

## 폴리아마이드 66/폴리프로필렌 블렌드의 상업화 연구

남 병 옥<sup>†</sup> · 김 석 준\*

한국기술교육대학교 응용화학공학과, \*군산대학교 재료화학공학부  
(2003년 8월 25일 접수, 2003년 9월 8일 수정 및 채택)

### A Study on the Commercialization of Polyamide 66/ Polypropylene Blend

Byeong Uk Nam<sup>†</sup>, Seog Jun Kim\*

Department of Applied Chemical Engineering, Korea University of Technology and Education,  
307 Gajeon-ri, Byungchun-myeon, Cheonan, Chungam 330-708, Korea

\*School of Material Science & Chemical Engineering, Kunsan National University,  
San #68, Miryong-dong, Kunsan, Chonbuk 573-701, Korea

(Received August 25, 2003, Revised & Accepted September 8, 2003)

요 약 : 말레인산 무수물을 그래프트시킨 폴리프로필렌(PP-g-MA)을 폴리아마이드 66(PA 66)/PP-g-MA 이원 블렌드 및 PA 66/Polypropylene(PP)/PP-g-MA 삼원블렌드에 한 성분 및 상용화제로 각각 사용하였다. 본 연구는 이원 및 삼원블렌드 사이의 여러가지 물성의 차이를 조사하는 것이다. 평가된 물성으로는 인장강도, 굴곡탄성을, 열변형온도, 충격강도, 용융흐름지수 그리고 전단속도 증가에 따른 점도변화가 포함된다. 이원 블렌드의 충격강도는 모든 조성에서 삼원 블렌드 보다 우수하였는데 이는 PA 66 말단의 아민 그룹과 PP-g-MA의 산 무수물이 반응하여 이미드(imide) 그룹이 형성되어 PP-g-PA 66 공중합체의 합성이 분자량을 증가시키고 이 반응이 삼원 블렌드에서 보다 이원 블렌드에 더 많이 일어나는 것에 기인하는 것이다. 삼원 블렌드계의 경우 대부분의 물성이 이원 블렌드 보다 우수하였는데 이는 PP의 물성이 PP-g-MA의 물성보다 우수하기 때문이다. 충격에 매우 강한 70/30(PA 66/PP-g-MA) 및 80/20 조성의 이원 블렌드는 가공성이 나빠 상업적 응용에는 불리하다. 따라서, 상업적 응용에는 낮은 용융점도를 보이는 삼원 블렌드를 사용하는 것이 추천된다.

**ABSTRACT** : Maleic anhydride-grafted-polypropylene(PP-g-MA) were used as a blend component and a compatibilizer, respectively, for two reactive blends of polyamide 66(PA 66)/PP-g-MA binary blends and PA 66 /polypropylene(PP)/PP-g-MA ternary blends. The goal of this work was to investigate the property differences between binary and ternary blends. Tensile strength, flexural modulus, heat deflection temperature, impact strength, melt flow index, and the dependence of melt viscosity on the shear rate were examined. The impact strengths of binary blends were higher than those of ternary blends at all compositions, since the *in situ* synthesis of PP-g-PA 66 copolymer through the imide formation between the amine end group of PA 66 and the anhydride group of PP-g-MA gave the increase of molecular weight and was more popular in binary blends than in ternary blends. In case of ternary blends, most of the properties were superior to those of binary blends, owing to the better properties of PP compared with PP-g-MA. The toughened binary blends with 70/30(PA 66/PP-g-MA) and 80/20 ratios were not commercially applicable

<sup>†</sup> 대표저자(e-mail : bunam@kut.ac.kr)

due to their poor processibility. So, the ternary blends which showed lower melt viscosities were recommended for the commercial applications.

*Keywords* : Compatibilizer, Polyamide 66, Polypropylene, Reactive Blending, Impact Strength

## I. 서 론

일반적으로 폴리아미드(Polyamide, PA)와 폴리프로필렌(Polypropylene, PP)의 용융 블렌드는 상용성이 없어 물성이 매우 나쁜 결과를 초래한다. 이를 극복하기 위한 방법으로 상용화제를 물리적으로 첨가하거나 두 고분자중 하나와 화학적으로 결합할 수 있는 반응형 상용화제를 첨가할 수 있다. 반응형 상용화제로 말레인산 무수물(maleic anhydride) 또는 아크릴 산 등의 산무수물 또는 카르복실기를 갖는 비닐 단량체(주로, 무수말레인산)를 PP에 그래프트 공중합시킨 것을 사용하고 있으며, Singh<sup>1</sup>과 Naqvi와 Choudhary<sup>2</sup> 등이 이와 관련하여 종합적으로 고찰한 바 있다. 말레인산은 PA의 아민과 반응하여 이미드 결합을 갖고 아크릴산은 아미드 결합으로 PA 말단의 아민과 연결된다.

말레인산 무수물을 그래프트시킨 PP(PP-g-MA) 또는 SEBS(SEBS-g-MA)를 폴리아미드 6(PA 6 또는 Nylon 6)과 PP의 블렌드에 적용한 연구<sup>3-14</sup>에서는 분산상 입자 크기의 감소와 물성의 향상이 보고된 바 있다. 또한, 말레인산 무수물을 그래프트시킨 PP(PP-g-MA)를 이용하여 PA 6 보다 용점이 높은 PA 66(Nylon 66)을 PP와 상용화시키는 연구들<sup>15-18</sup>도 수행되었다. 아크릴산을 그래프트시킨 PP(PP-g-AA)를 상용화제로 이용한 PA 6 또는 PA 11/PP 블렌드<sup>19-21</sup> 및 PA 66/PP 블렌드<sup>22,23</sup>도 또한 연구되었다. 아크릴산 보다는 무수 말레인산을 그래프트시킨 PP가 보다 효과적인 것으로 보고되었다.

이와 같이 상용화제를 이용한 폴리아미드(PA)와 폴리프로필렌(PP)의 블렌드는 PA의 장점인 우수한 기계적 및 열적성질을 살리면서 PA의 단점인 수분흡수성과 노치(Notched) 충격강도의 취약성을 줄여주는 상호 보완적 의미가 있다. 즉, PA의 우수한 인장특성 및 높은 열변형온도를 이용하여 PP가 많은 조성의 블렌드의 인장특성 및 내열성을 높이

고 반대로 PA가 많은 조성에서는 PP를 이용하여 내습성, 충격강도, 가공성 및 경제성을 향상시키고자 한다.<sup>24,25</sup>

본 연구에서는 내열성이 PA 6 보다 상대적으로 우수한 PA 66을 사용하여 PP와 블렌드를 하였고 그 결과를 PA 6과 PP 블렌드에서 얻은 결과 등과 비교하였다. PA 66은 용점이 265℃로 내열성을 필요로 하는 자동차 언더후드내의 플라스틱 부품에 많이 적용되고 있는 고분자이고 PA 6에 비해 결정화도가 높아 내열성 및 탄성률(modulus)이 높은 특징이 있다.<sup>26</sup>

선행 연구에서 PA와 PP 블렌드의 상용화시 무수 말레인산을 그래프트시킨 PP(PP-g-MA)가 물성 향상 측면에서 가장 우수한 결과를 보인 바 본 연구에서도 무수 말레인산을 0.6 중량% 그래프트시킨 PP를 반응 압출로 합성하여 PA 66과의 이원 블렌드(PA 66/PP-g-MA) 및 PA 66 및 PP에 첨가한 삼원 블렌드(PA 66/PP/PP-g-MA)를 다양한 조성으로 압출하였다. 물성 평가는 상업화에 초점을 맞추어 인장 및 충격 특성, 열변형온도, 수분 흡수량 및 용융흐름지수 등으로 한정하였고 제품 성형시에 필요한 유변학적 성질을 추가로 조사하였다.

## II. 실험

### 1. 재 료

본 연구에 사용된 고분자는 PA 66(DOW 21)과 PP(㈜SK H800V)로 Table 1에 특성을 나타내었고 건조 후 사용하였다. 그리고, 상용화제로 사용한 말레인산 무수물로 그래프트된 PP(PP-g-MA)는 다음과 같이 반응 압출로 제조하여 사용하였다. 랜덤(Random) PP를 원료로 하여 말레인산 무수물(maleic anhydride)과 개시제로 1,3-bis-(t-butyl peroxyisopropyl) benzene을 사용하여 제조하였다. 반응압출은 L/D=40인 Werner & Pfleiderer사의 ZSK-40 이

Table 1. Polymers and Compatibilizers Used in this study

Materials	Product Name	Melt Flow Index (275°C / 2.26 kg)	Remarks
PA 66 (Nylon 6,6)	Dow 21	78 g / 10min	Relative Viscosity = 50 (95% Formic acid)
PP	SK H800V	120 g / 10min	Homopolymer MI = 35 dg / min at 230 °C / 2.16 kg
PP-g-MA		175 g / 10min	Random copolymer MA Contents = 0.6 wt%

축압출기를 사용하였고 이축압출기의 온도구배는 190~220°C의 범위에서 수행하였다. 제조된 PP-g-MA는 60°C에서 4시간 건조 후 사용하였고 그래프팅 함량은 PP-g-MA를 끓는 자일렌에 녹인 후 에탄올 수산화칼륨 용액과 벤조산을 이용한 역적정<sup>27</sup>으로 측정하였고 0.6 중량%임을 알 수 있었다.

## 2. 용융 블렌딩

PA 66과 PP와의 블렌드에 앞서 상용성을 보이는 PA 66과 PP-g-MA의 이원블렌드 연구를 전 조성에서 수행하였다. 블렌딩은 W&P사의 ZSK-40 이축압출기를 사용하였고 압출 온도는 265~285°C의 범위에서 수행하였다. 한편, PA 66/PP/PP-g-MA의 삼원블렌드 제조시에는 상용성과 성형성 그리고 경제성을 고려하여 PP:PP-g-MA의 중량 비율을 2:1로 일정하게 하면서 PA 66과 전 조성에서 블렌딩을 이원 블렌드와 같은 방식으로 수행하였다. 용융 혼합된 블렌드는 80°C에서 2시간 건조 후 여러 가지 물성조사를 하였다.

## 3. 물성 평가

### 3-1 기계적성질

블렌드물을 건조한 후 사출기(동신유압, Promax 150)를 이용하여 ASTM에 맞는 시편규형에 사출 성형하여 시편을 제조하였다. 사출성형시 실린더 온도구배는 270~280°C이고 금형온도는 60°C로 조정하였다. 기계적 물성으로는 인장강도(Tensile Strength, TS)(ASTM D638), 굴곡탄성율(Flexural Modulus, FM)(ASTM D790) 및 노치드 아이조드 충격

강도(Notched Izod Impact Strength, IIS)(ASTM D256)를 측정하였다.

### 3-2 열변형온도

열변형온도(Heat Deflection Temperature, HDT)(ASTM D648)는 HDT/VICAT 시험기(Tinus-Olsen사)를 사용하여 저하중인 4.6 kg/cm<sup>2</sup>의 압력하에서 측정하였다.

### 3-3 흡수율 및 용융흐름지수 측정

블렌드물의 흡수율(Water Absorption, WA)과 용융흐름지수(Melt Flow Index, MFI)를 측정하였다. 흡수율은 3.2 mm 두께의 인장시험용 표준 시편을 이용하여 23 °C, 98% 상대습도로 유지되는 Humidity Chamber(Hotpack사)내에 24시간 방치하여 전후의 질량변화를 건조된 시편의 질량으로 나누어 흡수율(%)을 계산하였다. MFI는 PA 66과 PP의 용점이 차이가 많이 나므로 편의상 두 고분자가 모두 녹는 275°C에서 2.16 kg의 하중으로 측정하여 전 조성에서의 점도의 변화를 조사하였다.

### 3-4 유변학적 성질

여러 조성의 이원 및 삼원 블렌드물에 대해 실제 사출성형시의 점도를 예측할 목적으로 Capillary Rheometer(Gottfert Werkstoff사, Rheo-tester 1000)를 사용하여 진단속도 변화에 따른 점도의 변화 거동을 조사하였다.

### 3-5 형태학적 관찰

이원 블렌드물에 대해 상 전이에 따른 형태학(morphology)을 관찰하고자 PA 66이 매트릭스 상을 형성하는 경우(PA66/PP-g-MA 블렌드 중 중량비

가 90/10 및 70/30)에는 끓는 자일렌(xylene)을 이용하여 분산상을 제거하였고 PP-g-MA가 매트릭스상을 이루고 있는 경우(PA66/ PP-g-MA 블렌드 중 중량비가 50/50 및 30/70) 개미산(formic acid)으로 에칭(etching)하여 분산상인 PA 66을 제거하였다. 이때 사용한 시편은 3.2 mm 두께의 사출시편을 액체질소에 30분 이상 함침한 후 파단한 것으로 에칭 후 잘 건조된 것을 금박 코팅하여 주사전자현미경(SEM, JEOL사 5400)으로 관찰하면서 평균적이고 대표적인 사진을 얻었다.

### III. 결과 및 고찰

#### 1. 기계적 성질

이원(PA 66/PP-g-MA) 및 삼원 블렌드(PA 66/PP/PP-g-MA)의 대표적 조성들(PA 66/PP 또는 PA 66/(PP+PP-g-MA)의 중량비가 각각 100/0, 90/10, 80/20, 70/30, 50/50, 30/70 및 100/0)에서의 인장강도 및 굴곡 탄성률을 측정하여 Figure 1 및 Figure 2에 도시하였다. 삼원 블렌드에서는 PP와 상용화제로 사용된 PP-g-MA의 무게비율을 PP:PP-g-MA=2:1로 일정하게 하였다. 예를 들어, PA 66/PP/PP-g-MA 삼원 블렌드의 PA 66 함량이 0 중량%인 것은 순수한 PP이고, PA 66 함량이 30 중량%인 것은 나머지 70 중량%의 약 2/3인 46 중량%가 PP이고 약 1/3인 24 중량%가 PP-g-MA이다. PA 66의 함량이 50 중량%인 경우는 PP가 33 중량%이고 나머지 17 중량%가 PP-g-MA, PA 66의 함량이 70 중량%인 경우는 PP가 20 중량%이고 나머지 10 중량%가 PP-g-MA, PA 66의 함량이 80 중량%인 경우는 PP가 13 중량%이고 나머지 7 중량%가 PP-g-MA, PA 66의 함량이 90 중량%인 경우는 PP가 6 중량%이고 나머지 4 중량%가 PP-g-MA이다. 여기서, 삼원 블렌드에 사용한 PP는 호모(Homo) PP이므로 랜덤(Random) PP로 제조된 PP-g-MA 보다 상대적으로 인장강도와 굴곡탄성률이 높은 값을 갖기 때문에 Figure 1 및 2에서 보이는 바와 같이 PA 66 함량이 0 중량%인 경우 이원 블렌드의 경우는 순수한 PP이고 삼원 블렌드의 경우는 순수한 PP이

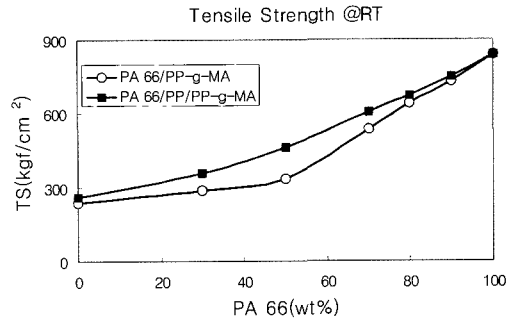


Figure 1. Tensile strength of PA66/PP-g-MA and PA 66/PP/PP-g-MA blends.

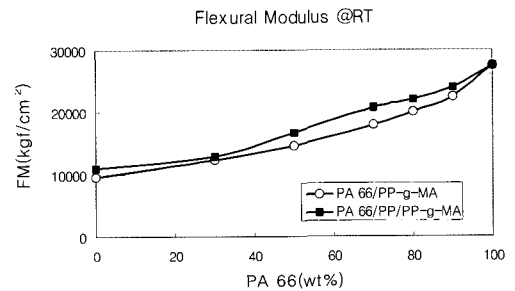
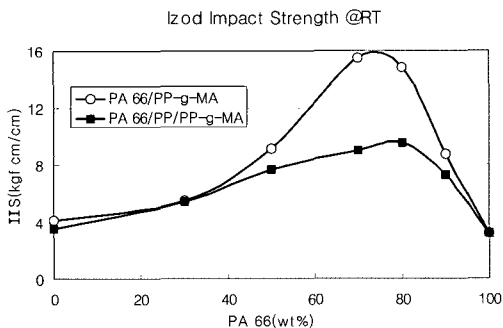


Figure 2. Flexural modulus of PA 66/PP-g-MA and PA 66/PP/PP-g-MA blends.

므로 삼원 블렌드의 기계적 성질들이 약간씩 높게 나타난다. 따라서, Figure 1 및 2에서 볼 수 있듯이 전조성에서도 삼원 블렌드물이 이원 블렌드물 보다 인장강도 및 굴곡탄성률 값이 약간 높은 것을 알 수 있다. 또한, 블렌드의 물성 값이 단순혼합규칙에 따른 선형관계 보다 약간 낮은 값을 보이는 것은 상용화제를 이용하여 반응 압출한 전형적인 상용화 블렌드의 경우들<sup>9,11,17,28,29</sup>의 기계적 물성에서 나타나는 현상이다. 특히, Lee와 Yang<sup>9</sup>은 상용화제(PP-g-MA)를 미리 PA 6과 반응 압출하여 이미드 결합을 통한 폴리아마이드가 그래프트된 PP 공중합체(PP-g-PA 6)를 형성시킨 다음 다시 이를 PP와 압출하는 2단계 혼합 방법을 고안하여 인장 강도 및 인장 탄성률이 본 연구의 삼원 블렌드와 같은 1단계 혼합 방법에서 보다 물성이 향상됨을 보고하였다. 그러나, 본 연구에서의 이원 블렌드와 삼원 블렌드의 기계적 물성이 수지의 종류 및 조성에 따른 차이 외에는 전형적인 상용성을

보이는 블렌드의 거동과 유사하므로 삼원 블렌드의 모든 조성에서 상용화제와 PA 66간의 반응이 충분히 일어났음을 알 수 있다. 즉, 본 연구의 경우 두 고분자 및 상용화제를 한번에 압출 혼합하는 일단계 혼합 방법으로도 충분한 효과가 있음을 주장할 수 있다.

Figure 3에는 이원 및 삼원 블렌드의 대표적 조성들에서 노치드 이조드 충격강도(Notched Izod Impact Strength) 값들을 PA 66 함량에 대하여 도시하였다. 노치드 이조드 충격강도의 경우는 이원 블렌드의 경우가 중간 조성에서 전반적으로 삼원 블렌드 보다 우수한 특성을 보이고 있고 특히 PA 66의 함량이 50~90 중량% 범위에서 급격하게 상승하는 거동을 보이는데 이는 그 조성에서 PP-g-MA 상용화제와 PA 66간의 이미드화 반응에 의한 PP-g-PA 66 공중합체 형성과 이들이 계면의 접착력을 크게 증가시킨 것에 일차적 원인이 있는 것으로 생각된다. 상용화제에 의한 그래프트 공중합체 형성에 따른 두 고분자 사이의 계면 접착력 향상과 이에 따른 충격강도의 향상은 앞선 연구들<sup>10,11,17,28,29</sup>에서도 이미 보고된 바 있다. 이들 연구에서는 PP-g-MA 상용화제를 PA 6/PP 블렌드에 적용한 경우<sup>11</sup>에는 충격강도 향상 효과가 PP가 많은 경우에는 작게 나타났으나 PA 6/PP 혼합비가 80/20에서 20/80 사이의 중간 조성에는 크게 나타난 반면 SEBS-g-MA 상용화제를 PA 6/PP 블렌드에 적용한 경우<sup>10</sup>에는 PP가 많은 블렌드(PA 6/PP 혼합비가 중량비로 20/80) 부근에서 크게 상승하였거나



**Figure 3.** Notched Izod impact strength of PA 66/PP-g-MA and PA 66/PP/PP-g-MA blends at room temperature.

중량비가 80/20인 PA 6/PP 블렌드에 말레인산 무수물이 2중량% 그래프트된 SEBS-g-MA(Shell사의 Kraton FG 1901X)를 10중량% 첨가한 경우<sup>28</sup> 충격강도가 선형관계보다 수십배 상승하는 시너지 효과(synergistic effect)를 보였다. 그러나, PP가 많은 PA 66/PP 블렌드(0/100에서 32/68 중량비 범위)에서 PP-g-MA(Aristech사 Unite MP-880)를 4중량% 첨가시 약간의 상승을 보였으나 16 중량% 첨가시에도 순수한 PP의 충격강도 이하의 값을 보였다.<sup>17</sup> 일반적으로 PA 6의 화학 구조는 분자 하나에 한 개의 아민 그룹이 있으나 PA 66의 경우에는 분자 한 개에 두 개의 아민 그룹이 있는 것, 한 개 있는 것과 없는 것 세가지 종류의 분자로 구성된다. 이 차이로 인해 상용화제와 폴리아마이드와의 반응성이 달라지고 상용화제가 SEBS 또는 EPDM 등으로 이루어진 경우에는 자체적으로 충격 보강 효과가 있으나 PP의 경우는 충격 보강 효과는 없다. PP/PA 66 이원 블렌드의 경우에는 순수한 PP에 PA 66을 첨가함에 따라 비상용성(immiscibility)에 따른 충격강도 저하가 매우 크게 나타난다고 보고 되었다.<sup>17</sup>

본 연구와 같이 충격강도의 시너지 효과가 크게 나타난 SEBS-g-MA 상용화제를 이용한 PA 6/PP 블렌드 연구<sup>28</sup>에서는 PP/SEBS-g-MA 및 PA 6/SEBS-g-MA 이원 블렌드에서는 탄성체 상용화제(SEBS-g-MA)가 20 중량% 이상인 경우에만 높은 충격강도 값을 보였고 이는 주로 상용화제 자체의 높은 충격강도에 기인한 것이며 SEBS-g-MA를 10 중량% 첨가한 PA 6/PP(80/20) 블렌드에서 나타난 충격강도 향상 효과는 상용화제가 아닌 잘 분산된 PP 입자에 기인한다고 주장하였다. 본 연구에서는 동일한 충격강도 향상 효과가 PA 66/PP-g-MA 이원 블렌드와 PA 66/PP/PP-g-MA 삼원 블렌드 모두에서 PA 함량이 50~90 중량%일 때 볼 수 있는데 이는 잘 분산된 PP-g-MA 또는 PP에 기인한 것으로 추론되고 Figure 9의 SEM 사진에서도 PA 66/PP-g-MA 혼합비가 90/10, 70/30인 경우 PA 66이 매트릭스 상을 형성하고 잘 분산된 PP-g-MA 입자 크기가 0.1~1  $\mu\text{m}$ 사이로 충격강도를 최대화하는 분포를 갖는 것으로 증명이 된다. 이러한 강인화 현

상은 HIPS 또는 ABS에서 폴리부타디엔 분산상 크기가 0.1  $\mu\text{m}$  미만일 때 충격강도 향상 효과가 가장 크게 나타난 결과와 부분적으로 일치한다고 볼 수 있다. 여기에서 분명한 것은 PA 66, PP-g-MA 및 PP가 가지는 충격강도 값보다 블렌드하여 얻어지는 충격강도 값이 2~4배 정도 증가하는 매우 큰 시너지효과를 보인다는 점이고 이는 삼원 블렌드에서 보다 이원 블렌드에서 더 크게 나타남을 확인 할 수 있었다. 결과적으로 PA 66/유리섬유 복합재료 제조에 있어서 PA 66 단독 사용 대신에 PP-g-MA 상용화제를 추가로 사용하고 여기에 더하여 PP와 블렌드하여 사용한다면 충격강도를 더욱 상승시킬 수 있음을 예측 가능하게 해준다.

2. 열변형 온도

순수한 PP가 PP-g-MA보다 열변형온도(HDT)도 높기 때문에 Figure 4에서와 같이 삼원 블렌드(PA 66/PP/PP-g-MA)의 경우가 전체적으로 이원 블렌드(PA 66/PP-g-MA) 보다 높은 열변형온도 값을 나타내고 있으며 상용성에 따른 단순혼합규칙의 선형 값과 유사한 값을 보였다. 2가지 종류의 블렌드 모두에서 PA 66의 함량이 80~90 중량% 영역에서 열변형온도 값이 혼합 규칙에 따른 선형 값보다 약간씩 높게 나타났는데 이는 PA 66이 많은 조성에서 PA 66의 매트릭스 효과가 매우 우세하여 분산상으로 있는 PP 및 PP-g-MA의 영향이 작아 순수한 PA 66에 근접한 내열성을 보인 것으로 판단된다.

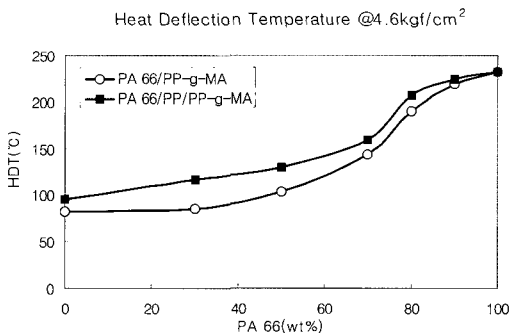


Figure 4. Heat deflection temperature of PA 66/PP-g-MA and PA 66/PP/PP-g-MA blends at the 4.6 kgf/cm<sup>2</sup> load.

그러나, 폴리아마이드 종류가 달라 단순 비교는 어렵지만 Sathe 등이 연구한 PP/Nylon 6의 용융 블렌딩<sup>29</sup>에서는 PP-g-Butyl Acrylate(2.85wt% 그래프트율)를 2.4 중량% 첨가함에 따라 전조성에서 열변형온도가 PP/Nylon 6 이원 블렌드에서 보다 높은 값을 보였고 순수한 PP 및 Nylon 6의 열변형온도들 보다 더 증가하는 시너지 효과를 보였다.

3. 흡수율 및 용융흐름지수

흡수율은 시편의 건조상태 및 그 두께에 따라 값이 상당히 차이가 나기 때문에 동일한 건조 상태 및 두께에서 비교하여 두 종류 블렌드의 전 조성에서 측정하여 Figure 5에 나타내었다. 시편두께는 3.2 mm로 모두 일정하게 하였고 인장시험용 사출시편을 사용하였다. 건조 상태는 사출 후 40°C 건조 오븐에서 24시간 방치한 것을 기준으로 하였다. Figure 5에 보이는 바와 같이 이원 블렌드와 삼원 블렌드간의 차이는 미미하였다. 두 가지 종류의 블렌드 모두에서 흡수율은 모두 선형관계보다 낮게 나타나 PP-g-MA 및 PP/PP-g-MA가 PA 66의 단점인 흡수성을 상당히 감소시킨 것으로 생각할 수 있다. 선행 연구들<sup>9,11,29</sup>에서는 PA 6과 PP의 블렌드에서 상용화제(PP-g-MA 또는 PP-g-Butyl Acrylate)가 있는 경우가 상용화제가 없는 경우보다 흡수성을 단순혼합에 따른 선형관계보다 더 감소시키는 것으로 나타났다.

수지의 가공성과 관련이 있는 용융흐름지수(MFI)는 Figure 6에서 보이는 바와 같이 PA 66의 함량

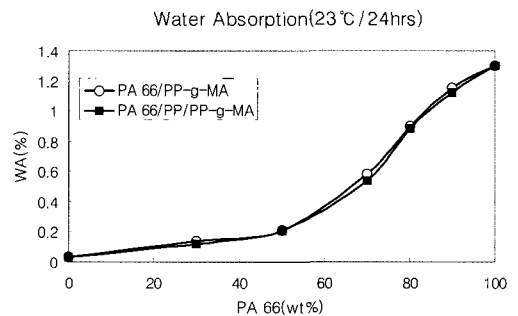


Figure 5. Water absorption of PA 66/PP-g-MA and PA 66/PP/PP-g-MA blends at 23°C with 98% relative humidity for 24hours.

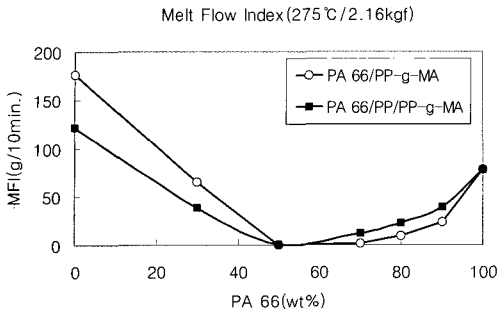


Figure 6. Melt flow index of PA 66/PP-g-MA and PA 66/PP/PP-g-MA blends.

이 50 중량%일 때가 가장 낮고 모든 조성 범위에서 단순혼합규칙(선형관계)에 따른 값보다 상당히 낮은 값들을 보였는데 이는 앞에서 언급하였듯이 이미드화 반응의 결과로 PP-g-PA 66 공중합체 형성에 따른 분자량 증가와 계면접착력의 증가에 기인하여 점도가 급격히 증가하는 것으로 추론된다. 한편, PA 66이 많은 조성들에서는 이원 블렌드물이 삼원 블렌드물 보다 상대적으로 더 낮은 MFI 값을 보인 반면 PP가 많은 조성에서는 반대로 삼원 블렌드가 더 낮은 MFI 값을 보였는데 이는 PP가 많은 쪽에서는 PP-g-MA 자체가 상대적으로 PP보다 Table 1에 주어진 바와 같이 MFI가 55 g/10 min 정도 더 큰 것에 기인하는 것으로 생각되고 PA 66이 많은 쪽에서는 이원 블렌드에서 상용화제 함량이 상대적으로 많기 때문에 PA 66과 PP-g-MA 사이에 더 많은 반응이 일어난 것 때문으로 생각된다. PP/Nylon 6 블렌드 연구<sup>29</sup>에서도 PP-g-Butyl Acrylate (2.85wt% 그라프트율)의 첨가에 따라 PP-g-Nylon 6 공중합체 형성에 기인하여 MFI 값이 크게 감소하는 것으로 나타났고 PA 66/PP 블렌드 연구에서는 순수한 PP에 PA 66만을 첨가하는 경우에는 비상용성에 기인하여 MFI 값이 증가하는 결과를 보였으나 PP-g-MA 상용화제를 첨가한 경우에는 크게 감소하는 결과를 얻었다고 보고된 바 있다.<sup>17</sup>

결과적으로 MFI 값의 감소는 상용화제에 의해 그라프트 공중합체가 생성되었음을 알려주며 이에 따른 분자량 증가 및 상용성 향상에 기인하는 것으로 생각할 수 있고 PA 66의 개질시에는 PP-g-

MA만을 단독 사용하는 경우보다 PP를 더 첨가한 삼원 블렌드물에서 상대적으로 약간 높은 MFI 값을 주므로 성형가공 시 유리한 측면이 있음을 알 수 있다.

4. 유변학적 성질

블렌드를 구성하는 수지들의 용점을 고려하여 275°C에서 Capillary Rheometer를 사용하여 전단속도에 대한 블렌드의 점도를 측정하였다. 이는 성형가공 특히 사출성형시의 수천 정도의 전단속도에서의 점도 거동을 파악하기 위함이다. Figure 7은 이원 블렌드의 전단속도에 따른 점도변화를 나타내었는데 전단속도가 작은 경우의 점도 값은 앞의 Figure 6에서 측정한 MFI 값과 동일한 경향을 보이고 있다. 전단속도가 증가할수록 shear thinning 거동은 다소 차이가 있었는데 순수한 PA 66과 PP-g-MA 자체보다 블렌드에서 상대적으로 shear thinning 현상이 크게 나타났고 특히 PA 66이 많은

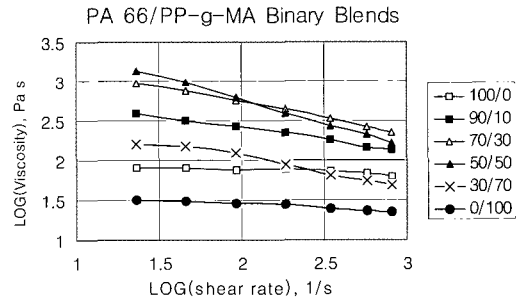


Figure 7. Shear rate dependence on the viscosity of PA 66/PP-g-MA binary blends and two homopolymers.

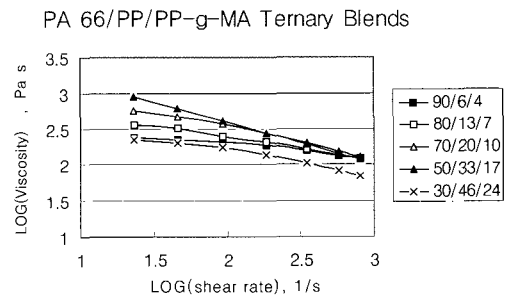


Figure 8. Shear rate dependence on the viscosity of PA 66/PP/PP-g-MA ternary blends.

블렌드들의 경우 높은 전단속도에서 상대적으로 점도가 높게 나타남을 알 수 있다. PP를 사용한 삼원 블렌드의 경우는 Figure 8에서 보이는 바와 같이 저 전단속도에서 점도의 경향은 MFI의 경향과 유사하고 고 전단속도에서는 PA 66이 많은 블렌드들(PA 66 함량이 50 중량% 이상)이 상대적으로 높은 점도를 보이고 있다. 전체적으로 삼원 블렌드의 경우는 PP의 첨가에 의해 고 전단속도에서의 점도 범위가 이원 블렌드에서 보다 상대적으로 좁은 영역에 있음을 확인할 수 있었고 상업적 의미에서는 제품 성형시 블렌드 조성에 관계 없이 가공조건(즉, 전단속도의 증감)을 넓게 해주는 장점이 있다. SEBS-g-MA를 상용화제로 이용한 PA 6/PP 블렌드 연구<sup>28</sup>에서도 전단속도가 증가할 때 점도가 감소하는 shear thinning 현상을 보였고 중

간 조성에서는 상용화제와 PA 6간의 화학반응에 기인하여 점도가 선형관계보다 증가하는 것으로 나타났다. 또한, PP/SEBS-g-MA 이원블렌드에서는 SEBS-g-MA 함량이 증가할 때 용융점도의 증가가 거의 없었으나 PA 6/SEBS-g-MA 이원 블렌드에서는 SEBS-g-MA 함량이 증가함에 따라 점도 증가가 크게 나타났고 전단속도가 낮을 때가 높을 때보다 점도 자체도 크고 상용화제 함량 증가에 따른 점도 증가 효과도 크게 나타났다.

5. 형태학

일반적으로 상용화제를 이용한 PA/PP 블렌드의 형태학적 관찰에 따르면 상용화제 첨가에 의해 분산상의 크기가 감소하고 계면 접촉력이 증가하여 기계적 물성이 증가하고 점도도 이에 수반하여 증

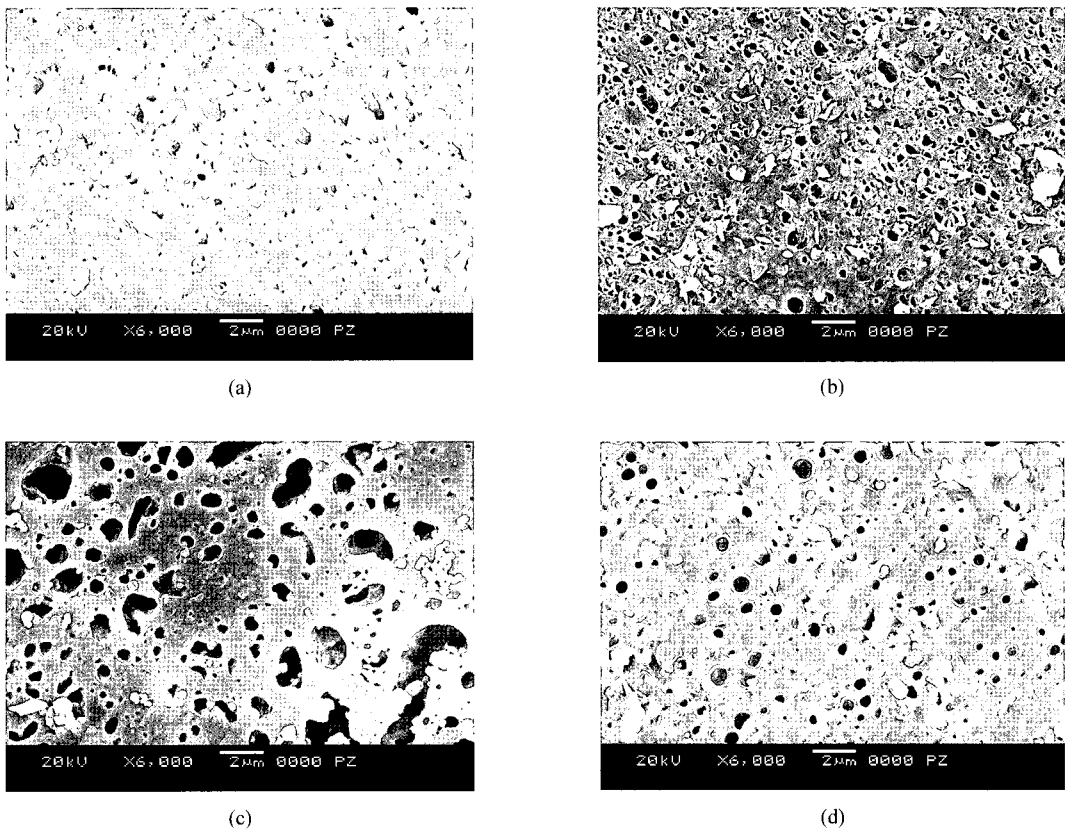


Figure 9. SEM images of the PA 66/PP-g-MA binary blends ; (a) 90/10, (b) 70/30, (c) 50/50, (d) 30/70



가하였다.<sup>3-18,21-25,27-29</sup> 이는 상용화제에 의해 PP-g-PA 공중합체 형성에 따른 것이고 상용화제의 종류 및 그래프트율, 분자당 반응성 그룹의 수 등의 특성 및 상용화제 첨가량에 따라 분산상의 크기 및 물성의 향상 정도가 다르게 나타났다. 본 연구에서는 분산상을 녹이는 특정 용매를 이용하여 이원 블렌드물의 파쇄단면을 에칭한 후 관찰한 SEM 사진을 Figure 9에 도시하였다. 즉, PA 66/PP-g-MA의 중량 비율이 90/10 및 70/30은 고온(130°C)의 자일렌(xylene)을 이용하여 분산된 PP-g-MA 상을 제거하였고 50/50 및 30/70인 경우는 개미산(formic acid)을 이용하여 분산된 PA 66상을 제거하였다. 분산상의 크기는 50/50(PA 66/PP-g-MA)에서만 1~3  $\mu\text{m}$  정도의 범위를 보였고 70/30 및 30/70은 0.1~1  $\mu\text{m}$  정도의 크기로 이루어진 많은 수의 분산상들을 보였으나 90/10의 경우는 상대적으로 PP-g-MA의 함량이 10%로 작은 까닭에 분산상의 크기도 0.5  $\mu\text{m}$  이하로 작았으며 그 숫자도 상당히 작았다. 이원 블렌드물에서 분산상의 크기와 수로 볼 때 PA 66과 PP-g-MA(MA가 0.6 중량% 그래프트 됨) 사이에 화학반응이 상당히 일어난 것으로 판단되며 많은 양의 PP-g-PA 66이 생성되어 일부는 PA 66과 PP-g-MA의 계면에 위치하여 계면활성제로 작용하여 분산상의 크기를 감소시켰고 나머지는 PA 66이 많이 반응한 그래프트 공중합체일수록 PA 66 매트릭스상에 섞여 있어 점도 증가 및 기계적 물성 향상을 유도한 것으로 생각된다.

#### IV. 결 론

폴리아마이드와 폴리올레핀의 블렌드는 결과적으로 폴리아마이드의 충격강도를 증가시키고 수분 흡수율을 감소시킬 목적으로 많이 연구되었다. 본 연구에서는 이와 같은 장점 외에 폴리아마이드에 비해 상대적으로 낮은 폴리올레핀의 여러가지 물성(예를들면, HDT, 인장강도, 굴곡탄성을 등)에 대한 감소를 최소화하고자 폴리에틸렌 보다 이러한 물성이 우수한 PP와의 블렌드를 시도하였다.

본 연구에서는 무수 말레인산이 0.6 중량% 그래프트된 PP(PP-g-MA)를 상용화제로 이용하여 PA

66/PP-g-MA 이원 블렌드와 PA 66/PP/PP-g-MA 삼원 블렌드를 반응 압출로 제조하여 기계적 물성, 열변형온도, 수분 흡수성, 흐름성 등을 조사하고 형태학적 관찰을 하여 상용화된 블렌드에 상당한 즉, 선형관계에 근접하거나 선형관계보다 우수한 시너지 효과를 보이는 결과를 얻었다.

특히, PA 66/PP-g-MA의 이원 블렌드에서는 충격강도의 대폭적인 향상 결과를 얻었으나 한편으로 수지의 점도가 높은 단점이 있었고 PA 66/PP/PP-g-MA 삼원 블렌드는 충격강도 향상 효과가 다소 떨어지지만 기타의 기계적, 열적성질 및 흐름성(또는 가공성) 측면에서 훨씬 더 큰 장점이 있음을 알 수 있었다. 결론적으로, PP-g-MA를 이용하여 PA 66의 충격강도 개선 및 PP의 내열성 개선 분야에 상업적으로 접근이 가능하고 PA 66 및 PP계 복합수지 분야에도 응용이 가능함을 확인할 수 있었다.

#### 참 고 문 헌

1. R. P. Singh, "Surface Grafting onto Polypropylene-A Survey of Recent Developments", *Prog. Polym. Sci.*, **17**, 251 (1992).
2. M. K. Naqvi and M. S. Choudhary, "Grafting of Vinyl Monomers on Polypropylene", *J. Macromol. Sci. C:Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **36**(3), 601 (1996).
3. F. Ide and A. Hasegawa, "Studies on Polymer Blend of Nylon 6 and Polypropylene or Nylon 6 and Polystyrene Using the Reaction of Polymer", *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 963 (1974).
4. S. J. Park, B. K. Kim, and H. M. Jeong, "Morphological, Thermal, and Rheological Properties of the Blends: Polypropylene/Nylon-6, Polypropylene/Nylon-6/(Maleic Anhydride-g-Polypropylene) and (Maleic Anhydride-g-Polypropylene)/Nylon-6", *Eur. Polym. J.*, **26**, 131 (1990).
5. R. M. Holsti-Miettinen, J. Seppala, and O. T. Ikkala, "Effects of Compatibilizers on the Properties of Polyamide/Polypropylene Blends", *Polym. Eng. Sci.*, **32**, 868 (1992).
6. I. Grof, M. M. Sain, and O. Durcova, "Structure-Property Relationship of Modified Polypropylene-

- Polycaproamide Fiber", *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 1061 (1992).
7. O. T. Ikkala, R. M. Holsti-Miettinen, and J. Seppala, "Effects of Compatibilization on Fractionated Crystallization of PA6/PP Blends", *J. Appl. Polym. Sci.*, **49**, 1165 (1993).
  8. H. S. Moon, B. K. Ryoo, and J. K. Park, "Concurrent Crystallization in Polypropylene/Nylon-6 Blends Using Maleic Anhydride Grafted Polypropylene as a Compatibilizing Agent", *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **32**, 1427 (1994).
  9. J. D. Lee and S. M. Yang, "Effects of Mixing Procedures on Properties of Compatibilized Polypropylene/Nylon 6 Blends", *Polym. Eng. Sci.*, **35**(23), 1821 (1995).
  10. A. Gonzalez-Montiel, H. Keskkula, and D. R. Paul, "Morphology of Nylon 6/Polypropylene Blends Compatibilized with Maleated Polypropylene", *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **33**, 1751 (1995).
  11. S. N. Sathe, S. Devi, G. S. S. Rao, and K. V. Rao, "Relationship Between Morphology and Mechanical Properties of Binary and Compatibilized Ternary Blends of Polypropylene and Nylon 6", *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 97 (1996).
  12. J. D. Tucker, S. Lee, and R. L. Einsporn, 'A Study of the Effect of PP-g-MA and SEBS-g-MA on the Mechanical and Morphological Properties of PP/PA 6 Blend", *Polym. Eng. Sci.*, **40**, 2577 (2000).
  13. A. Tedesco, R. V. Barbosa, S. M. B. Nachtigall, and R. S. Mauler, "Comparative Study of PP-MA and PP-GMA as Compatibilizing Agents on Polypropylene/Nylon 6 Blends", *Polymer Testing*, **21**, 11 (2002).
  14. J. Roeder, R. V. B. Oliveria, M. C. Concalves, V. Soldi, and A. T. Pires, "Polypropylene/Polyamide-6 Blends: Influence of Compatibilizing Agent on Interface Domains", *Polymer Testing*, **21**, 815 (2002).
  15. J. Duvall, C. Sellitti, C. Myers, A. Hiltner, and E. Baer, "Effect of Compatibilization on the Properties of Polypropylene/Polyamide-66(75/25 Wt/Wt) Blends", *J. Appl. Polym. Sci.*, **52**, 195 (1994).
  16. J. Duvall, C. Sellitti, C. Myers, A. Hiltner, and E. Baer, "Interfacial Effects Produced by Crystallization of Polypropylene with Polypropylene-g-Maleic Anhydride Compatibilizers", *J. Appl. Polym. Sci.*, **52**, 207 (1994).
  17. S. J. Elliot, K. M. McLoughlin, and E. B. Townsend IV, "Properties of Nylon 6,6/Polypropylene Blends Compatibilized with PP-g-MA", Proceedings of Symposium on Polymer Blends, pp.73-81, 1997.
  18. S. C. Manning and R. B. Moore, "Carboxylation of Polypropylene by Reactive Extrusion with Function for Use as a Compatibilizer in Polypropylene/Polyamide-6,6 Blends", *J. Vinyl. Add. Technol.*, **3**(2), 184 (1997).
  19. H. Hiroshi and K. Takeshi, "Nylon/Polypropylene Adhesion Composite and Its Manufacture", Japanese Patent (Publication) 190,989(1994).
  20. T. Kazuaki, K. Yakiro, and H. Shigeki, "Polyamide-Polypropylene Based Fiber", Japanese Patent (Publication), 299, 511 (1987).
  21. Z. Liang and H. L. Williams, "Dynamic Mechanical Properties of Polypropylene-Polyamide Blends: Effect of Compatibilization", *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 699 (1992).
  22. S. Kim, S. Lee, and J. Kim, "Properties of Polypropylene/Polyamide 66 Blend Compatibilized with Acrylic Acid Grafted Polypropylene", *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **11**(4), 414 (2000).
  23. D.-L. Xie, D. Chen, B. Jiang, and C.-Z. Yang, "Synthesis of Novel Compatibilizers and Their Application in PP/Nylon-66 Blends. I. Synthesis and Characterization", *Polymer*, **41**, 3599 (2000).
  24. A. Gonzalez-Montiel, H. Keskkula, and D. R. Paul, "Impact Modified Nylon 6/Polypropylene Blends: 1. Morphology-Property Relationships", *Polymer*, **36**, 4587 (1995).
  25. J. Rosch and R. Mulhaupt, "Comparison of Maleic-Anhydride-Grafted Polypropylene with Maleic-Anhydride-Grafted Poly[styrene-b-(ethane-co-butene-1)-b-styrene] as Blend Compatibilizers of Polypropylene/Polyamide(70:30) Blends", *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **14**, 503 (1993).
  26. H. Domininghaus, "Plastics for Engineers", Hanser

Publishers, New York, 1993.

27. C. Li, Y. Zhang, and Y. Zhang, "Melt Grafting of Maleic Anhydride onto Low Density Polyethylene/Polypropylene Blends", *Polymer Testing*, **22**, 191 (2003).
28. R. M. Holsti-Miettinen, J. V. Seppala, O. T. Ikkala, and I. T. Reima, "Functionalized Elastomeric Compatibilizer in PA 6/PP Blends and Binary Interactions Between Compatibilizer and Polymer", *Polym. Eng. Sci.*, **34**(5), 395 (1994).
29. S. Sathe, G. S. S. Rao, K. V. Rao, and S. Devi, "Effect of Functionalized Polypropylene on Thermal, Mechanical, and Morphological Properties of Polypropylene/Nylon 6 Blends", *J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.*, **A33**(4), 459 (1996).