



내열성 향상을 위한 폴리케톤/탄성체 블렌드 제조 및 특성

윤주호[†] · 윤정환 · 하성문 · 김종활*

자동차부품연구원, *테스코

접수일 (2014년 2월 5일), 수정일 (2014년 2월 21일), 게재확정일 (2014년 2월 26일)

Preparation and Properties of Polyketone/Rubber Blend to Improve Heat-resistance

Ju-Ho Yun[†], Jeong-Hwan Yoon, Seong-Mun Ha and Jong-Hwal Kim*

KATECH, 303 Pungse-ro, Pungse-myeon, Dongnam-gu, Cheonan-si, Chungnam, Korea

*Desco, 975-5, geumsan-Ri, Waegwan-Eup, Chilgok-gun, Kyeongbuk, Korea

(Received February 5, 2014, Revised February 21, 2014, Accepted February 26, 2014)

요약 : 폴리케톤은 일산화탄소, 에틸렌, 프로필렌을 단량체로 중합되는 삼중공중합체 (terpolymer)로서 폴리아미드, 폴리에스테르, 폴리카보네이트 등의 일반 엔지니어링 플라스틱 소재에 비해 원료 및 중합 공정비가 저렴한 소재이다. 또한 기계적 특성과 내열성, 내화학성, 연료투과성, 내마모성 등이 우수하여 기존 엔지니어링 플라스틱 소재를 대체할 수 있는 환경 친화적인 소재로 주목을 받고 있다. 본 연구에서는 폴리케톤의 내열성을 향상시키기 위해 탄성체 (Ethylene propylene copolymer, Nitrile butadiene rubber, Ethylene acrylic rubber)를 배합하여 블렌드물을 제조하였고, 각 소재에 대하여 내열성, 내유성에 평가에 따른 특성을 분석하였다.

ABSTRACT : Terpolymer polymerized carbon monoxide, ethylene and propylene as monomer, Polyketone is low-cost material compared with general engineering plastics such as polyamide, polyester, polycarbonate. Moreover, it is excellent in mechanical properties, chemical resistance, fuel permeability and abrasion resistance. So, it is attracted attention as the environmental friendly material to replace conventional engineering plastics. In this study, has been prepared Polyketone/Rubber (Ethylene propylene copolymer, Acrylonitrile butadiene rubber, Ethylene acrylic rubber) blends to improve heat resistance and investigated characteristic behavior after heat/oil aging.

Keywords : polyketone, rubber, blend, mechanical properties, heat resistance

I. 서론

최근 엔지니어링 플라스틱 소재에 있어서 내열성, 내화학성, 내마모성 및 기계적 물성 등 고기능을 요구하는 분야가 증가하고 있다. 특히 자동차, 전기/전자부품의 소형화, 경량화, 모듈화 및 고성능화 추세에 따라 상기와 같은 특성을 지닌 소재가 요구되고 있다. 케톤계 소재는 슈퍼 엔지니어링 플라스틱의 한계인 비용절감, 환경규제강화에 따른 열가소성 플라스틱화 및 금속대체 등 새로운 산업환경에 대응하는 블루오션의 신소재로서 주목받고 있다.

일산화탄소와 에틸렌성 불포화 화합물과의 공중합체, 특히 일산화탄소 유래의 반복단위와 에틸렌성 불포화 화합물 유래의 반복단위가 교대로 연결된 구조의 폴리케톤은 기계적 성질 및 열적 성질이 우수하고, 내마모성, 내약품성, 기체차단성이 높아서 여러 가지 용도에 유용한 재료이다. 이 완전교대 공중

합 폴리케톤의 고분자량체는 높은 기계적 및 열적 성질을 가지고 있어 경제성이 우수한 엔지니어링 플라스틱으로서 유용하다고 여겨진다. 높은 내마모성은 자동차의 기어 등의 부품, 내약품성은 화학수송 파이프 라이닝 소재, 기체차단성은 경량 가솔린 탱크 등에 활용이 가능토록 한다.

기계적 강도가 우수한 높은 고유점도를 가진 폴리케톤의 제조방법으로 전이금속 화합물, 리간드 및 유기금속 촉매의 존재 하에 액체 매체 중에서 일산화탄소와 에틸렌성 불포화 화합물을 공중합하는 방법이 있으며, 최근 중합 시에 BHT (3, 5-ditertbutyl-4-hydroxytoluene)를 첨가하여 높은 촉매활성을 유도하는 방법이 연구되었다.¹

일반적으로 폴리케톤은 유리전이온도 15°C, 용융온도 22~5°C를 갖는 반결정성 고분자이며, 그 특성거동은 폴리프로필렌과 매우 유사하다. 이러한 폴리케톤은 높은 항복응력과 강성을 보이지만 부서지기 쉬운 파단특성을 가지며, 장기내열노화에 따른 물성저하가 큰 약점으로 보고되고 있다.^{2,3}

따라서 본 연구에서는 폴리케톤의 장기내열노화에 따른 물

[†] Corresponding Author. E-mail: jhyun@katech.ac.kr

성저하를 개선하기 위하여 내열성 및 내환경성이 우수한 탄성체와의 블렌드물을 제조하였다. 탄성체 소재로는 Ethylene propylene copolymer, Acrylonitrile butadiene rubber, Ethylene acrylic rubber 를 사용했으며, Ethylene propylene copolymer는 Ethylene, Propylene으로 이루어진 합성고무로 내오존성, 내후성, 내열성, 내용제성이 뛰어나고 다른 합성고무에 비하여 비중이 작으며, Filler의 고충전이 가능하여 경제성이 높은 것으로 알려진 탄성체이며, 자동차용 Body sealing, 타이어 튜브, 호스, 벨트, 전선, 각종 공업용품, 기타 Polyolefin 개질제 등 넓고 다양한 용도로 사용되고 있다. NBR (Acrylonitrile Butadiene Rubber)의 경우, 유화중합에 의하여 제조된 acrylonitrile과 butadiene의 공중합체로 내유성이 우수하며 가장 널리 사용되고 있는 고무로, Nitrile 함량이 42~46%의 극고Nitrile, 36~41%의 고Nitrile, 31~35%의 중고Nitrile, 25~30%의 저Nitrile 등으로 분류된다. Nitrile함량 비율에 따라서 내유성, 내마모성, 기계적 성질이 향상되지만 내한성, 신장성, 탄성은 저하된다. 인쇄용 롤, 내유성 호스, 자동차용 부품 등에 널리 사용된다. Ethylene Acrylic Rubber는 ethylene, methyl acrylate에 carboxylic acid group을 가진 가교 단량체와의 삼원 공중합체로 고분자 내의 carboxylic acid group은 diamine과 같은 bifunctional reagents에 의해 가교가 된다. 완전히 포화된 시슬은 우수한 내오존성, 내열성을 부여하고, methyl acrylate group은 우수한 내유성을 나타낸다. 내후성이나 내열노화성은 150℃까지 비교적 좋은 편으로 동력조향장치 호스, 스파크 플러그 부츠 및 변속기 쉘 등에 적용되는 탄성체이다.

첨가제로는 산화방지제, UV 안정제, 가교제를 사용하며, 산화방지제는 고분자의 가공부터 사용하기까지 모든 과정에서 발생하는 산화반응을 억제하기 위함이다. 모든 고분자 화합물은 열뿐만 아니라 빛에 의해서도 분해반응이 일어나는데, 특히 태양광선 중 290~400nm에 해당하는 자외선은 강력한 에너지를 가지고 있어 플라스틱의 변색, 표면 갈라짐, 기계적 물성 저하 등 플라스틱 노화의 주요인으로 작용한다. UV 안정제는 태양광선 중 자외선을 선택적으로 흡수하여 열에너지로 바꾸거나 자외선으로부터 분해되어 생성된 자유 라디칼을 소멸시킴으로써 자외선으로부터 플라스틱이 분해되는 것을 미연에 방지해주는 역할을 한다. 가교제는 선상고분자 화합물의 분자를 서로 화학적으로 결합시켜 그물구조를 형성시키는 첨가물로, 대표적인 가교제로 황, 유기과산화물 (Organic Peroxide)과 금속산화물 등이 있다.^{5,6}

II. 실험

본 연구에서는 폴리케톤의 노화특성 향상을 위해 탄성체와의 배합을 통한 블렌드를 제조하였다. 탄성체는 Ethylene propylene copolymer (EPM, Ethylene함량 9/11wt%, VM3980/9000, EXXONMOBILE), Acrylonitrile butadiene rubber (NBR, ACN함량 36~45%, B3280, 금호석유화학), Ethylene acrylic rubber

Table1. Material Content of Blends

	1	2	3	4	5
Polyketone	99	89	89	89	89
EPM(11wt%)	-	10	-	-	-
EPM(9wt%)	-	-	10	-	-
NBR	-	-	-	10	-
AEM	-	-	-	-	10
ZDMA	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
I1010	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
UV-3529	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3

(AEM, VAMAC GR, DUPONT)를 사용하였고, 가교제는 Zinc Dimethacrylate (ZDMA), 산화방지제로는 Phenyl-beta-naphthylamine, UV안정제로는 UV-3529를 소량 첨가하였다. 각 소재의 배합비는 Table1에 나타내었으며, Twin screw extruder를 통해 압출된 시료를 펠렛으로 제조한 후 진공건조기를 이용하여 80℃, 24h동안 건조하여 ISO 3167 시험규격에 따라 다용도 시편을 제조하였으며, 기계적 강도, 내열성 및 내유성 시험에 따른 물성 변화를 측정하였다.

인장강도는 만능재료시험기 (SFM-10, United, USA)을 활용하여 KS M ISO 527 시험규격으로 진행했으며, 시험 시 최초 Free load 속도는 5mm/min, 하중이 주어진 이후에는 50mm/min으로 7개 시편에 대한 결과에서 최대값, 최소값을 제외한 평균값으로 취하였다. 인장신율 (%)은 항복점, 파단점에서 재료가 늘어난 정도로 측정하며, 변화된 길이 (L)/초기 길이 (L0)로 나타낸다.

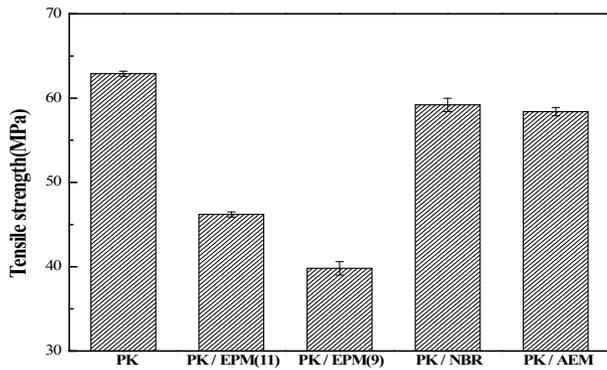
굴곡강도는 KS M ISO 178 시험규격에 따라 진행하였으며, Span거리는 64mm, 속도 2mm/min으로 7회 측정 후 최대값, 최소값을 제외한 평균값으로 취하였다.

충격강도는 KS M ISO 180 규격에 따라 IZOD 충격시험기 (Ceast resil impactor, CEAST, ITALIA)를 이용하여 측정하였으며, 0.25mm의 노치가 만들어진 시험편을 이용하여 3.46m/s의 충격속도로 7회 측정하여 최대값, 최소값을 제외한 5개 결과의 평균값을 취하였다.

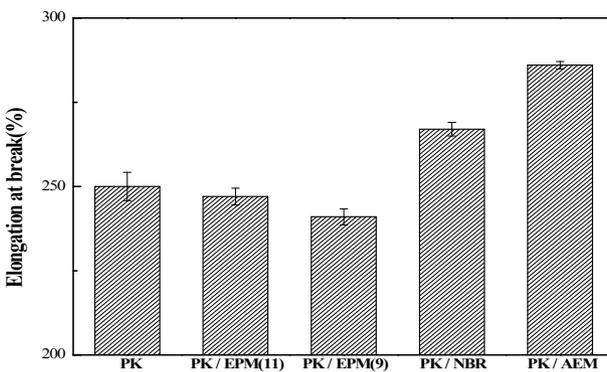
경도는 ISO 2039-2 규격에 따라 Rockwell 경도시험기 (12-K1670, DAEKYUNG TECH, Korea)를 이용하여 측정하였으며, 측정 시 시험편의 두께를 6mm 이상, HRH 하중을 주어 한 모서리로부터 6mm 이상 떨어진 곳을 측정위치로 정하여 7회 측정하여 최대값, 최소값을 제외한 5개 결과의 평균값을 취하였다.

열적특성은 DSC (DSC4000, PerkinElmer, USA) 장비를 활용하여 질소 분위기에서 10℃/min의 조건으로 분석하였다.

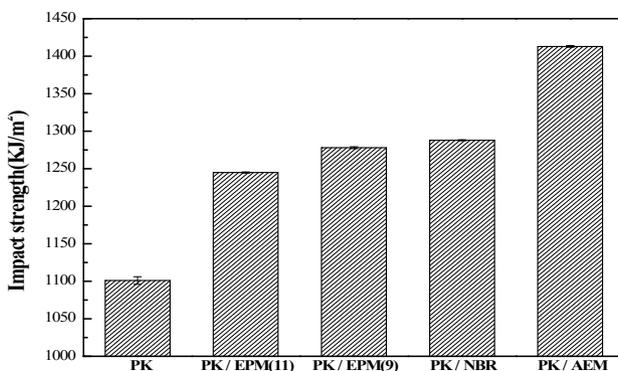
내열노화는 열풍건조기에서 해당 시편을 150℃에서 1000h동안 유지하여 진행하였고, 내유노화는 내유시험기를 이용하여 168℃에서 100h동안 유지하였으며 오일은 ASTM #1과 ASTM



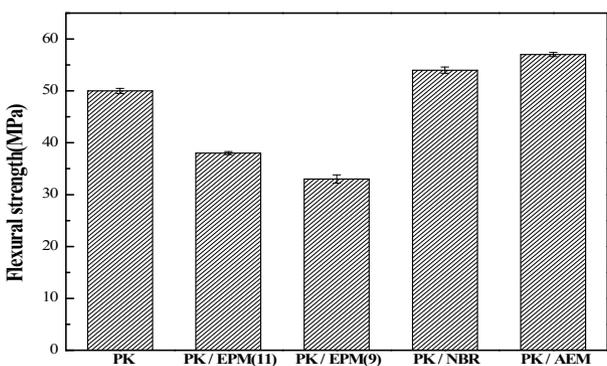
(a) Tensile strength



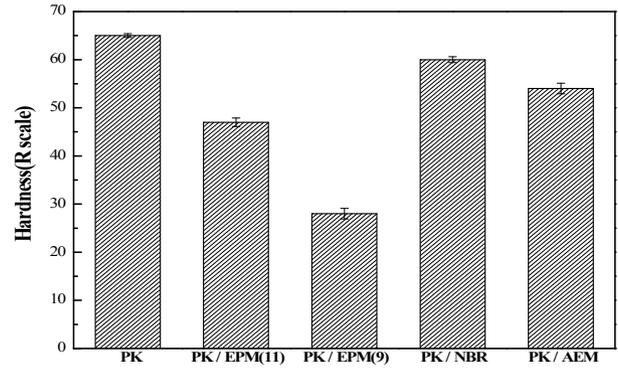
(b) Elongation at break



(c) Impact strength



(d) Flexural strength



(e) Hardness

Figure 1. Mechanical properties of PK and PK/Rubber.

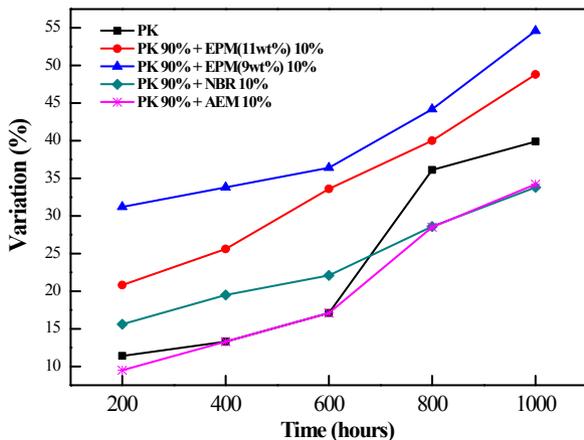
#3 oil을 사용하였다. 시험 후 증가된 무게를 측정하여 체적 변화율을 측정하였으며, 인장강도, 파단신율, 경도의 변화를 분석하였다.

III. 결과 및 고찰

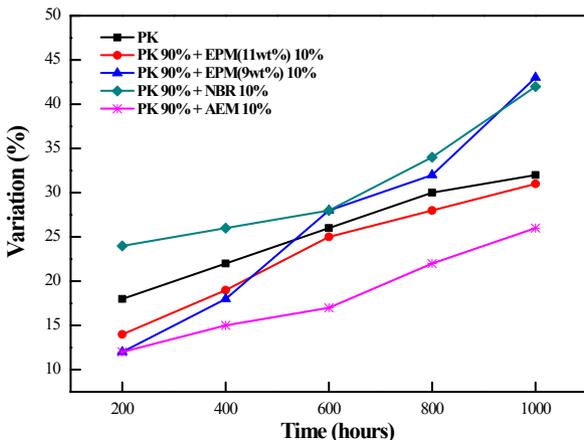
본 연구에서는 폴리케톤과 탄성체를 블렌딩한 시편 5종에 대하여 기계적 특성을 분석하였다.

Figure 1은 폴리케톤과 탄성체 블렌드의 기계적 특성을 비교하여 나타낸 것이다. 준비된 샘플 5종에 대하여 인장강도, 신율, 충격강도, 굴곡강도, 경도를 비교한 결과이며 인장강도와 경도의 경우, 탄성체의 종류에 따른 변화의 폭에는 차이가 있으나 pristine PK에 비해 전반적으로 감소하는 경향을 보인다. 반면, 신율과 충격강도는 동등수준 혹은 향상된 결과를 보였다. 이와 같은 탄성체의 혼합으로 나타난 효과는 다양한 모델로 해석될 수 있는데, 탄성체 입자의 캐비테이션과 관련이 있을 수 있으며, 또한 매트릭스 내 탄성체의 분포에 따른 탄성의 증가로 해석될 수 있다. 5종의 소재 중 PK/NBR과 PK/AEM이 가장 우수한 기계적 물성을 나타냈으며, 이는 앞서 언급한 내용으로, 탄성체 입자에 의한 캐비테이션 현상으로 다른 탄성체와 비교하여 보다 미세하고 고른 분포의 공동을 형성한 결과로 판단된다.²

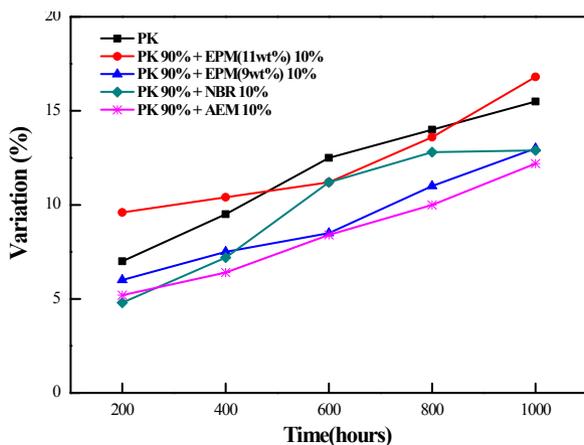
Figure 2는 열 노화에 따른 기계적 특성의 변화를 측정된 결과이다. 노화 시간에 따른 초기 강도 대비 감소율을 %로 나타내었으며, 150℃에서 1000h까지 진행하여 200h마다 샘플을 채취하여 측정하였다. 열 노화 후 전반적으로 200h부터 10~30%까지 큰 폭으로 물성이 감소하는 결과를 보였으며, 600h 이후로 감소하는 폭이 더욱 증가하는 것을 확인할 수 있었다. EPM의 경우, 열 노화에 따른 인장강도, 신율, 경도가 모두 EPM (11%)에 비해 EPM (9%)이 우수한 것으로 나타났다. 이는 EPM의 ethylene 함량이 적을수록, 즉 propylene의 함량이 높을수록 내열성 측면에서는 유리하다는 것을 보여준다. 그러나 인장강도의 경우 pristine PK에 비해 PK/EPM 블렌드가 더



(a) Tensile strength



(b) Elongation at break

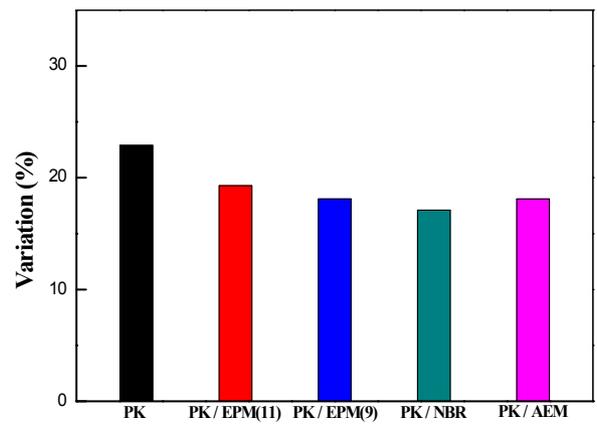


(c) Hardness

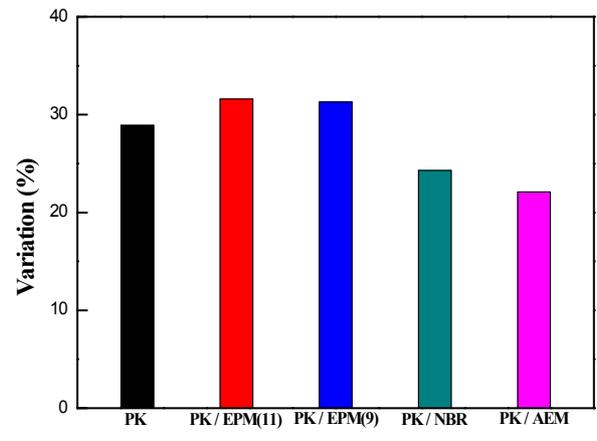
Figure 2. Variation in mechanical properties of PK and PK/Rubber after heat aging.

큰 폭으로 감소한 결과를 보여 내열성 향상에는 효과를 보이지 않았다.

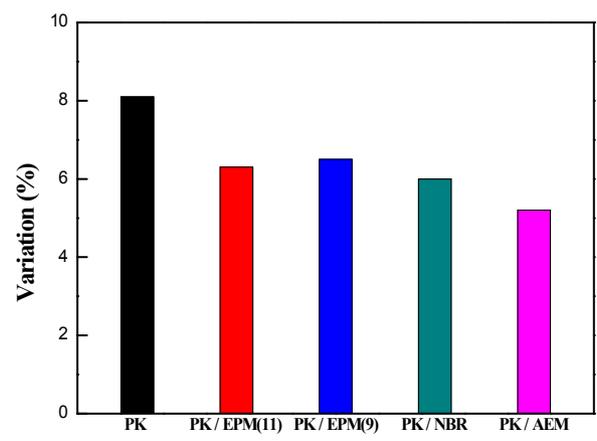
인장강도 결과에서, 1000h 노화 시 pristine PK는 39.9%의 감소율을 보였으며, PK/NBR과 PK/AEM은 각각 34.2%와 33.8%로 pristine PK에 비해 약 5.7~6.1% 향상된 결과를 보였다.



(a) Tensile strength



(c) Hardness



(b) Elongation at break

Figure 3. Variation in mechanical properties of PK and PK/Rubber after oil aging (ASTM #1).

신율은 pristine PK가 32%의 감소율을 보였으며 PK/EPM (11%)와 PK/AEM이 각각 31%, 26%로 약 1~6% 향상된 결과로 확인되었으며, 경도는 PK/EPM (9%), PK/NBR, PK/AEM이 더 우수한 결과를 보였다.

폴리카보네이트 및 탄성체 블렌드의 고온 내유노화에 따른 특성

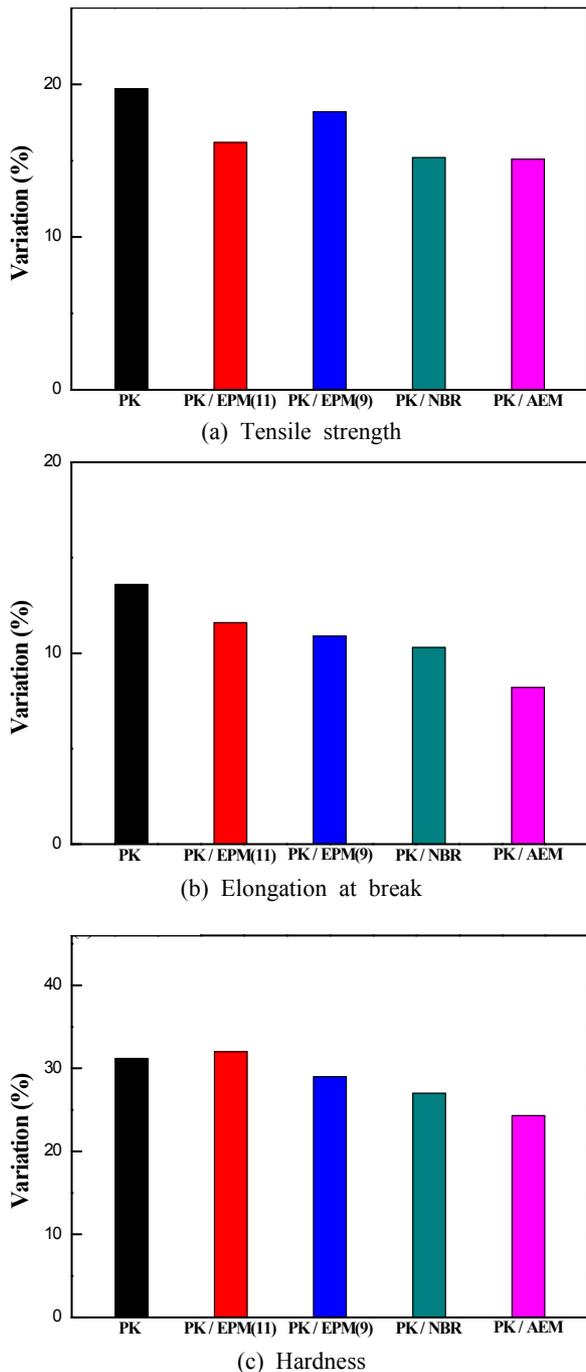


Figure 4. Variation in mechanical properties of PK and PK/Rubber after oil aging (ASTM #3).

변화 결과를 Figure 3에 나타내었다. ASTM #1 Oil을 사용하여 150°C에서 100h동안 노화를 진행하였고, 각 시료에 대하여 인장강도, 체적 및 경도의 변화를 측정하였다.

내유 노화 후 인장강도의 감소율은 pristine PK가 22.9%로 가장 크게 나타났으며, 탄성체 블렌드 중 PK/NBR이 17.1%로 고온 내유성에서 가장 우수한 결과를 보였다. PK/EPM (11%), PK/EPM (9%), PK/AEM은 각각 19.3%, 18.1%, 18.0%로 3.6~4.9%

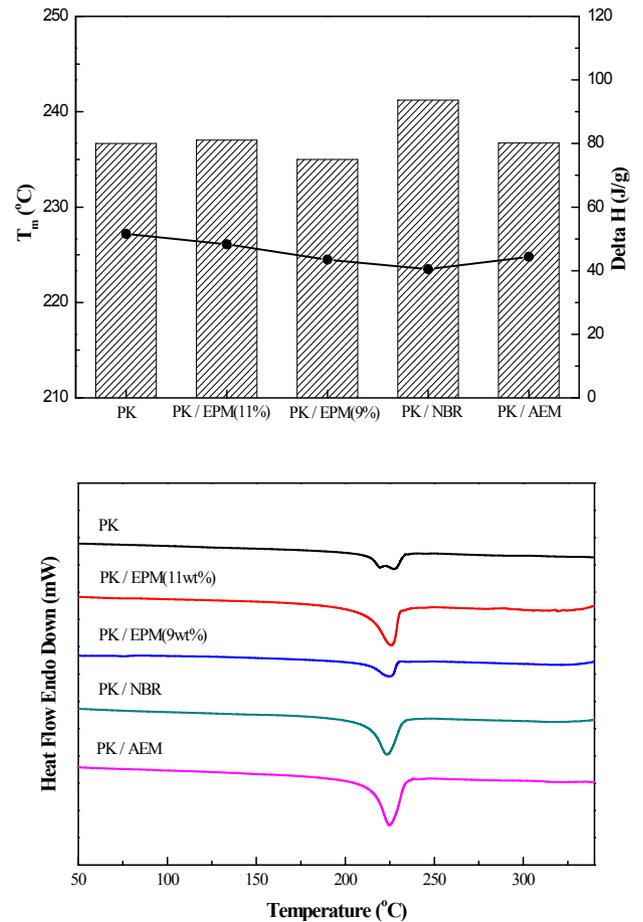


Figure 5. Thermal properties of PK and PK/Rubber, DSC, ● melting temperature, ▨ melting enthalpy.

항상된 결과를 확인할 수 있었다.

Figure 4는 ASTM #3 Oil을 사용하여 150°C에서 100h동안 노화를 진행시킨 폴리케톤 및 탄성체 블렌드의 인장강도, 체적, 경도의 변화를 분석한 결과이다. 전반적으로 폴리케톤과 비교하여 탄성체 블렌드가 더 작은 변화율을 보였으며, 그 중 PK/AEM이 인장강도 16%, 체적 8%, 경도 23% 변화율로 가장 우수한 결과를 보였다.

고분자 매트릭스에 분포되어 있는 소프트한 탄성체 입자는 열적 특성에 영향을 미칠 수 있다. 탄성체 입자가 고분자의 미세한 Morphology의 변화를 야기할 수 있으며, 핵제 (nucleating agent)로 작용할 수 있기 때문에 결정의 형태나 크기, 결정화도에 영향을 미칠 수 있다. 한편으로 입자 표면에 존재하는 고분자 층은 mobility가 감소하게 되고, 이에 따라서 결정화 속도가 변하게 된다.² 이와 관련하여 폴리케톤 및 탄성체 블렌드의 열적 특성을 알아보기 위해서 DSC(Differential Scanning Calorimetry) 분석을 수행했으며, 결과는 Figure 5에 나타내었다.

Melting Temperature (T_m)는 탄성체 배합의 유무나 종류에 관계없이 큰 영향을 받는 것은 확인되지 않았다. 고분자 계의 용융 엔탈피 역시 영향을 받는다고 볼 수 없다. 탄성체 블렌드

의 종류에 따른 결과가 T_m 과 비교하여 다소 큰 변화를 보이긴 하지만, 용융 엔탈피와 관련하여 탄성체가 미치는 영향을 무시할 수 있는 것으로 판단된다.

IV. 결론

본 연구에서는 폴리케톤의 장기 내열노화에 따른 물성 저하를 개선하기 위하여 EPM, NBR, AEM을 10% 혼합한 블렌드를 제조하였다. 초기 기계적 강도를 측정된 결과 PK/NBR과 PK/AEM 블렌드가 pristine PK와 비교하여 동등 혹은 향상된 결과를 보였다. 이는 보다 균일하게 분포된 탄성체 입자로 인해 발생한 캐비테이션의 영향으로 판단된다.

열 노화에 따른 인장강도 변화에서 pristine PK는 39.9%의 감소율을 보였으며, PK/NBR, PK/AEM은 각각 34.2%, 33.8%로 약 5.7~6.1% 향상된 결과를 얻었다.

ASTM #1 Oil을 사용한 고온 내유노화에서는 PK/NBR이 인장강도 변화율 17.1%로 가장 우수한 결과를 보였으며, ASTM #3 Oil에서는 PK/AEM이 인장강도 16%, 체적 8%, 경도 23% 변화율로 가장 우수한 결과를 나타냈다.

DSC측정을 통해 열적 특성을 분석한 결과, 탄성체의 첨가에 따른 결정성 및 용융 엔탈피에 약간의 영향은 있었으나

무시할 수 있는 수준으로 탄성체 함량 10% 수준에서는 pristine PK와 비교하여 큰 차이가 없음을 확인하였다.

References

1. W. C. J. Zuiderduin, D. P. N. Vlasveld, J. Huetink, R. J. Gaymans, "Mechanical properties of polyketone terpolymer/ rubber blends", *Polymer*, 45, 3765 (2004).
2. W. C. J. Zuiderduin, D. P. N. Vlasveld, J. Huetink, R. J. Gaymans, "Influence of sample thickness on fracture behavior of a polyketone and a polyketone-rubber blend", *Polymer*, 46, 10321 (2005).
3. E. Marklund, U. W. Gedde, M. S. Hedenqvist, G. Wiberg, "Properties of polyketone/polypropylene blends", *Polymer*, 42, 3153 (2001).
4. Yonglai Lu, Li Liu, Ming Tian, Haiping Geng, Liqun Zhang, "Study on mechanical properties of elastomers reinforced by zinc dimethacrylate", *European Polymer Journal*, 41, 589 (2005).
5. J. -W. Lee, H. -S. Joo, S. -C. Kang, Y. -W. Chang, "메타크릴산 아연염의 첨가가 폴리프로필렌-니트릴고무 블렌드의 동적가교 및 기계적물성에 미치는 영향", *Elastomer*, 41, 4, 245 (2006).
6. W. -S. Choi, G. -W. Kim, J. -S. do, M. -H. Yoo, S. -H. Ryu, "Thermal Aging Behavior of H-NBR/NBR Blend", *Elast. Compos.*, 46, 2, 132 (2011).