

열가소성 삼성분계 블렌드의 구조 조절 및 구조 조절이 물성에 미치는 효과

김정현 · 차국헌

서울대학교 공과대학 화학공학과
(1993년 11월 9일 접수)

Variation of Morphology and Its Effect on Physical Properties in Thermoplastic Ternary Blends

Junghyeun Kim and Kookheon Char

Department of Chemical Engineering,
Seoul National University, Seoul 151-742, Korea
(Received November 9, 1993)

요 약

결정성 고분자/비결정성 고분자/충격보강제의 조합으로 이루어진 열가소성 삼성분계 블렌드의 미세구조 조절이 기계적 및 열적 거시물성에 미치는 영향을 살펴보았다. 결정성 고분자로는 나일론6를, 비결정성 고분자로는 변성 폴리페닐렌 옥사이드(PPO)를, 충격보강제로는 스티렌-에틸렌부틸렌-스티렌(SEBS) 삼중블록 공중합체를 사용하였고, 비상용인 나일론6와 변성 PPO 사이의 상용화를 위해 반응 상용화(reactive compatibilization) 방법을 사용하였다. 반응 상용화에 사용된 반응기로는 나일론의 말단기에 있는 친핵성기인 아민기와 반응성이 높은 친전자성기인 무수말레인산(MAH)을 충격보강 고무 SEBS에 그래프트시켜 충격보강 고무내의 SEBS-MAH의 함량을 증가시키기에 따라 처음에 PPO 분산상에 있던 고무가 나일론 연속상으로 이동하는 현상을 관찰하였다. 이러한 충격보강 고무의 SEBS-MAH 함량 증가에 의한 PPO 분산상에서 나일론상으로의 이동이 내충격성의 향상 및 내열성의 저하와 밀접한 관계가 있다는 것을 알았다.

Abstract—The effect of microstructure modulation of thermoplastic ternary blends consisting of crystalline polymer, amorphous polymer, and impact modifier on the macroscopic mechanical and thermal properties has been investigated. In this study, nylon6 was chosen for the crystalline polymer, modified poly(phenylene oxide)(PPO) for the amorphous polymer and styrene-ethylenebutylene-styrene(SEBS) triblock copolymer for the impact modifier. Reactive compatibilization was utilized to compatibilize the otherwise immiscible nylon6 and modified PPO. The functional groups used for the reactive compatibilization were maleic anhydride(MAH), which is highly reactive with amine terminal groups of nylon6, grafted onto SEBS impact modifier. The migration of the impact modifier, which was initially confined in PPO domain, to nylon continuous phase was observed as the amount of SEBS-MAH in the SEBS and SEBS-MAH mixture was increased. We noted that the migration of the impact modifier from PPO domain to nylon continuous phase has strong effect on mechanical properties as well as thermal resistant properties of the resulting ternary blends.

Keywords: Reactive compatibilization, reactive extrusion (processing), thermoplastic ternary blends(alloys), rubber migration, variation of morphology, mechanical property, thermal property

1. 서 론

최근에 여러가지 구성 고분자를 혼합하여 제조된 새로운 물성을 가진 고분자 블렌드 또는 합금이 실제 공학 전반 분야의 기초 소재로서 많이 사용되고 있다 [1]. 고분자 블렌드의 경우 일반적으로 내충격성, 내열성 등의 물성을 기존 소재보다 향상시키기 위해서는 구조(morphology), 가공(processing) 및 물성(physical properties)의 관계를 정확히 이해해야 한다. 기존의 고분자 블렌드에 대한 많은 연구들은 주로 이성분계를 중심으로 이루어져 왔다[2]. 구성 고분자의 수가 증가할수록 각각의 구성 고분자를 용융 혼합시에 어떻게 배열하는가가 최종 제조된 고분자 블렌드의 물성을 좌우하는 매우 중요한 요소가 된다. 최근에는 다성분계 고분자 블렌드에서 분산상의 배열은 주어진 분산상의 다른 분산상에 대한 퍼짐현상(spreading phenomena)과 밀접한 관계가 있음을 밝혔다[3, 4].

다성분계 고분자 블렌드에서 실제로 많이 사용되고 있는 조합은 결정성 고분자/비결정성 고분자/충격보강재의 열가소성 삼성분계 블렌드(thermoplastic ternary blend)이다. 이러한 삼성분계 블렌드는 현재 자동차 외장재 등에 사용되고 있다[5]. 결정성 고분자가 연속상이 된다면 내약품성 및 가공성이 좋고, 유리전이 온도가 높은 비결정성 고분자를 분산상으로 사용하여 적당한 크기로 분산시키면 내열성 및 휨성(warping) 방지를 할 수 있고, 열가소성 충격보강재를 사용함으로써 내충격성 및 내후성을 만족시킬 수 있게 된다.

서로 섞이지 않는 결정성 고분자와 비결정성 고분자 조합의 경우에 상용화를 위해 적당한 블록 공중합체의 제조가 용이하지 않으므로, 최근에는 각 고분자내에 적당한 반응기를 도입하여 가공중에 계면에서의 반응에 의하여 공중합체를 형성하여 상용화하는 반응상용화 방법(reactive compatibilization)을 많이 사용하고 있다. 반응 상용화에 사용되는 반응기 짝들을 살펴 보면 친핵성(nucleophilic) 작용기인 아민, 카복실산이나 하이드록시 등과 쉽게 반응하는 친전자성(electrophilic) 작용기인 무수말레인산, 옥사졸린, 에폭시, 이소시아네이트 및 카보다이미드 등을 들 수 있다[6]. 이렇게 형성된 공

중합체는 두 상간의 계면장력을 떨어뜨려 분산상의 크기를 줄여줄 뿐 아니라 비상용인 두 상간의 접착력도 현저히 상승시켜 준다[7].

삼성분계 블렌드에 대한 기존의 연구를 살펴보면 Hobbs와 Dekkers[8, 9]와 Sue와 Yee[10, 11]는 폴리아마이드/폴리페닐렌옥사이드(PPO)/충격보강재의 삼성분계 블렌드에서 강인화(toughening)와 변형(deformation) 과정에 대한 연구결과를 보고하였으며, Kojima 등[12]은 나일론 연속상에 PPO와 고무가 존재할 때 유한요소 기법을 통하여 고무가 PPO상에 있을 때와 나일론상에 있을 때에 따라서 변형과정이 달라지는 현상을 발표하였고, Campbell 등[13]은 반응압출공정을 통하여 PPO에 무수말레인산(MAH)을 직접 그래프트시킨 후 나일론과 반응시킨 연구결과를 제시하였다. 또한 본 실험과 유사한 충격보강재의 상간의 이동에 관한 연구로는 Dekkers 등[14]이 폴리 부틸렌 테레프탈레이트(PBT)/폴리카보네이트(PC)/충격보강재의 삼성분계 블렌드에서 PC와 상용성이 있는 충격보강재를 처음 PBT와 1차 가공한 후 PC와 2차 가공하여 가공기 기내에서 충격보강 고무가 PC상으로 이동하는 현상을 발표하였다.

본 연구에서는 결정성 고분자/비결정성 고분자/충격보강재의 열가소성 삼성분계 블렌드를 중심으로 충격보강재를 먼저 비결정성 고분자 분산상에 한정해 둔 후에 결정성 고분자와의 용융 혼합시 충격보강재의 비결정성 고분자로부터 결정성 고분자로의 이동이 최종 제조된 삼성분계 블렌드의 열적 및 기계적 물성에 미치는 영향을 살펴보았다. 결정성 고분자로는 나일론6를 선정하였고, 비결정성 고분자로는 유리전이 온도가 높은 PPO를 선정하였으며, 충격보강 고무로는 스티렌-에틸렌부틸렌-스티렌(SEBS) 삼중블럭 공중합체를 선정하였다. 비상용인 나일론과 PPO의 상용화를 위해 사용된 반응기 짝은 나일론6가 말단기로 가지고 있는 아민기와 반응성이 매우 높은 MAH를 충격보강 고무에 그래프트시켜 SEBS와 SEBS-MAH가 혼합된 고무가 처음 PPO 내에 한정되어 있을 때 나일론과의 용융 혼합에 의해 나일론과 반응성이 있는 충격보강 고무가 이동하는 현상이 내충격성 및 내열성에 미치는 영향을 살펴 보았다. 또한 나일론과 고무와의 반응을 관찰하기

위해 유연학적 물성도 측정하였다.

2. 실험

2.1. 시료

실험에 사용된 시료로는, 나일론6는 (주)코오롱으로부터 구입하였고 수평균 분자량이 30,000(g/mol)이고, 변성 PPO는 가공성을 높이기 위해 PS가 약 30 wt% 포함되어 있고 유리전이 온도(Tg)가 175~180°C 인 일본의 Asahi사 제품으로 상품명은 Xyron X-0101이다. 충격보강 고무로는 미국의 Shell사에서 구입한 EB 블록이 70 wt%이고 수평균 분자량이 263,000(g/mol)인 SEBS로 상품명은 Kraton G1651이고, 작용기가 포함된 고무로는 MAH가 약 2 wt% 포함되어 있고 수평균 분자량이 45,000(g/mol)인 SEBS-MAH로 상품명은 Kraton G1901X이었다.

2.2. 블렌드의 제조

나일론6/PPO/충격보강고무의 삼성분계 시스템에서 PPO는 변성 PPO를 사용했으며 각 구성 고분자의 조성은 37/43/20 wt%의 비율로 고정하고, 20 wt%의 충격보강 고무내에 MAH가 그래프트된 고무의 함량을 조절하여 SEBS-MAH/(SEBS+SEBS-MAH)의 비를 22, 30, 36, 42 wt%로 변화시켜서 제조하였다. 혼합 방법으로는 우선 충격보강 고무를 PPO내에 한정하기 위해 PPO와 충격보강 고무를 1차 가공한 후에 나일론6와 가공하여 나일론을 연속상으로 제조하는 2단계 가공방법이었다. 반응압출을 위해 직경이 40 mm이고 L/D비가 31.5인 이중압출기(twin screw corrotating extruder, Berstorff사)를 사용하여 배럴의 온도를 280°C로 고정하고 300 rpm으로 회전시켜 시료를 30 kg/hr의 속도로 투입하여 가공하였다. 모든 실험에 사용된 시료들은 가공하기 전에 충분히 건조하였다. 압출기를 통해 제조된 물질들은 펠렛 형태로서 다른 실험에 사용하기 위하여 충분히 건조시켰다.

2.3. 형태학(morphology) 관찰

형태학(morphology)의 관찰을 위하여 제조한 삼성분계 고분자 블렌드의 펠렛을 가지고 217°C에서 압축 필름을 만들었다. 파단면과 분산상의 크기 파

악을 위하여 액체질소 분위기에서 고무의 변형을 방지하면서 파단시편을 만들었다. 파단면에서 분산상인 PPO와 고무상의 크기를 파악하기 위하여 파단면을 용매인 클로로포름(CHCl₃)에서 5분 정도 추출하였다. 파단면과 용매에 추출한 면을 진공에서 Au/Pd 코팅처리를 한 후에 주사전자현미경(SEM, JEOL JSM-35)으로 5000배의 배율에서 관찰하였다. 삼성분계 고분자 블렌드내의 충격보강 고무의 위치를 정확히 구별하기 위하여 ruthenium tetroxide (RuO₄)로 PPO와 스티렌을 stain하여 매우 얇게 시편을 만들어서 투과전자현미경(TEM, JEOL, JEM-100CX)으로 관찰하였다. 충격보강 고무로 사용된 SEBS 삼중블록 공중합체에서 RuO₄에 stain되지 않은 RB블록이 약 70 wt%되므로 PPO내에서 고무의 구별이 용이하며, SEBS가 나일론상으로 이동했다면 RuO₄에 stain되는 스티렌 블록이 나일론내의 SEBS 분포를 나타내 주게 된다.

2.4. 유연물성 측정

유연물성의 측정은 온도 변화와 진동수 변화에 따른 G'(storage modulus)과 G''(loss modulus)의 변화를 측정하였는데 진동수 변화시에는 0.1 sec⁻¹에서 100 sec⁻¹ 범위까지 진동수를 변화시켰으며, 온도 변화시는 고무의 유리전이 온도 이하인 -60°C에서부터 PPO의 유리전이 온도 이상인 240°C 정도까지 변화시켜 측정하였다. 진동수 변화를 위한 시편은 두께 1.5 mm이고 지름 25 mm인 디스크 모양의 시편을 사용하였으며, 온도 변화시는 13 mm×63 mm의 직사각형 모양의 시편을 사용하였다. 이들 시편은 217°C에서 압축성형(compression molding)하여 만들었다. 유연물성의 측정은 Rheometrics RMS 800을 이용하였다. 진동수 변화시는 240°C로 온도를 고정하고 고분자의 분해(degradation)를 방지하기 위하여 질소분위기에서 최대 strain을 6.28%로 하여 수행하였다. 온도 변화시에는 최대 strain을 1%로 하였고 저온에서는 액체질소를 사용하였고 고온에서는 고분자 분해방지를 위하여 질소 분위기에서 수행하였다. 반응의 진행 정도와 이에 따른 점도의 변화를 정성적으로 비교하기 위하여 용융 흐름도(melt flow index)를 275°C에서 5 kg의 하중으로 측정하였다.

2.5. 물리적 성질 측정

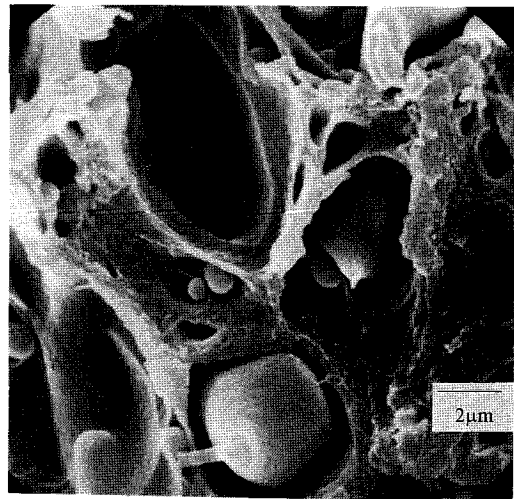
기계적 및 열적물성 측정을 위한 시편제작을 위하여 270~280°C에서 사출성형(injection molding)하였다. 시편은 충격강도 측정의 경우는 ASTM D 256의 규격으로 1/8" 시편을 사용하였으며 측정방법은 notched izod impact으로 상온에서 수행하였고, 열변형 온도 측정의 경우에는 ASTM D648 규격에 따라 시편을 제작하여 18.6 kg의 하중으로 온도를 변화시켜서 측정하였다. 또한 Instron을 이용하여 제조된 고분자 블렌드의 인장강도 및 신율을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

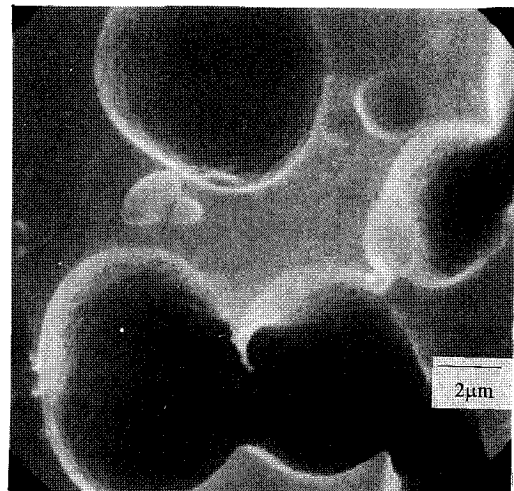
삼성분계 블렌드 제조시에 PPO와 충격보강 고무를 1차 가공하고 2차로 나일론6와 PPO와 충격보강 고무의 혼합물을 가공하였으므로 처음에는 고무가 PPO 분산상(domain)에 내재하고 있다고 본다. 그러나 2차 가공시에 나일론6의 말단기인 아민기와 SEBS-MAH의 무수말레인산의 반응으로 인하여 PPO와 상용성을 가진 PS 블록을 가진 고무 입자가 작용기 함량이 증가함에 따라 PPO상에서 나일론 연속상(matrix)으로 이동할 것이 예상된다. 따라서 충격보강 고무의 이동에 의하여 나타나는 변화를 형태학, 유변학, 기계적 및 열적 성질 등의 관점에서 고찰하였다.

3.1. 형태학

Fig. 1은 작용기 고무(SEBS-MAH)가 전혀 들어가지 않은 경우로서 파단면인 (a)는 분산상인 PPO와 연속상인 나일론6가 반응에 의한 계면접착력이 전혀 생기지 않아 cavitation이 일어난 상태를 보인다. Fig. 1의 (b)는 용매로 추출한 면으로 분산상의 크기가 5~6 마이크로론으로 매우 크게 나타났다. Fig. 2에 20 wt%로 고정된 고무중에 작용기 함량 증가에 따른 분산상의 크기를 나타내었다. 작용기 고무함량을 증가시키에 따라 분산상의 크기가 급격히 감소하고 균일하게 분포되고 있음을 보인다. 이는 충격보강 고무내에 작용기를 도입함으로써 나일론과의 반응에 의해 상용화 효과가 있음을 나타낸다. 고무중에 작용기 고무의 양이 22와 30 wt% 존재하는 Fig. 2의



(a)



(b)

Fig. 1. Scanning electron micrographs of the cross-sections of a nylon/PPO/impact modifier ternary blend without containing SEBS-MAH: (a) crygenically fractured surface; (b) solvent extracted surface.

(a)와 (b)의 경우에는 분산상이 약 2마이크론의 크기로 존재하며 고무상은 대부분이 PPO 내부 및 PPO와 나일론 사이의 계면에 위치하고 있는 것 같으며, 작용기 고무함량을 증가시키에 따라 점점 나일론 연속상으로 이동하는 것으로 생각된다. 반면에 고무중 작용기가 36와 42 wt%로 증가된 (c)와 (d)의 경우는 (a)와 (b)의 경우와는 달리 분산상의

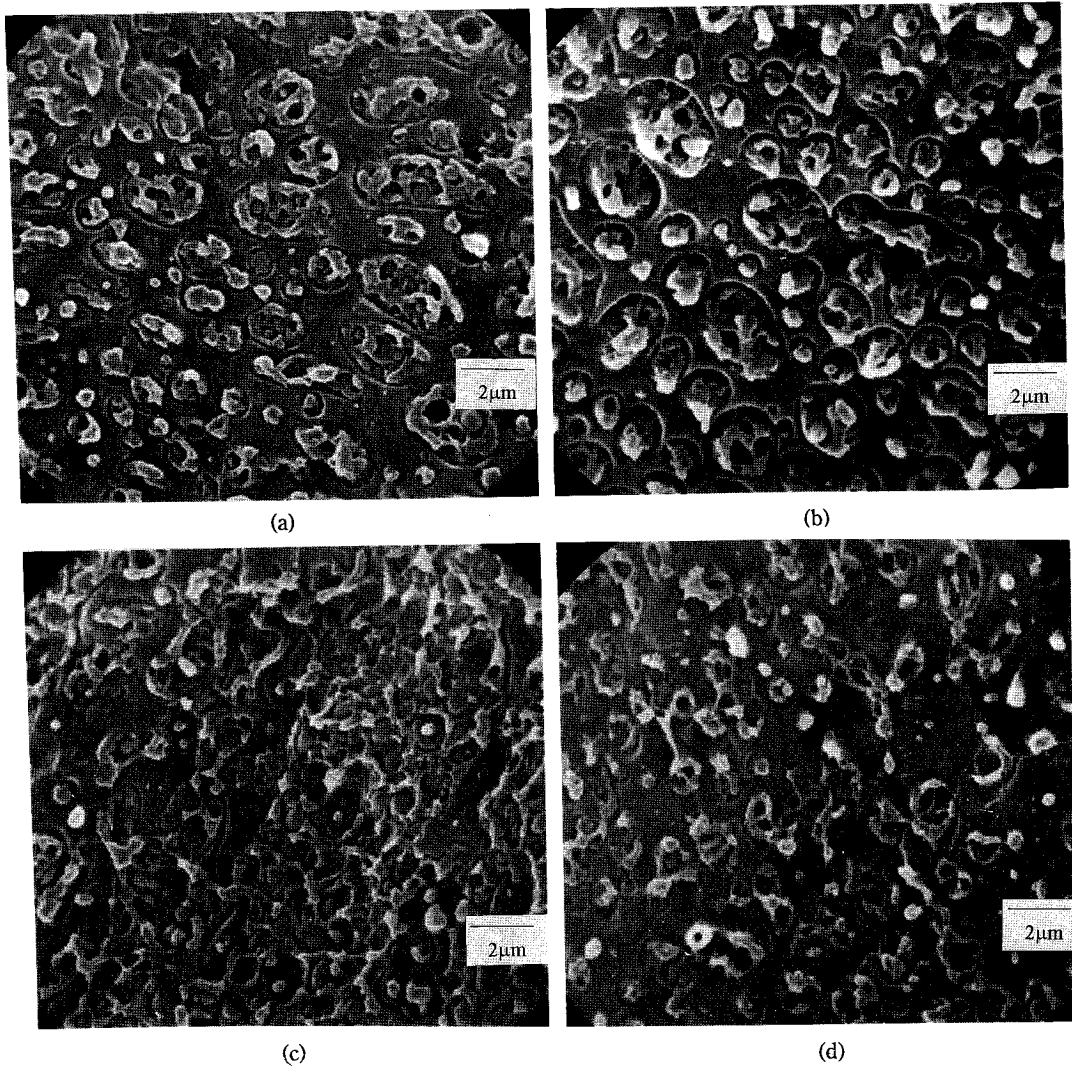
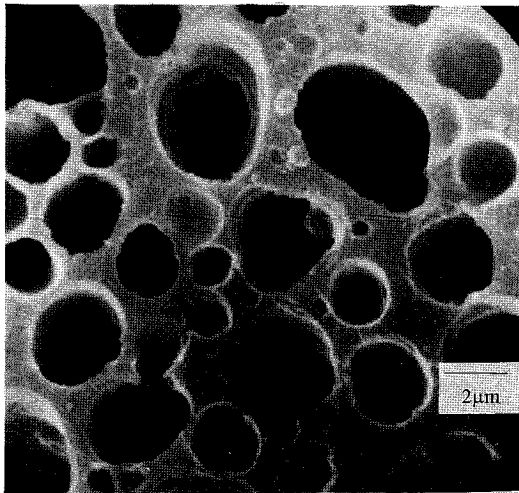


Fig. 2. Scanning electron micrographs of the cryogenically fractured surfaces of nylon/PPO/impact modifier ternary blends as a function of increasing amount of SEBS-MAH in the impact modifier: SEBS-MAH wt% in the impact modifier=(a) 22 wt%; (b) 30 wt%; (c) 36 wt%; (d) 42 wt%.

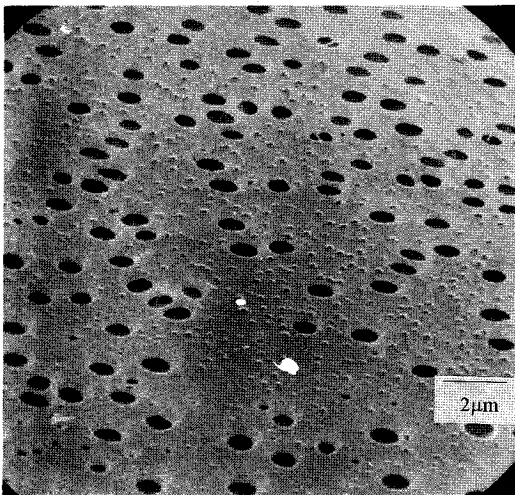
모양이 구형이 아니고 일그러진 형태를 보이고 있어 분산상의 크기를 정확히 알 수 없다. 이는 나일론의 아민기와 반응하는 고무중 작용기의 양이 많아지면서 나일론과 PPO 계면에 많은 그래프트된 공중합체가 존재함으로써 상용화 효과에 의해 분산상이 작아지기 전에 계면의 점도가 상승하여 일그러진 형태의 분산상을 갖는 것으로 생각된다. Fig. 2의 (d)의 경우에는 거의 상호 연속 상태(cocontinuous)로

까지 분포하고 있음을 나타낸다.

Fig. 3에는 용매에 추출된 면을 나타내고 있다. (a)의 경우는 고무중 작용기 고무가 22 wt% 존재할 때로 분산상의 크기가 2마이크론 정도로 파단면에서 확인할 크기와 비슷함을 알 수 있었고, (b)는 작용기가 42 wt% 존재할 때로 파단면에서는 분산상의 구별이 어려웠으나, 용매로 추출한 면은 분산상의 분포를 좀더 분명히 나타내고 있다. 용매로 추출한



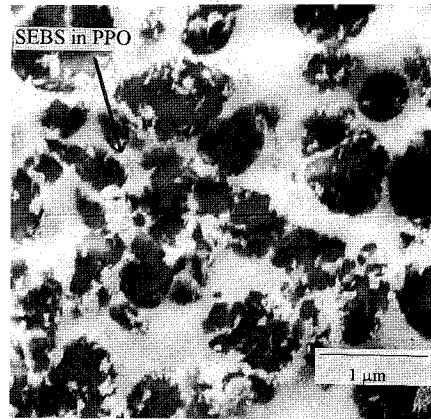
(a)



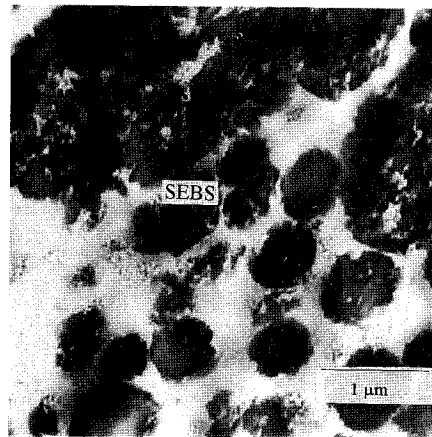
(b)

Fig. 3. Scanning electron micrographs of the solvent extracted surfaces of nylon/PPO/impact modifier ternary blends for the SEBS-MAH amount in the impact modifier of: (a) 22 wt%; (b) 42 wt%.

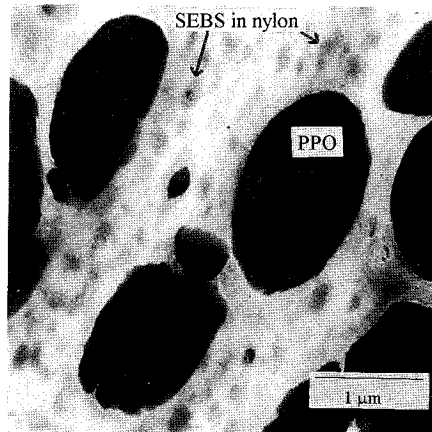
단면에서 분산상의 크기를 단순 파단면에 비하여 잘 관찰할 수 있는 이유는 파단면에서 관찰되는 일그러진 분산상이 나일론과 PPO 사이의 계면에서 반응되어 생긴 나일론과 충격보강 고무의 공중합체가 계면의 점도 상승에 의하여 구형으로 분산상이 변하지 못하나 용매로 추출되는 이러한 공중합체가 추출되지 않기 때문에 공중합체를 제외한 PPO 또는



(a)



(b)



(c)

Fig. 4. Transmission electron micrographs of the RuO₄ stained nylon/PPO/impact modifier ternary blends for the SEBS-MAH content in the impact modifier of: (a) 22 wt%; (b) 36 wt%; (c) 42 wt%.

충격보강 고무의 분산상을 관찰하기 때문이라고 생각된다. 작용기 고무의 함량이 많은 (b)의 경우에는 작용기 고무가 나일론과 PPO의 계면에 존재함으로써 PPO를 포함한 분산상의 크기가 (a)의 경우에 비해 1마이크론 이하로 줄었고, SEBS 고무가 나일론상으로 이동하여 추출된 것으로 보이는 매우 작은 기공(100 nm 이하)이 무수히 존재하는 분산상의 크기가 두가지인 형태를 나타내고 있다. SEBS 고무가 나일론상으로 이동할 수 있는 이유는 SEBS와 상용성이 있는 SEBS-MAH가 반응에 의해 나일론과 공중합체를 형성하여 나일론과 상용성이 없는 SEBS 사이에서 상용화제 역할을 하여 SEBS 고무까지도 나일론상으로 이동시키는 것으로 생각된다.

Fig. 4는 고무중, 작용기 고무함량 증가에 따른 삼성분계 블렌드내의 고무의 위치를 나타내는 TEM

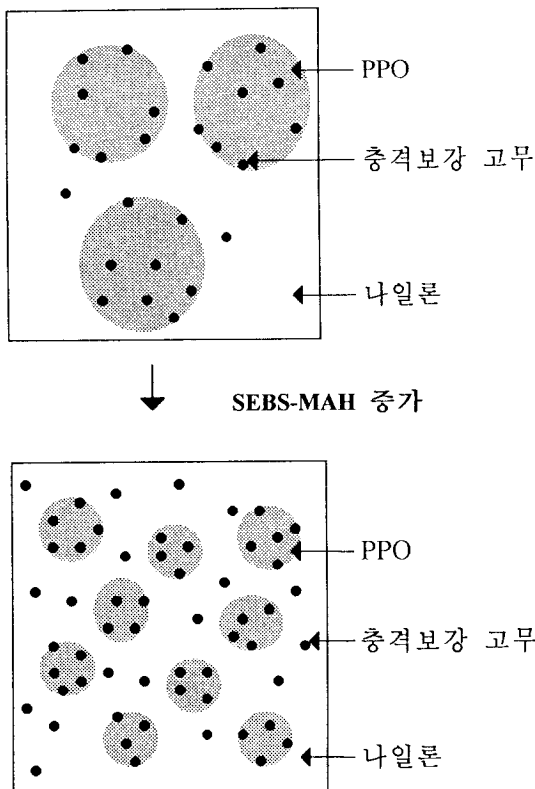


Fig. 5. Schematic showing the migration of impact modifiers from PPO phase into nylon phase in the ternary blend as the amount of SEBS-MAH is increased.

사진이다. Fig. 4의 (a)의 경우 작용기 고무의 함량이 22 wt%일 경우에는 충격보강 고무가 대부분 PPO 분산상내에 존재하며 PPO와 충격보강 고무를 포함한 분산상의 크기가 2~3마이크로나 정도로 크을 알 수 있다. 고무중의 작용기 고무의 양이 36 wt%로 증가되면 Fig. 4의 (b)에서 볼 수 있듯이 많은 고무가 나일론상으로 이동하였고 일부는 PPO와 나일론 사이의 계면에 걸쳐있는 것을 볼 수 있다. 이 경우에는 분산상의 크기가 약 1마이크론 정도로 줄어드는 것을 관찰할 수 있었다. Fig. 4의 (c)처럼 고무중 작용기 고무의 함량을 42 wt%로 높이면 대부분의 고무가 나일론상으로 이동했음을 알 수 있다. 이상의 결과에서 충격보강 고무에서 MAH가 그라프트된 고무의 함량을 높이면 제조된 삼성분계 블렌드에서 고무가 PPO상에서 나일론상으로 이동하고 있음을 알 수 있다. 이러한 형태학의 변화를 개략적으로 그려 보면 Fig. 5와 같다.

3.2. 유변물성

Fig. 6에 고무의 함량을 20 wt%로 고정하고 고무내의 작용기 함량 증가에 따른 modified Cole-Cole plot을 나타내었다. 작용기의 양이 많아질수록 같은 G'' 값에서 G' 값이 커지고 기울기가 감소함을 알 수 있다. 이는 나일론의 아민기와 고무 작용기(maleic anhydride)의 반응에 의하여 긴 가지가 형성되고

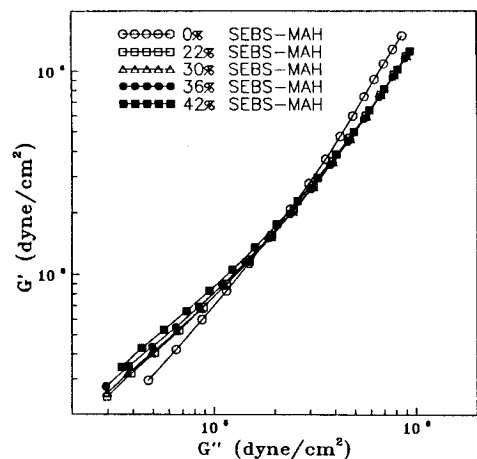


Fig. 6. Modified Cole-Cole plot of nylon/PPO/impact modifier ternary blends as a function of SEBS-MAH content in the impact modifier.

분자량 분포가 넓어지고 있음을 보여준다[15, 16]. Fig. 7에 Fig. 6에 언급한 시료에 대한 complex viscosity(η^*)를 진동수(ω)의 함수로 나타내었다. 낮은 진동수 영역에서 고무중 작용기 고무의 함량이 42 wt% 시료가 점도가 높게 나옴을 알 수 있고, 이것은 Fig. 4의 TEM 사진에서 42 wt% 작용기 고무가 함유된 블렌드에서 고무상이 연속상인 나일론으로 모두 빠져나온 것과 어느 정도 일치하고 있다. 또 Fig. 8에서 보듯이 반응이 많이 진행됨에 따라 연속상의 유동성을 나타내는 용융 흐름도(melt flow index)가 감소되는 것을 알 수 있다. Fig. 9에서는 온도변화에 따른 G''/G' 비인 $\tan\delta$ 를 나타낸 결과인데 가장 낮은 온도인 $-60^\circ\text{C} \sim -50^\circ\text{C}$ 부근에서 나타나는 피크는 고무(SEBS)의 유리전이 온도이며 약 40°C 정도의 완만한 피크는 나일론6의 유리전이 온도를 나타내고, $170 \sim 180^\circ\text{C}$ 에서 나타나는 높은 피크는 PPO/PS 혼합물의 유리전이 온도이다. 이 그림에서 작용기가 포함되지 않은 고무를 사용한 경우에 비하여 고무중 작용기 고무가 42 wt% 함유되었을 때는 고무의 유리전이 온도(T_g)를 나타내는 피크의 위치가 약 5°C 정도 나일론쪽으로 이동되었음을 보인다(Fig. 9의 inset 참조). 이것은 MAH가 그래프트된 고무가 연속상인 나일론과 반응에 의한 공중합체 형성에 기인한 것으로 판단되며, 형태학 측면에서는 고무가 PPO상에서 나일론상으로 이동하고 있다는 것을 간

접적으로 나타내고 있다. 또한 PPO/PS 혼합물의 피크가 낮은 온도쪽으로 다소 넓어지는 현상을 보이는데 이는 작용기의 반응으로 인하여 PPO 분산상에 있던 SEBS의 PS 블록이 나일론상으로 이동함으로 나타나는 결과라 볼 수 있다.

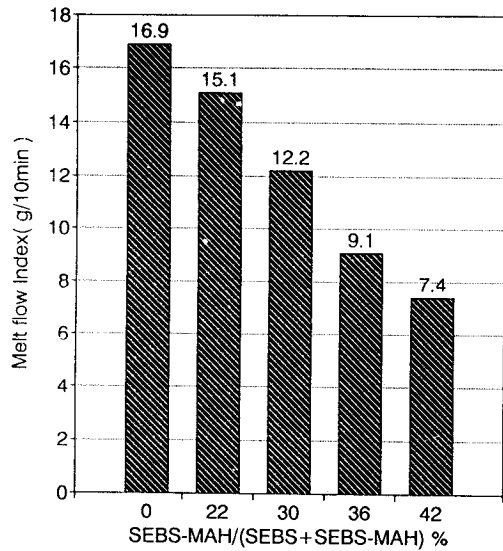


Fig. 8. Variation of melt flow index of the nylon/PPO/impact modifier ternary blends as a function of SEBS-MAH content in the impact modifier.

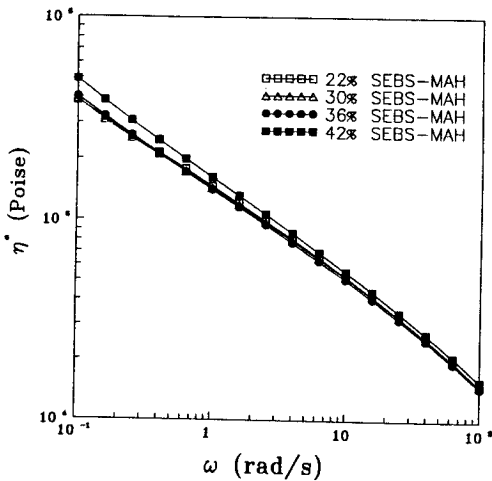


Fig. 7. Complex viscosity (η^*) as a function of frequency (ω) for various SEBS-MAH contents in the impact modifier.

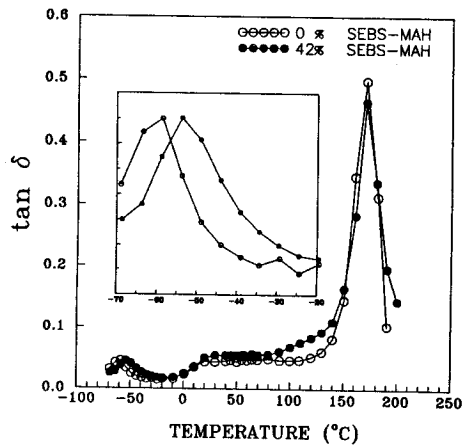


Fig. 9. $\tan\delta$ (G''/G') as a function of temperature for the nylon/PPO/impact modifier ternary blends containing two different SEBS-MAH contents in the impact modifier.

3.3. 물리적 성질

Fig. 10는 충격강도와 열변형온도를 고무중 작용기 고무양에 따라 나타냈다. 충격강도는 고무중 작용기 고무가 30 wt% 이상에서 급격히 증가함을 나타내는데 이것은 분산상의 크기가 작아지는 현상을 보인 Fig. 3에서의 결과와 잘 일치함을 알 수 있다. 이것으로부터 나일론과 PPO 계면에 존재하는 작용기 고무는 어느 일정량의 존재하고 나머지는 나일론상으로 이동하여 나일론상의 강인화에 기여하여 충격

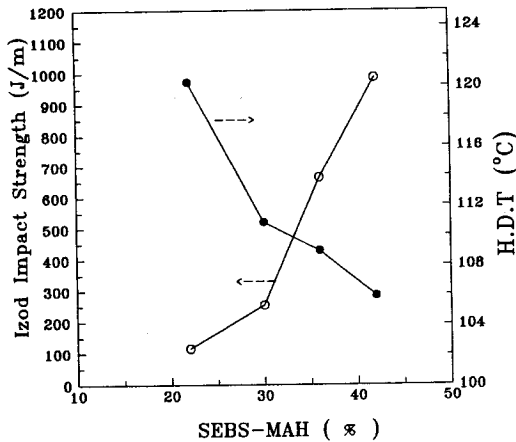


Fig. 10. Izod impact strength and heat deflection temperature as a function of SEBS-MAH content in the impact modifier.

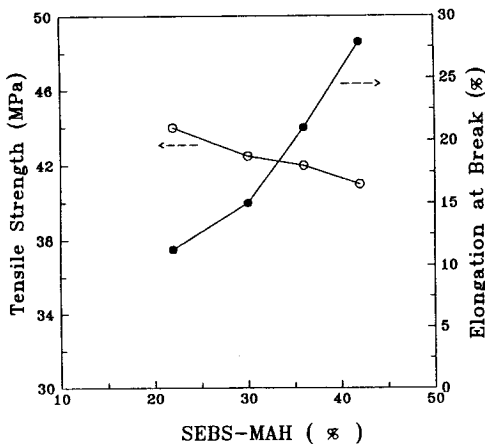


Fig. 11. Tensile strength and elongation at break as a function of SEBS-MAH content in the impact modifier.

강도를 더욱 증가시키는 것으로 판단되었다. 반면에 열변형 온도는 고무중 작용기 고무가 증가할수록 급격히 감소하는 결과를 보이는데, 이는 고무가 분산상인 PPO에서 연속상인 나일론으로 이동함에 따라 PPO가 고무를 감싸고 있는 경우보다 전체적으로 열적인 저항성이 떨어지고 있음을 나타낸다.

Fig. 11에 삼성분계 블렌드의 인장강도와 신율을 고무중 작용기 고무의 함량에 따라 나타냈다. 작용기 고무의 함량을 증가시키에 따라 인장강도는 다소 떨어지고 신율은 급격히 상승하고 있음을 나타낸다. 따라서 이 그림에서부터 작용기 고무중의 MAH와 나일론의 말단기인 아민기가 반응을 하여 공중합체를 형성함으로써 신율을 향상시키는 것으로 판단되며, 이것은 고무의 위치가 나일론상으로 이동함을 간접적으로 반영하고 있다.

4. 결 론

결정성 고분자/비결정성 고분자/충격보강재의 삼성분계 블렌드를 제조하였고, 무수말레인산이 충격보강 고무에 그래프트된 경우 나일론과의 반응압출공정에 의해 고무의 비결정성 고분자(PPO)와 결정성 고분자(나일론6) 사이의 이동이 최종 제조된 삼성분계 블렌드의 기계적 및 열적 성질에 미치는 영향을 살펴보았다. 얻어진 결과로부터 다음의 결론을 내릴 수 있었다.

(1) 충격보강 고무(SEBS)내에 작용기(MAH)가 그래프트된 SEBS 함량을 증가시키에 따라 처음 인위적으로 PPO 분산상에 한정되어 있던 고무가 2차 가공에 의해 나일론상으로 이동하고 있음을 확인하였다.

(2) MAH가 그래프트된 충격보강 고무와 나일론 간의 반응에 의한 공중합체 형성이 유변학적 물성을 측정함으로써 확인되었다.

(3) 충격보강 고무중 작용기가 함유된 고무의 양을 늘림에 따라 고무가 나일론 연속상으로 많은 양이 이동하나, 처음 PPO 분산상에 있던 충격보강 고무의 일부가 PPO와 나일론상간의 계면에 존재하여 상용화제로 작용하여 PPO 분산상의 크기를 1마이크론 이하로 줄여 주는 역할을 한다. 따라서 고무내의 작용기 고무의 함량이 많은 경우(32 wt% SEBS-

MAH 이상)는 분산상의 크기가 2가지인 분포를 나타낸다.

(4) 고무중 작용기 고무의 함량이 증가함에 따라 내충격성은 작용기 고무의 함량이 30 wt% 이상에서 급속히 증가하나 내열성은 빠르게 감소하는 경향을 관찰하였다. 이것은 충격보강 고무가 나일론 연속상으로 이동함에 따라 내열성이 높은 PPO 분산상에 있을 때보다 내열성이 떨어지는 나일론 연속상으로 이동함에 따라 감소하는 현상으로 해석할 수 있으며, 내충격성의 지속적인 향상은 충격보강 고무가 나일론/충격보강 고무의 조합에 흔히 관찰되는 강인화 현상[17]에 기인하고 PPO 분산상과 나일론 연속상간의 기계적 물성이 비슷하고 [12] 계면도 충분히 보강되어 높은 내충격성을 나타낸다고 생각된다. 따라서 형태학의 변화가 기계적 및 열적 물성에 미치는 영향을 정성적으로 연결시킬 수 있다.

감 사

본 연구는 92년도 교육부 신소재분야 연구지원 (Ministry of Education Research Fund for Advanced Materials)에 의해 이루어졌음을 밝히고 이에 감사의 뜻을 표합니다.

본 연구의 저자는 삼성분계 블렌드 제조를 가능하도록 이축압출기를 사용하게 도와주신 (주)제일모직에게도 감사의 뜻을 표합니다.

참고문헌

1. D.R. Paul and S. Newman Eds., 'Polymer Blends', Academic Press, New York, 1978.
2. L.A. Utracki, 'Polymer Alloys and Blends', Hanser Publishers, New York, 1989.
3. S.Y. Hobbs, M.E.J. Dekkers, and V.H. Watkins, *Polymer*, **29**, 1598 (1988).
4. T.W. Cheng, H. Keskkula, and D.R. Paul, *Polymer*, **33**, 1606 (1992).
5. R. Burns, *Plastics Tech.*, **Feb.**, 65 (1988).
6. M. Xanthos and S.S. Dagli, *Polym. Eng. Sci.*, **31**, 929 (1991).
7. Y. Lee and K. Char, *Macromolecules*, submitted.
8. S.Y. Hobbs and M.E.J. Dekkers, *J. Mat. Sci.*, **24**, 1316 (1989).
9. S.Y. Hobbs and M.E.J. Dekkers, *J. Mat. Sci.*, **24**, 2025 (1989).
10. H.J. Sue and A.F. Yee, *J. Mat. Sci.*, **24**, 1447 (1989).
11. H.J. Sue and A.F. Yee, *J. Mat. Sci.*, **26**, 3449 (1991).
12. T. Kojima, Y. Kikuchi, and T. Inoue, *Polym. Eng. Sci.*, **24**, 1863 (1992).
13. J.R. Campbell, S.Y. Hobbs, T.J. Shea, and V.H. Watkins, *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 1056 (1990).
14. M.E.J. Dekkers, S.Y. Hobbs, I. Bruker, and V.H. Watkins, *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 1628 (1990).
15. N. Nakajima and E.R. Harrell, *Current Topics in Polymer Science*, Ottdritek, Utracki and Inoue Eds., Vol. 2, Hanser Publishers 1987.
16. M. Shida and R. Shoroff, *Trans. Soc. Rheol.*, **14**, 605 (1970).
17. S. Wu, *Polymer*, **26**, 1855 (1985).