

제 9 장

*Polyamide*를 포함한 고분자 블렌드

제 9장 Polyamide (PA)를 포함한 고분자 블렌드

Polyamide (PA)는 나이론이라고도 부르며, 엔지니어링 고분자로서 범용성 수지가 갖지 못하는 높은 탄성률, 높은 경도, 인장강도 등을 지니고 있다. 그 중에서 poly-amide-6 (PA-6)과 polyamide-6,6 (PA-6,6)은 대표적인 polyamide계 고분자로서 생산량이 가장 많으며 그 용도 또한 다양하다.

PA-6와 PA-6,6는 단일 중합체 자체만으로도 훌륭한 기계적 성질을 나타내며 필요에 따라 제조방법, 가공방법 등을 변화시킴으로써 원하는 용도의 기계적 물성을 지닌 고분자로 생산될 수 있다. 그러나, PA가 가지고 있는 근본적인 약점인 외부 충격을 보완하고 더욱 극한 조건에서의 응용을 목적으로 블렌드 시스템이 도입되었다.

Ethylene-propylene rubber (EPR)는 대표적인 충격 보강물질로서 에틸렌과 프로필렌의 불규칙 공중합체를 기본으로 하는 고무로서, 지방족 탄화수소 용매에서 $AlEt_2Cl + VOCl_3$ 와 같은 가용성 촉매를 사용하여 Ziegler-Natta 중합법으로 제조된다. 일반적으로 에틸렌의 비율이 70% 정도이고, 프로필렌이 나머지 대부분을 차지하며, 특히 diene (예로, dicyclopentadiene, 1-4-hexadiene)이 3-10%로 첨가되어 삼원 공중합체를 이룰 때 ethylene-propylene-diene monomer (EPDM)를 형성한다.

EPR은 인장 되었을 때 결정성을 이루며, 순수한 가황화된 검(gum)은 높은 인장강도를 가진다. EPM은 peroxide 계통 (dicumyl peroxide)에 의해 가황화된 상태를 말하는데, peroxide를 도입함으로써 사슬절단을 유발시킬 수도 있다. EPDM은 구성하고 있는 올레핀의 분율이 적을 경우를 제외하고는 불규칙한 코일 형태를 가지고 있는 탄화 수소로 포화되어 있다. 기계적 성질은 T_g 에 의해 많이 좌우되며, 결정화도 역시 큰 영향을 주는 요인이다. T_g 는 평균 조성과 배열 분포함수이며 분자량과 분자량 분포도, 긴 가지 연쇄 (long chain branching)는 승온된 상태에서 유변학적 성질과 가공 특성에 영향을 미친다.

이상과 같이, 블렌드를 이루고 있는 각자 조성을 기본으로, PA와 블렌드 되었을 때 각각의 시스템이 가지고 있는 특성들을 검토하고자 한다.

9.1 PA와 Ethylene Propylene Rubber와의 블렌드

대부분 사용되는 열가소성 수지는 강인성과 고충격 저항이 요구되는 곳에는 한계를 나타내고 있다. 이러한 한계는 고무상 고분자의 도입으로 극복될 수 있는데 단단한 매트릭스에 분산상으로 퍼져 있는 고무상은 외부에서 충격이 작용하여 전파될 때, 파괴 균열 (failure cracks) 형성과 발달을 유도할 수 있는, 크레이즈 성장 (craze growth) 을 저지하며, 동시에 크레이즈의 확장을 막는 장애물로서 응력 집중자 (stress concentrator)를 형성한다. 따라서, 블렌딩에 의해 초래되는 물질의 기계적 인장 성질의 감소를 최소화하기 위해 매트릭스와 분산상 사이의 강한 접착력이 필요로 된다.

PA-6는 다른 polyamide와 같이 건조상태, 특히 T_g 이하의 온도에서 낮은 내충격성을 보인다. 그렇지만 PA-6의 충격강도는 고무 강인화제의 도입으로 향상될 수 있는데 Ide와 Hasegawa는 polyolefin-g-maleic anhydride가 첨가되었을 때, PA-6/isotactic polypropylene과 PA-6/polystyrene 블렌드의 기계적 성질이 증가됨을 보고하였다. 이러한 연구를 바탕으로 PA-6에 고무계통, 특히 ethylene-propylene rubbery 공중합체 (EPM 또는 EPR)의 첨가를 통한 기계적 물성 개선 노력들이 활발히 진행되었다. 그러나, PA-6에 EPR을 용융 상태에서 블렌드할 경우, 계면간의 접착력 부족과 표면장력 등으로 인해 완벽한 물성 향상을 이루지 못하였다. 따라서 PA-6에 기능기를 도입한 후 EPM과 그래프트 시키는 방법이 제안되었는데 PA-6의 NH_2 말단기와 maleic anhydride (MA)를 반응시키는 방법이 그 중 하나다.

Cimmino 등은 무정형의 PA-6와 EPM 블렌드, PA-6/EPM-g-succinic anhydride (EPM-g-SA), 그리고 PA-6/EPM/EPM-g-SA의 삼상 블렌드의 상용성과 기계적 성질에 대하여 연구하였고 형태학적 구조와의 관계를 해석하였다. PA-6/EPM (90/10)의 경우 시료 전반에 걸쳐 20 μ m 정도의 직경을 가지고 있는 고무상 구형 도메인을 구조를 띠고 있으며 공동 (cavity)의 벽은 매우 부드러운 결로 보아 PA-6/EPM 계면에서 어떠한 접착력도 작용하지 않는 것으로 보이며, 반면 PA-6/EPM-g-SA (90/10)의 단면은 고무상 상태의 상 분리 흔적을 어느 곳에서도 찾아 볼 수 없으며, 무정형 PA-6 연속상에 EPM-g-SA 공중합체가 미세하게 분산 또는 용해되어 있음을 관찰할 수 있다. 또한, PA-6 /EPM/EPM-g-SA (90/5/5) 삼상 블렌드 시료 전반에 걸쳐 구 형태의 분산상과 규칙적인 공동들을 확인할 수 있으며, 매트릭스와 도메인 표면 사이에 접착력이 작용하고 있다는 흔적을 발견할 수 있다. 이러한 결과는 EPM-g-SA가 분산상과 연속상 사이에서 일종의 계면제 (interfacial agent)로 작용할 수 있다고 생각할 수 있으며, 블렌드의 기계적인 성질 측정결과 (그림 9.1), 탄성률 (E), 극한 인장강도(σ_b), 파괴점에서의 신장률 (ϵ_b)은 각 시스템마다 별 차이 없이 고무함량이 증가함에 따라 단조 감소하는 양상을 보이며, 파괴점에서의 신장률 (ϵ_b)는 시스템에 따라 차이를 보인다고 보고하였다.

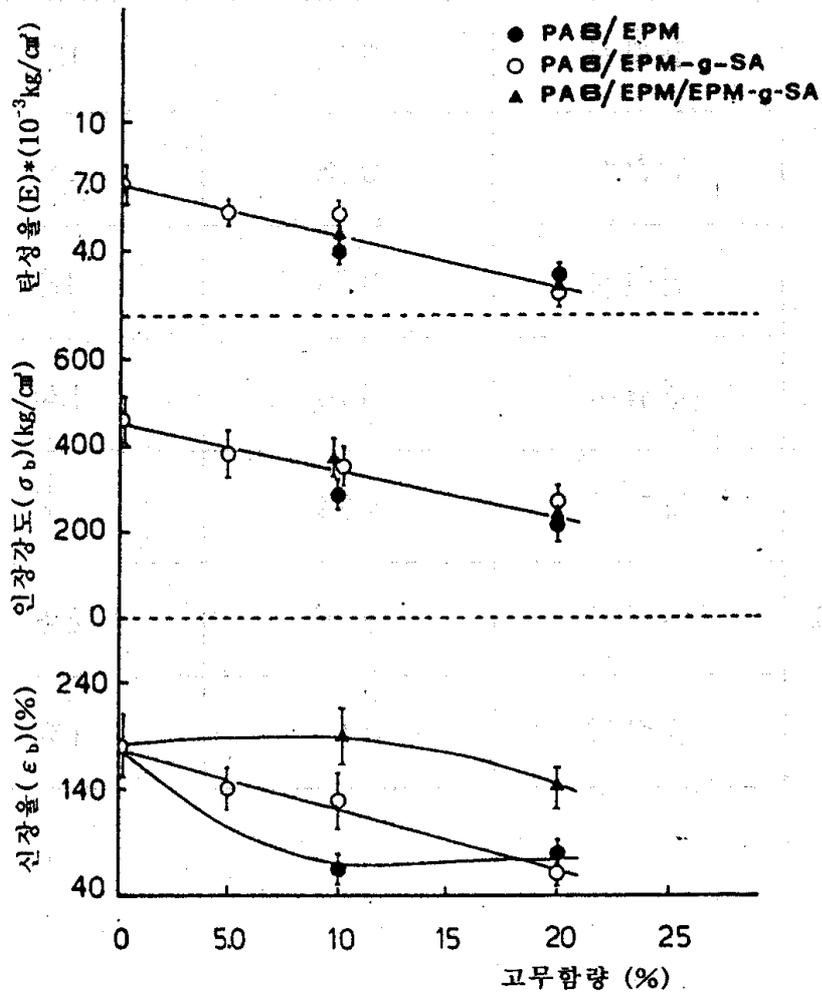


그림 9.1 이성분계와 삼성분계 블렌드에서 고무의 농도에 따른 파단(ϵ_b)에서의 신장과 탄성율(E), 인장 강도(σ_b).

고무 함량이 증가됨에 따라 E와 σ_b 가 감소되는 현상은 블렌드의 결정성을 낮추는 역할을 하는 연화 효과 (softening effect)때문으로 생각되어지며, 고무 함량이 10% 이상일 때 PA6/EPM 블렌드 시스템이 PA-6/EPM-g-SA 블렌드 시스템에 비해 ϵ_b 가 급격히 감소하고, 삼상 블렌드 시스템은 완만한 감소를 보이는데, 이는 PA-6/EPM 블렌드가 어떠한 접착력을 가지고 있지 않는 비상용성 시스템임을 암시한다. 충격강도 역시 고무 함량의 증가에 따라 모든 블렌드 시스템에서 향상되지만 그 정도는 블렌드 시스템에 따라 다른 현상을 나타내고, 20% 정도 첨가되었을 때 PA-6/EPM/EPM-g-SA 시스템에서 최대를 나타내었다.

PA-6/EPR-g-SA 블렌드 시스템과 같이 PA-6 또는 PA-6,6와 EPDM-g-MA도 많은 각광을 받고 있는 블렌드 시스템이다. 그러나, 화학적으로 가교화되는 것은 직접 반응이 아닌 간접 경로를 택하고 있다. Van Duin등은 in-situ 중합반응방법으로 PA-6 또는 PA-6,6와 EPDM-g-MA 가교화 반응할때의 가교 형성과 사슬 절단에 대하여 연구하였다. PA의 amide 그룹은 무수물과 직접 반응하지 못하고 무수물 그룹이 아민이나 카르복실산으로 전환된 후에야 비로소 반응할 수 있다는 사실에 근거하여, PA-6와 PA-6,6와 EPDM-g-MA의 가교 메커니즘을 살펴본 결과, PA의 분해가 수반되는 이미드 결합을 경유하여 가교화되는 것을 알 수 있었다. PA의 가교화되는 양은 EPDM-g-MA에 MA의 함량에 무관하지만 MA의 함량이 증가할수록 PA의 가교 숫자는 증가하고, 반면 가교 길이는 감소한다. 결론적으로, PA-6와 MA가 포함된 고분자의 블렌드는 상용화제 역할을 하는 가교 중합체를 형성하고 낮은 점도를 가진 polyamide 연속상에서 잘 분산되는 블렌드 시스템을 형성한다.

이제까지 살펴본 바와 같이, PA-6에 고무가 첨가됨으로써 충격 강도 향상을 가져올 수 있었으며, 화학적으로 가교시킴으로써 상용성을 높일 수 있었다. 그러나, 이와 같은 블렌드 시스템을 보다 심도 있게 이해하기 위해서는 일반적인 모델 확립과 모델을 통한 블렌드 시스템에 대한 예측성이 그 뒷받침이 되어야 한다. 따라서 이제까지 확립된 모델에 대한 점검이 현재 논의가 진행되고 있는 블렌드 시스템을 이해하는데 많은 도움이 되리라고 생각된다.

9.2 PA와 Poly(ethylene terephthalate)와의 블렌드

상용성이 없는 것으로 알려진 PA-6와 poly(ethylene terephthalate) (PET)는 용융 상태에서 ester-amide 상호교환 작용에 의해 블록 공중합체를 형성하면서, 서로 상용성을 띠게 되는데, 이렇게 상용성을 높인 PA-6/PET 블렌드는 우수한 물성값을 나타내게 된다.

Utracki 등은 PA-6/PET 블렌드의 용융상태의 유변학적 거동에 대한 연구를 수행 하였고, 최근에 Kamal 등은 PA-6/PET 블렌드의 상용성에 대한 연구를 수행하였다. PA-6/PET 블렌드의 경우 용융상태에서는 서로 상용성을 지니고 있으나, 결정을 배향 시키지 않을 경우 인장강도와 충격강도에 약한 성질이 나타나게 되는데, 이러한 현상은 블렌드내의 계면결합력이 약하게 형성되어 있기 때문에 나타나는 현상으로 알려져 있다. 위에서 설명한 블렌드의 ester-amide 상호교환 작용은 촉매가 없을 경우 220~290℃의 온도에서 5~30 시간동안 반응을 수행해야 하며, 블렌드의 상용성을 높이기 위한 촉매기술의 개발이 꾸준히 수행되고 있다.

Inoshita 등은 ester-amide 상호교환 작용의 촉매로 zinc acetate와 antimony trioxide를 사용하여 반응온도 230~280℃로 0.01 torr 이하의 압력으로 5시간 반응시켜 공중합체를 형성하였다. Korshak 등은 1%의 PbO, 또는 2%의 PbO₂를 촉매로 사용하여 260℃의 온도로 3~8 시간 반응시켰으며, Carsson 은 Bu₃Al를 사용하여 ε-caprolactam-ε-caprolactone 공중합체를 만드는 방법으로 용액상태에서 중합하였다.

Pillon과 Utracki [68]는 촉매로 p-toluenesulfonic (TsOH)를 사용하여 압출기에서 블렌드를 시키는 방법으로 2~4분의 시간동안 PET/PA-6의 블렌드를 시도하였고, 수소 NMR을 사용하여 이를 증명하였다. 이러한 PA-6/PET 블렌드는 반드시 연신 과정을 통해 결정을 배향시키는 공정이 필요한데, 만약 결정의 배향이 안되어 있을 경우 기계적 물성값의 하락현상을 초래하게 된다.

표 9.1은 PA-6/PET 블렌드의 기계적인 물성값을 나타내는 것으로서, 인장강도의 경우 순수 PET나 PA-6는 넥킹이 존재하며 연성을 가지고 있으나, PA-6/PET 블렌드의 경우 넥킹이 존재치 않고 잘 부쉬지기 쉬운 물성을 나타내며, 인장강도 값도 순수 PET나 PA-6보다 적게 나타나고 있다.

충격강도값의 경우 표 9.1을 보면, 순수 PET나 PA-6는 충격속도가 증가함에 따라 충격강도 값도 증가하는 경향을 볼 수 있었으나, PA-6/PET 블렌드의 경우는 충격속도에 관계없이 거의 동일한 값을 유지하고 있었고 그 값도 순수 PET나 PA-6보다 현저히 작은 값을 나타내고 있다.

표 9.1 서로 다른 충격속도에 따른 PET, PA-6/PET (30/70) 블렌드 그리고 PA-6의 충격강도.

충격 속도 [m/min]	물질		PET (100%)	PA-6/PET (30/70)	PA-6 (100%)
	물성				
1.27	파괴 강도 [kg]		225	71	314
	탄성률 [kg/mm]		51	21	75
8.89	파괴 강도 [kg]		183	74	254
	탄성률 [kg/mm]		57	17	84
20.32	파괴 강도 [kg]		140	72	229
	탄성률 [kg/mm]		62	20	92
38.1	파괴 강도 [kg]		141	69	292
	탄성률 [kg/mm]		64	17	97
381	파괴 강도 [kg]		161	62	311
	탄성률 [kg/mm]		57	21	85

일반적으로 PA-6와 PET는 비상용성인 동시에 용융점이 30℃ 가까이 차이가 나는 결정성 고분자로서, 이러한 두 고분자의 성질을 이용한 복합 재료적인 블렌드 접근이 시도되고 있다. 복합재료란 서로 섞이지 않는 두 개이상의 입자들이 하나의 시스템 안에서 공존하고 있는 것을 말하며, 주로 기계적 물성값의 향상을 주목적으로 하여 생산된다. 지금까지의 블렌드 연구가 균일하지 않은 블렌드상을 균일한 상으로 만드는 연구에 중점을 두었다면, 복합재료는 서로 섞일 수 없는 입자들을 비균일한 블렌드 상으로 유지시킨 후, 실리카같은 계면활성제를 이용하여 각각의 상을 연결시키는 방법으로 제조된다. 보강재와 기지물질 (matrix)로 이루어지는 복합재료는 보강재의 배향성과, 보강재와 기지물질과의 계면결합력 차이에 따라 기계적 물성값에 큰 영향을 미치게 되며, 보강재의 형태학적 특성(크기)에 따라 크게 3가지로 구분된다.

첫째로, 보강재의 크기가 가장 작은 것으로 액정고분자 (LCP)와 일반 열가소성 고분자를 용융 블렌드 시켜 제조한 자기-강화 (self-reinforced) 열가소성 복합재료가 있으며, 여기서 LCP의 배향 및 결정구조가 보강재의 역할을 수행하게 된다.

둘째로, 보강재 입자의 크기가 가장 큰 경우로 지름이 10~20 μm 가 되는 유리섬유나 탄소섬유같은 고강도 무기물을 보강재로 사용하고 일반 고분자를 기지물질로 사용하여 제조한 FRP (fiber reinforced plastic)를 들 수 있으며, 고강도 보강재의 역할로 인해 금속재료와 비슷한 기계적 물성값을 지니고 있으나, 상대적으로 금속에 비해 매우 가볍기 때문에 차세대 고분자 재료로 각광받고 있다.

마지막으로, 가장 최근에 연구가 수행되고 있는 것으로 위에서 설명한 복합재료의 중간적 성격을 띠고 있는 MFC (microfibrillar composites)가 있으며, 서로 상용성이 없는 열가소성 고분자를 용융 블렌드 시킨후 열처리과정을 거쳐 제조할 수 있다.

우선, 재료 측면으로 보았을 때 용융 블렌드 되는 고분자는 열처리 과정을 거치기 위해 최소 30℃ 정도의 용융점 차이가 있어야 하는데, 열처리 과정이란 상용성이 없는 두 고분자를 연신 시킨 후 용융점 사이의 온도에서 풀림 과정을 수행할 경우, 용융점이 높은 고분자는 결정이 배향성을 지니며 계속 성장을 하게 되고 반대로 용융점이 낮은 고분자는 용융상태로 남아있게 된다. 따라서 위에서 설명한 대로 복합재료의 구성 요건 중, 보강재는 용융점이 높은 고분자가, 반대로 기지물질은 용융점이 낮은 고분자가 역할을 수행하게 된다. PA-6 와 PET 의 경우 PET의 용융점이 256℃인 반면 PA-6은 225℃의 용융점을 가지게 되고 따라서 240℃ 온도에서의 열처리 과정을 통해 MFC의 제조가 가능하다고 할 수 있겠다.

9.3 PA와 Poly (butylene terephthalate)와의 블렌드

Poly (butylene terephthalate) (PBT)는 우수한 전기적 특성과 열적 안전성, 화학적 저항력 및 낮은 수분 흡수율을 지니고 있으나, notch가 있을 경우 상대적으로 낮은 충격강도를 보이게 된다. 따라서 이러한 낮은 충격강도를 높이기 위한 노력이 진행되었고, 이렇게 하여 PBT와 PA의 블렌드가 연구되기 시작하였다.

PA-6와 PBT는 서로 상용성이 없는 고분자 물질로써, 이들의 효과적인 블렌드를 위한 상용화제에 대한 연구가 최근까지 계속되고 있다. 예를 들어, styrene-maleic anhydride-glycidyl methacrylate (GMA)의 불규칙 공중합체가 PA-6/PET 블렌드의 상용화제로 사용이 되고 있으며, 최근에는 낮은 분자량을 가지는 에폭시 수지를 상용화제로 사용한 보고서가 발표되고 있다 [108]. 그 예로 에폭시 수지가 상용화제로 사용되었을 경우, PA-6/PBT 블렌드에서 분자 사슬형태의 반응이 일어난다.

또한, 상용화제로 에폭시 수지를 사용하였을 경우, 에폭시 수지의 양이 증가함에 따라 충격강도 뿐만 아니라 굴곡강도도 함께 증가하다가 질량 대비 3%에 이르러 최고치를 나타낸 후 그 이상의 에폭시에 대해서는 감소하는 현상을 관찰 할 수 있다.

PA/PBT 블렌드는 PA의 구조에 따라서도 상용화제에 많은 차이를 보이게 되는데, 무정형-PA를 PBT와 블렌드 시킨 시편과 결정성 PA-6 와 PBT 블렌드의 인장 탄성률을 관찰한 결과, 결정성 PA-6/PBT 블렌드가 무정형-PA/PBT와 블렌드 보다 높은 인장탄성률을 보임을 알 수 있었다. 이와 같은 경향은 결정성 PA-6과 무정형-PA의 기계적 물성 경향과 동일하다 할 수 있으나, 충격강도의 경우 무정형-PA/PBT 블렌드가 결정성 PA-6/PBT 블렌드보다 더 큰 값을 유지하고 있고, 무정형-PA/PBT 블렌드의 경우 무정형-PA의 양이 증가함에 따라 충격강도도 증가하는 경향을 볼 수 있었다.

한편, PA-6/PBT 블렌드에 비해서 PA-6,6/PBT 블렌드에 대한 연구는 아직 미비한 상태라 할 수 있는데, PA/PBT 블렌드의 ester-amide 교환 반응에 의한 상용성의 증가는 불규칙 공중합체의 수를 증가시켜, 결정화도와 기계적 물성값을 떨어뜨리는 결과를 초래하기도 한다.

Chang 등은 PA-6/폴리카보네이트 블렌드와 액정고분자/PET 블렌드의 상용화제로 쓰이는 에폭시 수지를 사용하여 PA-6,6/PBT 블렌드를 연구하였다. PBT가 PA-6,6보다는 용융온도가 낮기 때문에, 에폭시 수지는 초기에 PBT 상에 녹게 되며, 주로 PBT의 말단기와 반응을 하게 된다. 그러나, 에폭시 수지와 PA-6,6와의 반응속도가 에폭시 수지와 PBT와의 반응속도보다 빠르기 때문에 에폭시 수지와 PA-6,6와의 반응은 주로 계면에서 일어나게 되며 에폭시-co-PBT-co-PA-6,6 공중합체를 형성하면서 반응이 일어나게 된다.

그림 9.2에서 보면 상용화제로 에폭시 수지가 들어간 블렌드의 경우 다른 것에 비해 점도가 높음을 알 수 있는데, 일반적으로 서로 비상용성을 띠는 고분자끼리의 블렌드는 각각의 고분자보다 낮은 점도를 띠게 되지만, 상용성이 있는 고분자의 블렌드는 높은 점도를 띠게 된다. 즉, 에폭시 수지가 상용화제로 들어간 PA-6,6/PBT 블렌드가 상용성을 띠고 있음을 점도측정을 통해 확인할 수 있었다.

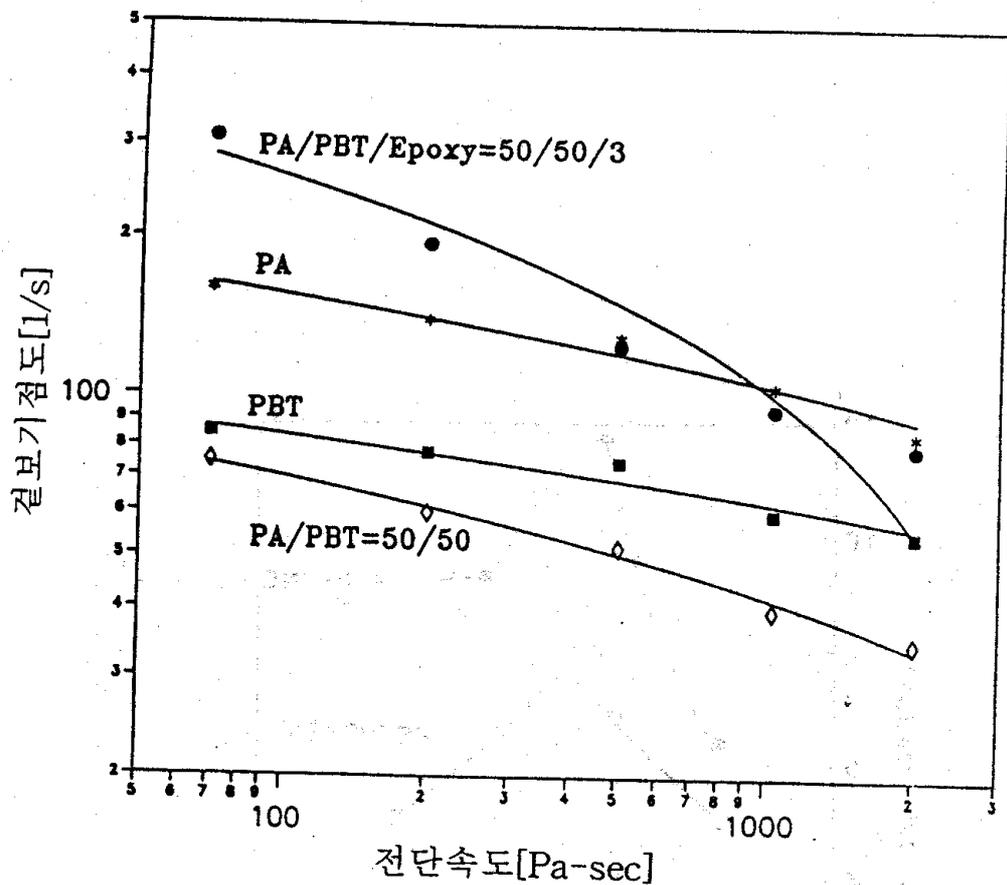


그림 9.2 PET/PA 블렌드의 전단속도에 따른 겉보기 점도변화.