

기능화된 SBS Triblock 공중합체에 의한 나일론 강화에 관한 연구 : 1. 고무의 기능화와 블렌드의 특성

이 재 환* · 서 용 석** · 황 승 상 · 김 광 응 · 홍 성 일*

한국과학기술연구원 고분자공정연구실 · *서울대학교 섬유공학과

(1992년 3월 2일 접수)

A Study on Nylon-6 Toughening by Poly(styrene-b-butadiene-b-styrene) Triblock Copolymer :

1. Rubber Functionalization and Blend Properties

Jaehwan Lee*, Yongsok Seo**, Seung Sang Hwang, Kwang Ung Kim, and Sung Il Hong*

Polymer Processing Laboratory, KIST, P. O. Box 131, Cheongryang, Seoul, Korea

*Dept. of Textile Engineering, College of Engineering, Seoul National University, Seoul, Korea

(Received March 2, 1992)

요 약 : SBS 트리블록공중합체를 dicumyl peroxide(DCP)를 개시제로 사용하여 maleic anhydride(MA)와 반응시킨후 나일론6와 이축혼련기내에서 혼합하여 강화된 나일론을 제조하였다. DCP의 양을 고정시키고 MA를 변화시켜서 서로 다른 정도로 기능화된 SBS고무가 나일론에 첨가되었을 때 이들이 블렌드의 열적, 유변학적 성질 및 인장강도에 미치는 영향을 살펴보았다. MA가 첨가되었을 때 실제로는 부가반응이외에 서로 다른 분자의 디엔의 이중결합간에 반응하여 가교반응을 일으키므로 기능화된 고무의 성질은 가교반응의 정도에 따라서 다르게 나타났다. 그러나 단일상내에서 가교반응이 진행되어 나타나는 기계적성질의 변화와는 달리 가교된 고무의 블렌드 인장강도에 대한 영향은 그리 크지않았다. 나일론6과 고무와의 전반적인 거동은 고무의 분산 상태에 따라서 변화하였다.

Abstract : SBS triblock copolymer was functionalized with maleic anhydride(MA) using dicumyl peroxide(DCP) as an initiator. Functionalized rubber was blended with nylon6 in a twin screw extruder to prepare toughened nylon. DCP amount was fixed as 0.3 part. MA amount was varied from 0.5 to 2 parts of the rubber by weight. Different amounts of functionalized rubbers were blended with nylon 6. Thermal, rheological and mechanical(tensile strength) properties of the blends were investigated. The crosslinking effect of the rubber on tensile strength of the blends was also investigated. Unlike crosslinking effect on tensile strength of the single phase, remarkable change was not noticed in the toughened nylon. General behaviour of the toughened nylon was changed with the elastomer's dispersion state.

* * 본 논문에 대한 모든 서신 응답자

서 론

나일론들은 공업적인 응용에서는 매우 유용한 폴리머들이다. 그러나 이들은 몇가지 결점이 있는데 예로써 부서지기 쉬운 성질, 고흡습성, 낮은 치수안정성 그리고 과히 높지 않은 열변형 온도등이다. 이러한 여러 결점들은 다른 플라스틱들과 혼합함으로써 보강할 수 있다. 즉 Poly(phenyleneoxide), ABS, Polyolefins, Polycarbonate 또는 합성 고무들과 같은 플라스틱들이 혼합가능하다.¹ 나일론들의 흥미있는 점은 그들이 말단기에 있는 아민이나 카르복실기를 사용하여 화학적인 기능성을 가짐으로서 다른 폴리머들과 반응이 가능하다는 점이다.² 본 연구에서는 나일론의 강화제로써 기능성을 가진 고무를 첨가하여 나일론내에서의 고무입자의 분산을 좋게 함으로써 나일론의 내충격성을 높이고 동시에 분산된 고무의 특성이 나일론블렌드의 성능에 미치는 영향을 살펴보고자 한다. 실제로 이에 대한 유사연구는 국내외적으로 많이 이루어져 왔으며^{3,4,5} 현재에도 계속 관심을 끌고 있는 과제이다. 고무입자가 에너지를 발산하는 기구는 모체 고분자, 고무량, 고무종류, 고무입자크기, 고무와 모체간의 계면에서의 접합상태에서 달라지게 된다. 이 논문에서는 먼저 고무의 기능화와 이에 따른 고무및 블렌드의 여러 기본성질들의 변화를 고찰하였다.

실 험

시약 및 재료

본 연구에서 사용한 모체수지는 Nylon 6 로써 상업적으로 판매되는 것으로 Kolon 사의 KNIII($M_n = 20,000$ (g/mol), $\eta_{rel} = 2.45$ in 96% H_2SO_4 , 아민 end group($-NH_2$) = $4.5 \text{ eq}/10^5\text{g}$ 이고 카르복실 end group($-COOH$) = $6.0 \text{ eq}/10^5\text{g}$)이었다. 사용된 고무는 styrene 계 thermoplastic elastomer 인 Shell 사의 Kraton D1102 로써 이는 Poly (styrene-b-butadiene-b-styrene) 의 트리블록 공중합체이며 $M_n = 69,000$ 이고 ρ (밀도) = $0.94 \text{ g}/\text{cm}^3$, styrene 과 bu-

tadiene 의 비는 28 : 72 였다. SBS는 dicumylperoxide를 개시제로 써서 여러농도의 maleic anhydride를 접합시켰다. 그외에 금호EPDM(Ethylene-propylene-diene terpolymer, 68 : 28 : 4, KEP570 P)도 사용하였으나 EPDM은 diene의 비율이 높아 가교반응이 많이 일어나서 실제 강화나일론 제조에는 사용하기 어려웠다.

고무개질

SBS 트리블록공중합체에 MA 를 붙여 관능기를 부여하는 일은 Brabender 사의 이축 혼련기 (Twin screw compounder, DSK 42/7, Brabender OHG, W. Germany)를 사용하였다. 사용한 이축 혼련기는 barrel boring 이 42mm, length 7D, intermeshing type 으로 혼련시 스크류의 회전은 30rpm으로 고정하였다. MA량은 여러 농도로 변화시켰으며 DCP량은 0.3 part로 고정하였다. 접합된 MA 량은 유리 MA를 물로써 24시간 이상 상온에서 씻고 진공오븐에서 100℃에서 하룻밤 동안 건조시킨 후 IR Spectroscopy 와 적정법을 이용하여 측정하였다.

MA 적정

반응한 고무를 물속에서 48 시간이상 담구어 놓음으로서 anhydride group 을 가수분해시켰다. 50℃에서 하룻밤동안 건조시킨 다음 SBS 를 THF/methanol(9/1) 의 혼합용매에 상온에서 용해시킨 후 0.1 M NaOH solution 으로 적정하였다.

Infrared spectroscopy

반응고무의 적외선 스펙트럼을 압출필름을 이용하여 측정하였다. MA의 성분은 anhydride group 의 carbonyl 의 연신진동에 의한 1785 cm^{-1} 의 피크를 CH_2 group의 C-H 연신진동에 의한 715 cm^{-1} 와 연관시켜서 계산하였다. IR 측정은 Mathson Instrument의 Alpha Centauri 기종을 사용하여 32scan, 4 sec 의 resolution으로 측정하였다.

Rheometry

Nylon 6와 고무의 점도를 사출온도에서 전단율의 함수로 측정하였다. 사용된 기기는 RDS 7700 (Rheometrics Co., U.S.A)으로써 평행판의 지름 및 시편두께는 각각 2.5cm와 0.12cm로 하였다.

기계적 성질측정

Instron 인장시험기(Model 4202)를 이용하여 상온에서 블렌드 수지의 인장강도와 파단신률을 측정하였다. 측정방법은 ASTM D638M-84(인장시험)을 따라서 행하였으며 Cross head speed는 10mm/min였다.

결과 및 고찰

고무의 기능화

고무에 MA를 접합시키는 것은 상술한 바와 같이 이축혼련기를 사용하였다. 개시제 농도는 0.3 part로 고정하였다. 개시제로는 DCP(Dicumyl Peroxide)를 사용하였는데 이는 elastomer 압출시 비교적 높은 온도(220~240°C)에서 안정한(즉 긴 반감기를 가지는) 과산화물이기 때문이다. DCP는 Fig. 1과 같은 반응기구를 거쳐서 분해된 후 생성된 라디칼들에 의하여 MA의 부가 반응이 일어나게 된다. MA가 elastomer에 부가된 후 Nylon 6의 amine end group과 반응하여 amide-acid 화합물을 거쳐 imide

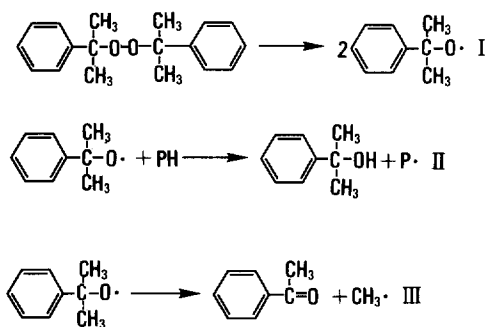


Fig. 1. DCP decomposition.

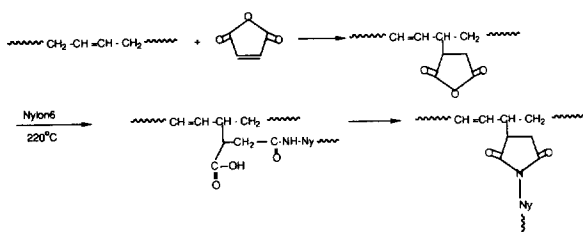


Fig. 2. Nylon-6 addition to MA-g-SBS rubber.

결합을 이루게 된다(Fig. 2). 라디칼이 고분자의 수소를 빼앗아 새로운 폴리머 라디칼을 형성했을 때 고분자 라디칼과 라디칼이 서로 반응하여 가교반응(crosslinking reaction)이 일어나게 된다. 또 다른 반응으로는 maleic anhydride가 인접한 고분자 사슬 간에 methylenic 탄소원자에 반응하여 가교 반응을 일으킬 수 있다(Fig. 3). 실제로 실험에서 MA가 2 parts 이상 첨가된 경우에는 지나친 가교반응으로 인하여 압출된 고무가 분말상으로 나타났다. 따라서 Kraton D1102의 기능화에는 MA가 2 parts 미만으로 첨가되어야 한다.

SBS 에 MA가 접합됐는가는 적정과 IR spectrum으로 관찰하였다. MA의 양은 0.5, 1, 1.5 part로 달리하였으며 각각에 대하여 적정한 값과 IR에 의한 결과는 비슷하였다. Fig. 4는 대표적인 IR spectrum으로 MA가 1part 첨가되었을 때의 스펙트럼을

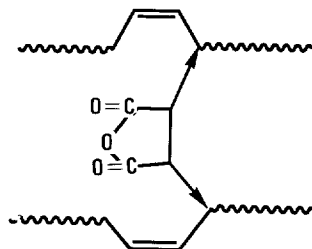


Fig. 3. Intermolecular α -addition to methylenic carbon atoms in adjacent chains.

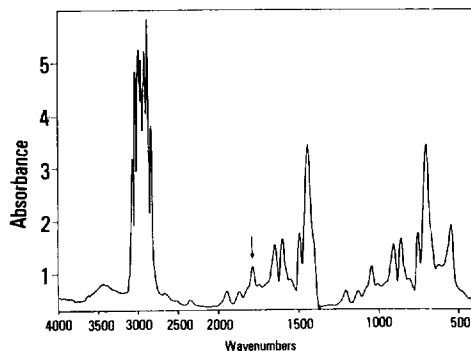


Fig. 4. Infrared spectrum of a functionalized SBS rubber.

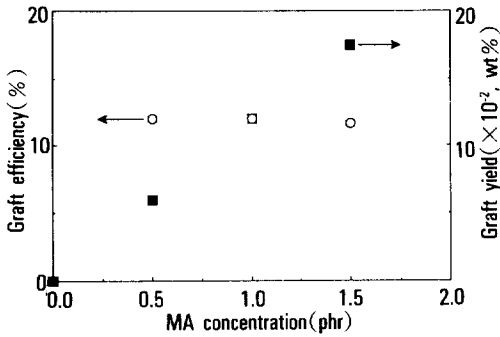


Fig. 5. MA concentration grafted on the rubber and graft efficiency versus added MA amount.

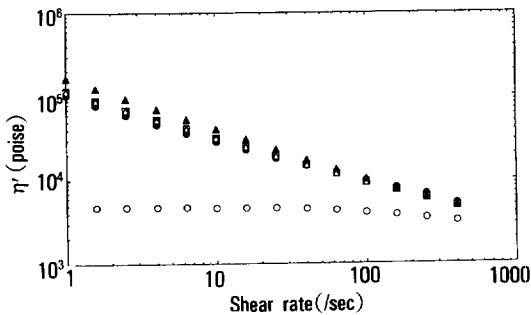


Fig. 6. Real part of complex viscosity of nylon 6 and SBS rubbers versus shear rate at 240°C, ○ nylon-6, ● pure SBS, □ 0.5part MA added SBS, △ 1part MA added SBS, ▲ 1.5part MA added SBS.

나타내며 MA 접합효율은 세 경우 모두 첨가된 MA의 10% 정도로 나타났다(Fig. 5).

유변학적 성질

Nylon 6 와 순수SBS 및 변형된 고무의 용융점도는 Fig. 6의 경우에서 보는 바와 같이 전단율이 증가함에 따라 감소한다. 이 현상(shear thinning effect)은 고분자 용융체 전반에 걸쳐 공통적으로 일어나며 실험의 전단율범위 내에서는 고무의 점도변화가 나일론 6 보다 더 급격함을 알 수 있다. 용융점도는 MA의 양이 증가함에 따라 약간 작은 값을 보이다가 다시증가하였으나 전단율이 증가함에 따라 그 차이는 감소하였다. MA의 양에 따른 이런 변화는 가교도가 다르기 때문이며 MA가 1 part정도 첨가되었을 때 가교도는 최저점부근에 다다른다. 낮은 전

단율에서 나일론 6와 고무의 점도차는 더욱 크고 전단율이 높을 수록 작아졌다. 이러한 현상은 온도가 높아짐에 따라서 더욱 현저히 나타나게 되며 이는 다른 실험결과와의 현상과도 비슷하다.² 따라서 나일론 6와 SBS 고무와의 혼합은 전단율은 높고 온도는 낮을수록 고무상의 분산이 균일하게 일어나리라고 기대할 수 있다. 실제 실험에서는 압출가능한 온도까지 낮추어서 이축혼련기의 온도를 200-240-240°C (호퍼/용융지역/다이) 로 일정하게 하고 30rpm에서 압출하였다.

나일론과 고무간의 반응과 고무입자의 분산

나일론 6와 3 종류의 SBS 고무(각각 MA 0.5, 1, 1.5 part 첨가 된 SBS)를 섞은 블렌드를 제조하였으며 이때 고무의 량은 10%, 20%, 30%로 각각 변화시켰다. 결합제(Nylon 6-g-rubber)가 첨가되지 않았을 때에는 고무입자의 크기는 매우 컸다(10 μm 이상 Fig. 7a). 그러나 MA로 변형된 고무가 첨가됨에 따라 입자의 크기는 현저하게 작아졌다(Fig. 7 b~d). 이 경우는 나일론과 고무의 경계면에서 반응이 일어나게 됨에 따라 계면 장력이 현저하게 줄어들게 되어 분산상의 크기를 작게 하기 때문이다.⁵ 그러나 본 연구에서 사용된 범위내의 MA량에서는 분산상의 차이를 일관성있게 관찰할 수 없었다. 즉 MA가 많이 사용되었다고 해서(접합된 MA의 량이 어느정도 많다고 할지라도) 분산된 입자의 크기는 큰 영향을 받지 않았다. 오히려 MA가 많이 사용된 경우 입자의 크기가 증가하는 경우도 있었는데(MA 1.5 part 첨가된 rubber 30%와의 혼합체) 이는 전술한 바와 같이 가교반응으로 인하여 경화된 고무가 많았기 때문으로 사려된다.

접합된 MA가 나일론 6와 반응하여 이미드 결합을 이루는 것은 IR spectroscopy 로 쉽게 확인할 수 있다. 즉 블렌딩 된 것을 포름산을 이용하여 나일론을 녹여낸후(50ml 98% 포름산) 용액(또는 colloid) 상태를 원심분리기를 이용하여 분리한다. 처음에 포름산으로 용해할 때에 고무상은 포름산에 녹지않으며 백색의 현탁액이 형성되면 나일론과 고무사이에 접

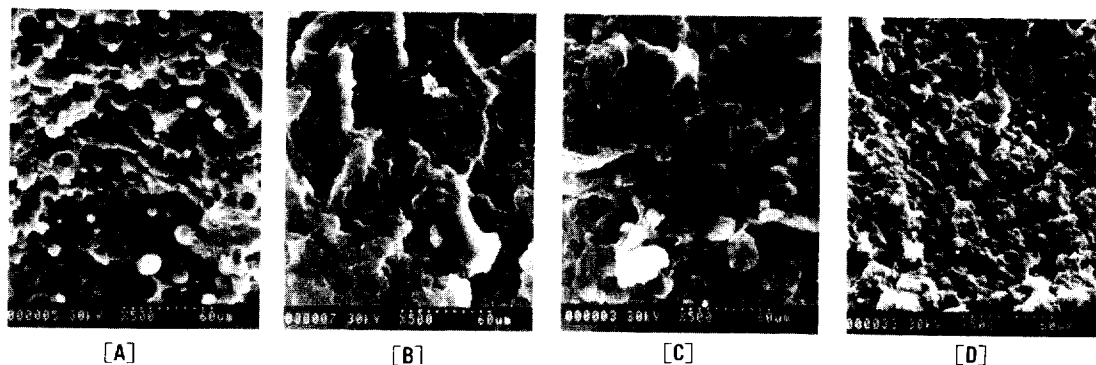


Fig. 7. Scanning electron photomicrographs of blends(Nylon : modified SBS=80 : 20)(500x) a) no modification b) 0.5 part MA added SBS c) 1part MA added SBS d) 1.5part MA added SBS.

합반응이 일어난 것으로 사려된다. 원심분리시 아래에 남은 맑은 액을 주사기를 이용하여 제거하고 다시 포름산을 이용하여 용해과정을 반복한다. 세 번 정도 이과정을 거친후 남은 잔유물을 물로써 씻어내고 진공 오븐에서 100℃ 정도에서 하룻밤 건조시킨다. 이것을 필름을 만든후 IR을 찍어보면 1785 cm^{-1} 의 MA peak가 줄어든 것을 확인할 수 있으며 이는 고무에 접합되어 있는 MA가 반응하였다는 것을 의미한다. 이 때 IR spectrum에서는 접합된 Polyamide의 강한 peak로 인하여 imide 결합이 형성되었는지는 확인할 수 없으나 1720 cm^{-1} 의 강한 자유산 peak가 존재하지 않는 것으로 보아 free acid와 amide 결합보다는 imide 결합으로 있는 것으로 사려되며 이는 Boggreve^{7,8}등의 결과와도 일치한다. 이 잔유물을 원소분석시킨 후 N의 양을 측정하면 접합된 Nylon의 양을 알 수 있다.

본 연구에서 사용된 MA의 범위내에서는 MA가 고무에 접합되어 나일론과 반응함으로써 계면 장력이 줄어들게 되어 분산상태는 현저히 좋아지게 되나, 입자의 크기는 접합된 MA량에 큰 영향을 받지 않는 것으로 나타났다. 나일론과 고무와의 접합상태는 주사 현미경으로 직접 관찰할 수 있었다. 극단적인 경우 Fig. 8에서 가교가 많이 된 EPDM(Ethylene-Propylene-Diene terpolymer)고무에서 고무입자와 모체인 나일론과 결합되어 있는 것을 볼 수 있으며 확대도에서는 분산상과 모체의 경계가 하나로 합쳐



Fig. 8. Scanning electron photomicrographs of the interface between modified EPDM and nylon(8000x).

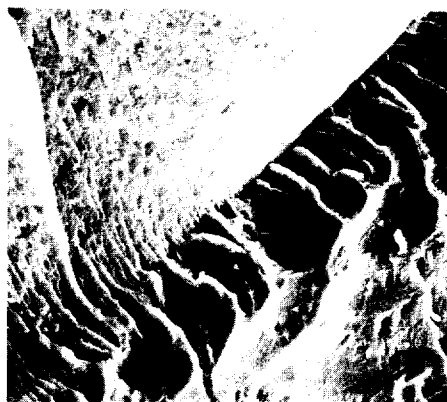


Fig. 9. Magnified picture of Fig. 8(12000x).

지는 영역을 볼 수 있다(Fig. 9).

인장강도 및 열적 성질

강화된 수지의 인장실험에서는 대체로 예상된 결과를 얻었다. Fig. 10은 MA 1 part 첨가시 인장실험에서의 항복응력을 순수나일론에 대하여 표준화한 값을 나타낸 것으로 대체로 고무의 부피가 증가함에 따라 계면간의 결합력이 약하므로 항복응력은 감소한다. SBS 고무의 경우도 입자크기에 관계없이 고무의 부피에 따라서 항복응력이 변하는 것을 볼 수 있으며 이는 Boggreve²등의 실험결과와 유사한 경향을 보인다. Fig. 11은 80 : 20(Nylon6 : modified SBS)블렌드의 절단신장율을 MA의 양에 따라 나타낸 것으로서 MA의 양이 증가함에 따라 신장율은 증가하였다. 이는 앞의 항복응력의 경우와 마찬가지로 MA의 양이 증가함에 따라 계면에서의 반응이 증가하여 계면접착력이 좋아졌기 때문으로 사려된다. Fig. 12 와 13은 80 : 20(Nylon6 : modified SBS)블렌드의 인장파단면을 현미경으로 확대한 것이다. Fig. 12a는 MA 가 1 part 첨가된 SBS 고무를 20% 첨가했을때의 블렌드이고 Fig. 12b 는 MA가 첨가되지 않은 순수한 SBS를 20% 첨가한 경우이다. 기능

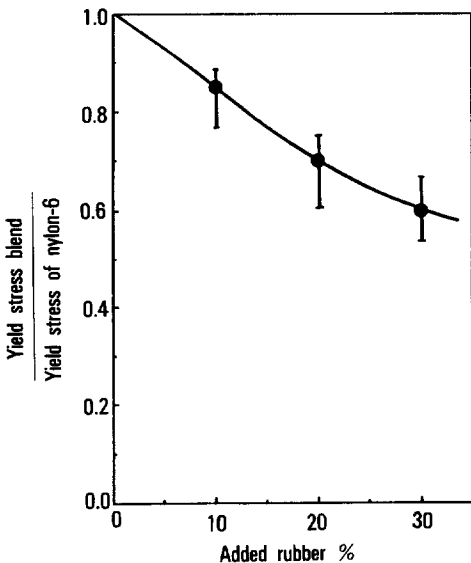


Fig. 10. Normalized yield stress versus rubber contents(1part MA added SBS rubber).

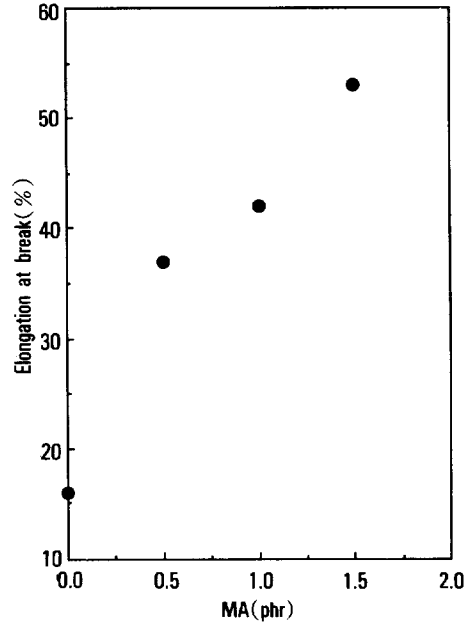
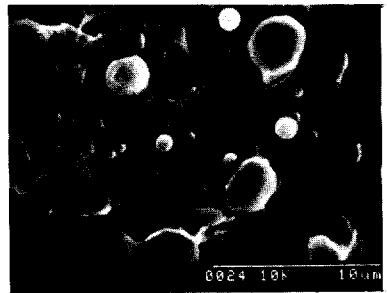


Fig. 11. Elongation at break versus added MA amount.

[A]



[B]

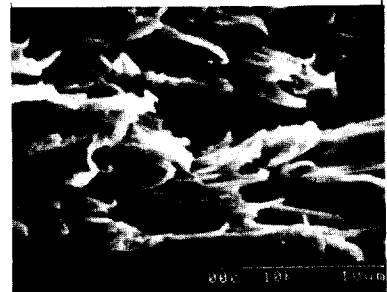


Fig. 12. a) Scanning electron photomicrographs of tensile fracture surface of nylon6/pure SBS blend(80 : 20), b) Scanning electron photomicrographs of tensile fracture surface of nylon6/modified SBS blend(80 : 20) 1part MA added SBS.

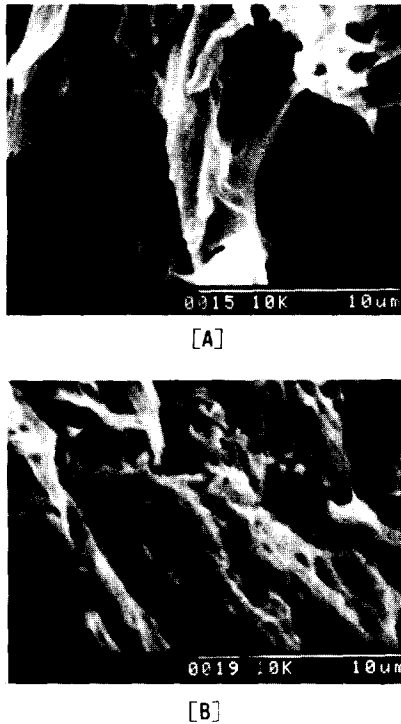


Fig. 13. a) Scanning electron photomicrographs of tensile fracture surface of nylon6/pure SBS blend(80 : 20) after THF etching, b) Scanning electron photomicrographs of tensile fracture surface of nylon6/modified SBS blend(80 : 20) after THF etching(1part MA added SBS).

화된 SBS를 넣은 경우 인장강도는 떨어지지만 고무상과 나일론간의 계면 장력 저하로 순수 SBS를 첨가한 경우보다는 계면간의 접합성이 개선되어서 과단면에서 섬유상의 나일론들이 일정한 방향으로 향한 것을 볼 수 있으나 순수 SBS를 첨가한 경우에는 계면간의 접합성이 전혀 없어서 방향성이 전혀 나타나지 않고 있음을 알 수 있다. 또 충격실험의 경우⁶와 마찬가지로 인장실험의 경우에도 기능화되지 않은 고무의 경우 계면장력이 높아서 입자의 분산이 좋지 않아 고무입자가 매우 큰 형태로 보인다. Tetrahydrofuran(THF)에 10초간 에칭을 하여 고무입자를 녹여낸 경우에도(Fig. 13) 기능화된 경우에는 분산이 미세하여 별다른 차이를 보이지 않으나 순수 고

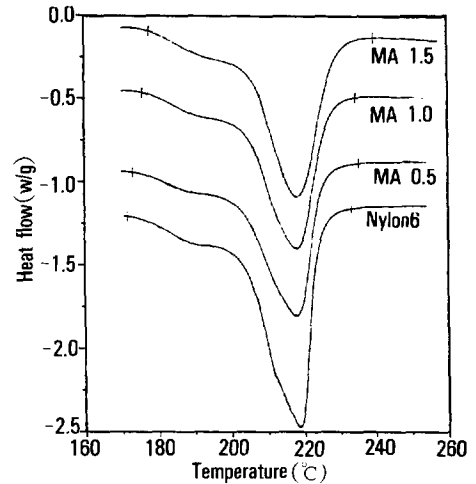


Fig. 14. DSC thermogram of nylon6 and modified SBS blends.

무의 경우에는 큰 고무 입자가 그대로 드러나는 것을 볼 수 있다.

나일론 블렌드의 열적 성질은 나일론과 고무가 비혼합상의 물질들이므로 DSC 측정결과에서 두개의 전이온도를 나타내며 특이한 현상은 발견되지 않았다. Fig. 14(나일론 : 고무 = 70 : 30)에서 보는 바와 같이 나일론 부분의 블렌드의 용융온도는 거의 변화가 없었으나 용융열은 거의 고무함량만큼(30%) 감소하였다.

결 론

SBS 트리블록공중합체를 MA를 접합시켜서 기능화 시켰다. 사용된 Kraton D1102의 경우 MA는 2 part미만의 양이 첨가가능하였으며 그 이상은 가교반응으로 인하여 고무의 압출이 어려웠다. 기능화된 고무의 유변학적 성질은 일반적인 고무와 비슷한 거동을 보였으나 MA의 양에 따라 가교도가 변하므로 이에따라 점도가 변하였다. SEM사진으로부터 기능화된 고무를 첨가함으로써 고무입자의 크기는 매우 작아지고 균일하게 분산된 블렌드를 얻었다. 고무가 첨가됨에 따라 인장강도는 감소하였고 절단신장율은 증가하였다. 기능화된 고무를 첨가하였을 경우 나일

론과의 계면에서의 접촉으로 인하여 파단면에서 섬유상의 나일론들이 일정한 방향으로 향하는 것을 관찰할 수 있었으며 균일한 입자의 분산을 확인할 수 있었다. 블렌드의 열적거동은 비상용계의 특성을 따랐으며 나일론의 용융점은 큰 변화를 나타내지 않았다.

감사의 글 : 본 연구는 1990년도 과학기술처 특정연구 사업(2N07523)에 의하여 이루어 졌습니다. TEM사진과 충격강도 측정을 도와준 제일모직 연구소의 여러분께 감사드리며 많은 제언과 의견교환으로 본 연구를 도와주신 제일모직연구소의 김 형수 박사님께 심심한 감사를 드립니다. 그리고 본 논문의 초고를 자세히 교정해주신 심사위원님들께 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. V. J. Triacca, S. Ziaee, J. W. Barlow, H. Keskkula, and D. R. Paul, *Polymer*, **32**, 1401 (1991).
2. R. J. M. Boggreve and R. J. Gaymans, *Polymer* **30**, 67 (1989).
3. O. Lawson, W. L. Hergenrother, and M. Matlock, *J. Appl. Polym. Sci.*, **39**, 2331 (1990).
4. D. J. Hourston, S. Lane and H. X. Zhang, *Polymer*, **32**, 2215 (1991).
5. S. Wu, *Polym. Eng. Sci.*, **27**(5), 335 (1987).
6. Y. Seo, J. Lee, S.S. Hwang, K.U. Kim, and S.I. Hong, *Polymer*(England) in press.
7. R. J. M. Boggreve, R. J. Gaymans and H. M. Eichenwild, *Polymer*, **30**, 71 (1989).
8. R. J. M. Boggreve, R. J. Gaymans and H.M. Eichenwild, *Polymer*, **30**, 78 (1989).