

Polyesteramide 탄성체/Nylon 6 블렌드의 상용성과 결정화 거동

정한모[†]·문순원*·조재영*·안태완*

울산대학교 화학과, *서울대학교 공업화학과

(1996년 8월 12일 접수)

Miscibility and Crystallization Behavior of Polyesteramide Elastomer/Nylon 6 Blends

Han Mo Jeong[†], Soon Won Moon*, Jae Young Jho*, and Tae Oan Ahn*

Department of Chemistry, University of Ulsan, Ulsan 680-749, Korea

*Department of Chemical Technology, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

(Received August 12, 1996)

요약: 4,4'-Diphenylmethane diisocyanate와 dicarboxylic acid-terminated poly(butylene adipate) oligomer, 여러 종류의 혼합된 지방족 dicarboxylic acid를 사용하여 polyesteramide (PEA) 탄성체와 그 hard segment에 해당하는 polyamide를 합성하였다. 합성한 PEA 탄성체와 hard segment polyamide의 구조 및 열적 성질을 조사하였고 nylon 6와의 상용거동 및 nylon 6의 결정화 거동에 미치는 영향을 살펴보았다. PEA 탄성체 및 hard segment polyamide의 methylene number가 작은 경우 nylon 6와 더 큰 상용성을 보였으며 이를 binary interaction model로부터 예측된 결과와 비교해 보았다. PEA/nylon 6 블렌드에서 PEA 탄성체가 10 wt% 첨가된 경우 PEA 탄성체의 가소화 효과에 의해 nylon 6의 결정화 속도가 증가된 반면 PEA 탄성체의 양이 더 많아지면 희석효과에 의해 nylon 6의 결정화 속도가 감소함을 관찰하였다.

ABSTRACT: Polyesteramide (PEA) elastomers and polyamides corresponding to hard segment of PEA elastomers were synthesized by the solution polymerization of 4,4'-diphenylmethane diisocyanate, dicarboxylic acid-terminated poly(butylene adipate) oligomer, and the mixtures of various kinds of aliphatic dicarboxylic acids. The thermal properties of PEA elastomers and hard segment polyamides, their miscibility behaviors with nylon 6, and the effect of PEA elastomers on the crystallization behavior of nylon 6 were studied. Polymers prepared with aliphatic dicarboxylic acids of lower number of methylene groups were more compatible with nylon 6 and the results were compared with those by binary interaction model. When 10 wt% of PEA elastomers were added, the crystallization rate of nylon 6 increased due to the plasticization effect of PEA elastomers. The crystallization rate of nylon 6 decreased when the content of PEA elastomers further increased, which resulted from the dilution effect of PEA elastomers.

Keywords: polyesteramide elastomer, nylon 6, blend, miscibility, crystallization.

서 론

열가소성 탄성체는 고무의 특성을 가지면서도 열가소성 수지와 같은 가공공정으로 손쉽게 제품을 얻을

수 있기 때문에^{1,2} 많은 관심을 끌고 있는 고분자 재료이다. 열가소성 탄성체는 hard segment와 soft segment간의 비상용성으로 인한 미세 상분리 구조를 나타내고 있으며³⁻⁹ 이때 hard segment가 물리적 가

교의 역할을 하고 있기 때문에 탄성체 특유의 탄성과 유연성을 보이게 된다. 최근에는 기존 고무의 용도를 대체하려는 연구와 함께 다른 고분자의 충격 보강재로서의 응용에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.¹⁰⁻¹⁴

엔지니어링 플라스틱의 하나인 nylon 6는 내마모성, 내화학성 등이 뛰어나나 내열성과 저온 내충격성이 상대적으로 취약하여 이들을 향상시키려는 연구들이 진행되고 있다. Nylon 6의 내충격성을 높이기 위해서는 고무입자를 분산상으로 도입하는 것이 일반적인 방법이며, 이 경우 nylon 매트릭스와 고무상 간의 계면접착력을 높이기 위해 고무상에 nylon 6의 말단 작용기와 반응할 수 있는 anhydride, epoxy 등의 작용기를 도입하는 방향으로 연구가 진행되고 있다. 여기에 쓰이는 분산상으로는 polyolefin,^{15,16} core/shell 형태의 고무입자,^{17,18} styrene계 블록 공중합체¹⁹⁻²¹ 등이 있다.

이와는 다른 방향으로 기존의 고무상 대신에 hard segment가 polyamide로 된 열가소성 탄성체를 도입할 수 있으며, 이 경우 기존 연구에 비해 다음과 같은 장점을 가질 것으로 생각된다. 먼저 polyamide 탄성체의 hard segment와 nylon 6간에 상용성이 존재하여 열가소성 탄성체는 매트릭스와 계면 접착력이 있을 것으로 기대되며, 따라서 고무상의 별도의 개질없이 nylon 6의 내충격성을 높일수 있을 것으로 기대된다. 또한 기존의 고무상을 매트릭스에 분산시키는 경우 내열성이 낮은 고무상의 첨가에 의해 블렌드의 내열 온도가 크게 감소하는 단점이 있다. 고분자 구조내에 방향족 기를 갖는 polyamide 탄성체를 도입함으로써 이와같은 nylon 6의 내열온도의 저하를 억제할 수 있으리라 기대된다.

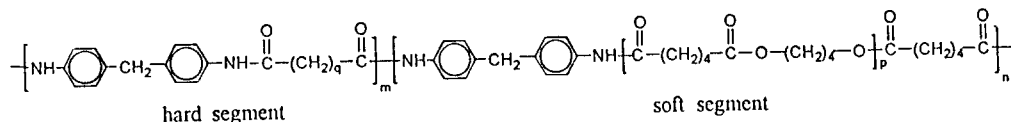
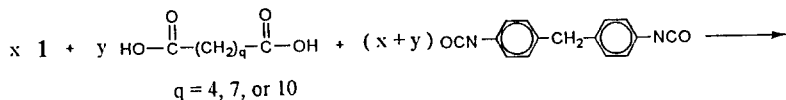
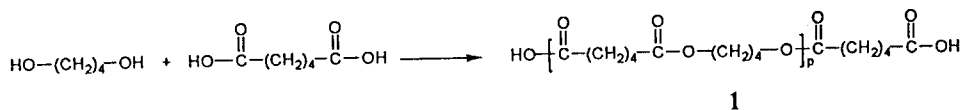
본 연구에서는 방향족기로 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI)를 사용하고 이를 dicarboxylic acid-terminated poly(butylene adipate) (PBA) oligomer, 그리고 여러 종류의 지방족 dicarboxylic acid와 축합중합하여 방향족 polyesteramide (PEA) 탄성체와 PEA 탄성체의 hard segment에 해당하는 polyamide를 합성하였다. 이들을 nylon 6와 블렌딩하여 블렌드의 상거동 및 PEA 탄성체의 첨가에 따른 nylon 6의 결정화 거동을 조사하였다.

실 험

시약 및 재료. MDI (Tokyo Kasei)는 50 °C에서 용융시켜 하얀 침전물을 제거한 후 사용하였다. Succinic acid (Aldrich), glutaric acid (Aldrich), adipic acid (Showa), pimelic acid (Janssen), suberic acid (Janssen), undecanedioic acid (Aldrich), 1,10-decanedicarboxylic acid (Aldrich), tridecanedioic acid (Tokyo Kasei), 1,14-tetradecanedioic acid (Tokyo Kasei), PbO (Aldrich)는 시약급을 특별한 정제과정 없이 그대로 사용하였다. Sulfolane (Aldrich), 1,4-butanediol (Junsei), *m*-cresol (Aldrich)은 4 Å molecular seive에 사흘 이상 담그어 건조한 후 사용하였다. 촉매로 사용된 3-methyl-1-phenyl-2-phospholene-1-oxide는 알려진 방법에 따라 합성하여 사용하였다.²³ Nylon 6는 수평균 분자량이 15,000인 동양 나일론 (주) 제품을 formic acid에 녹인 후 메탄올에 침전시켜 얻었으며 80 °C 진공오븐에서 충분히 건조한 후 사용하였다.

Dicarboxylic Acid-Terminated PBA Oligomer의 합성. 말단이 dicarboxylic acid인 PBA oligomer는 1,4-butanediol과 과량의 adipic acid의 축합중합하여 합성하였다. 1,4-Butanediol과 adipic acid를 PbO를 촉매하에서 170-180 °C의 온도에서 9시간 반응시켰다. 생성된 물의 양으로부터 반응이 90% 정도 진행되었음을 알 수 있었다. 그 후 180-190 °C의 온도에서 감압하면서 계속 반응하였고, NMR spectrum의 3.4 ppm에서 말단 butanediol의 methylene proton이 관찰되지 않음을 통해 말단이 완전히 확보되었음을 확인하였다. 얻어진 생성물을 chloroform에 녹여 여과한 다음 chloroform을 제거하여 흰 고체상태의 PBA oligomer를 얻었다. 이때, 1,4-butanediol과 adipic acid의 몰비를 조절하여 PBA oligomer의 분자량을 조절하였다. NMR 분석결과 합성한 PBA의 수평균 분자량은 2400이었다.

PEA 탄성체와 Hard Segment Polyamide의 합성. PEA 탄성체는 Scheme 1과 같이 합성하였다.^{22,23} 먼저 지방족 dicarboxylic acid, PBA oligomer, 그리고 소량의 3-methyl-1-phenyl-2-phospholene-1-oxide (단량체 총량의 약 0.125 mol%)를 sulfolane



Scheme 1

에 완전히 용해시켰다. 이어서 sulfolane에 녹인 당량의 MDI 용액을 200 °C에서 적정한 후 3시간 동안 교반하였다. 반응중 추가로 sulfolane을 첨가하여 용융점도가 급격히 증가하는 것을 방지하였으며 최종 용액의 solid content가 12 wt% (w/v)가 되도록 조정하였다. 반응 도중 건조한 질소를 연속적으로 불어주어 고온에서의 산화반응을 억제하였다. 반응이 끝난후 반응 혼합물을 10배의 메탄올에 부어 침전물을 얻었으며 80 °C 진공오븐에서 건조하였다. 수율은 80-90%였다. PEA 탄성체의 hard segment에 해당하는 polyamide는 반응시 PBA를 첨가하지 않은 것 외에는 앞의 PEA 탄성체의 합성과 동일한 방법으로 합성하였다.

PEA 탄성체와 hard segment polyamide의 합성과 분석결과를 Table 1에 보였다. PEA 탄성체는 P로 표시하고 hard segment에 해당하는 polyamide는 H로 표시하였다. 괄호안의 숫자는 지방족 dicarboxylic acid의 평균 methylene group의 수 (methylene number)를 나타낸다. 예를 들어 P(4)는 사용된 지방족 dicarboxylic acid의 평균 methylene number가 4인 PEA 탄성체를, H(4)는 P(4)의 hard segment와 동일한 구조의 polyamide를 나타낸다. PEA 탄성체의 hard segment와 soft segment의 무게비는 1:1로 고정하였다.

블렌딩. 블렌드는 모두 용액 침전법으로 얻었다. *m*-Cresol을 용매로 하여 약 4% (w/v)의 농도로 용액을 만든 후 과량의 메탄올에 부어 침전물을 얻고 80 °C 진공오븐에서 충분히 건조하였다.

Table 1. Recipes, Compositions, and Characteristics of PEA Elastomers and Hard Segment Polyamides

designation	H(4)	H(10)	P(4)	P(10)
feed (mole):				
MDI	1.000	1.000	1.000	1.000
succinic acid	0.200	—	0.168	—
glutaric acid	0.200	—	0.168	—
adipic acid	0.200	—	0.168	—
pimelic acid	0.200	—	0.168	—
suberic acid	0.200	—	0.168	—
sebacic acid	—	0.200	—	0.162
undecanedioic acid	—	0.200	—	0.162
1,10-decanedicarboxylic acid	—	0.200	—	0.162
tridecanedioic acid	—	0.200	—	0.162
1,14-tetradecanedioic acid	—	0.200	—	0.162
PBA	—	—	0.160	0.190
methylene number				
in feed	4.0	10.0	—	—
in polymer	4.8	10.8	—	—
content of hard segment(wt%)				
in feed	—	—	50	50
in polymer	—	—	42	47
$[\eta]$ (dL/g)	—	—	1.3	2.2
T_g (°C)	144	111	-44	-42

분석 및 측정. 고분자의 점도는 Ubbelohde 점도계를 사용하여 25 °C의 항온조내에서 측정하였다. 용액의 농도는 0.3 g/dL 이었으며 5회의 상대점도를 측정하여 평균을 구하였다. 이렇게 얻은 상대점도값을 Solomon과 Ciuta의 공식에 대입하여 고유점도의 근사치를 구하였다. 핵자기공명분석(NMR)은 dimeth-

yl sulfoxide- d_6 를 용매로 하고 Bruker AMX-500을 사용하여 시행하였다.

시차열분석(Differential Scanning Calorimetry)은 Mettler사의 TA-3000을 사용하였으며, 약 10.5 mg의 시료를 질소 분위기하에서 승온 및 강온속도를 20 °C/min으로 하여 측정하였다. 각 시료는 240 °C에서 2분간 annealing한 후 액체질소에 급냉시킨 후 승온하면서 유리전이온도(T_g), 저온결정화온도(T_{cc}), 녹는점(T_m), 용융열(ΔH_m) 등을 측정하였고 이어서 강온하면서 용융결정화온도(T_{mc}), 용융결정화열(ΔH_{mc}) 등을 측정하였다. PEA/nylon 6 블렌드의 결정화 거동을 관찰하기 위해 블렌드 시료들을 245 °C에서 2분간 용융시킨 후 특정 온도로 급냉시킨 후 일정 온도를 유지하면서 발생하는 결정화열을 측정하여 시간의 변화에 따른 결정화 정도의 변화를 관찰하였다. 그리고 결정 가능한 부분 중 1/2이 결정화하는데 필요한 시간 $t_{1/2}$ 은 t 시간까지의 결정화열 ΔH_t 가 무한대 시간까지의 결정화열 ΔH^* 의 1/2이 되는 시간을 측정하여 구하였다.

블렌드의 동적기계적 거동은 Rheometrics사의 DMTA MK-III를 사용하여 측정하였다. 측정시편은

1.9 mm × 8.0 mm × 8 mm의 크기로 압축성형하여 만들었다. 제작된 시편은 bending mode에서 3 °C/min의 속도로 승온하면서 1 Hz에서 측정하였다.

결과 및 고찰

PEA 탄성체 및 Hard Segment Polyamide의 구조. PEA 탄성체의 NMR 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 9.7 ppm에서 NH proton (h), 7.0-7.4 ppm에서 방향족 proton (g), 4.0 ppm에서 PBA내의 1,4-butanediol unit내의 methylene proton (f), 3.8 ppm에서 MDI내의 methylene proton (e), 1.4-2.3 ppm에서 여러 methylene proton ($a-d$) 피이크들이 나타남을 관찰하였다. 이때 f 피이크의 면적을 e , g 또는 h 피이크의 면적과 비교하여 PEA 탄성체내의 hard segment의 함량(MDI+지방족 dicarboxylic acid)/(MDI+지방족 dicarboxylic acid+PBA)을 계산할 수 있다. 그 결과를 Table 1에 나타내었으며 합성한 PEA는 feed로부터 예상했던 것보다 더 낮은 hard segment 함량을 가짐을 알 수 있다. 이는 PBA oligomer의 반응성이 지방족 dicarboxylic

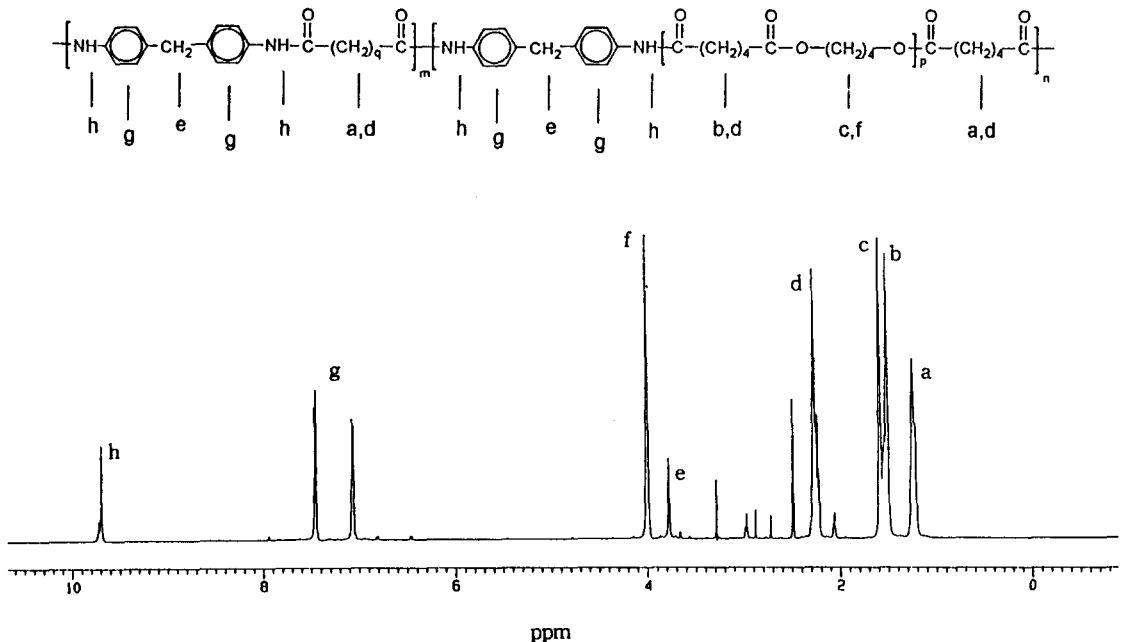


Figure 1. Proton NMR spectrum of P(4) PEA elastomer.

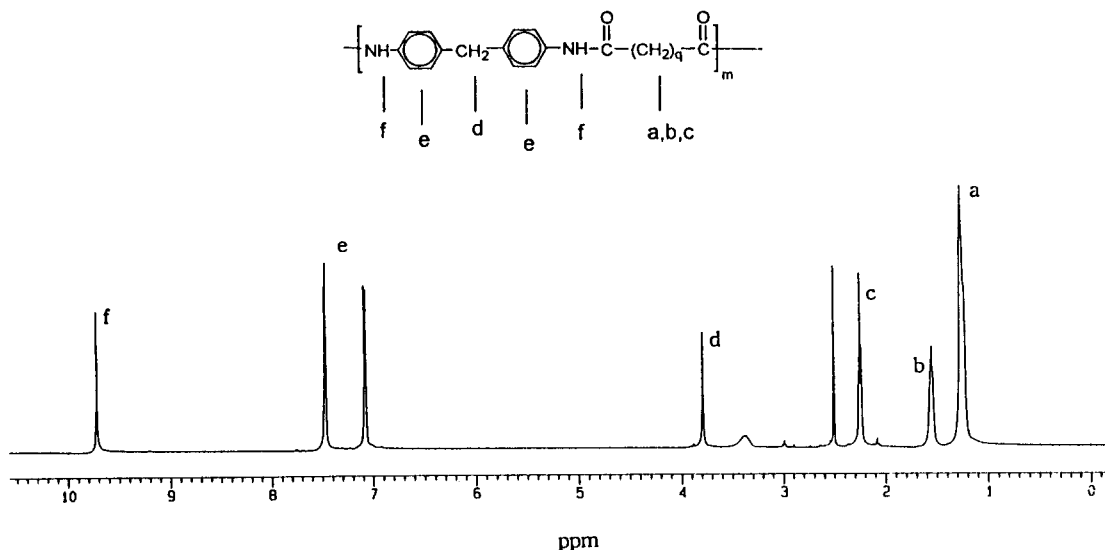


Figure 2. Proton NMR spectrum of H(10) hard segment polyamide.

acid에 비해 떨어지기 때문으로 생각된다.

합성한 hard segment polyamide의 NMR spectrum은 Fig. 2에 나타내었다. 9.7 ppm에서 N-H proton (*f*), 7.0-7.5 ppm에서 방향족 proton (*e*), 3.7 ppm에서 MDI 내의 methylene proton (*d*) 및 1.2-2.5 ppm에서 dicarboxylic acid내의 여러 methylene proton (*a-c*) 피이크들을 관찰할 수 있었다. 이때 *f*, *e* 또는 *d* 피이크의 면적을 *a-c* 피이크 면적의 합과 비교함으로써 실제로 고분자내에 존재하는 평균 methylene number를 계산할 수 있었으며 그 결과는 Table 1에 나타내었다. 반응물로부터 예측된 값보다 약간 더 큰 값을 보임을 알 수 있다.

PEA 탄성체 및 Hard Segment Polyamide의 열적성질. Table 1에 보인 바와 같이 PEA 탄성체는 -40 °C 부근에서 soft segment의 T_g 를 보이고 있으며 PEA 탄성체의 soft segment에 해당하는 PBA의 T_g 가 -70 °C임을²⁴ 고려할 때 PEA 탄성체의 T_g 가 높은 온도로 이동되어 있음을 알 수 있다. 이는 polyurethane 탄성체에서 일반적으로 관찰되는 것과 마찬가지로 PEA 탄성체에서도 hard segment가 soft segment에 일부 용해되어 있음을 의미한다.^{25,26}

합성한 PEA 탄성체와 hard segment polyamide의 DSC thermogram을 Fig. 3에 나타내었다. 한 종류의 dicarboxylic acid로 합성한 PEA의 탄성체

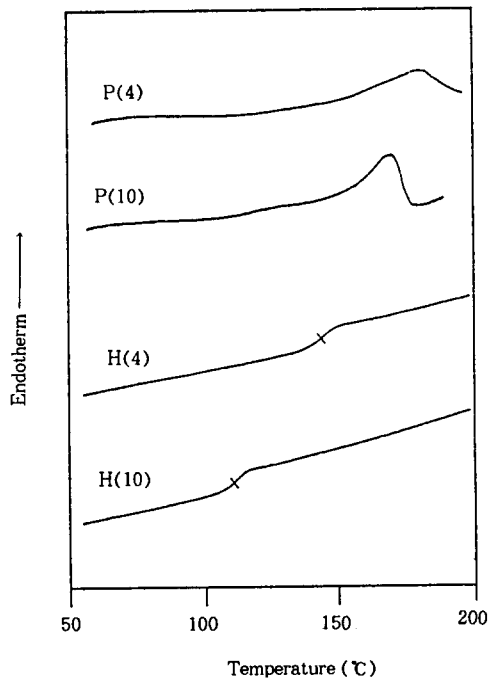


Figure 3. DSC thermograms on heating of PEA elastomers and hard segment polyamides.

의 열분석 결과와²⁷ 비교할 때 P(4), P(10)의 hard segment의 녹는점이 매우 낮고 피이크의 크기 역시

Table 2. Thermal Properties of Hard Segment Polyamide/Nylon 6 Blends

sample	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	T_m (°C)	T_{mc} (°C)	$T_m - T_{mc}$ (°C)	ΔH_m (J/g-N6)	ΔH_{mc} (J/g-N6)
H(4)	144	—	—	—	—	—	—
H(4)/nylon 6(7/3)	103	—	—	—	—	—	—
H(4)/nylon 6(5/5)	75	132	210	152	58	53.6	28.6
H(4)/nylon 6(3/7)	61	107	214	169	45	71.0	59.1
H(10)	111	—	—	—	—	—	—
H(10)/nylon 6(7/3)	108	—	—	—	—	—	—
H(10)/nylon 6(5/5)	51/68	88/118	219	165	54	76.8	71.3
H(10)/nylon 6(3/7)	50	79/117	219	174	45	72.1	68.2
nylon 6	46	70	220	175	45	67.7	62.0

매우 작음을 관찰할 수 있었다. 이는 여러 종류의 dicarboxylic acid를 도입함으로써 hard segment 내의 고분자 사슬의 규칙성이 파괴되어 결정성이 작은 PEA 탄성체가 얻어진 것으로 생각된다. 한편 hard segment polyamide의 경우 T_g 외에는 뚜렷한 열적 전이를 관찰할 수 없었다. 결정성 고분자에서 특징적으로 나타나는 T_{cc} , T_m 피이크가 관찰되지 않음으로부터 비결정성 polyamide가 얻어졌음을 확인할 수 있었다. H(10)의 경우 H(4)에 비해 더 낮은 T_g 가 관찰되었는데 이는 methylene number가 증가함에 따라 고분자 사슬의 움직임이 쉬워져 T_g 가 감소하는 것으로 생각된다.

블렌드의 상거동. Hard segment polyamide와 nylon 6 블렌드의 열적성질을 Table 2에 요약하여 나타내었다. H(4)/nylon 6 블렌드는 조성에 따라 규칙적으로 변하는 단일한 T_g 거동을 나타내고 있으며 이로부터 H(4)는 nylon 6와 상용성이 있음을 확인하였다. 반면, H(10)/nylon 6 블렌드는 2개의 저온 결정화 피이크가 H(10)의 T_g 관찰영역에서 나타나기 때문에 DSC로부터 상용성 여부를 명확하게 판단하기 어려웠다. 한편, H(10)/nylon 6 블렌드는 nylon 6의 T_m 이 거의 변하지 않음에 비해 H(4)/nylon 6 블렌드는 조성에 따라 상당한 T_m 의 감소를 보였다. 이 결과로부터 H(4)가 H(10)에 비해 nylon 6와의 상용성이 더 크음을 알 수 있었다.

H(10)/nylon 6 블렌드의 동적기계적 spectrum을 Fig. 4에 나타내었다. 블렌드 조성에 따라 규칙적으로 변하는 단일한 T_g 거동을 확인할 수 있었다. 이로부터 H(10)도 H(4)와 마찬가지로 nylon 6와 상

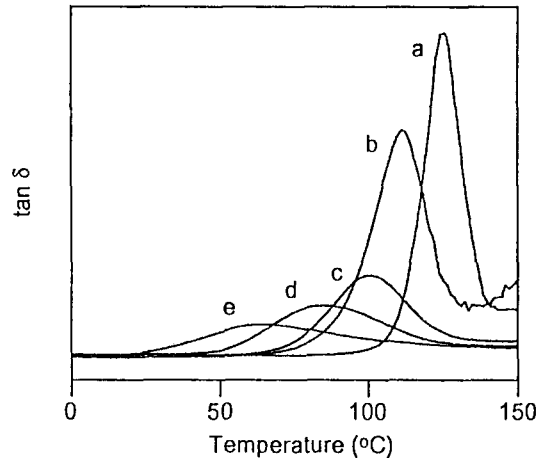


Figure 4. Dynamic mechanical spectra of H(10)/nylon 6 blends with the compositions of; (a) 10/0, (b) 7/3, (c) 5/5, (d) 3/7, and (e) 0/10.

용성이 있음을 관찰할 수 있었다.

위의 결과를 binary interaction model을 적용하여 비교해 보았다. Hard segment polyamide와 nylon 6를 methylene (A), amide (B), phenylene (C) unit들로 이루어진 불규칙 공중합체라고 가정할 때 nylon 6는 A_xB_{1-x} , hard segment polyamide는 $A_yB_zC_{1-y-z}$ 로 표현할 수 있으며 (이 때 x , y , z 값은 각 segment의 부피분율) 본 블렌드제에 있어서의 interaction parameter, χ_{blend} 값은 다음과 같이 표시될 수 있다.

$$\chi_{blend} = [(1-x)(y-x) + z(x-y)]\chi_{AB} + (1-y-z)(1-x-z)\chi_{BC} + (1-y-z)(x-y)\chi_{AC}$$

Table 3. Thermal Properties of PEA/Nylon 6 Blends

sample	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	T_m (°C)	T_{mc} (°C)	$T_m - T_{mc}$ (°C)	ΔH_m (J/g-N6)	ΔH_{mc} (J/g-N6)
P(4)	-44	—	—	—	—	—	—
P(4)/nylon 6(7/3)	-37	68	214	152	62	67.6	49.8
P(4)/nylon 6(5/5)	-35	55	217	162	55	68.7	57.4
P(4)/nylon 6 (3/7)	—	47	219	170	49	65.4	56.6
P(10)	-42	—	—	—	—	—	—
P(10)/nylon 6(7/3)	-38	43	218	163	55	78.3	64.8
P(10)/nylon 6(5/5)	-38	45	219	168	51	72.8	63.4
P(10)/nylon 6(3/7)	-35	49	219	172	47	65.6	57.7
nylon 6	46	70	220	175	45	67.7	62.0

여기서 x, y, z를 group contribution method를 통해 계산하고²⁸ 각각의 segmental interaction parameter값은 Ellis의 결과를²⁹ 인용하여 구한 결과에 따르면 hard segment polyamide의 methylene number가 11보다 작은 경우 nylon 6와 상용성을 보이고 그보다 methylene number가 큰 polyamide의 경우 nylon 6와 상용성이 없을 것으로 예측되었다. 즉, 본 실험에서 H(4), H(10) 모두 nylon 6와 상용성을 보이며, H(4)가 H(10)에 비해 nylon 6와 보다 큰 상용성을 나타낼 것으로 예측되었다. 이는 앞서 열분석에 의해 관찰한 실험 결과와 정확히 일치하고 있다.

PEA 탄성체와 nylon 6 블렌드의 열적성질을 Table 3에 요약하여 나타내었다. Nylon 6의 T_m 결과로부터 P(10)이 첨가되었을 때에 비해 P(4) 첨가에 따른 nylon 6의 T_m 감소가 더 큼을 알 수 있다. 이는 상용화로 인해 nylon 6의 T_m 이 감소한 것으로 생각되며, 이로부터 P(4)가 P(10)에 비해 nylon 6와의 상용성이 더 큼을 알 수 있다. 이는 P(4)/nylon 6 블렌드들의 ΔH_m , ΔH_{mc} 가 P(10)/nylon 6 블렌드들에 비해 더 작은 사실로부터도 확인할 수 있었다.

P(4)/nylon 6 블렌드의 동적기계적 spectrum을 Fig. 5에 나타내었다. P(4)는 -45 °C 부근에서 soft segment의 T_g , 110 °C에서 hard segment의 T_g 가 관찰되며 nylon 6의 T_g 가 65 °C에서 관찰되었다. 온도에 따른 블렌드의 $\tan \delta$ 피크를 관찰하면 66-110 °C 사이에서 블렌드 조성에 따라 순차적으로 변하는 1개의 단일한 T_g 거동을 확인할 수 있었으며

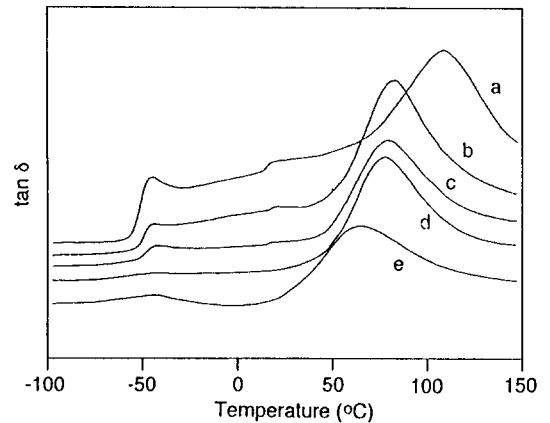


Figure 5. Dynamic mechanical spectra of P(4)/nylon 6 blends with the compositions of; (a) 10/0, (b) 7/3, (c) 5/5, (d) 3/7, and (e) 0/10.

이로부터 P(4)의 hard segment와 nylon 6와는 상용성이 있음을 알 수 있었다. 반면 P(4)의 soft segment의 T_g 는 블렌드 조성에 따라 거의 변하지 않았으며 이로부터 P(4)의 soft segment와 nylon 6 간에는 상용성이 없음을 알 수 있었다.

PEA 탄성체의 첨가에 따른 Nylon 6의 결정화 거동. Table 3의 과냉각도 ($T_m - T_{mc}$) 결과로부터 P(4), P(10) 모두 PEA 탄성체가 첨가됨에 따라 nylon 6 자체의 $T_m - T_{mc}$ 값보다 점점 더 커짐을 관찰하였다. 즉 PEA 탄성체는 nylon 6의 결정화 속도를 억제하는 역할을 하는 것으로 생각된다. 이를 확인하기 위해 블렌드의 등온 결정화 실험을 하였으며 그 결과를 Fig. 6와 7에 나타내었다. 이 결과로부

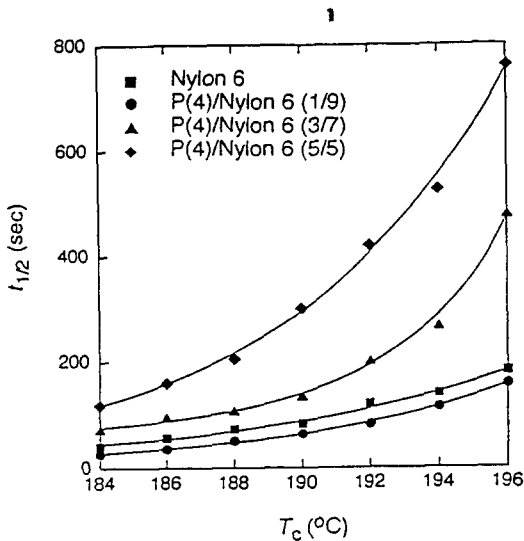


Figure 6. The effect of crystallization temperature on crystallization half-time of P(4)/nylon 6 blends.

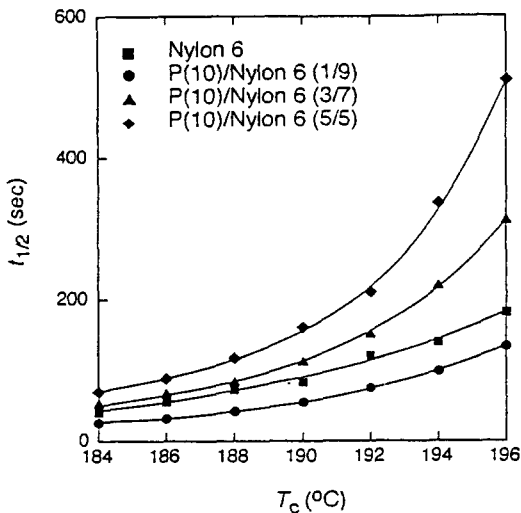


Figure 7. The effect of crystallization temperature on crystallization half-time of P(10)/nylon 6 blends.

터 P(4), P(10) 모두 PEA 탄성체가 첨가됨에 따라 nylon 6의 결정화 속도가 점점 감소하고 있음을 알 수 있고 이는 앞의 $T_m - T_{mc}$ 결과와도 일치한다. 그런데 PEA 탄성체가 10 wt% 첨가된 경우에는 nylon 6 보다 더 작은 결정화 half-time($t_{1/2}$)을 보여 결정화 속도가 빨라졌음이 관찰되었다. 즉, PEA 탄성체가 소량 첨가된 경우에는 nylon 6의 결정화

속도를 오히려 촉진시키는 역할을 함을 알 수 있었다. 일반적으로 결정/비결정 블렌드계에 있어서 비결정 성분의 T_g 가 결정 성분의 T_g 보다 낮은 경우 결정 성분의 결정화 속도가 촉진되는 것이 관찰된 예들이 있다.³⁰ 열가소성 탄성체의 경우에도 이러한 예가 관찰된 바 있으며¹² 이는 열가소성 탄성체 내의 저온 T_g 를 가지는 soft segment의 가소화 효과 때문으로 생각된다. 즉, PEA/nylon 6 블렌드에서 PEA 탄성체 내의 soft segment인 PBA의 가소화 작용에 의해 nylon 6의 결정화 속도가 촉진된 것으로 생각된다. 반면 PEA 탄성체가 일정함량 이상 첨가되면 희석효과가 커져 nylon 6의 결정화 속도가 감소하는 것으로 생각된다. 본 실험에서는 PEA 탄성체와 nylon 6간에 상용성이 존재하기 때문에 이러한 희석효과가 더욱 크게 작용하고 있으리라 생각된다.

한편 P(4)/nylon 6 블렌드 결과와 P(10)/nylon 6 블렌드 결과를 비교해 보면 P(4)가 P(10)에 비해 nylon 6의 결정화 속도를 더 크게 지연시키고 있음을 알 수 있다. 이는 앞에서 설명한 바와 같이 P(4)가 P(10)에 비해 nylon 6와 더 큰 상용성을 나타내므로 nylon 6의 결정화 속도가 더 감소하는 것으로 생각된다.

결 론

MDI와 dicarboxylic acid-terminated PBA oligomer, 그리고 여러 종류의 혼합된 지방족 dicarboxylic acid를 사용하여 합성한 PEA 탄성체와 그 hard segment에 해당하는 polyamide는 뚜렷한 결정화 거동을 보이지 않았다. 이는 서로 다른 길이의 dicarboxylic acid를 도입함으로써 hard segment내의 고분자 사슬의 규칙성이 파괴된 결과라고 생각된다. 또한 hard segment polyamide의 평균 methylene number가 큰 경우에 보다 낮은 T_g 값을 나타내었는데 이는 methylene number가 증가함에 따라 고분자 사슬의 움직임이 더욱 용이해지기 때문으로 생각된다.

Hard segment polyamide와 nylon 6 블렌드 결과 평균 methylene number가 4, 10인 경우 모두 nylon 6와 상용성이 있었으며 4의 경우가 10인 경우에 비해 보다 큰 상용성을 나타내었다. 이는 bina-

ry interaction model을 적용한 결과와 일치하고 있다. 한편 PEA 탄성체와 nylon 6 블렌드 결과 P(4)는 nylon 6와 완전한 상용성이 있었으며 P(10)은 P(4)에 비해 상용성을 낮음을 관찰하였다.

PEA 탄성체가 소량 첨가된 경우 PEA의 가소화 작용에 의해 nylon 6의 결정화 속도가 촉진된 반면 PEA 탄성체 함량이 많아지면 회석효과에 의해 nylon 6의 결정화 속도가 감소함을 관찰하였다.

감사의 글: 본 연구는 한국과학재단 특정기초연구(과제번호 94-0502-08-03-3)로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. B. M. Walker and C. P. Rader, "Handbook of Thermoplastic Elastomers", eds. by B. M. Walker and C. P. Rader, p. 3, Van Nostrand Reinhold, New York, 1988.
2. A. T. Chen, W. J. Farrissey, and R. G. Nelb, U. S. Patent 4,129,715 (1978).
3. E. Bornschlegel, G. Goldbach, and K. Meyer, *Progr. Coll. Polym. Sci.*, **71**, 119 (1985).
4. H. S. Faruque and C. Lacabanne, *Polymer*, **27**, 527 (1986).
5. E. Cernia and L. D'Ilario, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **23**, 49 (1985).
6. P. F. van Hutten, R. M. Mangnus, and R. J. Gaymans, *Polymer*, **34**, 4193 (1993).
7. S. Fakorov and T. Gogeva, *Makromol. Chem.*, **191**, 603 (1990).
8. Z. S. Petrovic and J. Ferguson, *J. Prog. Polym. Sci.*, **16**, 695 (1991).
9. Y. M. Lee, J. C. Lee, and B. K. Kim, *Polymer*, **35**, 1095 (1994).
10. T. J. Dolce, F. Berardinelli, and D. E. Hudgin, U. S. Patent 3,144,431 (1959).
11. M. Cramer and A. D. Wambach, U. S. Patent, 4,279, 801 (1975).
12. K. Onder and A. T. Chen, U. S. Patent 4,547,547 (1985).
13. K. Onder, R. G. Nelb, and K. G. Saunders, U. S. Patent 4,579,914 (1986).
14. L. Chung, D. Kuo, and H. Tsai, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **32**, 1149 (1994).
15. A. Valenza and G. Sparado, *Polym. Eng. Sci.*, **33**, 845 (1993).
16. A. Gonzalez, H. Keskkula, and D. R. Paul, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **33**, 1751 (1995).
17. M. Lu, H. Keskkula, and D. R. Paul, *Polym. Eng. Sci.*, **34**, 33 (1994).
18. M. Lu, H. Keskkula, and D. R. Paul, *Polymer*, **34**, 1874 (1993).
19. M. J. Modic and L. A. Pottick, *Polym. Eng. Sci.*, **33**, 819 (1993).
20. C. Wu, J. Kuo, and C. Chen, *Polym. Eng. Sci.*, **33**, 1329 (1993).
21. A. Saito, A. Yamori, and H. Morita, U. S. Patent 4, 429,076 (1984).
22. T. Otsuki, M. Kakimoto, and Y. Imai, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **8**, 637 (1987).
23. T. Otsuki, M. Kakimoto, and Y. Imai, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **26**, 2263 (1988).
24. A. C. Fernandes, J. W. Barlow, and D. R. Paul, *Polymer*, **27**, 1799 (1986).
25. C. S. Paik Sung, C. B. Hu, and C. S. Wu, *Macromolecules*, **13**, 111 (1980).
26. C. B. Wang and S. L. Cooper, *Macromolecules*, **16**, 775 (1983).
27. R. G. Nelb, A. T. Chen, and K. Onder, "Thermoplastic Elastomers", eds. by N. R. Legge, G. Holden, and H. E. Schroeder, p. 201, Hanser Publisher, New York, 1987.
28. D. W. van Krevelen, "Properties of Polymers", p. 87, Elsevier, New York, 1990.
29. T. S. Ellis, *Macromolecules*, **22**, 742 (1989).
30. J. P. Runt and L. M. Martynowicz, "Multicomponent Polymer Materials", eds. by D. R. Paul and L. H. Sperling, p. 113, American Chemical Society, Washington, D.C., 1986.