

EP 고무로 개질한 Nylon-6의 유변학적 성질

허정림 · 이 성 · 김병철* · 이대수*

건국대학교 공업화학과, *전북대학교 공업화학과
(1993년 8월 2일 접수)

Rheological Properties of Ethylene-Propylene Rubber Modified Nylon-6

Jung Rim Haw, Sung Lee, Byeongcheol Kim* and Dai Soo Lee*

Department of Industrial Chemistry, Konkuk University, Seoul 133-701, Korea

*Department of Chemical Technology, Chonbuk National University, Chonju 560-756, Korea

(Received August 2, 1993)

요 약

Nylon-6의 내충격성을 개선하기 위한 개질제로써 에틸렌-프로필렌 고무(EPR)와 에틸렌-아크릴 에스터-무수말 레산 공중합체(EAM)를 첨가한 nylon-6/EPR/EAM 블렌드 시스템의 유변학적 특성을 240°C에서 조사하였다. 개질제 중 EAM의 점도는 조성물 가운데 가장 낮음에도 불구하고 첨가량을 증가함에 따라 블렌드의 점도는 증가하였다. 또한 EPR(I)의 점도가 EPR(II)의 점도보다 낮지만, EAM 함량이 증가함에 따라, nylon-6/EPR(I)/EAM의 점도는 nylon-6/EPR(II)/EAM의 점도보다 높아지는 현상이 관찰되었다. 이러한 특성을 분산상의 morphology 변화와 전 단력하에서 변형이 어려워지기 때문인 것으로 해석하였다.

Abstract—Rheological properties of nylon-6/ethylene-propylene rubber (EPR)/ethylene-acrylic ester-maleic anhydride copolymer (EAM) blends in which EPR and EAM were used as impact modifiers of nylon-6 were studied at 240°C. The viscosity of the blend increased as the content of the EAM was increased even though the viscosity of the EAM was the lowest among those of the constituents. It was observed that the viscosities of nylon-6/EPR(I)/EAM blends became higher than those of nylon-6/EPR(II)/EAM as the EAM content was increased although the viscosity of EPR(I) is lower than that of EPR(II). It was postulated that changes of the rheological properties of the nylon-6/EPR/EAM blends depending on the blend ratios are attributable to changes of the morphology and the deformability of the droplets of the discrete phase.

Keywords: Rheological property, nylon-6, impact modifier, deformability

1. 서 론

Nylon-6는 기계적 물성이 양호하여 섬유 및 엔지니어링 플라스틱 부품, 필름 등으로 다양하게 쓰이고 있다. Nylon-6의 용도에 따라서는 내충격 특성의 개선을 위하여 에틸렌-프로필렌 고무(ethylene-propylene rubber : EPR) 또는 아크릴계 고무를 첨

가하여 nylon-6의 충격강도를 15배까지 향상시키는 것이 가능한 것으로 보고되고 있다[1, 2]. Nylon-6의 효과적인 강인화를 위하여는 고무 성분의 함량, 입자크기 등에 의하여 결정되는 고무 입자간 거리가 소위 brittle-tough 전이를 좌우하는 요인으로 설명되고 있다[3-5]. 따라서 고무를 포함한 nylon-6에서 분산상으로 존재하는 고무의 입경을 조절하는 것은

고무로 개질하는 과정에서 기술적으로 중요한 사항이며, 이는 고무와 nylon-6의 점도비, 계면특성, 혼합조건 등이 좌우한다. 특히 계면 특성의 개선을 위하여 무수말레산으로 개질한 EPR 또는 카르복실산을 포함한 아크릴계 고무를 사용하며 이들은 nylon-6 말단의 아민기와 반응을 통하여 상용화제 구실을 하는 그라프트 공중합체를 형성함으로써 고무의 분산이 균일하고 입자크기를 작게 하는 효과를 가져온다.

EPR로 개질한 nylon-6의 구조와 물성 및 가공성에 대한 연구의 일환으로, 상용화제 구실과 EPR과 함께 내충격 특성의 개선효과를 보일 것으로 기대할 수 있는 ethylene-acrylic ester-maleic anhydride (EAM) 공중합체 첨가효과를 조사한 결과, 특정 조성에서 내충격 특성이 최대치를 보이는 현상을 관찰한 것을 보고하였다[6]. 본 논문에서는 이들의 유변학적 특성을 조사한 결과를 보고하고자 한다.

2. 실험

본 연구에 사용한 nylon-6, 2종의 EPR, EAM 등의 제품명과 특성을 Table 1에 나타내었다. 실험에 사용한 2종의 EPR 중 EPR(I)은 ethylene-propylene 공중합체이고, EPR(II)는 ethylene-propylene-diene 공중합체이며, 공히 nylon-6와 반응성은 없고 상용성도 유사하나 점도 차이는 큰 것들이다. EAM은 아크릴레이트와 무수말레산의 함량이 32%이고 산가는 11 mg KOH/g으로 알려진 고분자 개질용 공중합체로써 공압출시 nylon-6와 폴리에틸렌의 접착층으로 사용이 가능하고, EPR과는 친화성이 우수한 것으로 소개되고 있다[7]. 일반적으로 용도 개발에 무리가 없는 기계적 물성의 균형을 유지하면서 효

과적인 내충격 특성의 향상을 위하여 고무 성분의 첨가량은 무게비로 20% 정도이므로 본 실험에서도 nylon-6의 함량은 무게비 80%로 고정하고, EPR과 EAM의 함량은 20%로 하였으며, 그 중 EPR과 EAM의 비율은 100/0, 80/20, 60/40, 40/60, 20/80, 0/100으로 하였다. 이들 혼합물의 용융 혼합을 위하여 single screw extruder(배럴의 길이와 직경의 비는 24이고 배럴의 직경은 40 mm임)를 사용하였으며, 압출시 용융체의 온도는 240°C였다.

유변학적 특성의 조사를 위하여 capillary rheometer(Toyoseiki Capirograph)를 이용하였으며, 사용한 capillary의 길이와 직경의 비는 10이었다. 한편 유변학적 실험데이터의 분석에서 Rabinowitch 보정을 실시하였다. 첨가한 EPR 또는 EAM의 분산 상태를 확인하기 위하여 블렌드의 사출 시편을 액체 질소에 담근 후 파열 단면을 xylene으로 EPR 및 EAM을 녹여내고 금으로 진공에서 코우팅하여 Hitachi사의 주사전자현미경(scanning electron microscope : SEM, X-650)으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1에는 연구에 사용한 nylon-6, 두 종류의 EPR, EAM 등의 전단력에 따른 점도 변화를 나타내었다. 두 종류의 EPR의 점도는 nylon-6의 점도보다 높는데 반하여 EAM의 점도는 nylon-6의 점도보다 낮게 나타났다. 또한 EPR(I)의 점도는 EPR(II)의 점도보다 낮은 것으로 확인되었다.

Fig. 2에는 nylon-6/EPR(I)/EAM계의 조성에 따른 240°C에서 점도변화를 나타내었다. Fig. 2에서 흥미 있는 현상은 EAM 자체의 점도는 조성물 중 가장 낮음에도 불구하고 nylon-6/EPR(I)/EAM계의 점도

Table 1. Characteristics of polymers used in the experiment

Polymer	Manufacturer	Grade	Characteristics
Nylon-6	Tongyangnylon Co.	Toplamide-1021	medium viscosity
EPR(I)	Kumho EP Rubber	KEP-070	ethylene-propylene rubber, Mooney Viscosity (100°C): 24 lb.in.
EPR(II)	Kumho EP Rubber	KEP-570	ethylene-propylene-diene rubber, Mooney Viscosity (100°C): 88 lb.in.
EAM	Ato Chem	Lotader 4700	ethylene-acrylic ester-maleic anhydride terpolymer

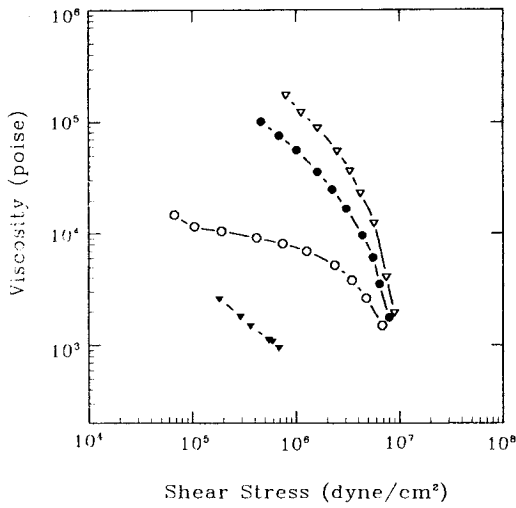


Fig. 1. Viscosity vs. shear stress of the polymers used in the experiment at 240°C : (○) nylon-6; (●) EPR(I); (▽) EPR(II); (▼) EAM.

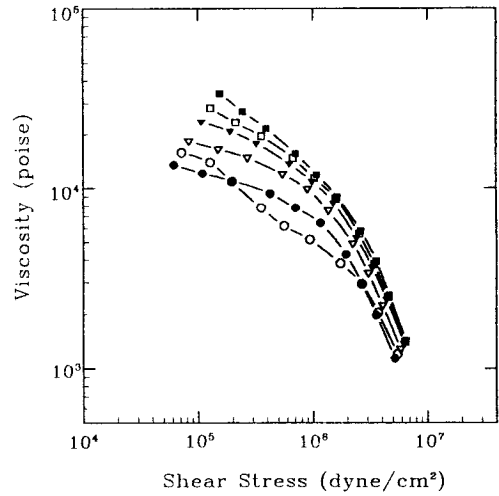


Fig. 3. Viscosity vs. shear stress of the nylon-6/EPR(II)/EAM systems in different ratios at 240°C. Symbols are the same as in Fig. 2.

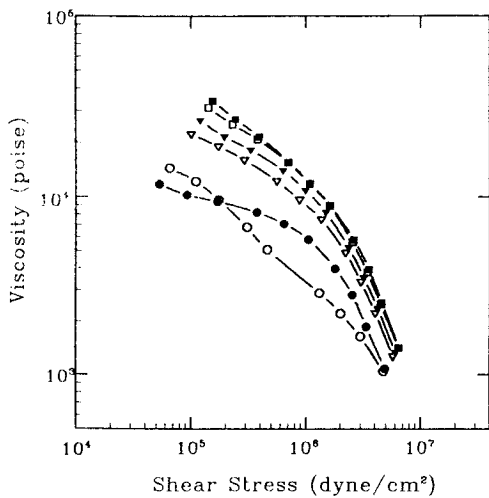


Fig. 2. Viscosity vs. shear stress of the nylon-6/EPR(I)/EAM systems in different ratios (by wt.) at 240°C : (○) 80/20/0; (●) 80/16/4; (▽) 80/12/8; (▼) 80/8/12; (□) 80/4/26; (■) 80/0/20.

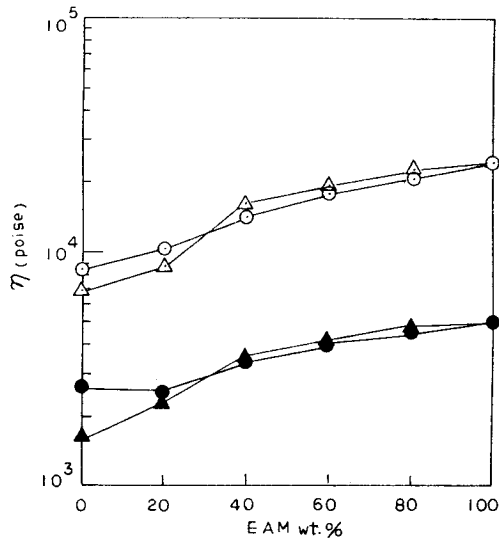
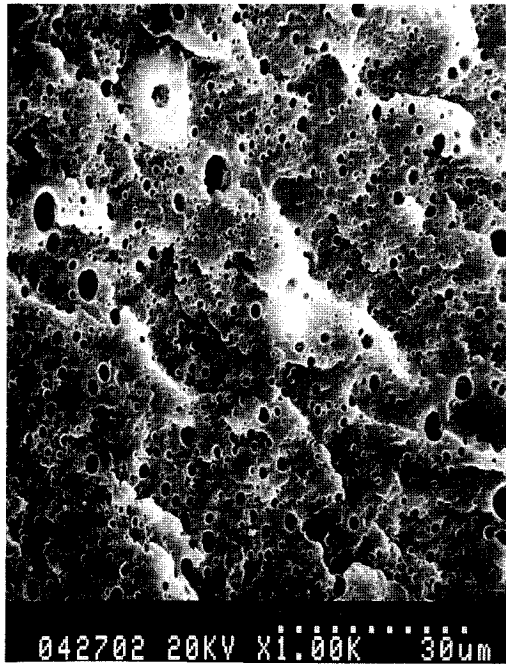


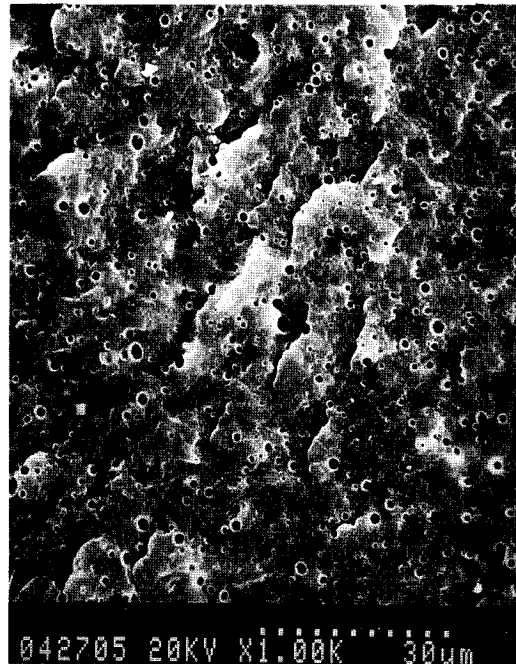
Fig. 4. Viscosity vs. EAM content among the EPR and the EAM of the nylon-6/EPR(I)/EAM (triangles) systems and nylon-6/EPR(II)/EAM (circles) systems at different shear stress. Open symbols denote viscosity at 3×10^5 dynes/cm² and closed symbols denote viscosity at 3×10^6 dynes/cm².

는 EAM 함량의 증가에 따라 높아지는 특성이 나타났다. 앞선 연구결과에서, Greco 등의 보고에서와 같이[8], nylon-6/EPR의 경우 시료를 formic acid 용액에 녹인 Molau 시험에서 투명한 nylon-6 용액과 떠있는 EPR이 관찰되는데 반하여 nylon-6/EPR/EAM계는 유백색의 콜로이드가 관찰되어 그래프트

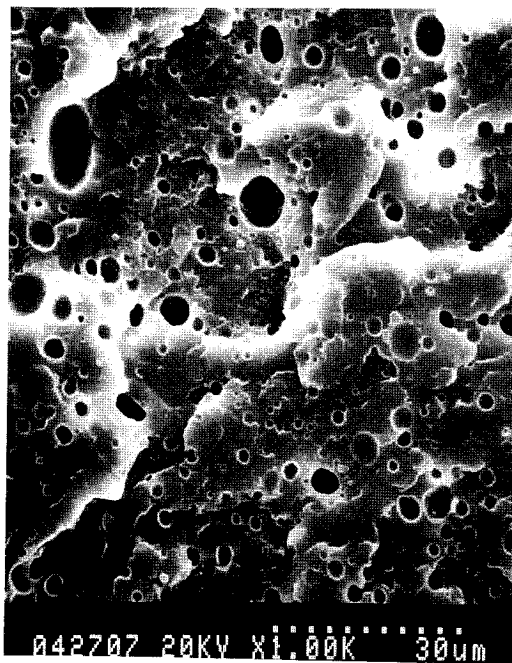
공중합체의 형성이 확인되었다[6]. 본 실험에 사용한 EAM은 nylon-6보다는 EPR과 친화성이 우수하여 함께 분산상으로 존재하며, EAM의 무수말레산



(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 5. SEM micrographs of cryogenically fractured surface for various blends of nylon-6/EPR/EAM in different composition (by weight): (a) nylon-6/EPR(I)/EAM(80/12/8); (b) nylon-6/EPR(I)/EAM(80/4/16); (c) nylon-6/EPR(II)/EAM(80/12/8); (d) nylon-6/EPR(II)/EAM(80/4/16).

그룹은 nylon-6의 아민기와 반응하여 그래프트머를 형성하고 이들이 상용화제 구실을 하여 분산상의 EPR 및 EAM의 입경이 작아지는 특성을 보이는 것으로 판단된다. 용융상의 고분자 블렌드는 일종의 에멀전으로 볼 수 있으며, 분산 입자의 변형이 어려울수록 에멀전의 점도는 증가한다[9]. 한편, 분산 입자의 변형(D)은 입자의 크기(a), 계면장력(σ), 전단력(τ), 분산상과 연속상의 점도비(k) 등에 의존하며, 다음과 같은 Taylor식으로 그 경향을 고찰할 수 있을 것이다.

$$D = a(\tau/\sigma)[(19k + 16)/(16k + 16)]$$

윗 식에서 입경이 작고 점도비가 클수록 변형이 어렵고, 에멀전의 점도가 높아지는 경향을 보일 것으로 예측할 수 있다. Fig. 2에 나타낸 nylon-6/EPR(I)/EAM 블렌드의 경우, EAM 자체의 점도는 낮지만, 그 첨가량의 증가에 따라 분산상의 입경이 작아지고 전단력하에서 분산상의 변형이 어려워지므로 점도는 증가하는 것으로 판단된다.

Fig. 3에는 nylon-6(II)/EAM계의 조성에 따른 240 °C에서 점도변화를 나타내었다. Fig. 3에서도, EAM 자체의 점도는 조성물 가운데 가장 낮음에도 불구하고 nylon-6/EPR(II)/EAM계의 점도는 EAM 함량의 증가에 따라 증가하는 특성이 나타났다. 이러한 점도의 증가도 역시 EAM의 무수말레산 그룹이 nylon-6의 아민기와 반응하여 상용화제 구실을 하는 그래프트머를 형성하여 분산상 입경이 작아지고, 분산상의 변형이 어려워지기 때문인 것으로 볼 수 있다.

Fig. 4에는 두 전단력하에서의 EAM 함량에 따른 점도의 증가를 나타내었다. EAM 함량이 20% 이하에서는 점도가 높은 EPR(II)을 포함한 nylon-6/EPR(II)/EAM계의 점도가, 점도가 낮은 EPR(I)을 포함한 nylon-6/EPR(I)/EAM계의 점도보다 높으나, EAM 함량이 증가하면 반대 현상이 관찰되었다. EAM 첨가량이 20% 이하일 때 nylon-6/EPR(I)/EAM계의 점도가 nylon-6/EPR(II)/EAM계의 점도보다 낮게 나타남은 연속상과 분산상의 특성 가운데 점도비의 영향이 크게 작용하기 때문인 것으로 판단된다. 그러나 EAM 첨가량이 20%보다 많을 때

nylon-6/EPR(I)/EAM계의 점도가 nylon-6/EPR(II)/EAM계보다 오히려 높게 나타남은 분산상의 입자 크기가 작아짐으로 인하여 전단력하에서 변형이 어려워지고 점도 증가 요인으로 크게 작용하기 때문인 것으로 볼 수 있을 것이다. 이를 확인하기 위하여 Fig. 5에는 대표적인 nylon-6/EPR(I)/EAM 및 nylon-6/EPR(II)/EAM 블렌드의 전자현미경 사진을 나타내었다. 블렌드 중 EAM 함량의 증가시 분산상의 EPR 및 EAM의 크기가 작아지며, nylon-6/EPR(I)/EAM 블렌드 중의 분산상 크기가 nylon-6/EPR(II)/EAM 블렌드 중의 분산상 크기보다 작은 것으로 관찰되었다. 따라서 EPR 및 EAM으로 개질한 nylon-6의 점도는 EPR의 점도는 물론 분산상의 크기에 의하여 좌우되는 것으로 판단되었다.

감 사

본 연구는 92년도 교육부 신소재분야 연구지원에 의해 이루어졌으며 지원에 감사드립니다.

참고문헌

1. S. Cimmino, L. Dorazio, R. Greco, G. Maglio, M. Malinconico, C. Mancarella, E. Martuscelli, R. Palumbo, and G. Ragosta, *Polym. Eng. Sci.*, **24**, 48 (1984).
2. M. Brummel, E. Neuhausl, M. Sova, M. Houska, L. Hoffmannova, and K. Petru, *Plastics and Rubber Processing and Applications*, **13**, 243 (1990).
3. S. Wu, *Polymer*, **26**, 1855 (1985).
4. R.J.M. Borggreve, R.J. Gaymans, J. Schuijjer, and J.F.I. Housz, *Polymer*, **28**, 1489 (1987).
5. A. Margolina and S. Wu, *Polymer*, **29**, 2170 (1988).
6. J.R. Haw, S. Lee, and D.S. Lee, *Polymer(Korea)*, accepted for publication.
7. Technical Bulletin of LOTADER®, B100, NORSO-LOR, Paris, 1989.
8. R. Greco, N. Lanzetta, G. Maglio, M. Malinconico, E. Martuscelli, R. Palumbo, G. Logosta, and G. Scarinzi, *Polymer*, **27**, 299 (1986).
9. C.D. Han, "Multiphase Flow in Polymer Processing," Chapter 4, Academic Press, New York, 1981.