의 변화가 미미하였으나, 반응블렌드의 경우 EPDM의 함량이 증가함에 따라 충격강도가 상당히 증가하였다. 결과적으로 압출에 의한 고분자의 합성 및 블렌드는 향후 공중합체 및 고분자와의 반응블렌드 소재로의 전개 가능성을 제시하였다.

감사의 글

본 연구논문은 통상산업부의 공업기반기술개발사업(반응압출분야; 1997년)의 연구비에 의해 지원받았음을 알려드립니다.

참 고 문 헌

1. R. Erdmenger, "Schneckenmaschinen für die Hochviskos-Verfahrenstechnik", Bayer A. G., Leverkusen, 1978.
2. R. Erdmenger, *Chem. Ing. Tech.*, **34**, 742 (1962).
3. H. Herrmann, "Schneckenmaschinen in der Verfahrenstechnik", Springer, Berlin 1972.
4. J. L. White, "Twin Screw Extrusion: Technology and Principles", Hanser, Munich 1990.
5. R. Frische and G. Fahr, *Kunststoffe*, **49**, 543 (1959).
6. K. Rauche and T. McClellan, U. S. Patent (filed Dec. 3, 1969) 3,642,964 (1972).

7. G. Illing, U. S. Patent(filed Oct. 23, 1964) 3, 536,680 (1970).
8. A. Sugio, T. Furusawa, K. Tanaka, T. Umemura and H. Uraber, U. S. Patent 4,115, 369 (1978).
9. L. R. Schmidt, E. V. Lovgren and P. G. Meissner, U. S. Patent 4,443,592 (1984).
10. W. Michaeli and U. Berghaus, *Kunststoffe*, **81**, 479 (1991).
11. S. B. Brown, "Reactive Extrusion", M. Xanthos Ed., Polymer Processing Institute Series, Hanser, Munich 1991.
12. K. E. Stober and J. L. Amos, U. S. Patent (filed May 27, 1948) 2,530,409 (1950).
13. J. A. Melchore, U. S. Patent(filed Jun. 10, 1953) 2,745,824 (1956).
14. G. A. Latinen, U. S. Patent(filed March 23, 1959) 3,031,273 (1962).
15. E. P. Fivel, U. S. Patent(filed May 11, 1959) 3,141,868 (1964).
16. Anonymous (BASF), German Patent 895,058 (1943).
17. S. B. Brown and C. M. Orlando, "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", **14**, 169 (1988).
18. G. Illing, U. S. Patent(filed Oct. 23, 1964) 3, 536,680 (1970).
19. D. A. Wheeler, H. F. Irving and D. B. Todd, U. S. Patent 3,630,689 (1971).
20. W. L. Hergenrother and A. W. Greenstreet, European Patent Appl.,(filed Apr. 10, 1984) 155,995 (1985).
21. J. M. Lucas and A. C. Perricone, G. B. Patent (filed March 10, 1986) 2,177,410 (1987).
22. T. M. Sopko and R. E. Lorentz, U. S. Patent (filed Jun. 14, 1986) 4,812,544 (1989).
23. W. Michaeli, H. Hocker, U. Berghaus and W. Frings, *J. Appl. Polym. Sci.*, **48**, 871 (1993).
24. W. Griehl and S. Schaaf, U. S. Patent(filed Jan. 29, 1965) 3,410,832 (1968).
25. K. Reinking, H. Vogel, K. Gartenstadt and W. Helchelhammer, U. S. Patent(filed May 21, 1970) 3,634,574 (1974).
26. H. Kye and J. L. White, *J. Appl. Polym. Sci.*, **52**, 1249 (1994).
27. 계형산, 목원대학교 논문집, 35 (1998).
28. S. Ha and J. L. White, MS Dissertation, The University of Akron (1997).
29. D. Heikens, W. Hoens, W. Barehtsen, P. Piet, H. Hiladan, *J. Polym. Sci. Symp.*, **62**, 309 (1978).
30. F. Ide and A. Hasegawa, *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 963 (1974).
31. C. C. Chen and J. L. White, *Polym. Eng. Sci.*, **33**, 923 (1993).