

저온 충격강도 및 대전방지성 향상을 위한 개질 EPDM을 함유한 polyamide alloy의 제조 및 물성

이 수[†] · 진석환

창원대학교 화공시스템 공학과 고분자연구실
(2011년 8월 23일 접수 ; 2011년 9월 28일 채택)

Preparation and Characterization of Polyamide/MEPDM Alloy to Improve a Low Temperature Impact Strength and Antistatic Property

Soo Lee[†] · Seok-Hwan Jin

*Department of Chemical Engineering, Changwon National University, Korea
(Received August 23, 2011 ; Accepted September 28, 2011)*

Abstract : Alloys of nylon(PA6) and ethylene-propylene-diene polymer, modified with maleic anhydride(MEPDM) were prepared using a melt kneading process. This study focuses on the effects of the content of MEPDM in PA6 blend on the mechanical and thermal properties of such blends where MEPDM is the dispersed phase. Mechanical properties were examined by stress-strain measurements and impact strength test. Both impact strength of PA6/MEPDM at room temperature and at -20°C were improved up to 400-550% with the amounts of MEPDM. However, PA6/MEPDM containing 3-5 wt% of MEPDM showed the about 700 kg_t/m² of the maximum tensile strength but 8.5 % of the lowest elongation. For certain compositions of PA6 with rubbery MEPDM, the interesting reduction of elongation is caused by the reaction of the polyamide amine end groups with maleic anhydride portion in MEPDM, that provided a reinforcement in the PA6 matrix. In addition, the introduction of antistatic agent on the surface of alloys causes significant reduction of their surface electrostatic resistance.

Keywords : polyamide, MEPDM, low temperature impact strength, antistatic.

1. 서론

Polyamide(PA)는 결정성 고분자로서 자기 윤활성, 가공성, 내마모성, 내약품성, 내열성, 마찰

계수, 기계적 성질, 성형성 등이 우수하여 산업 분야 소재로 다양하게 활용되고 있지만 인스트루먼트 판넬, 휠 커버 등의 각종 자동차 부품소재 분야에서는 흡습성, 치수안정성 결여, 낮은 충격강도 및 열변형 온도 등의 단점으로 사용하는데 제한을 받고 있다[1-2].

이러한 장단점을 가지고 있는 PA 소재 중

[†]주저자 (E-mail : slee@changwon.ac.kr)

충격강도를 제외한 인장, 굴곡, 탄성률, 내열성, 치우 안정성, 기체 투과성 등에 현저하게 우수한 PA6을 사용하였다[3].

PA6는 ϵ -카프로락탐을 단량체로 음이온중합에 의해 만들어진 폴리아미드계 고분자로서 위에 말한 장점들을 가지고 있어 섬유 뿐만 아니라 엔지니어링 플라스틱으로도 널리 사용되고 있다. 그러나 유리전이온도(T_g)가 40~50°C 정도이므로 상온 및 저온에서의 내충격성이 약해 장기간 사용 시 기계적 성질이 저하되기 때문에 각종 산업용기계에 사용할 경우 문제점이 있다[4].

PA 뿐만 아니라 고분자 소재의 이러한 내충격성 문제점을 보완하기 위하여 내충격성이 우수한 고무재료와 블렌드하는 연구가 많이 진행되고 있다[5-8]. Polymer 알로이는 개발 시간과 비용을 절약할 수 있다는 장점으로 현재 많은 연구가 진행되어 왔다. 그러나 대부분의 고분자는 서로 상용성이 없어 유용한 블렌드물을 만들기 위해서는 고분자간의 상용성 증진이 매우 중요하다.

PA6의 상용성과 내충격성을 향상시키기 위한 방법에는 에폭시화된 천연고무를 PA6와 블렌드하거나[9] 저밀도 폴리에틸렌과 블렌드하거나[10], 또는 PA6 말단기와 반응할 수 있는 maleic anhydride[11-12], 스티렌-MMA graft EPDM공중합체[13] 및 에틸렌-프로필렌 공중합체[14] 등의 고무상의 물성을 가진 고분자를 블렌드하는 방법 등이 보고된 바가 있다.

EPDM(ethylene-propylene-diene monomer rubber)는 에틸렌과 프로필렌과 디엔이 불규칙적으로 결합한 삼원중합체로서 화학구조에 극성기가 없어서 높은 유전력 및 코로나방전 저항성을 가지고 있다. 그리고 EPDM 고무는 대체적으로 낮은 경도와 높은 슬립 저항특성을 지니고 있다[15-17].

이러한 특징을 가진 PA6와 MA로 개질된 EPDM을 blend하여 저온 충격 강도가 향상된 소재를 얻으려 하였으며, 인장 특성과 열적 성질에 미치는 영향도 조사하였다.

2. 실험

2.1. 시료

본 연구에 사용된 PA6은 Table 1에 나타난

바와 같은 물성을 가진 코오롱사의 KN170을 사용하였다.

Table 1. Physical properties of PA6 (KN170)

Properties	Value	Test
Relative viscosity	3.18	H ₂ SO ₄ (96%)
Color	70.0 L value -1.5 b value	Color Meter
Water content	0.06%	KF method

MEPDM은 Table 2에 나타난 바와 같은 금호 폴리캠의 KEPA1130으로 주요 분자사슬이 단일 구조로만 이루어진 에틸렌-프로필렌계 EPDM에 무수말레인산을 그래프트시킨 특수 고분자 고무이며 내열성, 내오존성 및 내후성이 우수하며, 또한 비결정성 고무로 이루어져 저온 충격강도에도 매우 우수한 특성을 나타내는 고무이다.

Table 2. Physical properties of MEPDM (KEPA1130)

Properties	Value	Test
Flowness	2	ASTM D 1238
sp. gr	0.87	ASTM D 3575
T_g	-46°C	DSC
Volatiles	<0.12%	ASTM D 148
Yellowness	13	AM S 77-017

또한, 정전기 방지제로 사용된 AS-1은 일본에서 제조된 액상의 용액으로 성분은 알려져 있지 않은 제품을 분석 후 직접 도포하여 사용하였다.

2.2. 시편 제조

PA6/MEPDM 알로이 시편을 제조하기 위해 먼저 PA6과 MEPDM을 Table 3에 나타난 비율로 정량하여 DST사의 kneader의 시료 투입구에 넣고 약 10분간 250°C로 유지하여 용융시킨 후 230°C로 예열된 시편 제조용 금형에 옮긴 후 상부 금형을 닫아 230°C로 유지된

Kee-Pae사의 heating press에 넣고 약 3분에 걸쳐 10 MPa의 압력이 될 때까지 서서히 압력을 가한다.

성형 후 시편 제조용 금형 상, 하부를 분리하여 10×10 cm의 plate을 얻었고 이 시편을 다시 시편 가공기를 이용하여 인장강도 및 충격강도용 시편을 제작 하였다.

Table 3. The compositions of PA6/ MEPDM alloys

Sample	PA (wt%)	MEPDM (wt%)
EP-0	100	-
EP-1	99	1
EP-3	97	3
EP-5	95	5
EP-10	90	10
EP-15	85	15

2.3. 물성 분석

화학적 구조를 분석하기 위해서 일본 Jasco사의 FT-IR 6300 적외선분광기를, 인장물성과 충격물성은 한국 DST사의 Universal testing machine과 I-Zod impact tester를 각각 사용하였다. 열적 특성은 프랑스 Setaram사의 Setsys 16/18을 사용하여 TGA(N₂ purging, 40~800°C, 20°C/min) thermogram과 미국 TA Instrument사의 Q20를 사용하여 DSC(N₂ purging, -50~300°C, 10°C/min) thermogram을 얻었다. 시편의 분산상태를 확인하기 위하여 TESCAN사의 전자주사현미경(FE SEM MIRA IILMH)으로 표면과 단면을 측정하였다.,

또한, 대전방지제 AS-1의 성분을 확인하기 위하여 미국 HP사의 HP6890 & 5973 GC-MSD를 사용하였다.

각 알로이 시편의 정전기 및 표면저항은 일본 Simco사, FMX-003 정전기 측정기와 일본 Hioki사, I-3244(420Ω~42 MΩ) Digital multi meter를 각각 이용하여 측정하였다. 먼저 시편 표면의 이물질 및 이형제를 제거하기 위해 메탄올을 이용하여 시편 표면을 깨끗하게 닦은 후 정전기 및 표면저항을 측정한 다음 대전방지제를 시편 표면에 도포하여 재측정하여 비교하였다. 이 때 정전기량의 경우 0에 가까워질수

록 정전기를 띄지 않는 것을 의미한다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 화학적 구조

위와 같은 방법으로 제조한 시편의 화학적 구조를 확인하기 위해 FT-IR로부터 얻은 적외선 분광 스펙트럼을 Fig. 1에 나타내었다. 여기서 보는 바와 같이 PA6의 경우 1670~1640 cm⁻¹의 amide C=O 피크를 확인하였고, 3000~2850 cm⁻¹ 부근의 C-H 신축진동 피크, 3500~3100 cm⁻¹의 N-H 신축진동 피크를 확인할 수 있었다. 그리고 MEPDM의 경우 3000~2850 cm⁻¹ 부근의 C-H 신축진동 피크를 확인하였으며, PA6/MEPDM 알로이에서는 두 고분자의 특성 피크를 모두 확인할 수 있었다.

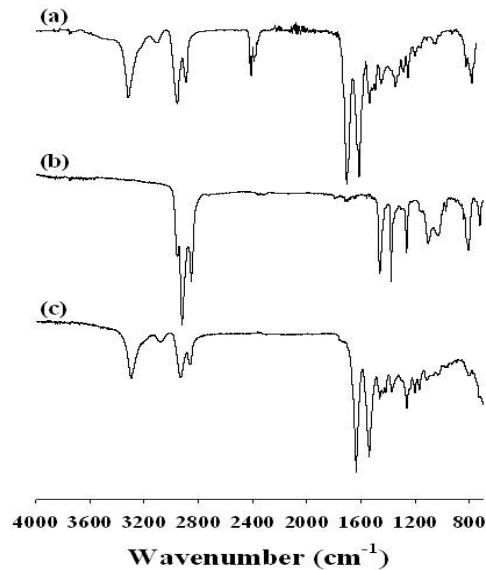


Fig. 1. FT-IR spectra of PA6/MEPDM alloys; (a) PA6, (b) EPDM, and (c) EP-15.

3.2. 충격 강도

PA6의 충격물성을 향상시키기 위해 MEPDM을 용융 블레드하여 알로이 시편을 제조하고 I-zod impact tester를 이용하여 상온 및 저온 (-20°C)에서의 충격강도를 측정하여 결과를 Table 4에 나타내었다. MEPDM 첨가량이

15 wt%까지 늘어남에 따라 상온에서의 충격강도가 12.3 J/cm^2 에서 70.2 J/cm^2 로 큰 폭으로 향상되었다. 저온 충격강도 역시 MEPDM이 늘어남에 따라 7.2 J/cm^2 에서 27.8 J/cm^2 로 증가하였다.

Table 4. The impact strengths of PA6 blended with MEPDM

Sample	Impact strength (J/cm^2)	
	25°C	-20°C
EP-0	12.3	7.2
EP-1	8.2	6.4
EP-3	12.1	11.3
EP-5	17.5	12.8
EP-10	22.1	17.0
EP-15	70.2	27.8

3.3. 인장 물성

PA6/MEPDM 블렌드의 인장강도 및 신율은 DST사의 UTM을 이용해 측정하였다. Table 5에 나타낸 바와 같이 MEPDM의 양이 3~5 wt%일 때 인장 강도는 550.0 kgf/cm^2 에서 700 kgf/cm^2 이상으로 30% 이상 증가하였으나, 3% 첨가부터 15%까지의 MEPDM을 첨가한 경우 신율은 PA6 보다는 현저히 낮으나 다소 증가하는 경향을 보였으나 인장강도는 600 kgf/cm^2 까지 감소함을 볼 수 있었다.

Table 5. Tensile strength and elongation of PA6/MEPDM alloys

Sample	Tensile strength (kgf/cm^2)	Elongation (%)
EP-0	550.0	39.7
EP-1	560.5	31.7
EP-3	736.0	8.4
EP-5	709.3	12.9
EP-10	626.4	12.0
EP-15	591.8	14.2

EP-3의 경우처럼 신율이 PA6보다 크게 감소하는 이유는 고무상인 MEPDM을 첨가하더라도 maleic anhydride로 개질된 EPDM과 PA6의 말단에 있는 아민기가 반응하여 새로운 결합으로 flexibility가 감소하기 때문으로 판단된다.

3.4. 열적 특성

PA6/MEPDM 알로이 시편의 열적 성질인 TGA와 DSC thermogram을 Fig. 2와 Fig. 3에 각각 나타내었다.

Fig. 2에서 보는 바와 같이 MEPDM이 PA6에 비해 열적으로 안정하였으며, Fig. 3의 DSC thermogram에서 PA6의 경우 223°C 부근에서 용융점이 확인되었으며, 순수 EPDM의 경우 165°C 부근에서 용융점이 확인되었다.

또한, MEPDM의 양이 증가할수록 165°C 부근의 MEPDM 용융점 피크가 점차 늘어나며 PA6/MEPDM 알로이의 용융점이 약 5°C 가량 높아짐을 확인할 수 있었다. 이는 PA6와의 상용성이 약간 존재하고 있음을 보여주는 것으로 판단된다.

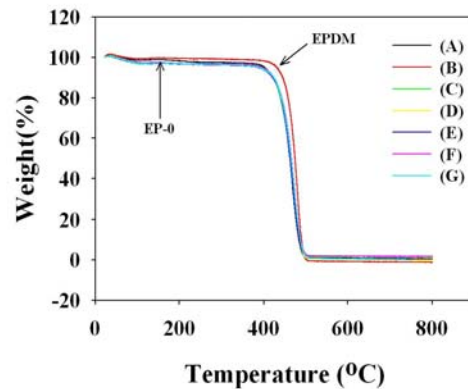


Fig. 2. TGA thermograms of nylon blended with various amounts of MEPDM; (A) EP-0, (B) MEPDM, (C) EP-1, (D) EP-3, (E) EP-5, (F) EP-10, and (G) EP-15.

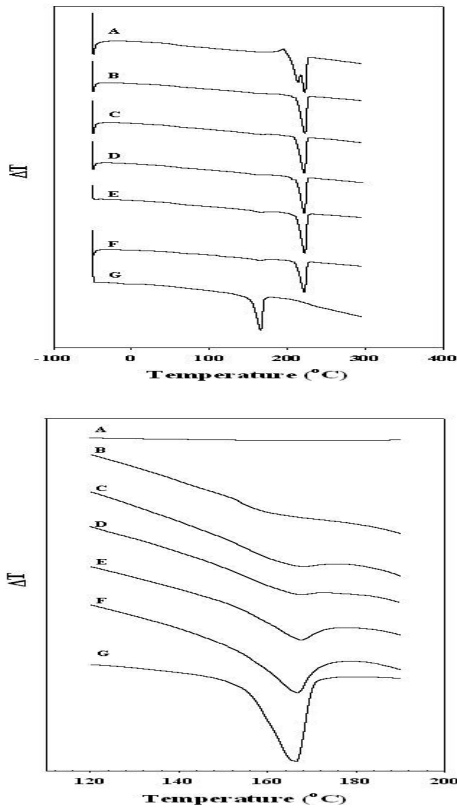


Fig. 3. DSC thermograms of nylon blended with various amounts of MEPDM; (A) EP-0, (B) EP-1, (C) EP-3, (D) EP-5, (E) EP-10, (F) EP-15, and (G) MEPDM.

3.5. Morphology

개질된 EPDM이 함유된 알로이 시편의 morphology를 확인하기 위해 SEM을 이용하여 얻은 표면과 단면의 image를 각각 Fig. 4와 Fig. 5에 나타내었다. 전체적으로 15%까지의 MEPDM이 함유된 알로이의 분산정도는 양호함을 보이고 있다.

3.6. 대전 방지 특성

대전성능을 구현하기 위해 플라스틱 수지의 표면 도포용 대전방지제로 널리 사용되고 있는 계면활성제(AS-1)를 입수하여 gas chromatography(GC)를 사용하여 Fig. 6에 나타낸 바와 같이 주요 성분을 분리하였고, 질량분

석기를 이용하여 분리된 성분들을 정성적으로 분석한 결과 주성분은 3.9분에 용출된 sodium nitrate와 5.74분의 dimethyl methyl phosphonate 및 11.05분의 dimethyl ethyl phosphonate로 확인되었다.

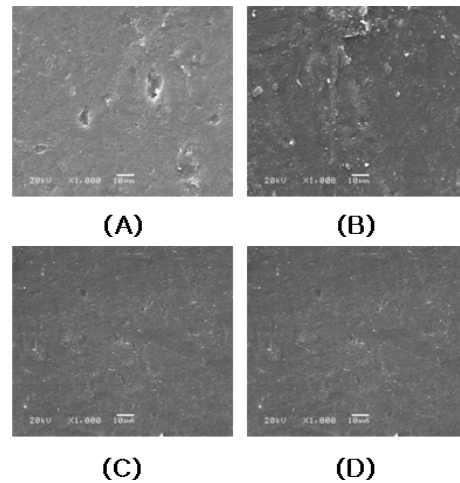


Fig. 4. SEM images of the surfaces of PA6 blended with various amounts of MEPDM(X1000); (A) EP-1, (B) EP-3, (C) EP-10, and (D) EP-15.

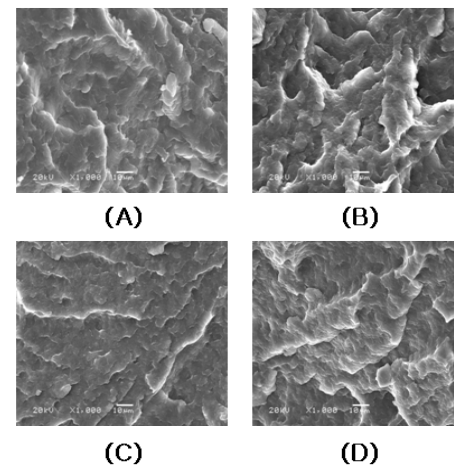


Fig. 5. SEM images of the fracture surfaces of PA6 blended with various amounts of MEPDM(X1000); (A) EP-1, (B) EP-3, (C) EP-10, and (D) EP-15.

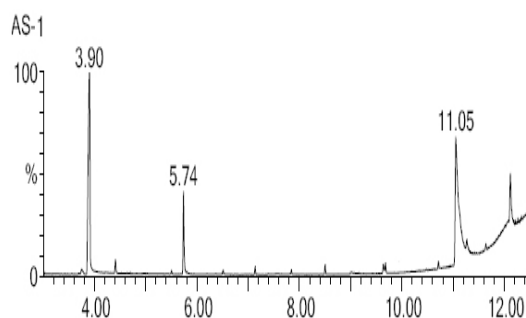


Fig. 6. GC chromatogram of AS-1.

PA6/MEPDM 알로이 시편에 대전방지제인 AS-1을 도포한 전후의 표면 정전기양과 표면 저항을 측정하여 Table 6에 나타내었다.

그 결과 정전기량의 경우 대전방지제를 도포하기 전 음의 값으로 비교적 크게 나타났으나 대전방지제 도포 후 20% 이상 감소하였으며, 표면 저항의 경우 대전방지제 도포 후 MEPDM이 10 wt% 함유된 알로이의 경우 (EP-10) 16.77 MΩ으로 측정되었다. 이로부터 PA6/MEPDM 알로이에 대전방지제의 도포 만으로도 표면 저항을 PA6 자체에 비해 31.7 MΩ에서 16 MΩ 정도로 2배 이상 크게 줄일 수 있음을 알았다.

Table 6. Antistatic properties of NY6/MEPDM alloys before and after antistatic agent treatment

Sample	Before		After	
	(kV)	(MΩ)	(kV)	(MΩ)
EP-0	-0.13	> 42	-0.01	31.72
EP-1	-0.22	> 42	-0.03	16.23
EP-3	-0.26	> 42	-0.04	15.78
EP-5	-0.27	> 42	-0.06	15.59
EP-10	-0.40	> 42	-0.04	16.77
EP-15	-0.35	> 42	-0.07	15.75

4. 결론

PA6와 MEPDM을 배합하여 그 물성을 측정 한 결과 MEPDM의 양이 5 wt% 이상일 때 상온 및 저온 충격강도가 크게 향상되는 것을 확

인하였으며, 인장강도의 경우 3 wt% 이상 첨가 되었을 때 기존 PA6의 인장강도와 비교해 매우 우수한 인장강도를 확인할 수 있었다. 그러나 신율의 경우는 오히려 10% 정도로 60% 이상 감소하는 경향을 나타내었다. 이러한 이유는 고무상인 MEPDM을 첨가하더라도 maleic anhydride로 개질된 MEPDM과 PA6의 말단에 있는 아민기가 반응하여 새로운 공유결합을 형성하여 flexibility가 감소하기 때문으로 판단된다.

또한, PA6/MEPDM 알로이에 대전방지제의 도포만으로도 표면 저항을 PA6 자체에 비해 2배 이상 크게 줄일 수 있다.

참고문헌

1. L. W. Kim, S. H. Yoo, and C. K. Kim, Characteristics of Nylon 6/Poly (acrylonitrile-co-styrene-co-acrylic rubber) Blends Containing Compatibilizer, *J. Polym. Soc. of Kor.*, **31(1)**, 8 (2007).
2. W. H. Jang, J. S. Go, Mechanical Properties and Morphology of Polyamide 6/Maleated Polypropylene Blends, *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, **10(8)**, 1136 (1999).
3. D. W. Chung, and P. Y. Kim, Study on the Characteristics of Nylon/Clay Nanocomposite Prepared by Monomer Casting Method, *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, **16(4)**, 502 (2005).
4. D. S. Ji, J. H. Kim, and C. S. Yoon, A Study on The Tensile Properties and Impact Behavior of Polyurethane/Nylon6 Melt Blends, *J. of Polym. Soc. of Kor.*, **26(4)**, 483 (2002).
5. C. Pagnouille, C. Koning, L. Leemans, and R. Jérôme, Reactive Compatibilization of SAN/EPR Blends. 1. Dependence of the Phase Morphology Development on the Reaction Kinetics, *Macromolecules*, **33(17)**, 6275 (2000).
6. C. Pagnouille, and R. Jérôme, Reactive Compatibilization of SAN/EPR Blends. 2. Effect of Type and Content of Reactive Groups Randomly Attached to SAN,

- Macromolecules*, **34(4)**, 965 (2001).
7. L. Huang, Q. Pei, Q. Yuan, H. Li, F. Cheng, J. Ma, S. Jiang, L. An, and W. Jiang, Brittle-ductile transition in PP/EPDM blends: effect of notch radius, *Polymer*, **44(10)**, 3125-3131(2003).
 8. S. C. Tjong, W. D. Li, R. K. Y. Li, Impact toughening behaviour of quaternary PP/HDPE/EPDM/EP blends, *Eur. Polym. J.*, **34(s5-6)**, 755-760(1998).
 9. V. Tanrattanakul, N. Sungthong, and P. Raksa, Rubber toughening of nylon 6 with epoxidized natural rubber, *Polymer Testing*, **27(7)**, 794 (2008).
 10. Y. B. Chung, and S. H. Ryu, Low density polyethylene/nylon-6 reactive blend using corotating twin screw extruder, *J. of Rubber. Soc. of Kor.* **40(3)**, 159 (2005).
 11. G. Hu, B. Wang, and X. Zhou, Effect of EPDM-MAH compatibilizer on the mechanical properties and morphology of nylon 11/PE blends, *Materials Letters*, **58(s27-28)**, 3457 (2004)
 12. B. Wang, G. Hu, L. Wei, Melting Behavior, Nonisothermal Crystallization Kinetics, and Morphology of PP/Nylon 11/EPDM-g-MAH Blends, *J. Appl. Polym. Sci.*, **107(5)**, 3013 (2007).
 13. J. Fu, L. Wang, and A. Zhang, Toughening effect of EPDM-graft-methyl methacrylate and styrene on MS resin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **108(6)**, 3507 (2008).
 14. Z. Oommen, S. R. Zachariah, S. Thomas, G. Groeninck, P. Moldenaers, and J. Mewis, Melt rheology and morphology of uncompatibilized and in situ compatibilized nylon-6/ethylene propylene rubber blends, *J. Appl. Polym. Sci.*, 92(1), 252 (2004).
 15. M. M. Green and H. A. Wittcoff, "Organic Chemistry Principles and Industrial Practice", p. 170, Wiley, Weinheim, Germany(2003).
 16. D. K. Louie, "Elastomers", pp. 16-116, DKL Engineering, Inc., Richmond Hill, Canada(2005).
 17. R. Karpeles and A. V. Grossi, "EPDM Rubber Technology", Handbook of Elastomers, 2nd Ed., pp. 845-876, Marcel Decker, Inc., New York(2001).