

기능화된 SBS Triblock 공중합체에 의한 나일론 강화에 관한 연구 : 2. 블렌드의 형태와 내충격성

서 용 석⁺ · 이 재 환^{*} · 황 승 상 · 김 광 응 · 홍 성 일^{*} · 김 형 수^{**}

한국과학기술연구원 고분자공정연구실

^{*}서울대학교 섬유공학과 · ^{**}제일모직 화성연구소

(1992년 3월 2일 접수)

A Study on Nylon-6 Toughening by Poly(styrene-b-butadiene-b-styrene) Triblock Copolymer : 2. Impact Strength of the Blends

Yongsok Seo⁺, Jaehwan Lee^{*}, Seung Sang Hwang, Kwang Ung Kim, Sung Il Hong^{*},
and Hyungsu Kim^{**}

Polymer Processing Laboratory, KIST, P. O. Box 131, Cheongryang, Seoul, 130-650, Korea

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

^{**}Cheil Industries Inc., R&D center, Gochundong, Euiwangshi, Kyunggido, Korea

(Received March 2, 1992)

요 약 : 기능화된 SBS 트리 블록 공중합체를 분산된 탄성체상으로 사용하여 강화된 나일론 6의 기계적 성질(충격강도)을 측정하였으며 분산상의 상태 및 크기를 주사 현미경과 투과 현미경을 사용하여 관찰하였다. 탄성체의 기능화는 maleic anhydride(MA)를 사용하여 용융상태에서 반응시켜 얻었다. 나일론의 내충격성은 기능화된 고무의 첨가량에 따라, 또 입자 크기가 균일할 수록 증가하였다. 투과 현미경의 사진으로 부터 일부 고무입자내에 나일론의 재함유되어 있는 것을 발견하였으나 그 양은 비교적 적었고 첨가된 MA 가 증가할 수록 감소하였다. 강화된 나일론 6의 기계적 성질 데이터로 부터 분산된 고무입자의 성질과 나일론 6의 강화기구와의 관계를 고찰하였다.

Abstract : Toughened nylon 6 was made by blending nylon 6 with a modified elastomer(SBS triblock copolymer). Impact strengths of the nylons were measured. Scanning electron microscope(SEM) and transmission electron microscope(TEM) were used to investigate the size and state of the dispersed phase. Rubber was functionalized by mixing of maleic anhydride(MA) with melt state of nylon 6 in a twin screw extruder in the presence of an initiator. Impact strength of rubber toughened nylon 6 increased with the amount of added rubber, and with uniformity of dispersed phase. Subinclusion of nylon in the rubber phase was observed from TEM micrograph. The subinclusion amount was relatively small and decreased with MA amount. Toughening mechanism of the blends of nylon6 and functionalized rubbers was reconsidered by analyzing the experimental data.

⁺ 본 논문에 대한 모든 서신 응답자

서 론

전보¹에서 밝힌 바와 같이 공업적으로 유용한 재료인 나일론이 지니고 있는 결점들을 다른 플라스틱들과 혼합함으로써 보강할 수 있다. 본 연구에서는 나일론의 강화제로써 기능성을 가진 고무를 첨가하여 나일론의 내충격성을 높이고자 하였다. 실제로 이에 대한 유사연구는 국내외적으로 많이 이루어져 왔으며 현재에도 계속 관심을 끌고 있는 과제이다. 고무를 첨가한 유연한 폴리머들은 실험조건(온도, 전단율, 시편모양 또는 물질계수, 고무농도, 입자크기, 입자간 거리)의 변화에 따라 뚜렷한 깨짐-강인함의 전이(Brittle-Tough(BT) Transition)를 나타낸다. 이 전이를 나타내는 특정온도(Brittle-Tough Transition Temperature)는 여러 변수의 영향을 받는다.^{2~6} Jang⁴에 의하면 깨짐(또는 파편성)에서 강인함으로의 전이는 두 변형 반응기구간의 경쟁이다. 즉 잔금생성(crazing)과 전단항복(shear yielding)이 주된 기구인데 잔금생성 유발응력(σ_{cr})이 전단항복 유발응력(σ_{sh})보다 작을 때에는 폴리머의 쇠약증상은 잔금생성에 의한 것이며 부스러지는 결과를 초래한다. 반면에 $\sigma_{sh} < \sigma_{cr}$ 의 경우에는 전단항복이 주된 변형기구이며 이 경우 많은 에너지 흡수가 일어나게 되어 결과적으로 더 강인한 분열을 이루게 된다. 이 이론에 따르면 모든 실험인자와 물질계수는 잔금생성과 전단항복에 다른 정도로 영향을 미치게 된다. 따라서 $\sigma_{cr} = \sigma_{sh}$ 가 성립되는 부분에서 BT전이이 일어나게 된다. 한편 Wu⁵는 Nylon-Rubber 블렌드에서 75%의 에너지 발산은 주체 폴리머(matrix)의 전단항복에 의해서 일어나고 25%는 matrix의 잔금생성에 의해서 일어나며 충격에너지의 차이는 에너지 발산지역의 크기가 다른데 기인한다고 하였다. Wu는 그의 실험 결과 결과를 바탕으로, 강인한 분쇄는 Nylon 모체에서 일어난다고 주장하였는데 이는 강인한 분쇄의 단면에서는 rubber 입자가 발견되지 않는데 반하여 부서지기 쉬운 단면에서는 rubber 입자들이 발견되므로 crack은 rubber 입자를 통하여 가거나 입자와 모체의 경계면을 따라 발전한다고 본

것이다.

고무입자가 나일론같은 고분자를 강화시키는 것은 적용된 응력장내에서 고무입자주위로 응력을 집중시키기 때문이다. 분산상과 모체와의 모듈러스가 다르기 때문에 응력은 고무입자의 주변으로 집중되며 이에 따라 잔금형성이나 전단항복과 같은 소성변형의 핵이 발생하게 된다. 이때 고무입자들이 매우 가까이 있으면 응력장들이 겹치게 되어 더 한층 강화효과를 볼 수 있다.⁷

반면에 변형된 폴리머의 강화기능은 강인함을 받쳐주는 주된 기구로 작용한다.⁸ 이때 고무입자의 역할은 공동을 만들어 내는 것이다. 이 공동은 정적인 장력을 이완시켜 주며, 전단항복이 발달함에 따라 세축방향의 응력이 이완되어 평면응력으로 변화되며 이때 많은 에너지를 흡수하게 된다. 전술한 잔금형성의 경우 섬유상의 폴리머를 따라서 미세붕괴가 일어나게 된다. 이 섬유상의 크기는 직경이 10~40 nm 정도되고 그 안에는 10~20 nm 정도의 공동이 형성된다. 잔금형성은 고무입자의 적도부근에서 형성되어 고무입자내에서 흡수되거나 고무입자가 아주 작은 경우에는 고무입자주위를 우회하여 전달되어 파괴가 지속되게 된다. 고무입자내에서 흡수될 경우에는 총체적인 파괴는 일어나지 않는다. 이에 반하여 전술한 전단항복은 더 유연한 고분자에서 일어나게 된다. 이 경우에는 고분자입자들은 최대 국부응력면에서 서로 미끄러지게 되며 전단응력의 띠는 응력방향과 45° 기울어진 쪽에서 일어나게 된다. 잔금형성과 공동형성의 경우는 부피의 변화가 일어나나 전단항복과 입자변형은 부피가 유지되면서 일어난다(Fig. 1).

고무입자가 에너지를 발산하는 기구는 모체 고분자, 고무량, 고무종류, 고무입자크기, 고무와 모체간의 계면에서의 접합상태에 따라서 달라지게 된다. 본 연구에서는 고무의 여러조건에 따라서 에너지 발산기구가 발생하는 과정을 살펴보고 이들이 모체의 강인함에 미치는 영향을 검토하고자 한다.

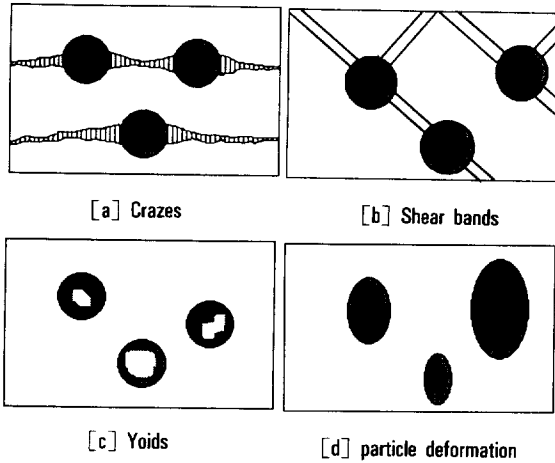


Fig. 1. Schematic diagram of various toughening mechanisms.

실 험

시약 및 재료

본 연구에서 사용한 모체수지는 Kolon사의 KNIII이며 사용된 고무는 styrene계 thermoplastic elastomer인 Shell사의 Kraton D1102로서 Poly(styrene-b-butadiene-b-styrene)의 triblock copolymer로서 이들의 성질과 고무의 기능화는 전보¹에서 상세히 설명하였으며 SBS는 dicumylperoxide(DCP)를 개시제로 써서 여러농도의 maleic anhydride(MA)를 접합시켰다.

고무개질 및 블렌드제조

SBS에 MA를 붙여 관능기를 부여하는 일은 Brabender사의 이축 혼련기(Twin screw compounder, DSK 42/7, Brabender OHG, W. Germany)를 사용하였다. 사용한 이축 혼련기는 barrel boring이 42 mm, length 7D, intermeshing type으로 혼련시 스크류의 회전 (rpm)은 30으로 고정하였다. MA 량은 여러 농도로 변화시켰으며 DCP 량은 0.3 part로 고정하였다. 접합된 MA 량은 유리 MA를 물로써 24 시간 이상 상온에서 씻고 진공오븐에서 100°C에서 하룻밤 동안 건조시킨 후 IR Spectroscopy와 적정법을 이용하여 측정하였다. 기능화된 고무와 나일론을

서로 다른 비율로 섞어 이축혼련기내에서 용융혼합시켰다. 이때 혼련기의 온도는 200-240-240°C(호퍼/용융지역/다이)로 하고 rpm은 30으로 고정하였다.

주사 및 투과전자현미경(Scanning Electron Microscope와 Transmission Electron Microscope)

사출성형시료내의 고무의 분산상을 SEM(Hitachi S-510)을 사용하여 관찰하였다. 분쇄된 시료의 파단면을 Tetrahydrofuran(THF)에 15초정도 담가서 고무상을 에칭해낸 후 금으로 표면처리하여 촬영하였다. 투과주사현미경은 Jeol 2000EX2(제일모직 소장)로써 파단면의 박막을 극세 마이크로톰으로 절단하여 OsO₄로 고무입자를 착색 시킨 후 관찰하였다.

기계적 성질측정

충격강도의 측정은 충격강도 시험기(Yasuda Seiki 195, 제일모직 소장)를 사용하여 -40°C에서 20°C까지 측정하였다. 측정방법은 ASTM D254-84(충격시험)을 따라서 행하였다.

결과 및 고찰

각각 다른 온도에서 notch를 넣은 Izod 충격강도를 Figs. 2, 3, 4에 나타내었다(MA=0.5, 1, 1.5 part). 각 경우에 있어서 모두 고무를 첨가함에 따라서 충격강도는 증가하였다. 고무를 첨가하지 않은 나일론의 경우 파괴가 전단항복기구를 따라서 모체내에서 발전해 나가지만, 고무를 첨가했을 때에는 파괴끝이 고무에 접하게 되면 파괴기구의 변이가 일어나게 된다. 즉 공동형성과 입자 변형이 일어나게 된다. 고무입자내부에 공동이 형성됨에 따라 그 이전까지 모체내에서 평면변형(plane-strain)으로 전달되던 응력상태가 평면응력(plane-stress)로 변화되어 많은 양의 에너지를 흡수하게 된다.⁷ 고무입자내부의 공동형성은 고무의 modulus에 따라 달라지며 Poisson's ratio에 영향을 받는다. Gent⁹의 이론에 따르면 고무가 고무탄성이론을 따라서 행동할 때 적용된 장력이 임계치 Pc를 넘을 때 고무내부에 삼축연신이 균일하게 일어나게 되어 공동을 형성하게 된

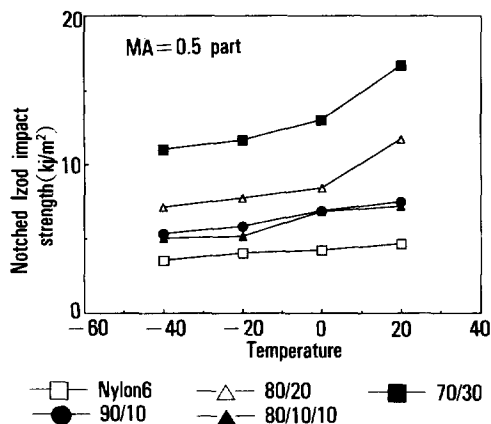


Fig. 2. Notched Izod impact strengths versus temperature (0.5 part MA added to SBS). (80/10/10 = Nylon6 / modified rubber / pure rubber)

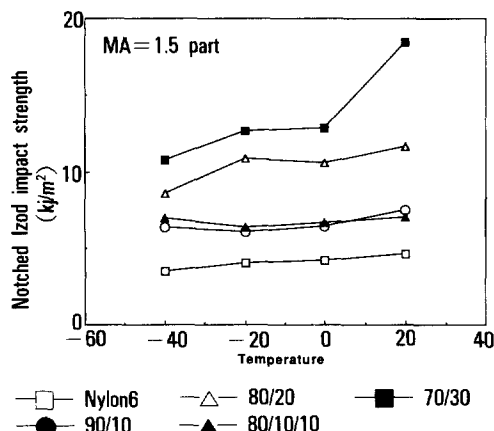


Fig. 4. Notched Izod impact strength versus temperature (1.5 part MA added to SBS). (80/10/10 = Nylon6 / modified rubber / pure rubber)

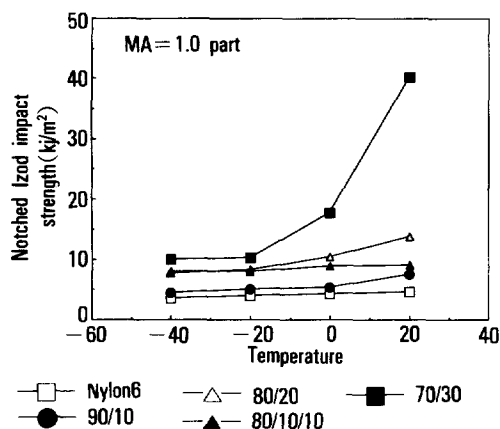


Fig. 3. Notched Izod impact strength versus temperature (1 part MA added to SBS). (80/10/10 = Nylon6 / modified rubber / pure rubber)

다. 즉,

$$P_c = 5 E / 6 \quad (1)$$

로 표시되며(E는 고무의 탄성계수) 삼축연신에서의 팽창률은 음으로 작용하는 정압(P)에 비례하게 되며 이때의 값

$$\lambda = 1 + 3 P / 4 E \quad (2)$$

로 표시된다. 물론 팽창률(λ)이 고무자체의 연신한

계 이상으로 늘어날 경우 고무입자는 폭발하듯이 파괴된다. 실제로는 이러한 상황에 이르기전에 고무는 비선형거동을 보이게 될 것이며 따라서 식 (1)의 타당성이 의문시된다. 그러나 초기에는 언제나 선형적으로 행동하므로 이를 따라서 행동하리라고 생각된다. 식 (1)은 변형이 작게 일어날 때의 경우(예로써 인장실험 같은 경우)이고 충격시험처럼 변형율이 큰 경우에는 아주 초기외에는 적용하기 어려울지도 모른다. 그러나 변형이 큰 경우에는 고무자체가 탄성고체처럼 행동하므로 식 (2)를 따르는 유사성을 가질 것으로 사려된다. 따라서 식 (2)에 의하면 고무의 탄성모듈러스가 크면 클수록 고무는 팽창하기 힘들게 되며 공동을 형성하기 어렵게 될 것이다.

Figs. 2, 3, 4에서 알 수 있는 것은 고무의 볼륨이 많아질수록 나일론의 강화도가 높아진다는 것이다. 이 사실은 일견 쉽게 이해될 수 있는 듯하나 실제로는 고무의 볼륨 못지않게 고무입자의 크기 및 분산이 중요하다. 같은 고무량을 첨가하더라도 입자가 크며 좁게 분산되어 있는 것보다는 입자가 작으며 넓게 분산되는 것이 강화를 증가시킨다. 그 이유는 분산된 입자가 작을수록 공동을 형성하기도 쉬울 뿐 아니라 나일론 모체내에서 응력이 전달될 때 입자간 간격이 어느 값 이하가 되어야 파괴가 전달되는 것이 중지되기 때문이다. 이는 Wu^{5,6}의 임계입자간거리 이론

으로 설명할 수 있다. Wu 에 의하면 입제입자간 거리(IDc) 또는 입제구간두께(critical ligament thickness)가 BT 전이를 결정하는 요소라고 한다. 즉 입자간 거리(ID)가 입제치(IDc)보다 크면 파괴 모드는 부서지는 형태가 되고 ID가 IDc보다 작으면 그 파괴 형태는 강인하게 된다.

Wu에 의하면 입자간 거리 ID 는

$$ID = d * [(\pi/6\phi)^{1/3} - 1] \quad (3)$$

d= 입자지름

ϕ = 고무부피

로 표시된다. Wu의 이론은 실험적으로 입증은 되었지만¹⁰ ID만이 유일한 깨짐-강화를 나타내는 요소는 아니다. Wu의 모델은 인접한 입자들간에 발생한 응력장이 서로 겹치게 되어 감소된다는데 근거를 두고 있다. 이는 나일론 모체내에서 전단항복이 일어나는 끝에서 파괴의 핵이 생성되는 것이 IDc 또는 critical ligament thickness 의 이유가 된다. Fig. 5가 이 과정을 나타내고 있다. 전단항복이 입자와 모체의 계면에서 시작되어 진행되어 나갈때 전단항복지역외의 모체는 이 지역에 대하여 제약을 가하게 된다. 그 결과로써 전단항복지역의 끝에는 강한 팽창응력이 발생하게 된다. Slip-line field¹¹ 이론에 의하면 이러한 팽창응력은 항복지역의 크기가 증가함에 따라 증가하며 입제 팽창응력에 도달하게 되면 잔금형성의 핵이 발생하고 이러한 잔금의 핵형성은 곧 증폭되어 파괴형태로 발전하여 결국에는 부서지게 된다는 것이다. 이는 평면변형에서 평면응력으로의 변형에 의한 설명과도 일치된다. 분산된 입자에서 공동이 형성되면 전술한 바와 같이 응력은 평면응력 (plane stress)의 상태가 되며 이것이 진행되어 파괴끝에 이르러서는 다시 평면변형 상태로 바뀌게 된다. 이때 입자와 입자간의 거리가 어느 이하가 되면 공동형성이 되며 다시 평면응력 상태로 바뀔수 있으나 그이상이 되면 잔금형성의 과정을 거치며 다시 증폭되어 파괴의 과정에 이르게 된다. 이축응력장내에서는(평면응력상태) 전단항복이 먼저 선행되므로 얇은 판이 두꺼운 판보다는 더 강인해지며 따라서 입자간 거리

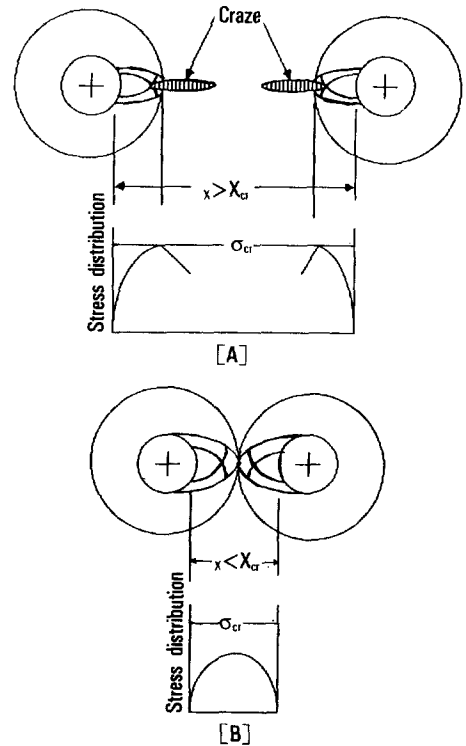


Fig. 5. Critical length between voids for plastic deformation due to shear yielding in the matrix. (a) nucleation of craze is generated when the particle distance is longer than critical distance. (b) nucleation of craze is not generated when the particle distance is shorter than critical distance.

가 작을수록 전단항복이 더 일어나게 된다. 이상의 설명은 입자들의 크기가 균일할 때이며 입자들의 크기가 다를 경우에는 한층 더 복잡한 현상이 일어나게 된다. 그러나 모체내에서의 응력장이 잔금형성인 경우에는 전달되는 잔금의 형성범위와 입자들간의 상대적 크기에서 잔금형성이 계속될지 중단될지가 정해지나, 전단응력이 전단항복에 의한 경우에는 모체 전부가 같이 행동하므로 전술한 기구가 거의 비슷하게 작용될 것으로 사려된다. 최근의 연구조사결과¹²에 의하면 잔금형성이 주된 강화기구인 HIPS(High Impact Polystyrene)의 경우 잔금형성은 큰 입자와 작은 입자에서 동시에 발생하며 이때 큰 입자에서

발생한 응력의 수렴범위(잔금형성에 의한 유효응력장의 발생범위와 같다)가 작은 입자보다 훨씬 크며 응력집중인자가 작은 입자에서 훨씬 높기 때문에 실제 실험결과에서는 큰 입자에서 잔금형성이 먼저되며 그에 따라서 작은입자에서 잔금형성이 발생하게 되고 이들이 겹치게 되어 매우 긴 잔금이 형성되게 된다. 그러나 작은 입자의 크기가 너무 작을 때에는 큰 입자의 수렴범위가 작은 입자를 포용하게 되어 강화효과가 나타나지 않게 된다.

Figs. 2, 3, 4에서 알수 있는 또다른 사실은 기능화되지 않는 고무를 첨가한 경우(Nylon : modified rubber : pure rubber=80/10/10) 이들의 충격강도는 90/10의 경우와 비슷하거나 못한 결과를 가져왔다. 이는 비기능화된 고무들의 분산이 좋지 않으며 계면에서의 접착이 나쁘기 때문이다.

Figs. 2, 3, 4에서의 경향은 이들의 충격파단면에서의 형태를 보면 자명해진다. 이들의 SEM 사진이 Figs. 6, 7에 나타나 있다. Figs. 6-a, b, c, d는

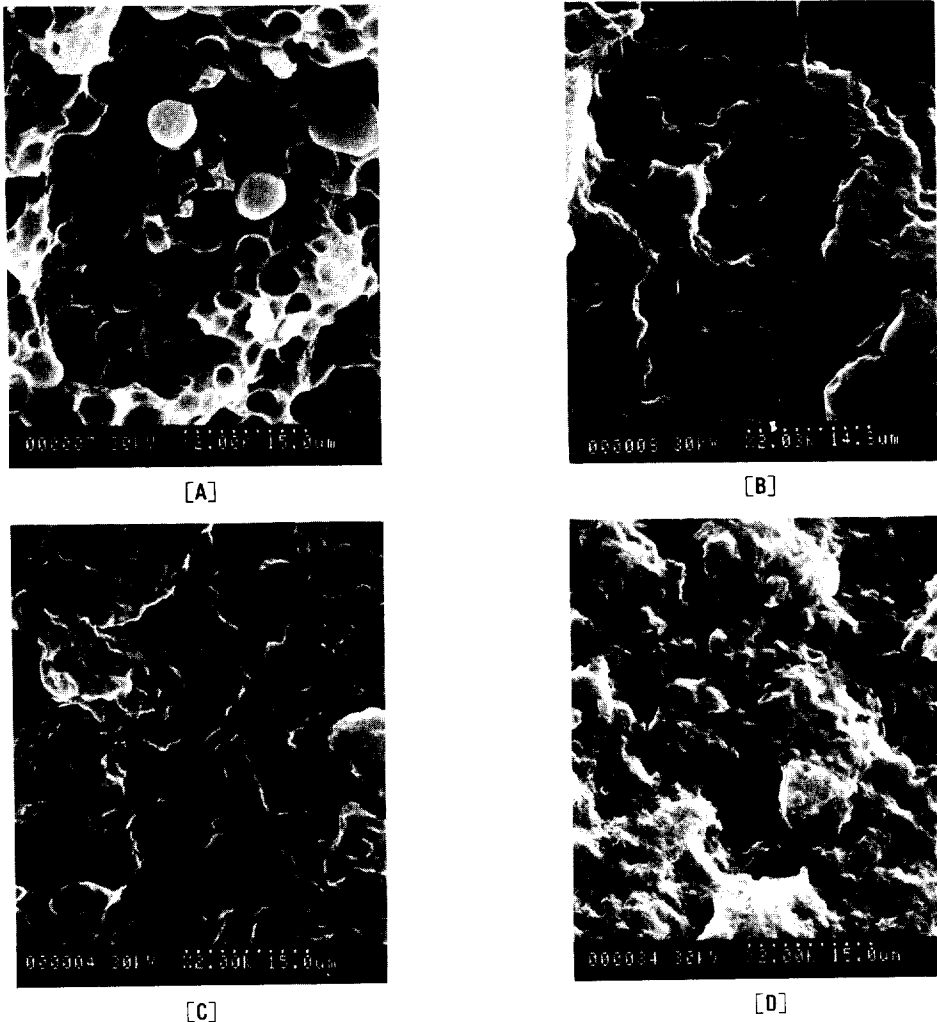


Fig. 6. Scanning electron photomicrographs of blends(Nylon6 : SBS=80 : 20). (a) Unmodified SBS (b) 0.5part MA added (c) 1part MA added (d) 1.5part MA added.

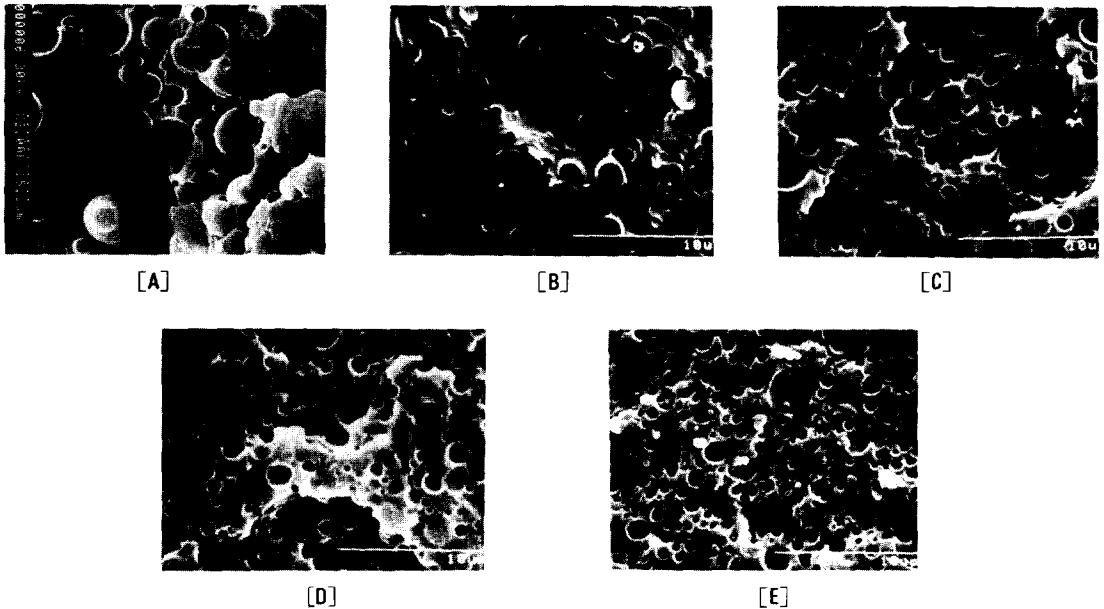


Fig. 7. Scanning electron photomicrographs of blends(Nylong6 : SBS=80 : 20 except (e)) after etching with THF. (a) Unmodified SBS (b) 0.5 part MA added (c) 1part MA added (d) 1.5part MA added (e) 1part MA added(Nylon6 : SBS= 70 : 30).

Nylon과 SBS를 80 : 20으로 섞은 것이다. a는 MA가 첨가되지 않은 SBS 를 넣은 것이며, b, c, d는 MA가 각각 0.5part, 1 part, 1.5 part 첨가된 것이다. a에서 보듯이 고무가 비기능화 되면 Nylon과 비상용성이므로 그대로 큰 입자들로써 영역을 형성하여 분산하게 된다. 그러나 MA가 첨가되어 기능화되면 고무의 분산이 좋아지고 입자가 작게되어 균일한 상을 이루게 된다. 이 상태에서는 고무입자를 뚜렷이 볼 수 없으므로 이들을 THF에 30초 정도 담구어서 고무입자를 녹여낸후 다시 찍은 SEM이 Fig. 7이다. 여기서 보면 대체로 고무입자들이 균일하게 분포되어 있는 것을 알 수 있다. Fig. 7의 (c)와 (e)는 MA 1 part 첨가시 나일론과 고무의 비가 80 : 20, 70 : 30으로 섞인 경우이다. 사진에 보이는 바와 같이 70 : 30의 경우 입자들이 더욱 작게 균일하게 분산되어 있으며 이경우 상온에서 초강인화가 일어난다. 이들 SEM사진에서 알 수 있는 다른 흥미로운 사실은 80 : 20블렌드의 경우 입자의 무게 평균입자 직경이 거의 같다는 점이다. 무게 평균크기는

$$d_w = \frac{\sum n_i d_i^2}{\sum n_i d_i} \quad (4)$$

로 표시된다(d_i 는 입자크기, n_i 는 그입자의 수). 측정결과는 MA가 0.5, 1, 1.5 part 첨가시 각각 0.82, 0.83, 0.82 μ m로 에러범위를 고려하면 이들은 거의 같다고 볼 수 있다. 따라서 세경우의 충격강도는 거의 비슷하게 나타나야 하나 충격강도는 SBS(1)>SBS(1.5)>SBS(0.5)의 순으로 나타났다. 이 결과는 재현성있는 결과이며¹³ 이전의 입자크기와 입자간 거리를 고려할 때 우리의 예상과는 다르게 나타났다. 입자의 크기가 같고 사출시 조건이 동일함을 고려할 때 여기에는 다른 이유가 있는 것으로 사려되었다. Fig. 8은 이들의 시료파단면에서의 TEM(투과전자현미경) 사진을 나타낸 것이다. 이 사진의 결과로 볼 때 전체적인 분산의 차이는 볼 수가 없었다. 따라서 분산 및 입자크기가 같은 경우 다른 요인을 생각할 수 있는 것은 고무입자 자체의 성질 뿐이다.⁹ 즉 고무입자자체의 성질이 다름으로써 강화기구(공동형성 및 입자변형)에 영향을 주게 되어 서로 다른 성질이

나타난 것으로 판단된다. 여기서 고무는 같은 고무를 사용하였으므로 다른 것은 기능화 시킬때 사용한 MA의 양 변화에 따른 것이다. 우리가 원하는 반응은 MA가 고무의 이중결합에 부가되어 기능성을 가지는 것이나 실제로 MA가 이중결합에 반응할 때는 단순한 부가반응이외에 서로 다른 폴리머 사슬의 이중결합에 연결되어 가교반응을 일으킨다. 이 결합기구는 Fig. 9와 같다. 가교반응이 일어나는 것은 MA가 2 part 이상 첨가됐을 때 SBS 고무가 완전히 분말형태로 사출되는 데서도 알 수 있다. 고무에 가교반응이 일어나면 고무의 점도 및 모듈러스가 달라지게 되고 이에 따라 입자의 변형상태에 영향을 미치게 된다. 즉 가교가 일어나면 고무입자의 모듈러스가 증가하고 따라서 외부응력에 대하여 일종의 섬유상을 형성하여 외부에너지를 발산시키며 변형되나 그 반면에 모듈러스의 증가는 공동형성을 억제하게 된다. 그 결과로써 가교도가 작을 경우 입자의 변형을 방지하는 방향으로 가는 반면 공동형성의 제약에서 최적의 가교도가 존재하게 되나 나일론의 주된 강화기구가 공동형성이므로¹³ 고무로 강화된 충격강화시험에서는 단일 수지의 인장강도 실험에서처럼 뚜렷

한 증가를 보이지 않는다. 여기서 가교도는 MA에 의한 화학반응이외에 트리블록중의 styrene부분의 응집에 의한 물리적가교도 생각할 수 있으나 그 영향은 모든 고무에 있어서 같을 것이므로 배제하였다. 이에 대한 고찰은 참고문헌 13에 상세히 논하였다.

Fig. 6과 7의 SEM 사진과 Fig. 8의 TEM 에서 알수 있는 다른 사실은 이미 전술한 바와 같이 고무 입자의 기능화가 분산을 좋게 하여 사출후 냉각시 입자간에 응집현상은 나타나지 않았다. 이 실험에서 대체로 SBS 고무를 가한 경우의 충격강도가 순수 나일론 보다는 높게 나타났으나 초강력 나일론의 범위내에 들 정도로 강인화를 보이지 않는 것은 온화한 가공조건(30rpm, 240℃사출)과 이축혼련기내의 짧은 체류시간으로 인하여 입자의 평균크기(0.6~0.9 μm)가 크기 때문이었다. TEM 사진에서 한가지 흥미로운 사실은 몇몇 큰 고무입자내에는 나일론 수지가 재함유(subinclusion) 되어 있다는 것이다. 이는 다른 연구결과에서도 보고된 바와 있으며¹⁴ 나일론 모체의 고무입자내 함유는 부가된 MA가 나일론과 반응하여 생긴 succinimidyl polycaprolactam의 분자쇄가 나일론과 혼합하면서 일부 응집하여 작은 영역

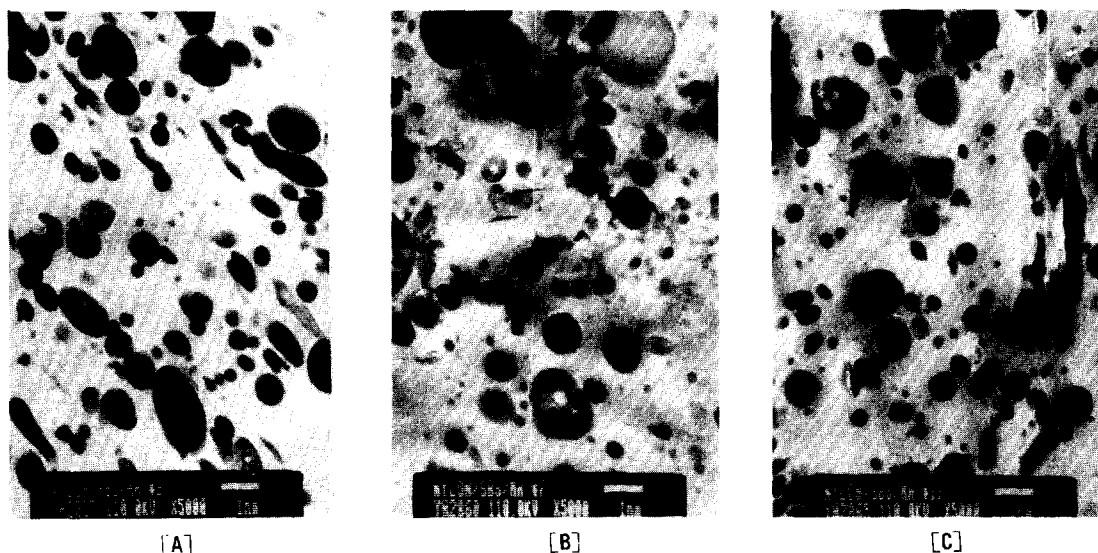


Fig. 8. Transmission electron photomicrographs of fractured surface of the blends(Nylon6 : SBS=80 : 20). (a) 0.5part MA added (b) 1part MA added (c) 1.5part MA added.

을 구축한 것으로 보인다. 이는 입자의 분산과도 관련이 있어서 고무의 비가 작은(90 : 10)의 경우는 비교적 작은 입자까지도(Fig. 8) 이런 재함유 영역이 보이나 (80 : 20)에서 (70 : 30)으로 고무함량이 늘어남에 따라 재함유 영역은 감소한다. 실제로는 이

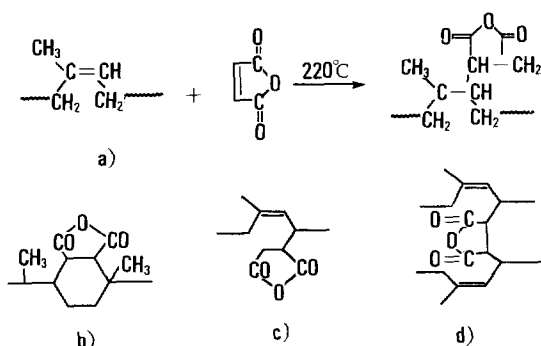


Fig. 9. Maleic anhydride addition reactions. a) Addition to α -methylenic carbon atom b) Intramolecular addition to the double bond c) Intermolecular addition to double bonds in different polymer chains d) Intermolecular addition to α -methylenic carbon atoms in adjacent chains.

러한 재함유 영역의 비가 높아짐에 따라 블렌드 전체의 기계적 및 물리적 특성에 지대한 영향을 미칠수 있다.¹³ 폴리스틸렌의 강화시(HIPS)에는 실제로 재함유된 폴리스틸렌의 양이 전체수지의 60%까지 함유되기도 한다. 재함유된 입자의 점탄성질은 여러면에서 순수 고무입자와는 다르다. 그중 특히 블렌드의 성능에 영향을 미치는 것은 모듈러스의 변화이다. 복합된 입자의 모듈러스 계산에 대해서는 여러 이론이 나와 있으나¹³ 아직까지 만족할만한 이론은 개발되지 않은 상태이다. 폴리스틸렌의 경우 폴리스틸렌이 10% 정도 함유된 경우에는 고무입자의 성질에 큰 영향을 미치지 않는으나 30% 정도 함유시에는 급격한 전단 모듈러스의 증가를 가져오게 되고 전체 블렌드의 성능에 영향을 미친다. 또 재함유된 모체수지의 양에 따라 열적성질도 변하게 되어 $\tan \delta$ 의 second loss peak가 재함유량에 따라 점차 높은 온도로 이동된다.¹² 본 실험에서는 비록 재함유된 부분이 보이기도 하지만 그양이 5% 미만이며 그 영향은 적으리라고 사려된다. Fig. 10에서 보면 MA가 첨가된 양에 따라서 재함유된 부분은 오히려 작아지는데 이

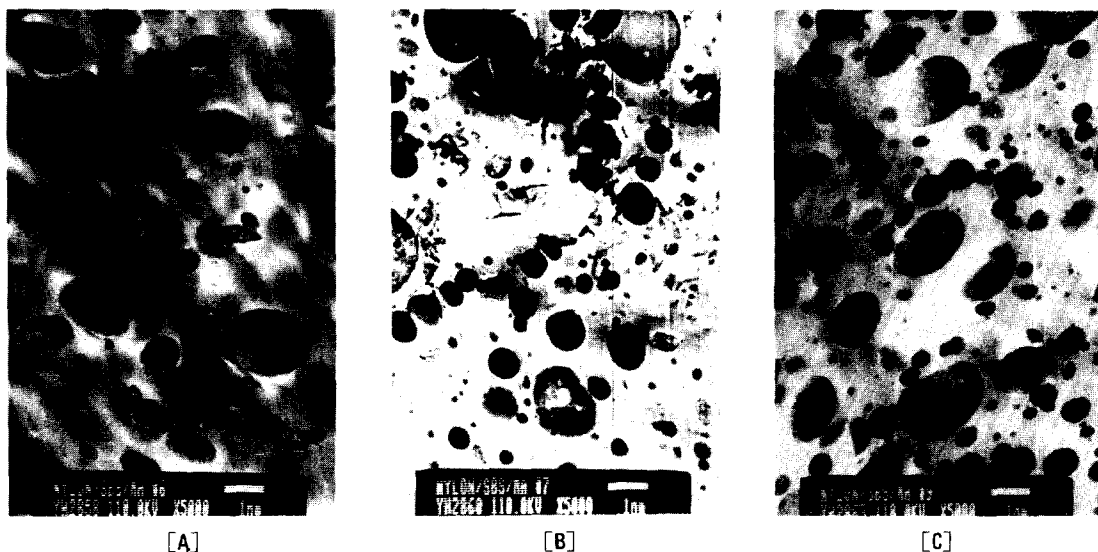


Fig. 10. Transmission electron photomicrographs of blends(1part MA added). Nylon6 : SBS=(a) 90 : 10 (b) 80 : 20 (c) 70 : 30.

는 앞서 설명한 바와 같이 부가된 MA가 나일론과 반응하는 그룹으로 작용하기 보다는 가교결합에 많이 참여함으로써 실제로 나일론과 반응할 수 있는 MA의 양은 오히려 감소하기 때문이라고 생각된다.

결 론

5대 범용 엔지니어링 플라스틱중의 하나인 나일론에 고무를 첨가하여 강한 나일론을 제조하고 이의 제반성질을 관찰하였다. 고무첨가된 나일론 블렌드의 내충격성 및 블렌드의 형태에 대한 고찰로부터 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 나일론의 내충격성은 기능화된 고무를 첨가함에 따라 증가하였다.

2) 내충격성의 강화는 첨가된 입자의 크기가 작을수록 증가하였으며 입자간의 거리가 가까울수록 (즉 첨가된 고무의 양이 많고 분산이 균일할수록) 증가하였다. 내충격성은 고무입자에 의한 강화기구인 공동형성과 입자변형간에 가교도에 대한 영향력간의 함수로 나타났다.¹³

3) 나일론의 강화기구는 모체에서는 전단항복에 의한 변형이 주원인이고 분산된 입자에서는 입자내 공동형성에 의한 전단응력의 변형(transition from plane strain to plain stress)이 주원인이며 여기에 입자의 변형이 보조역할을 한다.

4) 투과현미경의 사진으로 부터 일부 고무입자내에 나일론이 재함유되어 있는 것을 발견하였으나 그 양은 MA가 증가할수록 MA가 가교반응에 참여하므로 이에 따라 감소하였으며 비교적 그 양이 적어서 전체적인 물성의 평가에는 큰 영향을 미치지 않으리라 사려된다.

감사의 글: 본 연구는 1990년도 과학기술처 특정연구 사업(2N07523)에 의하여 이루어 졌습니다. TEM사진과 충격강도 측정을 도와준 제일모직 연구소의 여러분께 감사를 드리며 본 논문의 초고를 자세히 읽고 교정해주신 심사위원님들께 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. J. Lee, Y. Seo, S. S. Hwang, K. U. Kim, and S. I. Hong, *Polymer(Korea)* 16(4), (1992).
2. E. A. Flexman, *Polym. Eng. Sci.*, **19**, 564 (1977).
3. E. A. Flexman, *Kunststoffe*, **3**, 172 (1979).
4. B. Z. Jang, D. R. Uhlman, and J. B. Vander Sander, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 3409 (1984).
5. S. Wu, *Polym. Eng. Sci.*, **27**(5), 335 (1987).
6. S. Wu, *Polym. Sci. Polym. Phys. Edn*, **21**, 699 (1983).
7. R. J. M. Boggreve, and R. J. Gaymans, *Polymer*, **30**, 67,71,78 (1989).
8. A. M. Donald, and E. J. Kramer, *J. Mat. Sci.*, **17**, 1765 (1982).
9. A. N. Gent Chapter 10 in "Science of Technology of Rubber" (Ed. F. Eirich) Academic Press, 1978.
10. S. Wu, *Polymer*, **26**, 1855 (1988).
11. M. Ishikawa and I. Chiba, *Polymer*, **31**, 1232 (1990).
12. Y. Okamoto, M. Miyagi, M. Kukugo, and K. Takahashi, *Macromolecules*, **24**, 5639 (1991).
13. Y. Seo, J. Lee, S. S. Hwang, K. U. Kim, and S. I. Hong, *Polymer(England)* in press.
14. O. Lawson, W. L. Hergenrother, and M. Matlock, *J. Appl. Polym. Sci.*, **39**, 2331 (1990).
15. C. B. Bucknall, "Toughened Plastics", Appl. Sci. Publ., London, 1977.