

〈연구논문(학술)〉

에폭시를 반응성 상용화제로 사용하여 제조한 폴리에틸렌테레프탈레이트와 폴리아미드-6 알로이 섬유의 구조와 성질: 1. 알로이의 상분리에 미치는 에폭시의 효과

조정 · 민병길[†] · 임목근¹ · 이광상¹ · 유영출¹ · 한재성²

금오공과대학교 소재디자인공학과, ¹한국로디아, ²한국섬유개발연구원

Preparation and Properties of Poly(ethylene terephthalate)(PET)/Polyamide-6(PA6) Alloy Fibers using Epoxy as a Reactive Compatibilizer:

I. Effect of Epoxy on the Phase Separation of PET/PA6 Alloys

Jing Zhou, Byung Gil Min[†], Mok Keun Lim¹, Kwang Sang Lee¹, Yeong-Chool Yu¹ and Jae Sung Han²

Department of Materials Design Engineering, Kumoh National Institute of Technology, Gumi, Korea

¹Rhodia Korea, Seoul, Korea

²Korea Textile Development Institute, Daegu, Korea

(Received: April 23, 2012/Revised: May 21, 2012/Accepted: June 14, 2012)

Abstract: Polymer alloys of poly(ethylene terephthalate)(PET) and nylon6(PA6) which were not miscible each other by themselves were successfully prepared through melt compounding using a twin-screw extruder by utilizing epoxy as reactive compatibilizer. At the epoxy(DGEBA) amount of 0.5~2wt%, the domain size(average diameter) of the discontinuous phase could be reduced up to 0.2 μ m from 1-5 μ m that of the simple blend without epoxy. The reaction was presumed to happen mostly at interphase from the result of maximum increase of melt viscosity at the middle range of PET/PA6 blend ratio. It is expected that alloy fibers of PET/epoxy/PA6 with enough mechanical strength for use can be prepared.

Keywords: PET, nylon6, blend, alloy, epoxy, reactive compatibilizer

1. 서 론

고분자 블렌드는 비교적 간단하고 경제적인 방법으로 바람직한 성능을 얻을 수 있어 산업적으로 중요하다. 대표적인 합성섬유 원료고분자인 poly(ethylene terephthalate)(PET)와 나일론 즉 polyamide6(PA6)의 블렌드도 그런 측면에서 유용한 조합으로 볼 수 있다. PET와 PA6는 각각 고유의 특성을 가지고 있는데, PET는 상대적으로 원가경쟁력이 높은 반면에 PA6는 상대적 고가이나 흡수성이 합성섬유 중에서 가장 뛰어난 특성을 가지고 있음에 따라서 제전성능도 우수하게 되어 섬유로 사용될 경우 인체 친화성이 우수한 장점을 가지고 있다^{1,2)}. 그러나, 고분자 블렌드가 유용성을 가지기 위해서는 두 고분자가 서로 상용성(miscibility)이 있거나, 비상용성인

경우 상분리가 어느 수준으로 제어되어 요구되는 최소의 기계적 성능을 가지는 것이 필요하다.

섬유분야의 경우, PET와 PA6의 블렌드는 서로간의 상용성 부족과 에스테르-아미드 교환반응으로 각각의 특성이 상쇄되고 결정구조 발달이 방해받기 때문에 엔지니어링 플라스틱 경우와는 달리 방사성을 확보할 수 없는 문제점과 섬유로서의 물성을 발현하기 어려운 문제가 발생하여 상업화 되지 못하고 있다^{2,3)}. 다만, 비상용성을 오히려 역이용하여 합방사를 통한 분할형 극세사 제조에 유용하게 응용되고 있다. 따라서, PET/PA6 블렌드를 실용적으로 만들기 위해서는 블렌드의 개질을 통한 상분리 거동을 조절하는 것이 필요하다. 이 목적을 위하여 많은 연구가 행하여졌다. 두 고분자가 비록 서로 혼화성(compatibilization)이 없으나 물리적 화학적 상용화제(compatibilizer)를 사용하여 실용성이 있는 수준으로 상분리가 충분히 조절된 경우 특별히 알

[†]Corresponding author: Byung Gil Min (bgmin@kumoh.ac.kr)
Tel.: +82-54-478-7711 Fax.: +82-54-478-7710
©2012 KSDF 1229-0033/2012-06/145-151

로이(alloy)라고 부른다. 물리적 알로이 제조 방법은 고분자간의 상용성을 향상시키기 위하여 블록(block) 또는 그래프트(graft) 공중합체를 첨가하는 방법이 많이 사용되고 있으며, 두 성분사이의 계면에서 화학적인 반응을 이용하는 알로이 제조연구는 고분자간의 반응을 유도할 수 있는 반응성 혼화제(reactive compatibilizer)를 첨가하는 방법이 시도되어 왔다. 물리적인 방법으로는 상용화제를 상간 계면에 위치 시키기가 용이하지 않고 계면 접착력이 약하며 상용화제를 새롭게 합성해야하는 단점이 있는 반면에 반응성 상용화는 계면 접착력이 상대적으로 우수하고 쉽게 상용화 효과를 얻을 수 있기 때문에 대부분의 알로이는 반응성 상용화 방법을 주로 사용하여 연구되고 있다. 반응성 혼화제의 작용기로는 anhydride, epoxide, oxazoline, isocyanate와 carbamate 기 등이 제안되어 있다.

Fakirov 등^{3,4)}은 PET/PA6 이성분 블렌드의 계면에서 교환축합반응이 일어나는 것을 dynamic mechanical analysis(DMA) 분석을 행하였다. Pillon 등^{5,6)}은 p-toluenesulfonic acid를 촉매로 사용하여 PET/PA6 블렌드의 계면반응과 상분리 거동을 연구하였다.

Huang 등⁷⁾은 저분자량 bisphenol-A 에폭시를 반응성 상용화제로 사용하여 에폭시 수지가 PET/PA6 블렌드의 충격강도와 휨강도를 향상시킨 결과를 발표하였다. Evstatiev^{8,9)}는 PET/PA6 블렌드의 in-situ 마이크로피브릴 보강효과를 보고하였다. 그러나 이와 같은 연구는 모두 사출 또는 압출용 엔지니어링 플라스틱의 개발이 목적이었으며, 보다 요구조건이 훨씬 까다로운 알로이 섬유의 제조에 대한 연구는 많지 않다.

본 연구에서는 PET 및 PA6의 말단기인 -COOH 또는 -NH₂와 화학반응을 할 수 있는 고분자량의 에폭시를 상용화제로 소량 사용하여 두 고분자의 상분리 거동 및 물성에 미치는 효과를 분석하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

실험에 사용된 PET는 웅진케미칼에서 공급받은 bright급 섬유용 수지(A-9056, IV=0.66)를 사용하였

으며, PA6는 역시 섬유용(1011 BRT, VI=130)으로 효성으로부터 공급받았다. 에폭시는 국도화학에서 공급받은 YD-019K로서 Figure 1에 나타난 화학구조를 가진 고분자량 Diglycidyl Ether of Bisphenol-A (DGEBA)이며 그 상세한 성질은 Table 1에 정리하였다.

비교시험을 위하여 낮은 EEW 에폭시(국도화학 YD-012, EEW=650)과 glycidyl methacrylate(GMA, Atofina 사 Lotader 시리즈)를 상용화제로 같이 사용하여 컴파운딩 시료를 제조하였다.

에칭(etching) 시험을 위한 가성소다(NaOH) 및 포름산(formic acid)는 모두 대정화학의 시약을 추가 정제 없이 사용하였다.

2.2 용융컴파운딩에 의한 알로이의 제조

PET/PA6 블렌드는 Twin extruder(BK-11, Bowtek Co., Screw length=440 mm, Screw diameter=11 mm)를 사용하여 제조하였다. 사용한 에폭시는 상온에서 고체 상태였으며 PET와 PA6 chip에 0.5-3.0 wt%의 분말상 에폭시를 넣고 볼밀에서 24시간 물리적 혼합을 하여 chip 표면에 에폭시가 균일하게 부착되도록 전처리를 하였다. 이 경우 사용한 에폭시가 소량이고 약간의 점착성이 있어 수지 chip 표면에 골고루 혼합됨을 확인할 수 있었다. 이 pre-mix를 extruder에 투입하고 extruder의 6개 구간별 온도는 호퍼 쪽(180°C)으로부터 압출구(die) (280°C) 까지 6개 구

Table 1. Specification of the epoxy used in the study (Brochure of Kukdo Chemical Co.)

Properties	Value	Test method
EEW(g/eq) ^{*1)}	3,100	KD-AS-001
Solution Viscosity ^{*2)}	Z ₃ -Z ₇	KD-AS-007
Softening Point ^{*3)} (°C)	120-150	KD-AS-020
Specific Gravity ^{*4)} (20°C)	1.16-1.20	KD-AS-040
Color(G)	1.0 max	KD-AS-025

*1) EEW: epoxy equivalent weight

*2) Gardner Holt Method, Butyl Carbitol NV 40% Solution

*3) Ball & Ring method, *4) Reference data

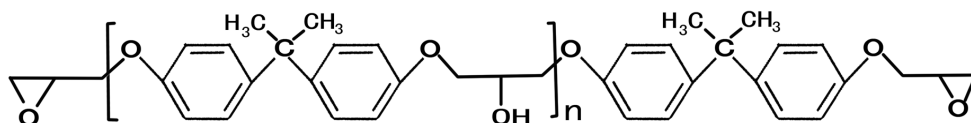


Figure 1. Chemical structure of epoxy resin used in the study.

간으로 나누어 온도를 조절하였으며, 스크루 속도는 150 rpm으로 하였다. 토출 후 상온의 물속에서 냉각시키고 pellet 상태로 절단하여 건조하였다.

2.3 성질 및 성능 분석

제조된 알로이 수지의 인장, 압축 및 굴곡 특성은 각각 ASTM D-638 Type 1, ASTM D-618 General 및 ISO 527-2 Type 1A에 따라서 측정하였다. 용융지수의 측정은 Tinius Olsen사의 Melt indexer(Extrusion Plastometer Model MP600)을 사용하여 ASTM 1238에 따라 캐필러리 die의 직경/길이는 0.105cm/0.8cm, plunger 직경 0.4737cm, 하중 2.06kg의 조건에서 측정하였다. 수지 및 알로이의 열분석은 시차주사열량계(Perkin Elmer사의 Diamond DSC)를 사용하여 질소기류 하에서 분당 10°C의 속도로 측정하였다. 상분리 모폴로지 분석은 주사전자현미경(SEM, JEOL사의 JSM-6380LV)을 사용하여 금 박막 코팅 후 가속전압 20KV에서 관찰하였다. SEM 분석하기 전에 시료 표면의 분산상(dispersed phase)을 에칭하여 제거하였다. 에칭조건은 PET의 경우 NaOH 2wt% 수용액에 시료를 넣고 110°C에서 30분간 교반 처리하였으며, PA6의 경우 90wt% formic acid에서 약 2분간 교반 처리하여 PA만 용출시킨 후, 에탄올에서 약 30초간 씻어냈다.

3. 결과 및 고찰

Figure 2은 본 연구에서 주로 사용한 에폭시가 PET 말단의 카르복실산과 반응하는 메카니즘(a)과

PA6 아미드기와 반응하는 메카니즘(b)을 나타내는 것이다^{5,9)}. 에폭시와 나일론 즉 PA6의 용융혼합의 경우 (a)와 같이 177°C 이상에서 아미드의 2가 아민과 에폭시기 사이의 반응이 주로 일어나는 것으로 보고되어 있으며, 반면에 PET의 경우 주로 말단의 산기(-COOH)와 반응하여 결과적으로 사슬연장(chain extension)을 일으키게 된다고 보고되어 있다¹⁰⁾. 또한 반응 (c)와 같이 PET와 PA6를 직접 연결시켜주는 상용화제 역할도 하게 된다. 본 연구의 PET/PA6 알로이에서 가장 바람직한 반응은 (a) 또는 (b)와 같은 [PET-Epoxy-PET] 또는 [나일론-에폭시-나일론]의 동종 고분자간의 반응보다는 (c)와 같은 PET-에폭시-나일론]의 이종 간의 반응이 바람직하다. 본 연구에서 사용한 에폭시의 함량이 3wt% 이하의 소량으로서 반응결과를 FT-IR 등으로 직접 확인할 수는 없었다.

Table 2는 기초연구로서 대표적 반응성 상용화제로 연구되어 온 에폭시와 GMA의 효과를 비교한 것이다. 에폭시로는 반응기의 당량(epoxy equivalent weight, EEW)가 다른, 즉 Figure 1의 n값이 달라 결과적으로 분자량이 다른 두 가지(EEW=3,100과 650)와 GMA 3가지(EEW=740, 540, 450)를 상호 비교하였다. 상용화 효과의 검토를 위하여 PA6와 PET의 블렌드 비율을 60:40으로, 상용화제의 함량을 0.5%로 고정한 상태에서 컴파운딩을 한 후 인장, 충격 및 굴곡 시험용 시편을 만들어 분석하였다. 컴파운딩 후 압출되어 나오는 현상을 관찰해 본 바, GMA (EEW= 450과 540)의 경우 압출 다이(die)에서 나오는

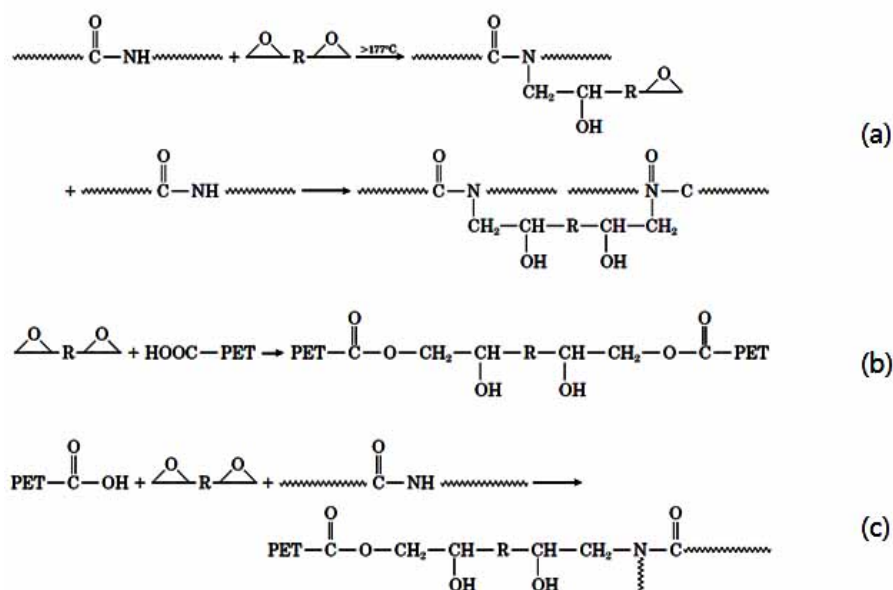


Figure 2. Reaction mechanism of epoxy with PET or PA6^{5,9)}.

Table 2. Comparison of mechanical properties of PET/PA6 alloys according to the species and EEW of reactive compatibilizer (amount of compatibilizer=0.5wt%)

Compatibilizer	EEW	Tensile strength (kg/cm ²)	Strain at breakage (%)	Flexural strength (kg/cm ²)	Flexural modulus (kg/cm ²)	Impact strength (kg-cm/cm)
Epoxy	3,100	772	102	1,151	27,480	3.4
	650	767	104	1,112	27,240	2.8
GMA	540	794	106	1,155	27,980	3.0
	450	787	101	1,141	27,970	3.1
	740	788	44	1,129	28,020	1.9

스트랜드가 불안정하고 시편에서 박리(delamination)가 발생하여 두 고분자간 상용화 효과가 많이 떨어지는 것으로 확인되었고, 물성 측면에서 볼 때 에폭시 구조, 그 중에서도 분자량이 높은 쪽이 더 양호한 충격강도를 나타내는 것으로 보아 우수한 상용성을 나타냄을 알 수 있었다. 기타 인장강도, 굴곡강도 및 굴곡탄성율은 상용성과 관계없이 모두 유사한 특성을 나타내고 있다.

본 연구에서는 PET/PA6 블렌드의 상용화제로서 결과물의 내충격강도가 가장 우수하고 다루기가 용이한 고체상태인 에폭시(EEW=3,000)을 사용하여 연구를 수행하였다.

Figure 3는 PET/PA6=75/25 및 25/75 블렌드에서 에폭시 함량에 따른 용융흐름지수(Melt Flow Index, MFI)와 이를 식 (1)~(4)에 따라서 용융점도(η)로 변환한 것을 나타내는 것이다¹¹⁾. 여기서, die의 반경인 $R_N=0.105\text{cm}$, die의 길이인 $l_N=0.8\text{cm}$, 플런저 반경인 $R_P=0.4737\text{cm}$, 하중 $F=21.2\text{N}(2.06\text{kg})$, ρ 는 밀도로서 알로이의 밀도(ρ)는 $\rho(\text{PET})=1.37\text{g/cm}^3$, $\rho(\text{PA6})=1.37\text{g/cm}^3$ 을 이용하여 블렌드 비에 따라 계산하였다.

$$\eta = \sigma / \dot{\gamma} \dots\dots\dots (1)$$

$$\sigma = R_N F / (2\pi R_P^2 l_N) \dots\dots\dots (2)$$

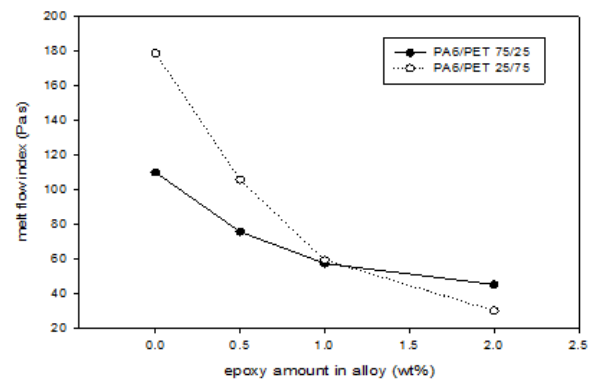
$$\dot{\gamma} = 4Q / (\pi R_N^3) \dots\dots\dots (3)$$

$$Q = \text{MFI} / (600\rho) \dots\dots\dots (4)$$

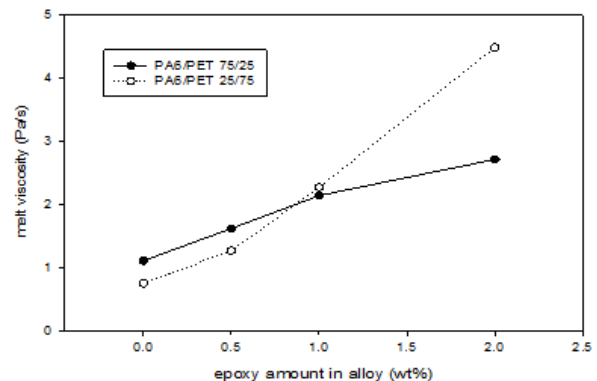
앞에서 논의한 바와 같이, 에폭시는 PET 및 PA6 양쪽 모두와 반응성을 가진다. 각 수지는 반응성 상용화제인 에폭시와 반응함으로써 용융점도가 커질 수가 있다. Figure 3의 결과로부터 에폭시 함량이 증가할수록 뚜렷한 용융흐름지수, 즉 일정한 압력에서 10분간 토출된 양이 감소하는 것을 알 수 있으며, 반면에 용융점도는 에폭시 함량에 따라 증가하

는 것을 볼 수 있다. 이로부터 에폭시가 두 고분자와 반응을 하고 있음을 확인할 수가 있다.

Figure 4는 에폭시의 함량을 2wt%로 고정시킨 상태에서 알로이의 조성에 따른 MFI(a) 및 용융점도(b)의 변화를 보여주는 것이다. 상분리가 가장 뚜렷하고, 계면 면적이 넓은 두 고분자의 조성이 비슷한 영역에서 에폭시가 들어가지 않은 경우에는 점도가 가장 낮아지는 반면에, 에폭시가 2wt% 투입한 경우



(a)



(b)

Figure 3. Change of melt flow index (MFI) (a) and melt viscosity (b) for PET/PA6 alloys according to epoxy amount.

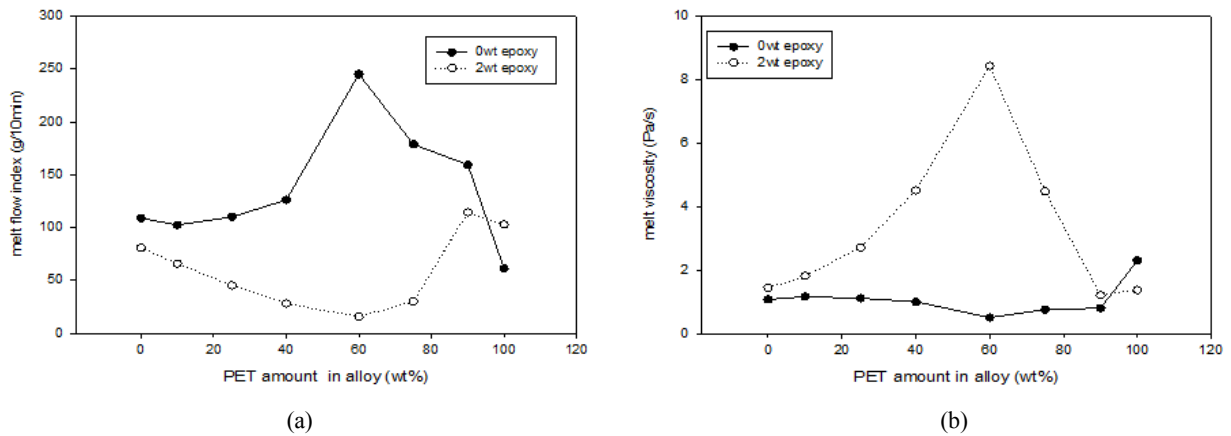


Figure 4. Effect of epoxy on melt flow index (MFI) (a) and melt viscosity (b) for PET/PA6 alloys with 2wt% of epoxy amount.

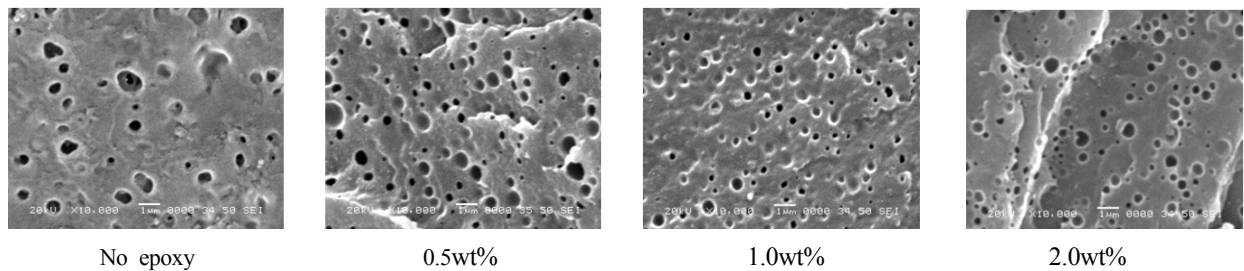


Figure 5. Effect of epoxy amount on the PA6 domain size in PET/PA6=75/25 (PA6 was etched out in 90wt% formic acid before SEM observation).

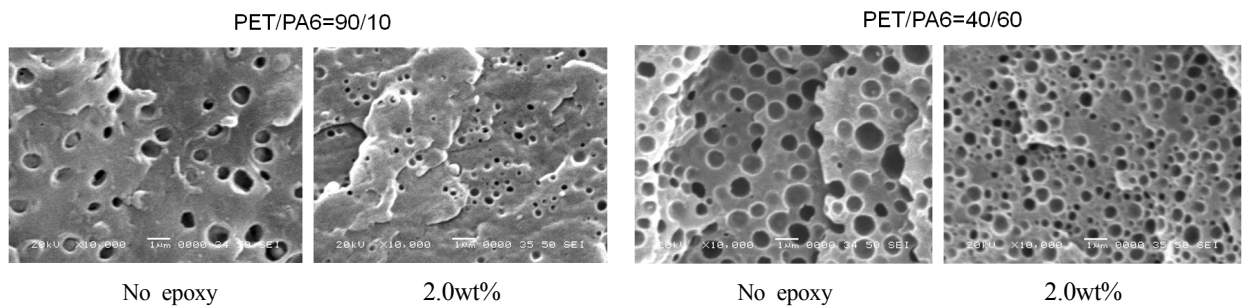


Figure 6. Effect of epoxy amount on the PA6 domain size (minor component, PA6 in PET/PA6=90/10 and PET in PET/PA6=40/60, was etched out before SEM observation).

에는 이 영역의 점도가 더 크게 상승하는 결과를 얻었다. 이로부터, 에폭시의 반응이 계면에서 많이 일어난다는 추론이 가능하다.

Figure 5은 PET/PA6=75/25의 블렌드에서 에폭시 함량에 따라 분산상인 PA6의 domain 크기가 줄어드는 뚜렷한 상용화 효과를 볼 수가 있다. 모두 PA6를 포름산에서 에칭한 이후의 사진이다. 에폭시가 없을 경우 분산상의 크기가 1~3 μ m 정도인데 비하여 에폭시를 0.5wt%에서 2wt%까지 넣어줄 경우 분산상의 크기가 0.2~0.5 μ m 정도로 감소하는 것을 볼 수가 있다. 이는 에폭시가 계면에서 상용화제 역할을

하고 있다는 것을 증명하여 주는 것이다.

Figure 6은 PET가 많이 들어있는 PET/PA6=90/10과 PA6가 상대적으로 많이 들어 있는 40/60에서 에폭시의 유무에 따른 분산상의 크기변화를 보여주는 것이다. 90/10 조성의 알로이에서는 PA6를 에칭하였으며, 40/60 조성에서는 PET를 에칭하였다. 사진에서 PA6와 PET가 분산상을 형성하고 있음을 잘 알 수가 있다. 두 알로이 모두 에폭시에 의하여 분산상의 크기가 현저히 작아지는 것을 볼 수가 있다.

Figure 7은 에폭시가 0.5wt% 포함된 알로이의 조성별로 분석한 DSC 곡선이다. PA6는 결정화 속도

가 매우 빠른 고분자로서, 급냉(quenching)시켜 결정화를 방지하여 유리전이온도(T_g)를 관찰하기가 어려웠다. PET의 함량이 증가할수록 PET의 T_g 와 냉결정화 거동이 관찰되고 있다. 비록 에폭시에 의하여 분산상의 크기가 작아졌다고 하나 분자수준으로 상용화된 것이 아니므로 T_g 에는 변화를 관찰할 수가 없었다. 그러나 PA6의 함량이 증가할수록 PET의 냉결정화 온도가 낮게 나타났다. 이는 PET의 결정화 속도가 PA6의 존재에 의하여 빨라졌다는 것을 의미하는 것으로서, 결정화 속도가 빠른 PA6의 영향을 받았다는 것을 의미한다. 이로부터 에폭시에 의하여 PET와 PA6의 계면에서 서로간의 상호작용이 일어남을 알 수 있다. 두 성분의 용융온도에는 뚜렷한 변화가 나타나지 않았다.

이상의 결과들로부터 본 블렌드에서 에폭시는 다음과 같이 반응성 상용화제 역할을 하는 것으로 유추할 수가 있다. Figure 8과 같이 혼화성이 없는 PET와 PA6의 블렌드(왼쪽)에 반응성 상용화제(reactive

compatibilizer 또는 chemical compatibilizer)로 에폭시를 혼입하여 두 고분자를 서로 화학적으로 연결(linking) 해주어 혼화성을 향상시키는 메카니즘으로 상분리가 조절되는 것으로 생각할 수가 있다. 이 경우 블록 공중합체나 그라프트 공중합체를 이용한 물리적 상용성 부여보다는 훨씬 효율적인 결과를 얻을 수가 있으나, 두 고분자의 연결효과로 인하여 용융점도가 상승하는 것이 예상될 수도 있어 반응성 상용화제의 양을 적절히 조절하는 것이 필요하다.

4. 결 론

그 자체로는 혼화성이 없는 PET와 나일론6(PA6)의 블렌드에 에폭시를 반응성 상용화제로 사용하여 분산상의 domain 크기가 $1\mu m$ 이하로 조절한 알로이를 제조할 수 있었다. DGEBA 계 에폭시를 수지에 대해 0.5wt% 이상 넣어 용융컴파운딩 시켰을 경우, 분산상의 크기가 $0.5\mu m$ 이하로 조절되어 알로이 섬유로 이용할 경우 충분히 기계적 물성을 나타낼 것으로 기대된다. 에폭시와 PET 및 PA6와의 반응은 분산상 크기변화와 함께 용융점도 변화, PET결정화속도 변화 등으로부터 확인할 수가 있었다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부의 산업원천기술개발사업(과제번호 10035180)의 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. J. S. Oh, D. S. Jeong, and M. C. Lee, Dyeing Properties and Aftertreatment of UMF Nylon 6 Nonwoven Fabric, *Textile Coloration and Finishing (J. Korean Soc. Dyers & Finishers)*, **12**, 44(2000).
2. M. S. Park, J. H. Yoon, and D. H. Cho, A Study

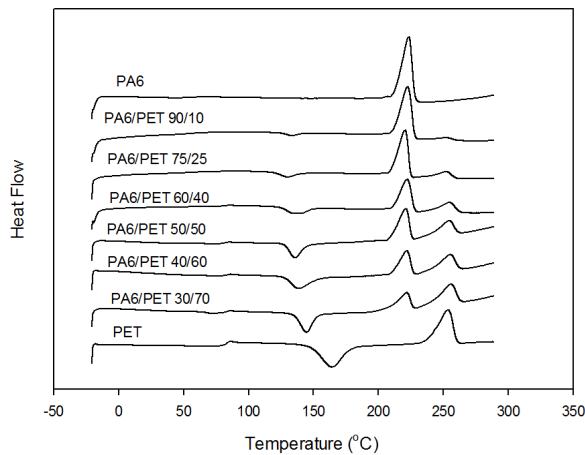


Figure 7. DSC heating thermograms of PET/PA6 blends with 0.5wt% of epoxy.

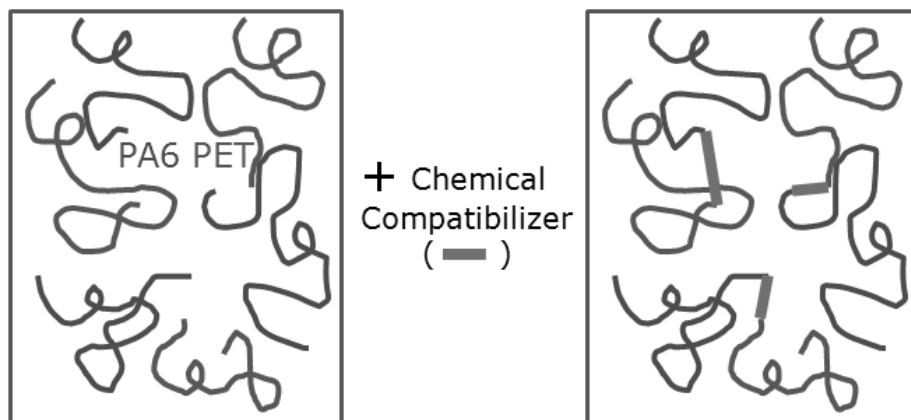


Figure 8. Concept of reactive compatibilization in PET/PA6 blend by epoxy.

- on Extraction Condition of Co-PET from PET/Co-PET Sea-Island Type Microfiber Fabric, *Textile Coloration and Finishing(J. Korean Soc. Dyers & Finishers)*, **13**, 34(2001).
3. S. Fakirov, M. Evstatiev, and S. Petrovich, Microfibrillar Reinforced Composites from Binary and Ternary Blends of Polyesters and Nylon 6, *Macromolecules*, **26**, 5219(1993).
 4. S. Fakirov, M. Evstatiev, and J. M. Schultz, Microfibrillar Reinforced Composite from Drawn Poly(ethylene terephthalate)/nylon 6 Blend, *Polymer*, **34**, 4669(1993).
 5. L. Z. Pillon, J. D. Lara, and W. Pillon, On the Crystallinity and Some Structure/property Relationships of Poly(ethylene terephthalate)-poly(amide-6,6) Blends, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 984(1987).
 6. L. Z. Pillon, L. A. Utracki, and D. W. Pillon, Spectroscopic Study of Poly(ethylene terephthalate)/poly(amide-6,6) Blends, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 562(1987).
 7. Y. Huang, Y. Liu, and C. Zhao, Morphology and Properties of PET/PA-6/E-44 Blends, *J. Appl. Polym. Sci.*, **69**, 1505(1998).
 8. M. Evstatiev, N. Nicolov, and S. Fakirov, Morphology of Microfibrillar Reinforced Composites from Polymer Blends, *Polymer*, **37**, 4455(1996).
 9. E. Evstatiev, J. M. Schultz, S. Fakirov, and K. Friedrich, In situ Polymer/polymer Composites from PET, PA6 and PA66 Blends, *Polym. Eng. Sci.*, **41**, 192(2001).
 10. J. An, J. Ge, and Y. Liu, Special Effect of Epoxy Resin E-44 on Compatibility and Mechanical Properties of Poly(butylene terephthalate)/Polyamide-6 Blends, *J. Appl. Polym. Sci.*, **60**, 1803(1996).
 11. "Standard Test Method for Determination of Properties of Polymeric Materials by Means of a Capillary Rheometer", ASTM D3835-96.