

Poly(phenylene ether)/Polyamide 블렌드의 상용화에 관한 연구

김형수[†], 임종철^{*}

단국대학교 공과대학 화학공학과, *제일모직 종합 연구소
(2001년 1월 9일 접수)

A Study on the Compatibilization of Blends Based on Poly(phenylene ether) and Polyamide

Hyungsu Kim[†] and J. C. Lim^{*}

Department of Chemical Engineering, Dankook University, Seoul 140-714, Korea

*Cheil Industries Inc., R & D Center, Kyongki-Do 437-010, Korea

[†]e-mail: hkim@ns.dankook.ac.kr

(Received January 9, 2001)

요약: 폴리페닐렌 에테르 (PPE)/폴리아미드 (PA)를 근간으로 하는 블렌드를 상용화하기 위하여 부타디엔 고무에 스티렌이 그래프트된 공중합체 (g-BS)를 합성하고 여기에 폴리아미드의 말단기인 아민기와 반응성이 높은 무수말레인산기를 그래프트시킨 g-BS*를 도입하여 블렌드의 형태학과 기계적 성질의 변화를 조사하고 상용화제로서의 성능을 평가하였다. 폴리아미드 연속상에 분산되어 있는 PPE상의 크기와 이에 따른 기계적 성질의 변화는 사용된 g-BS의 구조와 관능기의 함량과 밀접한 관계를 나타내었다. 블렌드의 내열성과 내충격성의 균형을 위하여 g-BS성분을 PPE상에 내재시키는 것이 중요하고, 이러한 상구조의 형성은 g-BS에 포함된 폴리스티렌의 함량과 분자량이 적절하게 유지될 때 가능하였다. 고무함량과 그래프트된 폴리스티렌의 분자량이 일정하게 고정된 상태에서, g-BS*에 존재하는 무수말레인산의 함량이 낮거나, 고무입자의 크기가 커질 경우에는 연속상과 분산상의 계면 보강이 효과적으로 이루어지지 못하여 기계적 성질이 저하되었다. 본 연구에서 적용한 g-BS*를 사용하면, 폴리페닐렌 에테르에 관능기를 도입하여 상용화하는 기존의 방법과 동등한 정도의 물성이 달성될 수 있으며, 자연 색상이 보다 우수한 수지의 제조가 가능함을 확인하였다.

ABSTRACT: Compatibilization of blends based on poly(phenylene ether) (PPE) and polyamide (PA) has been practiced with the incorporation of a copolymer formed by grafting polystyrene onto polybutadiene latex (g-BS) which is further functionalized with maleic anhydride (MAH) (g-BS*) to impart reactivity with amine groups of PA. The major focus has been placed on the effect of the various structural factors in g-BS* on the phase morphology and mechanical performance of the blends. For the balance of impact strength and heat resistance, it was important to locate g-BS* particles inside of the PPE phase, which was accomplished by the proper control of the molecular weight and amount of PS in g-BS*. For g-BS*'s having constant molecular weight and amount of PS, the reduction of MAH content or increase of rubber particle size in g-BS* resulted in the increase of domain size and consequently loss in mechanical properties. Based on the comparison made with the conventional PPE/PA blend comprising MAH grafted PPE as a compatibilizer, it was confirmed that the comparable level of mechanical performance can be achieved by an appropriate g-BS* type material with improved whiteness index.

Keywords: poly(phenylene ether), polyamide, ternary blends, reactive compatibilization.

서 론

플라스틱 소재는 일반 소모성 부품에서부터 높은 성능을 요구하는 자동차, 건축구조, 정보통신 산업까지 넓은 영역으로 사용범위가 확대되고 있으며, 이러한 다양한 용도에 적용되기 위해서는 고강도, 내열성, 고탄성 및 고충격성 등의 특성이 절실히 요구된다.

Poly(2,6-dimethyl phenylene ether) (PPE) 수지는 미국의 General Electric (GE)사에서 개발된 이후 뛰어난 내열성을 기반으로 하여 high impact polystyrene (HIPS)과의 블렌드 형태로 유용한 산업 소재가 되었으며, 비교적 최근에는 비상용계 블렌드를 화학적인 방법으로 상용화시키는 반응압출 기술에 의하여 polyamide (PA), poly(butylene terephthalate) (PBT) 등과의 알로이 형태로 활용되고 있다. 특히 PPE/PA 수지는 각 구성 수지의 단점을 효과적으로 상호 보완하여, 내열성, 내충격성, 그리고 내화학성 등이 균형 있게 발현되어, on-line 도장 (E-coating)이 가능한 자동차 외장 재료로 적합한 수지이다.

PPE/PA의 일반적인 상용화 기술은 일련의 특허에서 잘 나타나 있는데,¹⁻³ 주로 maleic anhydride (MAH)를 개시제와 함께 PPE에 도입하여 MAH가 그래프트된 PPE를 제조한 후 다음 단계에서 PA와의 혼련시에 두 상간의 반응을 유도하는 것이 그 주된 내용이다. 이러한 기술은 MAH와 PA의 활발한 반응으로 인하여 매우 효과적인 상용화방법으로 인식되고 있는 것이 사실이고, styrene-ethylene/butylene-styrene (SEBS)과 같은 삼중 블록 공중합체를 충격보강제로 사용하면 형태학상으로 PA 연속상에 PPE가 분산되어 있고 여기에 SEBS 고무가 내재해 있는 삼상계를 이룸으로써 위에서 언급한 제반 기계적 강도의 균형이 우수한 수지의 제조가 가능하다. 그러나, 한편으로는 이 기술이 이미 특허상에 등록된 기술인 바 산업적인 적용이 제한적일 뿐만 아니라, 성능 측면에서도, PPE를 MAH로 개질하면 반응성이 부여되지만, 최종적인 수지 조성물의 자연 색상이 매우 탁해지게 되어 이산화 티타늄등의 조색제를 사용하더라도 밝은 색의 성형물을 만들 수 없는 단점이 있다.

따라서 본 연구에서는 기존에 발표된 기술의 단점을 해소함과 동시에 기술적으로 차별화된 방법을 고안하여 PPE/PA 블렌드를 상용화하고자 하였다. 잘 알려진 바와 같이, PPE는 polystyrene (PS)과 전 조성비에서 상용성을 가지기 때문에,⁴ SEBS와 같이 styrene 성분을 포함하는 고무들은 PPE의 강인화에 효과적으로 작용할 수 있다. 그러나 이전의 연구들에서 지적된 바와 같이, PA가 연속상으로 존재하는 이성분계 또는 삼성분계의 경우 고무 입자간의 거리가 임계값보다 작아야 취성-연성의 전이가 가능해 지기 때문에 고무상 자체 또는 고무상을 포함하는 혼합 분산상 (PPE+고무)의 크기를 1~2 μm 이하로 적절히 유지하는 것이 대단히 중요하다.⁵⁻⁹ 이 때, 분산상의 크기는 연속상과 분산상의 조성비와 점도비에 따라서 변화되는 것이 일반적이며, 더욱 중요하게는 PPE와 고무상에 존재하는 반응성 단량체의 함량, 즉 개질 정도와 개질된 성분자체의 함량에 의하여 매우 민감하게 좌우된다. 아울러 수지의 내열성 측면에서는 충격보강을 목적으로 투입한 고무 입자들이 어디에 위치하는지가 중요하게 되는데, 상대적으로 유리전이 온도가 높은 PPE상에 고무입자들을 고정시키는 것이 유리하다. 이러한 원칙들을 고려하여, 본 연구에서는 평균 입경이 각각 0.1과 0.3 μm 인 polybutadiene 고무 라텍스에 styrene을 그래프트 중합시킨 공중합체 (g-BS)를 제조하고 이를 MAH로 개질한 후 PPE/PA 블렌드에 적용하여 상용성을 향상시키고자 하였다. 물론, 성분상으로 g-BS는 상업적으로 널리 쓰이는 HIPS와 동일하지만 중요한 것은 고무의 평균 입경 측면에서 기존의 HIPS의 경우 약 2-3 μm 의 매우 큰 크기를 유지하기 때문에 PPE와 혼합 분산상을 이루었을 때 그 크기가 PA 연속상의 강인화에 요구되는 수준이하로 유지되는 것이 불가능하다. 반면에 g-BS의 고무 입경은 상대적으로 매우 작기 때문에 PPE와 PA의 계면을 균일하게 보강할 수 있을 뿐만 아니라, PPE와 혼합분산상을 이루어도 조성에 따라 보다 다양한 범위의 크기를 갖는 분산상을 형성할 수 있는 장점이 있다. 본 연구의 주된 관점으로, 전체적인 조성비율과 g-BS의 구조 및 개질 정도에 따라 최종 제조된 블렌드의 기계적 성질이 어떤 경향으로 변하는지를 평가하고, 최적의 물성 균형을 이루는 형태학에 대하여 조사하였다.

실 험

시료 및 블렌드 제조. 실험에 사용된 시료중 PA6는 (주)코오롱의 수평균 분자량이 30000 g/mol인 KN-171을 사용하였고, PPE는 유리전이 온도가 약 216 °C인 일본 Asahi사의 제품으로 고유점도가 25 °C 클로로포름 용매에서 측정하였을 때 0.28 dL/g에 해당하는 고유점도 grade가 적용되었다. 충격보강 고무로서 SEBS형태를 가지는 미국의 Shell사에서 판매하는 Kraton G1651 (PS함량=30%, 수평균 분자량=29000)가 첨가되었다.

상용화에 필요한 그래프트 공중합체 g-BS를 얻기 위하여 polybutadiene 라텍스와 styrene 단량체를 반응기에 넣고, 이 혼합물에 분자량 조절을 위하여 약 0.1-0.5 중량부의 과황산칼륨 및 몰레인산 나트륨을 각각 부가시켜 여러 가지 조건에서 유화중합을 실시하였다. 본 연구에 적용한 여러 가지 g-BS의 분석 결과를 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 제시한 데이터 중에서 그래프트 PS의 분자량은 오존 산화법 (ozonolysis)에 의하여 구하였다. 이렇게 얻어진 각각의 g-BS는 PA와의 반응성을 부여하기 위하여 MAH와 개시제인 dicumyl peroxide (DCP)를 적정 비율로 조합하여 단축압출기(가공온도 200 °C)에서 개질되었다. g-BS에 그래프트된 MAH의 함량은 제조된 펠렛을 클로로포름/메탄올 용액으로 재 침전시킨 후, 적외선 분광기로 MAH의 특성피크(1780 cm^{-1})의 면적을 측정하여 산출하였다. 정량분석에 필요한 보정은 MAH함량이 알려진 일련의 조성물들을 기준으로 준비되었다. 각 실험조건에서 얻어진 MAH의 그래프트 함량에 대한 결과를 바탕으로 특별한 경우를 제외하고, MAH가 약 4.4% 그래프트된 g-BS를 선택하여 블렌드에 적용하였고, 개질되지 않은 g-BS와의 구별을 위하여 MAH가 그래프트된

g-BS는 g-BS * 로 표기하였다. 한편, 기존의 상용화 방법과의 비교 평가 실험을 위하여 MAH 5중량부와 DCP 1중량부를 첨가하여 MAH가 1.47% 그래프트된 PPE (PPE *)를 제조하여 블렌드에 적용하였다.

블렌드의 제조는 PA/(PPE+g-BS*)/SEBS의 조성을 여러 조합으로 변화시키면서 시행하였다. 직경이 40 mm이고 길이/직경 비가 35인 Berstoff사의 co-rotating 이축 압출기를 사용하여 270~300 °C의 각 영역별 온도에서 스크류 회전 속도를 300 rpm으로 고정하고 투입속도를 30 kg/hr로 하여 펠렛 형태로 제조하였다. 압출시 수분에 의한 영향을 배제하기 위하여 모든 시료들은 충분히 건조되었다. 혼합방법으로는 우선 충격보강 고무를 PPE상에 내제시키기 위하여 주어진 조성비에 따라 PPE/SEBS/g-BS*를 1차 압출가공하여 혼련한 후에 다시 PA와 가공하여 PA를 연속상으로 제조하는 2단계 압출 방법을 사용하였다.

시편제조 및 물리적 성질 측정. 압출기를 통하여 얻어진 각 조성별 블렌드의 펠렛들은 100 °C로 유지되는 건조기에서 약 10시간 정도 건조된 후 Battenfield사의 BAT800-400 사출기를 이용하여 기계적 성질 측정을 위한 시편으로 제작되어 23 °C에서 48시간 방치 후 측정되었다. 충격강도는 ASTM D256의 규격에 따라 1/8" 시편에 notch를 만든후 Toyoseiki Izod 시험기를 사용하여 측정하였으며, 열변형 온도의 경우에는 ASTM D648 규격에 따라 시편을 제작하여 4.6 kg의 하중에 대하여 온도를 변화시켜서 측정하였다. 인장 물성의 측정은 ASTM D638 규격으로 제작한 시편을 사용하여 Instron사의 만능시험기로 상온에서 측정하였다. 블렌드 내에서 일어난 반응의 정도와 이에 따른 점도의 변화를 정성적으로 비교하기 위하여 용융흐름지수 (melt flow index, MI)를 275 °C에서 5 kg의 하중으로 측정하였다.

형태학 관찰. 형태학 관찰을 위하여 제조한 블렌드의 펠렛을 260 °C에서 압축 필름을 만들었다. 분산상의 관찰을 위하여 시편을 액체질소 분위기에서 고무상의 변형을 방지하면서 절단하였다. 이렇게 만들어진 파단면에 용매인 클로로포름을 사용하여 분산상을 추출하였고, 진공에서 Au/Pd로 코팅 처리한 후 주사전자 현미경(SEM, JEOL JSM-840A)으로 관찰

Table 1. Material Data for Graft Copolymer g-BS

code	M_w of grafted PS	rubber size (μm)	rubber content (%)
g-BS1	111900	0.1	45
g-BS2	200000	0.1	30
g-BS3	300000	0.1	30
g-BS4	500000	0.1	30
g-BS5	200000	0.3	30

하였다. 또한, 블렌드물의 상구조는 필름의 과단면을 Reichert-Jung 극세 마이크로톰으로 절단하여 2% OsO₄ 수용액에 48시간 침적후 다시 0.5% RuO₄ 수용액의 vapor로 30분간 처리하여 투과 전자 현미경 (TEM, JEOL JEM-2000X)을 사용하여 관찰하였다. OsO₄는 g-BS의 butadiene 고무상을 착색하고 RuO₄는 PPE와 styrene성분을 선택적으로 착색하게 되므로, SEBS 블록공중합체의 경우 EB 성분이 착색이 안되어, 구성 성분들의 위치를 정확하게 구분할 수 있다.

결과 및 고찰

먼저 고무 함량이 45%인 g-BS1*를 이용하여 2단계 압출에 의하여 PA6/(PPE+g-BS1*)/SEBS의 조성이 60/32/8인 블렌드를 제조하였으며, 이 때 PPE상내의 g-BS1*의 함량을 12.5, 25, 그리고 37.5%로 변화시켰다. Figure 1에 g-BS1*의 함량 변화에 따른 분산상의 변화를 SEM으로 관찰한 결과를 나타내었는데, g-BS1*의 함량이 증가할수록 분산상의 크기가 감소하는 것을 볼 수 있다. 블렌드를 구성하는 성분들의 분배와 위치에 대한 정보는 TEM 관찰을 통하여 얻은 Figure 2에서 알 수 있는데, 대체로 SEBS는 PPE 분산상에 내제되어 있으나, g-BS1*는 상당한 양이 PA연속상으로 빠져나가 있고, PPE와 고무성분을 포함한 분산상의 크기는 작게는 0.3 μm 수준에서 크게는 3 μm 정도로 분포되어 있는 것으로 확인되었다. Figure 3에 g-BS1*의 함량증가에 따른 충격강도와 열변형 온도의 변화를 나타내었는데, 충격강도는 g-BS1* 함량이 증가함에 따라서 다소 증가하는 경향을 보였다. 서론에서 언급하였듯이, g-BS1*를 통하여 기대하는 역할은 styrene성분으로 인한 PPE상과의 상용성을 유지하면서 MAH로 인한 PA와의 반응을 통하여 PPE와 고무성분을 포함하는 분산상의 크기를 감소하는 것이다. 이러한 관점에서, 현미경 사진에도 나타난 바와 같이, Figure 3에 나타난 경향은 블렌드 내에서 g-BS1*의 함량이 증가함에 따라 상용성이 향상되어 PPE 분산상의 평균입자 크기가 감소되어 강인화 효과가 발현되는 것으로 해석할 수 있으며, 또한 g-BS1* 자체가 45%의 고무 성분을 포함하고 있기 때

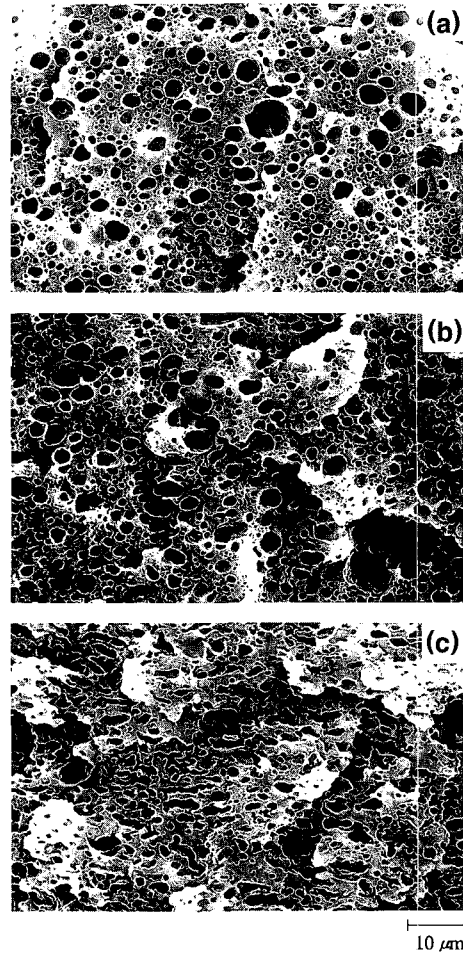


Figure 1. Scanning electron micrographs of the solvent extracted fracture surfaces of PA/PPE/SEBS blends for various amount of g-BS1* in PPE phase: (a) 12.5, (b) 25, and (c) 37.5%.

문에 충격강도의 향상에 어느 정도 기여했다고 생각할 수 있다. 그러나 PPE 분산상중에서 그 크기가 전보에서 제시한 수준보다 크게 유지되는 부분이 존재하여 충격강도의 향상에 제한적인 요인으로 작용한다고 판단된다.⁹ 열변형 온도는 g-BS1*의 함량이 증가함에 따라 감소하고 있는데, 이는 PPE와 g-BS 자체의 현저한 내열도 차이에 기인하지만, 더욱 중요하게는 g-BS1*의 위치와도 관련이 있다. 즉, g-BS 성분이 PPE상에서 이탈되어 PA 연속상에 존재함으로써 인하여 내열도의 감소가 심화될 수 있게 된다. 이

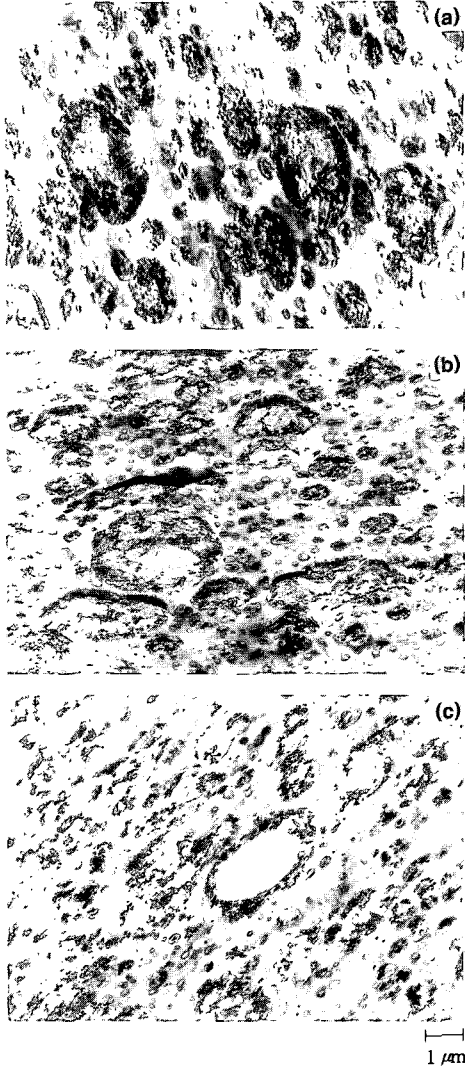


Figure 2. Transmission electron micrographs of PA/PPE/SEBS blends for various amount of g-BS1* in PPE phase: (a) 12.5, (b) 25, and (c) 37.5%.

와 유사한 결과는 PPE/PA 블렌드에 MAH가 그래프트된 SEBS(MAH-g-SEBS)를 적용할 경우에도 얻을 수 있으며, 고무 성분의 이탈 현상은 공중합체에 함유된 고무성분과 MAH의 함량, 그리고 styrene 성분의 분자량 변화와 밀접한 관련이 있다. 즉, g-BS1*의 경우에, PPE와의 충분한 상용성 유지에 필요한 styrene의 함량이 낮고 그래프트 PS의 사슬 길이가 짧아 PPE와 충분한 엉킴이 이루어지지 못하

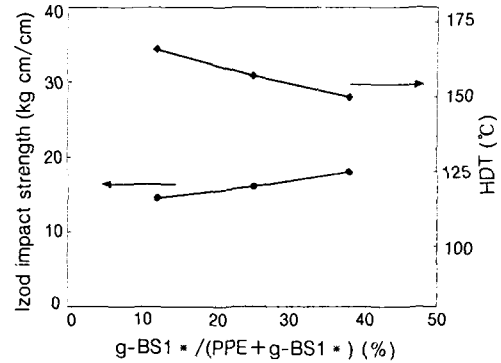


Figure 3. Changes in Izod impact strength and heat deflection temperature as a function of g-BS1* content in PPE phase.

는 문제점이 있을 수 있으며, 이러한 상황에서, MAH기와 PA상의 amine기가 반응하면서 연속상으로 이동한다고 추론된다. 이 주제에 대한 보다 상세한 조사는 고무의 함량과 크기, MAH의 함량, 그리고 그래프트된 PS의 분자량이 다른 일련의 g-BS*를 적용하여 이루어졌다. 이때, 블렌드의 조성은 PA6/PPE/g-BS*/SEBS의 조성을 50/35/10/5로 고정하였다.

g-BS의 고무크기와 함량을 각각 0.1 μm과 30%로 고정시키고 그래프트 PS의 분자량(중량평균)을 20만, 30만, 그리고 50만으로 변화시키면서 이에 대한 블렌드의 물성변화를 측정하였다. Figure 4에 나타난 바와 같이, 인장강도는 g-BS의 종류에 따라 별다른 차이가 없지만, 파단 신율에 있어서는 큰 차이를 보여 분자량 20만의 g-BS2*가 포함된 경우가 가장 높은 값을 나타내었고, 충격강도 또한 가장 우수하였다 (Figure 5). 한편, 수지의 유동성을 나타내는 MI는, g-BS를 이루는 그래프트 PS의 분자량이 증가함에 따라 감소한다고 예측할 수 있으나, Figure 5에서 볼 수 있듯이 실제로는 분자량 20만인 경우가 가장 낮은 값을 보여주고 있다. 이러한 결과를 종합해 볼 때, 분자량 20만의 g-BS2*를 사용할 경우에 PA와의 반응을 통한 상용화 및 분자량 상승 효과가 가장 크다는 것으로 해석해 볼 수 있다. PA와의 반응을 통하여 분자량이 상승하려면 기본적으로 충분한 양의 MAH가 g-BS에 존재하여야 하며, 또한 이 MAH기들이 PA와의 용융 혼련시에 잘 노출되어야

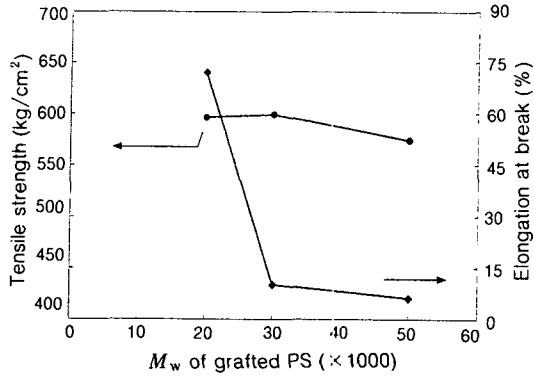


Figure 4. Changes in tensile strength and elongation at break as a function of molecular weight of grafted PS.

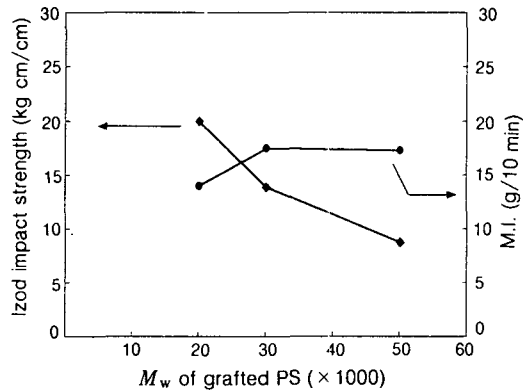


Figure 5. Changes in Izod impact strength and melt flow index as a function of molecular weight of grafted PS.

한다. 따라서, 그래프트 PS의 분자량이 30만(g-BS3*) 또는 50만(g-BS4*)인 경우에 분자량이 너무 높아 반응에 장애요인으로 작용하여 상대적으로 상용화 효과가 제한된 것으로 생각된다. Figure 6에 제시한 일련의 전자 현미경 사진들은 Figure 4와 5에 나타난 물성변화를 잘 반영하고 있다. 상용화 효과가 가장 우수한 g-BS2*의 경우 분산상의 크기가 강인화에 유효한 수준으로 작아진 것을 볼 수 있고 분자량이 증가할수록 분산상의 크기 또한 증가하는 것을 확인 할 수 있다. Figure 6에 나타난 사진들에서 한가지 주목해야할 사실은, 그래프트 PS의 분자량이 상대적으로 낮은 Figure 2의 경우와는 달리,

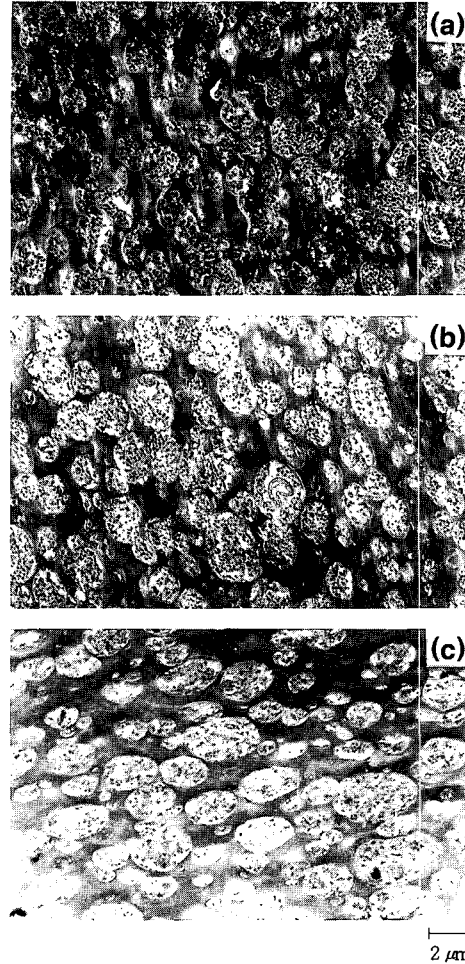


Figure 6. Transmission electron micrographs of PA/PPE/SEBS blends for various g-BS*’s having different molecular weights of grafted PS: (a) 200000, (b) 300000, and (c) 500000.

g-BS입자가 PA연속상에 거의 존재하지 않는다는 점이며, 앞서 언급한 바와 같이 g-BS입자가 PPE상에 내재되기 위하여 그래프트 PS의 분자량이 일정 수준 이상으로 유지되어야 함을 알 수 있다. 그리고 g-BS의 위치가 동일하게 유지되는 이 블렌드들의 열변형 온도는, 사용된 g-BS*의 종류에 관계없이 약 170 °C으로 나타났다.

g-BS*에 존재하는 MAH의 함량이 미치는 영향을 조사하기 위하여, g-BS2에 MAH가 약 2.6% 그래프트된 g-BS2*’을 적용하였고, 이 경우에 얻어

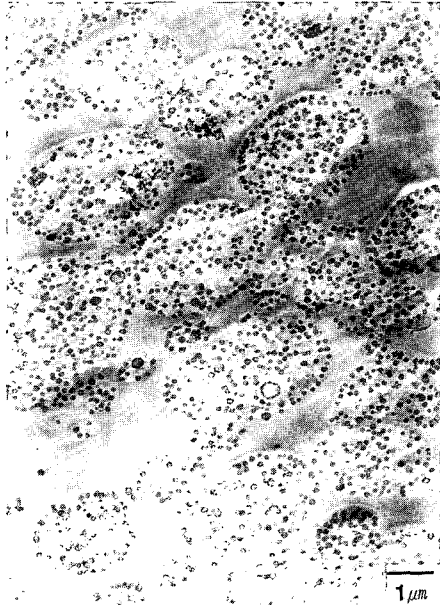


Figure 7. Transmission electron micrographs of PA/PPE/SEBS blend with g-BS2* (g-BS2 having MAH content of 2.6%).

진 블렌드의 상구조를 Figure 7에 제시하였다. MAH함량이 4.4%인 g-BS2* (Figure 6(a))의 경우와 비교하면 분산상의 크기가 약 2배 이상 크게 유지되는 것을 볼 수 있으며, 이는 MAH함량이 부족할 경우, 분산상과 연속상 사이의 반응이 충분히 진행되지 않아 계면 장력을 낮출 수 없기 때문에 상대적으로 큰 분산상을 이루는 것으로 이해할 수 있다. 한편, 고무 입자 크기의 영향을 평가해 보기 위하여, 고무 함량, 그래프트 PS의 분자량 그리고 MAH함량이 g-BS2*와 같지만 입자크기가 0.3 μm인 g-BS5*를 적용하였다. Figure 8과 9에 나타나 있듯이 g-BS 고무 입자의 크기가 커지게 되면 파단 신율과 충격강도가 0.1 μm의 경우 보다 감소되며, 특히 파단 신율에 있어서는 현저한 차이를 나타내고 있는데, 이러한 결과는 Figure 10에 제시한 TEM사진에 나타난 상구조를 토대로 설명되어질 수 있다. 즉, 입자 크기가 0.3 μm인 경우 (Figure 10(b))에는 PPE 분산상의 크기가 다소 증가되었을 뿐만 아니라, 분산상이 비슷할지라도, 단위 면적당 존재하는 g-BS의 입자수가 적기 때문에, PPE와 PA의 계면에 위치할

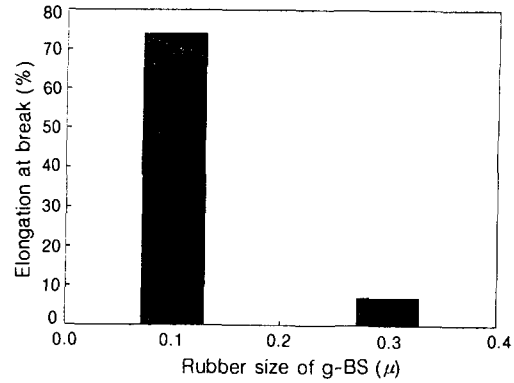


Figure 8. Comparison of elongation at break for two different rubber particle sizes.

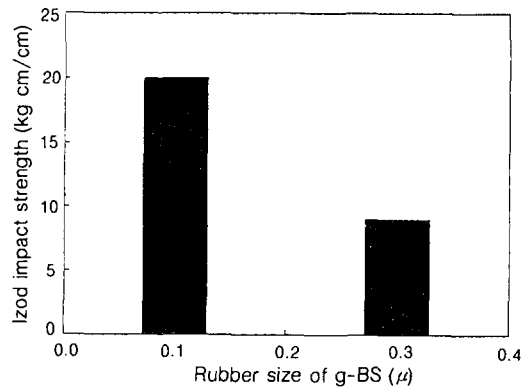


Figure 9. Comparison of Izod impact strength for two different rubber particle sizes.

수 있는 g-BS입자의 수에 있어서도 0.1 μm인 경우 Figure 10(a) 대비 매우 적다는 점이 중요한 요인으로 작용할 수 있다. 사진 상에도 잘 나타나 있지만, Figure 10(b)의 경우 TEM관찰용 박편 제조를 위한 절단과정에서 PPE와 PA계면에서 박리 현상이 발생했음을 볼 수가 있는데, 계면에 위치하는 g-BS입자가 부족하여 충분한 계면 보강이 이루어지지 못했음을 알 수 있다. 고무 입자의 크기 변화와 관련된 하나의 극단적인 예시로서 그 크기가 약 2-3 μm이면서 MAH가 약 2%정도 그래프트된 HIPS를 g-BS*와 대체하여 블렌드의 상구조를 관찰하였다. 물론 g-BS와 비교할 때, MAH함량, 고무함량 그리고 PS의 분자량 등이 다르긴 하지만, 서론에서 언급하였듯이

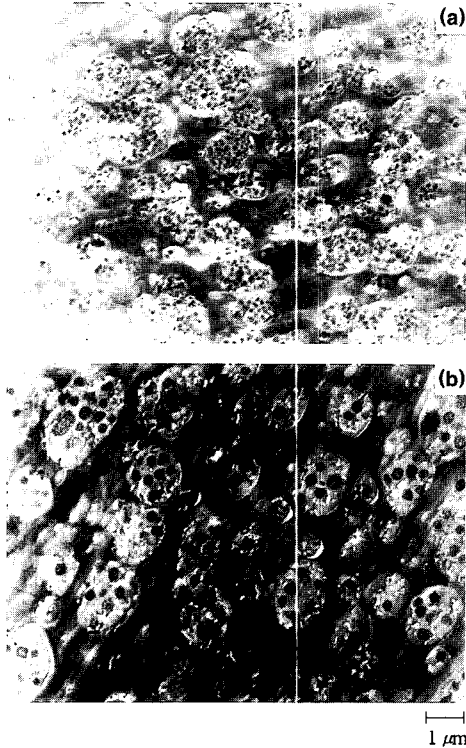


Figure 10. Transmission electron micrographs of PA/PPE/SEBS blends for two g-BS*'s with different rubber particle sizes: (a) 0.1 μm and (b) 0.3 μm.

PPE분산상에 커다란 HIPS입자가 하나씩 존재하는 상구조를 갖는다 (Figure 11). 잘 알려진 바와 같이, 일련의 전자현미경 사진에 나타난 여러 가지 형태의 상구조는 일반적인 기계적 성질에 큰 영향을 미치며, 특히 Figure 10에 보여진 형태학의 차이는 사출 성형시에 발생하는 접합선의 강도와도 밀접한 관련이 있을 수 있다. 다상계 수지의 상구조 형성과정에서, 상대적으로 점도가 높은 고무 성분이 분산상과 연속상의 계면에 존재하게 되면 계면에서의 점도가 상승되는 효과가 있다. 따라서, 물론 본 연구에서 제조된 블렌드에 대한 평가가 이루어지지는 않았지만, Figure 10(a)와 같은 구조를 가지는 블렌드의 경우에는 접합선의 형성과정에서 발달된 분수형 흐름장에 의한 분산상의 배향이 억제되어 향상된 접합선 강도의 발현이 가능하리라고 예측할 수 있다.¹⁰

이상에서 살펴본 바와 같이 고무입자의 크기, 그래프트 PS의 분자량, 그리고 MAH의 함량이 적절히

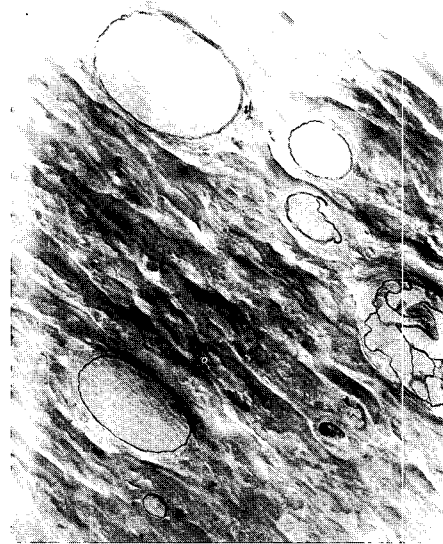


Figure 11. Transmission electron micrographs of PA/PPE/SEBS blends containing MAH grafted high impact polystyrene.

Table 2. Comparison of Mechanical Properties in Two Different Blends Containing g-BS* and PPE*, Respectively

	A	B
PPE	35	31.5
g-BS2*	10	-
PPE*	-	10
PS	-	3.5
SEBS	5	5
PA6	50	50
tensile strength (kg/cm ²)	534	577
elongation at break (%)	108.9	105.7
Izod Impact strength (kg cm/cm)	16.01	19.71
HDT (°C, 4.6 KG)	163.8	171.3
whitness index	63.92	54.91

유지될 경우 g-BS형태의 그래프트 공중합체가 PPE/PA블렌드를 효과적으로 상용화하는 것을 확인하였다. 본 연구에서 제안한 방법과 PPE를 개질하여 사용하는 기존의 방법에 의하여 각각 블렌드를 제조하였을 경우의 물성차이를 비교하여 Table 2에 요약하였다. Table 2에 포함된 두 가지 조성 A와 B는 각

각 g-BS2 * 와 PPE * 를 적용한 경우이며 각 성분의 함량을 중량부로 나타내었다. 블렌드내에서 차지하는 PPE함량이 다르기 때문에 기계적 성질에는 다소 차이가 있으나, 목표로 하는 물성은 각 성분의 적절한 조합에 의하여 충분히 도달될 수 있으며, 특히 g-BS를 사용한 경우가 수지의 자연 색상 측면에서 백색도가 우수하여 다양한 색상의 적용이 가능할 것으로 판단된다.

결 론

내열성, 내충격성, 그리고 내화학성이 우수한 PPE/PA/SEBS 블렌드의 제조를 목적으로 관능기를 가지는 그라프트 공중합체 g-BS * 를 상용화제로 도입하여 블렌드의 형태학과 기계적 성질의 변화를 중점적으로 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) PPE상 내의 g-BS * 의 함량 증가는 분산상의 크기를 감소시켰으며, 블렌드의 충격강도를 증가시켰다.

(2) 블렌드의 내열도는 g-BS * 입자가 PPE분산상 내부에 존재하여야 높게 유지될 수 있으며, g-BS * 입자의 위치는 PS의 함량과 분자량이 낮을 경우 PS와 PPE분자들간의 충분한 엉킴이 이루어지지 못하여 연속상으로 이동되었다.

(3) g-BS * 의 고무입자 크기 및 함량 그리고 MAH함량을 고정하고, 그라프트 PS의 분자량을 증가시킬 경우에 PPE분산상의 크기가 증가하고 충격강도가 감소하였는데, 이는 그라프트 영역의 PS분자량이 과도하게 크면 관능기의 노출이 제한되어 연속상과의 반응이 방해되는 작용으로 이해되었다. 본 연구에서 적용한 분자량의 범위에서는 약 20만인 경우가 가장 양호한 물성을 나타내었다.

(4) g-BS를 이루는 구조적 변수들을 일정하게 유

지하고, 그라프트된 MAH의 함량을 낮출 경우에 PA연속상과의 반응이 충분하지 못하여 분산상의 크기가 증가하였으며, 고무 입자의 크기만을 증가할 경우에도, PPE와 PA의 계면 보강이 충분히 이루어지지 못하여 분산상이 커지고 신율이 현저하게 감소되었다.

(5) 위의 조건들을 만족하는 최적의 g-BS * 를 상용화제로 사용할 경우, PPE에 관능기를 도입하여 상용화하는 기존의 방법과 동등한 정도의 물성달성이 가능하며, 자연 색상이 보다 우수한 수지의 제조가 가능하다.

감사의 글: 그라프트 공중합체의 합성에 도움을 주신 (주)제일모직의 도재구 박사님께 깊은 감사를 드립니다. 이 연구는 2000학년도 단국대학교 대학연구비의 지원으로 연구되었음.

참 고 문 헌

1. K. Ueno and T. Maruyama, US 4,315,086 (1982).
2. R. L. Jalvart and T. S. Grant, US 4,654,405 (1987).
3. T. S. Grant and D. V. Howe, US 4,740,552 (1988).
4. M. B. Djordjevic and R. S. Porter, *Polym. Eng. Sci.*, **23**, 650 (1983).
5. S. Wu, *Polymer*, **26**, 1855 (1985).
6. R. J. M. Borggreve, R. J. Gaymans, J. Schuijjer, and J. F. I. Housz, *Polymer*, **28**, 1489 (1987).
7. S. Wu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **35**, 549 (1988).
8. A. J. Oshinski, H. Keskkula, and D. R. Paul, *Polymer*, **33**, 268 (1992).
9. S. Yang, K. Char, J. C. Lim, H. Kim, and S. H. Ryu, *Polymer(Korea)*, **23**, 523 (1999).
10. S. C. Lee, H. Kim, I. K. Hong, and Y. S. Yoon, *Korean Journal of Rheology*, **9**, 133 (1997).