

## Nylon 6/Polypropylene 블렌드의 충격특성 및 모폴로지

김종국 · 윤주호 · 고재송\* · 최형기\* · 김상욱†

서울시립대학교 화학공학과

\*기술표준원 생활환경과

### Impact Characteristics and Morphology of Nylon 6/Polypropylene Blends

Jong-Kuk Kim, Ju-Ho Yun, Jae-Song Ko\*, Hyeong-Ki Choi\* and Sang-Wook Kim†

Dept. Chem. Eng., The Univ. of Seoul, 90 Jeonnong-Dong, Dongdaemun-Gu, Seoul 130-743

\*Biotechnology & Environmental Eng. Div., Agency for Technology and Standards,

MOCIE, 2 Jungang-Dong, Kwacheon City, Kyunggi-Do 427-010

(2001년 7월 16일 받음, 2001년 12월 17일 최종수정본 받음)

**Abstract** Melt blends of maleic anhydride grafted polypropylene(PP-g-MA) and Nylon 6 were prepared to study the influence of chemical reaction between the two polymer components. By adding the MA grafted polystyrene poly(ethylene/butadiene) and polystyrene[SEBS-g-MA] as the compatible modifiers to reinforce the impact resistance, the Izod impact strength, high rate impact strength and morphology were studied. The notched Izod impact strength increased with the content of PP-g-MA and SEBS-g-MA. The energy of high rate impact strength increased as the thickness of specimen increased, while, it increased as the specimen displacement decreased. In the morphology observed by SEM, finally, we confirmed the improvement of the compatibilization and interfacial adhesion with the content of SEBS-g-MA. The continuous phase of PP-g-MA was the main cause of the modified properties.

**Key words** : Nylon 6, PP-g-MA, SEBS-g-MA, blend, impact strength, morphology.

### 1. 서 론

Nylon 6와 폴리프로필렌의 블렌드물은 혼화성이 좋지 않아 기계적 성질이 매우 낮은 것으로 알려져 있다. 이와 같은 단점을 극복하기 위해 많은 연구가 시도되고 있으며, 새로운 상용화제의 개발 및 도입에 그 연구가 집중되고 있다. 특히 무수말레산이 그래프트된 폴리프로필렌(PP-g-MA)을 제 3의 성분으로 도입하거나, 상용화제로 사용하여 Nylon 6와 폴리프로필렌 블렌드를 개질한 다양한 연구 결과들이 보고되고 있다.<sup>1~6)</sup> Nylon 6는 약한 노치 충격특성을 갖고 있으며, 유리전이온도( $T_g$ )가 낮은 열가소성 탄성체를 블렌딩함으로써 개선시킬 수 있다. 또한 두 성분간의 상용성을 증가시키기 위해 SEBS에 무수말레산이 그래프트된 SEBS (poly-styrenes poly(ethylene/butylene) polystyrenes)를 상용화제로 사용한 연구보고도 있다.<sup>9,10)</sup>

본 연구에서는 PP-g-MA를 제 3의 성분이 아닌 Nylon 6와의 블렌드 모재로 도입하였다. PP-g-MA와 Nylon 6가 용융되어 블렌드가 되는 과정에서 화학반응을 유도함으로써 혼화성을 개선시키고자 하였다. 약한 충격 특성을 보완하기 위해 상용화제로 SEBS-g-MA를 사용하였다. 충격특성의 연구에 있어서 현재까지는 Izod, Sharpy 충격강도 측정장치를 이용하여 국부적인 현상들에 대해 고찰해 왔

으나, 본 연구에서는 고속충격시험법으로 충격거동을 관찰하였고, 블렌드의 상용성 또는 혼화성을 연구하였다.

### 2. 실험 및 결과

본 연구에서는 Nylon 6와 무수말레산으로 그래프트된 폴리프로필렌(PP-g-MA)을 사용하였다. Nylon 6는 엔지니어링 플라스틱으로 효성 T&C Grade 1201(중점도)이었으며, PP-g-MA는 호남석유화학의 BP 330이었다. 상용화제로는 SEBS에 무수말레산이 그래프트된 SEBS-g-MA로서 SEBS에 무수말레산을 약 2% 반응시킨 Shell Kraten FG 1901X를 사용하였다. 이들의 특성과 조성비는 Table 1과 Table 2에 각각 나타내었다.

각각의 수지 Nylon 6, PP-g-MA, SEBS-g-MA를 80°C, 500 mmHg 하에서 8시간 동안 진공 건조시킨 후, Table 2와 같이 조성비를 변화시키며 2축압출기(Baker Perkins Co. Ltd)로 가공하였다. 이때 혼합부분의 온도는 220~235°C로 하였고, 압출부분은 230~235°C로 조절하였다. 스크류 속도는 혼합부분은 250 rpm, 압출부분은 80 rpm으로 각각 조절하였으며, 2축압출기 내에서의 체류시간은 약 3분으로 하였다. 블렌드된 시료를 펠렛으로 만든 후 다시 80°C, 500 mmHg하에서 8시간 동안 진공 건조시켰다. 그리고 Fanuc사의 Autoshot 100B를 이용하여 측정용 시

† E-mail: swkim@uos.ac.kr

Table 1. Characteristics of the Materials Used

Component	Abbreviation	MFI <sup>a</sup> (g/10min)	MA <sup>b</sup> content (wt%)	Molecular weight	Phase structure		Source
					Soft segment	Hard segment	
Nylon 6 (Polyamide)	Nylon 6	12.2	-	20,000 (about)	-	-	HYOSUNG T&C 1201
Maleic anhydride grafted polypropylene	PP-g-MA	2.6	0.2	-	-	-	HONAM BP-330
Maleic anhydride grafted [polystyrenes poly(ethylene /butylene) polystyrenes]	SEBS-g-MA	-	2	midblock 29,000 endblock 8,000	Poly (ethylene /butylene) midblock	Poly styrene endblock	Shell Kraton FG 1901X

a MFI : Melt flow index

b MA : Maleic anhydride

Table 2. Compositional Ratio of Used Materials

Sample	Material contents (phr) <sup>c</sup>		
	Nylon 6 (Polyamide)	PP-g-MAa	SEBS-g-MAb
1 Nylon 6	100	-	-
2 PP-g-MA	-	100	-
3 SEBS-g-MA	-	-	-
4 Nylon 6/PP-g-MA	75	25	-
5 Nylon 6/PP-g-MA	50	50	-
6 Nylon 6/PP-g-MA/SEBS-g-MA	25	75	-
7 Nylon 6/PP-g-MA/SEBS-g-MA	75	25	3
8 Nylon 6/PP-g-MA/SEBS-g-MA	50	50	3
9 Nylon 6/PP-g-MA/SEBS-g-MA	25	75	3
10 Nylon 6/PP-g-MA/SEBS-g-MA	75	25	5
11 Nylon 6/PP-g-MA/SEBS-g-MA	50	50	5
12 Nylon 6/PP-g-MA/SEBS-g-MA	25	75	5
13 Nylon 6/PP-g-MA/SEBS-g-MA	75	25	10
14 Nylon 6/PP-g-MA/SEBS-g-MA	50	50	10
15 Nylon 6/PP-g-MA/SEBS-g-MA	25	75	10

a PP-g-MA : Maleic anhydride grafted polypropylene

b SEBS-g-MA : A maleic anhydride functionalized triblock copolymer consisting of polystyrene endblocks and poly(ethylene/butylene) midblock

c phr : Parts per 100 resin by weight of A + B

편을 제작하였다. 가공온도는 210~230℃, 금형온도는 50℃로 하였다. Izod 충격시험은 Yasuda Seiki사의 Universal Impact Tester with Refrigerator (Model 195-R)를 사용하였으며, ASTM D256에 준하여 시험하였다. 시험온도는 20±2℃, 습도는 60±2%로 각각 유지하였다. 고속충격시험은 Rheometrics사의 High Rate Impact Tester RIT-8000을 사용하였다. 시험편의 크기는 65×65 mm, 시험속도는 1 m/sec, 시료두께는 2, 3, 4 mm로 하여 실험하였다. 블렌드의 모폴로지는 Philips사의 SEM (scanning electron microscopy, XL-30)을 이용하여 관

찰하였다. 모폴로지 관찰을 위해 먼저 시편을 액체질소에서 급냉한 후 파단시켰다. 파단된 시편을 건조시킨 후 파단면에 약 300 Å 두께의 금으로 코팅하고 가속전압 10 kV의 조건에서 전자를 주사하여 관찰하였다.

### 3. 결과 및 토론

#### 3.1 Izod 충격강도

Fig. 1은 각 조성별 Nylon 6/PP-g-MA 블렌드물에 상용화제인 SEBS-g-MA의 함량을 변화시키면서 측정한 Izod 충격강도를 나타낸 것이다. Nylon 6은 고기능을 요구

Table 3. Tangent of Initial Energy under Impact Rate of 1m/sec

Composition	Weight Fraction	Tangent of Initial Energy(J/cm)		
		t <sup>a</sup> =1 mm	t=3 mm	t=4 mm
Nylon 6	100	10	15.5	16.4
PP-g-MA	100	3.6	5.7	5.9
Nylon 6/PP-g-MA	75/25	22	48.7	135.8
Nylon 6/PP-g-MA	50/50	23.4	48	138.8
Nylon 6/PP-g-MA	25/75	8.9	20.6	64.4
N6/PP-g-MA/SEBS-g-MA	25/75/3	4.3	17.1	49.1
N6/PP-g-MA/SEBS-g-MA	25/75/5	1.9	5.9	41.4
N6/PP-g-MA/SEBS-g-MA	25/75/10	0.2	5.1	11.4

a : t = specimen thickness

하는 분야에 사용되는 고분자이지만, 충격특성에 비하여 약한 노치특성을 가지고 있다. 이러한 Nylon 6의 노치 충격 강도를 향상시키기 위해 낮은  $T_g$ 를 갖는 SEBS-g-MA를 사용함으로써 충격강도를 향상시키고자 하였다. Fig. 1에 나타낸바와 같이 Nylon 6/PP-g-MA의 조성비가 75/25 wt%인 경우 SEBS-g-MA의 함량이 증가할수록 충격강도가 선형적으로 증가하였다. 이러한 결과는 연속상으로 존재하는 Nylon 6에  $T_g$ 가 낮은 열가소성 탄성체인 SEBS-g-MA 상용화제가 효율적으로 작용하여 충격을 흡수함으로써 충격강도가 향상된 것으로 생각된다. 그리고 조성비가 25/75 wt%인 경우에는 SEBS-g-MA의 함량이 4 phr 이상에서는 충격강도가 급격히 증가하였다. 이것은 상용화제인 SEBS-g-MA가 Nylon 6와 PP-g-MA 사이에 계면 접착력 및 혼화성을 향상시킨 것으로서, Nylon 6의  $NH_2$ 기와 SEBS-g-MA의 MA가 반응함으로써 내충격성이 강한 연속상 PP-g-MA와 분산상 Nylon 6 사이에 내충격 강화제로써 효과적으로 작용한 결과로 생각된다.<sup>11)</sup>

### 3.2 고속충격강도

일반적으로 충격특성에 관한 연구는 Izod, Charpy 등의 국부적인 충격으로 나타나는 현상에 대하여 고찰하고 있으나, 이 방법은 노치부의 국부적인 결함, 공극 등에 따라 크게 영향을 받을 수 있으므로 측정치의 오차가 크게 나타나며, 수치로서 충격특성을 평가, 충격 거동을 나타내기에는 많은 어려움이 있다. 그러나 고속충격시험법은 충격에너지 뿐만 아니라 응력에 대한 변형곡선을 얻을 수 있는 시험방법으로 재료에 충격을 가해, 충격을 흡수하는 개시단계, 충격이 재료에 완전히 전달되는 성장단계 등 충격거동 전체를 관찰함으로써 블렌드의 상용성 또는 혼화성을 관찰할 수 있다. 고속 충격 시험은 충격시 시료에 흡수된 총 에너지만을 측정하는 Izod 충격 시험과는 달리 시험편의 변형이나 파괴 이력을 파악할 수 있는 하중-변형 관계를 측정할 수 있기 때문에 충격 에너지뿐만 아니라 충격을 조절하는 중요 인자, 즉 응력 상태와 변형 등을 알 수 있는 충격 시험법이다.

Table 3은 충격거동이 시작되는 초기단계에서의 tangent 값을 나타내었다. 상용화제의 함량 및 PP-g-MA의 함량

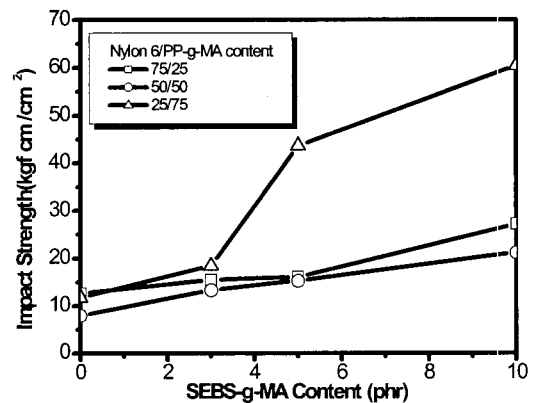


Fig. 1. Izod impact strength for Nylon 6/ PP-g-MA blends with various contents of SEBS-g-MA.

이 증가할수록 연하고 질긴 성질로 변하는 것을 알 수 있었다. 또한, 시험편의 두께가 증가할수록 충격에너지 값은 증가하고, 응력에 대한 변형은 낮아지는 것으로 나타났다. 상용화제의 함량이 10 phr 이고, PP-g-MA가 연속상으로 존재하는 Nylon 6/PP-g-MA/SEBS-g-MA (25/75/10)의 시료에서는 두께가 4 mm인 경우 Nylon 6의 충격에너지 값과 유사한 결과를 나타내었다.

Fig. 2는 Nylon 6/PP-g-MA 블렌드의 조성에 따른 단위 파괴에너지 값을 나타낸 것으로 속도가 일정할 때 두께의 변화에 따라 측정된 결과이다. 이 경우 일반적으로 두께가 두꺼울수록 충격에너지의 흡수는 증가하였으나, 응력에 대한 변형은 반대로 감소하였다. 충격거동이 시작되는 초기 단계에서의 tangent 값은 Table 3에서와 같이 두께가 두꺼울수록 증가하였다. 그리고 PP-g-MA의 함량이 증가할수록 응력에 대한 변형은 증가하고 충격에 따른 흡수에너지는 PP-g-MA의 함량이 50 wt% 이상일 때 증가하는 것으로 나타났다. 비상용성계의 계면에는 두 고분자를 연결하는 고분자 사슬이 거의 없기 때문에 낮은 충격강도가 나타난 것으로 생각되며<sup>11)</sup>, Nylon 6/PP-g-MA 블렌드물의 경우는 PP-g-MA의 함량이 증가할수록 MA와 Nylon 6의  $NH_2$ 와 반응하여, 연속상으로 존재하는 Nylon 6보다 분산

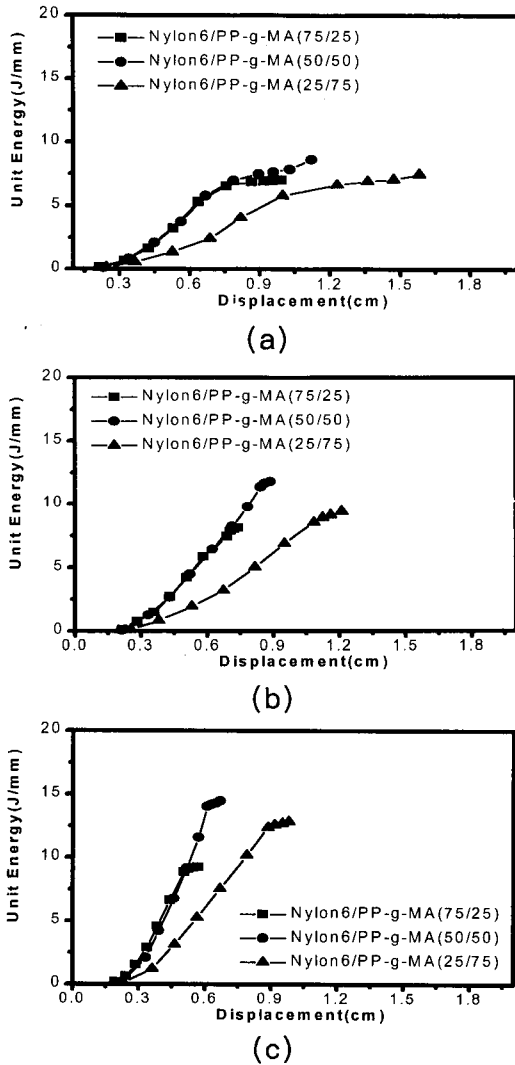


Fig. 2. Unit fracture energy of Nylon 6/PP-g-MA blends with thickness of specimen; A: 2 mm, B: 3 mm, C: 4 mm.

상으로 존재하는 Nylon 6가 PP-g-MA와 반응함으로써 계면의 접착성이 향상되어 충격에너지 값이 향상된 것으로 생각된다.

Fig. 3은 SEBS-g-MA의 함량에 따른 Nylon 6/PP-g-MA의 충격에너지 값을 나타낸 것이다. Table 3의 tangent 값에서 이미 나타내었듯이 상용화제의 함량이 증가하고, PP-g-MA의 함량이 증가할수록 딱딱하고 잘 깨지기 쉬운 성질에서 연하고 질긴 성질로 변하는 것으로 관찰되었다. 또한, 시험편의 두께가 증가할수록 충격에너지 값은 증가하고, 응력에 대한 변형은 낮아지는 것으로 나타났다. 상용화제의 함량이 10 phr 이고, PP-g-MA가 연속상으로 존재하는 Nylon 6/PP-g-MA/SEBS-g-MA (25/75/10) 일 때 두께가 4 mm인 경우 충격에너지 값은 최대 충격 에너지 값을 나타내었으나 응력에 대한 변형은 2 mm일 때 연성이 좋은 것으로 나타났다. 이것은 분산상으로 존재하는 PP-g-MA가 상용화에 의해 균일한 분산상이 형성되었다라든 분산상으로 존재하는 PP-g-MA 입자가 균일하게 분포되고, 계면 접착력이 커지고 또한 미세하게 분산상이 형성되어 혼화성이 증진된 것으로 생각된다. 그러나 이 경우

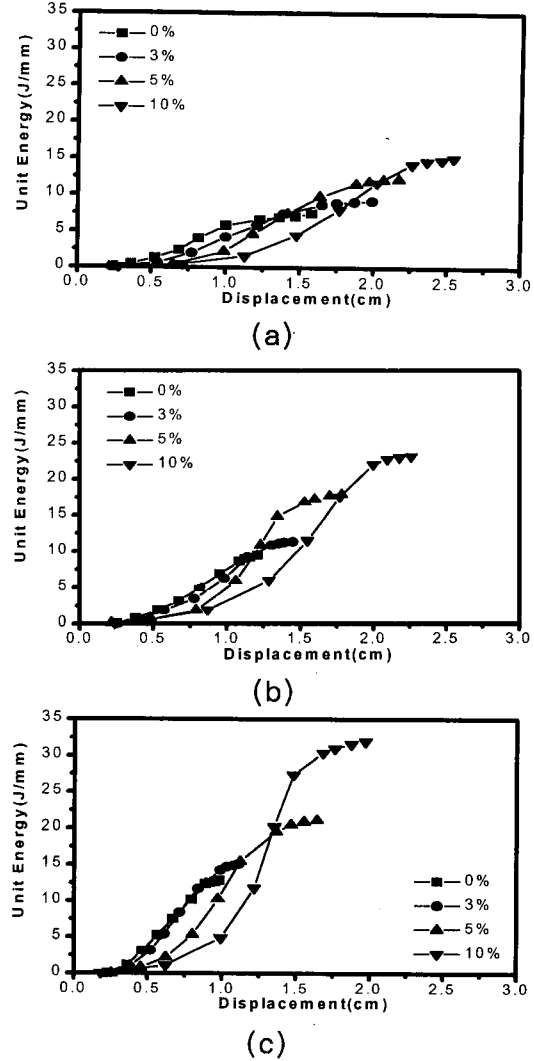
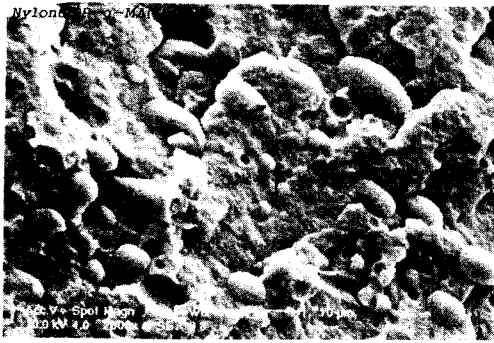


Fig. 3. Unit fracture energy of Nylon 6/PP-g-MA(25/75) according to SEBS-g-MA content with thickness of specimen; A: 2 mm, B: 3 mm, C: 4 mm.

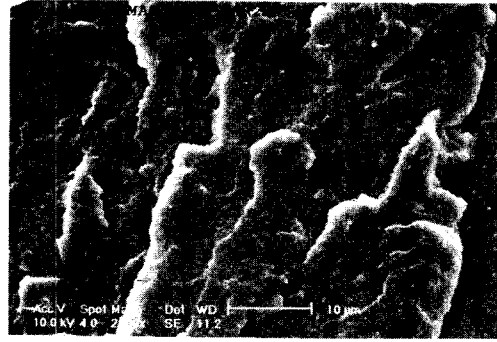
에도 블렌드물의 응력전달 역할이 효율적이지 못하고, 분산상의 소성 변형이 진행되기 전에 시험기가 시험편을 관통하여 파괴되었기 때문인 것으로 생각되며 모폴로지 관찰을 통해 명확히 확인할 수 있다.

### 3.3. 모폴로지

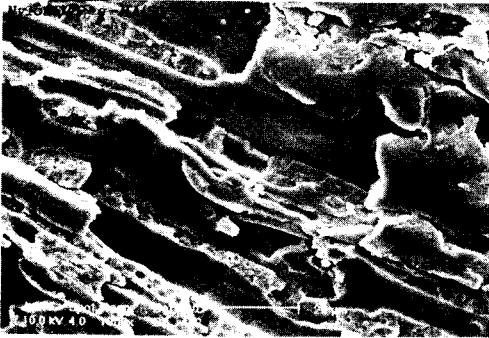
상용화제는 분산입자의 크기, 균일한 분산성, 계면접착력 등에 큰 영향을 미친다.<sup>11,13)</sup> 따라서 Nylon 6/PP-g-MA 계의 배합비에 따른 동적특성을 이해하기 위해 SEM을 통해 파단면을 관찰하였다. Fig. 4는 Nylon 6와 PP-g-MA를 배합비를 달리하여 블렌드하고, 그 시료 파단면의 SEM 측정 결과이다. Nylon 6/PP-g-MA 75/25 wt%인 Fig. 4(A)의 경우는 Nylon 6 연속상에 PP-g-MA가 분산상으로 존재하는 구조로서 분산상의 크기가 10 μm 내외로 관찰되었다. Nylon 6/PP-g-MA의 조성이 50/50 wt%인 Fig. 4(B)는 계면층을 형성하고, 연속상과 분산상의 구분이 명확하지 않았다. Fig. 4(C)는 Nylon 6와 PP-g-MA의 조성비가 25/75 wt%인 시료 파단면의 SEM 사진으로서 PP-g-MA가 연속상으로 존재하고 SEBS-g-MA의



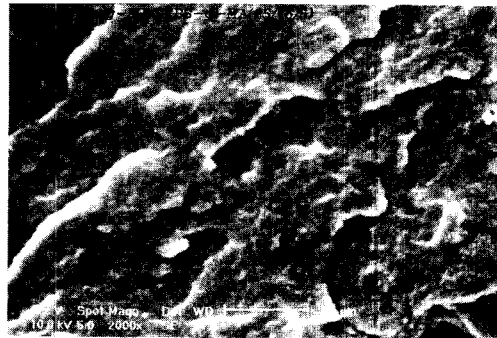
(A) Nylon 6/PP-g-MA(75/25)



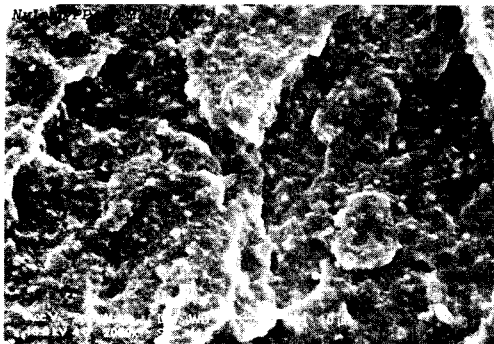
(A) Nylon 6/PP-g-MA/SEBS-g-MA(25/75/3)



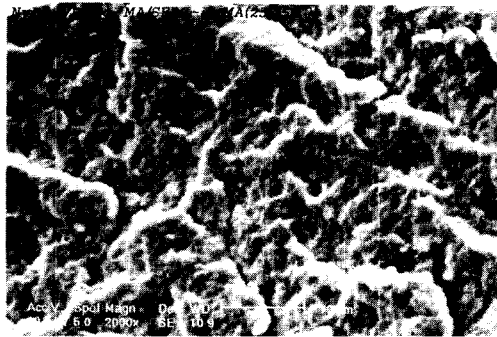
(B) Nylon 6/PP-g-MA(50/50)



(B) Nylon 6/PP-g-MA/SEBS-g-MA(25/75/5)



(C) Nylon 6/PP-g-MA(25/75)



(C) Nylon 6/PP-g-MA/SEBS-g-MA(25/75/10)

Fig. 4. SEM micrographs of Nylon 6/PP-g-MA blend systems.

함량이 증가할수록 두 성분간의 반응에 의해 상용성이 개선되어 현 배율의 SEM 사진에서는 분산상이 관찰되지 않을 정도로 작게 나타났다. 따라서 PP-g-MA의 함량이 증가함으로써 상분리 현상이 억제됨을 확인할 수 있었다.

Fig. 5는 Nylon 6/PP-g-MA (25/75) 계의 SEBS-g-MA의 함량에 따른 상구조의 변화를 SEM으로 관찰한 결과를 나타내었다. Fig. 4(C)에서 이미 살펴보았듯이 상용화제로 SEBS-g-MA를 첨가하지 않은 경우는 PP-g-MA가 연속상에서 Nylon 6 성분이 1 μm 정도의 크기로 분산되어 있는 상구조를 보이지만, SEBS-g-MA가 5 phr 첨가된 Fig. 5(B)의 경우는 마이크로 이하의 입자크기로 고르게 분산된 구조를 보이며, 이것은 계면접착력이 매우

Fig. 5. SEM micrographs of Nylon 6/PP-g-MA(25/75) according to SEBS-g-MA content.

개선된 상구조를 보이는 것으로 생각된다. 그리고 SEBS-g-MA의 함량이 증가할수록 분산상의 크기가 작아짐을 알 수 있으며, 분산도 고르게 이루어져 있음을 관찰할 수 있었다. 즉, SEBS-g-MA의 함량이 증가할수록 분산상이 1 μm 이하까지 작아짐을 나타내었다. 이는 Nylon 6와 PP-g-MA 간의 반응 및 Nylon 6와 SEBS-g-MA 간의 반응에 의해 공중합을 형성하고 특히, 고무상 공중합체가 Nylon 6와 PP-g-MA의 계면에 위치함으로써 PP-g-MA의 결집을 방해하여 분산상의 입자 크기가 작아짐으로써 SEBS와 PP의 MA 성분이 Nylon 6의 NH<sub>2</sub>기와 반응에 의해 계면접착력 및 상용성이 개선된 것으로 생각된다. 즉

상용화제인 SEBS-g-MA가 첨가될수록 분산상의 크기가 급격히 감소하며 계면접착력이 강화되고 상호 연속된 상구조를 형성하기 때문에 충격강도가 증가되는 것이며, PP-g-MA의 함량이 증가할수록 그 효과가 더 크게 나타남을 관찰되었다.

#### 4. 결 론

Nylon 6/PP-g-MA 블렌드물에 내충격성 개선제인 열가소성 탄성체 SEBS-g-MA를 함량을 달리하여 첨가하고, Izod 충격시험 및 고속충격시험을 통하여 상용화제의 영향을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) PP-g-MA와 SEBS-g-MA의 함량이 증가할수록 Izod 충격강도가 증가하였다. 이는 분산상으로 존재하는 Nylon 6에  $T_g$ 가 낮은 열가소성 탄성체인 SEBS-g-MA를 상용화제로 사용함으로써 연속상인 PP-g-MA와 분산상인 Nylon 6 사이에 계면의 접착력 및 혼화성을 향상시킨 결과 충격강도를 향상시킨 것이다.

2) 고속충격시험은 충격거동이 시작되는 초기단계에서의 tangent 값은 SEBS-g-MA가 함량이 증가할수록 낮아진다. 이것은 연속상인 PP-g-MA일 때 응력에 대한 변형이 MA와 Nylon 6의  $NH_2$ 가 반응하여 상용화가 증대되고 상용화제에 의해 상용성 및 계면접착력이 강화되고 블렌드계가 연성화 및 강인화되는 결과로 생각된다.

3) 블렌드물의 모폴로지를 주사전자현미경(SEM)으로 관찰한 결과 블렌드물의 경우 일정 조성에서 SEBS-g-MA가 증가하고, PP-g-MA가 연속상으로 존재할 때 분산상으로 존재하는 Nylon 6의 입자 크기가 작아지고 고른 분산성을 가지는 것으로 보아 상용성이 증가한 것이다.

#### 참 고 문 헌

1. F. Ide and A. Hasegawa, *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 963 (1974).
2. S.J. Park, B.K. Ki and H.M. Jeong, *Eur. Polym. J.*, **26**, 131 (1990).
3. T. Nishio, Y. Suzuki, K. Kojima and M. Kakugo, *7th Annual Meeting Polymer Processing Society*, Hamilton, Ontario, Canada, (1991).
4. T. Nishio, Y. Suzuki, K. Kojima and M. kakugo, *J. Polym. Eng. (Japan)*, **10**, 123 (1991).
5. S. Hosoda, K. Kojima, Y. Kanda and M. Aoyagi, *Polym. Networks Blends*, **1**, 51 (1991).
6. R. Holsti-Miettinen and J. Seppala, *Polym. Eng. Sci.*, **32**, 368 (1992).
7. F.P. La Mantia, *Adv. Polym. Tech.*, **12**, 47 (1993).
8. P. Scholz, D. Froelich and R. Muller, *J. Rheology*, **33**, 481 (1989).
9. B. Ohlsson, H. Hassander and B. Tornell, *Polymer*, **26**, 6705 (1998).
10. J.H. Kim, H.I. Kim, H.Y. Song, H.C. Kim and K.Y. Lee, *Polymer(Korea)*, **20**, 791 (1996).
11. F.P. Tseng, J.J. Lin, C.R. Tseng and F.C. Chang, *Polymer*, **42**, 713 (2001).
12. ASTM D 3763-95a.
13. S. George, R. Joseph, and S. Thomas, *Polymer*, **36**, 4405 (1995).