

폴리아미드6/반응성 폴리프로필렌(PA6/PP-g-MA) 블렌드의 기계적 특성과 모폴로지

고재송[†] · 장윤호*

기술표준원 화학부, *인하대학교 화학공학과
(1999년 7월 8일 접수, 1999년 11월 6일 채택)

Mechanical Properties and Morphology of Polyamide 6/Maleated Polypropylene Blends

Jae Song Koh[†] and Yoon Ho Jang*

Department of Chemical Science and Technology, Agency for Technology & Standards, 2, Kwacheon 427-010, Korea

*Department of Chemical Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea

(Received July 8, 1999; accepted November 6, 1999)

요약: 폴리아미드6(PA6)과 무수말레산이 그래프트된 폴리프로필렌(PP-g-MA)의 용융혼합된 블렌드계를 제조하고, 이 블렌드계의 인장, 굴곡, 충격, 동적기계적 특성 및 상구조의 변화를 조사하였다. 인장강도와 인장탄성율은 두 조성물의 혼합에 따른 상승효과가 나타났고, 굴곡특성의 경우는 두 조성물의 산술평균값을 유지함을 알 수 있었다. 그리고 충격강도의 경우는 PA6/PP-g-MA 50/50 wt % 조성에서 최대값을 보였다. $\tan \delta$ 결과로부터, 두 조성물간의 반응에 의해 혼화성이 증가되었음을 확인하였다. 또한 상구조와 충격강도의 결과로부터, 본 블렌드계는 PA6 매트릭스에 PP-g-MA가 2 μm 정도 크기로 고르게 분산되어진 경우에 우수한 내충격성을 갖음을 알 수 있었다.

Abstract: Melt blends of polyamide 6(PA6) and polypropylene grafted maleic anhydride(PP-g-MA) were prepared to study the influence of chemical reaction between the two polymer components. The tensile, flexural, izod impact, dynamic mechanical properties and phase structure were investigated for this blend system. Tensile strength and modulus of the blends showed synergetic effect upon blending of two polymer components. Flexural properties maintained the value of numerical mean calculated from the weight ratio of two components. Also, notched izod impact strengths showed maximum in the PA6/PP-g-MA 50/50 wt % blend. From the change of $\tan \delta$ observed, we confirmed the increase of miscibility in this blend system by chemical reaction between PA6 and PP-g-MA. Blends of good impact resistance could be obtained when the PP-g-MA particles of 2 μm was dispersed in the PA6 matrix.

Keywords: polyamide 6, PP-g-MA, blend, miscibility, impact strength, morphology

1. 서 론

비상용성(immiscible) 고분자 블렌드는 이중상 모폴로지, 얇은 계면, 그리고 좋지 않은 화학적, 물리적 계면간력으로 특징지어진다. 따라서 적당한 방법에 의해 이와 같은 문제점을 해결하지 못한 다면 비상용성 블렌드에서는 우수한 기계적 물성을 기대하기 어렵다. 비상용성 고분자 블렌드의 물성향상을 위한 방법으로는 상용화제를 사용하는 방법, 고분자 블렌드 제조시에 두 고분자 사이에 반응을 일으키는 방법, 상호침투 망상 고분자를 제조하는 방법, 두 고분자를 가교시키는 방법 등 매우 다양한 방법이 사용되고 있다. 이중 상용화제를 첨가하는 것이 가장 일반적이며, 최근에는 가공시에 반응을 일으켜 모폴로지를 제어하는 방법에 관심이 모아지고 있다.

비상용성 블렌드의 반응가공은 고무충진 플라스틱이나 열가소성 고무(thermoplastic elastomers)와 같은 고성능 고분자 블렌드의 설계와 모폴로지 제어에 효과적이다. 반응가공은 기능화된 조성물로 인해 두 상의 계면에 블록 또는 그래프트 공중합체를 형성하는 반

응을 수반한다. 이와 같은 공중합체는 두 상 사이의 접착강도를 증가시키고 미세한 모폴로지 형성을 가능하게 해주는 일종의 유화제(emulsifier) 역할을 한다.

블렌드의 분산상의 크기 및 분포 등과 같은 모폴로지는 물성에 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있으며 많은 연구가 분산상 크기의 제어에 집중되어 왔다. 이러한 모폴로지에 영향을 미치는 인자로는 조성[1], 점도비[2], 계면장력[3], 전단응력[4], 압출기의 종류와 스크류 모양 및 배열[5] 등이 잘 알려져 있다. 비반응블렌드의 경우 상기 인자에 관한 연구가 많이 진행되었으나, 반응블렌드의 경우에는 상대적으로 연구가 미진한 상태이다.

나이론 6과 폴리프로필렌의 블렌드는 내화학성, 내습성, 치수안정성, 경제성등의 향상을 가져온다. 그러나 이와 같은 이점을 얻기 위해서는 상용화의 발현이 필수적이다. 이를 위한 하나의 접근방법은 무수말레산(maleic anhydride)이 그래프트된 폴리프로필렌(PP-g-MA)을 제 3의 성분으로 도입하는 것이다. 무수말레산은 반응중 나이론 6의 말단 아민기와 반응하여 block 또는 graft 공중합체를 형성한다. 이와 같이 PP-g-MA를 상용화제로 사용한 나이론 6과 폴리프로필렌 블렌드에 관한 연구들이 여러 차례 보고된 바 있다[6-13]. 그러나 PP-g-MA를 제3의 성분이 아닌 나이론 6과의 블렌드 모재로 도입한 예는 거의 보고된 바 없다.

[†] 주 저자 (e-mail: jskoh@ats.go.kr)

본 연구에서는 PP-g-MA를 PA6와 용융블렌드 중에 반응을 유도함으로써 혼화성을 개선시키는 것이 주된 목적이며, 부수적으로 내충격성 등과 같은 특성의 향상을 도모하고자 하였다. 특히 혼화성의 관찰을 동적기계분석법을 이용하여 해석하고자 하였다. 또한 나이론 6와 무수말레산이 그래프트된 폴리프로필렌을 용융블렌드하여 공중합화를 유도함으로써 계면접착력의 향상을 도모하였고, 블렌드물의 기계적 특성과 열적거동 및 상구조의 변화를 조사하였다.

2. 실험

폴리아미드 6(PA 6)는 일본 Unichika사의 A1030 BRF를 사용하였고, 무수말레산 그래프트 폴리프로필렌(PP-g-MA)은 호남석유화학의 POPELEN BP330을 사용하였고, 무수말레산 함량은 0.2 wt %였다.

시편은 자체 제작한 사출형압출편향장치(φ35 mm, L/D = 10)를 사용하여 240 °C에서 60 rpm으로 PA6/PP-g-MA의 조성을 무게비로 100/0, 75/25, 50/50, 25/75, 0/100으로 하여 용융블렌드하여 제조하였다.

인장 및 굴곡시험은 United사의 Universal Testing Machine (model 1123)을, 충격시험은 Yasuda Seiki사의 Universal Impact Tester with Refrigerator(model 195-R)을 사용하였다. 인장시험은 ASTM 638, 굴곡시험은 ASTM D790, 충격시험은 ASTM D256에 근거하여 실시하였고, 오차를 줄이기 위하여 7회 반복시험하여 최대 및 최소값을 버린 후 나머지의 평균값을 취하였으며 시험온도 20 ± 2 °C, 습도 60 ± 2%를 유지하였다.

동적기계적 특성은 TA Instrument사의 DMA(dynamic mechanical analyzer) 2980을 사용하였고, 실험 조건은 single bending mode, frequency 1Hz, heating rate 2 °C/min.로 설정하였고, -100 ~ 100 °C의 온도범위에서 storage modulus, loss modulus 및 tan δ 를 측정하였다.

조성별 모폴로지 관찰을 위하여 각 블렌드물의 파단면을 SEM (scanning electron microscopy)으로 관찰하였다. SEM은 Philips사의 XL-30을 사용하였고 시편은 충격시험 후 절단된 파단면을 관찰하였다.

3. 결과 및 토론

3.1. 조성에 따른 기계적 성질

고분자 블렌드는 구성성분에 따라 분자간에 작용하는 힘이 다르고, 구성성분 상(phase)의 크기, 분포 등은 가공조건에 따라 변화될 수 있으며, 블렌드의 기계적 물성은 이들의 영향을 받는다[14]. 또한 불균일계 블렌드는 상 계면간의 접착력이 약하므로 균일계 블렌드에 비해 물성이 떨어지는 경향이 있다. PA6/PP-g-MA 블렌드계의 인장강도를 Figure 1에, 인장탄성을 Figure 2에 나타내었다. 인장강도와 인장탄성을 모두 전조성에 걸쳐 PA6와 PP-g-MA 특성값을 산술평균한 값보다 높은 것으로 보아 두 조성물의 혼합에 따른 상승효과가 나타남을 알 수 있는데, 이는 PP-g-MA의 MA(maleic anhydride)가 PA6과의 반응[15]에 의해 계면접착력이 강화되었기 때문으로 생각된다. 이로써 소량의 MA일지라도 PA6과의 반응에 의해 인장성능의 개선이 이루어지는 것으로 생각된다. PP-g-MA를 25 wt % 이상 첨가할 경우에는 PP의 특성에 의해 평균값보다는 높지만, 그 차이가 줄어들음을 알 수 있다. 다시 말해 PP-g-MA 25 wt % 첨가시까지는 오차범위를 감안하면 PA6의 특성에 기인하여 인장특성이 유지되는 것으로 판단된다.

PA6/PP-g-MA 블렌드계의 굴곡특성을 Figure 3과 Figure 4에

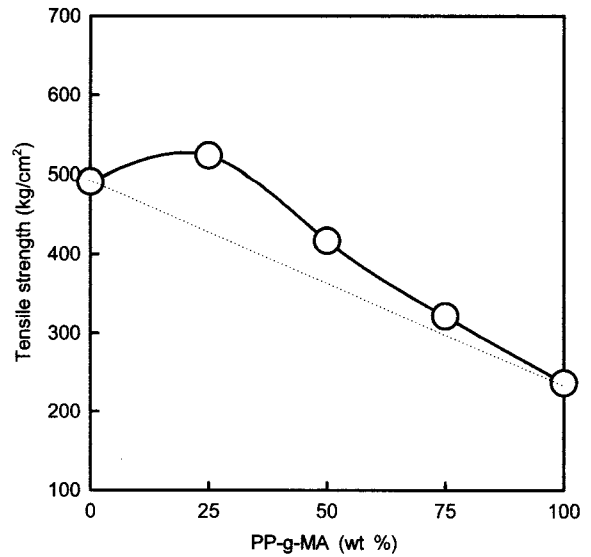


Figure 1. Tensile strength vs. wt % of PP-g-MA in the blend of PA6/PP-g-MA.

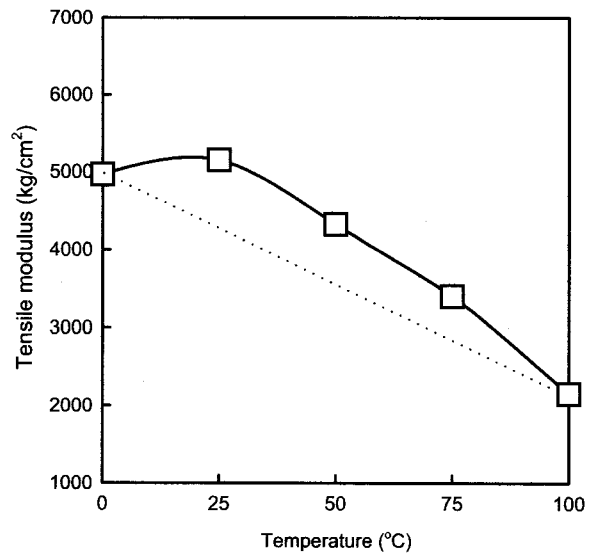


Figure 2. Tensile modulus vs. wt % of PP-g-MA in the blend of PA6/PP-g-MA.

나타내었다. 굴곡강도(Figure 3)의 경우는 전조성에 걸쳐 산술평균값과 거의 동일한 값을 나타내었는데 이는 각 조성물의 특성을 그대로 유지함을 나타내는 결과이다. 일반적으로 PA6의 굴곡특성은 수분흡수시 크게 감소하는데 이를 보완하기 위해 폴리올레핀과 블렌드하여 굴곡특성의 수분영향을 크게 줄일 수 있다. 또한 굴곡탄성율(Figure 4)의 경우, PP-g-MA 25 wt %와 75 wt % 첨가시에는 산술평균값을 유지하는 반면 PP-g-MA 50 wt % 첨가시에는 산술평균값 이상을 나타내었다. PP-gMA 25 wt % 첨가시는 반응에 의한 혼화성의 개선이 이루어졌지만, PA6의 특성에 더 영향을 받아 인장특성에서와 같이 뚜렷한 증가나 개선을 보이지 않았다. 또한 75 wt %의 경우, 반응은 더 이루어져 혼화도의 개선은 상당히 이루어진 것으로 상구조 관찰 결과에서 확인하였지만, 인장과 굴곡특성 모두 PP-g-MA 고유특성에 더 영향을 받은 것으로 판단된다. PP-g-MA 50 wt %의 경우는 인장특성과 비교하여 PP-g-

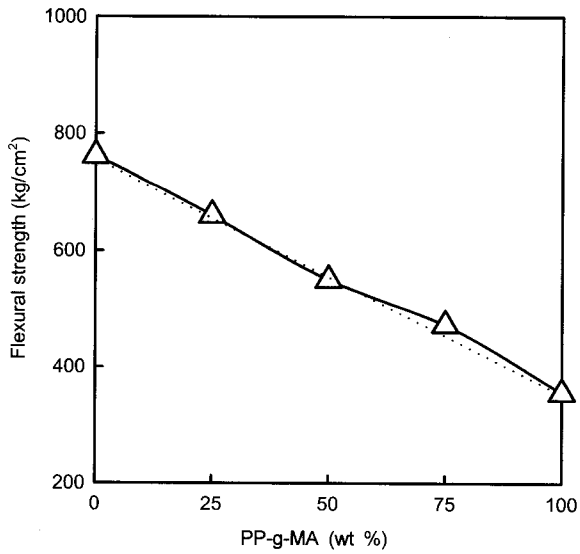


Figure 3. Flexural strength vs. wt % of PP-g-MA in the blend of PA6/PP-g-MA.

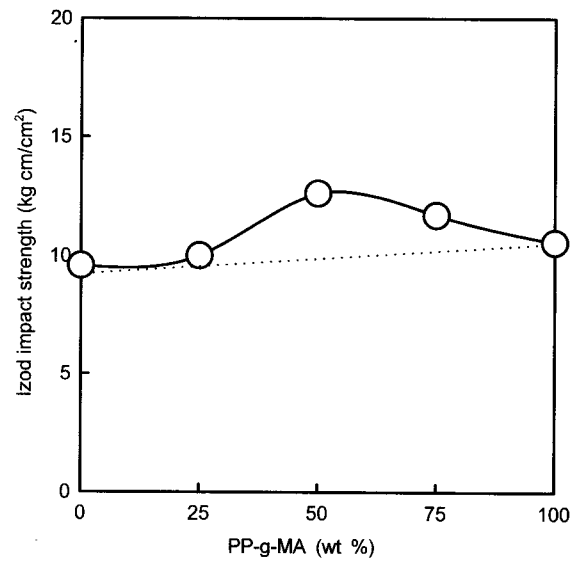


Figure 5. Izod impact strength vs. wt % of PP-g-MA in the blend of PA6/PP-g-MA.

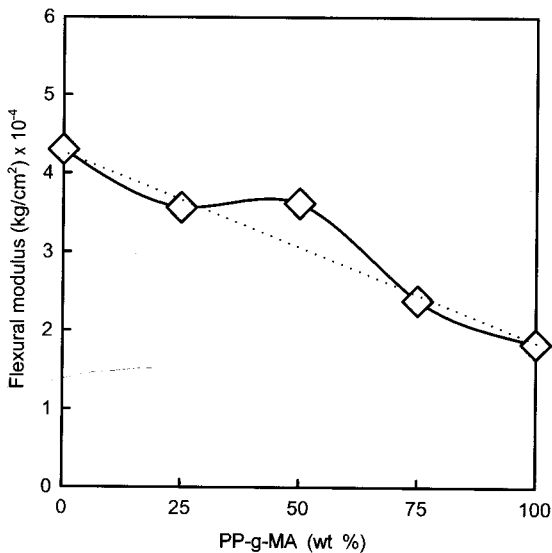


Figure 4. Flexural modulus vs. wt % of PP-g-MA in the blend of PA6/PP-g-MA.

MA에 대한 영향을 덜 받고 상구조에 따른 상승효과가 나타난 것으로 생각된다. 또한 PA6 50 wt %까지는 PA6의 고유특성에 더 영향을 받아 상승효과가 뚜렷하게 나타나 보이는 것으로 판단된다.

Figure 5에 각 조성별 PA6/PP-g-MA 블렌드의 notched izod 충격강도 결과를 나타내었다. PP-g-MA의 함량에 비례하여 증가하다가 PA6/PP-g-MA 50/50 wt % 조성에서 최대값을 나타낸 후 다시 감소하는 경향을 보이며, 전체적으로는 PA6와 PP-g-MA 특성값에 대한 산술평균값보다는 높게 나타났다. 이는 Figure 7의 SEM 측정결과에서 알 수 있듯이 PA6/PP-g-MA 75/25 wt %의 경우는 PA6 매트릭스에 PP-g-MA가 분산상을 이루는 구조이며 분산상의 크기가 10 μm 정도이고, PA6/PP-g-MA 25/75 wt % 조성은 PP-g-MA 매트릭스에 1 μm 정도 크기의 PA6 입자가 분산되어 있는 구조로서 상대적으로 충격을 효과적으로 흡수하지 못하고 PA6/PP-g-MA 50/50 wt % 조성은 PA6 매트릭스에 PP-g-MA가

2 μm 정도로 고르게 분산되어 효과적으로 충격을 흡수하여 최대값을 보이는 것으로 생각된다.

비상용성계의 경우는 계면의 두께가 얇아 두 고분자를 연결하는 고분자 사슬이 거의 없기 때문에 크레이징이 파괴과정 중에 발생하지 못하여 매우 낮은 충격강도가 나타나지만, 상용성계의 경우는 크랙팁 선단에서 크레이즈가 형성되며 계면에서 충분히 에너지를 흡수하여 충격강도가 증가한다. 계면이 얇고 분산상이 큰 경우는 크레이즈를 형성하지 못하고 분산상의 주위로 충격이 전달되어 파괴가 일어나서 충격강도가 낮게 나타나며 분산상의 크기가 크레이즈보다 작은 경우에도 충격이 바로 전달되어 충격강도가 낮다. 따라서 어느 정도의 계면접착력과 분산상의 크기가 1~2 μm 정도로 균일한 경우 충격에 의한 충분한 에너지 흡수효율이 높아 충격강도가 높아진다.

3.2. 블렌드물의 동적기계적 특성

각 블렌드물의 DMA 측정결과를 Figure 6에 나타내었다. 순수한 PP-g-MA의 경우 15 °C 부근에서 T_g 피크가 나타났으며, 순수 PA6에서는 두 피크가 관찰되었는데 고온 쪽의 65 °C 부근에서 PA6의 고유한 T_g 피크가 나타났고, 저온 쪽에서 아미드기의 segmental motion[15]을 나타내는 것으로 생각되는 피크가 -60~-50 °C 부근에서 관찰되었다. 이들 특성 피크들 중 PP-g-MA의 함량이 증가함에 따라 PA 6의 T_g에는 변화가 거의 없지만 PA6의 아미드기의 segmental motion을 나타내는 저온 피크가 고온 쪽으로 이동하다가 사라지며 PP-g-MA의 T_g 피크는 저온 쪽으로 이동하다가 사라지는데, 이는 PA6의 아미드기와 PP-g-MA간의 반응에 의해 혼화성이 증가하고 있는 결과라 생각된다.

3.3. 블렌드물의 모폴로지

Figure 7에는 분산입자의 크기, 분산상 및 계면접착력 등을 알아보기 위하여 각 조성별 PA6/PP-g-MA 블렌드의 파단면을 주사전자현미경(SEM)으로 관찰한 결과를 나타내었다. PA6/PP-g-MA 75/25 wt %는 PA6 매트릭스에 PP-g-MA가 10 μm 정도 크기로 분산되어 있는 결과를 보이며, 충격에 의한 파단시 분산상이 이탈된 흔적이 많은 것으로 보아 계면접착력이 그다지 좋지 않은 것으로 판단된다. PA6/PP-g-MA 50/50 wt %는 PA6 매트릭스에 PP-

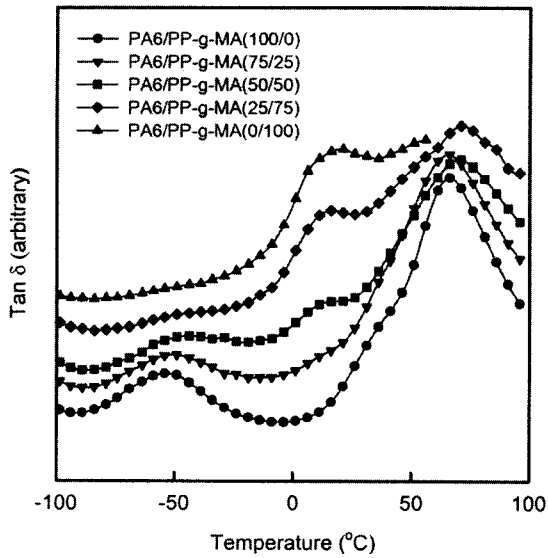


Figure 6. Tan δ of PA6/PP-g-MA blend system.

g-MA가 분산되어 있는 상구조로 그 크기는 평균적으로 2 μm 정도임을 확인하였고 충격에 의한 파단시 분산상의 이탈현상이 급격히 감소한 것으로 보아 화학적 반응에 의한 계면접착력이 개선된 결과라 생각된다. PA6/PP-g-MA 25/75 wt %는 PP-g-MA 매트릭스에 PA6이 1 μm 이하로 균일하게 분산되어 있는 구조를 보이고 있으며 반응에 의한 계면접착력이 상당히 개선되어졌음을 알 수 있다. Figure 5의 충격강도 결과와 비교하여 보면, 분산상의 크기가 너무 크거나 작은 경우보다는 적당한 크기(2 μm 정도)가 충격에 대한 에너지 흡수효과가 좋아 내충격성이 향상됨을 알 수 있다.

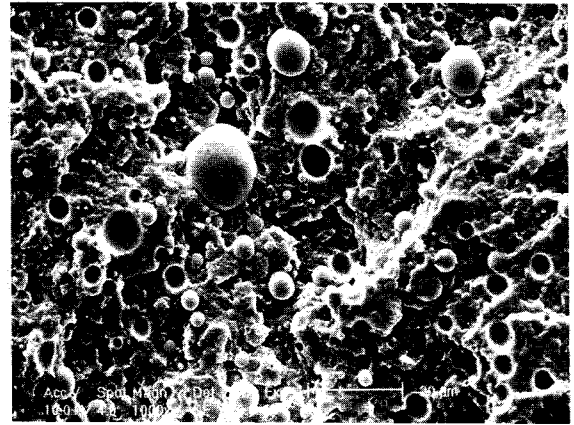
4. 결 론

폴리아미드6과 무수말레산이 그래프트된 폴리프로필렌을 용융 혼합 중에 반응을 유도하여 계면접착력의 개선을 도모하였고, 제조된 시편의 기계적, 열적 특성 및 모폴로지를 관찰한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

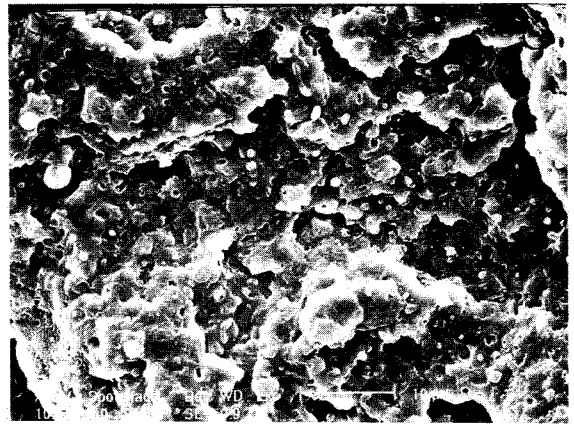
- 1) PA6/PP-g-MA 블렌드의 기계적 특성 중 인장강도와 탄성율은 혼합에 따른 상승효과가 관찰되었고 굴곡강도와 탄성율의 경우는 두 조성고분자의 특성 값으로부터 계산된 조성별 산술평균값을 유지하였다.
- 2) 조성별 notched Izod 충격강도를 조사한 결과, PA6/PP-g-MA 50/50 wt % 조성에서 최대를 보였으며 전 조성에 걸쳐 충격강도가 산술평균값을 상회하였다.
- 3) 각 조성의 $\tan \delta$ 의 변화에서도 PP-g-MA 함량이 증가할수록 혼화성이 증가하는 결과를 얻었다. 즉, PA6의 아마이드 소프트 세그먼트 운동에 의한 피크와 PP-g-MA의 Tg를 나타내는 피크가 PP-g-MA 함량이 증가할수록 안쪽으로 이동하는 고분자 블렌드계의 전형적인 혼화성 증가 거동을 보였다.
- 4) 블렌드계의 모폴로지를 관찰한 결과, PP-g-MA 함량이 증가할수록 분산상의 크기가 감소하고 고른 분산을 보이는 혼화성 증가의 전형을 보였다. 다만, 충격강도와 비교하였을 때 PA6/PP-g-MA 50/50 wt %에서 최대를 보였다.

참 고 문 헌

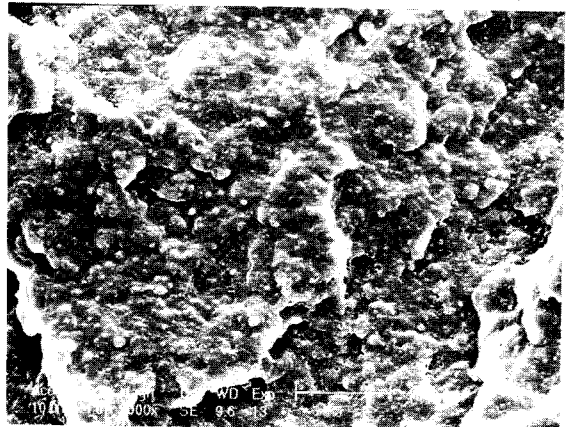
1. G. R. Jordhamo, J. A. Manson, and L. H. Sperling, *Polym.*



PA6/PP-g-MA 75/25



PA6/PP-g-MA 50/50



PA6/PP-g-MA 25/75

Figure 7. SEM micrographs of PA6/PP-g-MA blend system.

Eng. Sci., **26**, 517 (1986).
 2. S. Wu, *Polym. Eng. Sci.*, **7**, 335 (1987).
 3. J. J. Elmendorf and A. K. Van Der Vegt, *Polym. Eng. Sci.*, **26**, 1332 (1986),
 4. J. M. Willis, B. D. Favis, and C. Lavalley, *J. Mater. Sci.*, **28**, 1749 (1993).
 5. W. Thiele, *Compalloy '90*, Schotland Business Inc. (1990).
 6. F. Ide and A. Hasegawa, *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 963 (1974).

7. S. J. Park, B. K. Ki, and H. M. Jeong, *Eur. Polym. J.*, **26**, 131 (1990).
8. T. Nishio, Y. Suzuki, K. Kojima, and M. Kakugo, *7th Annual Meeting Polymer Processing Society*, Hamilton, Ontario, Canada, (1991).
9. T. Nishio, Y. Suzuki, K. Kojima, and M. kakugo, *J. Polym. Eng. (Japan)*, **10**, 123 (1991).
10. S. Hosoda, K. Kojima, Y. Kanda, and M. Aoyagi, *Polym. Networks Blends*, **1**, 51 (1991).
11. R. Holsti-Miettinen and J. Seppala, *Polym. Eng. Sci.*, **32**, 868 (1992).
12. F. P. La Mantia, *Adv. Polym. Tech.*, **12**, 47 (1993).
13. P. Scholz, D. Froelich, and R. Muller, *J. Rheology*, **33**, 481 (1989).
14. D. R. Paul, "Multicomponent Polymer Materials", ACS, Washington, DC (1996).
15. Z. Yu, Y. Ou, Z. Qi, and G. Hu, *J. Polym. Sci.*, **36**, 1987 (1998).