

폴리우레탄/나일론 6 용융블렌드의 인장특성 및 충격거동에 관한 연구

지동선[†] · 김지혜 · 윤철수
단국대학교 공학부 섬유공학전공
(2002년 4월 2일 접수, 2002년 5월 27일 채택)

A Study on the Tensile Properties and Impact Behavior of Polyurethane/Nylon 6 Melt Blends

Dong Sun Ji[†], Ji Hye Kim, and Cheol Soo Yoon
Department of Textile Engineering, Dankook University, Seoul 140-714, Korea
[†]e-mail: dsunji@dankook.ac.kr
(Received April 2, 2002; accepted May 27, 2002)

요약 : 나일론 6의 상온 및 저온에서의 내충격성을 개선할 목적으로 폴리우레탄 (PU)/나일론 6 용융블렌드를 Haake Rheomix를 사용해 제조한 후 PU 함량 (10, 20, 30, 40, 50 wt%) 및 블렌딩 시간 (5, 10, 15, 20분)에 따른 결정구조, 동역학적 특성, 인장특성 및 충격거동을 WAXD, DMA, UTM 및 notched Izod 충격시험기 등을 이용하여 조사하였다. PU 함량 및 블렌딩 시간이 증가할수록 블렌드의 결정회절피크의 형태는 넓어지고 회절피크의 강도는 감소하였다. 블렌드의 유리전이온도, 인장강도, 인장탄성률도 감소하였으며, 신도는 증가하였다. 또한 PU 함량이 블렌딩 시간보다 결정구조, 동역학적 특성 ($\tan \delta$) 및 인장특성 등에 더 큰 영향을 미침을 알 수 있었다. PU/나일론 6 (10/90 wt%) 블렌드는 상온 (20 °C) 및 저온 (-35 °C)에서의 충격강도가 크게 향상될 수 있음을 확인하였다.

ABSTRACT : Polyurethane (PU)/nylon 6 blends were prepared by melt blending with Haake Rheomix at 250 °C. The compositions of PU/nylon 6 blends were 10/90, 20/80, 30/70, 40/60, and 50/50 (wt%). The effects of PU contents and blending time on the crystal structure, $\tan \delta$, the tensile properties, and the impact behavior were investigated by means of WAXD and DMA, etc. The crystalline diffraction peaks are broadened, and their intensities are reduced with increasing PU contents and blending time. The glass transition temperature, the tensile strength, and the tensile modulus of the blends are also decreased and the elongation at break is increased. The influence of PU content on the crystal structure, $\tan \delta$, and the tensile properties of PU/nylon 6 blends is more significant than that of blending time. The impact strength of PU/nylon 6 (10/90 wt%) blends measured at 20 and -35 °C could be greatly improved.

Keywords : polyurethane (PU), nylon 6, melt blending, tensile properties, impact strength.

서 론

나일론 6은 ϵ -카프로락탐을 단량체로 하여 음이온 중합에 의해 얻어지는 폴리아미드계의 결정성 고분자로 반복단위 내에 있는 아미드기간의 수소결합에 의하여 인장강도가 크고 마찰계수가 적으며 내마모성 및 내약품성 등이 우수하여 섬유뿐만 아니라 엔지니어링 플라스틱으로도 널리 사용되고 있다. 그러나 나일론 6은 유리전이온도(이하 T_g)가 40~50 °C 정도이므로 상온 및 저온에서의 내충격성이 상대적으로 취약하여 장기간 사용하면 기계적 성질의 저하가 크기 때문에 타이어 코드와 같은 각종 산업용 소재로 이용할 경우 다소 문제점이 있다. 이러한 문제점을 개선할 목적으로 지금까지 여러 가지 방법들이 사용되어 왔지만 그 중에서도 비교적 간단한 설비로 소요되는 시간과 비용을 절약할 수 있는 고분자 블렌드가 유용한 방법으로 알려져 있다.

나일론 6의 내충격성을 향상시키기 위한 대표적인 블렌딩 방법으로 나일론 6의 말단기와 반응할 수 있는 maleic anhydride, 에폭시 등의 작용기를 도입시킨 폴리올레핀,¹⁻⁵ core/shell 형태의 고무입자,^{6,7} 스티렌계 블록공중합체⁸⁻¹³ 및 에틸렌-프로필렌 공중합체 등^{14,15} 고무상의 물성을 갖는 고분자를 나일론 6 매트릭스 내에 분산상으로 도입하는 방향의 연구가 있다. 그러나 이 경우 나일론 6 매트릭스와의 계면접착력 및 내충격성은 어느 정도 향상되었지만 고무상의 첨가에 따른 블렌드의 내열성이 크게 감소하는 단점이 있다. 이와는 다른 방향으로 Jeong 등은¹⁶ 기존의 고무상 대신에 방향족기를 갖는 폴리에스터아미드 탄성체(이하 PEA)와 PEA의 hard segment에 해당하는 폴리아미드 탄성체를 합성하여 나일론 6과 용액블렌딩한 후 블렌드의 상거동 및 PEA탄성체의 첨가에 따른 나일론 6의 결정화거동을 조사하여 보고한 바 있으며, 최근에는 Haponiuk가¹⁷ 블록 copolyurethaneamides를 상용화제로 첨가해 제조한 폴리아미드 6/폴리우레탄 블렌드의 상전이에 관하여 보고한 바 있다.

그러나 지금까지 나일론 6의 상온 및 저온에서의 내충격성을 개선하기 위한 방법으로 폴리우레탄(이하 PU) 탄성체의¹⁸⁻²¹ 도입에 따른 PU/나일론 6 블렌드계의 충격거동에 관한 보고는 거의 없는 실정이

다. 이러한 관점에서 나일론 6의 내충격성 보강제로 범용되어 온 고무의 대체재로 나일론 6의 분자구조와 유사한 수소결합을 할 수 있는 우레아기(-NH-CO-NH-) 및 우레탄기(-NH-COO-)를 갖는 열가소성의 PU 탄성체를 도입하면 나일론 6의 내충격성을 높일 수 있을 것으로 기대된다. 특히 PU는 1937년 Bayer와 그의 공동연구자들에 의해 개발된 고무와 같은 성질을 나타내는 탄성체로서 현재 세계적으로 가장 많이 사용되는 플라스틱 중의 하나이다.²² 분자구조적으로 PU는 상온보다 높은 T_g 를 가지는 hard segment와 상온보다 낮은 T_g 를 가지는 soft segment로 구성된 두 부분으로 이루어져 있다. 따라서 이 두 부분의 열역학적 비상용성으로 인한 미세상분리구조를 갖는 PU 공중합체는 탄성, 유연성, 내열성, 내마모성, 가공성 등이 우수할 뿐만 아니라 낮은 T_g 로 인해 저온 내충격성도 우수하여 고분자 블렌드에 다양하게 응용되고 있으며,²³⁻²⁵ 대체적으로 에스테르계 폴리올로 합성한 PU가 에테르계 폴리올로 합성한 PU보다 인장강도와 인장탄성률 등의 물리적 성질이 더 우수한 것으로 보고되고 있다.²⁶

본 연구에서는 나일론 6의 상온 및 저온에서의 내충격성을 개선할 목적으로 에스테르계 폴리올로 이루어진 열가소성 PU를 사용하여 용액블렌딩 방법으로 PU/나일론 6 블렌드를 제조한 후 PU 함량 및 블렌딩 시간에 따른 결정구조, 동역학적 특성 및 인장특성의 변화를 고찰하였고, 또한 상온 및 저온조건에서 notched Izod법에 의한 충격강도를 측정하고 이에 따른 충격거동을 알아보았다.

실 험

재료 및 블렌딩 제조. 나일론 6은 상대점도 3.20, 무게평균분자량이 42400인 (주)효성의 제품을 사용하였고, PU는 SKC사의 제품으로 에스테르계의 S160D를 사용하였고, 그 특성을 Table 1에 나타내었다.

블렌딩시 수분에 의한 분해를 최대한 줄이기 위해 나일론 6 및 PU의 각 원료를 진공오븐에서 48시간 이상 충분히 건조한 후 Haake Rheomix (600P, Germany)를 사용하여 용액블렌딩 방법으로 PU/나일론 6 블렌드를 제조하였다. 이때 PU/나일론 6의 무게조성

Table 1. The Characteristics of Raw Materials

properties	nylon 6	PU
glass transition temperature (°C)	56	28
melting temperature (°C)	226	173
softening temperature (°C)	180	158
heat of fusion (J/g)	62.8	8.6
specific gravity	1.14	1.25

비는 10/90, 20/80, 30/70, 40/60, 50/50으로 하였고, 블렌딩 온도는 250 °C, 블렌딩 시간은 5, 10, 15, 20분으로 하였으며, 스크류 속도는 30 rpm으로 하였다.

X-선 회절 분석. 결정구조를 알아보기 위하여 Bruker사의 광각 X-선 회절장치 (WAXD)를 사용하여 회절곡선을 얻었다. 이때 Ni 필터로 여과한 1.54 Å 파장의 X-선을 이용하여 40 kV, 45 mA에서 3°/min 속도로 측정하였다.

DMA 분석. 동역학적 특성을 알아보기 위하여 TA사의 DMA 2980을 사용하였다. 이때 시편은 0.5×10×50 mm 크기의 필름으로 제작하였고, 질소기류 하에서 진동수는 1 Hz, 승온속도는 2 °C/min로 하여 -100~100 °C의 온도 범위에서 tan δ 값을 얻었다.

인장특성 측정. 인장강도, 신도 및 인장탄성률은 KSM 3006에 따라 Lloyd Instruments사의 UTM LR10K를 사용하여 측정하였다. 이때 시편은 사출성형으로 3×10×150 mm bar type으로 제작하였고, load cell은 500 N, gauge 길이는 110 mm, crosshead 속도는 10 mm/min의 조건으로 하였다.

충격강도 측정. 충격강도는 Testing Machines사의 충격시험기 (43-02, Pendulum : 30 kg cm)를 사용하여 ASTM D 256에 따라 notched Izod 법으로 측정하였다. 이때 시편은 사출성형기 (Mini Max Molder, Bowtech Co. BA 915, Korea)를 이용해 온도 250 °C, 블렌딩 시간 5분에서 PU 함량 0, 10, 20, 30, 40, 50, 100 wt% 별로 4×10×64 mm bar type으로 제작하여 상온 (20 °C) 및 저온 (-35 °C) 조건의 환경챔버에서 6시간 동안 충분히 컨디셔닝시킨 후에 시험하였다.

결과 및 고찰

결정구조의 변화. Figure 1은 나일론 6과 PU의

X-선 회절도를 나타낸 것이다. 나일론 6은 $2\theta=20.2^\circ$, $2\theta=23.8^\circ$ 부근에서 각각 sharp한 형태의 결정회절 피크가 뚜렷이 나타났다. 이는 나일론 6의 분자간 수소결합에 의하여 형성된 완전한 결정에 기인하여 나타난 것으로 생각된다. 또한 PU는 $2\theta=20.3^\circ$ 부근에서 broad한 형태의 결정회절피크가 나타났는데 이는 hard domain과 soft domain으로 이루어진 PU의 미세상분리구조로 인해 완전한 결정이 아닌 탄성체의 불완전한 결정영역에 기인하여 나타난 것으로 생각된다.

Figure 2는 PU/나일론 6 블렌드의 블렌딩 시간에

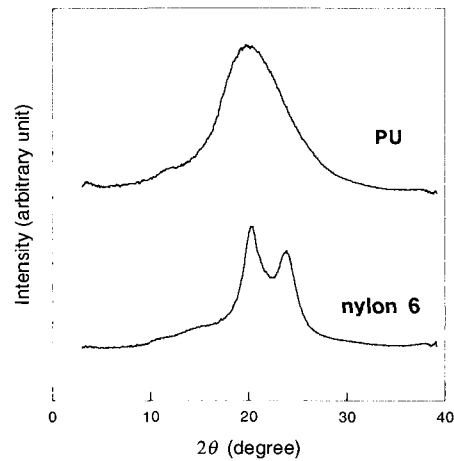


Figure 1. X-ray diffractograms of PU and nylon 6.

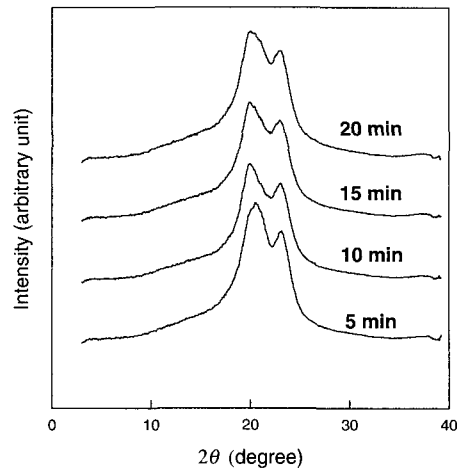


Figure 2. X-ray diffractograms of PU/nylon 6 (10/90 wt%) blends as a function of blending time.

따른 결정구조의 변화를 알아보기 위한 X-선 회절도이다. 블렌딩 시간이 5, 10, 15, 20분인 시료 모두 회절각 2θ 가 약 20° 와 23° 인 영역에서 결정회절피크가 관찰되었다. 그러나 블렌딩 시간이 5분에서 10~20분으로 증가할수록 앞의 Figure 1에서 나일론 6에 기인하여 나타났던 sharp한 형태의 완전한 결정회절피크에 비해 다소 broad한 형태를 나타내었고, 회절피크의 강도도 점차 감소함을 알 수 있었다.

Figure 3은 PU/나일론 6 블렌드의 블렌딩 조성비에 따른 결정구조의 변화를 알아보기 위한 X-선 회절도이다. PU/나일론 6 블렌드의 무게조성비가 10/90, 20/80, 30/70, 40/60, 50/50인 시료 모두 회절각 2θ 가 약 20° 와 23° 인 영역에서 결정회절피크가 관찰되었다. 그러나 앞의 Figure 1에서 나일론 6에 기인하여 나타났던 sharp한 형태의 완전한 결정피크에 비해 PU 함량이 10 wt%에서 20~50 wt%로 증가할수록 앞의 Figure 2의 결과보다도 더욱 큰 폭으로 회절피크의 강도가 감소하고 결정회절피크의 형태도 더욱 넓어짐을 알 수 있었다. 이는 블렌딩시 나일론 6과 PU 분자간에 상호작용이 존재하여 이러한 상호작용으로 인해 PU 함량이 10 wt%에서 20~50 wt%로 점차 증가할수록 PU 탄성체의 불완전한 결정들의 특성이 블렌드의 결정화에 더욱 크게 영향을 주었기 때문으로 생각된다.

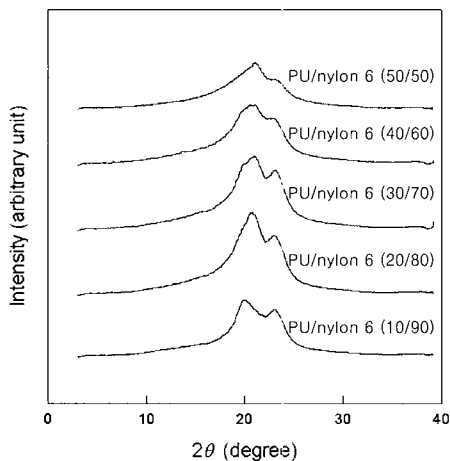


Figure 3. X-ray diffractograms of PU/nylon 6 blends as a function of blending ratio (blending time : 10 min).

이상의 Figure 2와 Figure 3의 결과로부터 결정회절피크가 넓어지고 회절피크의 강도가 감소경향을 나타내는 데에는 블렌딩 시간보다 PU 함량이 더 큰 영향을 미치고 있음을 알 수 있었다.

동역학적 특성의 변화. Figure 4는 나일론 6과 PU 그리고 PU/나일론 6 블렌드의 무게조성비가 10/90, 50/50인 시료의 $\tan \delta$ 값을 측정된 결과이다.

먼저 나일론 6의 T_g 피크는 56°C 에서, PU의 T_g 피크는 28°C 에서 관찰되었다. 나일론 6의 T_g 가 일반적인 의류용 경우보다 다소 높게 관찰된 것은 용점이 226°C 로 높고 상대점도가 3.20인 고점도의 재료를 사용했기 때문으로 생각된다. PU의 경우 상온 이상의 T_g 만 나타난 것은 PU의 구성 성분 중 hard segment와 soft segment의 함량차이에 따라 hard segment에 기인한 T_g 의 영향이 보다 크게 작용했기 때문으로 여겨진다.

다음으로 블렌딩 시간 5분에서 PU/나일론 6이 10/90 wt%인 블렌드 시료는 48°C 에서, 50/50 wt%인 블렌드 시료는 36°C 에서 각각 단일 T_g 피크가 관찰됨으로써 PU와 나일론 6 분자간에 상용성이 존재함을 알 수 있었다. 또한 PU/나일론 6 블렌드에서 PU 함량이 10 wt%에서 50 wt%로 증가할수록 T_g 가 약 12°C (순수 나일론 6의 T_g 보다는 약 $8\sim 20^\circ\text{C}$) 정도 감소하는 경향을 보였다. 이는 나일론 6 매트릭스 내에 PU를 분산상으로 도입하는 경우 PU 함량이 증

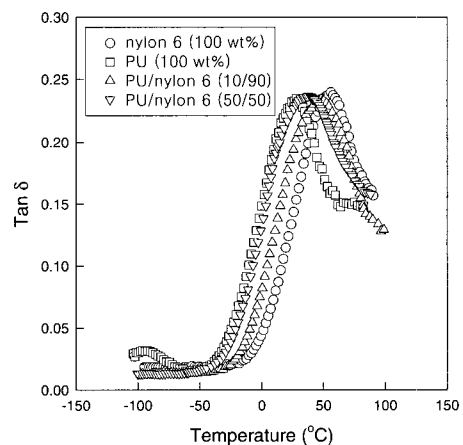


Figure 4. $\tan \delta$ of nylon 6, PU, and PU/nylon 6 blends (blending time : 5 min).

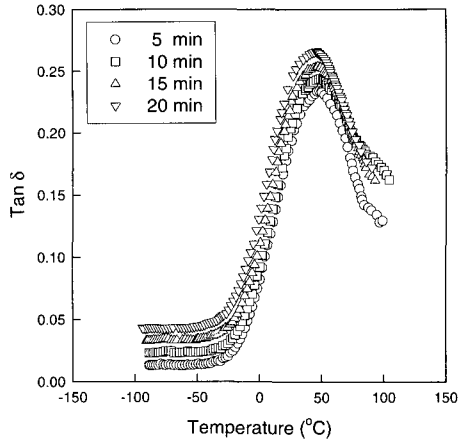


Figure 5. Tan δ of PU/nylon 6 (10/90 wt%) blends as a function of blending time.

가할수록 PU가 희석제로 작용하여 분자간 자유부피가 증가하면서 블렌드의 T_g 가 감소한 것으로 생각되며, 이러한 현상은 Kwon 등이²⁷ 열가소성 폴리우레탄으로 개질된 폴리카보네이트에서 TPU의 열분해에 관한 연구에서도 유사한 결과를 보고한 바 있다.

Figure 5는 PU/나일론 6 (10/90 wt%) 블렌드의 블렌딩 시간에 따른 tan δ 값을 측정된 결과이다. 블렌딩 시간이 5, 10, 15, 20분인 블렌드 시료의 단일 T_g 피크가 각각 48, 47, 47, 46 °C에서 관찰됨으로써 블렌딩 시간이 5분에서 20분으로 증가할수록 블렌드의 T_g 는 약 2 °C (순수 나일론 6의 T_g 보다는 약 8~10 °C) 정도 감소하는 경향을 나타내었다.

이상의 Figure 4와 Figure 5의 결과에서 보는 바와 같이 PU/나일론 6 블렌드에서 나일론 6 매트릭스 내에 PU를 분산상으로 도입할 경우 단일 T_g 가 관찰됨으로써 나일론 6과 PU 분자간에 동역학적으로 상용성이 존재함과 동시에 PU 함량과 블렌딩 시간이 증가할수록 블렌드의 T_g 가 점차 감소함을 알 수 있었고, 이 때 PU 함량이 블렌딩 시간보다 블렌드의 T_g 감소에 더 큰 영향을 미치고 있음을 확인할 수 있었다.

인장특성의 변화. Figure 6은 PU/나일론 6 블렌드의 PU 함량 및 블렌딩 시간에 따른 인장강도의 변화를 나타낸 것이다. 나일론 6의 인장강도는 164 MPa로 나타났으며, PU의 인장강도는 136 MPa로 나타났다. 블렌딩 시간이 5분인 블렌드 시료의 경우 PU함

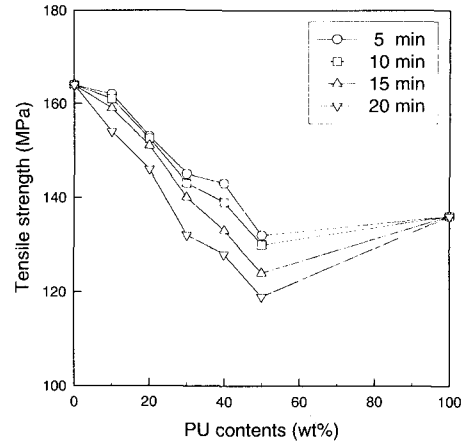


Figure 6. Effects of PU contents and blending time on the tensile strength of PU/nylon 6 blends.

량이 10, 20, 30, 40, 50 wt%로 증가함에 따라 인장강도는 각각 162, 153, 145, 143, 132 MPa로 나타나 나일론 6의 인장강도에 비하여 약 1.2~19.5% 정도 감소하는 경향을 나타내었다. 또한 블렌딩 시간이 10, 15, 20분인 블렌드 시료의 경우 PU 함량이 10~50 wt%로 증가할수록 인장강도는 각각 161~130, 159~124, 154~119 MPa로 나타나 나일론 6의 인장강도에 비하여 최대 21~27% 정도의 감소율을 나타내었다. 한편 PU함량 10 wt%인 블렌드 시료의 경우 블렌딩 시간이 5, 10, 15, 20분으로 증가함에 따라 인장강도는 각각 162, 161, 159, 154 MPa로 나타나 순수 나일론 6의 인장강도에 비하여 약 1.2~6.1% 정도의 감소경향을 나타내었다. 또한 PU 함량이 20, 30, 40, 50 wt%인 블렌드 시료의 경우 블렌딩 시간이 5~20분으로 증가할수록 인장강도는 각각 153~146, 145~132, 143~128, 132~119 MPa로 나타나 나일론 6의 인장강도에 비하여 최대 7~27% 정도의 감소율을 나타냄으로써 블렌딩 시간에 따른 블렌드의 인장강도 감소율은 PU함량의 변화에 따른 감소율보다 다소 낮은 값을 보였다.

Figure 7은 PU/나일론 6 블렌드의 PU 함량 및 블렌딩 시간에 따른 신도의 변화를 나타낸 것이다. 나일론 6과 PU의 신도는 각각 210%와 323%로 나타났다. 블렌딩 시간이 5분인 블렌드 시료의 경우 PU 함량이 10, 20, 30, 40, 50 wt%로 증가함에 따라 신도는 각각 220, 234, 253, 271, 279%로 나타나 나

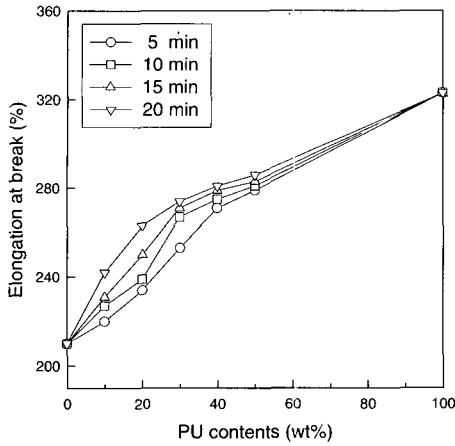


Figure 7. Effects of PU contents and blending time on the elongation at break of PU/nylon 6 blends.

일론 6의 신도에 비하여 약 5~33% 정도의 증가율을 나타내었다. 또한 블렌딩 시간이 10, 15, 20분인 블렌드 시료의 경우 PU 함량이 10~50 wt%로 증가할수록 신도는 각각 227~281, 231~283, 242~286%로 나타나 나일론 6의 신도에 비해 최대 34~36% 정도의 증가율을 나타내었다. 한편 PU 함량 10 wt%인 블렌드 시료의 경우 블렌딩 시간이 5, 10, 15, 20분으로 증가함에 따라 신도는 각각 220, 227, 231, 242%로 나타나 나일론 6의 신도에 비하여 약 5~15% 정도의 증가율을 나타내었다. 또한 PU 함량이 20, 30, 40, 50 wt%인 블렌드 시료의 경우 블렌딩 시간이 5~20분으로 증가할수록 신도는 234~263, 253~274, 271~281, 279~286%로 나타나 나일론 6의 신도에 비하여 최대 25~36% 정도의 증가율을 나타냄으로써 블렌딩 시간에 따른 블렌드의 신도 증가율은 PU 함량의 변화에 따른 증가율보다 다소 낮은 값을 보였다.

Figure 8은 PU/나일론 6 블렌드의 PU 함량 및 블렌딩 시간에 따른 인장탄성률의 변화를 나타낸 것이다.

나일론 6과 PU의 인장탄성률은 각각 763 MPa과 579 MPa로 나타났다. 블렌딩 시간이 5분인 블렌드 시료의 경우 PU 함량이 10, 20, 30, 40, 50 wt%로 증가함에 따라 인장탄성률은 각각 751, 717, 640, 582, 523 MPa로 나타나 나일론 6의 인장탄성률에 비하여 약 1.6~31.4% 정도 감소하는 경향을 나타내었다. 또한 블렌딩 시간이 10, 15, 20분인 블렌드

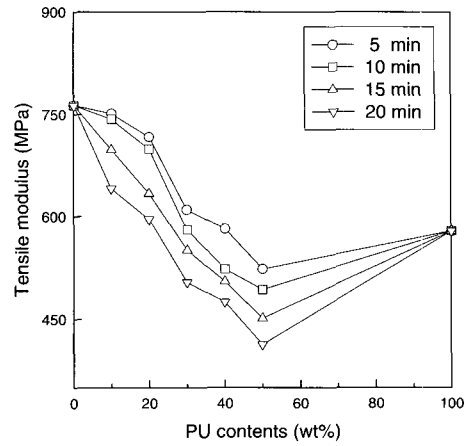


Figure 8. Effects of PU contents and blending time on the tensile modulus of PU/nylon 6 blends.

시료의 경우 PU 함량이 10~50 wt%로 증가할수록 인장탄성률은 각각 743~493, 698~451, 641~413 MPa로 나타나 나일론 6의 인장탄성률에 비하여 최대 35~46% 정도의 감소율을 나타내었다. 한편 PU 함량 10 wt%인 블렌드 시료의 경우 블렌딩 시간이 5, 10, 15, 20분으로 증가함에 따라 인장탄성률은 각각 751, 743, 698, 641 MPa로 나타나 나일론 6의 인장탄성률에 비하여 약 1.6~16% 정도의 감소경향을 나타내었다. 또한 PU 함량이 20, 30, 40, 50 wt%인 블렌드 시료의 경우 블렌딩 시간이 5~20분으로 증가할수록 인장탄성률은 717~596, 610~504, 582~475, 523~413 MPa로 나타나 나일론 6의 인장탄성률에 비하여 최대 22~46% 정도의 감소율을 나타냄으로써 블렌딩 시간에 따른 블렌드의 인장탄성률 감소율은 PU 함량의 변화에 따른 감소율보다 다소 낮은 값을 보였다.

일반적으로 블렌드의 인장성질은 고분자 매트릭스의 결정화도, 결정화속도, 결정분포 및 분자사슬의 배향도에 의존하는데 본 연구에서는 특히 블렌딩 시간 및 PU 함량이 증가함에 따라 인장강도와 인장탄성률은 감소하고 신도는 증가하는 경향을 나타낸 이유는 PU 탄성체가 일정함량 이상 첨가되면 희석효과가 커져 용융블렌딩 후 나일론 6의 재결정화 속도를 떨어뜨려 결국 블렌드 내에 불완전한 결정영역의 분포가 증가하였기 때문으로 생각된다.

이는 Jeong 등이¹⁶ PEA 탄성체/나일론 6 블렌드

의 상용성과 결정화 거동에 관한 연구에서도 비슷한 결과를 보고한 바 있으며, 또한 Park 등의³⁰ 연구에서도 PU 40 phr 이상 첨가시 과량으로 인해 기계적 물성을 감소시킨다고 보고한 것파도 유사한 이유라 할 것이다.

이상의 Figure 6~8로부터 인장특성의 변화를 알아본 결과 PU/나일론 6 블렌드에서 PU 함량 및 블렌딩 시간이 증가할수록 두 고분자간의 상호작용으로 인장강도와 인장탄성률은 감소하는 경향을 나타내었고, 신도는 증가하는 경향을 나타내었음을 알 수 있었고, 이때 PU함량이 블렌딩 시간보다 블렌드의 인장특성에 더 큰 영향을 미치고 있음을 알 수 있었다.

충격거동. Figure 9는 나일론 6과 PU, 그리고 PU 함량에 따라 온도 250 °C, 블렌딩 시간 5분으로 하여 제조한 PU/나일론 6 블렌드 시료를 각각 상온 (20 °C) 및 저온 (-35 °C)의 환경조건에서 notched Izod법에 의해 측정된 충격강도의 결과를 나타낸 것이다. 나일론 6 시료의 경우 20 °C에서의 충격강도는 4.4 kgcm/cm로 나타났고, -35 °C에서의 충격강도는 3.7 kgcm/cm로 나타내서 상온에서의 충격강도가 저온에서의 충격강도보다 약간 높게 나타남을 알 수 있었으나 대체로 상온 및 저온조건에서의 충격강도가 모두 불량함을 알 수 있었다. 또한 PU 시료의 경우 20 °C에서의 충격강도는 32.4 kgcm/cm로 나타났고, -35 °C에서의 충격강도는 24.5 kgcm/cm로 나타내서 이들의 경우

도 상온에서의 충격강도가 저온에서의 충격강도보다 다소 높게 나타남을 알 수 있었다. 특히 이들 순수 PU 시료의 경우 순수 나일론 6 시료의 상온 및 저온 조건에서의 충격강도보다 높은 값을 나타냄으로써 본 연구에서 PU를 이용한 나일론 6의 상온 및 저온 내 충격성의 향상이 가능함을 알 수 있었다.

20 °C의 상온조건에서는 PU함량 10 wt%인 블렌드 시료의 경우 나일론 6의 충격강도 값보다 2.4배 증가된 10.7 kgcm/cm로 나타내서 PU의 소량 도입에 따른 상온 내충격성이 크게 향상되었음을 알 수 있었다. 이는 앞의 Figure 4와 5의 결과에서 밝힌 바와 같이 PU/나일론 6 블렌드에서 단일 T_g 가 관찰됨으로써 PU와 나일론 6 분자간에 상용성이 존재하기 때문에 나타난 결과라고 생각되며, 특히 PU 함량 10 wt%인 시료의 경우 나일론 6 매트릭스 내에 PU의 소량 도입에 따른 상호작용으로 두 고분자간의 계면장력이 낮아지고 PU 입자의 균일한 분산이 이루어져 결국 그에 따른 충격에너지를 효율적으로 흡수하였기 때문이라 생각된다. 반면 PU 함량이 20, 30, 40, 50 wt%인 블렌드 시료의 경우 PU 함량이 증가함에 따라 충격강도는 서서히 감소하는 경향을 보임을 알 수 있었다. 이는 앞의 Figure 3~6 결과에서 PU 함량이 증가할수록 결정회절피크의 형태가 넓어지고 블렌드의 T_g 와 인장강도가 감소한 점과 동일한 이유 때문에 나타난 결과라고 생각되며, 특히 PU 함량이 증가함에 따라 PU 성분의 희석제 역할이 크게 작용하여 결국 블렌드 내에 불완전한 결정영역의 분포가 비례적으로 증가하였기 때문이라 생각된다.

한편 -35 °C의 저온조건에서는 PU 함량 10 wt%인 블렌드 시료의 경우 나일론 6의 충격강도 값보다 2.1배 증가된 7.8 kgcm/cm로 나타내서 상온조건보다는 다소 낮지만 PU의 소량도입에 따른 저온 내충격성이 크게 향상되었음을 알 수 있었으며 PU 함량이 20~50 wt%로 증가할수록 충격강도는 대체적으로 상온조건의 결과와 유사한 경향을 보임을 알 수 있었다.

이상의 Figure 9의 결과에서 보는 바와 같이 PU 함량 10 wt%에서 충격강도가 최대값을 나타내면서 상용성을 보이고, PU 함량이 20~50 wt%로 증가할수록 충격강도가 서서히 감소하면서 비상용성인 블렌드의 특성과 유사한 거동을 나타내는 것은 일반적인

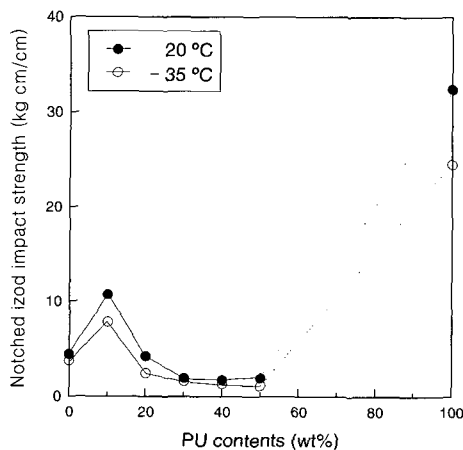


Figure 9. Notched izod impact strength vs. PU contents of PU/nylon 6 blends at 20 and -35 °C.

로 블렌드물의 기계적 물성면에서의 상용성 (mechanical compatibility)은³¹ 분자차원이나 열역학적 기준의 상용성 (thermodynamic miscibility)과는 다소 다르기 때문에 나타난 결과라고 생각되며, 무엇보다도 용융블렌딩시 나일론 6 매트릭스 내에 열가소성 PU 탄성체를 분산상으로 도입할 경우 두 고분자의 분자사슬 사이에 존재하는 상호작용에 대한 별도의 연구가 이루어진다면 상기의 상용성에 따른 차이를 규명하는데 크게 도움이 될 것으로 사료된다.

결 론

나일론 6의 상온 및 저온에서의 내충격성을 개선할 목적으로 에스테르계의 PU와 고점도의 나일론 6을 원료로 사용하여 용융블렌딩 방법으로 PU/나일론 6 블렌드를 제조한 후 PU 함량 및 블렌딩 시간에 따른 결정구조, 동역학적 특성, 인장특성 및 충격거동 등을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

PU/나일론 6 블렌드에서 PU 함량 및 블렌딩 시간이 증가할수록 결정회절 피크의 형태는 넓어지고 회절피크의 강도는 감소하는 경향을 보였다. PU 함량 10~50 wt%, 블렌딩 시간 5~20분의 조건에서 나일론 6 매트릭스 내에 PU를 분산상으로 도입하면 T_g 감소가 가능함을 알았고, 이때 PU 함량이 블렌딩 시간보다 결정구조와 동역학적 특성의 변화에 더 큰 영향을 미침을 알았다. PU/나일론 6 블렌드에서 PU 함량 및 블렌딩 시간이 증가할수록 인장강도와 인장탄성률은 감소하는 경향을 보였고, 신도는 증가하는 경향을 보였다. PU함량 10 wt%, 블렌딩 시간 5분인 PU/나일론 6 블렌드 시료의 경우 상온 (20 °C) 및 저온 (-35 °C)에서의 내충격성이 크게 향상될 수 있음을 확인하였다.

감사의 글 : 이 연구는 2000년도 단국대학교 대학연구비의 지원으로 연구되었음.

참 고 문 헌

1. S. Wu, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **21**, 699 (1983).
2. M. T. Hahn, R. J. Hertzberg, and J. A. Manson, *J. Material Sci.*, **18**, 3551 (1983).
3. S. Y. Hobbs, R. C. Bopp, and V. H. Watkins, *Polym. Eng. Sci.*, **23**, 380 (1983).
4. A. Valenza and G. Sparado, *Polym. Eng. Sci.*, **33**, 845 (1993).
5. A. Gonzalez, H. Keskkula, and D. R. Paul, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **33**, 1751 (1995).
6. M. Lu, H. Keskkula, and D. R. Paul, *Polym. Eng. Sci.*, **34**, 33 (1994).
7. M. Lu, H. Keskkula, and D. R. Paul, *Polym. Eng. Sci.*, **34**, 1874 (1994).
8. A. Saito, A. Yamori, and H. Morita, U. S. Patent 4,429,076 (1984).
9. S. K. De and A. K. Bhowmick, "Thermoplastic Elastomer from Rubber Plastic Blends", p. 224, Ellis Horwood Ltd., New York, 1990.
10. M. J. Modic and L. A. Pottick, *Polym. Eng. Sci.*, **33**, 819 (1993).
11. C. Wu, J. Kuo, and C. Chen, *Polym. Eng. Sci.*, **33**, 1329 (1993).
12. V. Duchacek, "Advances in Polymer Blends and Alloys Technology", ed. by K. Finlayson, vol. 5, p. 205, Technomic Publishing Co. Inc., Lancaster, 1994.
13. A. Mamat, T. Vu-khanh, P. Cigana, and B. D. Favis, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **35**, 2583 (1997).
14. S. Cimmino, L. D'orazio, G. Magrio, M. Malinconico, C. Mancarella, E. Martuscelli, R. Palumbo, and G. Ragosta, *Polym. Eng. Sci.*, **24**, 48 (1984).
15. E. Martuscelli, F. Riva, C. Sellitti, and C. Silvestre, *Polymer*, **26**, 270 (1985).
16. H. M. Jeong, S. W. Moon, J. Y. Jo, and T. O. Ahn, *Polymer (Korea)*, **20**, 823 (1996).
17. J. T. Haponiuk, *J. Therm. Anal. Cal.*, **60**, 45 (2000).
18. B. M. Walker and C. P. Rader, "Handbook of Thermoplastic Elastomer", 2nd ed., p. 40, Van Nostrand Reinhold, New York, 1988.
19. T. O. Ahn, S. U. Jung, and H. M. Jeong, *Polymer (Korea)*, **19**, 606 (1995).
20. H. S. Lee, S. W. Seo, B. S. Seo, T. Y. Lee, and K. S. Song, *Fiber Technol. Ind.*, **1**, 310 (1997).
21. C. Hepburn, "Polyurethane Elastomers", 2nd ed., Elsevier Appl. Sci., London, 1991.
22. G. Oertel, "Polyurethane Handbook", 2nd ed.,

폴리우레탄/나일론 6 용융블렌드의 인장특성 및 충격거동에 관한 연구

- Hanser, New York, 1994.
23. E. Doyle, "The Development and Use of Polyurethane Products", McGraw-Hill, New York, 1984.
 24. G. Holden, N. R. Legge, R. P. Quirk, and H. E. Schroeder, "Thermoplastic Elastomers", 2nd ed., Hanser, New York, 1996.
 25. S. R. Yoo, H. S. Lee, and S. W. Seo, *Polymer (Korea)*, **21**, 467 (1997).
 26. J. T. Zermani, *J. Coated Fabrics*, **14**, 260 (1985).
 27. H. J. Kwon, Y. J. Cha, and S. J. Choe, *Polymer (Korea)*, **24**, 314 (2000).
 28. K. J. Kim, C. W. Oh, and B. S. Yun, *J. Korean Soc. Tex. Eng. Chem.*, **21**, 39 (1979).
 29. B. C. Chun and D. W. Chung, *Polymer (Korea)*, **23**, 329 (1999).
 30. S. J. Park, J. S. Jin, J. R. Lee, and P. K. Pak, *Polymer (Korea)*, **24**, 245 (2000).
 31. H. K. Jeon and J. K. Kim, *Polym. Sci. Technol.*, **9**, 200 (1998).