

Polyesteramide 탄성체/PBT/Nylon 6 블렌드의 열적 및 기계적 성질

정한모[†] · 문순원* · 조재영* · 안태완*

울산대학교 화학과, *서울대학교 공업화학과

(1997년 8월 27일 접수)

Thermal and Mechanical Properties of Polyesteramide Elastomer/PBT/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

[†]e-mail : hmjeong@uou.ulsan.ac.kr

(Received August 27, 1997)

요약: Soft segment가 poly(butylene adipate)이고 hard segment가 aromaticity를 갖는 폴리 아미드인 polyesteramide (PEA) 탄성체는 poly(butylene terephthalate) (PBT)와 부분적 상용 성을 가졌으며, PBT의 결정화는 소량의 PEA 탄성체의 첨가에 의해 촉진되었다. PBT/Nylon 6 블렌드에 PEA 탄성체를 첨가하는 경우 부분적인 상용화 효과가 관찰되었으며, 이는 PEA 탄성체가 Nylon 6 영역으로 우선적으로 녹아들어가면서 Nylon 6 영역과 PBT 영역의 혼화성을 증대시키기 때문으로 생각되었다.

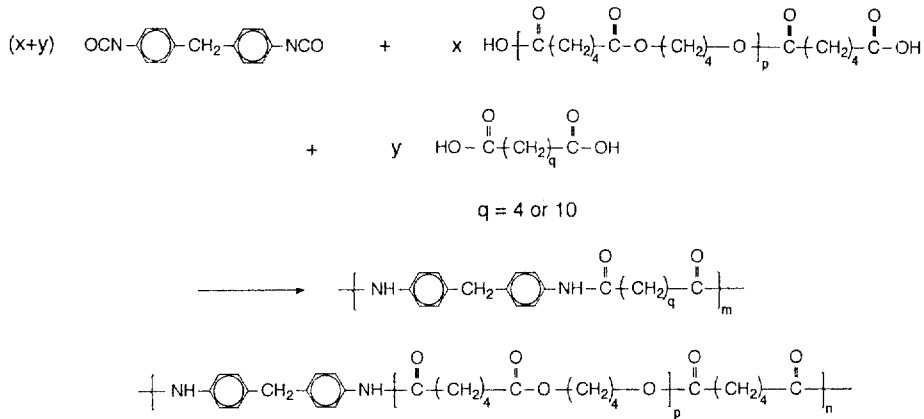
ABSTRACT: Polyesteramide (PEA) elastomer, whose soft segment was poly (butylene adipate) and whose hard segment was polyamide with some aromaticity, was partially miscible with poly(butylene terephthalate) (PBT). The crystallization of PBT was enhanced when small quantity of PEA elastomer was blended with PBT. In PBT/Nylon 6 blends, the PEA elastomer was preferentially dissolved into Nylon 6 phase, and the compatibility between PBT phase and Nylon 6 phase was improved by the addition of PEA elastomer.

Keywords: polyesteramide, PBT, Nylon 6, blend, compatibility, crystallization.

서 론

Thermoplastic elastomer (TPE)의 대부분은 hard segment와 soft segment로 구성된 multiblock copolymer의 구조이며, 구성 블록의 화학구조, 분자량, 구성 블록간 상분리 정도에 따라 다양한 물성을 가진다. 폴리에스테르 구조의 soft segment는 비교적 쉽게 결정화할 수 있으므로 내용제성, 기계적 물성이 좋으며, aromaticity를 갖는 폴리아미드 구조의 hard segment는 결정화도, 녹는점, 유리전이온도가 높아 내열온도가 높고 기계적 강도가 좋은 것으로 알려져 있다.¹⁻⁵ 폴리에스테르 구조의 soft segment와

aromaticity를 갖는 폴리아미드 구조의 hard segment를 조합한 polyesteramide (PEA) 탄성체로는 Upjohn의 Estamid가 유일하게 소개되고 있으며,⁶ 이는 diisocyanate와 dicarboxylic acid가 반응하여 CO₂를 발생하면서 아미드 결합을 형성하는 반응을 이용하여 중합하는 것으로 알려져 있다.^{5,7} 본 연구실에서도 4,4'-methylenediphenyl diisocyanate (MDI), dicarboxylic acid-terminated poly(butylene adipate) (PBA) oligomer, 그리고 여러 종류의 aliphatic dicarboxylic acid를 반응시켜 (Scheme 1) 다양한 구조의 PEA 탄성체를 합성하여 이들의 구조와 물성 사이의 관계를 조사, 보고한



Scheme 1

바 있다.⁸

PEA 탄성체는 분자내에 폴리에스테르 구조와 폴리아미드 구조를 모두 가지므로 폴리에스테르뿐만 아니라 폴리아미드와도 상용성을 가질 것으로 예측된다. 본 연구실에서는 PEA 탄성체와 Nylon 6와의 상용거동을 조사, 보고한 바 있다.⁹ 본 논문에서는 PEA 탄성체와 poly(butylene terephthalate) (PBT)와의 상용거동 및 PEA 탄성체의 첨가에 따른 PBT의 결정화 거동을 살펴보고, PBT/Nylon 6 블렌드에서 PEA 탄성체의 상용화효과에 관한 실험 결과를 기술하였다.

실 험

PEA 탄성체의 합성. PEA 탄성체의 합성은 전번 보고에서 상세히 기술한 바와 같이 sulfolane을 용매로 하여 Scheme 1과 같은 방법으로 합성하였다.^{5,9,10} 즉, 여러 종류의 dicarboxylic acid 혼합물 (Scheme 1에서 q의 평균값이 4 혹은 10이 되도록 혼합한), 수평균 분자량이 2400인 PBA oligomer, 중합촉매인 3-methyl-1-phenyl-2-phospholene-1-oxide (단량체 총량의 약 0.125 mol%)를 반응조에서 sulfolane에 용해시킨 후, sulfolane에 녹인 MDI 용액을 소량씩 주입하면서 200 °C에서 3시간 동안 교반, 반응시켰다. 반응 중 추가로 sulfolane을 첨가하여 용액의 점도가 급격히 증가하는 것을 방지하였으며, 최종 용액의 고형분의 농도가 12% (w/v)가 되

도록 하였다. 반응이 끝난 후 반응물을 10배의 메탄올에 부어 PEA 탄성체를 침전시킨 후, 80 °C 진공 건조기에서 건조하였다. 수율은 80~90%이었다. 본 실험에 사용한 PEA 탄성체는 soft segment인 PBA oligomer의 함량이 50 wt%이고 Scheme 1에서의 q 값이 4 혹은 10인 두 종류의 PEA 탄성체 (각각 P(4), P(10)으로 명명하였음)로서 이들에 관한 상세한 정보는 이미 보고한 바 있다.⁹

블렌딩. 열적 성질의 측정을 위한 블렌드는 용액/침전법으로 만들었다. 4% (w/v) 농도로 해당 고분자들을 *m*-cresol에 녹인 후, 과량의 메탄올에 부어 블렌드물을 침전시킨 후 여과하고 80 °C 진공건조기에서 건조하였다. 기계적 물성의 측정을 위한 블렌드물은 Haake melt mixer로 230 °C에서 5분간 40 rpm의 조건에서 용융블렌딩하여 만들었다.

측 정. 시차주사열분석 (differential scanning calorimetry)은 Mettler사의 TA-3000을 사용하였으며, 약 10.5 mg의 시료를 질소 분위기에서 승온 및 강온 속도 20 °C/min로 측정하였다. 각 시료는 240 °C에서 2분간 녹인 다음 액체질소에 담겨 급냉시킨 후 승온하면서 유리전이온도 (T_g), 저온결정화온도 (T_c), 녹는점 (T_m), 녹음열 (ΔH_m) 등을 측정하였고, 이어서 강온하면서 용융결정화온도 (T_{mc}), 용융결정화열 (ΔH_{mc}) 등을 측정하였다. 등온결정화 거동은 DSC 내에서 245 °C에서 2분간 녹인 시료를 해당 결정화온도까지 급냉시킨 후 일정한 온도를 유지하면서 발생하는 결정화열을 측정하여 관찰하였다. 결정

가능한 부분 중 1/2이 결정화하는데 필요한 시간인 $t_{1/2}$ 은 시간에 따른 결정화열의 발생량으로부터 t 시간까지의 결정화열 ΔH_t 가 무한대까지의 결정화열 ΔH^* 의 1/2이 되는 시간이다.

블렌드물의 동적·기계적 거동은 Rheometrics사의 DMTA MK-III를 사용하여 측정하였다. 용액/침전법으로 블렌딩한 것을 240 °C에서 압축성형하여 10 mm × 35 mm × 2 mm 크기의 시편을 만든 후, bending mode에서 3 °C/min로 승온하면서 1 Hz에서 측정하였다.

주사전자현미경 (SEM, Jeol JSM-35CF)을 이용하여 블렌드의 모폴로지를 관찰하였다. 용액/침전법으로 블렌딩한 것을 245 °C에서 용융압축하여 2 mm 두께의 시편을 만든 후, 액체질소 속에서 파쇄한 단면을 SEM으로 관찰하였다.

인장시험은 만능시험기 (Instron 4465)를 이용하였으며 15개 이상의 시편에 대해 20 mm/min의 strain rate로 측정하였다. 인장시편은 dumbbell 형태로서 Haake melt mixer로 용융블렌딩한 것을 소형사출기 (Mini Max Molder : CS-183MMX)로 240 °C에서 4분간 가공하여 제조하였다.

결과 및 고찰

PEA 탄성체/PBT 이원블렌드. PBT와의 블렌드에 사용한 PEA 탄성체는 P(4), P(10)으로 명명된 PEA 탄성체로 이는 앞에서 설명한 바와 같이 soft segment의 함량이 50 wt%이고 사용된 지방족 dicarboxylic acid의 methylene unit의 개수가 각각 4, 10인 고분자임을 나타낸다. P(4), P(10)은 DSC를 통해 관찰한 결과 뚜렷한 용융거동을 보이지 않는 비결정에 가까운 고분자임은 이전 실험에서 나타낸 바와 같다.⁸ P(4)/PBT 블렌드의 온도에 따른 동적·기계적 성질의 변화를 Fig. 1에 나타내었다. P(4)의 경우 -45 °C 부근과 110 °C 부근에서 각각 soft segment와 hard segment의 damping peak가 관찰되며, PBT의 경우는 60 °C 부근에서 damping peak가 관찰됨을 볼 수 있다. P(4)/PBT 블렌드에서 PBT의 상대적 함량이 증가함에 따라 P(4)의 damping peak들의 크기는 감소하고 PBT의 damping peak의 크기는 증가하고 있으며, P(4)의 hard seg-

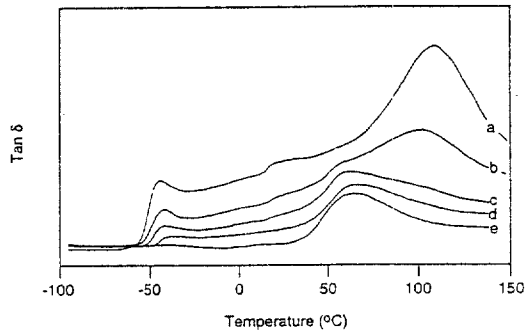


Figure 1. Dynamic mechanical spectra of P(4)/PBT blends with the composition of; (a) 100/0, (b) 70/30, (c) 50/50, (d) 30/70, (e) 0/100 by weight.

Table 1. Thermal Properties of PEA Elastomer/PBT Blends

	PEA elastomer		PBT			
	T_g (°C)	T_m (°C)	T_{mc} (°C)	T_m-T_{mc} (°C)	ΔH_m (J/g-PBT)	ΔH_{mc} (J/g-PBT)
P(4)	-44	-	-	-	-	-
P(4)/PBT (70/30)	-38	224	175	49	49.9	47.0
P(4)/PBT (50/50)	-36	221	184	37	48.4	44.5
P(4)/PBT (30/70)	-32	222	185	37	55.5	53.1
P(4)/PBT (10/90)	-30	222	188	34	51.0	48.9
P(10)	-42	-	-	-	-	-
P(10)/PBT (70/30)	-42	221	161	60	48.1	36.3
P(10)/PBT (50/50)	-38	222	182	40	44.7	43.7
P(10)/PBT (30/70)	-36	221	185	36	56.7	57.3
P(10)/PBT (10/90)	-34	221	187	34	51.1	48.3
PBT	-	222	184	38	45.6	45.1

ment의 damping peak는 약간 낮은 온도 쪽으로 이동하고 P(4)의 soft segment의 damping peak는 약간 높은 온도 쪽으로 이동하여 나타남을 볼 수 있다. 이는 PBT가 P(4)의 hard 및 soft segment 영역에 일부 녹아들어가는 상용화 거동을 보임을 의미하며 이때 각각의 피크의 이동이 크지 않은 사실로부터 부분적인 상용성을 나타냄을 알 수 있다.¹¹ P(10)/PBT 블렌드에서도 Fig. 1과 유사한 거동을 볼 수 있었으며, 이는 P(4)와 P(10)의 PBT와의 상용거동이 유사함을 보여준다.

Table 1에 DSC로 관찰한 P(4)/PBT, P(10)/PBT 블렌드의 열적 성질을 나타내었는데, 두 종류의 블렌드의 열적 성질의 변화 양상이 유사함을 볼 수 있다. 즉 PEA 탄성체에 PBT가 첨가되는 경우

Table 2. $t_{1/2}$ of PEA Elastomer/PBT Blends

	$t_{1/2}$ (sec) at				
	196 °C	198 °C	200 °C	202 °C	204 °C
P(4)/PBT (50/50)	70	96	136	214	314
P(4)/PBT (30/70)	61	93	131	200	334
P(4)/PBT (10/90)	35	51	78	119	196
P(10)/PBT (50/50)	81	108	158	238	480
P(10)/PBT (30/70)	60	85	120	174	310
P(10)/PBT (10/90)	40	61	90	138	222
PBT	69	105	150	226	372

PEA 탄성체 중 soft segment 영역의 T_g 가 증가하였는데, 이는 Fig. 1의 damping peak의 거동에서 설명한 바와 같이 PBT 분자 일부가 soft segment 영역으로 녹아들어감에 따른 것으로 생각된다.^{12,13} 한편 PEA/PBT (10/90)과 (30/70) 조성에서 PBT에 PEA 탄성체가 소량 첨가됨에 따라 대체적으로 PBT의 결정화에 필요한 과냉각정도 ($T_m - T_{mc}$)가 감소하는 반면 ΔH_m 과 ΔH_{mc} 가 증가함을 볼 수 있다. 이는 PBT의 결정화가 소량의 PEA 탄성체에 의해 촉진됨을 나타낸다.

Table 2에는 PEA 탄성체/PBT 블렌드에서 PBT의 $t_{1/2}$ 의 변화양상을 나타내었는데, 소량의 PEA 탄성체에 의해 PBT의 $t_{1/2}$ 이 감소하는, 즉 PBT의 결정화가 촉진되는 동일한 결과를 볼 수 있다. PEA 탄성체의 soft segment의 존재에 의하여 PBT가 결정화하는데 필요한 사슬이동이 쉬워지는 가소화 효과, PEA 탄성체/PBT 상분리 계면이 존재하여 PBT 결정핵의 형성이 용이해지는 기핵효과 등이 결정화 촉진의 원인들로 생각되나,¹⁴ 상세한 원인 규명을 위해서는 결정상의 형태에 관한 관찰이 필요한 것으로 생각된다. 한편 P(4), P(10)은 제시된 온도범위에서 등온결정화 거동을 관찰할 수 없었는데 이는 앞에서 밝힌 바와 같이 비결정성에 가까운 거동을 나타내기 때문이다.

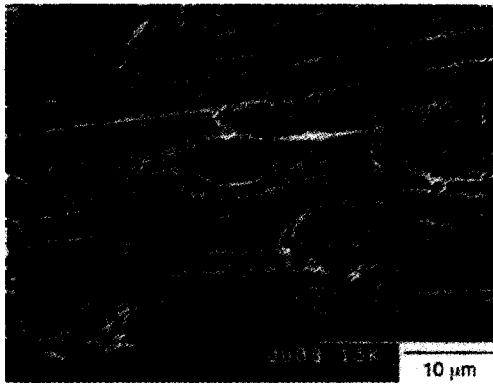
PBT/Nylon 6/PEA 탄성체 삼원블렌드. PBT/Nylon 6 블렌드를 240 °C에서 2분간 녹인 다음 액체질소에 담귀 급냉한 후 승온하면서 DSC를 관찰하면 Nylon 6의 T_g , T_{cc} 는 뚜렷이 관찰되나, PBT는 냉각 중 일부 결정화가 진행되어 T_g , T_{cc} 가 뚜렷이 관찰되지 않는다. 한편 PBT와 Nylon 6는 T_m 이 근접하여 DSC에서 중첩되어 나타나는 반면 T_m 은 높은 온도에서 나타나는 PBT의 것과 낮은 온도에서

Table 3. Thermal Properties of PBT/Nylon 6/PEA Elastomer Blends

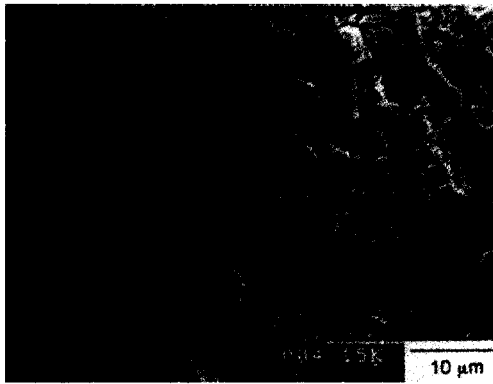
	Nylon 6		PBT		P(4)	
	T_g	T_{cc}	T_{mc}	T_{mc}	T_g	T_m
	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)
PBT/Nylon 6/P(4)						
70/30/0	47	71	178	186	-	222
70/30/5	48	73	178	186	-	222
70/30/10	48	75	177	186	-	221
70/30/20	49	79	175	186	-	221
70/30/30	51	84	173	185	-	221
30/70/0	46	69	178	186	-	220
30/70/5	47	71	179	185	-	220
30/70/10	46	72	178	186	-	220
30/70/20	48	75	176	186	-	220
30/70/30	49	78	176	184	-	220
P(4)	-	-	-	-	-44	-
Nylon 6	46	70	175	-	-	220
PBT	-	-	-	184	-	222

서 나타나는 Nylon 6의 것으로 구분되어 나타난다. 이렇게 관찰한 PBT/Nylon 6/P(4) 삼원블렌드의 열적 성질을 Table 3에 나타내었다. P(4)의 첨가에 따라 Nylon 6 영역의 T_g 및 T_{cc} 가 증가하며 T_{mc} 가 감소함을 관찰할 수 있으며 이는 P(4)와 Nylon 6의 상용성에 기인하는 것으로 보여진다.⁹ 이때 PBT/Nylon 6의 조성이 무게비로 30/70인 경우에 비해 70/30인 경우에 있어서 더 큰 온도변화를 보임을 알 수 있다. P(4)와 Nylon 6와의 상용정도는 P(4)와 PBT와의 상용정도에 비해 상대적으로 크기 때문에 PBT/Nylon 6 블렌드에서 P(4)는 Nylon 6 영역으로 우선적으로 녹아들어갈 것으로 생각되며 따라서 PBT/Nylon 6 블렌드에서 Nylon 6 영역의 열적 성질의 변화는 그 속에 용해된 PEA 탄성체의 농도에 의해 좌우될 것이다. 즉, Nylon 6의 무게함량이 적은 PBT/Nylon 6 (70/30) 블렌드의 경우 PBT/Nylon 6 (30/70) 블렌드에 비해 Nylon 6 영역내의 P(4)의 농도가 크기 때문에 (동일량의 PEA 탄성체를 투입한 경우를 비교할 때) Nylon 6상의 열적 성질의 변화가 더 크다고 생각된다.

Fig. 2와 3에는 PBT/Nylon 6 블렌드에 P(4)를 첨가하는 경우 파쇄단면의 모폴로지 변화를 나타내었다. PBT/Nylon 6의 조성이 무게비로 70/30인 경우 (Fig. 2) 뚜렷이 나타나던 상분리 계면 (Fig. 2(a)) (이 계면은 저온파쇄 시 외력에 의해 분리된 것으로



(a)



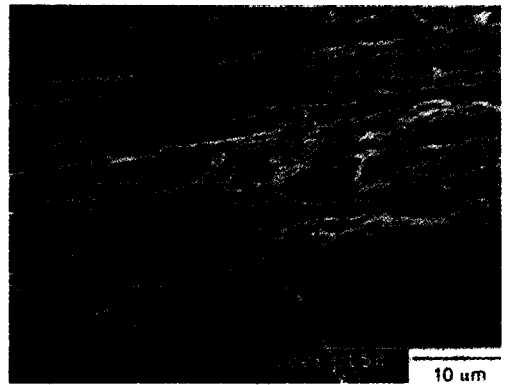
(b)



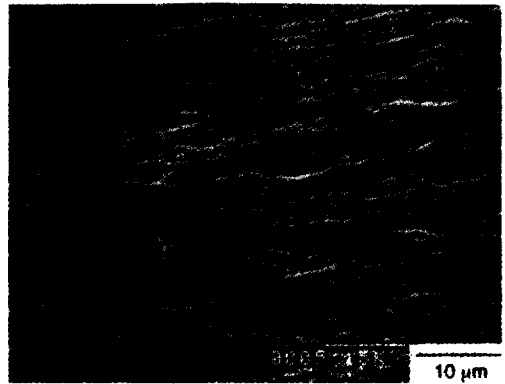
(c)

Figure 2. Scanning electron micrographs of cryogenically fractured surface of PBT/Nylon 6 (70/30 by weight) blends with; (a) 0 phr, (b) 5 phr, and (c) 30 phr of P(4).

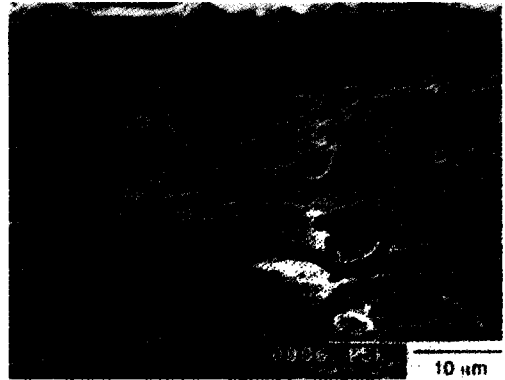
생각됨)이 P(4)가 5 phr 첨가된 경우 (Fig. 2(b)) 뚜렷하지 않게 되는 상용화 효과를 볼 수 있으나,



(a)



(b)



(c)

Figure 3. Scanning electron micrographs of cryogenically fractured surface of PBT/Nylon 6 (30/70 by weight) blends with; (a) 0 phr, (b) 5 phr, and (c) 30 phr of P(4).

PBT/Nylon 6의 조성이 무게비로 30/70인 경우 (Fig. 3)는 P(4)에 의한 이러한 상용화 효과를 뚜렷

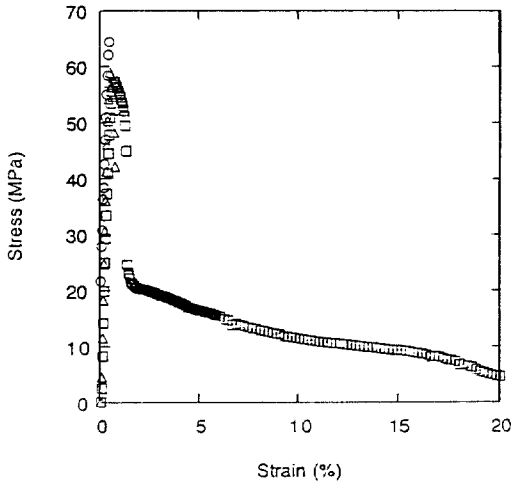


Figure 4. Stress-strain curves of PBT/Nylon 6 (70/30 by weight) blends with ; (○) 0 phr, (△) 2 phr, and (□) 8 phr of P(4).

이 관찰할 수 없다. 이러한 결과로부터 PBT/Nylon 6 블렌드에서 Nylon 6 영역과 PBT 영역의 혼화성을 증대시키는 상용화 효과는 Nylon 6 영역 내의 P(4)의 농도가 큰 경우 (PBT/Nylon 6 (30/70)에 비해 PBT/Nylon 6 (70/30)의 경우가)에 상대적으로 더 크게 나타남을 알 수 있다. 이러한 P(4)의 상용화 효과는 P(4) 내의 PBA segment와 PBT 사슬 사이의 친화성에 기인하는 것으로 추측되며, Nylon 6 영역 내의 P(4)의 농도가 클수록 PBT/Nylon 6 계면에서 작용하는 P(4)의 양이 많아지기 때문으로 생각된다.

Fig. 4에는 PBT/Nylon 6의 조성이 무게비로 70/30인 블렌드의 강신도 곡선을 나타내었다. 탄성체인 P(4)의 첨가에 의해 탄성률과 yield strength는 감소하고 신도가 증가하면서 재료의 에너지 흡수능력 (stress-strain 곡선 하부의 면적)이 증가함을 볼 수 있다. 이 결과는 P(4)의 상용화 효과로 PBT/Nylon 6 계면의 접착력이 증대하여 (Fig. 2 참조) 상대적으로 큰 변형을 견딜 수 있음을 보여준다.¹⁵

결 론

PEA 탄성체는 PBT와 상분리 거동을 보이는 부분적 상용성을 가졌으며, PBT의 결정화는 소량의

PEA 탄성체의 첨가에 의해 촉진되었다.

PBT/Nylon 6 블렌드에서 첨가된 PEA 탄성체는 Nylon 6 영역으로 우선적으로 녹아들어가며 이러한 상용성 차이때문에 PEA 탄성체가 블렌드의 조성에 따라 서로 다른 상용화 효과를 나타내었다. 한편 PEA 탄성체의 첨가에 따라 PBT와 Nylon 6의 혼화성이 증가함을 관찰하였다.

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

참 고 문 헌

1. Z. S. Petrovi and J. Ferguson, *J. Prog. Polym. Sci.*, **16**, 695 (1991).
2. S. Gogolewski, *Colloid Polym. Sci.*, **267**, 757 (1989).
3. J. Hong, C. P. Lillya, and J. C. W. Chien, *Polymer*, **33**, 4347 (1992).
4. H. S. Faruque and C. Lacabanne, *J. Mater. Sci.*, **22**, 675 (1987).
5. T. Otsuki, M. Kakimoto, and Y. Imai, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **29**, 611 (1991).
6. W. J. Farrissey and K. W. Rausch, *Elastomerics*, July, 22 (1988).
7. T. Otsuki, M. Kakimoto, and Y. Imai, *J. Appl. Polym. Sci.*, **40**, 1433 (1990).
8. H. M. Jeong, S. W. Moon, J. Y. Jho, and T. O. Ahn, *Polymer*, in press.
9. H. M. Jeong, S. W. Moon, J. Y. Jho, and T. O. Ahn, *Polymer(Korea)*, **20**, 823 (1996).
10. T. Otsuki, M. Kakimoto, and Y. Imai, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **8**, 637 (1987).
11. B. K. Kim, Y. M. Lee, and H. M. Jeong, *Polymer*, **34**, 2075 (1993).
12. W. N. Kim and C. M. Burns, *Macromolecules*, **20**, 1876 (1987).
13. L. G. Bourland and D. M. Braunstein, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 6131 (1986).
14. E. Martuscelli, *Polym. Eng. Sci.*, **24**, 563 (1984).
15. K. J. Choi, G. H. Lee, S. J. Ahn, K. H. Shon, I. Kim, and H. M. Jeong, *J. Appl. Polym. Sci.*, **59**, 557 (1996).