

상용화제가 포함된 나일론 6/ Poly(acrylonitrile-co-styrene-co-acrylic rubber) 블렌드의 특성

김량욱 · 유선화 · 김창근[†]

중앙대학교 화학신소재공학부

(2006년 7월 4일 접수, 2006년 12월 5일 채택)

Characteristics of Nylon 6/ Poly(acrylonitrile-co-styrene-co-acrylic rubber) Blends Containing Compatibilizer

Lang Wook Kim, Sun Hwa Yoo, and Chang Keun Kim[†]

School of Chemical Engineering & Materials Science, Chung-Ang University,

221 Heuksuk-dong, Dongjak-gu, Seoul 156-756, Korea

(Received July 4, 2006; accepted December 5, 2006)

초록 : 나일론 6/poly(acrylonitrile-co-butadiene-co-styrene) (ABS) 블렌드의 단점을 해결하기 위해 ABS의 고무상인 폴리부타디엔 대신 폴리(부틸 아크릴레이트)를 고무상으로 포함하고 있는 poly(acrylonitrile-co-styrene-co-acrylic rubber) (ASA)를 사용하여 새로운 나일론/ASA 블렌드를 실험하였다. 고충격성을 갖는 블렌드 제조를 위하여 상용화제로 무수 말레산을 25 wt% 포함한 poly(styrene-co-maleic anhydride) (SMA)와 이를 3 wt% 이하 포함한 poly(styrene-co-acrylonitrile-co-maleic anhydride) (SANMA)를 사용하여 블렌드를 제조하였다. 나일론/ASA 블렌드에서 상용화제의 함량에 따른 물성 변화는 나일론/ABS 블렌드와 유사한 경향을 나타내었다. 블렌드 내의 고무 함량이 20 wt% 이상일 때 안정된 물성의 고충격 블렌드가 제조되었다. 블렌드를 사출 성형 온도에서 사출 성형기 내에 체류시킨 후 제조한 시편의 충격 강도를 시험한 결과 SMA를 상용화제로 사용한 경우 충격 강도의 감소가 관찰된 반면 SANMA를 상용화제로 사용한 블렌드에서는 충격 강도의 변화가 거의 없었다.

Abstract : To overcome drawbacks of the nylon 6/poly(acrylonitrile-co-butadiene-co-styrene) (ABS) blend, nylon 6 blend with poly(acrylonitrile-co-styrene-co-acrylic rubber) (ASA), which containing poly(butyl acrylate) as a rubber phase in substitute of poly(butadiene) in ABS, was examined. Poly(styrene-co-maleic anhydride) (SMA) containing 25 wt% of maleic anhydride (MA) or poly(styrene-co-acrylonitrile-co-maleic anhydride) (SANMA) containing less than 3 wt% MA was used as a compatibilizer to fabricate blends having high impact strength. Changes in the mechanical properties of nylon 6/ASA blend with compatibilizer content were similar with those of nylon 6/ABS blend. Blends having high impact strength was produced when blends contained more than about 20 wt% rubber. Blends containing SAM or SANMA as a compatibilizer were stayed in a injection molding machine at the molding temperature and afterwards specimens for the examination of the impact strength was prepared. Impact strength of blends containing SMA was decreased with retention time, while that of blends containing SANMA was not changed with retention time.

Keywords : nylon 6/ASA blend, SANMA compatibilizer, weatherability, thermal stability.

서 론

결정성 고분자중 하나인 나일론은 우수한 내마모성, 자기 윤활성, 가공성 등으로 다양한 산업 분야의 소재로 활용되고 있지만 소재의 흡습성, 치수 안정성 결여, 낮은 충격 강도 및 열변형 온도 등의 단점을 갖고 있어 인스트루먼트 판넬, 휠 커버 등의 각종 자동차 부품 소재로 사용하는데 제한을 받아오고 있다. 나일론 소재의 이런 단점들은 다른 고분자 소재들과 블렌딩함으로써 극복할 수 있어 나일론

을 포함한 많은 블렌드에 대한 연구가 되어 왔다.¹⁻¹⁶ 나일론과 블렌드하는 고분자 소재로 폴리(페닐렌옥사이드) (PPO, poly(phenylene oxide)), ABS(acrylonitrile-co-butadiene-co styrene), 폴리프로필렌(PP, polypropylene) 등의 폴리올레핀, 폴리카보네이트 등이 연구되었다. 나일론을 포함한 여러 가지 블렌드 중 나일론/ABS 블렌드는 새로운 고분자를 제조하지 않고도 자동차 부품, 전기전자 부품, 각종 산업용 부품 등 응용범위가 넓은 소재의 개발이 가능하다는 점에서 중요한 블렌드 중 하나로 간주되어 왔다.³⁻¹⁵ 그러나 나일론을 포함하는 여타 블렌드들과 같이 나일론/ABS 블렌드도 단순 블렌딩으로는 상용성 문제로 원하는 물성을 구현할 수 없어, 적절

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: ckkim@cau.ac.kr

한 상용화제의 도입이 필수적으로 요구된다.³⁻¹⁹

나일론/ABS 블렌드에서 ABS에 포함된 고무상은 분산상을 형성하고 나일론과 poly(styrene-co-acrylonitrile) (SAN)은 연속상을 형성하는데, 이 연속상은 SAN 내의 AN 함량에 상관없이 분리된 상 구조를 갖고 있다. 나일론의 경우 고분자 사슬 말단이 아민기 혹은 카보닐기로 구성되어 있기 때문에 다른 고분자와 반응을 통해 아마이드 결합을 형성할 수 있는 가능성이 매우 크다. ABS 내의 SAN은 나일론 말단에 포함된 아민 혹은 카보닐의 작용 그룹과 가공 온도 부근에서 반응할 수 있는 작용기를 포함하고 있지 않기 때문에 SAN 상과는 단상을 이루면서 나일론의 아민기 혹은 카보닐기와 반응할 수 있는 반응성 상용화제 도입이 요구된다. 나일론/ABS 블렌드의 반응성 상용화제로 poly(styrene-co-maleic anhydride) (SMA), imidized acrylic polymers (IA), poly(styrene-co-acrylonitrile-co-maleic anhydride) (SANMA), poly(methylmethacrylate-co-maleic anhydride) (MMA-MA), poly(methylmethacrylate-glycidymethacrylate) (MMA-GMA), poly(N-phenylmaleimide-co-styrene) 등에 대한 많은 연구가 수행되어 왔다.¹⁻¹⁶ 이들 상용화제 중에서 특히 무수 말레산(MA)을 포함한 상용화제에 대한 연구가 집중되었는데 이는 블렌드의 용융 가공 중에 나일론 말단의 아민기와 MA가 빠르게 반응하여 아마이드 그룹을 형성하기 때문이다. 나일론/ABS 블렌드의 상용화제로 SMA를 상용화제로 사용한 많은 연구가 진행되었다.⁴⁻⁹ SMA의 MA와 SAN의 AN 함량에 따라서 SMA와 SAN 간의 단상 형성 여부가 결정된다. SAN의 AN 함량과 SMA 내의 MA 함량이 비슷할 때 단상을 형성하고 또 상업적으로 SAN의 AN 함량이 20~28 wt%인 ABS가 주로 사용되기 때문에 MA 함량이 25 wt%인 SMA를 상용화제로 사용한 많은 연구가 진행되었다.⁴⁻¹⁰ SANMA를 상용화제로 사용한 연구에서는 SAN 내의 AN 함량을 SAN은 AN 함량차가 7 wt% 이하일 때 다른 AN 함량을 갖는 SAN과 단일 상을 이루기 때문에, 블렌드에 사용되는 ABS 중 SAN의 AN 함량과 SANMA 내의 AN 함량을 비슷하게 유지하면서 MA를 1~5 wt% 포함한 SANMA를 사용하였다. 한편 나일론/ABS 블렌드의 열적 및 기계적 특성은 사용된 상용화제의 종류 외에도 ABS의 종류, 블렌드 구성 성분간의 점도비, 고무상인 부타디엔 함량, 블렌드를 구성하는 나일론과 ABS의 함량비에 따라 블렌드 물성이 큰 영향을 받는다.¹³⁻¹⁵ 이와 관련된 많은 연구를 통하여 상용화제를 사용하지 않은 나일론/ABS 블렌드에 비해 탁월한 물성 특히 우수한 충격 강도를 갖는 나일론/ABS 블렌드를 상용화제를 사용하여 개발해 상업적으로 사용하고 있다.

비록 개발된 나일론/ABS 블렌드는 자동차 부품, 전기전자 부품, 각종 산업용 부품 등의 요구 특성을 만족할지라도 외부 환경에서 장기간 사용할 때 ABS 내에 포함된 고무상의 부타디엔의 물리 화학적 노화 현상으로 물성이 저하하는 단점이 있다. 또 상업적으로 사용되는 나일론/ABS 블렌드의 경우 장시간 사출기 내에 체류하거나 혹은 반복적 가공으로 인해 장시간 고온에서 노출된다. 이 경우 나일론/ABS 블렌드는 반응성 상용화제를 포함하고 있어 장시간 고온 체류시 지속적 반응으로 인한 물성 변화가 나타날 가능성이 있다. 이에 따라 본 연구에서는 나일론/ABS 블렌드에서 나타나는 물리화학적 노화 문제를 해결하기 위해 ABS 대신 고무상이 폴리(부

틸 아크릴레이트)인 poly(acrylonitrile-co-styrene-co-acrylic rubber) (ASA)를 사용한 나일론/ASA 블렌드를 제조하고 상용화제의 종류, 블렌드 조성, 고무상의 함량 변화, 블렌드의 조성 변화에 따른 특성 변화를 실험하였다. 또 고온 체류 시간 변화시키면서 사용한 상용화제의 종류에 따른 블렌드 물성 변화를 실험하여 최적의 나일론/ASA 블렌드 제조하였다.

실 험

실험에 사용된 재료들과 그들의 특성을 Table 1에 나타내었다. 나일론으로는 나일론 6를 Allied-Signal(grade: Capron 8207)에서 상용화제로 사용된 SMA(25 wt% MA 포함)는 Monsanto Chemical Co.에서 공급되었다. 또 세 종류의 ASA들과(ASA-1, ASA-2, ASA-3) SAN은 LG 화학에서 공급되었다. 사용된 ASA는 고무상인 poly(butyl acrylate)를 50 wt% 포함하고 있으며, 연속상을 이루는 SAN의 AN 함량은 24 wt%으로 일정하다. 세 종류의 ASA에서의 ASA-1 고무상의 평균 입경은 0.1 mm이며, ASA-2와 ASA-3의 고무상의 평균 입경은 0.4 mm이다. ASA-2와 ASA-3는 같은 평균 입경을 갖고 있지만 ASA-2은 고무상내에 SAN을 포함하고 있고, ASA-3의 고무상은 순수한 poly(butyl acrylate)로 구성되어 있다는 차이점이 있다.

상용화제로 사용된 SANMA는 본 실험실에서 합성되었다. 실험에 사용된 ASA의 SAN 매트릭스와 단일상을 형성하는 SANMA를 합성하기 위하여 반응기에 SAN의 공비 조성인 스티렌 : AN = 76 : 4로 단량체(전체 단량체 무게 : 500 g)를 넣어 혼합한 후, MA를 첨가하면서 70 °C에서 90분 동안 반응시켰다. 단량체 전체 무게 대비 0.5 wt%의 벤조일퍼옥사이드를 개시제로 또 용매와 사슬 이동제 역할을 하는 에틸벤젠을 단량체 전체 무게 대비 20 wt% 첨가하였다. 반응 생성물을 염화 에틸렌 녹인 후 과량의 노말헥산에 침전시켜 고분자를 회수하였다. 반응 동안 첨가되는 MA 양을 조절하여 SANMA 내의 MA양을 조절하였다. Figure 1에 나타난 것처럼 FTIR을 이용하여 합성된 고분자에 MA의 존재 여부를 확인하였다. MA의 특성 흡수 피크(C=O stretching band)는 1865와 1782 cm⁻¹에서 나타난다. SANMA에 포함된 AN 및 MA 양은 ¹H-NMR, C-NMR, 원소 분석법으로 분석하였다. 두 종류의 SANMA가 합성되었고 SANMA-1의 구성비는 스티렌 74, AN 25, MA 1 wt%였고, SANMA-2의 구성비는 스티렌 73, AN 24, MA 3 wt%였다.

블렌드를 제조하기 위해 모든 고분자 재료들을 진공 오븐을 이용

Table 1. Polymers Used in This Study

Polymer	Copolymer composition	\bar{M}_w	\bar{M}_w / \bar{M}_n	Rubber content (wt%)	Rubber particle size (μm)
Nylon 6	-	16700	1.96	-	-
ASA-1	24% AN	-	-	50	0.1
ASA-2	24% AN	-	-	50	0.4
ASA-3	24% AN	-	-	50	0.4
SAN 24	24% AN	174500	2.21	-	-
SMA 25	25% MA	108000	2.02	-	-

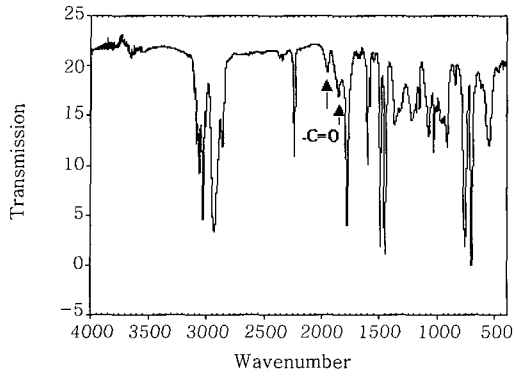


Figure 1. FTIR chart of the synthesized SANMA-2 compatibilizer.

하여 100 °C에서 3시간 건조하여 사용하였다. 블렌드의 제조는 이 축압출기(Entrex Extruder, model : E-40, USA)를 이용하여 260 °C에서 제조되었다. 물성 측정을 위한 시료들은 사출 성형을 통해 제조되었고, ASTM 규격을 기반으로 하여 블렌드의 열적 및 기계적 물성을 측정하였다. 인장강도와 인장신율(ASTM D638)은 Universal material testing system(Instron 5560, USA)을, 아이조드 충격시험(ASTM D256)은 TMI impact tester를 이용하였다. 또 제조된 블렌드의 열 안정성을 시험하기위해 시료를 사출기(LS전선, model: LGE 8011, 대한민국) 내 260 °C에서 각각 5, 10, 15분 체류시킨 후 사출 성형하여 시편을 제조하고 이의 물성 변화를 측정하였다. 블렌드의 단면 구조는 액체 질소 하에서 1시간 동안 급랭시켜 파단한 후 상온에서 약 3분 동안 염화 에틸렌을 이용하여 SAN을 에칭하고 SEM(JEOL, model : JSM-6700F, Japan)을 이용하여 관찰하였다.

결과 및 토론

상용화제 함량에 따른 충격 강도 변화. 나일론/ABS 블렌드는 적절한 양의 상용화제를 포함하고 또 블렌드 내의 고무상 함량이 약 18 wt% 이상에서 우수한 충격 강도를 나타낸다고 알려져 있다.^{13,14} 이를 기초로 하여 나일론/ASA-1 블렌드에서 적절한 상용화제 양을 결정하기 위해 블렌드 내의 고무상 함량을 20 wt%로 고정하고 즉 나일론/ASA/SAN 혼합 비를 50/40/10으로 고정하고 실험을 수행하였다. Figure 2에는 블렌드 상용화제로 사용된 SMA와 SANMA의 함량에 따른 충격 강도의 변화를 나타내었다. SMA를 상용화제로 사용한 경우 SMA의 함량이 증가함에 따라 충격 강도가 증가하다 이의 함량이 약 5 phr에서 최대의 충격 강도를 나타내고 그 이상의 함량에서는 점차 감소하는 경향을 나타낸다. SANMA를 상용화제로 사용한 경우에는 상용화제 내의 MA함량에 상관없이 상용화제의 함량이 1.0 wt%까지는 급격히 증가하다 그 이상의 함량에서는 거의 일정한 충격 강도를 유지하였다. 이와 같은 경향은 나일론/ABS 블렌드에서도 관찰된다.⁴⁻⁷ 이미 알려진 바와 같이 나일론/ABS 블렌드에서 상용화제는 고무상의 구성 성분과는 상관없이 상용화제 내의 MA가 나일론의 사슬 말단기인 아민과 가공 중 반응하여 나일론과 SAN의 계면에 영향을 미치기 때문이다. Figure 2

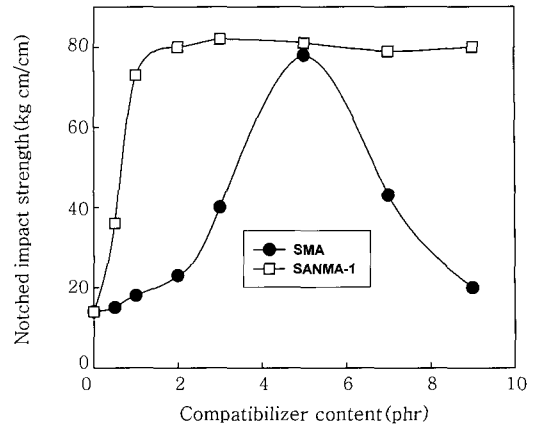


Figure 2. Changes in the impact strength of nylon 6/ASA-1 blends with compatibilizer content.

Table 2. Changes in the Mechanical Properties with ASA Terpolymers in Nylon/ASA Blends

Properties	Experimental conditions	Unit	Nylon/ASA-1	Nylon/ASA-2	Nylon/ASA-3
Tensile strength	50 mm/min	kg/cm ²	455	480	460
Tensile elongation		mm	110	80	140
Notched impact strength	1/8" (25 °C)	kg cm/cm	82	70	105
	1/8" (-15 °C)	kg cm/cm	15	8	23
Heat distortion temperature	1/4", 18.5 kg	°C	86	89	87

에 나타난 것처럼 SMA나 SANMA 모두 나일론/ABS 블렌드와 마찬가지로 나일론/ASA 블렌드의 상용화제로 적합한 것을 알 수 있다. 이 결과를 바탕으로 이후의 모든 실험은 SMA를 상용화제로 사용하는 경우 이의 함량을 5 phr로 SANMA를 사용하는 경우 2 phr로 고정하고 실험을 진행하였다.

고무상 형태 및 함량에 따른 충격 강도의 변화. 고무상의 형태 및 함량에 따른 블렌드의 충격 강도 변화를 실험하기 위해 나일론 함량 (50 wt%)과 상용화제의 함량을 고정하고, AN 함량이 24 wt%인 SAN을 첨가하여 블렌드 내의 고무 함량을 조절하였다. 우선 적절한 ASA를 선정하기 위해 세 종류의 서로 다른 ASA가 포함된 나일론/ASA/SAN=50/40/10 블렌드(상용화제 SANMA-2의 함량 : 2 phr)를 제조하고 이들의 물성을 Table 2에 나타내었다. 블렌드에 사용된 ASA의 종류에 따라 물성에서 나타나는 가장 큰 차이는 notch 충격강도에서 나타나는데, 나일론/ASA-1 블렌드(고무상의 크기 : 0.1 mm)에 비해 나일론/ASA-3 블렌드(고무상의 크기 : 0.4 mm)가 우수한 충격 강도를 나타내었다. 이는 최적의 충격 강도를 나타내는 고무상의 크기가 존재한다는 것을 나타낸다. 본 실험을 통해 크기가 0.4 mm인 고무상을 포함한 블렌드가 0.1 mm의 고무상을 포함한 블렌드에 비해 우수한 충격 강도를 나타내는 것을 알 수 있었지만 재료적 한계로 최적의 충격 강도를 나타내는 고무상의 크기는 결정할 수 없었다. 같은 크기의 고무상을 포함하는 나일론/ASA-2 블렌드와 나일론/ASA-3 블렌드의 충격 강도 특히 -15 °C에서의 저온 충격 강도를 비교하면 나일론/ASA-3 블렌드가 우수함을 알 수 있는데 이는 사용한 고무상의 구성 성

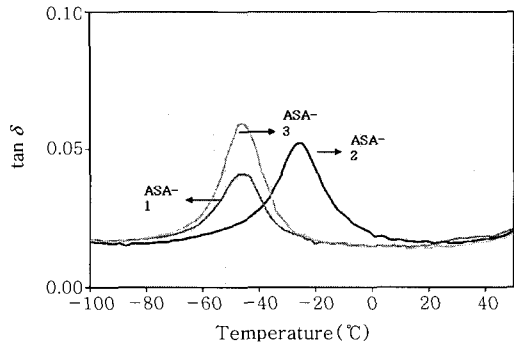


Figure 3. tan δ of the ASA terpolymers measured with DMTA.

본 차이에 기인한 것으로 사료된다. Figure 3에 나타난 것과 같이 ASA-2 포함 블렌드의 낮은 저온 충격 강도는 고무 입자에 포함된 SAN에 의한 고무상의 높은 유리전이 온도에 기인한 것으로 사료된다. ASA 내에서 SAN은 주로 고무상에 접목된 SAN(graft SAN)과 자유 SAN(free SAN)으로 존재한다. 자유 SAN은 아크릴 고무의 유리전이온도에는 거의 영향을 미치지 않지만 접목 SAN과 고무상에 포함된 SAN은 아크릴 고무의 유리전이 온도에 영향을 미친다. Figure 3에 나타난 것과 같이 고무상에 SAN이 포함되지 않은 경우에는 순수한 폴리(부틸 아크릴레이트)와 비슷한 온도인 $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 유리전이 온도가 관찰되지만 고무상에 SAN이 포함된 경우에는 고무상의 유리전이 온도가 순수한 폴리(부틸 아크릴레이트)보다 높은 온도인 $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 로 전이된 것을 확인할 수 있었다. 고무상의 유리전이 온도가 높은 온도로 전이하면 인장 강도, 굴곡 강도 등의 기계적 강도에는 유리한 방향으로 작용하지만 충격 강도 특히 저온 충격 강도에는 나쁜 영향을 미칠 것이 예상된다. 이와 같은 실험 결과를 바탕으로 ASA-3을 사용하여 이후의 실험을 행하였다.

고무상 함량 변화에 따른 나일론/ASA-3 블렌드의 충격 강도 변화를 Figure 4에 나타내었다. 고무상 함량의 조절은 블렌드의 SAN 함량 조절을 통해 이루어졌다. 그림에서처럼 고무상의 함량이 증가하면 충격 강도도 증가하다가 20 wt% 이상에서는 일정한 값으로 수렴하였다. 고무 함량이 18 wt% 이하에서는 블렌드의 충격 강도가 시편에 따라 편차를 보였지만 함량이 20 wt%부터는 시편에 따른 충격 강도의 변화가 거의 없었다. 블렌드 제조에 사용된 상용화제의 종류에 상관없이 같은 결과가 관찰되었는데, 이는 나일론/ASA 블렌드의 충격 강도가 고무 함량이 일정 함량 이상일 때를 제외하고는 고무 함량에 민감하다는 것을 나타낸다. 그러나 블렌드의 고무 함량이 20 wt% 이상에서는 충격 강도에서도 큰 증가가 관찰되지 않고 강도 및 열변형 온도 저하가 나타나기 때문에 나일론/ASA 블렌드에서는 고무상의 함량은 20 wt%일 때 최적의 물성을 나타낸다는 것을 알 수 있었다.

나일론 함량에 따른 물성 변화. 나일론/ASA 블렌드에서 SAN이 연속상이 되면 적절한 상용화제를 사용하더라도 높은 충격을 기대할 수 없다.¹⁵ Figure 5에는 블렌드의 고무 함량은 20 wt%(단 나일론을 65 wt% 포함한 블렌드에서의 고무 함량은 17.5 wt%) 상용화제인 SANMA-1을 2 phr 포함한 블렌드의 나일론 함량에 따른 충격 강도 변화를 나타내었다. Figure 5에 나타난 것과 같이 블렌드의 나일론 함량이 65 wt% 미만에서는 충격 강도의 변화가 거

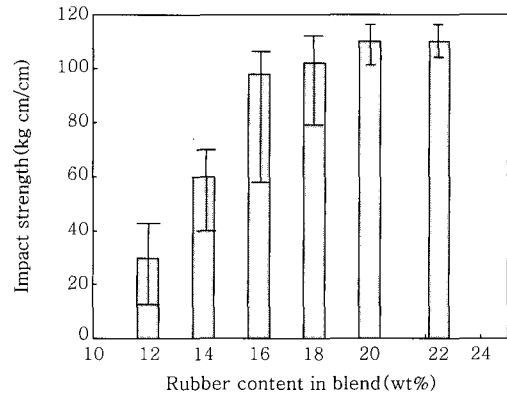


Figure 4. Changes in the impact strength of nylon 6/ASA-3 blends with rubber content.

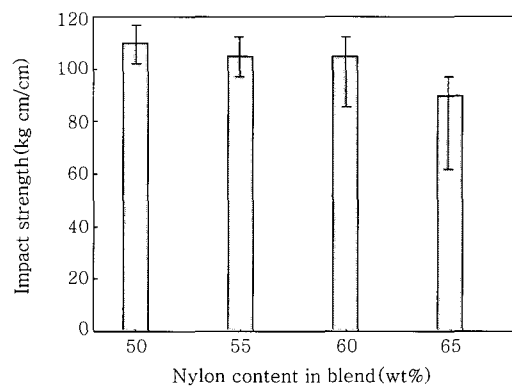


Figure 5. Changes in the impact strength of nylon 6/ASA-3 blends with nylon 6 content.

의 관찰되지 않았지만 나일론의 함량 65 wt%에서는 충격 강도 감소가 관찰되었는데 이는 주로 고무 함량의 감소에 기인한 것으로 사료된다. 실험에 사용된 ASA 모두가 50 wt%의 고무상을 포함하고 있다는 재료적 한계 때문에 나일론 함량이 블렌드의 충격 강도에 미치는 정확한 영향을 분석하기는 어려웠다. 그러나 상업적으로는 나일론 함량이 65 wt%인 것은 거의 사용되지 않고 있는데 이는 급격한 열변형 온도의 감소 때문이다.

나일론/ASA 블렌드의 체류 열안정성. 성형 가공 온도에서의 체류 안정성은 고분자 소재의 상업적 응용에서 중요하다. 고분자 소재의 성형 가공시 소재의 반복 사용 혹은 조업 조건에 따라 가공 온도에서 장시간 체류하기 때문에 체류 후에도 물성의 변화가 없어야 한다. 특히 반응성 상용화제를 사용한 블렌드에서는 가공 온도에서 장시간 체류시 지속적으로 반응이 진행되어 물성의 변화가 나타날 가능성이 있다.²⁰⁻²² 나일론/ASA 블렌드에 사용된 SMA와 SANMA는 나일론 사슬 말단에 존재하는 아민과 반응할 수 있는 무수 말단을 포함하고 있어 성형 온도에서 지속적인 반응이 나타날 수 있는 가능성이 있다. 나일론/ASA-3/SAN의 비를 50/40/10으로 고정하고 SMA를 5 phr(혹은 SANMA 2 phr) 포함하는 블렌드를 260 $^{\circ}\text{C}$ 의 사출 성형기 내에 5, 10, 15분 체류시킨 후 시편을 제조하여 이들의 낮지 충격 강도 변화를 실험하여 Figure 6에 나타내었다. SMA를 상용화제로 사용한 블렌드에서는 체류 시간에 따

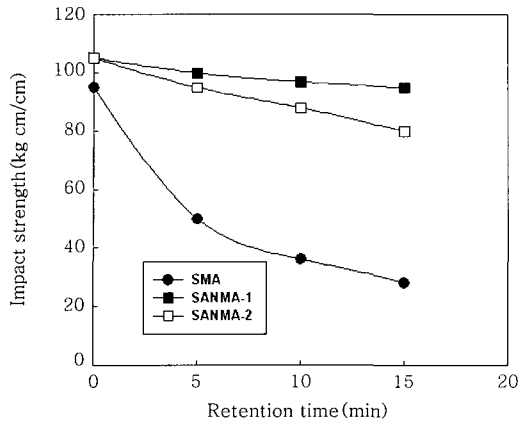


Figure 6. Changes in the impact strength of nylon 6/ASA-3 blends with retention time in the injection molding machine at 260 °C.

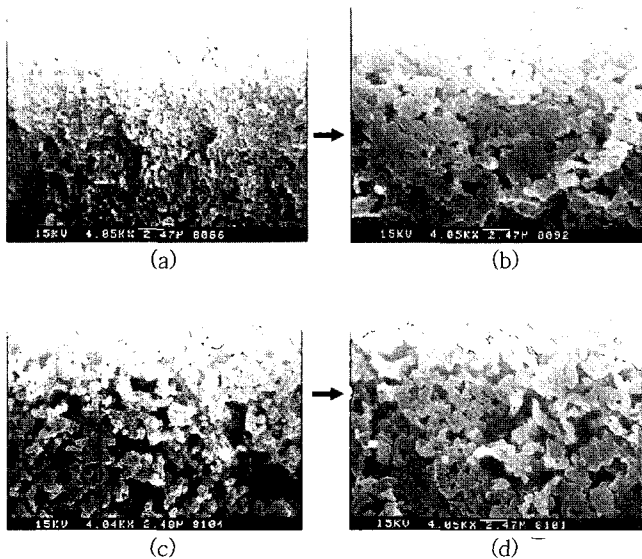


Figure 7. Changes in the cross sectional morphologies of the nylon 6/ASA-3 blends with retention time at 260 °C. Note that SAN phase was etched out by using methylene chloride as a solvent; (a) nylon 6/ASA-3/SMA blend (without retention); (b) nylon 6/ASA-3/SMA blend (after 10 min retention); (c) nylon 6/ASA-3/SANMA blend (without retention); (d) nylon 6/ASA-3/SANMA blend (after 10 min retention).

라 충격 강도의 감소가 관찰되었다. SMA가 적절한 상용화제의 역할을 하기 위해선 나일론 상과 반응하여 생성된 SMA-*g*-나일론이 나일론 상 혹은 SAN 상으로의 이동없이 계면에 존재해야 한다. 그러나 나일론의 아민 말단기와 랜덤하게 반응하는 SMA는 반응이 가능한 사이트를 많이 포함하고 있기 때문에 체류 시간이 길어짐에 따라 지속적인 반응으로 인해 많이 접목된(overgraft) SMA-*g*-나일론 형성되어 이들이 미셀 형태로 존재하게 된다. 이들 미셀은 더 이상 계면에 존재하지 못하고 SAN 상 혹은 나일론 상으로 이동하여 상용성이 저하된다.⁴ 이와 같이 과도한 반응으로 인한 상용성 저하가 나타나면 블렌드의 충격 강도가 저하된다. Figure 7에는 SEM

으로 관찰한 체류 전 블렌드의 모폴로지와 15분 체류 후의 블렌드 모폴로지를 나타내었다. SMA를 상용화제로 포함한 체류 전 블렌드에서는 높은 충격 강도를 나타낼 수 있는 적절한 상용성을 나타내다. 체류 후에는 상용성이 감소함을 알 수 있었다. 반면 SANMA를 상용화제로 사용한 블렌드에서는 충격 강도의 급격한 감소가 관찰되지 않았다. 특히 MA를 1.0 wt% 포함하고 있는 SANMA-1의 경우 충격 강도 변화가 MA를 3 wt% 포함하고 있는 SANMA-2보다 작았는데 이는 반응할 수 있는 MA의 함량 차이에 기인한 것으로 사료된다. Figure 7에 나타난 것처럼 SANMA-1을 상용화제로 사용한 블렌드에서는 체류 전후의 모폴로지 변화가 거의 없었다. 이상의 결과를 종합하면 적절한 물성 균형, 높은 충격 강도, 체류 안정성을 갖춘 나일론/ASA 블렌드를 제조하기 위해서는 나일론이 연속상으로 존재하는 범위내에서 고무상 함량은 약 20 wt%가 적절하고, 상용화제로는 반응성 MA를 소량 포함하고 있는 SANMA를 사용해야 한다.

결론

나일론/ABS 블렌드의 장점인 탁월한 고충격성을 유지하면서 이의 단점을 개선하기 위해 나일론/ASA 블렌드를 제조하고 이의 물성을 최적화하였다. 나일론/ASA 블렌드의 상용화제로 나일론/ABS 블렌드와 같이 나일론 사슬 끝에 포함된 아민기와 반응할 수 있는 무수 말레산을 포함하고 있는 SMA 혹은 SANMA를 사용하였다. 나일론/ASA 블렌드에서도 이들 모두 우수한 상용화제로 작용하였으며, 블렌드 내의 고무 함량이 20 wt% 이상일때 우수한 충격 강도를 나타내었다. 또 블렌드의 충격 강도는 포함된 고무상의 함량 외에 고무상의 크기와 형태에도 영향을 받았다. 블렌드의 상업적 응용을 위해 고온 체류 열안정성을 실험한 결과 반응성기인 MA를 다량 포함한 SMA를 상용화제로 포함한 블렌드보다 MA를 소량 포함한 SANMA를 사용한 블렌드가 보다 우수한 열안정성을 나타내었다.

감사의 글 : 본 연구는 중앙대학교 학술연구비에(2005) 의해 연구되었음.

참고 문헌

1. R. J. M. Borrgreve and R. J. Gaymanans, *Polymer*, **30**, 63 (1989).
2. M. J. Modic and L. A. Pottick, *Polym. Eng. Sci.*, **33**, 819 (1993)
3. B. K. Kim and S. J. Park, *J. Appl. Polym. Sci.*, **43**, 357 (1991).
4. V. J. Triacca, S. Ziaee, J. W. Barlow, H. Keskkular, and D. R. Paul, *Polymer*, **32**, 1401 (1991).
5. Y. Takeda, H. Keskkular, and D. R. Paul, *Polymer*, **33**, 3173 (1992).
6. A. J. Oshinski, H. Keskkular, and D. R. Paul, *Polymer*, **33**, 284 (1992).
7. A. Misra, G. Sawhney, and R. A. Kumar, *J. Appl. Polym. Sci.*, **50**, 1179 (1993).

8. B. K. Kim, Y. M. Lee, and H. M. Jeong, *Polymer*, **34**, 2075 (1993).
9. B. Majumdar, H. Keskkular, and D. R. Paul, *Polymer*, **35**, 3164 (1994).
10. B. Majumdar, H. Keskkular, and D. R. Paul, *Polymer*, **35**, 5453 (1994).
11. T. O. Ahn, Y. J. Youn, and H. J. Cho, *Polymer(Korea)*, **12**, 523 (1998).
12. R. A. Kudva, H. Keskkular, and D. R. Paul, *Polymer*, **39**, 2447 (1998).
13. R. A. Kudva, H. Keskkular, and D. R. Paul, *Polymer*, **41**, 225 (2000).
14. R. A. Kudva, H. Keskkular, and D. R. Paul, *Polymer*, **41**, 239 (2000).
15. N. Kitayama, H. Keskkular, and D. R. Paul, *Polymer*, **41**, 8041 (2002).
16. E. M. Araujo, E. Hage Jr., and A. J. F. Carvalho, *J. Appl. Polym. Sci.*, **87**, 842 (2003).
17. D. R. Paul, "Interfacial agents, compatibilizers for polymer blends", in *Polymer blends*, D. R. Paul and S. Newman, Editors, Academic Press Inc., New York, chapter 1, vol. 2 (1987).
18. C. C. Chen and J. L. White, *Polym. Eng. Sci.*, **33**, 923 (1984).
19. S. Wu, *Polymer*, **26**, 1855 (1985).
20. H. Kim, J. K. Kim, S. Lim, K. Lee, M. Park, and H. -J. Kang, *Polymer(Korea)*, **29**, 565 (2005).
21. E. M. Araújo, E. Hage, Jr., and A. J. F. Carvalho, *J. Appl. Polym. Sci.*, **90**, 3512 (2003).
22. J. Choi, H. Kim, D. Han, J. Lim, D. Oh, and K. Min, *J. Appl. Polym. Sci.*, **101**, 1 (2006).