Nylon 6/PU 탄성체 블렌드의 열적 및 물리적 성질에 관한 연구

김지혜 · 지동선

단국대학교 섬유공학과

1. 서 론

Nylon 6은 ε-caprolactam 또는 ε-aminocaproic acid를 중합하여 만든 대표적인 polyamide계 섬유로서 강도, 탄성, 내마모성 및 내화학약품성 등의 우수한 장점을 갖는 고분자이나 저온에서의 내충격성이 상대적으로 취약하여 타이어 코드와 같은 각종 산업용 소재로 이용할 경우 많은 문제점이 있다. 따라서 Nylon 6의 저온에서의 내충격성을 향상시키기 위한 대표적인 방법으로 Nylon 6의 말단기와 반응할 수 있는 maleic anhydride, epoxy 등의 작용기를 도입시킨 polyolefin[1~6], core/shell 형태의 고무입자[7,8], styrene계 블록공중합체[9~13] 및 ethylene-propylene 공중합체[14]등의 고무상의 물성을 갖는 고분자를 나일론 매트릭스 내에 분산상으로 도입하는 방향의 연구가 있다. 그러나 이 경우 나일론 매트릭스와의 계면접착력 및 내충격성이 어느 정도 향상되었지만 내열성이 낮은 고무상의 첨가에 의해 대부분 블렌드의 내열온도가 크게 감소하는 단점이 있다. 이러한 점을 개선하기 위하여 Jeong[15]등은 기존의 고무상 대신에 방향족기를 갖는 polyesteramide 탄성체(이하 PEA)와 PEA의 hard segment에 해당하는 polyamide 탄성체를 합성하여 Nylon 6과 용액블렌딩한 후 블렌드의 상거동 및 PEA 탄성체의 첨가에 따른 Nylon 6의 결정화 거동을 조사하여 보고한 바 있다.

이러한 관점에서 Nylon 6의 내충격성 보강재로 범용되어온 고무의 대체재로서 나일론 6의 분자구조와 유사한 urea기(-NH-CO-NH-) 및 urethane기(-NH-COO-)를 갖는 열가소성 폴리우레탄 탄성체[16~20](이하 PU)를 도입하면 Nylon 6의 내충격성을 향상시킴과 동시에 고무등과의 블렌딩시 나타나는 내열성 감소의 단점을 다소 줄일 수 있을 것으로 기대하였다.

따라서 본 연구에서는 용융블렌딩 방법으로 Nylon 6/PU 블렌드를 제조하여 이를 용융온도 이상에서 열처리한 후 처리시간 및 블렌딩 조성비에 따른 열적성질을 고찰하였으며 블렌딩 조성비에 따른 내충격성 및 인장 특성을 고찰하여 블렌딩 조건이 물리적 특성에 미치는 영향을 알아보았다.

2. 실 험

2.1. 원료

Nylon 6은 점도 3.20, 무게평균 분자량이 42,400인 효성 T&C사 제품을 사용하였고, PU는 SKC사에서 제조한 에스테르계의 S160D(상품명)를 사용하였다.

2.2. 블렌드의 제조

진공오븐에서 60시간 이상 충분히 건조한 시료를 Brabender사의 Plasti-Corder(OHG Duisburg. 46 Twin Screw)를 사용하여 용융블렌딩 방법으로 모노필라멘트 형태의 Nylon 6/PU 블렌드(이하 열처리시간 0분 시료)를 제조하였다. 이때 Nylon 6/PU의 무게조성비는 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50으로 하였으며, 블렌딩 온도는 250℃, screw rpm은 30으로 하였다.

2.3. 시차주사 열분석

시차주사 열량계(DSC, TA Instrument 2010, U.S.A)를 사용하여, 질소기류하에서 무게 5~10mg의 시료를 250℃에서 각각 5, 10, 15, 20분 동안 열처리한 후 -60℃까지 강온하여 10℃/min 속도로 300℃까지 승온시키고 다시 10℃/min 속도로 -60℃까지 강온시켜 열분석 곡선을 얻었다. 이때 온도 보정은 인듐을 사용하였다.

2.4. 열중량 분석

열중량 분석기(TGA, Mettler TA 50, Switzerland)를 사용하여 질소기류하에서 무게 5~10mg 의 시료를 취하여 20℃/min 속도로 0℃에서 700℃까지 승온시켜 중량감소를 측정하였다

2.5. 인장강신도 측정

인장시험기(Lloyd Instrument Co. LR10K, U.S.A.)를 사용하여 안장강도 및 신도를 측정하였고, 이 때 crosshead speed는 20㎜/min, guage length는 20㎜로 하였다. 시편은 압축성형기를 사용하여 용융 casting방법으로 필름형태로 제조하였으며 가공온도는 230℃, 필름의 두께는 0.1㎜로 하였다.

2.6. 충격강도의 측정

Nylon 6/PU 블렌드의 무게 조성비를 100/0, 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, 0/100으로하여 바우테크사의 미니맥스 몰더(Model : BA915)를 이용하여 ASTM D256 방법에 따라 시편을 제조하였다. 이때 사용된 실린더의 온도는 250℃로 하고 가공 시간은 5분으로 하였다. 시편에 남아있는 잔류응력을 제거하기 위해 50℃에서 60시간 동안 상태조절하였으며 저온(-30℃), 상온(20℃), 고온(75℃)조건에 따른 각각의 충격강도를 측정하기 위하여 환경 챔버(enviromental chamber)에서 6시간 동안 컨디셔닝시킨 후에 Testing Machines Inc.의 충격강도 시험기(Model 43-02, Pendulum ; 75kgcm/cm)를 이용하여 notched Izod 법으로 시험하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 열적 성질

Fig. 1은 블렌딩 조성비 및 열처리 시간에 따른 용융온도(T_m)의 변화를 보여주는 그림으로 PU의 함량이 증가할수록, 열처리시간이 길어질수록 약 200℃~220℃의 고온영역에서의 용융온도가 약 5~30℃ 범위로 감소하는 융점강하현상을 나타내었다. Fig. 2에서처럼 특히, Nylon 6/PU(60/40 wt%) 블렌드 시료에 있어서 가장 큰 융점강하현상을 나타내었는데 열처리 시간 20분 시료의 경우 용융온도가 약 190℃까지 약 30℃의 융점강하가 일어났으며 용융열량(ΔH_m)이 크게 감소하여 다른 조성에 비해 가장 broad한 용융피크가 형성되었음을 알 수 있었다. 또한 약 50℃의 저온영역에서 열처리시간 0분 시료에서는 나타나지 않았던 새로운 용융피크가 형성되었는데 PU의 함량이 증가하여도, 열처리시간이 길어져도 용융온도와 용융열량이 약간 증가하는 경향을 보이기는 하였으나 거의 변화가 없거나 그 변화량은 극히 적었다. 이러한 저온영역의 용융피크의 거동은 250℃에 5분간 열처리시 Nylon 6과 PU가 반응하여 저온의 융점을 갖는 새로운 결정이 분리되고 이후에는 용융온도 감소에 변화를 일으킬만한 화학적 반응이 모두 완료되기 때문이며 고온영역의 용융피크의 거동은 Nylon 6과 PU가 계속 반응하여 하나의 융점을 갖는 블렌드가 형성되면서 융점강하현상이 일어나는 것으로 생각된다. 이러한 결과로 볼 때 Nylon 6/PU 블렌계에서 PU 함량 40%의 시료가 열처리시간에 따른 용융열량 변화면에서 가장 반응성이 높은 조성이라 생각된다.

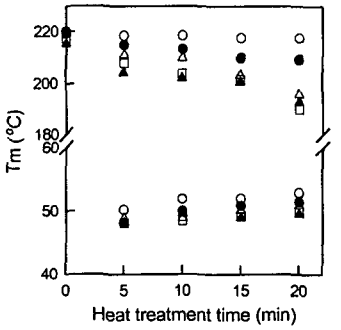

Fig. 1. The changes in the melting temperature of Nylon 6/PU blends with heat treatment time in various blending ratios; 10/90(○), 80/20(●), 70/30(△), 60/40(▲), 50/50(□).

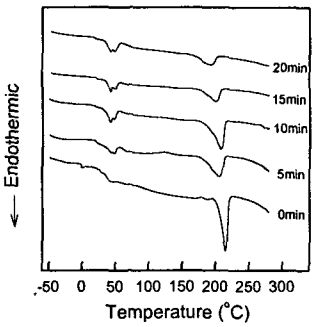

Fig. 2. DSC thermograms of Nylon 6/PU(60/40wt%) blends with various heat treatment time at 250℃.

Fig. 3은 PU/Nylon 6 블렌드를 250℃에서 20분간 열처리한 시료의 블렌딩 조성비에 따른 냉각시(냉각속도 10℃/min)의 결정화 거동을 알아보기 위한 열분석 곡선이다. PU함량이 증가함에 따라 결정화 온도가 점차 감소하는 경향을 보였는데 Nylon 6/PU(60/40wt%) 블렌드 시료에 있어서는 고온영역의 결정화 피크가 형성되지 않았다. 이는 60/40wt% 조성비에 있어서 두 고분자 간에 결정화 방해작용이 격심하여 비결정화 되었기 때문이라 생각된다. Fig. 4는 블렌드물의 조성비에 따른 열분해 특성을 나타내는 TGA 곡선이다. Nylon 6은 초기분해온도가 약 420℃정도로 비교적 내열성이 우수하였으며 PU는 약 330℃정도로 Nylon 6에 비하여는 다소 낮았으나 두 고분자의 조성비에 따른 블렌드물의 초기분해온도가 340℃~400℃정도로 비교적 안정된 내열특성을 나타냄을 알 수 있었다.

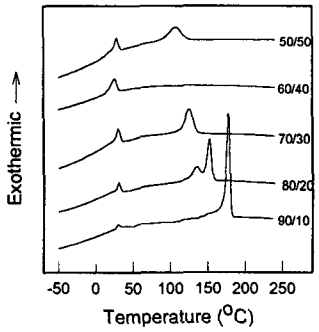

Fig.. 3. DSC thermograms of Nylon 6/PU blends with heat-treated with various blending ratios for 20 minutes at 250℃(Cooling rate 10℃/min).

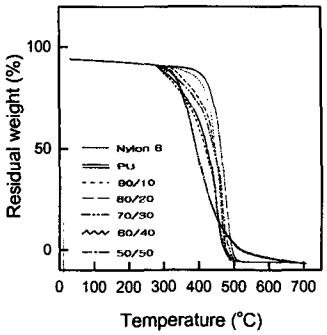

Fig. 4. TGA thermograms of Nylon 6/PU blends in various blending ratios.

3.2. 물리적 특성

블렌드 시료를 75℃(고온), 20℃(상온), -30℃(저온)의 환경조건하에서 PU함량에 따른 notched Izod법에 의해 측정한 충격강도 시험결과를 Fig. 5에 나타내었다. Nylon 6 100% 시료의 경우 고온 조건에 비해 상온 및 저온 조건에서의 충격강도가 극히 불량하였으나 고온 조건에서는 블렌딩시 PU함량 10%~20%의 경우 순수한 PU보다는 충격강도값이 증가되었으며 PU함량이 30%~50%에서는 오히려 순수한 PU보다 충격강도가 저하되는 것을 확인할 수 있었다. 상온 조건 및 저온 조건에서는 서로 유사한 경향을 나타내었는데 블렌딩시 PU함량 10%시료만이 순수한 Nylon 6의 충격강도값보다 충격강도가 약간 증가하는 경향을 보였는데 기대만큼의 결과는 아니었으나 다소 충격강도가 향상되었음을 확인할 수 있었다.

Fig. 5는 블렌드 시료를 필름형태로 제조하여 블렌딩 조성비에 따른 인장강도 변화를 나타낸 그림이다. Nylon 6, PU 각각 51, 57 MPa로 모두 높은 인장강도값을 나타내었는데 블렌딩시 PU함량 10%의 시료의 경우에 있어서만이 인장강도가 Nylon 6보다 약 20%정도 증가되었으며 PU함량 20%~50%의 경우에 있어서는 PU의 함량이 증가함에 따라 선형적으로 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 두 고분자 블렌딩시 서로간의 상용성이 적기 때문이라 생각된다. Fig. 6은 블렌딩 조성비에 따른 절단신도 변화를 나타낸 그림이다. PU의 함량이 증가함에 따라 절단신도값이 선형적으로 증가하였으며 20%~45%의 증가량을 보였다. 이는 mobility가 우수한 PU가 Nylon 6의 주쇄상에 도입되면서 Nylon 6의 절단신도를 증가시킨 것이라 생각된다.

4. 결 론

용융블렌딩 방법으로 Nylon 6/PU 블렌드를 제조하여 250℃에서 5분~20분간 열처리한 후 열처리시간 및 블렌딩 조성비에 따른 열적특성 및 물리적 성질을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Nylon 6/PU 블렌드계에서 PU함량 및 열처리시간이 증가할수록 고온영역(200℃~220℃)에서의 용융거동은 용융온도 및 용융열량이 감소하는 경향을 나타내었고, 특히 블렌딩 조성비60/40(wr%)시료의 경우 융점강하현상 및 용융열량 감소현상이 가장 크게 나타났다. 또한, 열처리에 의해 반응이 진행되어 저온영역(약 50℃)에서 새로운 결정이 형성됨에 따라 나타난 용융피크는 블렌딩 조성비 및 열처리시간의 증가에 관

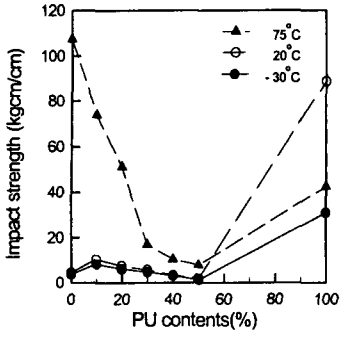

Fig. 5. Notched Izod impact strength vs. PU contents of PU/Nylon 6 blends under various testing temperatures.

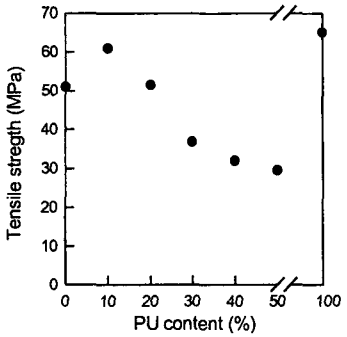

Fig. 6. Tensile strength of Nylon 6 /PU blends with various blending ratios.

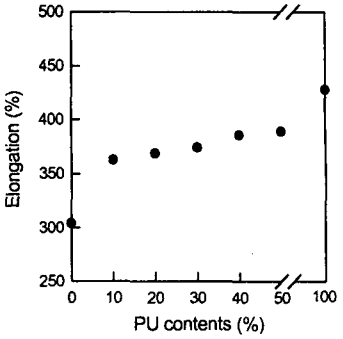

Fig. 7. Elongation at break of Nylon 6 /PU blends with various blending ratios

계없이 서로 유사한 거동을 나타내었다.

2. Nylon 6/PU 블렌드의 결정화온도는 열처리시간이 증가할수록 감소하는 경향을 나타내었는데 PU함량 40% 시료의 경우 결정화를 방해하여 고온에서의 결정화피크가 전혀 나타나지 않았다.

3. 250℃에서 5분간 가공처리한 Nylon 6/PU 블렌드의 저온(-30℃) 및 상온(20℃) 조건에서의 내충격성 실험시 PU함량 10%시료의 경우 Nylon 6의 내충격성을 향상시킬 수 있음을 확인하였다.

4. Nylon 6/PU 블렌드의 인장시험 결과 PU함량 10%시료의 경우 Nylon 6의 인장강도가 약 20%정도 향상되었으며 절단신도는 PU함량 40%~50%에서 Nylon 6보다 약 45%정도 증가됨을 보였다.

참고 문헌

1. S. Wu, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* Ed., **21**, 699(1983).
2. M. T. Hahn, R. J. Hertzberg, and J. A. Manson, *J. Material Sci.*, **18**, 3551(1983).
3. S. Y. Hobbs, R. C. Bopp, and V. H. Watkins, *Polym. Eng. Sci.*, **23**, 380(1983).
4. E. Martuscelli, F. Riva, C. Sellitti, and C. Silvestre, *Polymer*, **26**, 270(1985).
5. A. Valenza and G. Sparado, *Polym. Eng. Sci.*, **33**, 845(1993).
6. A. Gonzalez, H. Keskkula, and D. R. Paul, *J. Polym., Sci., Polym,* Phys. Ed., **33**, 1751(1995).
7. M. Lu. H. Keskkula, and D. R. Paul, *Polym., Eng. Sci.*, **34**, 33(1994).
8. M. Lu. H. Keskkula, and D. R. Paul, *Polymer,* **34**, 1874(1994).
9. A. Saito, A. Yamori, and H. Morita, *U. S. Patent* 4, 429, 076(1984).
10. M. J. Modic and L. A. Pottick, *Polym. Eng. Sci.*, **33**, 819(1993).
11. C. Wu, J. Kao and C. Chen, *Polym. Eng. Sci.*, **33**, 1329(1993).
12. V. Duchacek in " Advances in Polymer Blends and Alloys Technology " Vol. 5, p. 205~216, Technomic Publishing Co. Inc., Lancaster, 1994.
13. S. K. De and A. K. Bhowmick, "Thermoplastic Elastomer from Rubber-Plastic Blends" , p. 224~253, Ellis Horwood Ltd., N. Y., 1990.
14. S. Cimmino and et al., *Polym. Eng. Sci.*, **24**, 48(1984).
15. H. M. Jeong, S. W. Moon, J. Y. Jo, and T. O. Ahn, *"Polymer(Korea)"* , **20**, 5(1996).
16. 박영희, " 폴리우레탄 응용기술 세미나 " , p. 125~140, 한국기술자문본부, 1991.
17. T. O. Ahn, S. U. Jung, and H. M. Jeong, *Polymer(Korea)*, **19**, 606(1995).
18. H. S. Lee, S. W. Seo, B. S. Seo, T. Y. Lee, and K. S. Song, Fiber Technol. Ind., **1**, 310(1997).
19. B. M. Walker and C. P. Rader, "Handbook of Thermoplastic Elastomer" , 2nd Ed., p. 40, 224, Van. Nostrand. Reinhold, N. Y., 1988.
20. G. Holden, N. R. Legge, R. P. Quirk, and H. E. Schroeder, "Thermoplastic Elastomers" , 2nd Ed., Chap. 2, 16, Carl Hanser Verlag, N. Y., 1996.