Elastomers and Composites Vol. 44, No. 2, pp. 164~174 (June 2009)

저온 내충격성 향상을 위한 PA66/EPDM/PP 복합체 제조와 기계적 특성 연구

이 태 식·윤 창 록·방 대 석†·안 대 영*·계 형 산**·신 경 철***

†금오공과대학교 고분자공학전공, *대창엔프라(주),
**목원대학교 디자인소재학과, ***충주대학교 나노고분자공학과

(2009년 3월 6일 접수, 2009년 4월 14일 수정 및 채택)

A Study on the Manufacturing and Mechanical Properties of the PA66/EPDM/PP Composites for Enhanced Low Temperature Fracture Resistances

Taesik Lee, Changrok Yoon, Dae-Suk Bang†, Dae-Young Ahn*,
Hyoungsan Kye**, and Kyung-Chul Shin***

†*Department of Polymer Science and Engineering, Kumoh National Institute of Technology, Yangho - dong, Gumi, Gyeongbuk 730 - 701, Korea*
**Dae-Chang Enpla Co. Ltd., Jangcheon-myeon, Gumi, Gyeongbuk, 730-843, Korea*
***Department of Design & Materials, Mokwon University, Mokwon Gil 21, Seo-gu, Daejeon, 302-318, Korea*
****Department of Polymer Science & Engineering, Chungju National University, 72 Daehak-ro, Chungju-si, Chungbuk 380-702, Korea*
E-mail : *dsbang@kumoh.ac.kr*

(Received March 6, 2009, Revised & Accepted April 14, 2009)

요 약 : 모듈라 치합형 동방향 이축 스크류식 압출기(modular intermeshing co-rotating twin screw extruder)를 이용하여 저온 내 충격성 향상을 위해 PA66/EPDM/PP-g-MA 및 PA66/EPDM-g-MA/PP-g-MA 복합체를 각 성분 wt%를 변화하여 제조하였다. 그 결과 이들 복합체 중에서 PA66/EPDM-g-MA/PP-g-MA의 wt%가 90/8/2인 복합체가 다른 복합체들 보다 열적, 기계적으로 우수한 결과를 나타내었다. 그리고 열중량분석기(Thermogravimetric Analysis), 시차주사열량계(Differential Scanning Calorimeter)를 이용하여 열적 특성, 주사전자현미경(Scanning Electron Microcsopy)을 이용하여 형태학적 변화를 분석하였다. 본연구를 통하여 기존 PA66/EPDM composite의 단점인 낮은 계면력과 저온 내충격성을 향상 시켰으며, 최적의 mixing효과를 위한 screw configuration에 따른 압출 공정 확립과 PA66/EPDM composite 생산 공정 국산화 및 원가절감의 효과를 가져왔다.

ABSTRACT : PA66/EPDM/PP-g-MA and PA66/EPDM-g-MA/PP-g-MA composites were manufactured by a modular intermeshing twin screw extruder for enhanced low temperature impact resistance with different content of PP-g-MA. The results showed that composite containing 90 wt% of PA66, 8 wt% of EPDM-g-MA, and 2 wt% of PP-g-MA has a optimum value in the thermal and mechanical properties. The characteristics of the composites were analyzed by TGA, DSC, and SEM. From above results, we established that the low interfacial strength and the impact resistance at low temperature shown in a pre-existing PP/EPDM composite were enhanced by grafting with compatibilizer such as maleic anhydride. These results show the possibility of local manufacturing process and cost down with optimum screw configuration for best mixing quality in the twin screw extruder.

Keywords : PA66, EPDM, EPDM-g-MA, PP-g-MA, tensile strength, impact energy, flexual strength, FT-IR, DSC, TGA, SEM

Ⅰ. 서 론

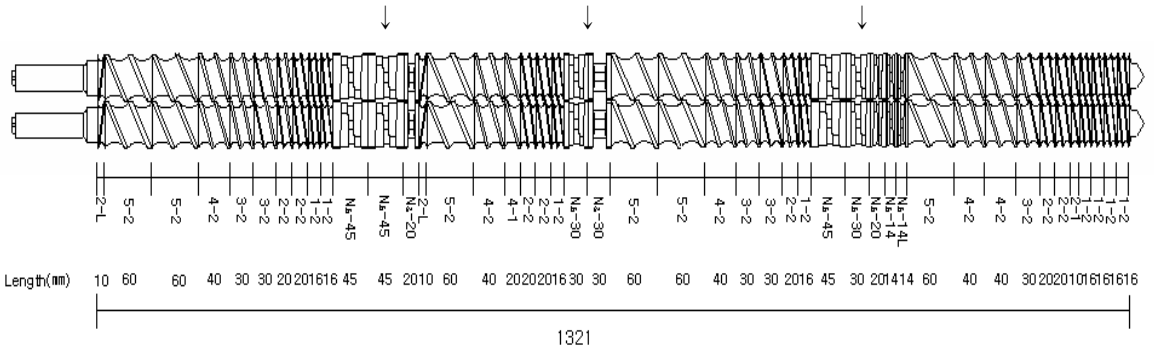
폴리아마이드(polyamide) 수지는 인장강도와 굴곡강도의 좋은 결합물성을 나타내고, 높은 열변형 온도와 적절한 노치 아이조드(notched Izod) 내 충격성을 가지고 있으며 엔지니어링 플라스틱으로 많이 사용되어지고 있다. 폴리아마이드 수지에 고무를 분산시켜 화학적 그라프팅으로 충격강도를 더욱 향상시켜 소위 초(ultra) 내충격용 수지를 제조할 수 있다.

Cimmino et. al.[1]는 적외선 분광기를 이용하여 말레이 무수물과 그라프트된 에틸렌-프로필렌 고무와 저분자량 지방족 아민과의 모델 반응을 통하여 120 ℃이상에서 아미드가 주요 생성물이 되는 것을 밝혔다. 또한 Scott[2]은 말레이 무수물-스타이렌 공중합체와 아민 말단 부타디엔-아크릴로니트릴 공중합체간의 모델 반응식을 밝히고 적외선 분광기의 용융 반응 분석에서 고리형 이미드 생성물을 140 ℃~160 ℃ 온도에서 검출하였다.

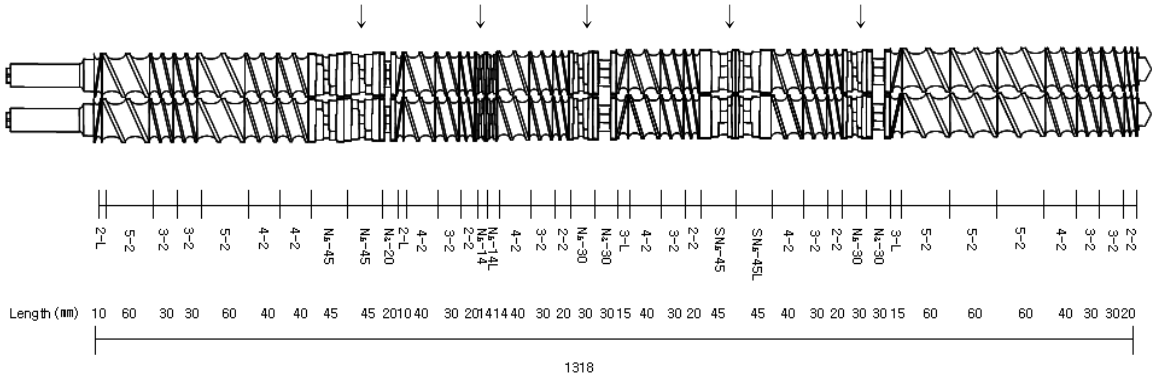
Greco[3]는 peroxide의 존재하에서 maleic anhydride와 그라프트된 Nylon 6와 EPM 공중합체와 관련된 결과를 보고하였고, 실험된 블랜드 중에서는 그라프트 EPDM의 존재 하에서 카프로락탐의 in situ 중합으로 제조되는 경우도 보고하였다, 한편 Borggreve et. al.[4]은 고무 강화 Nylon 6와 maleic anhydride와 그라프트된 EPDM과의 여러 형태의 블랜드를 연구하였다. Wu[5]는 반응기가 그라프트된 고무와 Nylon 66과의 블랜드 내충격성을 보고하였다.

크레이징(Crazing)과 전단 띠(Shear banding)는 플라스틱의 파괴 거동에서 나타나는 현상들이다. 고무는 플라스틱 블랜드물에서의 강인성에 기여를 한다. 특히, 잔금의 성장을 억제하고 고무 분산상에서의 응력 집중을 막아준다. Flexman[6]은 고무 강화 Nylon66의 변형 중 잔금과 전단 띠의 거동을 보여주었다. Wu[7]와 Hobbs et. al.[8]도 역시 고무로 강화된 Nylon66의 파괴 거동의 전단 띠(Shear Banding)가 에너지 흡수의 주요 인자임을 제안했다. 또한 Jang et. al.[9]도 역시 폴리프로필렌과 고무의 블랜드에서의 파괴 거동에서 잔금과 전단 띠를 보고하였고 Epstein et. al.[10]은 최근에 준결정성 고분자와 무정형 나이론의 충격 파괴 거동을 비교하여 무정형 고분자에서는 전단 띠가 에너지 흡수 메카니즘에서의 주요한 인자임을 증명하였고, 반면에 준결정성 고분자에서는 실금 생성이 주도된 것을 밝혔다.

본 연구에서는 압출기 스크류 조합을 통한 분산 향상 및 최적 혼합을 갖는 새로운 배합법을 개발하여 PA66/EPDM 복합체를 이용하고 maleic anhydride와 같은 상용화제를 EPDM에 그라프팅하여 PA66와 EPDM간의 계면 결합력을 높여 충격강도를 향상시켰다. 또한 저온 내충격성 향상을 위해 peroxide와 PP의 사슬 절단으로 인한 PP와 EPDM에 MA를 각각 독립적으로 그라프팅시키고, PA66, EPDM-g-MA, PP-g-MA를 배합하였으며 3-kneading block 스크류 배열과 Tougher 5-kneading block 스크류 배열을 사용하여 스크류 조합의 변화에 따른 분산 및 혼합의 효과를 평가하였다. 또한 원가절감을 위해 EPDM 및 EPDM-g-MA의 함량을 줄이고 PP-g-MA를 넣어 각 함량별로 복합체를 제조하여 다양한 가공 조건 및 각각의 함량별로 제조된 복합체를 통하여 충격강도, 인장강도, 굴곡강



(a) 3-kneading block screw configuration



(b) Tougher 5-kneading block screw configuration

Figure 1. Screw configurations used in this study.

도 등의 실험을 실시하고 가장 최적의 물성을 나타내는 최적의 압출공정을 확립하였다.

Ⅱ. 실 험

1. 재 료

본 실험에서는 복합체 제조를 위하여 Nylon 66는 RADICI CHIMICA(社)의 RADIPOL A45제품을, EPDM은 금호 폴리켐(社)의 KEP070P을 사용하였다. PP는 폴리미래주식회사의 모프렌 HP 450J를 사용하였고 Nylon 66/EPDM 복합체는 모듈라 치합형 동방향 이축 스크류식 압출기(Modular intermeshing co-rotating twin screw extruder, (Ø30, 58))를 사용하여 제조하였으며, 분산 향상 및 혼합 최적화를 위해 Figure 1의 (a) 3-kneading block screw configuration 과 Figure 1의 (b) Tougher 5-kneading block screw configuration을 사용하였다.

2. PA66/EPDM 복합체 제조

본 실험에서는 PA66/EPDM/PP-g-MA 및 PA66/EPDM-g-MA (자체 MA grafting)/PP-g-MA를 각 성분의 wt%를 변화하여 제조하였다. PA66는 90%, EPDM은 10%를 기준으로 하여 EPDM과 PP-g-MA의 wt% (EPDM wt%: 0, 2, 4, 6, 8, 10%, PP-g-MA wt%: 10, 8, 6, 2, 0%)를 변화시켰다. 각 복합체 및 그라프팅된 PP-g-MA, EPDM-g-MA의 압출조건과 wt%를 각각 Table 1과 Table 2에 나타내었다.

Table 1. Extrusion Process Conditions for Manufacturing Nylon 66/EPDM Composites

	Screw	Temperature(℃)									rpm	feed rate (%)	load (%)
		cy1	cy2	cy3	cy4	cy5	cy6	cy7	head	die			
PP-g-MA	A	150	180	200	200	200	200	200	200	200	50	8.1	17~18
	B	150	180	200	200	200	200	200	200	200	50	8.1	17~18
KEP070P-g-MA	A	180	200	230	230	230	230	230	230	230	50	8.0	80
	B	180	200	230	230	230	230	230	230	230	50	8.0	80
Nylon 66 /KEP070P /PP-g-MA	A	180	220	250	270	270	270	280	280	280	100	20.3	60
	B	180	220	250	270	270	270	280	280	280	100	20.3	60
Nylon 66/ KEP070P-g-MA /PP-g-MA	A	180	220	250	270	270	270	280	280	280	100	20.3	60
	B	180	220	250	270	270	270	280	280	280	100	20.3	60

Screw A: 3-kneading block configuration.
Screw B: Tougher 5-kneading block configuration.

Table 2. Experimental Formulations used in This Experiments

종 류	PA66(wt%)	KEP070P(wt%)	KEP070P-MA(wt%)	PP-MA(wt%)
PA66	100	-	-	-
Reference(Commercial product)	90	KEPA1130* (8)	-	PP(2)
PA66/EPDM(0)/PP-g-MA	90	0	-	10
PA66/EPDM(2)/PP-g-MA	90	2	-	8
PA66/EPDM(4)/PP-g-MA	90	4	-	6
PA66/EPDM(8)/PP-g-MA	90	8	-	2
PA66/EPDM(10)/PP-g-MA	90	10	-	0
PA66/EPDM-g-MA(2)/PP-g-MA	90	-	2	8
PA66/EPDM-g-MA(4)/PP-g-MA	90	-	4	6
PA66/EPDM-g-MA(8)/PP-g-MA	90	-	8	2
PA66/EPDM-g-MA(10)/PP-g-MA	90	-	10	0

*KEPA1130: EPDM-g-MA composite

각각의 복합체의 제조 방법은 먼저 PP와 MA를 믹서에 넣고 1분간 혼합한 후 peroxide(PERPHXEY 25B)를 넣어 다시 믹서에 1분간 혼합하고 압출 작업으로 PP-g-MA를 제조하였다. 이때 온도는 200 ℃, 50 rpm에서 압출하였다. 수분제거를 위해 80 ℃에서 약 24시간 동안 오븐에서 건조하고 동일한 방법으로 순수 EPDM을 온도 230 ℃, 50 rpm 조건 하에서 그라프팅시킨 후 80 ℃ 오븐에서 약 24시간 건조하였다. PP와 EPDM에 MA를 그라프팅하는 과정을 Figure 2에 나타내었다. EPDM과 EPDM-g-MA 또한 PA66와 PP-g-MA와 함께 다양한 비율로 온도 230 ℃, 100 rpm 에서 압출공정을 통해 혼합하여 PA66/EPDM/PP-g-MA, PA66/EPDM-g-MA/PP-g-MA 복합체를 제조하였다.

3. 물성 평가

PA66/EPDM 복합체의 기계적 물성은 충격시험기, UTM을 이용하여 충격강도, 인장강도 및 굴곡강도를 측정하였고, 열적 성질은 DSC와 TGA를 사용하여 T_g, T_m 및 열안정성과 열분해 온도를 측정하였다. PP-g-MA 및 EPDM-g-MA의 그라프팅 정도를 FT-IR을 통하여 분석하였다.

3.1 열 특성 측정

3.1.1 FT-IR

FT-IR(Jasco FT-IR-460 Plus spectrophotometer)를 이용하여 4000-400 cm^{-1} 범위에서 PP-g-MA와 EPDM-g-MA의 피크를 측정하여 MA가 그라프팅되었는지 순수 PP와 EPDM의 피크와 비교하여 확인하였다.

3.1.2 DSC (Differential Scanning Calorimeter)

압출공정으로 제조된 PA66/EPDM 복합체 (EPDM, EPDM-g-MA)의 T_m(Melting Temperature)을 알아보기 위하여 DSC (Differential Scanning Calorimetry, NETZSCH(社) 200F3)를 이용하였다. 실험 조건은 분당 20 ℃ 승온하여 30 ℃~ 300 ℃까지 측정하였다.

3.1.3 TGA (Thermal Gravity Analyzer)

기존 PA66/EPDM 복합체와 본 실험에서 제조된 PA66/EPDM 복합체의 열안정성 및 열분해 온도를 알아보기 위하여 TGA (Thermal gravity analyzer, Q500)를 이용하였고, 실험 조건은 분당 20 ℃ 승온하여 20 ℃ ~ 600 ℃까지 질소 분위기 하에서 측정하였다.

3.2 기계적 특성 측정

3.2.1 인장강도 측정

인장강도는 ASTM D 638 규격을 참고로 하여 Universal test machine(UTM, Model 1350)을 사용하여 측정하였다. 시편은

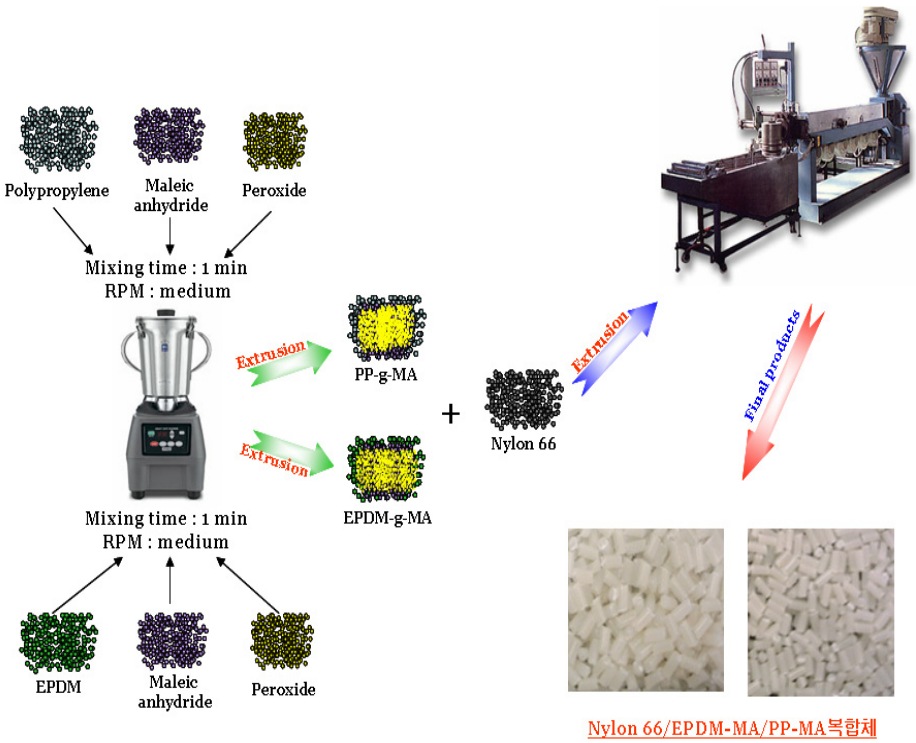


Figure 2. Manufacturing process for PP-g-MA, EPDM-g-MA and Nylon 66/EPDM composites.

사출기를 사용하여 길이 194.2 mm, 넓이 18.9 mm, 두께는 3.25 mm인 시편을 제조하였다. 로드 셀은 30.0 kN을 사용하였으며, Crosshead 속도는 10 mm/min의 속도로 측정하였다.

3.2.2 충격강도

충격강도는 ASTM D 256 규격을 참고로 하여 아이조드(Izod) 시험(Tinius olsen, US/92T, USA)방법으로 측정하였다. 시편은 사출기를 이용하여 노치(notch)가 있는 아이조드 충격 테스트 시편을 제조하였고, 길이는 62 mm, 넓이는 12.5 mm, 두께는 3.8 mm인 시편을 사용하였다. 측정 방법은 시편을 냉동장치 내 -20 ℃에서 15시간 보관한 후 꺼내어 충격 시험기에 시편을 5초 동안 고정하여 실험하였다. 실험에 사용한 충격 시험기의 조건은 추를 달지 않은 상태에서 실험 하였으며 (hammer wt%: 0.461), 단위는 $kg_f \cdot m/m$으로 측정하였다.

3.2.3 굴곡강도

굴곡강도는 ASTM D 790 규격을 참고로 하여 Universal test machine(UTM, Model 1350)을 사용하여 측정하였다. 시편은 사출기를 사용하여 길이 121 mm, 넓이 12.5 mm, 두께는 6.8 mm인 시편을 제조하였다. 굴곡강도 측정은 three point bending 방법을 이용하여 load cell 30.0 kN, crosshead speed는 2.6 mm/min의 속도로 측정하였다.

4. 모폴로지 분석

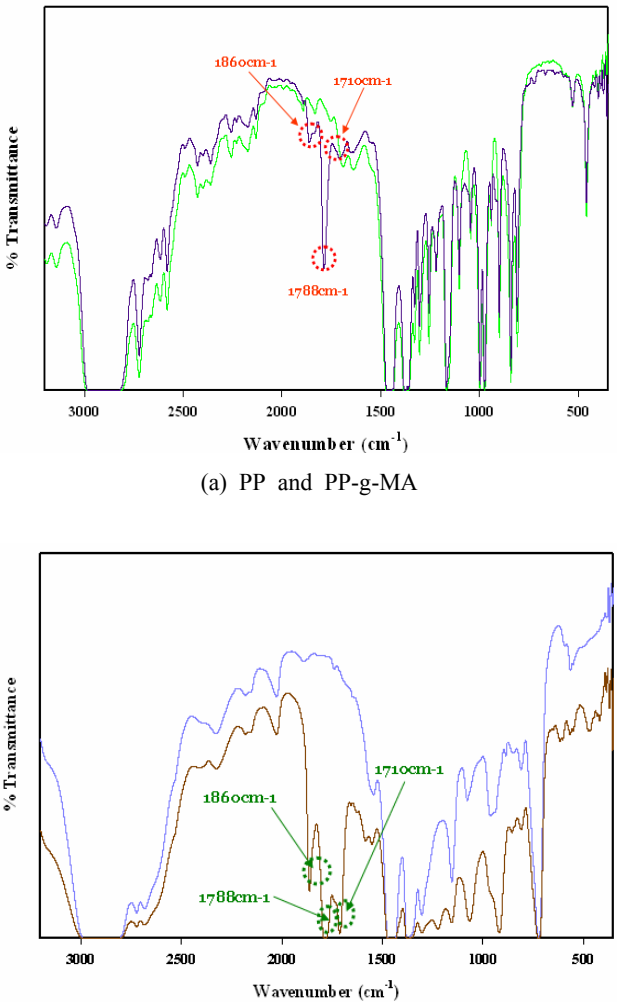
Scanning electron microscope (SEM, JEOL, JSM-6380)을 이용하여 기존 PA66/EPDM 복합체와 본 실험에서 제조된 PA66/EPDM 복합체들의 표면 모폴로지를 관찰하였다. PA66 내에서 EPDM, EPDM-g-MA와 PP-g-MA간의 분산정도 및 결합정도를 관찰하였다.

Ⅲ. 결과 및 고찰

1. 열적 특성

1.1 FT-IR 분석

Figure 3(a)는 PP와 PP-g-MA의 FT-IR 스펙트럼을 비교한 결과로써 PP backbone에 그라프트되어 있는 maleic anhydride ring의 symmetric C=O stretching vibration에 의해 1788 cm^{-1}에서 강한 흡수 피크가 나타났으며, asymmetric C=O stretching vibration에 의해 약한 흡수 피크가 1860 cm^{-1}에서 관찰되었다. 1710 cm^{-1}에서도 succinic acid의 C=O stretching vibration에 의해 피크가 나타났다. 이 두 피크들로 인해 PP에 MA가 그라프팅되었음을 확인할 수 있었으며, 이 피크들은 PP에 그라프팅되어 있는 maleic anhydride의 고리열림 반응으로부터 maleic anhydride가 그라프팅되어 나타난 것이다. Figure 3(b)는 EPDM과 EPDM-g-MA의 FT-IR 스펙트럼을 비교한 그림으로, Figure 3(a)와 같이 1788 cm^{-1}에서 강한 C=O peak가 나타났으며, 약한 C=O 흡수 피크가 1860 cm^{-1}에서 관찰되었고, 1710 cm^{-1}에서도 C=O peak가 관찰되어 PP와 EPDM에 MA가 그라프팅되었음을 확인하였다.



(a) PP and PP-g-MA

(b) EPDM and EPDM-g-MA

Figure 3. FT-IR spectrums of (a) PP and PP-g-MA, (b) EPDM and EPDM-g-MA.

1.2 DSC 측정

PA66/EPDM/PP-g-MA 및 PA66/EPDM-g-MA/PP-g-MA 복합체 중 저온 내충격성이 가장 좋은 결과를 나타낸 EPDM/PP-g-MA=8/2, EPDM-g-MA/PP-g-MA=8/2복합체를 선택하여 상용 PA66/EPDM 복합체와 비교하기 위하여 DSC(Differential Scanning Calorimeter)를 이용하여 열적 특성을 측정 하였다.(Figure 4)

PA66/EPDM/PP-g-MA 및 PA66/EPDM-g-MA/PP-g-MA 복합체가 기존 PA66/EPDM 복합체보다 T_m이 7~8 ℃ 가량 증가 되는 것을 알 수 있었으며, 이들 복합체 중에서 PA66/EPDM-g-MA/PP-g-MA복합체의 wt%가 90/8/2일 때의 T_m이 비교 복합체들 보다 높다는 것을 알 수 있었다. 그 이유는 EPDM-g-MA

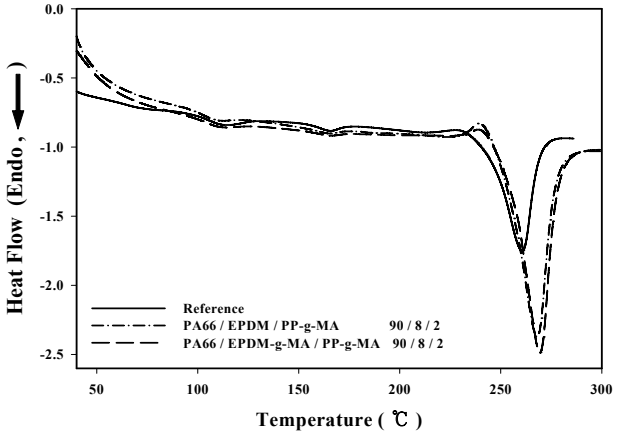


Figure 4. DSC curves of PA66/EPDM composite modified with PP-g-MA and PA66/maleated EPDM blends with PP-g-MA.

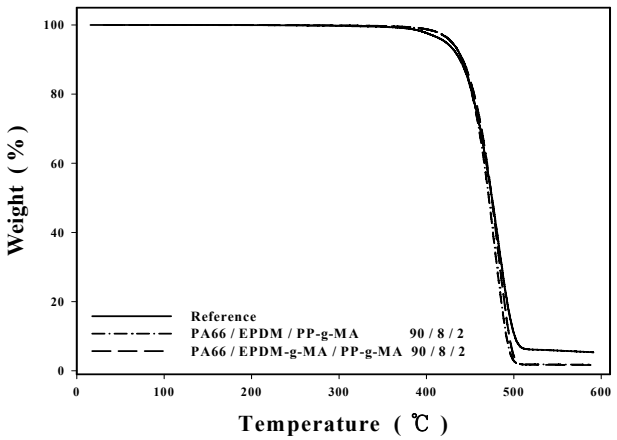


Figure 5. TGA curves of PA66/EPDM composite modified with PP-g-MA and PA66/maleated EPDM blends with PP-g-MA.

와 PP-g-MA가 Matrix인 PA66 내에서 분산이 잘 이루어지고, MA에 의하여 PA66와의 계면 결합력이 향상됨으로 인해 다른 복합체들 보다 높아진 것이다. DSC 측정에서 나타난 T_m의 결과를 Table 3에 나타내었다.

1.3 TGA 측정

PA66/EPDM/PP-g-MA 및 PA66/EPDM-g-MA/PP-g-MA 복합체 및 상용 PA66/EPDM 복합체의 열적 안정성을 알아보기 위해 TGA를 이용하여 열분해 온도를 측정하였다. DSC 측정과 마찬가지로 TGA 측정 또한 각 복합체 중에서 저온 내충격성이 가장 양호한 복합체의 열분해 온도를 측정하였으며, TGA 초기 분해 온도 측정값을 아래 Table 4에 나타내었다. Figure 5의 결과에 의하면 상용 PA66/EPDM 복합체보다 PA66/EPDM/PP-g-MA 및 PA66/ EPDM-g-MA/PP-g-MA 복합체의 초기분해 온도가 약 1~7 ℃ 가량 상승되었음을 확인할 수 있었고, 이들 복합체 중에서 PA66/EPDM-g-MA/PP-g-MA의 wt%가 90/8/2인 복합체가 다른 복합체들 보다 초기분해온도가 높다는 것을 확인하였다. 이러한 결과는 EPDM-g-MA와 PP-g-MA가 매트릭스인 PA66내에서 분산이 잘 이루어지고, maleic anhydride에 의하여 PA66와의 계면 결합력이 향상됨으로 인해 열분해 온도가 높아진 것으로 판단된다.

2. 기계적 특성

2.1 EPDM 및 EPDM-g-MA의 변화에 따른 복합체의 인장 강도

PA66/EPDM/PP-g-MA 복합체의 EPDM/PP-g-MA의 함량을 0~10 wt%까지 2 wt% 씩 변화시켜 인장 강도를 측정한 결과를 Figure 6에서 도시하였다. PA66/EPDM/PP-g-MA 복합체의 인장강도 측정 결과는 전반적으로 EPDM/PP-g-MA wt%별로 큰 차이 없이 인장강도 값이 비슷하게 측정 되었으며, EPDM wt%가 증가하고, PP-g-MA의 wt%가 감소할수록 인장강도가 높아지는 경향을 보였다. 이는 PP-g-MA 보다 EPDM의 강인성(toughness)이 양호하여 EPDM의 함량이 증가 할수록 인장강도 값이 높아진 것이다. 또한 시료들의 인장강도 값들도 상용 PA66/EPDM 복합체의 인장강도 대비 전반적으로 양호하게 나타났다. 특히 EPDM/ PP-g-MA의 wt%함량이 8/2인 PA66/EPDM/PP-g-MA 복합체가 상용 PA66/EPDM 복합체의 인장강도보다 30% 정도 양호한 결과를 나타내었다.

한편 PA66/EPDM-g-MA/PP-g-MA 복합체의 EPDM-g-MA/PP-g-MA wt%를 0~10 wt%까지 2 wt%씩 변화시켜 인장 강도

Table 3. Melting Temperatures of the Samples Measured using DSC

종 류	Reference	PA66/EPDM/PP-g-MA(90/10/-)	PA66/EPDM/PP-g-MA(90/8/2-)	PA66/EPDM-g-MA/PP-g-MA(90/8/2)
T_m(℃)	260.0	267.8	268.0	296.3

Table 4. Initial Decompostion Temperatures of the Samples Measured using TGA Thermogram

종 류	Reference	PA66/EPDM/PP-g-MA(90/10/-)	PA66/EPDM/PP-g-MA(90/8/2-)	PA66/EPDM-g-MA/PP-g-MA(90/8/2)
IDT(5wt.%,℃)	421.7	422.48	428.43	429.43

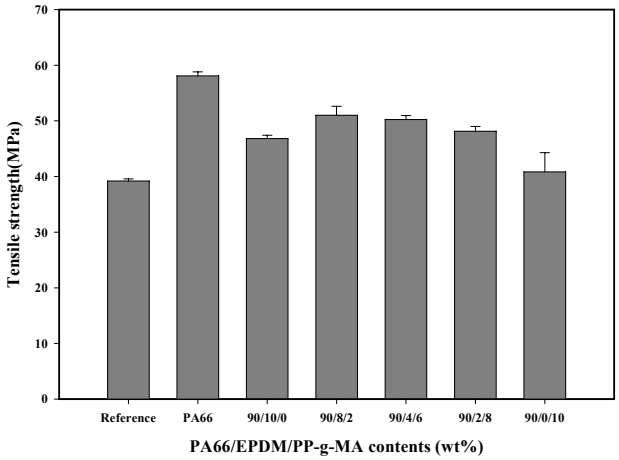


Figure 6. Mechanical property of PA66/EPDM composites modified with different amount of PP-g-MA.

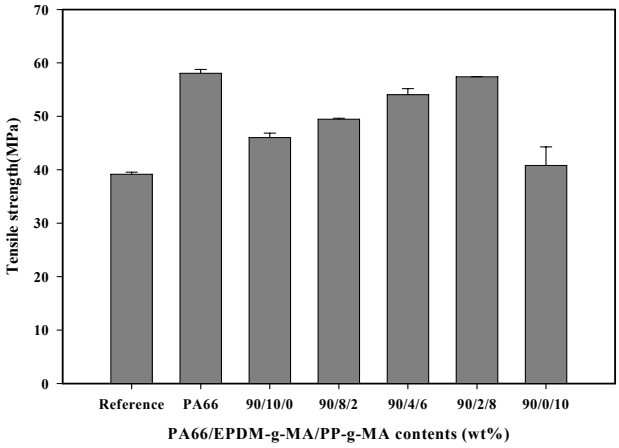


Figure 7. Mechanical property of PA66/maleated EPDM blends modified with various contents of PP-g-MA.

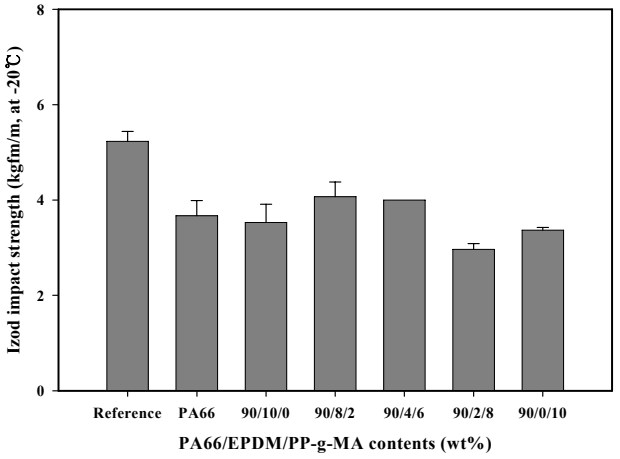


Figure 8. Impact strength of PA66/EPDM composites modified with different amount of PP-g-MA.

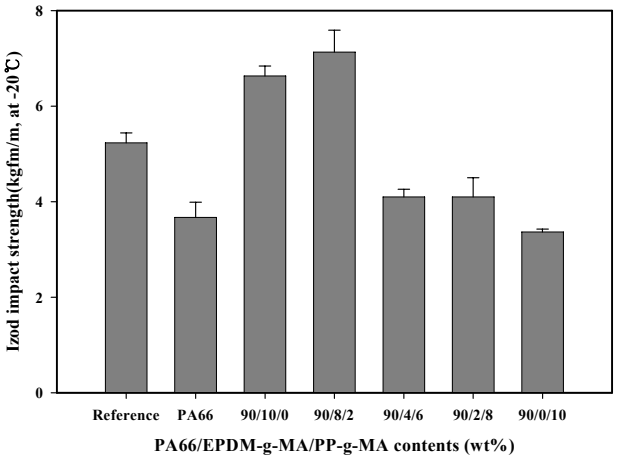


Figure 9. Impact strength of PA66/EPDM-g-MA composites modified with different amount of PP-g-MA.

를 측정한 결과를 Figure 7에 도시하였다. PA66/EPDM-g-MA/PP-g-MA 복합체의 인장 강도 측정 결과는 전반적으로 상용 PA66/EPDM 복합체의 결과보다 우세하게 평가되었으며 특히 EPDM-g-MA/PP-g-MA의 wt% 함량이 2/8인 경우 상용 PA66/EPDM 복합체의 인장강도 보다 47% 향상되었다.

상기 인장 강도측정 결과를 종합하면 PA66/EPDM-g-MA/PP-g-MA 복합체가 PA66/EPDM/PP-g-MA 복합체보다는 전반적으로 인장강도가 양호한 결과를 나타냈다. 이는 도메인인 EPDM-g-MA가 매트릭스인 PA66에서의 분산 및 계면 결합력을 향상시킴으로 인하여 인장강도가 증가 되었다고 판단된다.

2.2 EPDM 및 EPDM-g-MA의 변화에 따른 복합제의 충격강도

PA66/EPDM/PP-g-MA 복합체의 EPDM/PP-g-MA의 함량을 0~10 wt%까지 2 wt% 씩 변화시켜 충격강도를 측정한 결과를 Figure 8에서 도시하였다. PA66/EPDM/PP-g-MA 복합체의 충격강도 측정 결과는 상용 PA66/EPDM 복합체의 충격강도 보다 전반적으로 낮은 결과를 나타내었다. EPDM/PP-g-MA의 wt%을 변화시킨 PA66/EPDM/PP-g-MA 복합체 중에서는 EPDM/PP-g-MA의 wt% 함량이 8/2인 복합체가 가장 좋은 결과를 나타내었다. 또한 PA66/EPDM-g-MA/PP-g-MA 복합체의 EPDM-g-MA/PP-g-MA wt%를 0~10 wt%까지 2 wt%씩 변화시켜 충격강도를 측정한 결과를 Figure 9에 도시하였다. PA66/ EPDM-g-MA/PP-g-MA 복합체의 충격강도 측정 결과는 EPDM-g-MA/PP-g-MA의 wt% 함량이 8/2, 10/0인 경우 상용 PA66/EPDM 복합체의 충격강도 보다 각각 36%, 27% 향상되었다. 그 외의 복합체인 경우 전반적으로 낮은 결과를 나타내었다.

충격 강도의 종합적인 측정 결과를 요약하면 EPDM-g-MA wt%가 8 wt%, 10 wt%인 경우가 가장 높은 결과를 나타내며, 이것은 압출기내에서 효과적인 혼합으로 인하여 maleic anhydride의 효과적인 그라프팅이 이루어지고, PA66의 아민과 MA

의 결합에 의해서 충격 강도의 향상을 초래한 것으로 추정된다.

2.3 EPDM 및 EPDM-g-MA의 변화에 따른 복합제의 굴곡강도

EPDM/PP-g-MA의 함량을 0～10 wt%까지 2 wt% 씩 변화시킨 PA66/EPDM/PP-g-MA 복합체의 굴곡강도를 측정한 결과를 Figure 10에 도시하였다. PA66/EPDM/PP-g-MA 복합체의 굴곡강도는 전반적으로 EPDM/PP-g-MA wt%별로 큰 차이 없이 비슷하게 측정 되었으며, 상용 PA66/EPDM 복합체의 굴곡 강도 결과 대비 전반적으로 약간 양호하게 나타났다. 한편 PA66/EPDM-g-MA/PP-g-MA 복합체의 EPDM-g-MA/PP-g-MA wt%를 0～10 wt%까지 2 wt%씩 변화시켜 굴곡 강도를 측정한 결과를 Figure 11에 도시하였다. PA66/EPDM-g-MA/PP-g-MA 복합체의 굴곡 강도 측정 결과는 EPDM-g-MA/PP-g-MA의 wt%

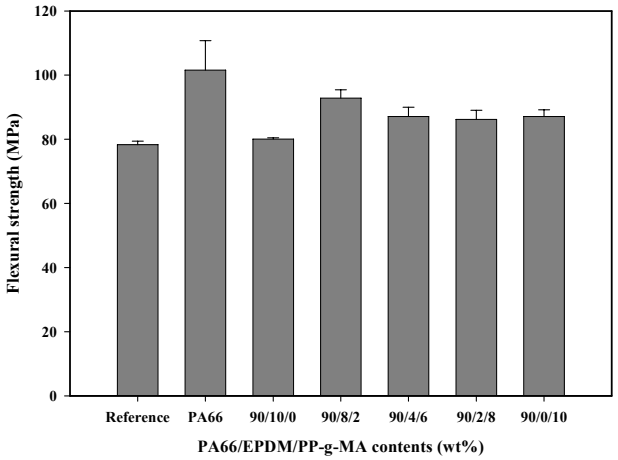


Figure 10. Flexural strength of PA66/EPDM composites modified with different amount of PP-g-MA.

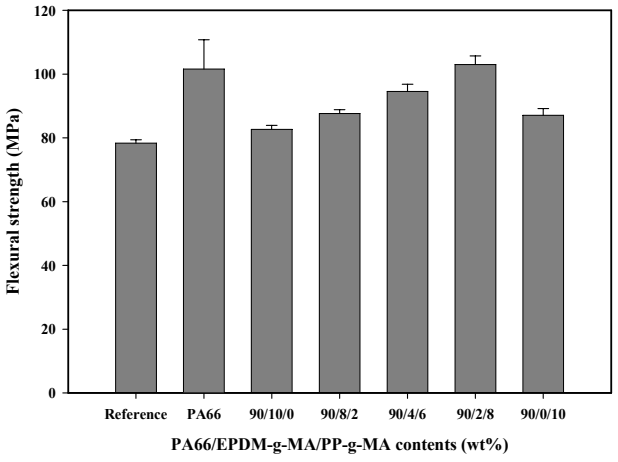


Figure 11. Flexural strength of PA66/EPDM-g-MA composites modified with different amount of PP-g-MA.

함량이 2/8인 경우 가장 양호한 결과를 얻었고 상용 PA66/EPDM 복합체의 굴곡 강도보다 31% 향상되었다.

굴곡 강도의 종합 결과로서 상대적으로 EPDM-g-MA를 함유한 복합체는 그렇지 않은 복합체보다 굴곡강도 값이 대체로 높으며, 이는 EPDM-g-MA와 PP-g-MA가 PA66 매트릭스내에서 분산이 잘 이루어져 maleic anhydride에 의해 서로간의 계면결합력이 향상되어 굴곡강도 값이 증가한 것으로 추측된다.

3. Screw configuration에 의한 물성 비교

3.1 인장 강도

Figure 12는 3-kneading block screw configuration으로 압출한 PA66/EPDM/PP-g-MA 복합체와 5-kneading block screw configuration으로 압출한 PA66/EPDM/PP-g-MA 복합체의 인장강도가 가장 양호한 복합체만을 비교하여 나타내었다. 5-kneading block screw configuration으로 만든 복합체의 인장강도가 전반적으로 양호한 결과를 보였다. 이 결과는 5-kneading block screw configuration 압출 조건이 3-kneading block screw configuration 보다 kneading disk와 reverse screw element의 수가 많기 때문에 압출기내의 물질 체류시간이 증가하게 되고 또한 물질 흐름의 다양성을 부여하여 도메인 분산 및 혼합 효과를 최대화시키기 때문이다.

3.2 충격 강도

3-kneading block screw configuration으로 압출한 PA66/EPDM/PP-g-MA 복합체와 PA66/EPDM-g-MA/PP-g-MA 복합체의 충격강도와 5-kneading block screw configuration으로 압출한 PA66/EPDM/PP-g-MA 복합체와 PA66/EPDM-g-MA/PP-g-MA 복합체의 충격강도 중 양호한 결과를 나타낸 복합체를 Figure 13에서 비교 평가하였다. 3-kneading block screw config-

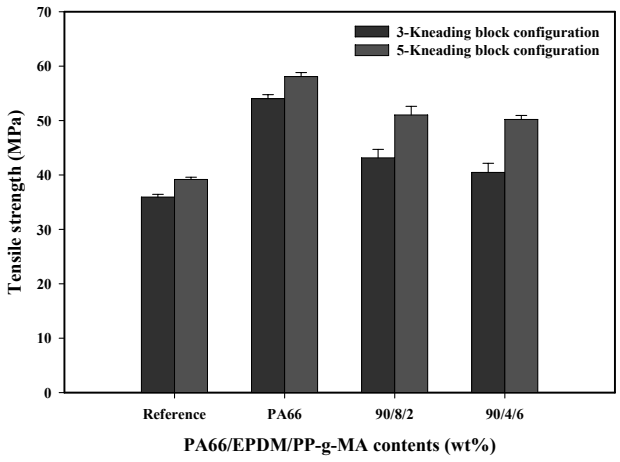


Figure 12. Tensile strength of PA66/EPDM-g-MA composites extruded using different screw configurations.

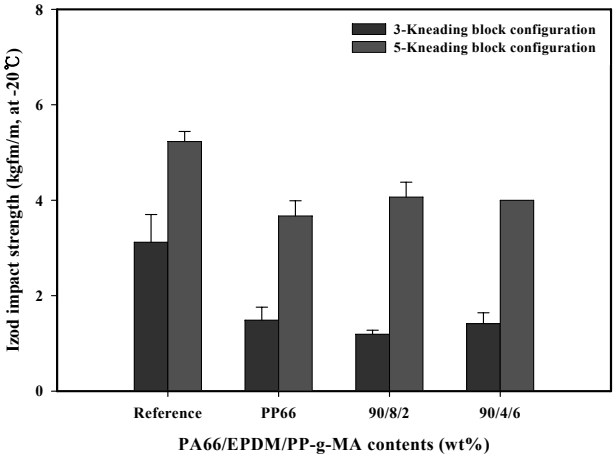


Figure 13. Impact strength of PA66/EPDM-g-MA composites extruded using different screw configurations.

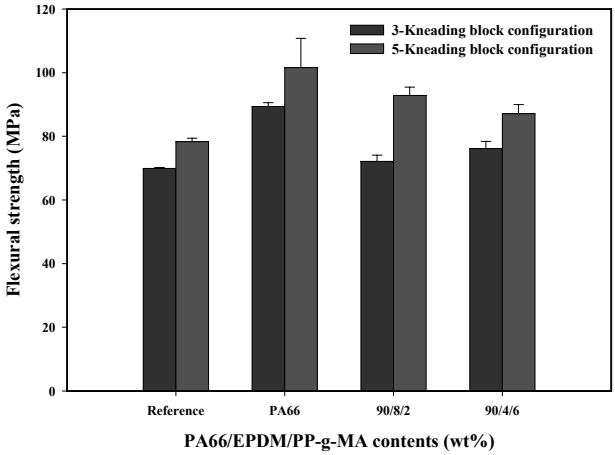


Figure 14. Flexural strength of PA66/EPDM-g- MA composites extruded using different screw configurations.

uration으로 압출하여 제조한 PA66/EPDM/PP-g-MA 복합체 및 PA66/EPDM-g-MA/PP-g-MA 복합체의 충격강도 값이 5-kneading block screw configuration으로 압출하여 만든 PA66/EPDM/PP-g-MA 복합체와 PA66/EPDM-g-MA/PP-g-MA 복합체의 충격강도 보다 낮은 결과를 보였다. 이러한 이유는 3-kneading block screw configuration 조건이 5-kneading block screw configuration 조건의 압출공정보다 분산과 혼합이 잘 이루어 지지 않았기 때문이다. 다시 말하면 3-kneading block screw configuration 경우 mixing 구간과 역방향 스크류 요소(reverse screw element)가 상대적으로 적기 때문에 5-kneading block screw configuration 보다 분산이 잘 이루어 지지 않았다. 결과로 보아 kneading block수가 증가하고 역방향 구간도 증가함에 따라 충격강도가 증가되는 것을 알 수 있었다.

3.3 굴곡 강도

Figure 14는 3-kneading block screw configuration으로 압출한 PA66/EPDM/PP-g-MA 복합체와 PA66/EPDM-g-MA/PP-g-MA 복합체의 굴곡강도와 5-kneading block screw configuration으로 압출한 PA66/EPDM/PP-g-MA 복합체와 PA66/EPDM-g-MA/PP-g-MA 복합체 중 높은 굴곡강도를 나타낸 복합체를 비교 평가하였다. 5-kneading block screw configuration으로 만든 복합체의 굴곡강도 역시 양호한 결과를 나타내었다.

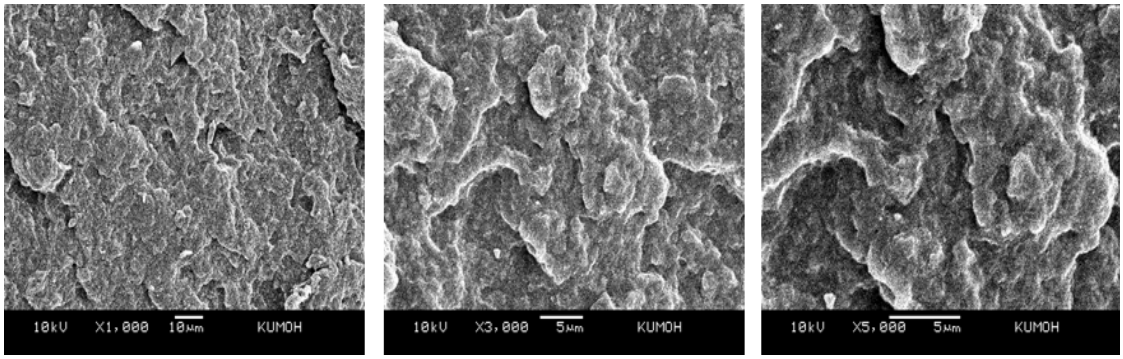
4. 형태학적 고찰

PA66/EPDM-g-MA/PP-g-MA 복합체 중에서 저온 내 충격성이 가장 우수한 PA66/EPDM-g-MA/PP-g-MA wt%가 90/8/2인 복합체의 모폴로지를 관찰하여 상용 PA66/EPDM의 모폴로지(Figure 15(a))와 함께 비교하였다. 또한 5-kneading block screw configuration 압출 공정으로 제조한 PA66/EPDM/PP-g-MA 복합체 및 PA66/ EPDM-g-MA/PP-g-MA 복합체와 3-kneading block screw configuration 공정으로 압출한 PA 66/EPDM-g-MA/PP-g-MA 복합체의 모폴로지도 함께 비교하였다.

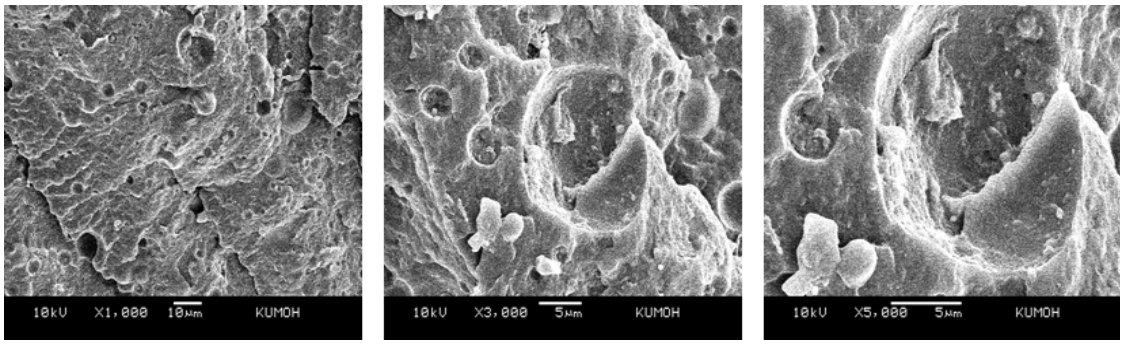
5-kneading block screw configuration 압출 시스템에서 제조한 PA66/EPDM/PP-g-MA 복합체의 모폴로지는 Figure 15(b)에서 잘 나타나 있다. 또한 Figure 15(c)와 Figure 15(d)는 각각 5-kneading block screw configuration 압출 시스템에서 제조한 PA66/EPDM-g-MA/PP-g-MA 복합체와 3-kneading block screw configuration 압출 시스템에서 제조한 PA66/EPDM-g-MA/PP-g-MA 복합체의 모폴로지를 나타내었다. Figure 15(b)의 경우 파단면에 여러 개의 크고 작은 pore들을 관찰할 수 있었다. EPDM-g-MA는 maleic anhydride가 그라프팅되어 PA66와의 계면 결합력을 높여준 반면, MA를 그라프팅하지 않은 EPDM의 경우 PA66와 계면간의 결합력이 떨어지게 되므로 충격강도 측정 시 PA66내에서 빠져나와 pore가 보여진 것이다. Figure 15(c)에서는 EPDM-g-MA 및 PP-g-MA의 입자들이 서로 고르게 분산 되어 있으며, 또한 매트릭스인 PA66와의 계면 결합이 충분히 이루어져 있음을 확인하였다. 그러나 Figure 15(d)인 경우 3-kneading block screw configuration 압출시스템으로 제조된 복합체이므로 PA 66내에서 EPDM-g-MA 입자와 PP-g-MA의 입자들의 분산이 불량함을 알 수 있다. 결론적으로 모폴로지를 측정한 결과 5-kneading block screw configuration 압출 시스템에서 PA66와 EPDM 복합체가 충분히 혼합이 이루어져 분산이 잘 되며, EPDM(EPDM-g-MA 8 wt%)이 PA66와의 계면 결합력을 향상되었음을 확인하였다.

Ⅳ. 결 론

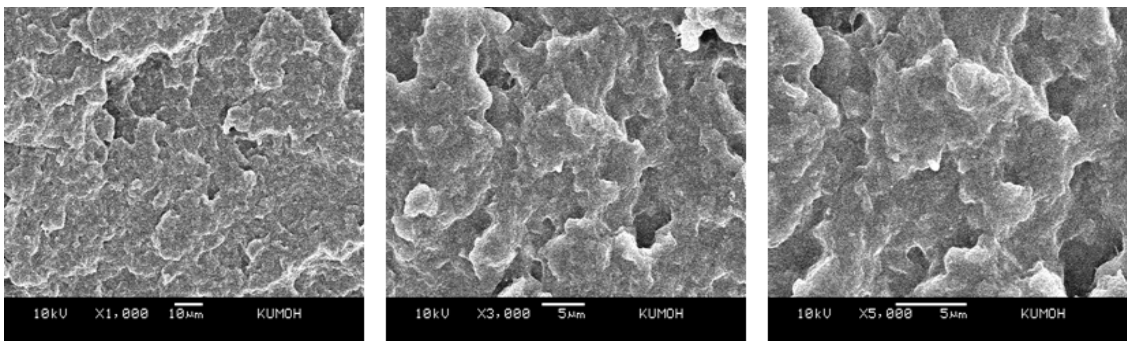
본 연구에서는 모듈라 치합형 동방향 이축 스크류식 압출기(modular intermeshing co-rotating twin screw extruder)를 이용하



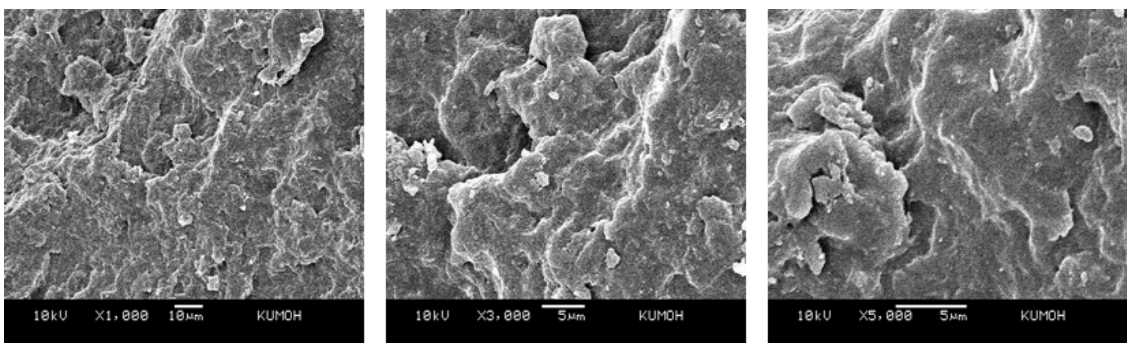
(a) Reference



(b) PA66/EPDM/PP-g-MA(90/8/2) (5-kneading)



(c) PA66/EPDM-g-MA/PP-g-MA(90/8/2) (5-kneading)



(d) PA66/EPDM-g-MA/PP-g-MA(90/8/2) (3-kneading)

Figure 15. SEM photomicrographs of (a) Reference, (b) PA66/EPDM/PP-g-MA compounded in the 5-kneading block screw configuration, (c) PA66/EPDM-g-MA/PP-g-MA compounded in the 5-kneading screw configuration and (d) in the 3-kneading block screw configuration.

여 maleic anhydride와 같은 상용화제를 EPDM 및 PP에 그라프팅하여 PA66/EPDM/PP-g-MA와 PA66/EPDM-g-MA/PP-g-MA 복합체를 만들고 각 성분의 wt%를 변화하여 열적, 기계적 성질 및 모폴로지를 조사하였다. 열적, 기계적 특성 측정 결과 이들 복합체 중에서 PA66/EPDM-g-MA/PP-g-MA의 wt%가 90/8/2인 복합체가 다른 복합체들 보다 우수한 결과를 나타내었다. 이는 EPDM-g-MA와 PP-g-MA가 PA66 matrix내에서 분산이 잘 이루어져 maleic anhydride에 의해 서로간의 계면 결합력이 향상된 결과로 추측된다. 또한 스크류 형태에 의한 기계적 성질의 효과에서는 5-kneading block screw configuration으로 압출한 PA66/EPDM/PP-g-MA 복합체에서 전반적으로 양호한 결과를 보였다. 이 결과는 압출기내의 물질 체류시간이 증가하게 되고 또한 물질 흐름의 다양성을 부여하여 도메인 분산 및 혼합 효과를 최대화시키기 때문이다. EPDM-g-MA/PP-g-MA wt%가 90/8/2인 복합체의 모폴로지를 관찰하여 상용 NA66/EPDM의 morphology와 함께 비교한 결과 5-kneading block screw configuration 압출 시스템에서 PA66와 EPDM 복합체가 충분히 혼합이 이루어져 분산이 잘 되며, EPDM(EPDM-g-MA 8 wt%)이 PA66와의 계면 결합력을 향상되었음을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 경상북도, 중소기업청에서 지원하는 14차(2006)년도 금오공과대학교 산·학연 공동기술개발 컴소시엄 과제로 수행되었습니다. 또한 교육과학기술부 지방대학혁신역량강화사업에 의해서 지원되었습니다. 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. S. Cimmino, L. D'Orazio, R. Greco, G. Maglio, M. Malinconico, C. Mancarella, E. Martuscelli, R. Palumbo, and G. Ragosta, “Morphology-Properties Relationships in Binary Polyamide 6/Rubber Blends: Influence of the Addition of a Functionalized Rubber”, *Polym. Eng. Sci*., **24**, 48 (1984).
2. C. E. Scott and C. W. Macosko, “Model Experiments for the Interfacial Reaction Between Polymers during Reactive Polymer Blending”, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys*., **32**, 205 (1994).
3. R. Greco, “Mechanical Properties and Morphology of Isotactic Polypropylene/Ethylene-Propylene Copolymer blends”, *Polym. Prepr*., **28**, 191 (1987).
4. R. J. M. Borggreve, R. J. Gaymans, J. Schuijer, and J. F. Ingen Housz, “Brittle-Tough Transition in Nylon-Rubber Blends: Effect of Rubber Concentration and Particle Size”, *Polymer*, **28**, 1489 (1987).
5. S. Wu, “Phase Structure and Adhesion in Polymer Blends: A Criterion for Rubber Toughening”, *Polymer*, **26**, 1855 (1985).
6. E. A. Flexman Jr., “Impact Behavior of Nylon 66 Composites: Ductile-Brittle Transitions”, *Polym. Eng. Sci*., **19**, 564 (1979).
7. S. Wu, “Explanation for The 3.4-power Law for Viscosity of Polymeric Liquids on The Basis of The Tube Model”, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed*., **21**, 699 (1983).
8. S. Y. Hobbs, R. C. Bopp, and V. H. Watkins, “Toughened Nylon Resins”, *Polym. Eng. Sci*., **23**, 380 (1983).
9. B. Z. Jang, D. R. Uhlmann, and J. B. Vander Sande, “Ductile-Brittle Transition in Polymers”, *J. Appl. Polym. Sci*., **23**, 3409 (1984).
10. B. N. Epstein, R. A. Latham, J. F. Dunphy, and R. U. Pagilagan, “Advaces in Toughened Nylon Elastomerics”, *Elastomerics*, **119**, 10 (1987).