



Mechanical Properties and Morphology of Polyamide/Polypropylene Blends

Su Young Kim, Jin Uk Ha, Donghyeok Shin^{**}, Wooseok Jung^{*}, and Pyoung-Chan Lee[†]

Chemical Materials R&D Center, Korea Automotive Technology Institute, 300 Pungse-ro, Pungse-myeon, Dongnam-gu, Cheonan-si, Chungnam 31214, Republic of Korea

**R&D Center, Woo-Sung Chemical Co., Ltd., 150, Pungsesandan-ro, Pungse-myeon, Dongnam-gu, Cheonan-si, Chungnam 31214, Republic of Korea*

***Department of Energy, Materials and Chemical Engineering, Korea University of Technology and Education, 1600, Chungjeol-ro, Byeongcheon-myeon, Dongnam-gu, Cheonan-si, Chungnam 31253, Republic of Korea*

(Received September 16, 2019, Revised October 10, 2019, Accepted October 11, 2019)

Abstract: This study examined the effects of the addition of maleic anhydride-grafted polypropylene (PP-g-MA) and polyolefin elastomer (POE) on polyamide 66 (PA66) and polypropylene (PP) blends. The blends of PA66/PP with PP-g-MA and POE were prepared using a twin screw extruder. Mechanical testing results revealed that the tensile, flexural, and izod impact strengths of the blends were maximized at a PP-g-MA content of 2 phr. The increased mechanical strength of the blends with PP-g-MA was attributed to the compatibilizing effect of the PA66 and PP blends. In addition, as the POE content increased, the impact strength of the blends increased. However, at a high POE content, the tensile and flexural strengths decreased, seemingly because of the lower mechanical properties of POE.

Keywords: polyamide, polypropylene, polyolefin elastomer, compatibilizer, mechanical properties

Introduction

폴리아미드(polyamide, PA)는 대표적인 엔지니어링 플라스틱으로, 다양한 산업 분야에 활용되고 있다.¹⁻⁵ 폴리아미드는 합성 원료인 단분자에 따라 다양한 형태가 있으며, 그 중 폴리아미드6와 폴리아미드 66은 우수한 기계적 특성 및 내환경 특성으로 인해 수송 산업에서 그 사용량이 증가하고 있는 추세이다.^{1,2}

산업 및 소재 기술이 발달하고, 원가절감, 생산성 향상, 환경 규제 강화에 따라 기존 금속 재료에서 고분자 재료로 대체하고자 하는 연구가 꾸준히 진행되고 있으며, 이를 위해 신소재 개발이 주목받고 있다. 이 중 새로운 고분자를 합성하는 것보다 기존의 재료를 바탕으로 한 블렌딩 기술에 의한 신소재 개발이 경제적인 측면에서 유리하기 때문에 기존 재료간의 상호 물성을 보완할 수 있는 블렌딩 연구가 활발히 진행되고 있다.⁵

폴리아미드는 내열성, 내마모성 등이 우수하나 높은 충격 및 수분에 취약하여 사용함에 있어 한계성을 갖고 있다.^{2,5} 이러한 한계성을 개선하기 위해 다양한 연구가 진행되어 왔다. 충격 강도를 높이기 위해서는 적절한 탄성재료와의 블렌딩을 통한 특성 개질 및 향상에 대한 노력을 진행하였다.^{5,6} 또한 수

분 흡습을 줄이기 위해 무극성의 고분자와의 혼합을 통해 수분 흡수율을 감소시키거나,³ 판상형 나노 첨가제를 혼합한 복합소재 개발을 진행하였다.^{2,7} 폴리아미드와 무극성 고분자 또는 탄성재료와의 블렌딩은 두 고분자간 높은 극성차이로 인해 상용성이 없어 물성이 매우 나쁜 결과를 초래한다.^{3,5} 이를 개선하기 위한 방법으로는 상용화제를 물리적으로 첨가하거나 두 고분자 중 하나와 화학적 결합할 수 있는 반응형 상용화제를 첨가하는 것이다. 일반적인 반응형 상용화제로는 무극성인 고분자에 무수 말레인산, 산 무수물 또는 카르복실기를 갖는 비닐 단량체를 그래프트 공중합시킨 것을 사용하고 있다. 말레인 산은 폴리아미드의 아민과 반응하여 아미드 결합을 갖고 아크릴산은 아미드 결합으로 폴리아미드 말단의 아민과 연결되어 상용성을 증진시킨다.^{3,8} 이와 같이 상용화제를 이용한 폴리아미드와 폴리오레핀의 블렌드는 폴리아미드의 우수한 열적 특성을 유지하면서 취약한 수분 흡습성과 충격 강도를 보완해줄 수 있다.

본 연구에서는 자동차용 퓨즈 박스에 사용 가능한 소재 개발로, 치수 안정성에 악영향을 미치는 수분 흡수율을 개선하고, 외부 충격에 의한 깨짐 방지를 위해 충격 특성을 개선한 폴리아미드 블렌딩 소재를 연구하였다. 수분 흡수율을 개선하기 위해 무극성 고분자인 폴리프로필렌을 혼합하였으며, 폴리아미드와 폴리프로필렌 간의 상용성을 증진시키기 위해 무수 말레인산이 그래프트된 변성 폴리프로필렌(PP-g-MA)을

[†]Corresponding author E-mail: pclee@katech.re.kr

첨가하였다. 또한 충격 향상을 위한 탄성재료로는 폴리프로필렌과 상용성이 우수한 폴리올레핀 엘라스토머(POE, polyolefin elastomer)를 혼합하였다. 각각의 배합 비율에 따른 기계적 특성에 미치는 영향을 고찰하고자 하였다.

Experimental

본 실험에서의 PA66는 Solvay사의 RV2.7 (27AE1K) 그레이드를 사용하였으며, PP는 폴리미레(Korea)사의 block PP인 EP400M 그레이드를 사용하였다. 상용화제로 사용된 PP-g-MA (MAH)는 캄코정밀(Korea)사의 CHEMS MP600PP 그레이드를 사용하였으며, 탄성재료인 POE는 KETONG (China)사의 KT-10 그레이드를 사용하였다. PA66/PP 블렌딩은 이축 압출기(L/D=40/1)로 배합하였으며, 압출 온도는 270℃ 내외, 스크류 속도는 500 rpm으로 진행하였다.

1차 실험에서는 Table 1의 배합으로 PA66와 PP와의 블렌딩에 따른 기계적 물성 측정을 통해 PA66와 PP와의 함량비를 도출하였다. 2차 실험에서는 MAH의 함량(0 phr, 2 phr, 4 phr, 6 phr)에 따른 기계적 물성 측정을 통해 상용화제 함량을 정하였으며, 3차 실험에서는 탄성재료의 함량(0 phr, 3 phr, 5 phr, 7 phr)에 따른 기계적 물성 측정을 통해 최종 소재의 함량비를 도출하였다. 소재의 기계적 물성은 자동차 퓨즈 박스에 적용되기 위한 요구 물성 수준을 기준으로 하였다.

블렌드물을 건조한 후 사출기를 이용하여 ASTM에 맞는 시편 금형에 사출 성형하여 시편을 제조하였다. 사출성형시 실린더 온도 구배는 270~280℃이고, 금형 온도는 60℃로 조정하였다. 기계적 물성은 만능재료시험기(UT-100, MDTI사)를 사용하였으며, 열팽창계수 측정은 TMA (thermal mechanical analysis, Sinco사)를 통해 승온 속도 10℃/분, 질소 분위기하에서 분석하였다. 블렌드물에 대해 형태학(morphology)을 관찰하고자 전자 방출형 주사 전자 현미경(FE-SEM, Apreo S HiVac, FEI사)을 사용하였으며, 먼저 시편을 액체질소 내에서 급냉한 후 파단시켜 ion sputter로 파단면에金を 코팅한 후 가속전압 5 kV로 전자를 주사하여 관찰하였다.

Results and Discussion

1차 실험에서의 이원 블렌드(PA66/PP)의 기계적 물성을 측

Table 1. List of Abbreviations for Binary Blends (PA66/PP)

Abbreviation	PA66 (%)	PP (%)
PA/PP10	100	0
PA/PP09	90	10
PA/PP08	80	20
PA/PP07	70	30
PA/PP06	60	40
PA/PP00	0	100

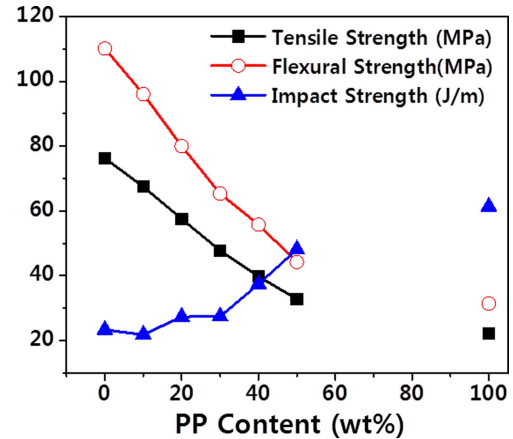


Figure 1. Mechanical properties of PA66/PP blends.

정하여 Figure 1에 나타내었다. Figure 1에서 보는 바와 같이, PA66의 인장강도 및 굴곡강도는 76.24 MPa, 110.09 MPa를 보이는 반면, PP의 경우 22.18 MPa, 31.40 MPa를 보이고 있다. 또한, 이원 블렌드의 인장강도 및 굴곡강도는 PP의 함량이 증가함에 따라 급격히 감소하는 것을 알 수 있다. 이러한 경향은 PA66보다 기계적 특성이 낮은 PP로 인한 경향으로 예상된다.^{8,9} Figure 2는 이원 블렌드의 SEM 이미지를 나타낸다. Figure 2(a) 및 2(b)에서 보는 바와 같이, PA66와 PP 소재의 경우 단일상의 단면은 보여주고 있으나, 이원 블렌드인 Figure 2(c)~(f)의 경우, PA66와 PP 고분자가 서로 혼합되어 단일상으로 존재하는 것이 아니라, PA66 매트릭스에 PP가 입자 형태로 분산되어 있는 것을 확인할 수 있다. 이로 인해 인장강도 및 굴곡강도가 급격히 감소하는 것으로 판단된다. 다만, PA66보다 PP의 충격강도가 더 높기 때문에 PP의 함량이 증가할수록 블렌드의 충격강도가 향상되는 것을 확인할 수 있다.

Figure 3은 Figure 2의 SEM 이미지로부터 크기 입자 분자를 구하여 도식화한 것이다. Figure 3에서 보는 바와 같이 PP의 함량이 증가함에 따라 PP 입자 크기가 3.8 μm, 5.4 μm, 14.1 μm, 그리고 22.7 μm로 점차 커지는 것을 알 수 있다. 또한, Figure 2(f)를 살펴보면, PP 입자 안에 또 다른 이원계 분산상의 모습을 보이고 있는 것을 확인할 수 있다. 이는 PP 함량이 증가함에 따라, PP 입자 안에 또 다시 PA66 입자가 분산되는 것으로 판단된다.

1차 실험에서의 이원 블렌드의 기계적 물성 검토 결과, 자동차 퓨즈 박스에 적합한 인장강도 및 충격강도를 보인 배합은 PA/PP08로 PP의 함량은 20%로 설정하였다. 다만, 충격강도가 매우 낮은 수준을 보이고 있어 이에 대한 개선이 필요하다.

2차 실험에서의 상용화제가 도입된 블렌드의 기계적 물성을 측정하여 Figure 4에 나타내었다. Figure 4에서 보는 바와 같이, 상용화제인 MAH의 함량이 증가할수록 충격강도가 상승하는 것을 확인할 수 있다. 이는 PP-g-MA 상용화제와 PA66

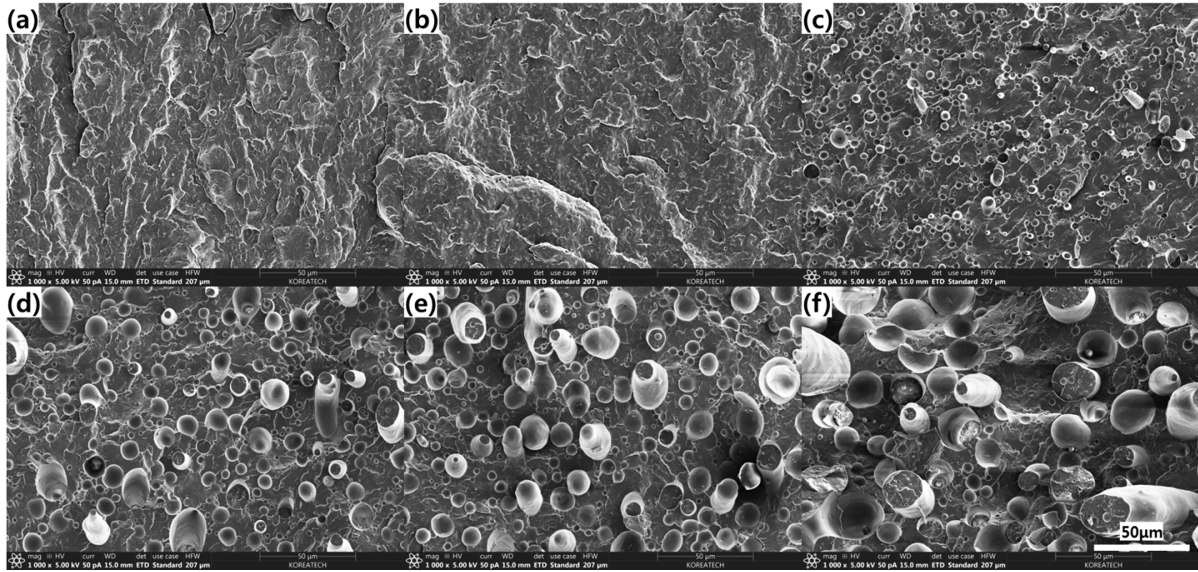


Figure 2. Scanning electron micrographs of the cryogenically fractured surfaces of PA66/PP blends: (a) 100/0, (b) 0/100, (c) 90/10, (d) 80/20, (e) 70/30, and (f) 60/40.

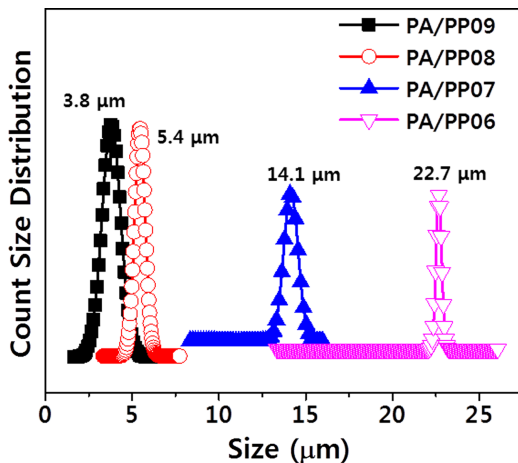


Figure 3. Size distribution of PP particles in the PA66/PP blends.

간의 아미드화 반응에 의한 PP-g-PA66 공중합체 형성과 이들의 계면의 접착력을 크게 증가시킨 것에 일차적 원인이 있는 것으로 사료된다. 상용화제에 의한 그래프트 공중합체 형성에 따른 두 고분자 사이의 계면 접착력 향상과 이에 따른 충격강도의 향상은 앞선 연구들에서도 이미 보고된 바 있다.^{3,10,11} 또한, Figure 4에서 보는 바와 같이, 인장강도 및 굴곡강도는 상용화제 2 phr일 경우 미세하게 상승하는 것을 알 수 있으며, 이후 함량이 증가함에 따라 감소하는 경향을 보이고 있다. 상용화제 함량에 따른 기계적 물성을 살펴본 결과, 상용화제의 적정 함량은 2 phr 수준으로 판단된다.

일반적으로 상용화제를 이용한 PA/PP 블렌드의 형태학적 관찰에 따르면 상용화제 첨가에 의해 분산상의 크기가 감소하고 계면 접착력이 증가하여 기계적 물성이 증가하였다.^{3,10,11} 이는 상용화제에 의해 PP-g-PA 공중합체 형성에 따른 것이고

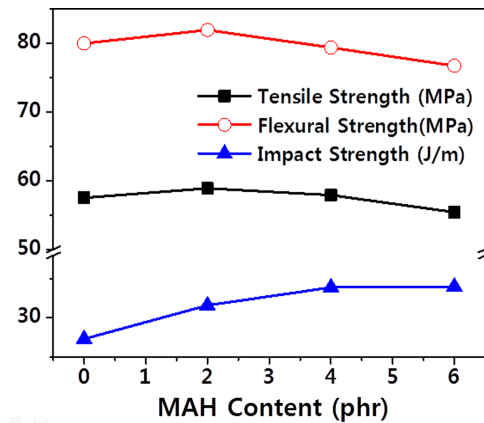


Figure 4. Mechanical properties of PA66/PP/PP-g-MA blends.

상용화제의 종류 및 그래프트율 등의 특성 및 PP-g-MA 첨가량에 따라 분산상의 크기 및 물성의 변화 정도가 다르게 나타났다. Figure 5는 PP-g-MA의 함량에 따른 PA/PP 블렌드의 파쇄 단면을 SEM 측정된 이미지이다. Figure 5에서 보는 바와 같이, 분산상의 크기는 PA/PP08 샘플이 가장 크며, PP-g-MA의 함량이 4 phr 이상에서는 분산상의 입자가 거의 관찰되지 않아 PA66와 PP의 상용성을 증진시킬 것으로 판단된다.

상용화제 배합에 따라 PA/PP 블렌드의 충격 강도가 상승하였으나, 충격 특성을 요구하는 부품에 적용하기에는 아직 낮은 수치를 보이고 있어 개선이 필요하며, 이를 위해 POE를 혼합하였다. Figure 6은 PA66/PP/PP-g-MA/POE의 충격 개선 블렌드의 기계적 물성을 나타낸다. Figure 6에서 보는 바와 같이, POE 함량이 증가함에 따라 충격강도 역시 급격히 증가하는 것을 알 수 있다. 반면, POE의 낮은 강성으로 인해 인장강도 및 굴곡강도는 POE 함량이 증가함에 따라 감소하는 것

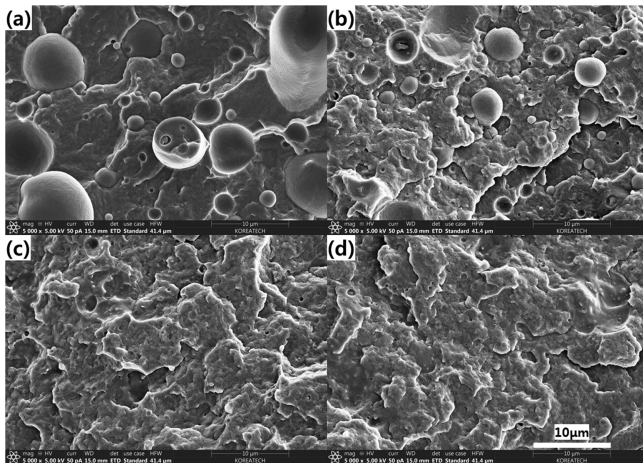


Figure 5. Scanning electron micrographs of the cryogenically fractured surfaces of PA/PP08/MAH blends: MAH content (a) 0, (b) 2, (c) 4, (d) 6.

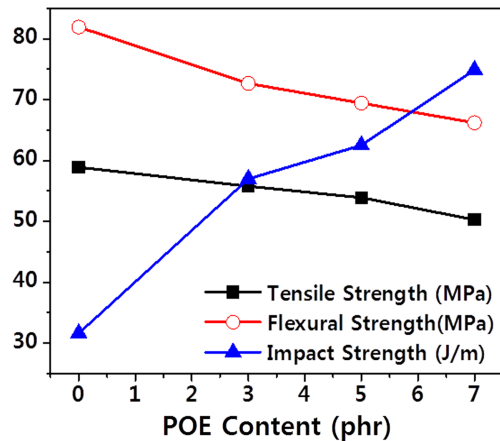


Figure 6. Mechanical properties of PA66/PP/PP-g-MA/POE blends.

을 확인할 수 있다. 탄성재료 배합에 따라 블랜드의 외부온도에 따른 팽창 정도를 알아보기 위해 열팽창계수를 측정하였으며, 그 결과 POE 함량이 증가함에 따라 $19.1 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ 에서 $26.0 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ 까지 증가하는 것을 확인하였다. POE가 혼합되지 않은 PA/PP08/MA2의 블랜드의 경우 열팽창계수가 $17.5 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ 인 것을 감안하며 열팽창계수가 상승하는 것을 알 수 있다. 이는 탄성 재료의 특성상 주변 온도에 의해 팽창하는 특성이 PA66 및 PP 보다 큰 것에 기인한다.

Figure 7은 POE 함량에 따른 충격 개선 PA/PP 블랜드의 파쇄 단면을 SEM 측정된 이미지이다. Figure 7을 살펴보면, POE가 함유되지 않은 PA/PP08/MA2 시편(Figure 7(a))의 경우 PP 분산상이 관찰된다. 하지만, POE의 함량이 증가함에 따라 분산상의 크기가 작아지는 것을 확인할 수 있다. 이는 소재 압출시 탄성재료로 인해 압출기 내에서 용융액이 받게 되는 전단응력이 상승하여 기계적으로 PP가 혼합됨에 따라 PP 분산상의 크기가 줄어드는 것으로 예상된다.

Figure 8은 PA 기반 블랜드의 수분 흡수율을 나타낸다. 수

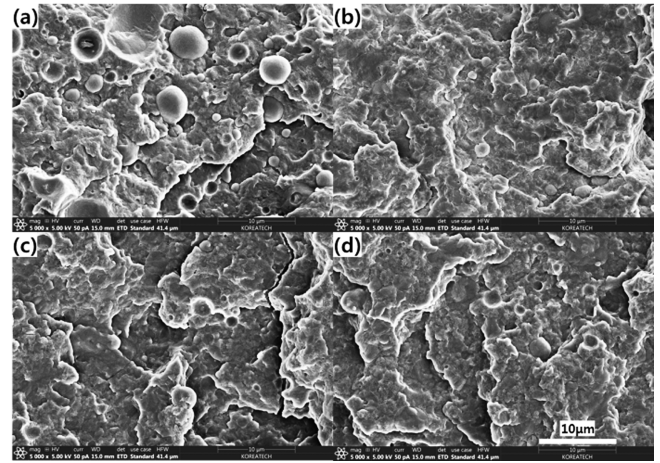


Figure 7. Scanning electron micrographs of the cryogenically fractured surfaces of PA/PP08/MA02/POE blends: POE content (a) 0, (b) 3, (c) 5, (d) 7.

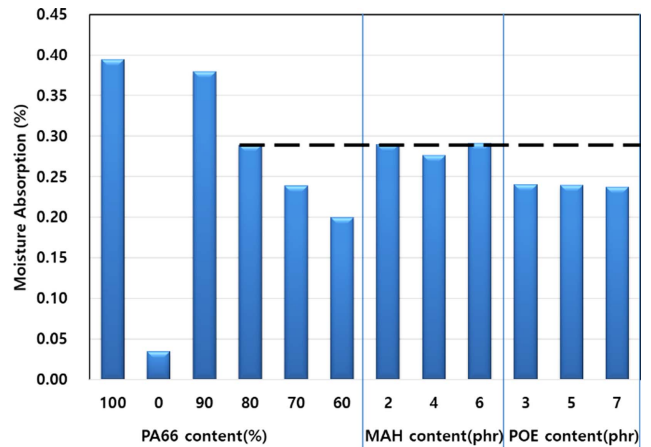


Figure 8. Water absorption of PA/PP/PP-g-MA/POE blends at 23 °C with 50 %RH for 48 hours.

분 흡수율은 시편을 120 $^{\circ}\text{C}$, 24시간 동안 완전 건조하여 무게 측정 후, 23 $^{\circ}\text{C}$, 50 %RH 조건 하에서 48시간 방치한 후 무게를 측정하여 계산하였다. Figure 8에서 보는 바와 같이, PA66는 0.40%, PP는 0.03% 정도의 수분 흡수율을 보였으며, PA/PP 이원 블랜드의 경우, PP의 함량이 증가할수록 수분 흡수

Table 2. List of Abbreviations for PA66/PP/PP-g-MA Blends and PA66/PP/PP-g-MA/POE Blends

Abbreviation	PA66 (%)	PP (%)	PP-g-MA (phr)	POE (phr)
PA/PP08/MA2	80	20	2	
PA/PP08/MA4	80	20	4	
PA/PP08/MA6	80	20	6	
PA/PP08/MA2/POE3	80	20	2	3
PA/PP08/MA2/POE5	80	20	2	5
PA/PP08/MA2/POE7	80	20	2	7
PA/PP08/MA2/POE10	80	20	2	10

율이 감소하는 경향을 보였다. 또한, MAH 도입에 따라 PA66의 단점인 흡수성을 감소시킨 것을 확인할 수 있으나, 과량이 첨가된 경우(본 연구에서는 6 phr) 수분 흡수성이 증가하는 경향을 보였다. 하지만, Figure 8에서 보는 바와 같이, POE의 첨가한 블랜드의 경우 PA/PP 이원 블랜드 대비 약 17% 수분 흡수율이 감소하는 경향을 보였다.

본 연구를 통해 도출된 PA/PP 블랜드는 자동차 퓨즈박스용으로 연구되었으며, 해당 부품으로 사용되기 위해서 요구되는 물성을 달성하기 위해 다양한 첨가제 배합을 진행하였다. 목표로 한 인장강도는 53 MPa, 굴곡강도는 67 MPa, 충격강도 60 J m^{-1} 으로, 해당 요구 물성을 만족한 조성은 PA/PP8/MA2/POE5 배합으로 나타났다.

Conclusions

본 연구에서는 폴리아미드의 충격강도를 증가시키고, 수분 흡수율을 감소시키기 위해 폴리프로필렌과의 블랜드를 진행하였다. 두 고분자간 극성 차이로 인해 낮은 상용성을 개선하기 위해 무수 말레인산이 그래프트된 변성 폴리프로필렌(PP-g-MA)를 첨가하였으며, 충격 향상을 위한 탄성재료로 폴리프로필렌과 상용성이 우수한 폴리올레핀 엘라스토머(POE)를 혼합하였다. 각 소재의 함량에 따른 기계적 물성, 수분 흡수율 등을 조사하고 형태학적 관찰을 통해 폴리아미드 기반 블랜드의 물성 향상을 도모하였다.

상용화제 함량이 증가함에 따라 PP 분산상의 크기가 감소하는 것을 확인하였으며, 이를 통해 PA와 PP의 상용성 개선에 큰 역할을 하는 것을 알 수 있고, 기계적 물성을 측정한 결과, 본 연구에서는 PP-g-MA의 적정 함량은 2 phr임을 확인하였다. 또한, 내충격성을 향상시키기 위해 도입된 POE로 인해 PA 기반 블랜드의 충격 강도가 2배(POE 5 phr의 경우) 이상 향상된 결과를 보였다. 결론적으로, PP-g-MA 및 POE를 이용하여 PA66의 충격 강도 개선 및 수분 흡수율 감소 분야에 상업적으로 접근이 가능하고 PA 기반 블랜드 분야의 확대 응용이 가능함을 확인할 수 있었다.

Acknowledgements

본 연구는 중소벤처기업부에서 지원하는 2018년도 창업성장기술개발사업(과제번호; S2621367)의 연구 수행으로 인한 결과물임을 밝힙니다. 또한, SEM 분석에 도움을 주신 한국기술교육대학교 공용장비센터에 감사합니다.

References

1. P.-C. Lee, J. U. Ha, B.-R. Kim, S. K. Jeoung, W. Jung, D. Shin, J. H. Han, and Y.-K. Bang, "Melt Flow Improvement of Polyamide 6/Glass Fiber Composite Using Amide-type Lubricant", *Polym. Korea*, **42**, 568 (2018).
2. P.-C. Lee, B.-R. Kim, C. Um, S. H. Kim, H. U. Lee, J. U. Ha, S. K. Jeoung, D. Shin, and W. Jung, "Study on Water Uptake in Polyamide-based Metallic Nanocomposites", *Polym. Korea*, **43**, 139 (2019).
3. B. U. Nam and S. J. Kim, "A Study on the Commercialization of Polyamide 66/Polypropylene Blend", *Elastomers and Composites*, **38**, 262 (2003).
4. J.-Y. Lee and K.-J. Kim, "Overview of Polyamide Resins and Composites : A Review", *Elastomers and Composites*, **51**, 317 (2016).
5. Y. Lee, C.-W. Lee, Y.-H. Cha, and Y.-M. Hahm, "Properties of PA 6,6/Elastomer Blends with Various Elastomer Content", *Elastomers and Composites*, **34**, 20 (1999).
6. T. Lee, C. Yoon, D.-S. Bang, D.-Y. Ahn, H. Kye, and K.-C. Shin, "A Study on the Manufacturing and Mechanical Properties of the PA66/EPDM/PP Composites for Enhanced Low Temperature Fracture Resistances", *Elastomers and Composites*, **44**, 164 (2009).
7. D. P. N. Vlasveld, J. Groenewold, H. E. N. Bersee, and S. J. Picken, "Moisture absorption in polyamide-6 silicate nanocomposites and its influence on the mechanical properties", *Polymer*, **46**, 12567 (2005).
8. G. M. Shashidhara, D. Biswas, B. S. Pai, A. K. Kadiyala, G. S. W. Feroze, and M. Ganesh, "Effect of PP-g-MAH compatibilizer content in polypropylene/nylon-6 blends", *Polym. Bull.*, **63**, 147 (2009).
9. S. K. Pal and D. D. Kale, "Effect of processing conditions and properties of PP/nylon 6 blends", *J. Poly. Res.*, **7**, 107 (2000).
10. A. Gonzalez-Montiel, H. Keskkula, and D. R. Paul, "Morphology of Nylon 6/Polypropylene Blends Compatibilized with Maleated Polypropylene", *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **33**, 1751 (1995).
11. S. N. Sathe, S. Devi, G. S. S. Rao, and K. V. Rao, "Relationship Between Morphology and Mechanical Properties of Binary and Compatibilized Ternary Blends of Polypropylene and Nylon 6", *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 97 (1996).
12. D. J. Kang, S. H. Lee, K. Pal, C. Y. Park, Z. X. Zhang, D.-S. Bang, and J. K. Kim, "Preparation and Characterization of Grafted Maleic Anhydride onto Polypropylene by Reactive Extrusion", *Polym. Korea*, **33**, 358 (2009).