

PA 6,6/EPM/EPM-g-MA 블렌드물의 특성과 Morphology 관계

이 용 · 이 창 우 · 장 윤 호* · 함 영 민†

단국대학교 공과대학 화학공학과, *인하대학교 화학 · 고분자 · 생물공학부
(1999년 1월 8일 접수, 1999년 6월 21일 채택)

Relationships between Morphologies and Properties of PA 6,6/EPM/EPM-g-MA Blends

Yoong Lee, Chang-Woo Lee, Yoon-Ho Chang*, and Yeong-Min Hahm†

Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Dankook University, Seoul 140-714, Korea

*School of Chemical, Polymer & Biological Engineering, In-Ha University, Incheon 402-751, Korea

(Received January 8, 1999; accepted June 21, 1999)

요약: 본 연구는 용융법에 의한 폴리아미드 6,6과 EPM 및 EPM-g-MA와 블렌딩시 탄성 중합체 함유량, 조성비(wt %), 혼합온도, 혼합속도 등의 변화에 따른 이성분 PA 6,6/EPM(or EPM-g-MA) 블렌드물과 삼성분 PA 6,6/EPM/EPM-g-MA 블렌드물을 제조하여 블렌드물 내 탄성 중합체 평균 입자 크기, 입자 형상 및 분포 등의 변화를 분석하고, 이에 따른 블렌드물의 기계적, 열적 특성에 미치는 영향을 고찰하였다. 본 연구결과, 혼합속도 250 rpm 하에서 압출기 내 다섯 영역의 온도를 270, 265, 265, 255 및 255 °C로 변화시켜 탄성 중합체의 함유량 변화에 의하여 제조된 이성분 블렌드물 중 높은 충격강도는 PA 6,6/EPM-g-MA(70/30) 블렌드물에서 확인되었으며 폴리아미드 6,6의 충격강도에 비하여 25배 증가하였다. 동일한 압출기 내 조건하에서 제조된 삼성분 블렌드물 중 PA 6,6/EPM/EPM-g-MA(70/15/15) 블렌드물 내 탄성 중합체 평균 입자크기는 0.56 μm 이면서 고른 입자분포를 나타내었으며 충격강도는 제조된 모든 블렌드물 중 가장 높았다. 이러한 블렌드물의 조성비하에서 혼합온도와 혼합속도 변화에 의하여 제조된 블렌드물의 기계적 특성과 블렌드물 내 탄성 중합체 분산정도는 감소하였다.

Abstract: In this study, binary PA 6,6/EPM(or EPM-g-MA) blends and ternary PA 6,6/EPM/EPM-g-MA blends were fabricated according to the variation in elastomer content and composition ratio of blend, and mixing temperature and rate so as to investigate the degree of influence of elastomer content and average particle size, morphology, and distribution of dispersed elastomer on properties of blends. As results, under the constant mixing rate(250 rpm) and different five section temperature profiles(270-265-265-255-255 °C) in extruder, high notched Izod impact strength was the property of PA 6,6/EPM-g-MA(70/30) blend among binary blends. Notched Izod impact strength of this blend was 25 times improvement compared with that of polyamide 6,6. In addition, elastomer average particle size of ternary PA 6,6/EPM/EPM-g-MA(70/15/15) blend was 0.56 μm , which was fine distribution, and notched Izod impact strength of that blend was the highest of all blends prepared with the variation in elastomer content. But the properties of this ternary blend were decreased remarkably at the diverse mixing temperatures and mixing rates.

Keywords: Binary blend, Ternary blend, Elastomer, Average particle size, Notched Izod impact strength

1. 서 론

폴리아미드(polyamides)는 일정량 수분을 흡수하거나 블록 공중합체와 블렌딩할 경우 toughness는 증가되나, 충격에 대한 저항성은 감소하게 된다. 따라서 폴리아미드와 탄성 중합체(elastomer)를 블렌딩하는 것이 충격강도(impact strength)를 향상시키는 가장 효과적인 방법이며, 선행 연구자들의 연구 보고에 의하면 ethylene propylene copolymer(EPM)가 폴리아미드의 충격강도를 향상시키는데 가장 적합한 것으로 알려져 있으며, 이러한 EPM은 열과 자외선뿐만 아니라 오존에 대한 안정성이 우수하고 유리전이 온도가 충분히 낮은 성질을 가지고 있다[1-3].

EPM과 블렌딩시 폴리아미드의 취약한 특성인 충격강도를 증가시키기 위해서는 폴리아미드와 EPM 상호간 충분한 응집력이 있어야 하나 폴리아미드와 EPM사이에는 극성(polarity)차이로 인한 계면장력이 커서 상용성(compatibility)이 저하되어 두 상(phase)의

분리가 일어나게 되므로 상용화(compatibilization)되기 어렵다. 따라서 두 상 간의 충분한 응집력에 의한 폴리아미드 상 내에 고른 EPM 분포를 얻기 위해서는 접촉계면의 개질이 필요하다[1,4]. 접촉계면 개질은 EPM 표면개질에 의하여 이루어 질 수 있으며 말레인산(maleic anhydride)[5-7], maleic esters [8], fumaric acid 또는 다른 불포화 산[9] 등을 사용하여 EPM 표면에 그라프트(graft)시킴으로서 개질시킬 수 있다.

탄성 중합체와 폴리아미드를 블렌딩하는 방법으로는 압출기(extruder)나 혼합기 내 폴리아미드와 탄성 중합체를 용융된 상태에서 블렌딩하는 melt method[10], 혹은 폴리아미드 단량체가 고분자화(polymerization)되는 과정에 탄성 중합체를 첨가하여 블렌딩을 행하는 in situ 중합방법[11] 등이 있으며, 일반적으로 개질된 탄성 중합체 함유량이 증가할수록[12-14], 폴리아미드 상 내에 고르게 잘 분산되어 질수록 폴리아미드의 충격강도는 향상된다[1].

범용 플라스틱인 폴리아미드 6의 경우 탄성 중합체와 블렌딩시 탄성 중합체의 표면특성과 개질정도, 탄성 중합체의 함유량, 개질된 탄성 중합체와 개질되지 않은 조성비 및 혼합온도 변화 등 다양한 실험조건에 따른 폴리아미드 6의 기계적 특성에 관한 연구

† 주 저자 (e-mail: yhahm@ns.dankook.ac.kr)

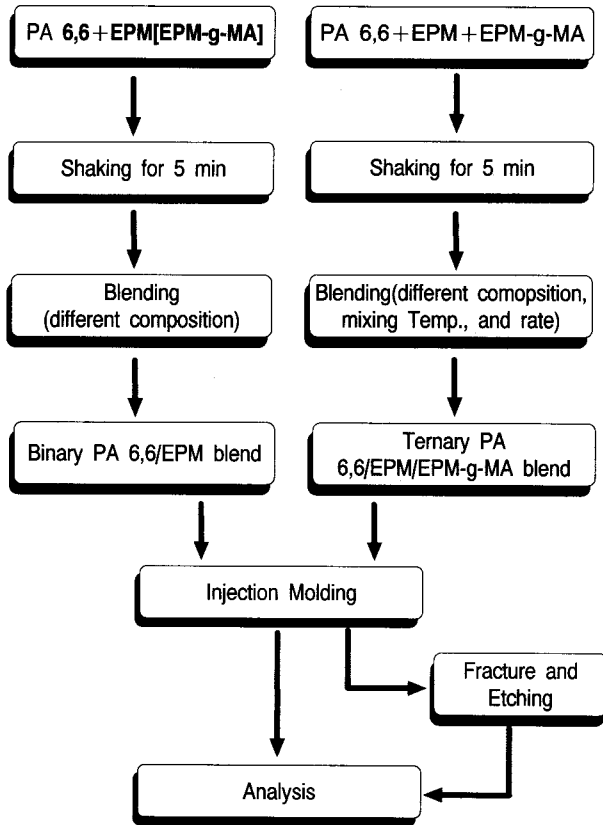


Figure 1. Flow chart for preparation of binary/ternary blends.

[5,13,15,16]는 보고된 바 있으나, 폴리아미드 6에 비해 내열성 및 강성이 우수한 폴리아미드 6,6의 경우는 이에 관한 연구가 많지 않다.

본 연구는 폴리아미드 6,6과 말레인산으로 개질된 EPM[EPM-g-MA]과 개질되지 않은 EPM[EPM] 등의 탄성 중합체를 사용하여 용융법에 의한 이성분 및 삼성분 블렌드물을 제조하는 데 있어서 탄성 중합체 함유량, 조성비, 혼합온도, 혼합속도 등의 변화가 블렌드물 내 탄성 중합체의 입자형상과 분포, 그리고 평균 입자크기에 미치는 영향을 분석하고 이에 따른 블렌드물의 기계적, 열적 특성변화를 고찰하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 블렌드물 제조

본 연구는 KEP 070P[EPM]와 Exxelor VA 1801[EPM-g-MA]를 분산 상으로, Technil 27A[PA 6,6]를 매질 상으로 실험 조건에 따라 블렌딩을 행하여 이성분(binary) 블렌드물과 삼성분(ternary) 블렌드물을 Figure 1에 제시한 공정도에 의하여 Table 1과 같이 제조하였다.

블렌딩시 직경이 25 ϕ , L/D=36인 twin screw extruder를 사용하였으며, 혼합속도는 250 rpm, 혼합 온도는 압출기 내 다섯 영역인 solid conveying zone, melting zone, melting conveying zone, mixing zone, die zone을 각각 270, 265, 265, 255, 255 $^{\circ}$ C로 유지시켰다.

블렌드물의 제조는 분산 상의 고른 분포와 일정한 형태의 적당한 평균 입자크기에 의한 높은 충격강도를 갖는 이성분 블렌드물의 조성비를 고정한 후 EPM:EPM-g-MA 조성비를 일정하게 변화시켜 삼성분 블렌드물을 제조하였다. 이러한 압출기 내 조건하에서 제조된 블렌드물 중 최적의 분산 상의 분포 및 형상과 평균 입

Table 1. Conditions of Elastomer Content on Binary/Ternary Blend Preparation

Variation Condition	Binary Blend Composition Ratio		Ternary Blend Composition Ratio
	PA 6,6 : EPM	PA 6,6 : EPM-g-MA	PA 6,6 : EPM : EPM-g-MA
Composition	100 : 0		
	90 : 10	90 : 10	70 : 5 : 25
	80 : 20	80 : 20	70 : 15 : 15
	70 : 30	70 : 30	70 : 25 : 5
	60 : 40	60 : 40	

Table 2. Conditions of Mixing Temperatures on Ternary PA 6,6/EPM/EPM-g-MA(70/15/15) Blend Preparation

Ternary PA 6,6/EPM/EPM-g-MA(70/15/15) blend	
Variation condition	Mixing temperature($^{\circ}$ C)
Mixing temperature	240
	260
	280

Table 3. Conditions of Mixing Rates on Ternary PA 6,6/EPM/EPM-g-MA(70/15/15) Blend Preparation

Ternary PA 6,6/EPM/EPM-g-MA(70/15/15) blend	
Variation condition	Mixing rate(rpm)
Mixing rate	150
	250
	350

자크기에 의하여 우수한 충격강도를 가진 블렌드물의 조성비를 고정하고 혼합속도 250 rpm하에서 압출기 내 다섯 영역의 온도를 하나의 동일한 혼합온도로 Table 2와 같이 변화시켜 혼합온도 변화가 분산 상의 입자분포와 평균 입자크기 및 충격강도에 미치는 영향을 파악하고자 하였다.

그리고 혼합온도 변화에 의하여 블렌드물 내 탄성 중합체의 형상 및 분포 등을 현저하게 저하시킨 혼합온도를 고정하고 PA 6,6 : EPM : EPM-g-MA의 조성비 70 : 15 : 15하에서 혼합속도를 Table 3과 같이 변화시켜 이를 개선하고자 하였다.

이렇게 제조된 블렌드물은 상온에서 물성 분석을 행하였으며, 본 연구의 블렌드물 제조에 사용된 고분자 재료와 시약을 Table 4에 제시하였다.

2.2. Molau Test

블렌딩시 그래프트 공중합체인 (EPM-g-MA)-g-PA 6,6 형성을 확인하기 위하여 블렌드물을 무색 용매인 개미산에 녹였을 때 탄성 중합체 상이 용매 내에 상 분리가 일어나는 음성 반응(negative phenomena)의 경우 (EPM-g-MA)-g-PA 6,6이 형성되어 있지 않음을, 탄성 중합체가 용매 내에 현탁액 상태이면서 백색 용액로 변하는 양성반응(positive phenomena)의 경우 (EPM-g-MA)-g-PA 6,6가 형성된 것으로 판정할 수 있다[17].

2.3. 기기 분석

2.3.1. 인장강도 시험

시편은 ASTM D 638에 의거 사출성형으로 제작하였으며, INSTRON model No. 4302를 이용 55 mm/min 속도로 시편 10매

Table 4. Characteristics of Polymers and Reagents Used in Experiment

	Polymers and Reagents	Supply	Properties
POLY-MERS	Technil 27A [polamide 6,6]	Rhone Poulenc	Specific Gravity = 1.14 Melting Point = around 260°C
	KEP 070P [Elastomer]	KumHo Poly. Chem.	Ethylene : Propylene = 73 : 27(wt %)
	Exxelor VA 1801 [Modified elastomer]	Exxon Chem.	modified EPM by maleic anhydride content : 0.7 wt %
Reagents	O-Xylenel[C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂]	Aldrich	98%, density = 0.87
	formic acid[HCO ₂ H]	Aldrich	96%, density = 1.227

를 측정하여 평균치를 구하였다.

2.3.2. 충격강도 시험

시편은 ASTM D 256에 의거 사출성형으로 제작된 1/4" 두께의 시편을 notching machine으로 1/10" notch로 가공하여 notched Izod impact strength를 TINIUS OLSEN [Model 66. USA] Impact tester를 이용하여 시편 10매를 측정하여 평균치를 구하였다.

2.3.3. 주사 전자 현미경(SEM) 관찰

분산된 탄성 중합체 입자 형상 및 분포를 확인하고자 제조된 각각의 블렌드물을 액체질소하에 급냉시켜 절단한 후 파단면을 크실렌으로 1시간 동안 에칭시켜 블렌드물의 파단면을 진공하에서 금으로 코팅하여 JEOL 사의 JSM-5800을 사용하여 주사 전자현미경으로 관찰하였다.

2.3.4. Image analyser 분석

블렌드물 내 분산 상인 탄성 중합체의 평균 입자크기를 조사하고자 Olympus 사의 DS60를 사용하여 탄성 중합체 입자 50개의 크기를 측정하여 평균을 구하였다.

2.3.5. DSC(Differential Scanning Calorimeter) 분석

폴리아미드 6,6과 탄성 중합체를 블렌딩하였을 경우 탄성 중합체에 의한 블렌드물의 열적거동인 용융 온도, 결정화 온도 변화를 관찰하고자 TA 사(TA instrument)의 2010을 사용하여 승온 속도를 20 °C/min로 -60~300 °C까지 온도를 상승시킨 다음 열적 history를 제거하고자 5분간 300 °C로 유지한 다음 감온 속도 20 °C/min로 -60 °C로 감온한 후 다시 300 °C까지 20 °C/min 승온 속도로 열분석을 행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 블렌드물의 형태학적 특성

블렌딩시 압출기 내 다섯 영역의 온도는 270, 265, 265, 255 및 255 °C, 그리고 혼합속도는 250 rpm인 조건하에서 Table 1의 조성비에 의해 제조된 이성분 블렌드물 중 EPM 함유량 변화에 따른 PA 6,6/EPM 블렌드물 내 분산된 EPM의 분포와 형상을 300배로 확대시켜 제시한 Figure 2에서 보는 바와 같이 EPM 함유량이 10과 20 wt %인 블렌드물 내 EPM은 타원형이면서 크기 차이가 심하며, 블렌드물 내 EPM 함유량이 30과 40 wt %인 경우는 EPM형상이 일정하지 않고 고른 분산을 얻을 수 없는 것으로 나타났다.

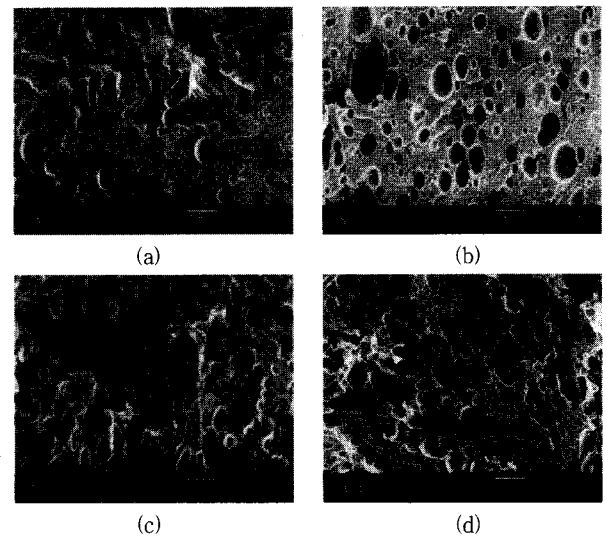


Figure 2. SEM photographs of PA 6,6/EPM blends with various composition ratio [mixing temp.(°C) : 270-265-265-255-255, mixing rate(rpm) : 250]; (a) 90/10, (b) 80/20, (c) 70/30, (d) 60/40.

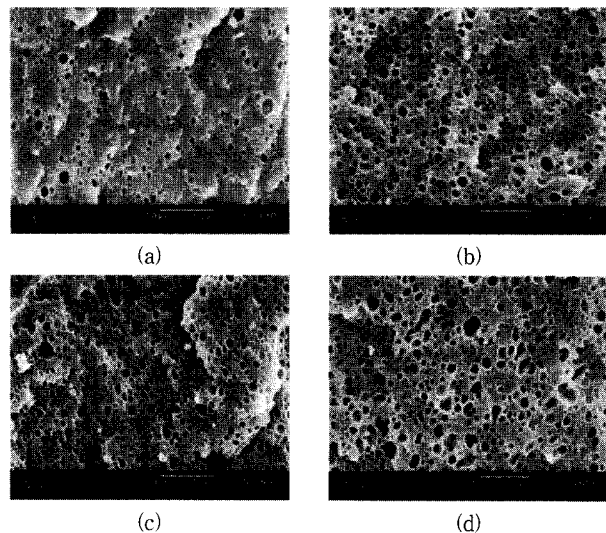


Figure 3. SEM photographs of PA 6,6/EPM-g-MA blends with various composition ratio [mixing temp.(°C) : 270-265-265-255-255, mixing rate(rpm) : 250]; (a) 90/10, (b) 80/20, (c) 70/30, (d) 60/40.

Figure 3은 개질된 탄성 중합체인 EPM-g-MA 함유량을 10~40 wt %로 변화시켜 제조한 PA 6,6/EPM-g-MA 블렌드물 내 분산된 EPM-g-MA의 분포와 형상을 5000배로 확대시켜 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 EPM-g-MA 함유량이 30 wt %인 블렌드물 내 EPM-g-MA의 형상이 거의 일정하면서 고른 분산을 얻을 수 있었으나 EPM-g-MA의 함유량 40 wt %인 블렌드물의 경우는 EPM-g-MA의 분산 정도가 다소 고르지 않은 분포를 보였다.

Figure 2와 3의 동일한 조성비의 각 블렌드물의 파단면을 분석하였을 경우 PA 6,6/EPM-g-MA 블렌드물 내에서만 EPM-g-MA의 고른 분포를 얻을 수 있는 이유는 PA 6,6/EPM-g-MA 블렌드물 내에 (EPM-g-MA)-g-PA 6,6 그래프트 공중합체 형성으로 인한 계면장력의 저하로 상용성이 증가하였기 때문이다. 이때 제조된 이성분 블렌드물에 대한 Molau Test를 통해 PA 6,6/EPM-g-MA

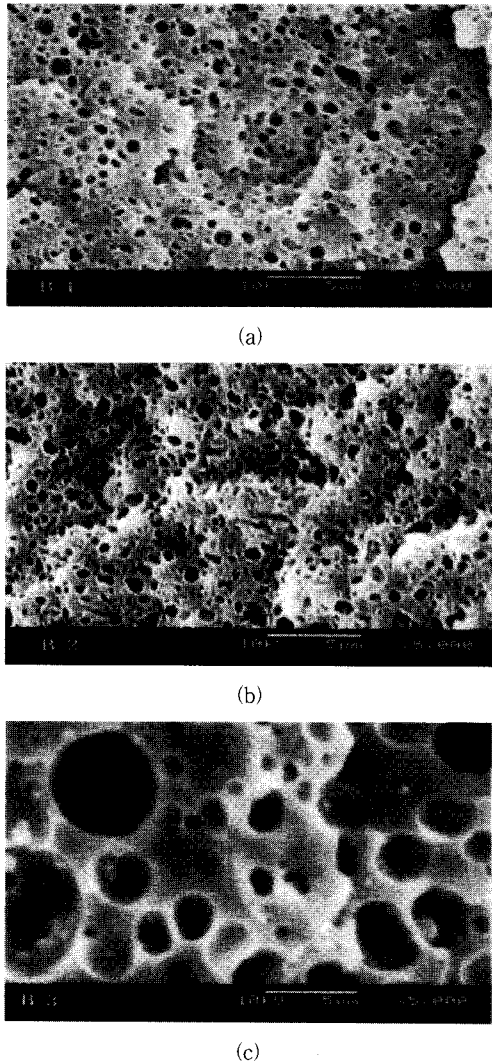


Figure 4. SEM photographs of ternary blends with various PA6,6:EPM:EPM-g-MA composition ratio [mixing temp.($^{\circ}$ C) : 270-265-265-255-255, mixing rate(rpm) : 250]; (a) 70/5/25, (b) 70/15/15, (c) 70/25/5.

블렌드물 내 그래프트 공중합체인 (EPM-g-MA)-g-PA 6,6의 형성을 확인하였다.

블렌딩시 EPM:EPM-g-MA 조성비의 변화가 블렌드물 내 분산된 탄성 중합체의 크기 및 형상, 그리고 분포정도에 미치는 영향을 분석하고자 폴리아미드 6,6 상에 분산된 EPM-g-MA형상이 일정하면서 고른 분산을 보인 블렌드물의 PA 6,6:EPM-g-MA의 조성비와 동일하게 PA 6,6:탄성 중합체의 조성비를 70:30으로 고정하고 EPM:EPM-g-MA 조성비를 변화시켜 제조한 삼성분 블렌드물의 파단면을 Figure 4에 제시하였다. 그림에서 보는 바와 같이 EPM-g-MA 함유량이 5 wt %에서 15 wt % 이상으로 증가함에 따라 블렌드물 내 탄성 중합체의 입자크기가 현저히 감소하였고 분산성도 크게 향상되었다. 또한, Figure 2에서 30 wt % EPM을 함유한 PA 6,6/EPM 블렌드물의 파단면과 Figure 4의 EPM:EPM-g-MA = 25:5 조성비로 제조된 PA 6,6/EPM/EPM-g-MA 블렌드물의 파단면을 분석하였을 때 적은 양의 EPM-g-MA에 의하여 분산 상의 형태를 일정하게 할 수 있으며 분산성을 향상시킬 수 있음을 확인하였다.

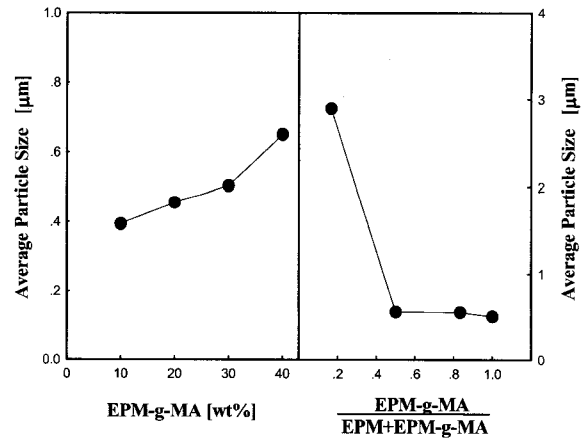


Figure 5. Variation in average particle size according to change of elastomer amount of binary blends and composition ratio with fixed total 30 wt % elastomer of ternary blends [mixing temp.($^{\circ}$ C) : 270-265-265-255-255, mixing rate(rpm) : 250].

이성분 PA 6,6/EPM-g-MA 블렌드물의 평균 입자크기와 삼성분 블렌드물의 평균 입자크기를 나타낸 Figure 5에서 보는 바와 같이 이성분 블렌드물의 경우, EPM-g-MA 함유량 30 wt %일 때 0.5μ m, EPM-g-MA 함유량 40 wt %일 때는 0.65μ m로서 평균 입자크기는 0.15μ m만큼 커짐을 나타냈으며 삼성분 블렌드물의 경우는 평균 입자크기가 $0.53 \sim 2.9 \mu$ m 범위를 갖음을 확인할 수 있었다. 또한 EPM-g-MA 함유량이 15 wt %에서 30 wt %로 증가함에 따라 탄성 중합체의 평균 입자크기는 큰 변화가 없음을 확인할 수 있었다.

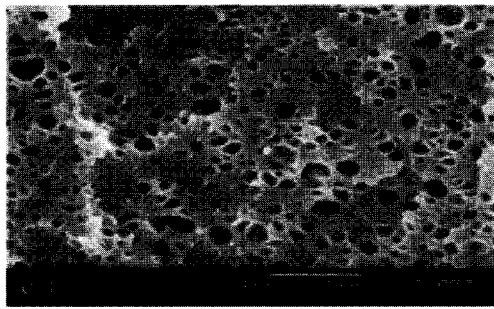
30 wt % EPM-g-MA를 함유한 이성분 블렌드물의 파단면인 Figure 3의 (c)와 15 wt %와 25 wt % EPM-g-MA를 함유한 삼성분 블렌드물의 파단면인 Figure 4의 (a), (b) 및 Figure 5의 결과로부터 전체 탄성 중합체의 함유량을 30 wt %로 고정된 조건하에서 EPM-g-MA의 함유량이 15 wt % 이상의 블렌드물 내 분산된 탄성 중합체 형상과 크기 및 분산정도가 비슷함을 보였다.

위의 결과와 더불어 EPM-g-MA는 EPM에 비하여 원가면에서 현저한 차이를 보이고 있으므로 혼합속도 250 rpm하에서 블렌드물의 조성비를 PA 6,6:EPM:EPM-g-MA = 70:15:15로 고정하는 것이 유리하며 혼합온도 변화에 따른 블렌드물 내 분산상의 분포 및 형상에 미치는 영향을 파악하고자 압출기 내 다섯 영역의 온도를 하나의 혼합온도인 240, 260 및 280 $^{\circ}$ C로 변화시켜 제조된 블렌드물의 파단면을 Figure 6에 나타내었다.

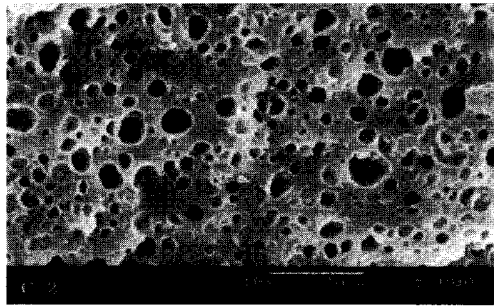
Figure 6에서 알 수 있듯이 혼합속도 250 rpm하에서 압출기 내 다섯 영역의 온도를 270, 265, 265, 255 및 255 $^{\circ}$ C로 변화시켜 제조한 PA 6,6/EPM/EPM-g-MA(70/15/15) 블렌드물의 파단면인 Figure 4의 (b)에 제시된 탄성 중합체의 분산 정도에 비하여 월등히 낮음을 확인할 수 있었다. 분산 상의 평균 입자크기는 240 $^{\circ}$ C일 때 0.72μ m, 260 $^{\circ}$ C일 때 0.77μ m, 280 $^{\circ}$ C일 때 0.76μ m로서 분산된 탄성 중합체의 평균 입자크기 변화는 혼합온도 변화에 영향을 받지 않음을 확인하였다. 또한, 동일한 조성비에서 압출기 내 다섯 영역의 온도를 변화시켜 제조한 블렌드물 내 EPM-g-MA의 평균 입자크기보다 약 0.2μ m 증가하였음을 확인하였다.

혼합온도 변화에 의해 저하된 탄성 중합체 분산성을 향상시키고자 압출기 내 다섯 영역의 혼합온도를 260 $^{\circ}$ C로 고정하고 혼합속도를 150, 250 및 350 rpm 등으로 변화시켜 제조한 블렌드물의 파단면을 Figure 7에 제시하였다.

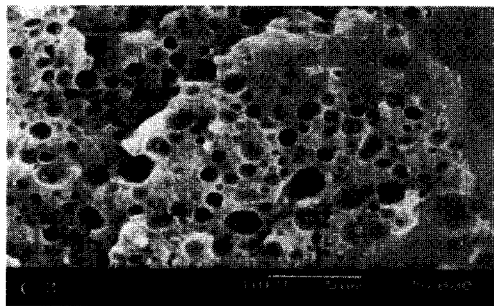
Figure 7에서 보듯이 혼합속도를 변화시켰음에도 불구하고 탄성



(a)



(b)



(c)

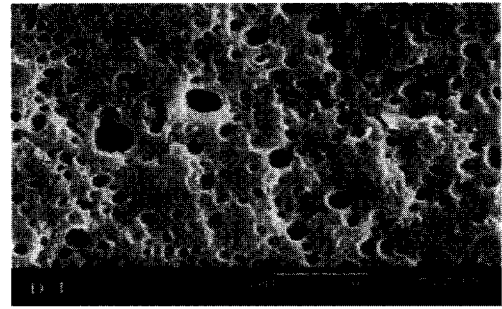
Figure 6. SEM photographs of ternary PA 6,6/EPM/EPM-g-MA(70/15/15) blend with various mixing temperature [mixing rate(rpm) : 250]; (a) 240 °C, (b) 260 °C, (c) 280 °C.

중합체의 형상 및 입자분포 향상효과는 얻을 수 없었으며 탄성 중합체의 평균 입자크기 분포는 0.74~0.77 μm 로서 혼합온도 변화에 따른 블렌드물 내 탄성 중합체의 평균입자크기와 큰 차이를 보이지 않았다.

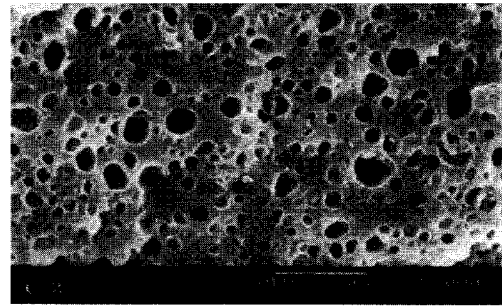
위의 블렌드물의 형태학적 특성 분석결과로부터 혼합속도를 250 rpm, 압출기 내 다섯 영역의 온도를 270, 265, 265, 255 및 255 °C로 하여 제조된 이성분 블렌드물 중 PA 6,6/EPM-g-MA(70/30) 블렌드물과 삼성분 블렌드물 중 PA 6,6/EPM/EPM-g-MA(70/15/15) 블렌드물 내에서 거의 일정한 형태의 탄성 중합체가 고른 분포를 하고 있었다.

3.2. 블렌드물의 기계적 특성

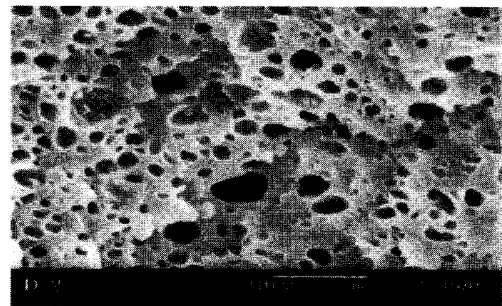
Table 1에 제시된 조성비로 제조된 이성분 PA 6,6/EPM(or EPM-g-MA) 블렌드물에 대한 기계적 특성을 Figure 8에 나타내었다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 인장강도와 모듈러스는 블렌드물 내 분산된 탄성 중합체 특성과는 무관하게 탄성 중합체 함유량에 반비례하여 감소함을 보였다. 이는 블렌드물에 인장력을 가하게 되면 탄성 중합체가 인장력을 흡수하는 역할을 하게 되며 탄성



(a)



(b)



(c)

Figure 7. SEM photographs of ternary PA 6,6/EPM/EPM-g-MA(70/15/15) blend with various mixing rate [mixing temp. (°C) : 260]; (a) 150 rpm, (b) 250 rpm, (c) 350 rpm.

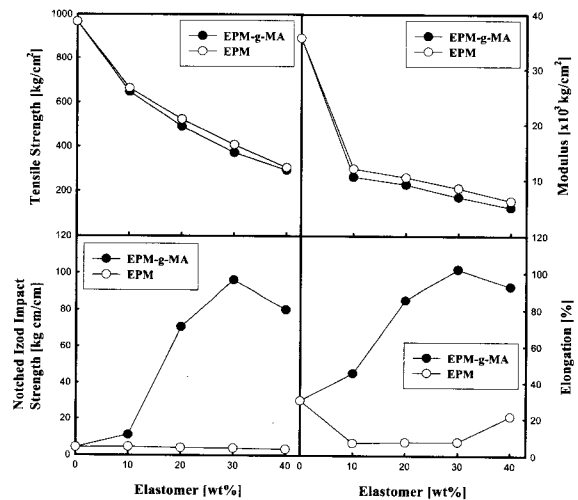


Figure 8. Tensile strength, modulus, notched Izod impact strength and elongation at break of binary blends with various elastomer content [mixing temp.(°C) : 270-265-265-255-255, mixing rate(rpm) : 250].

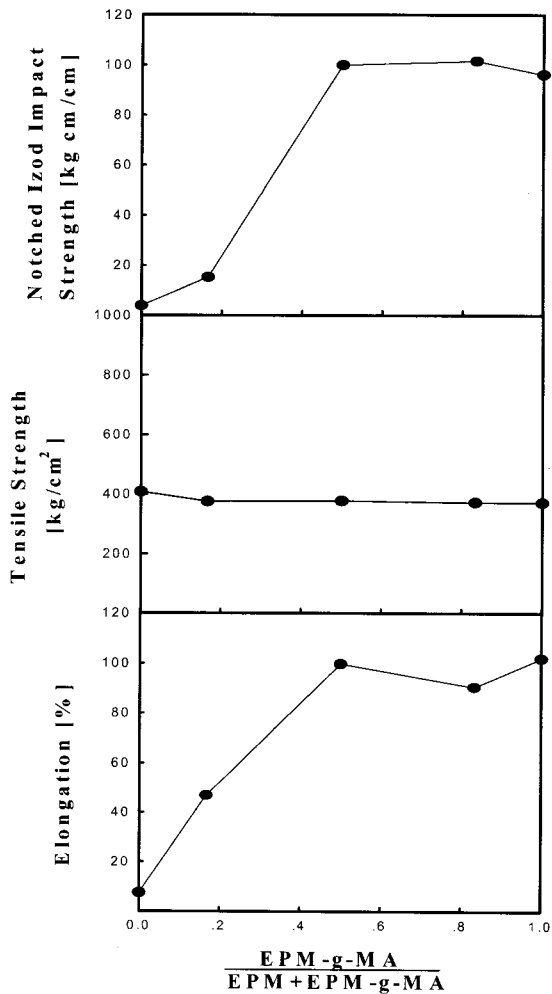


Figure 9. Notched Izod impact strength, tensile strength and elongation at break of ternary blends with various EPM: EPM-g-MA composition ratio [total elastomer : 30 wt %, mixing temp.(°C) : 270-265-265-255-255, mixing rate(rpm) : 250].

중합체 양이 증가할수록 이러한 효과가 증가하기 때문으로 사료된다. 또한, PA 6,6/EPM-g-MA 블렌드물의 인장강도와 모듈러스가 PA 6,6/EPM 블렌드물에 비하여 낮은 이유는 PA 6,6/EPM 블렌드물과 PA 6,6/EPM-g-MA 블렌드물 간의 상대 결정화도 차이에서 기인한 것으로 사료된다.

한편, 충격강도와 신장률 변화는 PA 6,6/EPM 블렌드물일 때는 폴리아미드 6,6과 거의 같은 값으로서 작았다. 그러나 PA 6,6/EPM-g-MA 블렌드물일 경우는 EPM-g-MA 함유량이 늘어남에 따라 증가되다가 EPM-g-MA 함유량 40 wt %에서는 감소함을 보였다. 이와 같은 이유는 PA 6,6/EPM-g-MA 블렌드물의 경우 EPM-g-MA 함유량이 0 wt %에서 30 wt %로 증가함에 따라 (EPM-g-MA)-g-PA 6,6 그래프트 공중합체 형성의 증가로 인하여 Figure 3과 같이 EPM-g-MA 입자의 고른 분포와 적당한 입자 크기 및 충분한 EPM-g-MA 함유량으로 인하여 스트레스 분산이 잘 되기 때문에 충격강도와 신장률이 향상된 것이며 EPM-g-MA 함유량 40 wt %인 블렌드물은 탄성 중합체의 평균입자크기 및 미반응의 EPM-g-MA가 블렌드물의 충격강도를 저하시켰을 것으로 사료된다.

전체 탄성 중합체의 함유량을 30 wt %로 고정된 후 EPM:

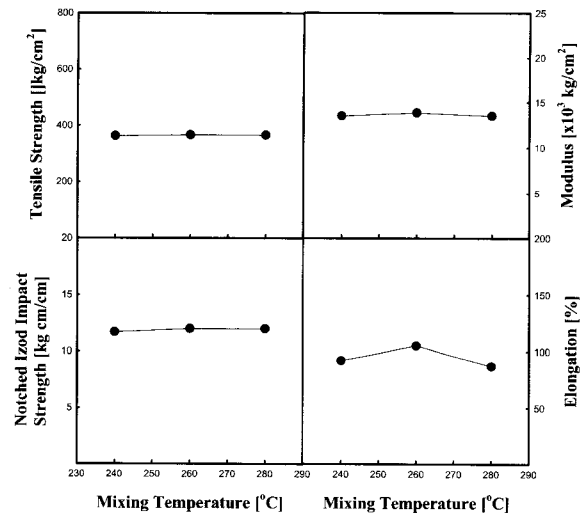


Figure 10. Notched Izod impact strength, tensile strength, elongation at break and modulus of ternary PA 6,6/EPM/EPM-g-MA(70/15/15) blend with various mixing temperature.[mixing rate(rpm) : 250].

EPM-g-MA 조성비를 0:30, 5:25, 15:15, 25:5, 30:0로 변화시켜 제조된 삼성분 PA 6,6/EPM/EPM-g-MA 블렌드물의 신장률, 충격강도 및 인장강도 등을 Figure 9에 나타내었다. 삼성분 블렌드물의 기계적 특성을 이성분 PA 6,6/EPM-g-MA(70/30) 블렌드물과 비교하였을 경우 EPM-g-MA 함유량이 0~25 wt %로 변함에 따라 충격강도는 동일한 효과를 얻을 수 있었고 인장강도는 거의 변화가 없으며 신장률의 경우는 같은 경향성을 보였다. 충격강도의 향상은 EPM-g-MA 함유량이 증가함에 따라 (EPM-g-MA)-g-PA 6,6 그래프트 공중합체의 형성이 증가하여 스트레스 분산이 잘 이루어지기 때문이다. 또한, Figure 8과 3의 (c) 및 Figure 9와 4의 (a), (b)로부터 30 wt %의 EPM-g-MA를 함유한 이성분 블렌드물 내 EPM-g-MA가 모두 (EPM-g-MA)-g-PA 6,6 그래프트 공중합체를 형성하지 않은 것으로 사료된다.

블렌딩시 혼합속도를 250 rpm로 고정하고 PA 6,6:EPM:EPM-g-MA 조성비를 70:15:15로 선택하여 혼합온도를 240, 260 및 280 °C로 변화시켰을 때 이러한 혼합온도 변화가 블렌드물의 기계적 특성에 미치는 영향을 Figure 10에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 인장강도와 신장률은 앞서 동일한 조성비하에서 압출기 내 다섯 영역의 온도를 각각 변화시켜 제조한 삼성분 PA 6,6/EPM/EPM-g-MA 블렌드물과 거의 같은 값을 보이고 있으나 충격강도는 혼합온도 변화에 따라서 거의 동일하게 12 kg cm/cm의 값이어서 동일한 조성비하에서 압출기 내 다섯영역의 온도를 각각 변화시켜 얻은 충격강도 101.5 kg cm/cm에 비하여 현저히 감소하였다. 이와 같이 충격강도가 낮은 이유는 앞서 고찰한 Figure 6에서 알 수 있듯이 블렌드물 내 탄성 중합체 분포 및 평균 입자크기가 스트레스 분산에 부적합한 것으로 사료된다.

압출기 내 다섯 영역의 온도를 동일하게 260 °C로 고정하고 혼합속도를 각각 150, 250 및 350 rpm으로 변화시켰으나 모듈러스와 신장률 및 인장강도는 변화가 거의 없었고 충격강도는 향상되지 않았음을 Figure 11에서 확인할 수 있었다. 이는 압출기 내 다섯 영역의 온도를 하나의 혼합온도로 정한 후 혼합속도를 변화시켜도 Figure 7에서 보는 바와 같이 탄성 중합체 분산이 잘 이루어지지 않으므로 충격강도를 향상시킬 수가 없었던 것으로 사료된다.

위의 블렌드물의 기계적 특성 분석결과로부터 조성비 PA 6,6:

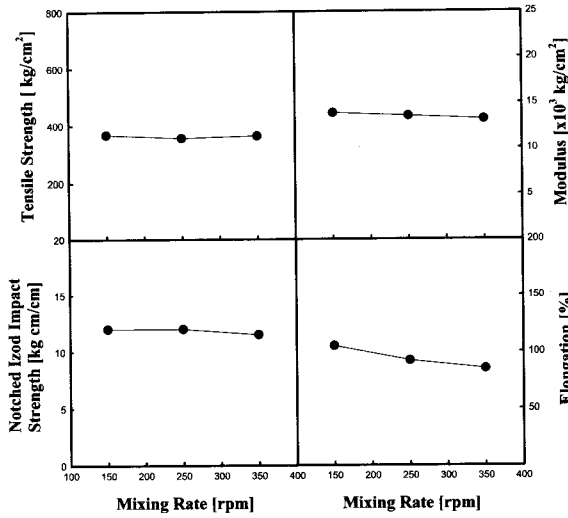


Figure 11. Modulus, elongation at break, tensile strength and notched Izod impact strength of ternary PA 6,6/EPM/EPM-g-MA(70/15/15) blend with various mixing rate.[mixing temp.(°C) : 260].

EPM:EPM-g-MA=70:15:15하에서 혼합속도를 250 rpm, 압출기 내 다섯 영역의 온도를 270, 265, 265, 255 및 255 °C로 하였을 때 블렌드물의 충격강도는 가장 높았다.

3.3. 블렌드물의 열적 특성

Figure 12는 이성분 블렌드물의 용융온도와 재결정온도 및 상대 결정화도 변화를 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 블렌드물의 용융온도는 탄성 중합체의 특성 및 함유량과는 무관하게 변화가 없고 재결정온도도 탄성 중합체 함유량과는 무관하게 함유량 10 wt % 이상에서는 변화를 보이지 않았다. 한편, PA 6,6/EPM-g-MA 블렌드물의 재결정온도는 PA 6,6/EPM 블렌드물의 재결정온도보다는 낮음을 보였다. 이는 PA 6,6/EPM-g-MA 블렌드물 내 그라프트 공중합체인 (EPM-g-MA)-g-PA 6,6 형성으로 재결정온도가 낮아졌을 것으로 사료된다. 또한, 이성분 PA 6,6/EPM(or EPM-g-MA) 블렌드물의 상대 결정화도는 탄성 중합체의 함유량이 증가함에 따라 감소하는 경향을 보였다. 이는 이성분 블렌드물 내 탄성 중합체의 함유량이 증가함에 따라 결정화할 수 있는 폴리아미드 6,6 함량의 감소로 인한 것으로 사료된다. 한편, 앞서 고찰한 PA 6,6/EPM-g-MA 블렌드물의 인장강도와 모듈러스가 PA 6,6/EPM 블렌드물에 비하여 상대적으로 낮게 나타난 이유는 PA 6,6/EPM-g-MA 블렌드물의 상대 결정화도 보다 PA 6,6/EPM 블렌드물의 상대 결정화도가 다소 크기 때문으로 사료된다.

삼성분 블렌드물의 경우 용융온도와 재결정온도 및 상대 결정화도 변화를 나타낸 Figure 13에서 보는 바와 같이 EPM-g-MA 함유량이 0 wt %에서 30 wt %까지 변하는 동안 용융온도와 재결정온도 및 상대 결정화도는 변화가 거의 없었다.

또한, 삼성분 PA 6,6/EPM/EPM-g-MA(70/15/15) 블렌드물의 혼합온도와 혼합속도 변화에 의하여 용융온도, 재결정온도 및 상대 결정화도를 제시한 Table 5에서 보는 바와 같이 이들의 변화도 거의 없었다. 그러므로 혼합속도 250 rpm하에서 압출기 내 다섯 영역의 혼합온도가 270, 265, 265, 255, 255 °C인 조건하에서 제조된 PA 6,6/EPM/EPM-g-MA(70/15/15) 블렌드물일 때 분산상인 탄성 중합체의 고른 분포와 적당한 입자크기에 의하여 높은 충격강도를 얻을 수 있었다.

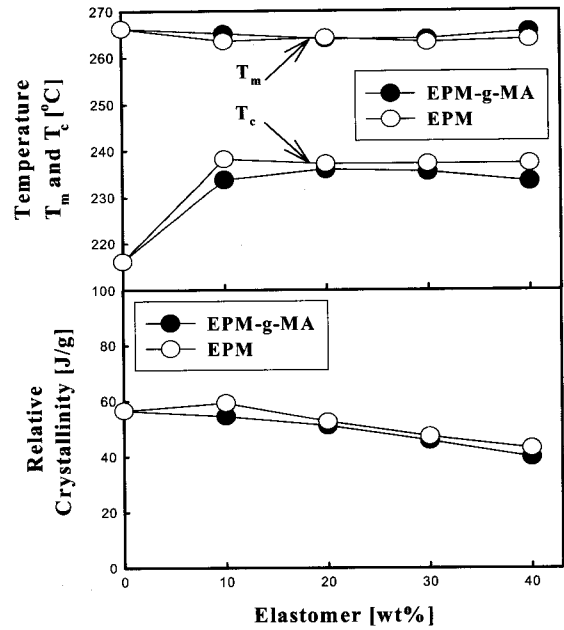


Figure 12. Variation in fusion heat, recrystallization enthalpy and relative crystallinity with various elastomer content of binary PA 6,6/EPM(or EPM-g-MA) blend [mixing temp.(°C) : 270-265-265-255-255, mixing rate(rpm) : 250].

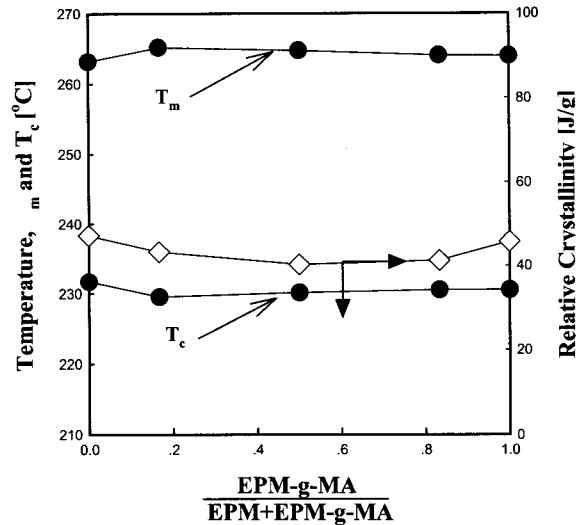


Figure 13. Variation in fusion heat, recrystallization enthalpy and relative crystallinity with various elastomer ratio level for ternary PA 6,6/EPM/EPM-g-MA blend. [mixing temp.(°C) : 270-265-265-255-255, mixing rate(rpm) : 250].

4. 결 론

탄성 중합체 함유량, EPM:EPM-g-MA 조성비, 혼합온도 및 혼합속도 등의 변화에 따른 폴리아미드 6,6과 탄성 중합체 블렌드물에 관한 연구를 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 혼합속도 250 rpm하에 압출기 내 다섯 영역의 온도 270, 265, 265, 255 및 255 °C에 의하여 제조된 이성분 블렌드물 중 PA 6,6/EPM-g-MA 블렌드물이 PA 6,6/EPM 블렌드물에 비하여 충격강도는 높고 블렌드물 내 고른 분포를 보였다.

Table 5. Thermal Properties of Ternary PA 6,6/EPM/EPM-g-MA(70/15/15) Blend according to Mixing Temperature and Rate

Ternary PA 6,6/EPM/EPM-g-MA(70/15/15) blend				
Variation condition		T _m (°C)	T _c (°C)	Relative crystallinity
Mixing temp.(°C) variation	240	264.07	232.22	38.06
	260	261.11	232.83	43.04
	280	264.44	230.66	43.51
Mixing rate(rpm) variation	150	265.13	229.99	39.88
	350	264.15	231.71	42.77

2) 혼합속도 250 rpm하에 압출기 내 다섯 영역의 온도 270, 265, 265, 255 및 255 °C에 의하여 제조된 이성분 블렌드물 중 조성비가 PA 6,6:EPM-g-MA = 70:30일 때 가장 좋은 충격강도를 나타내었고 블렌드물 내 EPM-g-MA 탄성 중합체가 고른 분포를 하고 있었다.

3) 혼합속도 250 rpm하에 압출기 내 다섯 영역의 온도 270, 265, 265, 255 및 255 °C에 의하여 제조된 삼성분 PA 6,6/EPM/EPM-g-MA(70/15/15) 블렌드물의 충격강도와 블렌드물 내 탄성 중합체의 형상과 평균 입자크기는 이성분 PA 6,6/EPM-g-MA(70/30) 블렌드물과 거의 동일함을 보였다.

4) PA 6,6:EPM:EPM-g-MA의 조성비 70:15:15 하에서 압출기 내 혼합온도 및 혼합속도 변화에 의하여 제조된 블렌드물 내 탄성 중합체의 평균입자크기는 동일한 조성비하에서 혼합속도 250 rpm, 압출기 내 다섯 영역의 온도 270, 265, 265, 255 및 255 °C에 의하여 제조된 블렌드물에 비하여 약 0.2 μm 증가하였을 뿐만 아니라 탄성 중합체의 분산성의 감소로 인하여 충격강도가 감소하였다.

참 고 문 헌

1. A. A. Collyer, "Rubber Toughened Engineering Plastics", Chapman & Hall, London (1994).

2. Technical Service Team, "KEPR KEP Technical Data", KUMHO E. P. RUBBER CO., LTD.
3. C. B. Bucknall, P. S. Heather and A. Lazzeri, *J. Mater. Sci.*, **16**, 2255(1989).
4. M. Xanthos, *Poly. Eng. Sci.*, **28**, 1392(1998).
5. R. J. M. Borggreve and R. Gaymans, *J. Polymer*, **30**, 63 (1989).
6. A. J. Oostenbrink, and R. Gaymans, *J. Polymer*, **33**, 3086 (1992).
7. F. Speroni, E. Castoldi, P. Fabbri and T. Casiraghi, *J. Mater. Sci.*, **24**, 2165(1989).
8. R. Greco, G. Lanzetta, G. Maglio, M. Malinconico, E. Martuscelli, R. Palumbo, G. Ragosta and G. Scarinzi, *Polymer*, **27**, 299(1986).
9. S. Cimmino, I. D'Orazio, R. Greco, G. Maglio, M. Malinconico, M. Mancarella, E. Martuscelli, R. Palumbo and G. Ragosta, *Polym. Eng. Sci.*, **24**, 48(1984).
10. F. L. David, L. H. William and G. M. Mark, *J. Appl. Polym. Sci.*, **39**, 2331(1990).
11. I. S. Miles and S. Rostami, "Multicomponent Polymer Systems", Longman Scientific & Technical, New York(1992).
12. S. Wu, *Polymer*, **26**, 1855(1985).
13. R. J. M. Borggreve, R. J. Gaymans, J. Schuijjer and H. A. J. Ingen, *Polymer*, **28**, 1489(1987).
14. S. Y. Hobbs, R. C. Bopp and V. H. Watkins, *Polym. Eng. Sci.*, **23**, 380(1983).
15. S. Cimmino, F. Coppola, L. D'Orazio, R. Greco, G. Maglio, M. Malinconico, C. Mancarella, E. Martuscelli and G. Ragosta, *Polymer*, **27**, 1874(1986).
16. A. J. Oshinski, H. Keskkula and D. R. Paul, *Polymer*, **33**, 268(1992).
17. R. J. M. Borggreve, R. J. Gaymans and J. Schuijjer, *Polymer*, **30**, 71(1989).