

## 삼성분계 고분자 블렌드의 강인화에 관한 연구

양세우 · 차국현<sup>†</sup> · 임종철\* · 김형수\*\* · 류승훈\*\*\*

서울대학교 공과대학 응용화학부, \*제일모직 화성연구소

\*\*단국대학교 공과대학 화학공학과, \*\*\*경희대학교 공과대학 화학공학과

(1998년 11월 5일 접수)

### A Study on the Toughening of Ternary Polymer Blends

S. Yang, K. Char<sup>†</sup>, J. C. Lim\*, H. Kim\*\*, and S. H. Ryu\*\*\*

Division of Chemical Engineering, Seoul National University, Seoul 152-742, Korea

\*Cheil Industries Inc., R & D Center, Kyungki-Do 437-010, Korea

\*\*Department of Chemical Engineering, Dankook University, Seoul 140-714, Korea

\*\*\*Department of Chemical Engineering, Kyung Hee University, Kyungki-Do 449-701, Korea

<sup>†</sup>e-mail : khchar@plaza.snu.ac.kr

(Received November 5, 1998)

**요약:** 폴리페닐렌 옥사이드 (PPO)/폴리아미드/충격보강 고무로 이루어진 삼성분계 블렌드에서 폴리아미드의 말단기인 아민기와 반응성이 높은 무수말레인산 (MAH)기가 그래프트된 PPO (PPO\*)를 상용화제로 도입하고, 충격보강 고무로서 스티렌-에틸렌부틸렌-스티렌 (SEBS)을 사용하여 폴리아미드의 연속상에 충격보강 고무가 PPO 분산상에 내재된 모폴로지를 유지하면서 분산상의 크기 변화에 따른 삼성분계 블렌드의 강인화 현상을 연구하였다. 전단항복에 의하여 변형되는 폴리아미드 연속상의 효과적인 강인화를 위하여 임계 입자간 거리조건을 만족하기 위한 분산상 크기의 상한선 뿐만 아니라, 고무상에서의 동공 생성을 위한 하한선이 존재함을 확인하였다. 주어진 삼성분계 블렌드의 강인화 현상을 기존의 폴리아미드/고무로 이루어진 이성분계 블렌드의 강인화 현상을 바탕으로 살펴본 결과, 분산상의 하한선 크기는 약 0.2  $\mu\text{m}$ 로 나타났으며 이 값보다 큰 분산상에 대하여 평균 입자간 거리를 구하였다. 폴리아미드의 파괴분율을 60%로 고정시킨 상태에서 PPO에 PPO\*의 양을 변화시켜 분산상의 크기를 조절한 경우의 임계 입자간 거리는 약 0.18  $\mu\text{m}$ 로서 기존의 폴리아미드/SEBS 이성분계로부터 보고된 값과 유사함을 확인하였다.

**ABSTRACT:** The rubber toughening of ternary blends based on poly(phenylene oxide) (PPO)/polyamide/impact modifier has been studied with the incorporation of maleic anhydride (MAH) grafted PPO (PPO\*) as a reactive compatibilizer as well as styrene-ethylene butylene-styrene (SEBS) as a rubbery impact modifier for the blends. The major focus has been placed on the effect of the size of dispersed particles and their interparticle distance on the brittle-ductile transition of the blends while keeping the unique morphology in which the rubber is preferentially located in the dispersed PPO phase. Regarding the present ternary blend as a pseudo-binary system consisting of a composite domain of SEBS/PPO in a polyamide matrix, it was confirmed that both lower and upper limits of domain size exist for the effective shear yielding of polyamide matrix primarily followed by cavitation in the rubber phase. The observed value of the lower limit was about 0.2  $\mu\text{m}$  and the interparticle distances for particles larger than this size were calculated for the blend containing 60% of polyamide with various contents of PPO\*. Based on this analysis, the critical interparticle distance obtained was 0.18  $\mu\text{m}$  which is close to the value reported in conventional polyamide/SEBS binary blends.

**Keywords:** ternary blends, rubber toughening, interparticle distance, poly(phenylene oxide), polyamide.

## 서 론

최근 들어 플라스틱 소재의 용도가 다양한 분야로 확장되어 감에 따라 이에 대응하기 위하여 기존의 물성을 향상시키고 여러 가지 물성의 균형을 부여하기 위한 노력이 계속되고 있다. 특히, 재료의 내충격성은 재질 선택상 매우 중요한 기준이 되기 때문에 딱딱하고 깨지기 쉬운 고분자 물질에 상대적으로 유연한 고무입자를 혼합하여 강인화하는 방법이 널리 행하여지고 있다.<sup>1,2</sup> 고무입자를 이용한 강인화에는 고무입자 크기, 고무함량, 고무상의 모듈러스, 연속상의 고유 유연도, 그리고 고무와 연속상간의 계면 접착력 등 여러 가지 변수가 관계되며 강인화에 대한 작용기구도 매우 다양하게 제안되어 있다. 이러한 여러 가지 인자 중에서도 일반적으로 중요시되는 사항은 고무입자의 크기로서 폴리스티렌(PS)과 같이 취성을 가지고 있고 크레이징에 의하여 주로 변형되는 연속상에서는 입자의 크기가 1  $\mu\text{m}$  이상이 되어야 하며,<sup>1,3-6</sup> 나이론 6 또는 나이론 66와 같이 연성이 있고 전단항복에 의하여 변형되는 경우에는 1  $\mu\text{m}$ 보다 작게 유지되어야 한다.<sup>7,8</sup> 특히 폴리ाम이드/고무 블렌드의 강인화에 있어서 Wu는<sup>7,9</sup> 고무의 함량이 일정할 때 고무입자의 크기가 변함에 따라 충격강도의 급격한 취성-연성 전이(brittle-ductile transition; BDT)를 보고한 바 있으며 이러한 현상을 고무의 부피분율( $\phi$ )과 고무입자의 크기( $d$ )가 결합된 하나의 구조인자로서 입자간 거리( $\tau$ )를 도입하여 설명하였다. 즉, 그는 다음과 같은 입자간 거리 모델을 제시하고

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

$\tau$ 가 연속상의 고유값에 해당하는 임계 입자간 거리( $\tau_c$ )보다 작게 유지되어야 높은 충격강도에 도달할 수 있다고 하였다. 이밖에도 폴리ाम이드에 대한 강인화는 학문적으로 많은 연구가 되어졌으며,<sup>2</sup> high impact polystyrene (HIPS) 또는 acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) 등의 강인화된 스티렌 계열의 수지와 비교할 때 상대적으로 매우 높은 충격강도(80-100 kg·cm/cm)와 내화화성을 겸비하기 때문에 산업적으로도 중요한 소재가 된다. 다만, 대부분의 이

성분계 블렌드의 경우 내충격성이 증대되면 한편으로는 내열성과 강성 등의 다른 물성의 저하가 뒤따르는 이른바 상쇄효과의 한계를 극복하기가 어렵다. 따라서, 다양하고 우수한 물성을 동시에 부여하기 위해서는 구성 성분의 조합이 복잡해져서 삼성분계 또는 필요에 따라 그 이상의 다성분계 고분자 블렌드의 개발이 필수적이다.

본 연구에서 다루고자 하는 삼성분계 블렌드는 폴리페닐렌 옥사이드(PPO)/폴리아미드(나이론 6)/충격보강 고무를 근간으로 하며 이에 대한 적절한 상용화를 통한 모폴로지 조절이 이루어지면 PPO 성분의 내열성과 폴리ाम이드 성분의 내화화성이 잘 유지되는 동시에 내충격성 또한 우수하여 온라인 도장이 가능한 자동차의 외장재료로 매우 적합한 수지이다. 이성분계 블렌드와는 달리 삼성분계 블렌드를 제조하는데 있어서는 두 가지의 분산상이 주어진 연속상에 어떻게 배치되는 지가 최종 제품의 물성에 지대한 영향을 미치는 중요한 요소가 되는 바, 상용화의 목적이 단순히 비상용성 성분간의 상용성 증대 또는 계면장력 저하를 통한 분산상의 크기감소에 국한되어서는 안되며 반드시 목표한 물성에 도달할 수 있는 모폴로지를 창출하는 방향으로 이루어져야 한다.

PPO/폴리아미드 블렌드를 상용화할 수 있는 방법으로는 대표적으로 두 가지를 적용해볼 수 있는데 하나는 소위 super-toughened 폴리ाम이드의 제조와 유사하게 연속상의 폴리ाम이드에 존재하는 아민기와 쉽게 반응하는 무수말레인산(MAH)을 도입하고 또한 PPO성분과 상용성을 가지는 PS 성분을 함유한 styrene-ethylenebutylene-styrene 삼중 블록 공중합체(SEBS-*g*-MAH)를 이용하는 것이고, 다른 하나는 PPO 사슬 자체에 MAH를 그래프트시켜 폴리ाम이드와 반응성을 갖는 개질 PPO(PPO\*)를 사용하는 것이다.<sup>10</sup> 두 가지 방법 모두 상용화 자체에 있어서는 효과적이나, 전보에 밝힌 바와 같이,<sup>11</sup> 전자의 경우의 최종 모폴로지는 SEBS-*g*-MAH가 PPO와 폴리ाम이드의 계면에만 존재하지 않고 연속상인 폴리ाम이드 상에도 존재하여 전체적으로 내충격성은 우수하나 내열성을 감소시키는 문제점이 있다. 따라서, 내충격성과 내열성의 물성 균형 차원에서 PPO\*를 상용화제로 사용하는 것이 유리하며 충격보강 고무는 PPO상에만 존재할 수 있도록 하기 위하여 관능기가

배제된 SEBS를 사용하는 것이 바람직하다.

물론, SEBS 이외의 다른 충격보강제로서 HIPS를 고려해 볼 수도 있으나 고무입자의 크기, 고무의 함량, 그리고 고온에서의 작업시 열안정성 측면에서 적합하지 않다. 이러한 배경에서 본 연구는 PPO/폴리아미드/SEBS 블렌드를 기준으로 하여 PPO\*가 도입됨에 따른 모폴로지 변화와 강인화 현상을 중심으로 살펴보았다.

### 실 험

**시료 및 블렌드 제조.** 실험에 사용된 시료들은 모두 상업화된 물질들이며 이들의 약어, 제조사, 분자량 등은 Table 1에 나타내었다. 상용화제로 사용한 PPO\*는 PPO에 PS를 무게비 90/10의 비율로 혼합하여 MAH 5중량부와 개시제로서 dicumyl peroxide (DCP)를 1중량부 첨가하여 직경이 40 mm이고 길이/직경 비가 35인 Berstoff사의  $\alpha$ -rotating 이축 압출기를 사용하여 270~300 °C의 각 영역별 온도에서 스크류 회전속도를 300 rpm으로 고정하고 투입속도를 30 kg/hr로 하여 펠렛 형태로 제조하였다.

이때 PPO에 그래프트된 MAH의 양은 적정 방법으로 확인한 결과 중량비로 약 1.47%이었다. 삼성분계 블렌드를 제조하는데 있어서 혼합 방법으로는 동일한 압출기를 이용하여 우선 충격보강 고무인 SEBS를 PPO상 안에 내재시키기 위하여 PPO/SEBS의 조성비를 53/10으로 하여 1차 가공한 후, 얻어진 펠렛을 다시 여러 가지 폴리아미드 (나일론 6) 함량에 대하여 가공하여 나일론을 연속상으로 제조하는 2단계 가공방법을 사용하였다. 이때 PPO내에 PPO\*의 양을 조절하여 PPO\*/(PPO\*+PPO)의 비를 20%에서 50%까지 변화시켰으며, 가공온도는 280 °C로 고정하고 스크류 회전속도 300 rpm에서 시료를 30 kg/hr의 속도로 투입하였다. 압출시 수분

에 의한 영향을 배제하기 위하여 시료들은 압출되기에 충분히 건조되었다.

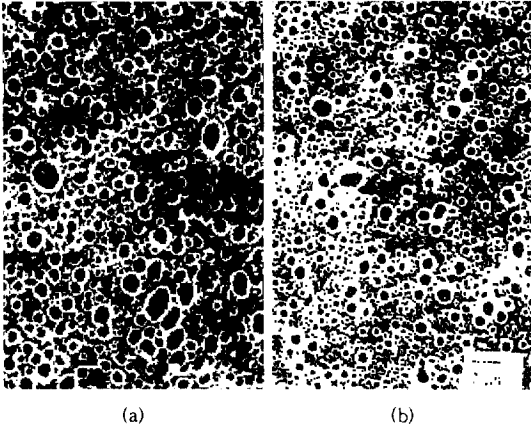
**시편 제조 및 기계적 물성 측정.** 압출기를 통하여 얻어진 각 조성별 블렌드의 펠렛들은 100 °C로 유지되는 건조기에서 10시간 정도 건조된 후, Battenfeld사의 BAT800-400 사출기를 이용하여 기계적 성질 측정을 위한 시편으로 제작되어 23 °C에서 48시간 방치 후 측정하였다. 충격강도는 ASTM D256 규격에 따라 1/8인치 시편에 notch를 만든 후 Toyoseiki Izod 시험기를 사용하여 측정하였으며, 인장강도는 ASTM D638 규격에 의거하여 Instron사의 universal testing machine으로 상온에서 측정하였다.

**모폴로지 관찰.** 삼성분계 블렌드내의 분산상의 크기를 파악하기 위하여 압출 가공된 펠렛을 260 °C에서 압축 필름을 만든 후 액체질소 분위기에서 고무상의 변형을 방지하면서 과단시편을 만들었다. 분산상인 PPO와 충격보강 고무를 용매인 클로로포름 (CHCl<sub>3</sub>)에서 1분 30초 정도 추출한 후, 진공에서 Au/Pd 코팅처리 하여 주사전자 현미경 (SEM, JEOL JSM-840A)으로 관찰하였고 digital image analyser (PLAS, KIT-500)를 이용하여 분산상의 수평균 지름과 분포를 구하였다.

**유변 물성 관찰.** 유변 물성의 측정은 Rheometrics RMS 800을 이용하여 온도변화에 따른 tan  $\delta$ 를 측정하였다. 온도는 고무의 유리전이온도 이하인 -60 °C에서 부터 PPO의 유리전이온도 이상인 240 °C 정도 까지 변화시켜 가면서 측정하였다. 시편은 260 °C에서 hot press를 이용하여 압축성형으로 13×63 mm의 직사각형 모양의 시편을 만들어 사용하였다. 최대 변형을 1%로 하였고 저온에서 액체 질소를 사용하였고 고온에서는 고분자의 분해방지를 위하여 질소 분위기에서 실험을 수행하였다. 상용화제의 투입에 따른 점도의 변화를 정성적으로 비교하기 위하여 용

Table 1. Resin Used in This Study

resin	name	maker	remarks
polyamide	nylon 6	Kolon (KN170)	$M_n=30\text{ K}, T_g=40\text{ }^\circ\text{C}$
poly(phenylene oxide)	PPO	Asahi	$T_g=216\text{ }^\circ\text{C}$
polystyrene	PS	Cheil Industries (HF-2660)	$M_n=119\text{ K}, T_g=100\text{ }^\circ\text{C}$
triblock copolymer	SEBS	Shell Chemical (kraton G1651)	$PS/EB/PS=15K/116K/15K$ $\rho=0.91$



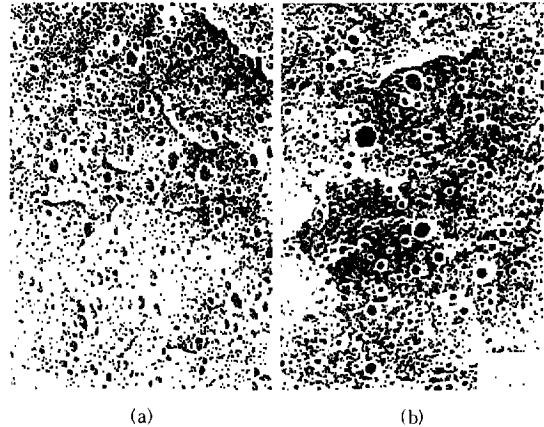
**Figure 1.** Scanning electron micrographs of solvent extracted surface for PPO phase with PPO\*:PPO = 2:8 and for polyamide contents of (a) 52 wt% and (b) 72 wt%.

용 흐름도 (melt flow index ; MFI)를 Toyoseiki P-001을 사용하여 275 °C에서 5 kg의 하중으로 측정하였다.

### 결과 및 고찰

**모폴로지.** Fig. 1과 2에서는 PPO에서 PPO\* : PPO의 비가 각각 2 : 8과 5 : 5일 때 용매로 추출한 단면을 나타내었다. 충격보강 고무는 PPO 분산상 내에 존재하며, MAH기가 그래프트된 PPO와 폴리아미드의 아민 말단기간의 반응에 의하여 상용화되지 않은 경우보다 분산상의 크기가 줄어들고 있음을 알 수 있다.<sup>12</sup> 이 과정을 간단한 개략도로 그려보면 Fig. 3과 같다.

Fig. 4에는 Fig. 1과 2를 기준으로 image analyzer를 이용하여 얻은 수평균 지름을 나타내었다. 나일론의 함량이 감소함에 따라 (즉, 분산상의 함량이 증가함에 따라) PPO\* : PPO의 비가 2 : 8인 경우는 분산상의 수평균 지름이 약간 증가하는 경향을 보이나, 5 : 5인 경우에는 거의 변함이 없으며 절대값의 비교에서도 2 : 8인 경우가 5 : 5인 경우보다 분산상의 수평균 지름이 주어진 조성 범위에서 큰 값을 유지하고 있다. 이러한 것은 이미 많은 문헌에 보고된 바 있듯이 나일론의 아민기와 반응성이 있는 MAH기가 그래프트된 PPO가 계면에서 화학적 반응에 의하여 공



**Figure 2.** Scanning electron micrographs of solvent extracted surface for PPO phase with PPO\*:PPO = 5:5 and for polyamide contents of (a) 52 wt% and (b) 72 wt%.

중합체를 형성하여 두 고분자간의 계면이 두꺼워지고, 또한 두 고분자간의 계면장력이 현저하게 감소되어 열역학적으로 매우 안정한 상태가 되며, 또한 동력학적으로도 계면에 형성된 공중합체는 계면에서의 점도를 증가시켜 주어진 응력장에서 발생할 수 있는 분산상들의 합체를 효과적으로 억제함에<sup>13</sup> 따른 결과이다. 따라서, MAH기가 많은 경우에는 PPO와 나일론의 계면에서의 반응기간의 반응 확률이 높아져서 상용화 효과를 증진시키고 결과적으로 분산상이 보다 안정화되어 작은 크기를 유지하는 것으로 생각할 수 있다. 한편, 수치상으로는 두 경우가 분산상의 수평균 지름의 차이를 보이나, 전체적으로는 Fig. 1과 2에 나타난 바와 같이 모두 0.2 μm 이하의 작은 크기의 분산상을 다수 포함하고 있어 PPO\*의 도입에 따른 기본적인 상용화 효과를 확인할 수 있다.

Fig. 5는 Fig. 1과 2에서 전체 수치 중 나일론의 양이 52%인 경우의 모폴로지를 image analyzer로 분석하여 비교한 분산상의 크기 분포이다. PPO중에 PPO\* : PPO의 비가 5 : 5인 경우는 2 : 8인 경우보다 좁은 크기 분포를 보인다. 앞서 보인 Fig. 4에서는 두 경우에 분산상의 수평균 지름의 큰 차이를 볼 수 없었지만, Fig. 5에서는 PPO\* : PPO의 비가 5 : 5인 경우에 0.2 μm 크기를 갖는 것들이 주로 존재하는 반면 2 : 8인 경우에는 0.2 μm보다 큰 입자들이 상당량 분포되어 있는 현저한 차이점을 관찰할 수가

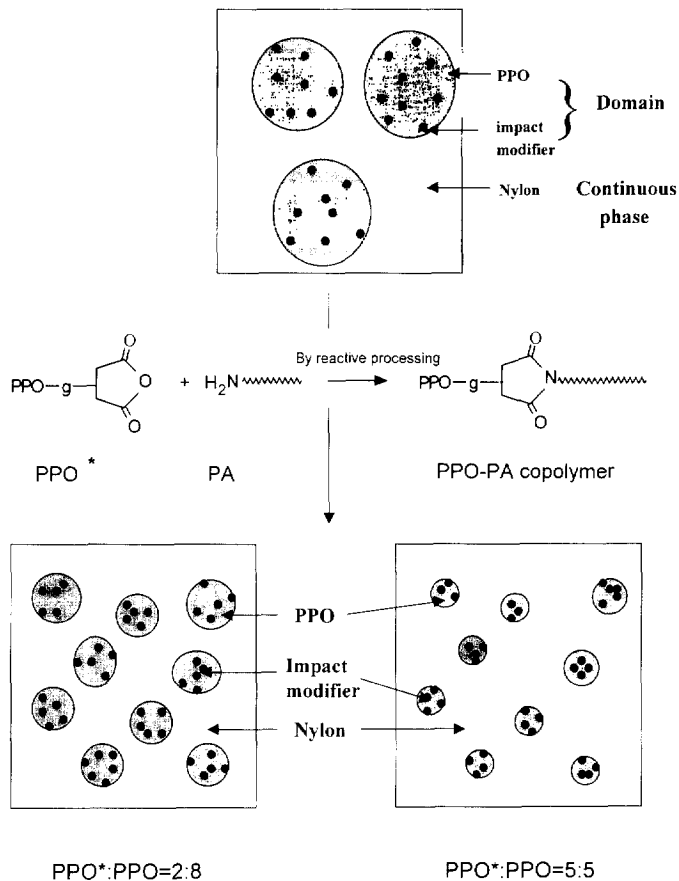


Figure 3. Schematic showing the effect of maleated PPO on domain development in ternary polymer blends.

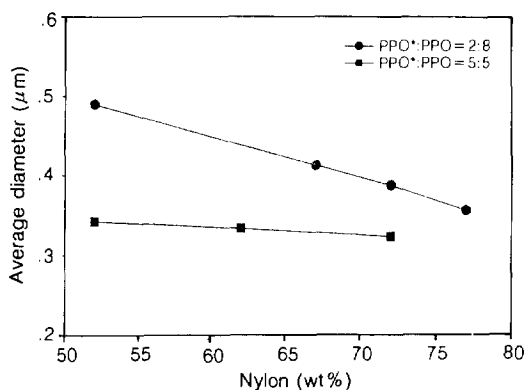


Figure 4. Number average domain diameter as a function of nylon amount in the final ternary blend.

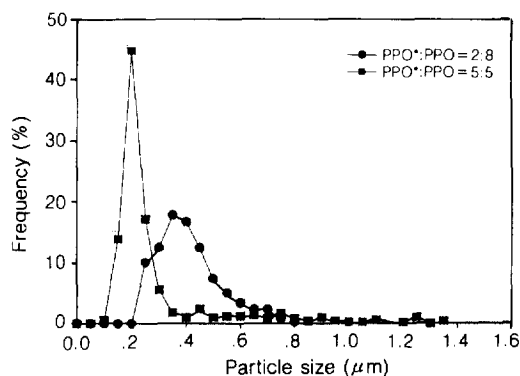
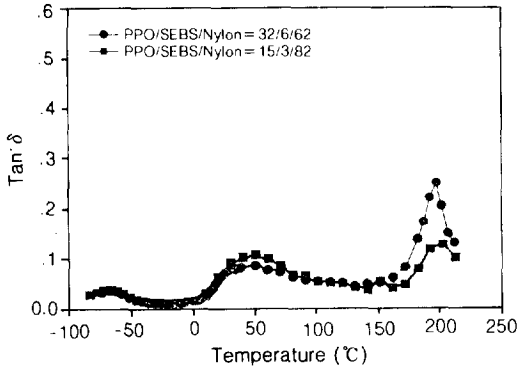
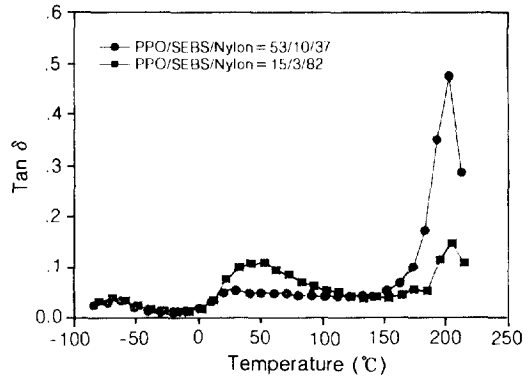


Figure 5. Domain size distribution of ternary blends containing 52 wt% nylon and PPO with PPO\*:PPO=2:8 and 5:5.



**Figure 6.**  $\tan \delta$  as a function of temperature for ternary blends containing two different amounts of nylon and PPO phase with PPO\*:PPO=2:8.

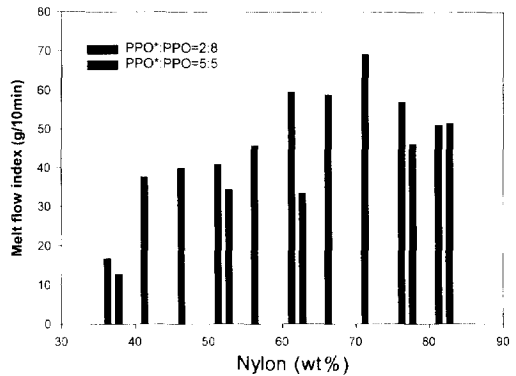


**Figure 7.**  $\tan \delta$  as a function of temperature for ternary blends containing two different amounts of nylon and PPO phase with PPO\*:PPO=5:5.

있다.

유변 물성. 고분자 블렌드의 가공중에 형성되는 모폴로지는 유변학적 성질에 커다란 영향을 주며, 특히 반응을 수반하는 고분자 블렌드의 경우 유변학적 성질은 반응 여부와 그 정도를 판단하는데 유용한 근거를 제공한다.<sup>14,15</sup> Fig. 6에는 PPO\*:PPO의 비가 2:8인 경우를 나일론의 양을 증가시키면서 온도 변화에 따른  $G''/G'$  비인  $\tan \delta$ 를 측정된 결과를 나타내었다. 가장 낮은 온도 영역인  $-60 \sim -50^\circ\text{C}$  부근에서 나타나는 SEBS의 유리전이온도 피크는 나일론의 양을 62%에서 82%로 증가시켜도 변화가 없고, 약  $50^\circ\text{C}$  부근의 나일론 유리전이 피크와 약  $205^\circ\text{C}$  부근의 PPO/PS 혼합물(무게비 9/1)의 유리전이 피크도 나일론의 양을 증가시키에 따라 PPO상과 나일론상의 상대적인 양에 따라 피크의 높낮이는 변화하나 유리전이온도에는 변화가 없음을 나타내고 있다. 이는 전보에서<sup>11</sup> 언급한 바와 같이 PPO\*를 포함하는 블렌드가 작용기를 포함하는 SEBS를 상용화제로 사용한 경우에서 발생하는 고무입자들의 PPO상으로부터 이탈 현상 없이 매우 안정한 상 구조를 유지하면서 단순히 조성에 따라 상대적 양만 변한다는 것을 간접적으로 설명하고 있다. Fig. 7은 PPO\*:PPO의 비가 5:5일 때 나일론의 양을 37%에서 82%로 증가시킨 경우로서 앞서 Fig. 6에서 얻은 결과와 일치하는 경향을 보인다.

Fig. 8에는 용융 흐름도를 PPO\*:PPO의 비를 각각 2:8과 5:5로 고정된 후 연속상인 나일론의 양의



**Figure 8.** Variation of melt flow index as a function of nylon amount in the final ternary blend.

증가에 따라 나타내었다. 전반적으로 나일론의 양이 증가함에 따라 용융 흐름도가 증가하는 것을 볼 수 있는데 이는 상대적으로 유동성이 큰 나일론의 양이 증가함에 기인한 것이라고 할 수 있다. 또한 PPO\*:PPO의 비가 2:8인 경우가 5:5인 경우보다 높은 유동성을 보이는데 이는 혼련 가공중에 PPO에 그라프트된 MAH와 나일론의 아민기와의 화학 반응으로 인한 긴 사슬의 공중합체의 형성이 유동성에 영향을 미치기 때문이다.

기계적 성질. Fig. 9에는 PPO\*:PPO의 비를 각각 2:8과 5:5로 고정하여 제조된 삼성분계 블렌드의 인장강도를 나타내었다. 나일론의 함량이 증가함에 따라 인장강도는  $\sim 60\text{MPa}$  정도에서 거의 일정하게 유지되거나 다소 증가하는 경향을 보이고 있다.

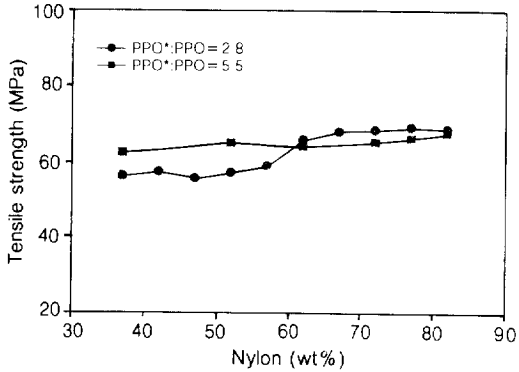


Figure 9. Changes in tensile strength as a function of nylon amount in ternary blends with PPO phase with PPO\* : PPO=2 : 8 and 5 : 5.

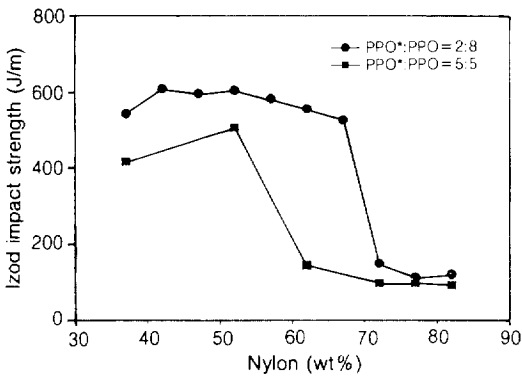


Figure 10. Changes in Izod impact strength as a function of nylon amount in ternary blends for cases of the PPO phase with PPO\* : PPO=2 : 8 and 5 : 5.

일반적으로 충격보강재로서 고무를 포함하는 이성분계 블렌드에서는 고무의 양을 증가시키에 따라서 인장강도가 급격히 감소하나, 본 연구에서 다루고 있는 삼성분계 블렌드에서는 앞서 언급하였듯이 고무가 상온에서 인장강도가 비교적 큰 PPO 분산상내에 존재하며 PPO상과 나일론상간의 계면접착력이 우수하기 때문에 고무함량 증가에 의한 인장강도의 감소효과가 최소화되는 것을 알 수 있다.

나일론 함량 변화에 따른 블렌드의 충격강도의 변화를 Fig. 10에 나타내었다. PPO\* : PPO의 비가 2 : 8과 5 : 5인 경우 모두 전체 수치중에 나일론 함량이 증가함에 따라 충격강도는 어느 정도 일정한 값을 유지하다가 급격히 감소하는 전형적인 BDT를

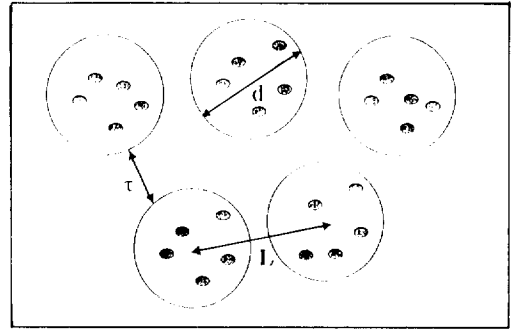


Figure 11. Schematic representation of pseudo-binary polymer blend.

보이고 있는데, 이는 전술한 바 있는 나일론/고무로 이루어진 이성분계 블렌드에서 나타났던 경우와 매우 유사하여 본 연구에서는 PPO/SEBS/나일론으로 이루어진 삼성분계 고분자 블렌드의 BDT를 Fig. 11과 같이 나일론 연속상과 SEBS가 내재된 PPO 분산상으로 이루어진 pseudo-binary계라고 설정하고 PPO+SEBS로 이루어진 분산상의 부피분율과 지름 및 분산상간의 거리로 BDT의 해석을 시도하였다. Fig. 4에서 보인 분산상들의 수평균 크기와 식 (1)을 조합하여 고려할 때 일정한 부피분율에서 분산상의 크기가 작고 그 분포 또한 좁은 PPO\* : PPO=5 : 5인 경우가 분산상의 거리도 가까워져서 나일론의 함량이 더 높은 영역(즉, 상대적으로 적은 고무상의 부피분율)에서 BDT가 일어나리라고 예상되었으나, Fig. 10에서는 오히려 그 반대의 결과를 보이고 있다. 이러한 결과는 임계 입자간 거리가 BDT의 유일한 기준이 된다고 한 Wu의 주장에 대한 반증이며, 아울러 고무입자의 크기에 있어서 임계 입자간 거리와 관련된 상한선 뿐만 아니라 하한선도 존재하여 효과적인 강인화를 위하여 최적의 입자 크기를 유지하는 것이 매우 중요하다는 의미가 된다. Wu의 연구 이후에 수행된 최근의 나일론의 강인화 연구에서 이러한 고무입자 크기의 하한선과 상한선의 존재를 입증하는 결과가 발표되었는데,<sup>16-18</sup> 특히 Oshinski 등은<sup>17</sup> 나일론6의 강인화에서 고무함량이 20%인 경우 상한선은 1 μm이고 하한선은 0.2 μm로 보고하였다.

나일론과 같은 연성의 연속상을 강인화함에 있어서 고무상의 크기의 영향은 해당 블렌드의 변형 작용기구와 연관시켜 설명할 수 있다. 즉, 고무입자들이 분

산되어 있는 나일론 블렌드가 연성 형태로 변형되기 위해서는 외부에서 가해진 응력이 고무 입자에 집중된 후 입자내부에서 미세한 동공이 형성되어 연속상에서의 plastic deformation (또는 shear deformation)을 촉진시켜야 한다.<sup>18-20</sup> 이러한 일련의 과정 중에서 파괴역학적으로 매우 중요한 의미를 갖는 과정은 바로 동공화 과정인데, 이 자체가 에너지를 흡수하는 정도는 미약하지만 고무입자의 주위에 집중된 삼축 응력을 완화하여 이축 응력으로 바뀌는 이른바, 평면 변형에서 평면 응력으로의 전환을 위한 필수적인 선행 조건이기 때문이다. 따라서, 고무상의 파괴 분율이 일정한 경우 입자 크기가 상한선을 넘어 과도하게 커지게 되면 입자간 거리가 멀어져 미처 완화되지 못한 삼축 응력이 작용하는 영역이 존재하게 되어 plastic deformation을 기대할 수 없고, 반대로 입자가 하한 크기보다 매우 작아지는 경우는 전체적으로 분산상과 연속상의 구분이 뚜렷하지 못한 경향이 되며 아울러 분산상과 연속상의 사슬들간에 이루어진 엉킴에 의한 연결된 움직임에 의하여 외부에서 가해진 응력이 제한된 영역에 집중되지 못하고 완화되어 버리는 이른바 "smearing effect"<sup>18</sup> 때문에 동공화 자체가 어렵게 된다. 이러한 관점에 비추어 볼 때, PPO\* : PPO가 5 : 5인 경우는 Fig. 2와 5에 나타난 바와 같이 0.2 μm 이하의 작은 분산상을 다수 포함하기 때문에 2 : 8인 경우에 비하여 나일론 양이 적은 영역에서 BDT가 일어나는 것으로 해석할 수 있다.

보다 구체적으로 분산상의 하한선과 상한선 크기를 확인하기 위하여 전체 수지에서 나일론의 양을 60%로 하고 PPO/SEBS의 양을 5/1의 비율로 고정시킨 후, PPO중에 PPO\* : PPO의 비를 변화시켜 가면서 블렌드를 제조하는 실험을 행하여 충격강도의 변화를 측정하고 그 결과를 Fig. 12에 나타내었는데 그림에서 볼 수 있듯이 두 개의 BDT가 일어남을 알 수 있다. 이러한 BDT 현상을 명확히 설명하기 위하여 두 개의 전이지점을 전후한 4가지 조성 (Fig. 12에서 a, b, c, d로 표시)에 대한 SEM 사진들을 Fig. 13에 제시하였고, 조성변화에 따른 분산상의 크기와 그 분포변화를 Fig. 14에 나타내었다. 이 두 그림들을 비교해 보면, 첫 번째 전이가 일어나는 영역에서 a 지점의 분산상의 수평균 지름은 대략 0.8 μm이지만 그 분포에 있어서는 고무입자에 의한 나일론의 강인화에

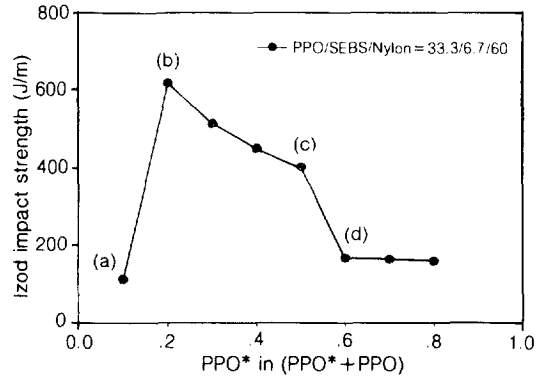


Figure 12. Changes in Izod impact strength as a function of PPO\* fraction in the PPO phase for ternary blends.

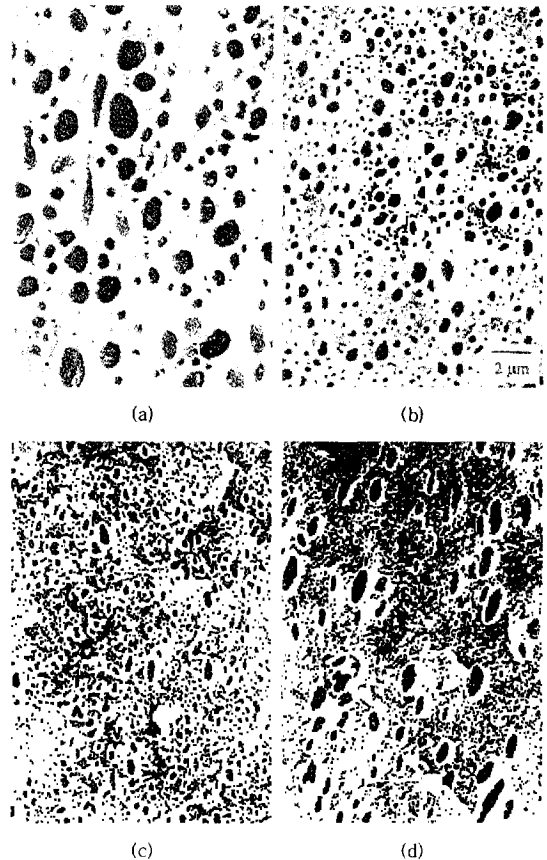


Figure 13. Scanning electron micrographs of solvent extracted surface for PPO phase with PPO\* fractions: (a) 10 wt%, (b) 20 wt%, (c) 50 wt%, and (d) 60 wt%.



서 분산상 크기 상한선인  $1\ \mu\text{m}$  이상의 큰 입자들이 다수 존재하여 수지의 물성이 취성을 나타내는 반면에, 연성 성질을 보이는 b지점은 분산상의 수평균 지름이 약  $0.4\ \mu\text{m}$ 인 것들이 고르게 분포되어 강인화에 적합한 크기를 유지함을 알 수 있다. 또한 PPO중에 PPO\*의 양이 증가함에 따라 (b지점에서 c지점으로) 충격강도가 선형적으로 감소하는데 이는 PPO\* 내의 높은 취성을 가진 MAH의 양이 증가함에 따른 영향이라 할 수 있겠다. 한편, 두 번째로 급격한 전이를 보이는 c지점과 d지점을 살펴보면 연성을 보이는 전자의 경우는 b와 유사한 크기와 그 분포를 가지나, 취성을 보이는 후자의 경우는 비록 수평균 지름이  $0.37\ \mu\text{m}$ 이지만  $0.2\ \mu\text{m}$  이하의 작은 분산상이 다수 분포하고 있음을 확인할 수 있다. c지점과 d지점 간의 분산상 크기 분포도 차이는 Fig. 15에 보다 분명하게 나타난다. 이처럼  $0.2\ \mu\text{m}$  이하의 작은 크기를 갖는 분산상은 전술한 바와 같이 주어진 삼성분계 블렌드의 충격강도의 향상에 기여하지 못한다고 생각할 수 있다.

본 연구와 더불어 지금까지 발표된 나일론의 강인화에 대한 결과들을 종합해 볼 때 Wu가 제안한 입자간 거리 모델은 그 자체는 매우 유용하지만, BDT의 기준으로서 임계 입자간 거리만을 단일 인자화하는 제한된 이론인 바, 강인화 현상의 정확한 해석과 이해를 위하여 반드시 고무입자의 크기와 관련된 상한선과 하한선을 모두 고려하여야 한다. 다만, Wu의 임계 입자간 거리가 본 연구의 삼성분계에도 적용될 수 있는지 확인해 보기 위하여 동공의 형성능력이 상대적으로 미약한  $0.2\ \mu\text{m}$  미만의 분산상들을 연속상으로 가정하고 Fig. 13에서 그 이상의 것들만 취하여 유효 부피분율과 유효 수평균 지름을 계산하고 이를 토대로 식 (1)로부터  $\tau_c$ 를 구한 결과 약  $0.18\ \mu\text{m}$ 였고 이는 Oshinski 등의<sup>17</sup> 연구결과로부터 구한  $\tau_c$  ( $0.083\ \mu\text{m}$ )와 크게 다르지 않음을 알 수 있다. 그러므로, 비록 충분히 여러 값을 갖는 PPO\*:PPO의 비와 여러 시편에서 취한 분산상의 크기 분포가 아니라서  $\tau_c$ 의 절대값은 다소 다르더라도, 정성적인 측면에서는 Wu의  $\tau_c$ 값을 어떤 하한치 이상의 크기를 가지는 분산상들에 대하여 계산된 값을 취한다면 본 연구에서 관찰된 삼성분계에서의 BDT를 설명할 수 있다.

본 연구에서 설정된 여러 가지 구성에 대한 충격보

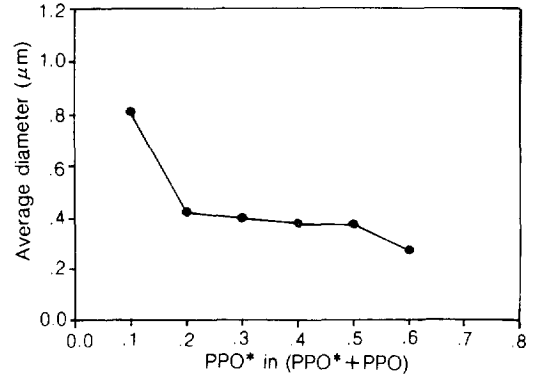


Figure 14. Number average domain diameter as a function of PPO\* fraction in the PPO phase.

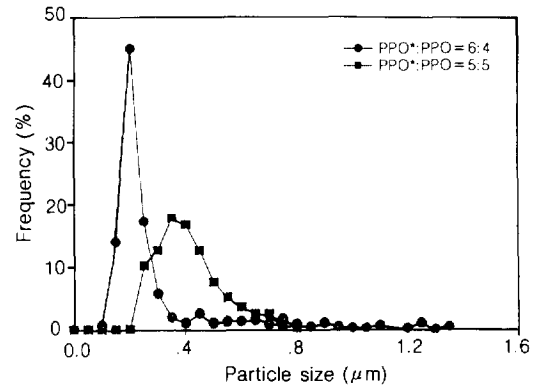


Figure 15. Domain size distribution in ternary blends with a fixed amount of nylon of 60 wt%.

강 고무 투입량의 절대 수준에 있어서 한 가지 주목할만한 사실은, 일반적으로 나일론/고무의 이성분계에서 충분한 강인화를 위하여 고무의 양이 전체 수지중 대략 20~30% 정도 되어야 한다고 알려져 있으나, Fig. 10에 나타난 바와 같이 연성을 보이는 지점의 PPO내의 충격보강 고무의 양은 PPO\*:PPO의 비가 각각 2:8과 5:5인 경우 전체 수지중 대략 7.6%에서 5.2% 정도이다. 이처럼 PPO내에 존재하는 충격보강 고무의 양이 3~5배 정도 적게 포함되어도 충격강도가 높게 유지될 수 있는 것은 비록 본 연구에서 형태학적인 계의 설정을 나일론 연속상과 충격보강 고무가 내재된 PPO 분산상으로 이루어진 pseudo-binary계로서 가정했지만 실제로 연속상인 나일론에 분산되어 있는 PPO상 내부의 충격보강 고무의 분산

형태와 PPO와 충격보강 고무간의 계면 접착력 등이 복합적으로 작용하여 나타난 현상이라고 할 수 있다.

## 결 론

내열성, 내충격성, 그리고 내화학성이 우수한 삼성 분계 블렌드로서 PPO/폴리아미드/SEBS를 설정하여 관능기를 가지는 PPO (PPO\*)를 상용화제로 도입하여 블렌드의 모폴로지 변화와 강인화 현상을 중점적으로 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) PPO상내에 PPO\*의 증가는 분산상의 크기를 감소시키고 크기 분포를 좁게 하였고, 또한 취성-연성전이가 전체 수치중 나일론 함량이 적은 지점에서 일어났다.

(2) 나일론을 연속상으로 하는 삼성분계 블렌드에서도 효과적인 강인화를 위하여 분산상의 크기의 하한선이 존재함을 확인하였으며, 최소 분산상의 크기는 약  $0.2 \mu\text{m}$  정도 되었다.

(3) 분산상의 부피분율을 고정시킨 상태에서 PPO 중에서 PPO\*의 양을 변화시켜 분산상의 크기를 조절하여 제조된 삼성분계 블렌드를 pseudo-binary 블렌드로 가정하고  $0.2 \mu\text{m}$  이하의 분산상을 제외한 유효 분산상들을 기준으로 구한 임계 입자간 거리는  $0.18 \mu\text{m}$ 로서 이는 Oshinski 등이 나일론/SEBS계에서 계산한 값과 유사함을 알 수 있었다.

(4) 기존의 나일론/고무의 이성분계 블렌드에 비해 삼성분계 블렌드에서 상대적으로 적은 양의 고무로 높은 충격강도를 유지할 수 있는 것은 PPO상내에 충격보강 고무가 내재된 모폴로지에 기인한 결과이다.

감사의 글: 이 연구는 (주)제일모직의 지원에 의해 수행되었으며 이에 깊은 감사를 드립니다.

## 참 고 문 헌

1. C. B. Bucknall, "Toughened Plastics", Applied Science, Barking, 1977.
2. A. A. Collyer, "Rubber Toughened Engineering Plastics", Chapman & Hall, New York, 1994.
3. R. F. Boyer and H. Keskkula, "Encyclopedia of Science and Technology", ed. by N. Bikales, Wiley, New York, 1970.
4. S. G. Turley and H. Keskkula, *Polymer*, **21**, 466 (1980).
5. A. M. Donald and E. J. Kramer, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 3729 (1982).
6. H. Keskkula, "Adv. Chem. Ser.", ed. by C. K. Riew, vol. 222, p. 289, Am. Chem. Soc., Washington DC, 1989.
7. S. Wu, *Polymer*, **26**, 1855 (1985).
8. R. J. M. Borggreve, R. J. Gaymans, J. Schuijjer, and J. F. I. Housz, *Polymer*, **28**, 1489 (1987).
9. S. Wu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **35**, 549 (1988).
10. K. Ueno and T. Murayama, U. S. Patent 4,315,086 (1982).
11. J. H. Kim, K. Char, H. Kim, and S. H. Ryu, paper in preparation.
12. J. H. Kim and K. Char, *Korean Journal of Rheology*, **5**, 170 (1993).
13. U. Sundararaj and C. W. Macosko, *Macromolecules*, **28**, 2647 (1995).
14. R. E. Baker and M. Saleem, *Polymer*, **28**, 2057 (1987).
15. M. W. Fowler and W. E. Baker, *Polym. Eng. Sci.*, **28**, 1427 (1988).
16. A. J. Ostenbrink, K. Dijkstra, S. Wieggersma, A. V. D. Wal, and R. J. Gaymans, *Proc. 8. Int. Conf. Deformation, Yield and Fracture of Polymers*, p. 50, Cambridge, 1991.
17. A. J. Oshinski, H. Keskkula, and D. R. Paul, *Polymer*, **33**, 268 (1992).
18. G. H. Michler, *Acta Polymer*, **44**, 113 (1993).
19. H. J. Sue and A. F. Yee, *J. Mater. Sci.*, **26**, 3449 (1991).
20. S. Y. Hobbs and M. E. J. Dekkers, *J. Mater. Sci.*, **24**, 1316 (1989).