

Nylon 6/Polyethersulfone 블렌드 계에서 Nylon 6-Polyethersulfone-Nylon 6 블록 공중합체의 역할

안 태 완[†] · 홍 성 철 · 정 한 모*

서울대학교 공업화학과, *울산대학교 화학과

(1994년 5월 4일 접수)

The Compatibilizing Effect of Nylon 6-Polyethersulfone-Nylon 6 Block Copolymers on the Nylon 6/Polyethersulfone Blend Systems

Tae Oan Ahn[†], Sung Chul Hong, and Han Mo Jeong*

Dept. of Chemical Technology, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

*Dept. of Chemistry, University of Ulsan, Ulsan 680-749, Korea

(Received May 4, 1993)

요 약 : Polyethersulfone(PES)/Nylon 6 블렌드 계에서 Nylon-PES-Nylon 6 triblock 공중합체의 상용화 효과를 다음 사실들로부터 확인할 수 있었다. 즉, 블록 공중합체를 첨가함에 따라 분산상의 크기가 급격히 감소 하였으며 두 구성 고분자의 유리 전이 온도(T_g)가 근접해졌다. 또한 블렌드물의 탄성계수와 PES 분산상에 의한 블렌드물의 내열성 향상도 증가하였다.

Abstract : The compatibilizing effect of Nylon 6-polyethersulfone-Nylon 6 triblock copolymer on polyethersulfone (PES)/Nylon 6 blends was ascertained from the following results. That is, when the block copolymer was added as compatibilizer in PES/Nylon 6 blends, the size of the dispersed phase decreased dramatically, and the glass transition temperatures of constituent polymers approached toward each other. And, the tensile modulus and the improvement of thermal resistance by the dispersed phase of PES were enhanced by adding the block copolymer.

서 론

고분자 블렌드는 균일상을 이루는 블렌드와 불균일상을 이루는 블렌드로 대별할 수 있으며, 균일상 블렌드는 두 고분자의 혼합비에 따른 평균 성질을 갖는다.^{1,2} 그러나 구성 고분자 사이의 특별한 상호작용력이 없는 대부분의 고분자 블렌드 계는 블렌딩 시 엔탈피의 변화, ΔH_{mix} 가 양의 값을 갖고 엔트로피의 증가가 크지 않으므로 상분리된 불균일 계의 거동을 보인다.³ 이러한 불균일 블렌드 계에서 원하는 물성을 얻기 위해서는 분산 상태를 양호하게 하고 안정화시키는 것이 매우 중요하며, 이를

위해 구성 고분자와 동일한 구조를 갖거나 상용성이 있는 고분자로 이루어진 블록 공중합체나 그래프트 공중합체를 상용화제로 첨가하는 방법이 흔히 사용된다.^{4,5} 불균일 블렌드 계에 첨가된 블록 공중합체는 블렌드 계에서 상용성을 증가시켜 분산상의 크기를 감소시키고, 두 상간의 접착력을 증가시키며, 분산상을 안정화시키는 역할을 하는 것으로 많은 연구자들에 의하여 보고되고 있다.^{6,7} 일반적으로 블록 공중합체의 이러한 상용화 효과는 블록 공중합체를 적당한 구조와 조성비 및 분자량으로 조절함으로써 적은 양의 블록 공중합체로도 극대화시킬 수 있음이 Noolandi, Hong, Leibler 등에 의

하여 열역학적으로 고찰된 바 있다.^{8,9}

1972년 ICI사에 의하여 처음 선보인 polyether-sulfone(PES, Victrex[®])은 230°C 이상의 높은 유리 전이 온도(T_g)를 가진 비결정성 슈퍼 엔지니어링 플라스틱으로 높은 열안정성을 가지며, 충격강도, 내가수분해성 등이 우수하다. 그러나 다른 비결정성 고분자들처럼 stress 하에서 crack이 일어나기 쉽고 notch가 존재하는 경우 내충격강도가 좋지 못한 단점들을 가지고 있으므로,¹⁰ 결정성 고분자와 블렌딩하여 물성을 개선할 필요가 있다.¹¹ 한편 범용 엔지니어링 플라스틱인 Nylon 6는 결정성 고분자로 강인성, 내마모성, 내유성, 내약품성 등이 좋으나, 건조한 상태 또는 T_g 이하에서 내충격강도가 좋지 못하며 T_g 가 낮아 내열성이 좋지 못한 단점이 있다. PES와 Nylon 6를 블렌드할 경우 서로의 단점을 보완할 수 있을 것으로 예상되나 두 물질 간에 상용성이 없기 때문에 단순한 블렌드물로는 유용한 물성을 얻을 수 없을 것으로 생각되며, 상용화제를 사용할 필요가 있다.

지난 보고에서 Nylon 6-PES-Nylon 6 triblock 공중합체를 합성하고 블록 공중합체의 구조와 상용성 및 열적 성질을 조사한 바 있다.¹² 본 연구에서는 이 블록 공중합체를 PES/Nylon 6 블렌드 계에 상용화제로 사용하는 경우 블록 공중합체가 블렌드 계의 상용성, 열적 성질, morphology, 동적 탄성 거동 등에 미치는 영향을 조사하였다.

실 험

시 약. Phenol(Showa 1급 98.5%), tetrachloroethane(TCE, Yakuri Pure Chemical EP급), formic acid(Junsei EP급)는 그대로 사용하였으며 메탄올은 공업용을 증류하여 사용하였다. PES(Al-drich, $T_g = 233.5^\circ\text{C}$, $\bar{M}_v = 20000$)는 용매(phenol/TCE(5 : 5 v/v))에 녹인 뒤, 비용매(메탄올)에 부어 침전 시킨 후, 메탄올로 수 회 세척하고 72시간 이상 진공 건조하여 사용하였고, Nylon 6(동양나이론(주), 1031 grade, $T_g = 46.3^\circ\text{C}$, $\bar{M}_v$

$= 30000$)는 용매로 formic acid, 비용매로 증류수를 사용하여 침전 시킨 후 메탄올로 세척하고 72시간 이상 진공 건조하여 사용하였다. Nylon 6-PES-Nylon 6 triblock 공중합체는 지난 연구 보고에서 기술한 방법으로 합성하여 사용하였으며, 본 연구에 사용한 블록 공중합체는 SN-5-75이었다.¹² SN-5-75는 PES 블록의 $\bar{M}_n$ 이 5100, Nylon 6 블록의 $\bar{M}_n$ 이 12500, 공중합체 중 Nylon 6 블록의 조성이 83 wt%인 것으로 분석된 triblock 공중합체이다.

블렌딩. 용매로 phenol/TCE (5 : 5 v/v)를 사용하여 녹인 후, 메탄올에 침전시키는 방법으로 블렌딩하였다. 용액 중 고분자의 농도는 2 wt/v%로 하고, 비용매는 용매의 10배로 하였다. 침전물은 메탄올로 세척한 후 흡입 여과하고 100°C에서 72시간 이상 진공 건조하였다.

분 석

블렌드의 열적 성질 : 시차 열 분석(DSC)은 Perkin Elmer 사의 DSC-4로 하였다. 시료를 280°C에서 5분간 annealing 시키고 액체 질소에서 급냉시킨 후, 0°C에서 260°C까지 20°C/min로 승온시키면서 T_g , 저온결정화온도(T_{cc}), 녹는 점(T_m) 등을 측정하였고, 이어서 10°C/min로 강온시키면서 강온결정화온도(T_{mc})를 측정하였다. PES의 T_g 는 승온시 Nylon 6의 용융 피크와 중복되어 측정이 곤란하므로 별도의 시료를 준비하여 280°C에서 5분간 annealing 시키고 200°C까지 320°C/min로 냉각시킨 후, 200°C에서 260°C까지 20°C/min로 승온시키면서 측정하였다. T_g 는 열용량 변화(ΔC_p)의 반이 되는 온도를 택하였다.

동적 탄성 실험 : 건조된 시료를 Nylon 6 및 블록 공중합체는 205°C에서, PES는 약 280°C에서 200 kgf/cm²의 압력으로 압축 성형하여 두께 0.5 mm, 너비 10 mm, 길이 12 mm의 시편을 제조한 후, 승온속도 3°C/min, frequency 1Hz로 -50°C에서 250°C까지 PL Thermal Science사의 dynamic mechanical thermal analyzer (MK11DM/DATA)로 조사하였다.

블렌드의 Morphology: 액체 질소에서 냉각한 후 파쇄하거나 선택적인 용매로 분산 상만을 추출한 시편을 ion sputter(JFC-1100)로 300 Å 두께의 금을 입힌 후, Joel사의 주사 전자현미경(SEM, JSM-35)을 사용하여 가속 전압 25 KV, 배율 4000 배로 관찰하였다.

결과 및 고찰

블록 공중합체가 블렌드에 첨가되면 블록 공중합체는 상분리 계면 또는 벌크 내부에 존재하면서 블렌드물의 상용성을 증가시키게 된다. 블록 공중합체에 의한 상용화 메카니즘은 단일 중합체들끼리 또는 블록 공중합체 중 구성 블록간의 상용 정도에 따라 달라지는 것으로 알려져 있다. 즉, 두 구성 단일 중합체 간의 부분적 상용성이 큰 경우나, 구성 블록이 미세상 분리를 하지 않는 블록 공중합체 또는 불규칙 공중합체가 블렌드물에 첨가되는 경우 첨가된 공중합체는 구성 고분자들의 벌크 내부에 용해하면서 상용화 효과를 나타낸다. 이 경우 첨가되는 공중합체의 분자량이 작을수록 엔트로피 증가가 더 커지기 때문에 효과적이며 첨가되는 공중합체의 양은 보통 수십 wt%이다. Roe 등은 styrene-butadiene 불규칙 공중합체를 사용하여 polystyrene/polybutadiene 블렌드 계의 상용화 실험을 하고 이를 미세상 분리를 하는 블록 공중합체의 상용화 효과와 비교 설명하였다. 그는 이 실험에서 불규칙 공중합체의 첨가에 의해 블렌드물의 cloud point가 낮아지는 효과를 관찰하였다. 이러한 상용화 효과는 단일 중합체 사이의 부정적인 상호 작용이 중간 조성의 불규칙 공중합체에 의하여 완화됨에 따른 것이며 이러한 용해화 메카니즘에 의한 상용화 효과는 미세상 분리를 하지 않는 블록 공중합체에서도 관찰할 수 있다.¹³

반면에 두 구성 단일 중합체 사이의 부분적 상용성이 거의 없거나 첨가된 블록 공중합체가 미세상 분리를 하는 경우, 블록 공중합체의 각 블록 사이의 반발력이 크므로 블렌드물 내에서 분리된 두 상

의 계면으로 이동하는 것이 열역학적으로 안정하게 되며 이에 따라 두 상 사이의 계면 장력이 낮아지는 상용화 효과가 나타난다. 이때 첨가되는 블록 공중합체 중 각 블록의 분자량은 클수록 효과적이며 첨가되는 공중합체의 양은 보통 수 wt% 미만이다.⁸

따라서 합성한 블록 공중합체가 어떤 메카니즘으로 상용화 효과를 나타 내는가에는 블록 공중합체의 상분리 여부가 중요한 인자가 된다.

본 실험에서 사용한 Nylon 6-PES-Nylon 6 triblock 공중합체 (SN-5-75)는 분석 조건에서 미세상 분리를 하지 않으므로 주로 용해화에 의해 상용화 효과를 나타낼 것으로 예측되며, 관찰된 결과들을 다음에 기술하였다.

블렌드의 Morphology. 블록 공중합체의 첨가에 의한 상용성 증가를 SEM으로 조사하였다.

Fig. 1은 블렌드물의 파쇄 단면을 관찰한 SEM 사진으로 십수 μm 에 이르던 분산상들의 크기가 블록 공중합체가 첨가됨에 따라 급격히 감소함을 볼 수 있다.

이를 보다 효과적으로 보기 위하여 선택적 용매로 분산상만을 추출한 시편을 SEM으로 관찰하였다. 즉, 시편을 Nylon 6만의 선택적인 용매인 formic acid에서 72 시간 이상 교반하여 Nylon 6 분산상만을 추출하여 관찰하였으며 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다.

마찬가지로 분산 상의 크기가 점점 감소함을 관찰할 수 있으며 이는 블록 공중합체가 첨가됨에 따라 상용성이 증가함을 보여 준다.

블렌드의 열적 성질. Fig. 3에 PES/Nylon 6 (70/30) 블렌드물에 블록 공중합체를 첨가하면서 조사한 블렌드물의 T_g 거동을 나타내었다.

블록 공중합체를 첨가함에 따라 morphology 관찰에서 확인된 바와 같이 상용성이 증가하여 두 구성 고분자의 T_g 가 서로 가까이 이동함을 볼 수 있다. 블록 공중합체가 첨가됨으로 인한 블렌드물의 열적 성질의 변화는 두 단일 고분자 간의 상용성 증가뿐만 아니라 벌크 내에 존재하는 블록 공중합

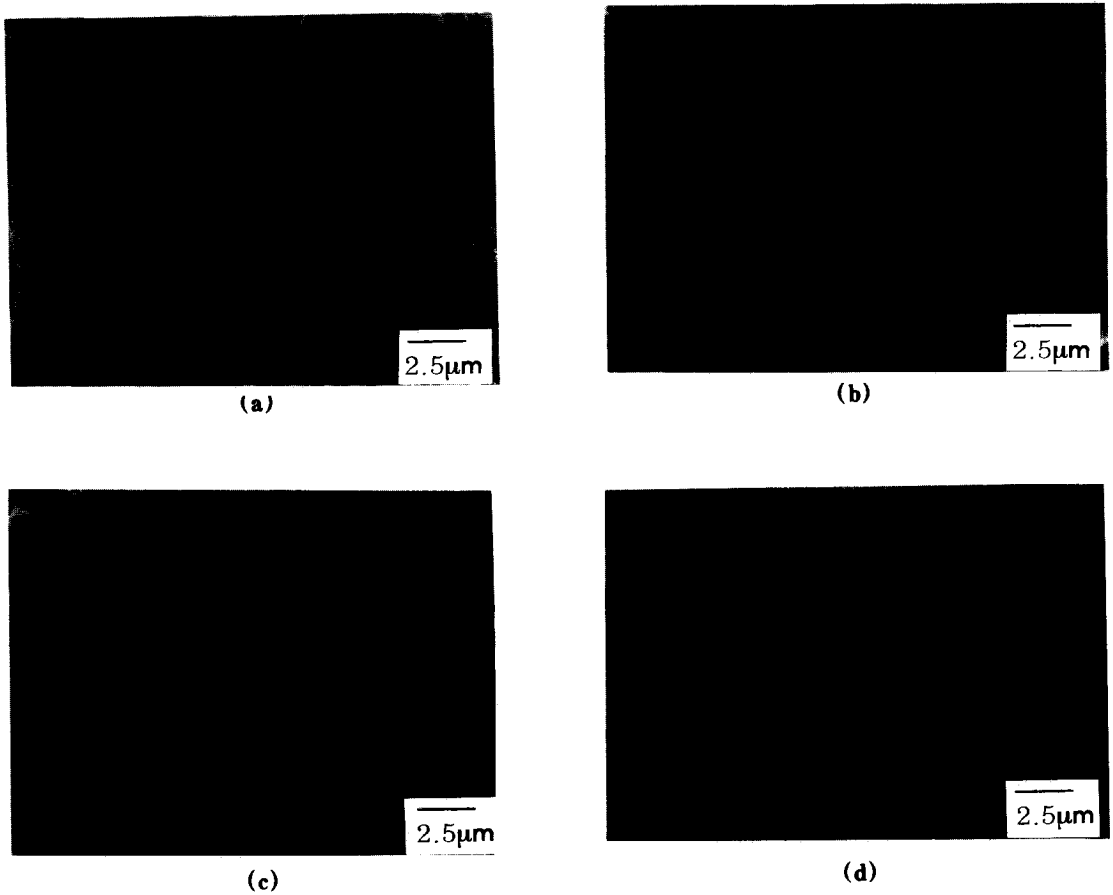


Fig. 1. Scanning electron micrographs of fractured surface of PES/Nylon 6(70/30) blends containing (a) 0, (b) 2, (c) 5, and (d) 10 phr block copolymer.

체에 의하여 영향 받게 된다. 만약 블록 공중합체가 계면에만 존재한다면 계면 장력을 감소시켜 분산상의 크기를 감소 시키지만 전체적인 열적 성질은 거의 변하지 않을 것이기 때문이다. 따라서 Fig. 3의 결과는 블록 공중합체가 벌크내에 존재하면서 용해화 효과로 PES/Nylon 6 블렌드계의 상용성을 증가시킴을 보여준다. Table 1에 블렌드물 중 Nylon 6의 녹음 및 결정화 거동을 나타 내었는데, 블렌드물 중 블록 공중합체의 양이 증가함에 따라 냉각 시 결정화에 필요한 과냉각정도($T_m - T_{mc}$)와 승온 시 결정화에 필요한 과열 정도($T_{cc} - T_g$)가 증가함을 볼 수 있다. $T_m - T_{mc}$ 와 $T_{cc} - T_g$ 의 증가는

Nylon 6의 결정화가 다음 이유들로 인하여 지연됨을 보여준다. 즉, 비결정성 고분자인 PES와의 접촉이 증가하여 Nylon 6 사슬의 결정화를 위한 이동이 방해받으며, 상용성이 증가됨에 따라 Nylon 6의 T_g 가 상승하여 결정화 하기 위한 사슬의 이동이 어려워지며, 두 T_g 사이의 간격이 좁아져 강온 시 결정화에 시간적인 제한이 가해지기 때문이다.¹⁴

블렌드의 동적 탄성 거동. Fig. 4에 PES/Nylon 6/블록 공중합체 블렌드물의 온도에 따른 탄성계수의 변화를 나타내었는데, 블록 공중합체가 첨가되지 않은 블렌드물은 두 구성 고분자보다 낮은 탄

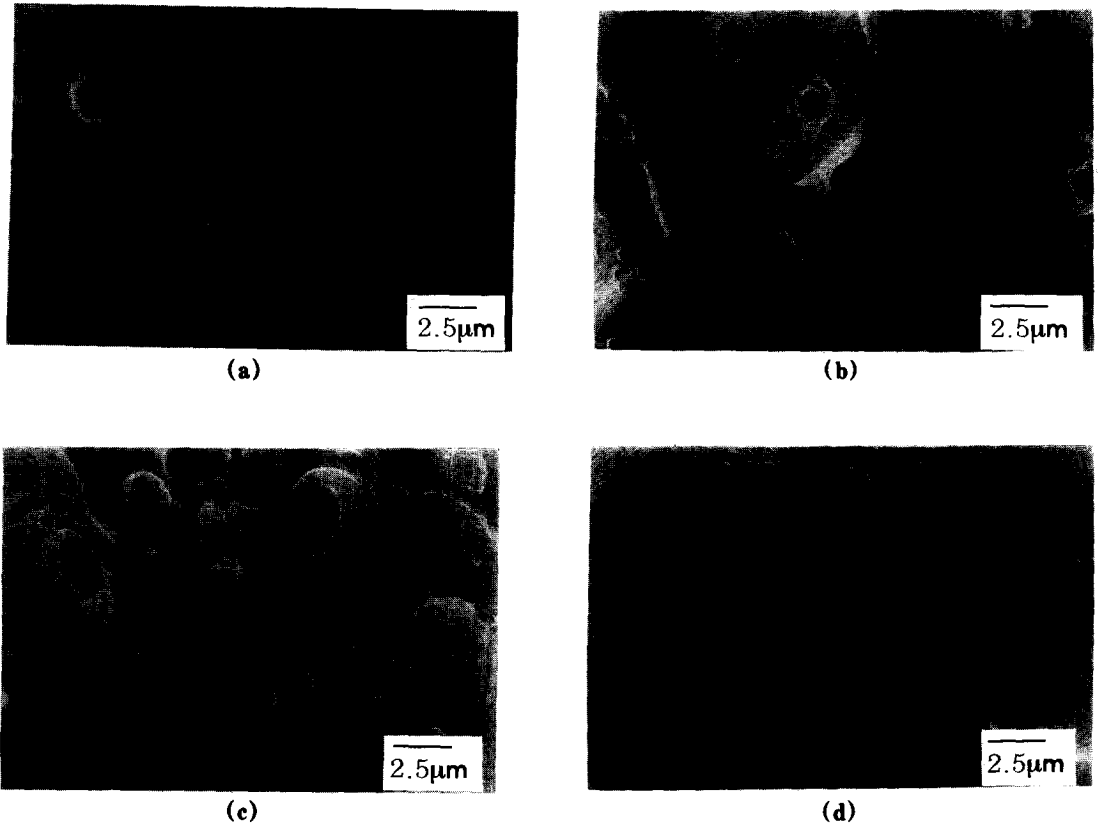


Fig. 2. Scanning electron micrographs of etched surface of PES/Nylon 6(70/30) blends containing (a) 0, (b) 2, (c) 5, and (d) 10 phr block copolymer.

성계수를 갖는 것을 알 수 있다. 이는 전자 현미경 사진에서 확인할 수 있었던 것 바와 같이 두 상 사이에 공동이 존재하여 계면의 접착력이 약하기 때문으로 생각된다. 블록 공중합체가 첨가되면 블렌드물의 탄성계수가 증가하는데, 이는 블록 공중합체가 첨가됨에 따라 블렌드물의 상용성이 증가하여 계면간의 접착력이 증가하고 이에 따라 탄성계수가 높은 PES 분산상의 영향이 나타나기 때문으로 생각된다.

Fig. 5에 온도 변화에 따른 $\tan \delta$ 값의 변화를 나타내었는데 블록 공중합체의 양이 증가함에 따라 60°C 부근의 Nylon 6의 T_g 피크와 150~200°C 범위의 Nylon 6의 녹음에 수반되는 $\tan \delta$ 값의 증가 시작 온도가 높아짐을 볼 수 있다. 이도 역시

상용성의 증가로 인하여 분산상인 PES의 영향이 크게 나타난 결과로 생각된다.

결 론

PES/Nylon 6 블렌드 계에서 Nylon 6-PES-Nylon 6 triblock 블록 공중합체의 상용화 효과를 조사하였다. 블록 공중합체를 첨가함에 따라 블렌드물의 상용성이 증가함을 morphology, 열적 성질의 변화로부터 확인할 수 있었다. 본 실험에서 사용한 블록 공중합체가 미세상 분리를 하지 않는다는 사실과, 블록 공중합체 첨가에 따른 T_g 변화 거동으로부터 블록 공중합체의 상용화 효과는 주로 용해화에 의한 것으로 생각되었다. 또 블렌드물의

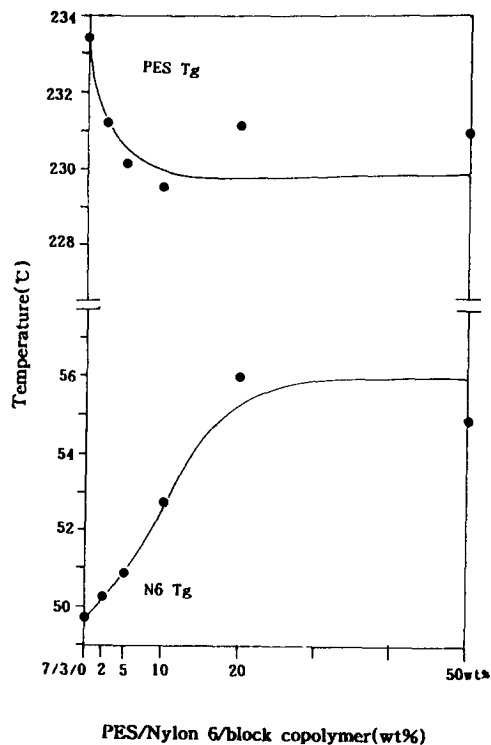


Fig. 3. T_g change of PES/Nylon 6(70/30) blends by the added block copolymer.

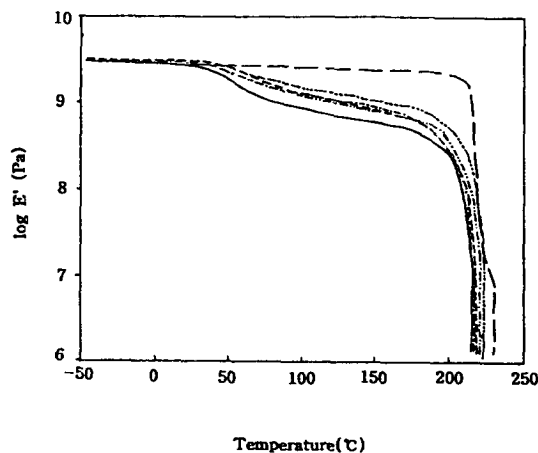


Fig. 4. Storage modulus ($\log E'$) vs. temperature of (---) PES, (---) Nylon 6, and PES/Nylon 6(30/70) blends containing (—) 0, (---) 2, (---) 5, (---) 10 phr of block copolymer.

Table 1. Melting and Crystallization Temperature of Nylon 6 in PES/Nylon 6/Block Copolymer Blends

Composition	$T_m(^{\circ}\text{C})$	$T_m - T_{mc}(^{\circ}\text{C})$	$T_{cc} - T_g(^{\circ}\text{C})$
70/30/0	221.3	44.1	27.8
70/30/2	221.3	46.1	27.5
70/30/5	219.3	46.1	29.9
70/30/10	221.3	48.1	30.1
70/30/20	221.8	48.6	30.6
70/30/50	215.3	48.6	37.9

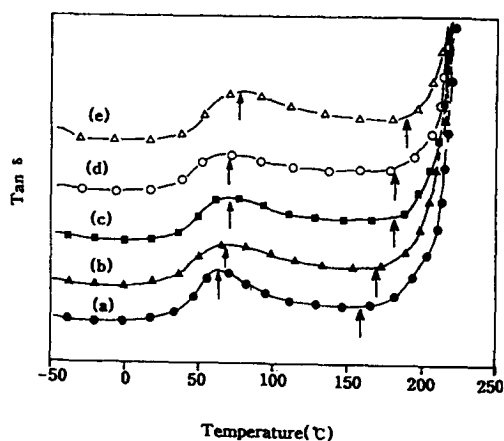


Fig. 5. Loss tangent ($\tan \delta$) vs. temperature of PES/Nylon 6(30/70) blends containing (a) 0, (b) 2, (c) 5, (d) 10, and (e) 20 phr block copolymer.

탄성계수와 PES 분산상에 의한 블렌드물의 내열성 향상도 블록 공중합체의 상용화 효과에 의해 증가하였다.

참 고 문 헌

1. S. H. Goh, J. W. Barlow, and D. R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 1091 (1982).
2. E. M. Woo, J. W. Barlow, and D. R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 1347 (1983).
3. O. Olabisi, L. M. Robeson, and M. T. Shaw, "Polymer-Polymer Miscibility", p. 19-111, Academic Press, 1979.
4. S. Bywater, *Polym. Eng. Sci.*, **24**, 104 (1984).
5. N. K. Kakfogkou, *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 543 (1977).

6. M. Welandar and M. Rigdahl, *Polymer*, **30**, 207 (1989).
7. R. Fayt, R. Jérôme, and P. Teyssié, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **20**, 2209 (1982).
8. J. Noolandi, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **89**, 1147 (1985).
9. L. Leibler, *Macromolecules*, **15**, 1283 (1982).
10. T. E. Attwood, D. A. Barr, G. G. Faasey, V. J. Leslie, A. B. Newton, and J. B. Rose, *Polymer*, **18**, 354(1977).
11. J. E. McGrath, L. M. Robeson, and M. Matzner, *Polym. Sci. Tech.*, **4**, 195 (1974).
12. T. O. Ahn, S. C. Hong, H. M. Jeong, and J. H. Kim, *Polymer(Korea)*, in press.
13. D. Rigby, J. L. Lim, and R. J. Roe, *Macromolecules*, **18**, 2269 (1985).
14. T. T. Wang and T. Nishi, *Macromolecules*, **8**, 909 (1975).