

동방향 이축압출기를 이용한 저밀도폴리에틸렌/ 나일론-6 반응블렌드

정 영 배* · 류 승 훈†

경희대학교 환경응용화학대학, 경기도 용인시 기흥읍 서천리
(2005년 4월 19일 접수, 2005년 5월 27일 수정 및 채택)

Low density polyethylene/nylon-6 reactive blend using corotating twin screw extruder

Young Bae Chung* and Sung Hun Ryu†

College of Environment and Applied Chemistry
Seocheon-Ri, Kiheung, Yongin, Kyunggi-Do

(Received April 19, 2005, Revised & Accepted May 27, 2005)

요 약 : 반응성 모노머인 글리시딜메타크릴레이트 (GMA)를 과산화제를 이용하여 저밀도폴리에틸렌(LDPE)에 그래프트 한 후 이를 이용하여 나일론-6과 반응블렌드를 동방향 이축압출기를 사용하여 실시하였다. GMA의 그래프트는 FT-IR을 이용하여 확인하였으며, GMA의 그래프트율은 반응온도, 과산화제의 농도, 공단량체로 사용된 스티렌의 농도가 증가함에 따라 증가함을 알 수 있었다. LDPE/나일론-6 반응블렌드 보다는 LDPE-g-GMA/나일론-6 블렌드의 인장강도 및 신율이 향상됨을 알 수 있었으며, 스티렌이 첨가된 경우 보다 향상된 값을 나타냄을 알 수 있었다. 반응물의 모폴로지는 SEM을 이용하여 측정하였다.

ABSTRACT : Reactive monomer, glycidyl methacrylate (GMA), was grafted onto low density polyethylene (LDPE) using peroxide and then reactive blend with nylon-6 was carried out by corotating twin screw extruder. Grafting of GMA was identified using FT-IR. Graft ratio of GMA increased with reaction temperature, peroxide concentration and styrene comonomer concentration. It is observed that tensile elongation and tensile strength of LDPE-g-GMA/nylon-6 blend were higher than those of LDPE/nylon-6 blend. Morphology of blend was analyzed using SEM.

Keywords : reactive blend, nylon-6, reactive monomer, LDPE

I. 서 론

고분자 블렌드는 개발에 필요한 시간을 절약할 수 있고 개발비용을 절약할 수 있다는 장점으로 많은 연구가 진행되어 왔다. 그러나 대부분의 고분자는 서로 상용성이 없어 유용한 블렌드를 만들기 위하여는 고분자간의 상용성 증진이 매우 중요하

다. 이를 위하여 일반적으로 상용화제를 사용하거나 반응블렌드 (또는 반응압출) 방법을 이용하고 있으며, 최근에는 반응성이 높은 반응기를 통한 계면반응에 의하여 블록 또는 그래프트 공중합체를 형성하는 반응블렌드를 많이 이용하고 있다. 반응블렌드는 반응기를 갖는 고분자를 상용화제로 사용하거나 또는 블렌드시 반응기를 첨가하는 방법이 이용되고 있다.

나일론 블렌드에 관한 연구는 그 동안 많이 이

†대표저자(e-mail : shryu@khu.ac.kr)

루어져 왔으며, 특히 블렌드의 상용성을 높이기 위한 반응블렌드에 관한 연구가 많이 이루어져 왔다. 반응을 유도하기 위한 방법으로 나일론의 아민기 또는 아미드기와의 반응성이 높은 이소시아네이트, 무수말레이산 (MAH), 글리시딜메타크리레이트(GMA) 등이 많이 이용되고 있다.¹⁻⁵ Park 등은 isocyanate 반응기를 LDPE에 그래프트 시킨 후 이를 이용하였으며,¹ Majumdar 등은 무수말레이산이 그래프트된 에틸렌-프로필렌 고무와 나일론의 블렌드에 관하여 보고하였다.² Tedesco 등은 각기 무수말레인산과 글리시딜메타크리레이트가 그래프트된 폴리프로필렌을 상용화제로 이용하여 나일론-6/폴리프로필렌 반응블렌드 하여 각 반응기의 상용화 영향을 살펴보았다.³ 최근 Chiono는 에틸렌-GMA 공중합체를 반응성 상용화제로 이용하여 LDPE/나일론 6 블렌드에 대하여 보고하였으며,⁴ Kellar 등은 반응압출을 이용하여 LDPE-g-MAH를 만든 후 이를 상용화제로 이용하여 나일론6/LDPE 블렌드에 대하여 연구하였다.⁵

무수말레이산, 글리시딜메타크리레이트와 같은 반응기를 갖는 비닐모노머들은 자유라디칼 반응을 이용하여 고분자에 그래프트가 가능하나, 고분자라디칼의 recombination 또는 fragmentation과 같은 많은 부반응에 의해 그래프트 반응율이 낮은 단점을 가지고 있다. 따라서 그래프트율을 증가시키기 위해서는 단량체와 고분자라디칼의 반응속도가 고분자라디칼의 fragmentation, recombination 보다 빠르게 진행될 수 있도록 하여야 한다. 이를 이루기 위

한 방법의 하나로 반응성이 뛰어나 고분자라디칼의 부반응이 일어나기 전 고분자라디칼과 반응할 수 있는 새로운 단량체 또는 공단량체를 첨가하는 방법이 이용되어 오고 있다. 예를 들어, 스티렌을 공단량체로 사용함으로써 폴리프로필렌에 대한 무수말레이산의 그래프트율을 향상시킬 수 있었다.⁶⁻⁸

본 연구는 스티렌 모노머가 LDPE와 글리시딜메타크리레이트의 그래프트 반응에 미치는 영향에 대하여 살펴보고, 또한 이를 이용한 나일론-6/LDPE 반응블렌드의 물성과 모폴로지를 살펴보았다.

II. 실험

1. 재 료

저밀도폴리에틸렌 (LDPE 5321, 한화)과 나일론-6 (Ultramide B3K, BASF)를 실험에 사용하였다. Glycidylmethacrylate (GMA)와 스티렌은 Junsei 화학 제품을 사용하였으며, 개시제로는 2,5-dimethyl-2,5-di-(t-butylperoxy)hexyne-3 (Lupersol 130, Elf Atochem)을 이용하였다. 모든 화학제품은 정제과정 없이 구입한 그대로 사용하였다.

2. GMA 그래프트 반응 및 그래프트율 측정

LDPE에 대한 GMA의 그래프트 반응은 동방향 압출기를 (D=25 mm, L/D=30) 이용하여 실시하였다. 압출기의 스크류 조합과 배럴의 온도 구배는 Figure 1과 같이 하였으며, 토출량은 3 kg/hr로 하였다. LDPE는 압출기에 투입되기 전 진공건조기에

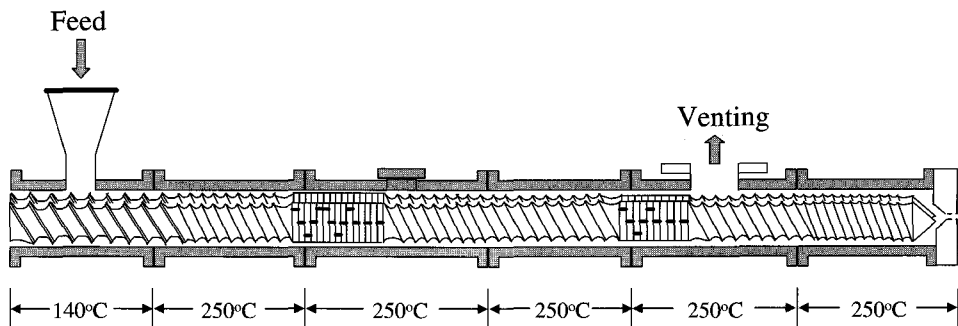


Figure 1. Screw configuration and temperature profile of extruder.

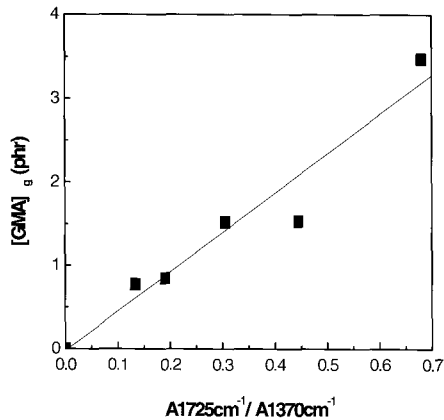


Figure 2. IR calibration for the determination of amount of grafted GMA.

서 40 °C, 12 시간 진공건조한 후 tumbler mixer를 이용하여 GMA, 개시제와 함께 10분간 혼련 후 이를 투입기를 이용하여 호퍼에 투입하였으며, 실험 조건에 따라 단량체인 스티렌을 함께 투입하기도 하였다.

압출된 LDPE에는 미반응 GMA, GMA 중합체 등이 함께 존재할 수 있으므로 이를 제거한 후 그래프트율을 측정하였다. GMA가 그래프트된 LDPE (LDPE-g-GMA)를 더운 자일렌에 녹인 후 아세톤을 이용하여 침전시켰으며, 침전된 LDPE는 아세톤으로 3회 세척하였다. 침전된 LDPE는 hot 프레스를 이용하여 (180 °C, 3분) 필름을 만들어 Fourier Transform Infrared (FT-IR) (Perkin Elmer 2000, Perkin Elmer) 분석을 하였다. FT-IR 분석을 통하여 LDPE의 특성피크인 1370 cm⁻¹을 기준으로 하여 GMA의 카르보닐기 특성피크 (1740 cm⁻¹)의 비율, 즉 상대 그래프트율을 구하였으며, Figure 2의 보정그래프를 이용하여 그래프트된 GMA 양을 계산하였다.

3. LDPE-g-GMA/나일론-6 반응블렌드

나일론-6를 70 °C에서 12시간 진공건조한 후 이를 LDPE-g-GMA와 함께 tumbler mixer에 넣고 질소하에서 5분간 혼련한 후 이축압출기를 이용하여 반응압출을 실시하였다. 압출기의 스크류 조합과 배럴의 온도 구배는 Figure 1과 같이 하였으며, 토출량은 3 kg/hr, 스크류 속도는 100 rpm으로 하였다.

4. 분석

인장강도와 신율을 측정하기 위한 시편은 사출 성형하였다. 이때 사출기의온도는 160 - 200 °C로 하였으며, 금형의 온도는 25 °C로 하였다. 사출사이클 시간은 30초로 하였다. 인장강도와 신율은 ASTM D638에 의거하여 만능시험기를 이용하여 측정하였으며, 인장속도는 5 mm/min으로 하였다. Izod 충격강도는 ASTM D256 방법에 의거하였으며 두께 3 mm 시편을 사용하였다. 모든 측정은 5개의 서로 다른 시편을 측정하여 평균값을 구하였으며, 각각의 측정치는 매우 유사한 값을 나타내었다.

III. 결과 및 고찰

1. LDPE에의 GMA 그래프트

Figure 3은 각기 LDPE, LDPE-g-GMA, LDPE-g-GMA-St의 FT-IR 스펙트럼을 나타낸 것이다. LDPE-g-GMA (b)는 LDPE (a)에서 나타나지 않은 1740 cm⁻¹에서 피크를 나타내고 있으며, 이는 GMA의 특성피크인 카르보닐기의 stretching 현상에 기인하는 것이다.^{6,9} Figure 3(c)는 GMA의 그래프트를 증진시키기 위하여 스티렌을 공단량체로 사용하여 GMA를 그래프트 (LDPE-g-GMA-St) 시킨 경우로서 1740 cm⁻¹의 크기가 증가함을 알 수 있으

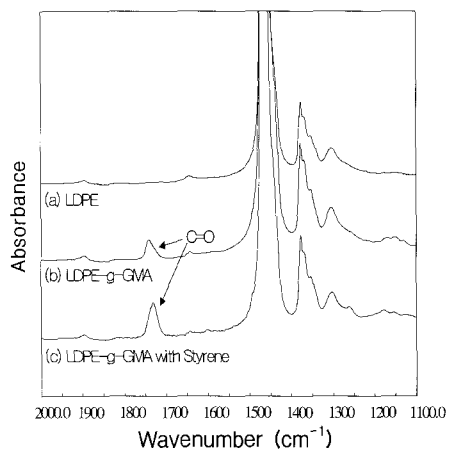


Figure 3. IR spectra of LDPE, PE-g-GMA and PE-g-GMA-St

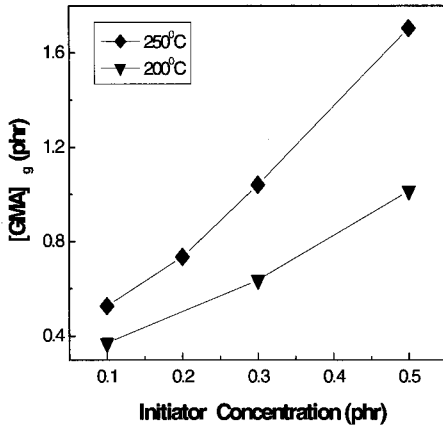


Figure 4. Effect of temperature and initiator concentration on the graft of GMA. (Throughput= 3kg/hr, 100 rpm, GMA= 3phr)

며, 이로부터 스티렌의 첨가에 의하여 GMA의 그라프트가 향상됨을 알 수 있다.

Figure 4는 GMA 함량이 3 phr일때 개시제의 함량과 반응온도에 따른 GMA의 그라프트율 변화를 나타낸 것이다. GMA의 그라프트 양은 본 실험은 도 범위인 200-250 °C 에서는 개시제의 함량이 증가함에 따라 직선적으로 증가하는 현상을 나타내었다. 또한 개시제의 함량이 0.3 phr 이하인 경우에는 가교에 의한 겔 형성을 실험적으로 확인할 수 없었으나 0.5 phr인 경우에는 소량의 겔이 형성됨을 알 수 있었다. 개시제의 함량이 증가함에 따른 가교현상은 다른 연구자에 의해서도 보고되었다. Galluci 등은 과산화물을 개시제로 하여 GMA를 용융상태의 LDPE와 반응시킨 결과 개시제의 농도가 증가함에 따라 GMA의 그라프트 효율이 증가하며, GMA/개시제 농도비가 10보다 크면 GMA 그라프트의 불균일 분포가 발생한다고 보고하였다.⁹ 동일한 개시제 농도의 경우 250 °C에서 실시한 그라프트 반응의 경우 200 °C에서 실시한 반응보다 GMA의 그라프트 양이 증가함을 알 수 있었다. Cartier 등은 160 - 200 °C의 범위에서 GMA 그라프트 반응을 실시한 결과 반응온도가 증가함에 따라 GMA의 그라프트율이 감소한다고 보고 하였으며, 이는 GMA의 끓는점이 반응온도보다 낮아 반응도중 휘발되기 때문이라고 보고되었다.⁸ 본 실험과 Cartier의 결과가 다른 것은 실험에 이용된 장비의 차이가 크게 작용한 것으로 생각된다. 일반적으로 Cartier가 사용한 internal mixer의 경우 약 80%의 충전율로 실험을 실시하는 반면 이축압출기의 경우 그라프트 반응이 주로 발생하는 부분은 kneader에 의해 100%의 충전율을 갖게되며 이에 따라 GMA의 휘발에 따른 손실을 최소화 할 수 있다. 또한 250 °C 압출조건에서는 200 °C에 비하여 LDPE의 산화반응이 보다 많이 발생하여 LDPE 자유라디칼의 농도가 상대적으로 높아지게 되며, 이에 따라 GMA의 그라프트 양이 250 °C에서 증가하는 것으로 판단된다. 이는 IR 분석을 통하여 250 °C에서 압출한 경우 개시제를 첨가하지 않은 경우에도 소량의 GMA가 그라프트 됨을 확인 할 수 있었으며, 앞에서 설명한 바와 같이 LDPE의 산화반응에 의해 생성된 라디칼에 기인한 것으로 생각된다. 반면 Galluci 등은 믹서를 이용하여 175 °C에서 5분간 반응 시킨 결과 개시제를 사용하지 않은 경우에는 GMA의 그라프트 반응이 일어나지 않는다고 보고하였다.⁹ Figure 5는 GMA 그라프트에 대한 공단량체인 스티렌의 영향을 나타내고 있다. 스티렌을 첨가하는 경우 그렇지 않은 경우에 비하여 GMA의 그라프트 양이 상대적으로 증가함을 알 수 있었다. 스티렌을 공단량체로 사용하였을 때 폴리에틸렌에 대한 GMA의 그라프트 반응 메커니즘은

Figure 5는 GMA 그라프트에 대한 공단량체인 스티렌의 영향을 나타내고 있다. 스티렌을 첨가하는 경우 그렇지 않은 경우에 비하여 GMA의 그라프트 양이 상대적으로 증가함을 알 수 있었다. 스티렌을 공단량체로 사용하였을 때 폴리에틸렌에 대한 GMA의 그라프트 반응 메커니즘은

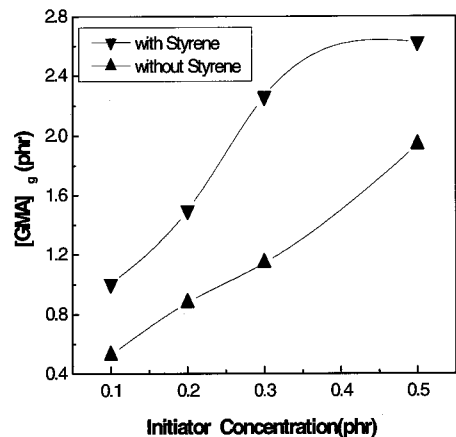


Figure 5. Effect of styrene on the graft of GMA. (Throughput= 3kg/hr, 100 rpm, 250 °C, GMA= 3phr, St/GMA=1)

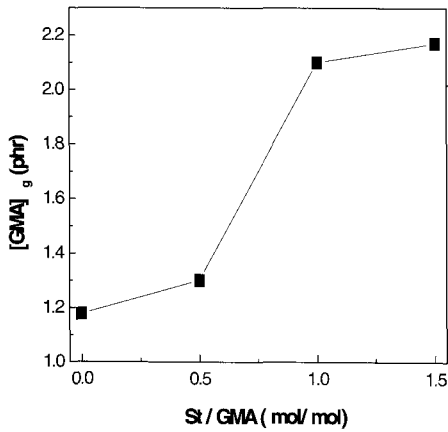


Figure 6. Effect of St/GMA ratio on the graft of GMA. (Throughput= 3kg/hr, 100 rpm, 250 °C, GMA= 3phr, Initiator= 0.3 phr)

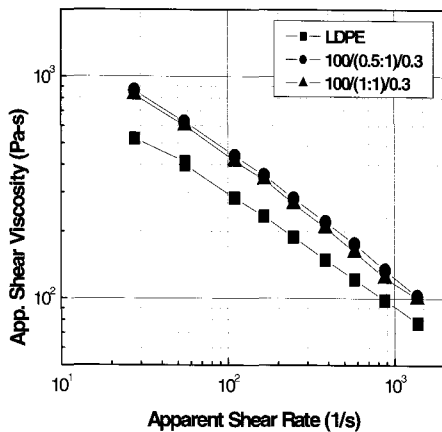


Figure 7. Shear viscosity vs shear rate at 250 °C.

스티렌이 올레핀과 반응하여 보다 안정한 스티릴 라디칼을 형성한 후 이에 GMA가 반응하는 것으로 알려져 있으며, 이는 스티릴 라디칼 형성반응이 폴리올레핀 라디칼과 GMA 간의 반응보다 매우 빠르기 때문이다.⁷

Figure 6은 스티렌과 GMA 몰 비율에 따른 GMA의 그래프트 변화를 나타낸 것으로 스티렌/GMA 값이 증가함에 따라 GMA의 그래프트 양이 증가함을 알 수 있었다. 이는 스티렌의 양이 증가함에 따라 안정한 스티릴 라디칼의 양이 증가하기 때문이다. 스티렌의 영향은 전단점도의 변화에서도 알 수

있다.(Figure 7) 개시제의 양이 0.3 phr 일때 전단점도를 살펴보면 스티렌/GMA 몰비가 0.5일때 보다 1.0일때 낮은 점도를 나타냄을 알 수 있었다. 이는 스티렌의 양이 증가함에 따라 반응도중 발생하는 LDPE 라디칼이 서로 반응하여 가교를 형성하기 보다는 스티렌과 먼저 반응하기 때문으로 생각된다.

2. LDPE/나일론-6 반응블렌드

Figure 8은 LDPE/나일론-6 블렌드의 응력-변형곡선을 나타낸 것이다. LDPE/나일론-6 블렌드에 비하여 LDPE-g-GMA/나일론-6 블렌드의 인장강도와 신율이 향상됨을 알 수 있으며, 이는 LDPE에 그래프트된 GMA와 나일론간의 반응에 의하여 나일론과 LDPE간의 상용성이 증가하였기 때문이다. 스티렌을 공단량체로 이용한 LDPE-g-GMA-St/나일론-6 반응블렌드의 경우 LDPE-g-GMA/나일론-6 블렌드에 비하여 인장강도와 신율이 크게 증가하였다. 스티렌을 공단량체로 한 경우 앞에서 언급한 바와 같이 GMA의 그래프트율이 증가하며, 이에 따라 LDPE에 그래프트된 GMA와 나일론과의 반응이 증가하여 상용성이 더욱 향상되기 때문으로 해석된다. Figure 9는 충격실험 후 개미산을 이용하여 파단면의 나일론을 제거한 SEM 사진이다. 나일론이 제거된 pore를 살펴보면 LDPE/나일론-6 블렌드에 비하여 LDPE-g-GMA/나일론-6 블렌드의 pore 크기가 작고 균일한 분포를 나타냄을 알 수 있다. 또한

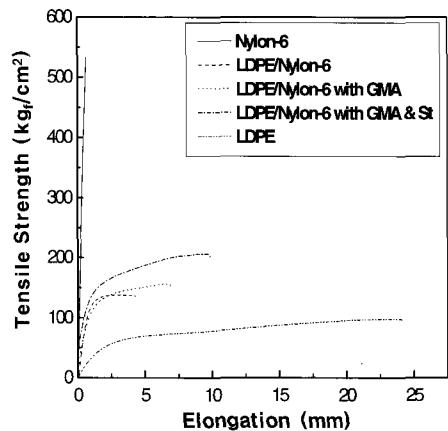
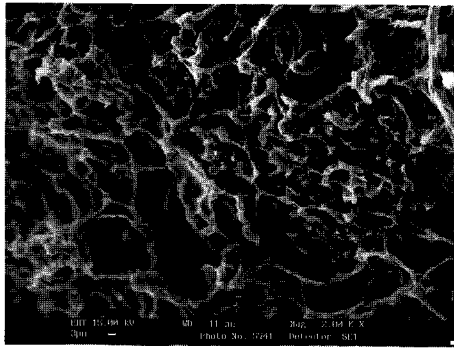
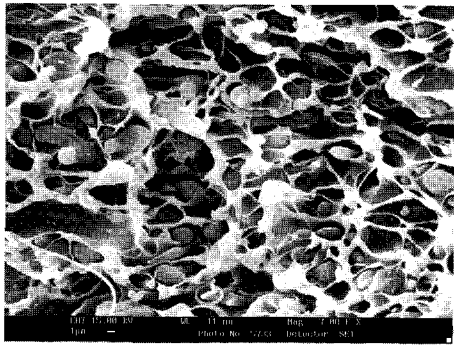


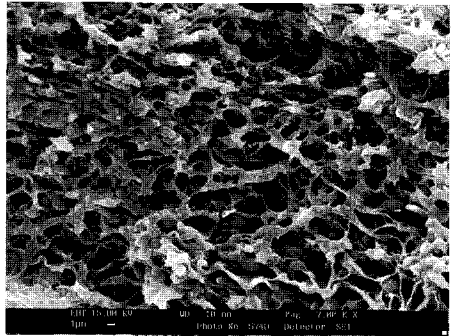
Figure 8. Stress-strain behavior of LDPE, Nylon-6 and LDPE/Nylon-6 blends.



(a)



(b)



(c)

Figure 9. SEM photographs of (a) LDPE/Nylon-6 (70/30), (b) LDPE/Nylon-6/GMA (70/30/3), (c) LDPE/Nylon-6/GMA/St (70/30/3/3) blends.

LDPE-g-GMA-St/나일론-6 블렌드의 경우 상대적으로 연속상 형태를 나타내고 있음을 알 수 있으며, 이는 기계적 물성의 결과와 일치함을 알 수 있다. Figure 10은 St/GMA 비에 따른 인장강도와 신율의

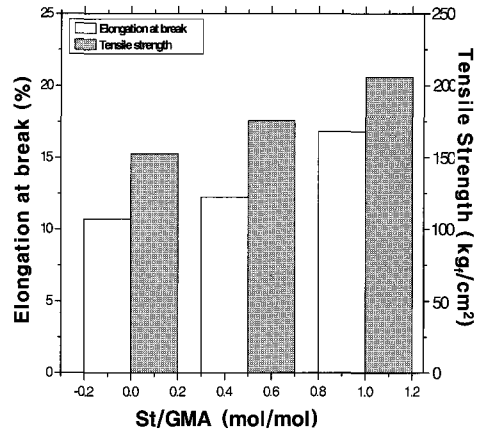


Figure 10. Effect of St/GMA on the tensile strength and elongation at break.

변화를 나타낸 것으로 St/GMA 비가 증가할수록 강도와 신율이 증가하였으며, 이는 GMA의 그래프트율이 향상됨에 따른 상용성의 향상에 기인한다.

IV. 결 론

LDPE와 글리시딜메타크리레이트의 그래프트 반응에 영향을 미치는 인자에 관하여 살펴보았으며, 이를 이용한 나일론 블렌드의 물성 및 모폴로지를 살펴보았다. 개시제의 함량과 반응온도가 증가할수록 글리시딜메타크리레이트의 그래프트율이 증가함을 알 수 있었다. 또한 스티렌을 공단량체로 이용할 경우 글리시딜메타크리레이트의 그래프트율은 급격히 향상되며, 스티렌/GMA 비율이 증가함에 따라 그래프트율이 향상됨을 알 수 있었다. LDPE-g-GMA/나일론6의 반응블렌드는 LDPE/나일론6 블렌드에 비하여 높은 인장강도와 신율을 나타내었으며, pore 크기가 작고 균일한 분포의 모폴로지를 나타냄을 알 수 있었다. LDPE-g-GMA-St/나일론-6 블렌드의 경우 상대적으로 연속상 형태를 나타내고 있음을 알 수 있었다.

참고 문헌

1. K.Y. Park, S.H. Park and KD Suh, "Improved nylon 6/LDPE compatibility through grafting of isocyanate

- functional group", *J. Appl. Polym. Sci.*, **66**, 2183 (1997).
2. B. Majumdar, H. Keskkula and D.R. Paul, "Effect of extruder type on the properties and morphology of reactive blends based on polyamides", *J. Appl. Polym. Sci.*, **54**, 339 (1994).
 3. A. Tedesco, R.V. Barbosa S.M.B. Nachtigall, R.S. Mauler, "Comparative study of PP-MA and PP-GMA as compatibilizing agents on polypropylene/nylon 6 blends", *Polymer Testing*, **21**, 11 (2002).
 4. V. Chiono, S. Filippi, H. Yordanov, L. Minkova and P. Magagnini, "Reactive compatibilizer precursors for LDPE/PA6 blends. III: ethylene-glycidylmethacrylate copolymer", *Polymer*, **44**, 2423 (2003).
 5. K. Kellar and B. Jurkowski, "Preparation of functionalised low-density polyethylene by reactive extrusion and its blend with polyamide 6", *Polymer*, **41**, 1055 (2000).
 6. Y.J. Sun, G.H. Hu and M. Lambla, "Melt free-radical grafting of glycidyl methacrylate onto polypropylene" *J. Appl. Polym. Sci.*, **57**, 1043 (1995).
 7. H. Cartier and G.H. Hu, "Plastification or melting: A critical process for free radical grafting in screw extruders", *Polym. Eng. Sci.*, **38**, 177 (1998).
 8. H. Cartier and G.H. Hu, "Styrene-assisted free radical grafting of glycidyl methacrylate onto polyethylene in the melt", *J. Polym. Sci.: Part A: Polymer Chemistry*, **36**, 2763 (1998).
 9. R.R. Gallucci and R.C. Going, "Preparation and reaction of epoxy-modified polyethylene", *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 425 (1982).