

## PBT와 Nylon6,12의 블렌드 특성과 core/shell 구조를 갖는 PBT/Nylon6,12 미세모의 제조 및 압출조건

박희만 · 이선호 · 광노석 · 황치원 · 박성규 · 황택성<sup>†</sup>

충남대학교 화학공학과  
305-764 대전시 유성구 대학로 99  
(2012년 4월 5일 접수, 2012년 9월 5일 채택)

### Blend Characteristics of PBT, Nylon6,12 and Preparation of PBT/Nylon6,12 Micro Fiber with Core/shell Structure and their Extrusion Conditions

Hui-Man Park, Seon-Ho Lee, Noh-Seok Kwak, Chi Won Hwang, Sung-Gyu Park and Taek Sung Hwang<sup>†</sup>

Department of Applied Chemistry and Biological Engineering, Chungnam National University,  
99 Daehack-Ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea  
(Received 5 April 2012; accepted 5 September 2012)

#### 요 약

압출성형을 통한 core/shell 구조를 갖는 폴리부틸테레프탈레이트(PBT)/Nylon6,12 미세모를 제조함에 있어 최적의 압출조건을 규명하기 위하여, 압출온도와 배합비를 다르게 하여 제조한 블렌드 미세모의 상용성을 SEM 모폴로지와 DSC 분석을 통해 확인하고 UTM을 통해 압출속도에 따른 기계적 물성의 변화를 측정하였다. SEM 모폴로지 분석결과 압출온도가 증가할수록 분산상인 Nylon6,12 비드의 크기가 감소하였으며, Nylon6,12의 함량이 증가할수록 PBT 매트릭스 내 Nylon6,12의 상분리 현상이 감소하였다. DSC 분석 결과도 같은 경향을 나타냈는데, 압출온도가 상승함에 따라 녹는점에 해당하는 피크들의 경계가 사라지고, Nylon6,12의 비율이 증가할수록 두 피크의 간격이 좁아지는 것을 확인할 수 있었다. 한편 PBT/Nylon6,12 블렌드 미세모의 인장강도와 연신율 및 굴곡강도와 굴곡탄성률 모두 압출온도가 260 °C 일 때까지 증가하였으나 그 이상의 온도에서는 오히려 감소하였다. 260 °C에서의 인장강도와 연신율, 굴곡강도, 굴곡탄성률은 각각 560 kg<sub>f</sub>/cm<sup>2</sup>와 220%, 807 kg<sub>f</sub>/cm<sup>2</sup>, 22,146 kg<sub>f</sub>/cm<sup>2</sup>였는데 이는 PBT와 Nylon6,12의 중간 값을 상회하는 수치로 두 물질이 압출성형에 의한 블렌드 효과가 있다는 것을 확인할 수 있었다. 이처럼 우수한 상용성을 보일 때의 블렌드 압출 조건들을 토대로 하여 core/shell 구조의 이중구조 미세모를 제조하였다.

**Abstract** – Poly(butylene terephthalate) (PBT)/Nylon6,12 core/shell micro fiber were prepared by extrusion molding. To investigate their optimum extrusion conditions, compatibility of PBT/Nylon6,12 blend micro fiber in conformity to their weight ratio and manufacture temperature was explored with SEM morphology and DSC. The alterations in their mechanical properties by extrusion speed were compared and analyzed through a UTM. In comparison with SEM figures, the domain sizes of Nylon6,12 were gradually declined by increasing the extrusion temperature of blends. Furthermore, according to these SEM images, the phase separation between Nylon6,12 domain and PBT matrix became indistinct with increasing of weight percentage of Nylon6,12. In case of DSC, the boundaries of two peaks were almost disappeared when increasing the extrusion temperature and also intervals of each two melting peaks became narrow as increasing the Nylon6,12 ratio. The mechanical properties including tensile strength, elongation, flexural strength and flexural modulus were increased as the increase in the extrusion temperature until 260 °C. However, the mechanical properties were actually deteriorated over 260 °C. The tensile strength, elongation, flexural strength and flexural modulus at 260 °C were 560 kg<sub>f</sub>/cm<sup>2</sup>, 220%, 807 kg<sub>f</sub>/cm<sup>2</sup> and 22,146 kg<sub>f</sub>/cm<sup>2</sup>, respectively. These values are more than intermediate values of mechanical properties of PBT and Nylon6,12. These results mean that there is compatibility between PBT and Nylon6,12. Based on the extrusion conditions that produced optimum compatibility of blend, as a result, our group obtained micro fibers with the core/shell structure.

Key words: PBT/Nylon6,12, Core/shell, Blend, Extrusion, Compatibility, Mechanical Properties

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: tshwang@cnu.ac.kr

‡이 논문은 KAIST 박선원 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

## 1. 서 론

최근 삶의 질이 개선됨에 따라 국민건강에 많은 관심이 집중되고 있으며 특히 치아건강에 대한 관심이 급증하고 있는 실정이다. 치아건강의 기본은 규칙적인 양치질로 양치용 도구인 칫솔이 매우 중요한 위치를 차지하게 되었다. 그러나 현재 사용되고 있는 칫솔은 Nylon 소재의 단일모로 항균성 등 일부 기능을 부여한 것이 있으나 효과가 미흡하여 치아 건강을 위한 다기능의 칫솔모 개발이 필요한 상태다. 특히 이중구조를 갖는 특수모는 현재 연구가 중점적으로 이루어지고 있는 등 새로운 칫솔시장에 적합하고 기능을 추가할 수 있는 core/shell 이중구조 제조 기술과 이와 관련한 기술의 축적은 무엇보다 중요한 개발과제로 인식되어오고 있다.

대표적인 칫솔모의 재료 고분자 중 치수안정성이 뛰어나고, 흡수율이 낮으며, 높은 내화학성을 가지는 등의 기계적 특성이 우수한 엔지니어링 플라스틱인 PBT는 탄성을 유지하는 능력이 뛰어나지만, 인장강도가 비교적 낮다[1,2]. 또 다른 칫솔모 재료인 Nylon은 높은 인장강도와 내열성을 지니고 있지만 굴곡적인 성질이 취약하다는 단점이 있다[3]. 따라서 PBT와 Nylon을 재료로 하는 core/shell 이중구조의 미세모 제조를 통해 서로의 단점들을 상호보완할 수 있을 것으로 기대된다.

Core/shell 구조를 갖는 이중구조 미세모의 제조에 있어 가장 어려운 점은 두 물질 간의 계면결합력을 높이는 것이다. 계면결합력은 두 물질간의 상용성에 기인하는데 이러한 상용성을 확인할 수 있는 방법 중 하나가 블렌드이다[4-6]. 고분자간 블렌드의 상용성은 모폴로지(morphology)와 열분석을 통해 확인할 수 있으며, 블렌드의 분산상의 크기 및 분포 등과 같은 모폴로지와 열분석을 통해 나타나는  $T_g$ ,  $T_m$ 의 거동은 인장강도, 연신율, 굴곡강도, 굴곡탄성률 등을 포함하는 블렌드의 기계적 물성에 중요한 영향을 미치는 것으로 알려져 있어 많은 연구들이 모폴로지와 열적거동의 제어에 집중되어왔다[7,8]. 모폴로지와 열적거동에 영향을 주는 인자로는 조성비, 점도비, 형태, 배열, 계면장력, 전단응력, 압출기의 종류 및 스크류의 모양 등이 있는데 상기 인자들의 조건을 변화시켜 블렌드의 상용성을 증대시킬 수 있다[9-13].

예전부터 PBT와 Nylon 간의 블렌드에 관한 연구는 수차례 진행되어왔다. Huang과 Chang은[14,15]은 PBT와 Nylon6,6와의 블렌드를 통해 유동성, 열적성질, 모폴로지와 기계적 성질의 변화를 연구하였고, Kang 등[16,17]은 PBT와 Nylon6와의 상용성에 대한 연구를 진행한 바 있다. 한편, Botta 등[18]은 Nylon6와 Nylon6,6를 각각에 대한 PBT와의 블렌드를 통해 성질들을 비교하는 연구를 하였다. 하지만 대부분의 PBT와 Nylon의 상용성에 대한 연구는 Nylon6와 Nylon6,6에 치우쳐 있고, Nylon6,12에 관한 연구는 거의 이루어지지 않는 실정이다. Nylon6,12는 Nylon6와 Nylon6,6에 비해 치수안정성이 매우 높고 내크리핑성 또한 우수하며, 뛰어난 기계적 성질에도 불구하고 부드러운 특징이 있다는 장점이 있다. 또한 무엇보다 수분흡수성과 용융점이 PBT와 가장 유사하기 때문에 core/shell 칫솔모의 제조가 용이하고 상호보완된 성질 또한 우수할 것이라 기대된다.

따라서, 본 연구에서는 압출조건을 달리하여 PBT/Nylon6,12 블렌드를 제조하고 SEM 모폴로지 관찰과 DSC 분석 및 기계적 물성의 측정을 통해 PBT/Nylon6,12 블렌드의 상용성에 미치는 압출온도와 배합비 및 압출속도의 영향을 관찰하였다. 또한 규명된 최적

의 압출조건을 토대로 core/shell 구조의 이중구조 미세모를 제조하고자 한다.

## 2. 실험

### 2-1. 시약 및 재료

본 실험에 사용된 Poly(butylene terephthalate)(PBT)는 한국 Kolon plastics(주)의 KP210K를 사용하였고, Nylon6,12는 미국 Dupont 사의 Zytel을 사용하였다. 용매인 Dimethylsulfoxide(DMSO)는 SANCHUN chemical 사의 순도 99% 시약을 사용하였다.

### 2-2. 블렌드 미세모의 제조

PBT와 Nylon6,12 수지를 아세톤과 증류수로 세척한 후 110 °C 진공오븐에서 24시간 건조하였다. 건조한 PBT와 Nylon6,12의 배합비를 70/30, 80/20, 90/10의 비율로 각각 변화시켜 PBT/Nylon6,12 블렌드 미세모를 제조하였다. 압출 장치는 일본 Tokuseki 사의 Twin-screw extruder를 사용하였으며, 압출온도는 220, 240, 260, 280 °C에서 압출속도를 15, 25, 35 rpm으로 하여 압출하고 수냉, 연신공정을 거쳐 PBT/Nylon6,12 블렌드 미세모를 제조하였다.

### 2-3. 구조 확인

배합비를 달리하여 제조한 PBT/Nylon6,12 블렌드 미세모의 FT-IR 스펙트럼을 측정하기 위해 일본 Shimadzu 사의 IR Prestige-21 푸리에 변환 적외선 분광기(fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR)을 이용하여 FT-IR 스펙트럼을 측정하였다. 측정방법은 4,000~600  $\text{cm}^{-1}$  파수 범위에서 scan number 20으로 하여 ATR 법을 통해 측정하였다.

### 2-4. SEM 모폴로지 관찰

배합비를 달리하여 제조한 PBT/Nylon6,12 블렌드 미세모와 core/shell 구조를 갖는 미세모의 모폴로지 분석을 위해 일본 JEOL 사의 JSM-7000F 주사 전자 현미경(scanning electron microscopy, SEM)을 이용하여 SEM 관찰하였다. 전처리를 위해 시료를 액체질소 분위기에서 절단하고, ion sputtering 방법으로 백금 코팅한 후 배율을 5,000배로 단면과 표면의 모폴로지를 관찰하였다.

### 2-5. DSC 분석

PBT/Nylon6,12 블렌드 미세모의 압출조건 및 열적 특성을 알아보기 위하여 미국 TA 사의 Model TA-3000 시차 주사 열분석(differential scanning calorimetry, DSC)를 통해 질소 분위기에서 온도범위 20~300 °C에서 승온 속도를 10 °C/min로 하여 DSC 분석하였다.

### 2-6. 기계적 물성 측정

PBT/Nylon6,12 블렌드 미세모의 배합비와 압출속도에 따른 기계적 물성 변화를 측정하기 위하여 미국 MTS system 사의 Model 810 만능재료시험기(universal testing machine, UTM)을 이용하여 상온에서 인장강도, 연신율, 굴곡강도 및 굴곡탄성률을 측정하였다. 블렌드 미세모의 인장강도 및 연신율은 ASTM D638 표준에 따라 제조한 specimen을 고정하고 Load cell 50 g, cross-head speed 50 mm/min과 5 mm/min으로 하여 측정하였다. 또한 굴곡강도 및 굴곡탄성률은 ASTM D790 표준에 따라 길이 127 mm, 넓이 12.7 mm,

두께 12.7 mm로 제조한 specimen을 고정하고 cross-head speed 2.8 mm/min으로 하여 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. 구조 확인

배합비를 달리하여 제조한 PBT/Nylon6,12 블렌드 미세모의 구조 확인을 위하여 ATR FT-IR 스펙트럼 분석을 실시하였는데 결과가 Fig. 1에 나타나 있다.

Fig. 1에서 보는바와 같이 Nylon6,12의 함량이 증가함에 따라 1,720 cm<sup>-1</sup>에서 발견되는 PBT의 C=O 피크의 intensity는 감소하고, 반대로 Nylon6,12에서 나타나는 3,295 cm<sup>-1</sup>의 N-H 신축피크, 1,635 cm<sup>-1</sup>의 C=O 신축피크와 N-H 신축진동피크, 1,539 cm<sup>-1</sup>의 C-N 신축피크와 N-H 피크 그리고 2,921 cm<sup>-1</sup>와 2,852 cm<sup>-1</sup>에서 나타나는 methylene group의 C-H 피크에 대한 intensity가 증가하는 것으로 보아 PBT/Nylon6,12 블렌드 미세모가 원활히 제조되었음을 확인할 수 있었다.

#### 3-2. SEM 모폴로지 관찰

압출온도와 배합비를 달리하여 제조한 PBT/Nylon6,12 블렌드 미세모의 모폴로지 관찰을 위한 SEM 측정을 진행하였는데 그 결과가 Fig. 2에 나타나 있다.

Fig. 2에서 보는바와 같이 220 °C에서 압출 성형한 PBT/Nylon6,12 블렌드 미세모의 경우 비율에 관계없이 분산상인 Nylon6,12 비드가 매우 크게 형성됨을 확인할 수 있었다. 이러한 이유는 낮은 압출온도로 인해 PBT와 Nylon6,12의 용융흐름정도가 저하됨에 따라 유동성이 부족하여 PBT와 Nylon6,12의 상용화가 거의 이루어지지 않았기 때문으로 사료된다. 압출온도 240 °C에서 제조한 PBT/Nylon6,12 블렌드 미세모의 SEM 사진을 살펴보면 연속상인 PBT에 분산되어있던 구형의 Nylon6,12 비드가 소실된 흔적을 확인할 수 있다. 이는 낮은 PBT와 Nylon6,12의 계면결합력에 의해 계면 분리가 일어나 시료 파단시 분산상인 Nylon6,12가 이탈되기 때문인 것으로 판단되며, 이러한 경향은 Nylon6,12의 함량이 증가할수록 줄어드는 것을 알 수 있었다. 압출온도 260 °C에서 제조한 블렌드 미세모의 SEM 사진을 살펴보면 비드의 크기가 매우 감소하였음을

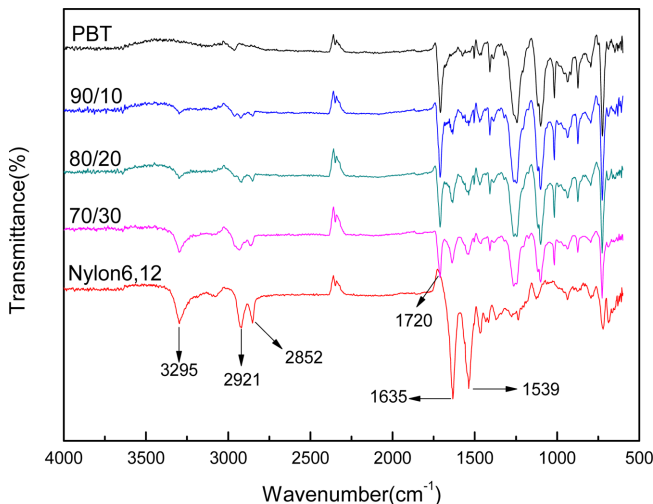


Fig. 1. FT-IR spectra of PBT, Nylon6,12 and PBT/Nylon6,12 blends.

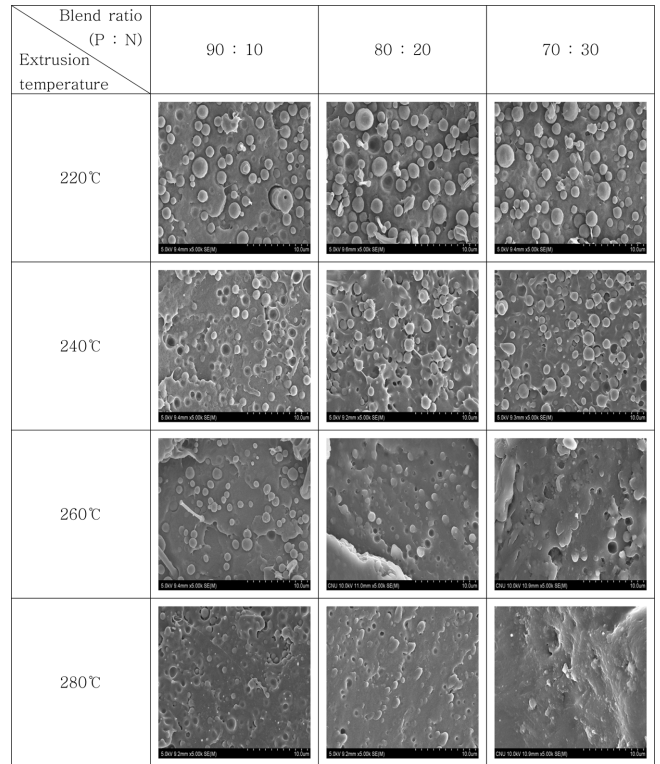


Fig. 2. Effects of blend ratio and extrusion temperature on the cross-section morphology of PBT/Nylon6,12 blends.

확인할 수 있는데 이는 PBT와 Nylon6,12 수지들이 충분히 높은 온도에서 용융되면 유동성이 향상되고 PBT와 Nylon6,12 분자들 간에 접촉 면적이 증가하여 PBT에 존재하는 C=O 구조의 산소와 Nylon6,12의 말단에 존재하는 N-H기의 수소가 수소결합을 원활히 형성하여 계면결합력을 증가시키기 때문으로 사료된다. 또한 Nylon6,12의 함량이 증가할수록 분산상들끼리의 결합이 증가함과 동시에 연속상과의 수소결합 정도가 증가하면서 구형 비드가 나타나지 않고 하나의 연속상처럼 구분이 모호한 형태를 보였다. 280 °C 압출온도에서 제조한 블렌드의 경우도 마찬가지로 비드의 크기가 매우 작고 Nylon6,12의 함량이 증가할수록 연속상과의 경계가 사라짐을 확인할 수 있었다. 이를 통해 PBT와 Nylon6,12 블렌드 시 적합한 압출온도는 260 °C 이상이며, 배합비는 70/30인 것을 확인할 수 있었다.

#### 3-3. DSC 분석

DSC 측정 역시 블렌드 미세모의 상용성을 살펴는데 중요한 역할을 해왔는데, 일반적으로 두 고분자 물질이 서로 잘 상용화 될수록 T<sub>g</sub>나 T<sub>m</sub> 등을 나타내는 피크가 서로 겹쳐 나타나는 것으로 알려져 있다[19-21]. 따라서 본 연구에서도 압출온도와 배합비를 달리하여 제조한 PBT/Nylon6,12 블렌드 미세모의 DSC 분석을 진행하였는데 그 결과가 Fig. 3에 나타나 있다.

Fig. 3는 PBT/Nylon6,12 블렌드 미세모의 T<sub>m</sub>에 대한 DSC 분석 결과를 압출온도 및 PBT와 Nylon6,12의 비율별로 분류한 것이다. 단일수지의 DSC 분석결과 PBT와 Nylon6,12의 T<sub>m</sub>은 각각 227 °C와 216 °C에서 나타났는데 Fig. 3(a)에서 알 수 있듯이 220 °C에서 압출한 블렌드 미세모의 DSC thermograms는 낮은 압출온도의 영

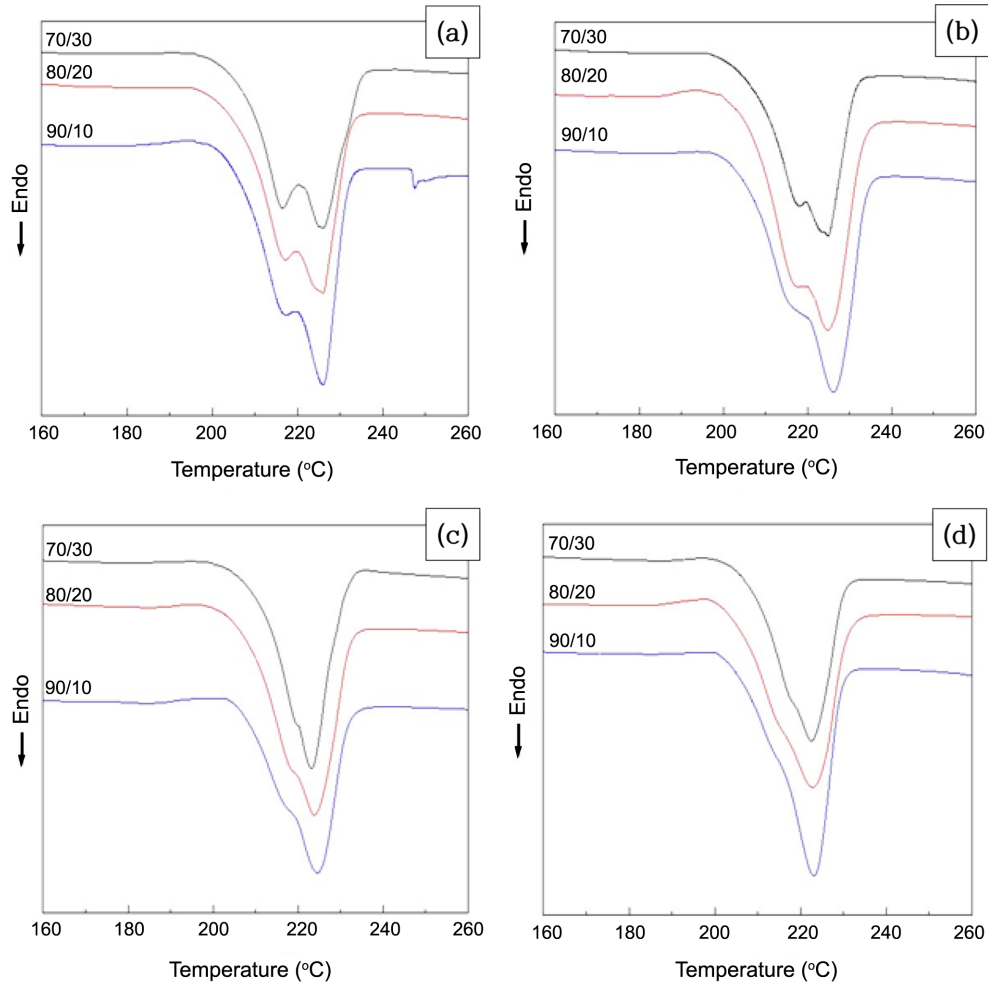


Fig. 3. DSC thermograms of PBT/Nylon6,12 blends produced with various blend ratios at (a) 220 °C, (b) 240 °C, (c) 260 °C and (d) 280 °C.

향으로 두 수지 간에 블렌드가 원활히 진행되지 못해 PBT와 Nylon6,12의 함량에 따라 피크의 세기가 변화할 뿐, 특별한 변화를 보이지 않았다. Fig. 3(b)의 경우 마찬가지로 피크의 세기의 변화가 가장 두드러졌는데 이 뿐만 아니라 약간의 상용성을 보이며 Fig. 3(a)에 비해 전체적으로 두 수지의  $T_m$ 의 경계가 모호해지는 것을 확인할 수 있었다. 또한 Nylon6,12의 함량이 증가할수록 두 수지의  $T_m$  피크 사이의 간격이 점차 줄어들면서 전체적으로 narrow하게 되는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 경향은 260 °C의 압출온도에서 제조한 블렌드 미세모의 DSC thermograms인 Fig. 3(c)에서 두드러져 더욱 피크의 간격이 감소하고 경계가 거의 사라졌으며, 압출온도 280 °C에서 제조한 블렌드 미세모의 경우 Fig. 3(d)에 보이는 바와 같이 하나의 피크처럼 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 이로써 SEM 모폴로지 분석과 마찬가지로 PBT/Nylon6,12 블렌드 미세모의 최적 압출온도는 260 °C 이상이며, 그 배합비는 70/30인 것을 재차 확인할 수 있었다.

### 3-4. 기계적 물성 측정

고분자 블렌드는 구성성분에 따른 분자 간에 작용하는 힘, 구성 성분 상의 크기, 분포 그리고 가공조건에 따라 상용성이 증감하여 기계적 물성이 달라질 수 있다. 따라서 본 연구에서는 압출온도와 배합비에 따른 블렌드 미세모의 상용성 변화 및 압출속도가 기계적

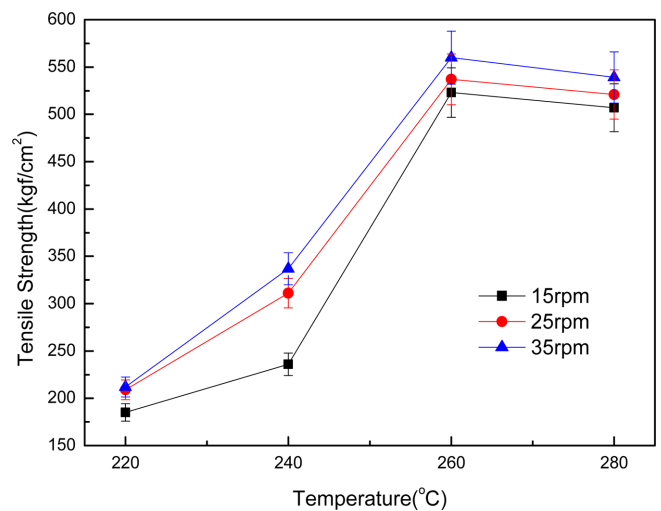


Fig. 4. Plot of tensile strength vs. extrusion temperatures of PBT/Nylon6,12 (70/30) blends.

물성에 미치는 영향을 살펴보기 위해 제조한 PBT/Nylon6,12 블렌드 미세모의 인장강도, 연신율, 굴곡강도 및 굴곡탄성률을 측정하였는데 그 결과가 Fig. 4~7과 Table 1, 2에 나타나 있다.

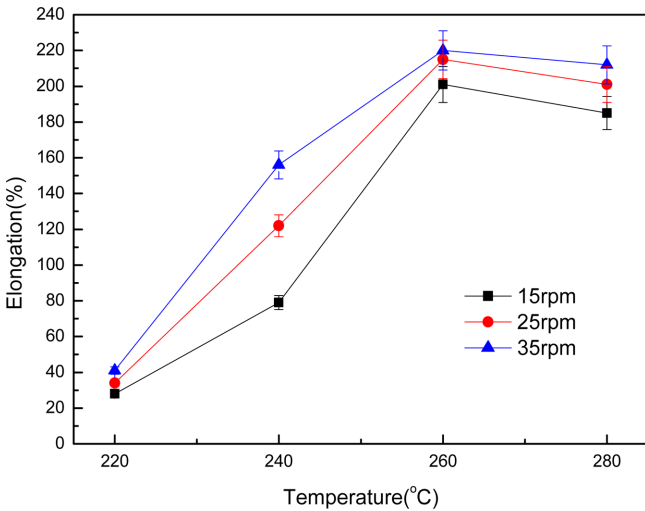


Fig. 5. Plot of elongation vs. extrusion temperatures of PBT/Nylon6,12 (70/30) blends.

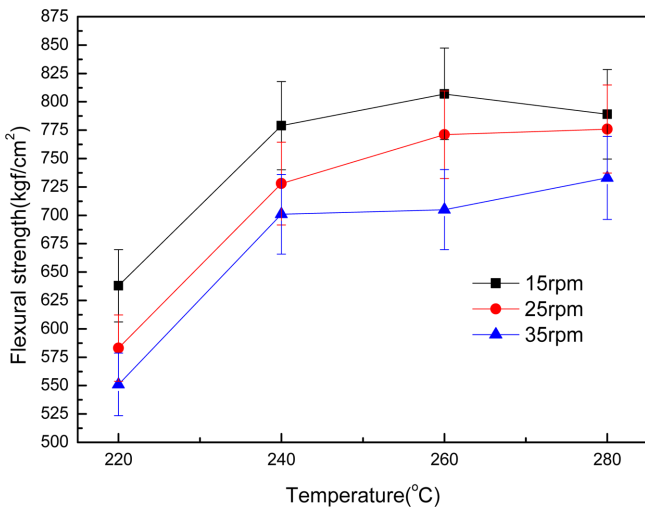


Fig. 6. Plot of flexural strength vs. extrusion temperatures of PBT/Nylon6,12(70/30) blends.

3-5. 인장강도 및 연신율

Fig. 4 및 Fig. 5는 각각 SEM 모폴로지와 DSC 분석을 통해 가장 상용성이 뛰어나다고 판단되는 70/30의 배합비로 제조한 PBT/Nylon6,12 블렌드 미세모의 인장강도 및 연신율을 측정된 그래프이다. Fig. 4에서 보이는바와 같이 PBT/Nylon6,12 블렌드 미세모의 압출온도가 260 °C 까지 높아짐에 따라 인장강도가 점차 증가하였으나, 그 이후에는 약간 감소하는 경향을 보였다. 압출온도와 연신율의 관계를 나타낸 Fig. 5 역시 압출온도 260 °C에서의 연신율이 가장 높게 나타났는데 이는 260 °C 이상의 온도에서는 고열에 의한

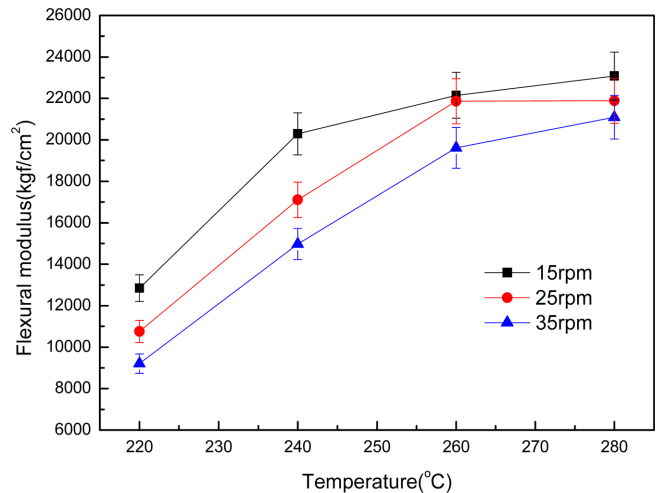


Fig. 7. Plot of flexural modulus vs. extrusion temperatures of PBT/Nylon6,12(70/30) blends.

고분자의 산화로 섬유가 열화되어 기존의 물성을 잃게되기 때문에 사료된다. Table 1은 기계적 물성이 가장 뛰어났던 압출온도 260 °C에서 제조한 블렌드 미세모의 압출속도를 15 rpm으로 제어하여 배합비에 따른 기계적 물성 변화를 나타낸 것이다. Nylon6,12의 배합비 함량이 증가할수록 인장강도는 증가하였는데 이는 SEM과 DSC의 결과에서 확인하였듯이 Nylon6,12의 함량이 증가함에 따라 PBT와 계면결합력이 상승하여 상용성에 영향을 미치지 않으므로 사료되며 연신율 결과도 SEM과 DSC 결과와 잘 일치하는 것을 확인할 수 있었다. Table 2는 PBT와 Nylon6,12 단일 미세모들과 상용성이 가장 뛰어났던 PBT/Nylon6,12(70/30) 블렌드 미세모의 기계적 물성을 비교한 것이다. 220 °C에서 제조한 블렌드 미세모의 경우, 녹는점이 227 °C인 PBT가 충분히 녹지 않아 압출에 어려움이 있어 인장강도와 연신율이 상당히 떨어지는 것을 확인할 수 있었다. 240 °C에서 제조한 PBT/Nylon6,12 블렌드 미세모는 PBT와 Nylon6,12 단일물들의 중간 정도의 값을 나타내었고, 상용성이 뛰어났던 260 °C와 280 °C에서 제조한 블렌드 미세모는 PBT와 Nylon6,12 중에 더 높은 기계적 물성을 갖는 수지와 비슷한 값을 나타냈다. 또한, 압출속도가 높을수록 인장강도와 연신율 모두 증가하는 것을 확인할 수 있었는데, 이는 압출속도가 빠를수록 섬유의 분자배열이 상대적으로 압출물이 흐르는 방향으로 배향하게 되어 배향방향과 같은 방향으로 측정된 인장강도와 연신율이 향상되기 때문이다[22,23].

3-6. 굴곡강도, 굴곡탄성률

인장강도와 연신율 측정에서와 마찬가지로 PBT/Nylon6,12의 배합비를 70/30으로 고정시키고 압출온도를 달리하여 제조한 블렌드 미세모의 굴곡강도 및 굴곡탄성률을 측정하였는데 그 결과가 Fig. 6, 7에 나타나 있다. Fig. 6은 압출온도에 따른 블렌드 미세모의 굴곡

Table 1. Mechanical properties PBT/Nylon6,12 blends produced at 260 °C, 15 rpm with different blend ratios

Blend ratio(wt%)		Mechanical properties			
PBT	Nylon6,12	Tensile strength (kg/cm <sup>2</sup> )	Elongation (%)	Flexural strength (kg/cm <sup>2</sup> )	Flexural modulus (kg/cm <sup>2</sup> )
70	30	523	201	807	22,146
80	20	315	188	699	18,947
90	10	187	150	513	12,259

**Table 2. Mechanical properties of basic polymers and PBT/Nylon6,12(70/30) blends**

Condition of extrusion		Samples	Mechanical properties			
Temp. (°C)	Speed (rpm)		Tensile strength (kg <sub>f</sub> /cm <sup>2</sup> )	Elongation (%)	Flexural strength (kg <sub>f</sub> /cm <sup>2</sup> )	Flexural modulus (kg <sub>f</sub> /cm <sup>2</sup> )
220	15	PBT	85	35	641	12,186
		Nylon6,12	277	20	647	13,398
		P/N blend <sup>a</sup>	185	28	638	12,847
	25	PBT	132	38	580	11,073
		Nylon6,12	306	22	591	12,083
		P/N blend	209	34	583	10,754
	35	PBT	168	46	554	9,815
		Nylon6,12	317	27	537	8,967
		P/N blend	212	41	551	9,205
240	15	PBT	251	129	791	21,578
		Nylon6,12	325	44	768	18,465
		P/N blend	236	79	779	20,289
	25	PBT	290	150	732	17,564
		Nylon6,12	394	52	715	17,014
		P/N blend	311	122	728	17,111
	35	PBT	313	178	705	15,741
		Nylon6,12	421	59	667	13,284
		P/N blend	337	156	701	14,975
260	15	PBT	487	211	822	23,198
		Nylon6,12	531	73	796	21,239
		P/N blend	523	201	807	22,146
	25	PBT	499	224	802	22,598
		Nylon6,12	556	74	764	20,840
		P/N blend	537	215	771	21,864
	35	PBT	517	236	725	19,759
		Nylon6,12	577	79	710	18,744
		P/N blend	560	220	705	19,614
280	15	PBT	482	215	808	23,210
		Nylon 6,12	512	69	785	21,857
		P/N blend	507	185	789	23,078
	25	PBT	485	224	775	21,987
		Nylon6,12	533	73	771	21,217
		P/N blend	521	201	776	21,887
	35	PBT	496	247	712	20,610
		Nylon6,12	545	77	748	21,486
		P/N blend	539	212	733	21,089

<sup>a</sup>PBT/Nylon6,12 blend

강도를 측정된 결과로 Fig. 6에서 보는바와 같이 굴곡강도는 압출 온도가 높아짐에 따라 증가하는 경향을 보였는데 초기 낮은 온도에서는 상용성이 낮아져 두 상간의 계면 분리현상이 나타나다가 온도가 증가함에 따라 PBT와 Nylon6,12의 상용성을 향상시키기 때문에 두 수지 상간의 혼합이 잘 이루어져 계면결합력이 증가하기 때문으로 사료된다. 한편 Fig. 7는 굴곡강도 측정과 동일한 조건에서 제조한 PBT/Nylon6,12 블렌드 미세모의 굴곡탄성률을 측정된 결과로 Fig. 7에서 보는바와 같이 압출온도가 증가함에 따라 굴곡탄성률은 260 °C까지 거의 선형적으로 증가하였으며 그 이후에서는 큰 변화가 없는 것을 확인할 수 있었다. 또한 Table 1을 통해 Nylon6,12의 함량이 증가할수록 굴곡강도와 굴곡탄성률은 같은 경향으로 증가함을 확인할 수 있었는데 그 이유는 앞서 설명했던 것과 같은 맥락으로, 계면결합력 향상에 따른 결과로 보여진다. 블렌드 미세모의 굴곡강도와 굴곡탄성률은 Table 2에서 보는 바와 같이 PBT 단독일 경

우 가장 높았고 Nylon 6,12의 경우 매우 낮게 나타났으며, 두 수지를 블렌드한 결과는 PBT 보다 다소 낮은 값을 갖는 것으로 나타났다. 또한 압출속도가 증가할수록 굴곡강도와 굴곡탄성률 모두 감소하는 것을 확인할 수 있었는데, 이는 앞에서 언급했듯이 블렌드 미세모의 분자들이 압출물이 흐르는 방향으로 배향하게 되는데, 굴곡강도와 굴곡탄성률의 측정은 이 배향과 수직방향으로 측정을 했기 때문인 것으로 사료된다.

이를 종합하여 볼 때, 압출속도가 높아짐에 따라 인장강도 및 연신율은 증가하는데 반해 굴곡적인 특성은 낮아짐을 확인할 수 있었다. 따라서 인장강도와 연신율 및 굴곡적인 특성을 모두 고려하여, 25 rpm의 속도로 압출하는 것이 가장 적절한 것으로 나타났다. 또한 PBT 단독일 경우 연신율과 굴곡적 특성은 뛰어나지만 인장강도가 약하기 때문에 인장강도가 뛰어난 Nylon6,12와의 상호 보완을 통해 기계적 물성을 향상시킬 수 있음을 확인할 수 있었다.

**Table 3. Preparation conditions of PBT/Nylon6,12 core/shell micro fiber**

Code No.	Extrusion ratio (wt.%)		Extrusion Temp. (°C)	Extrusion speed (rpm)	Quenching Temp. (°C)	Draw ratio (%)	Thickness of micro fiber (mm)
	PBT	Nylon 6,12					
PBT	100	0					0.190
Nylon6,12	0	100					0.180
PN7030	70	30	260	25	10	500	0.180
PN6040	60	40					0.183
PN5050	50	50					0.177
PN4060	40	60					0.184

### 3-7. Core/shell 미세모의 제조

앞서 규명한 최적의 제조조건을 토대로 PBT를 core로 하고 Nylon6,12를 shell로 하여 core/shell 구조를 갖는 이중구조 미세모를 제조하였는데, 그 제조조건을 Table 3에 나타내었다.

배합비를 선정함에 있어서 PBT 함량이 80 wt% 이상이거나 30 wt% 이하일 경우, core와 shell의 압출과정에서 절단현상이 일어나거나 지나치게 휘어지는 현상을 보였다. 따라서 PBT/Nylon6,12의 함량을 70/30, 60/40, 50/50, 40/60으로 하여 미세모를 제조하였다. 압출온도는 260 °C로 하여 PBT와 Nylon6,12 수지들의 상용성을 뛰어나게 하고 적절한 용융흐름정도를 갖도록 하였고, 압출속도는 25 rpm으로, 최적의 기계적 물성을 갖도록 하였다. 압출된 미세모를 10 °C 온도에서 수냉시킨 후, 연신기를 이용해 500%로 연신하였다. 제조된 미세모의 두께는 0.177~0.184 mm로 칫솔모로 적용하기에 충분하였다. 제조한 미세모의 SEM 분석을 실시한 사진이 Fig. 8에 나타나있다.

PBT의 함량이 줄어들고 Nylon6,12의 함량이 증가할수록 core와 shell의 두께가 그에 맞게 변하는 것을 확인할 수 있었다. 이를 통해 제조한 미세모는 core와 shell의 구조로 이루어졌음을 확인할 수 있었다. 또한 PBT와 Nylon6,12의 계면도 벌어짐없이 결합되어 있었는데, 이는 앞서 상용성을 높이기 위해 블렌드를 통해 규명한 압출조

건에 따르는 결과라 할 수 있다. 다만 (a)에 보이는 바와 같이 core가 한쪽으로 치우쳐 있거나, (c)와 (d)에서 나타난 것처럼 미세모가 타원형을 보이는 결과는 앞으로도 기술적으로 개선되어야 할 문제이다.

이처럼 core/shell 구조를 통해 두 물질간의 상호 보완을 통해 기계적 물성을 향상시키고 내화학성을 높여줄 수 있다. 또한 core와 shell 각각에 맞는 첨가제를 사용하여 기능성을 부여한 칫솔모의 제조가 가능하게 할 것이며, 나아가 칫솔모의 기술 발전에 크게 기여할 것으로 기대된다.

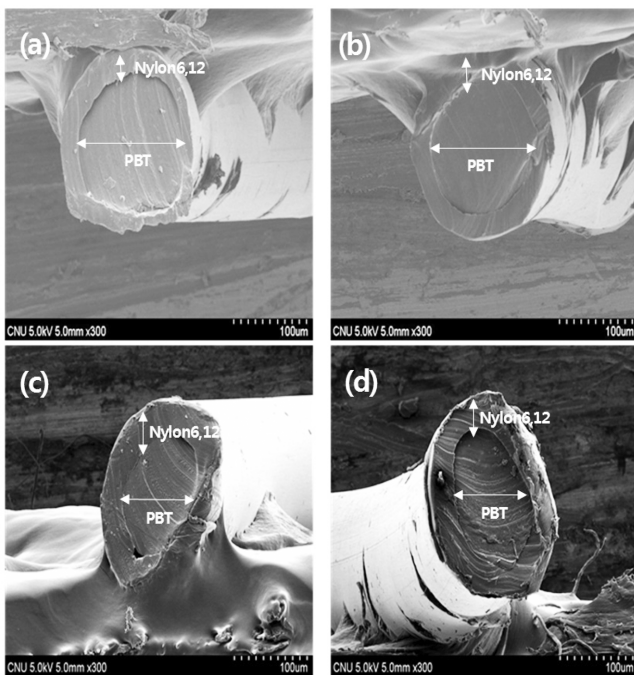
## 4. 결 론

본 연구는 PBT와 Nylon6,12의 블렌드 미세모를 제조하고 이들의 상용성 및 기계적 물성을 검토한 것을 토대로 PBT/Nylon6,12 core/shell 미세모를 제조한 논문으로 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) PBT와 Nylon6,12 및 PBT/Nylon6,12 블렌드 미세모의 구조 확인 결과 Nylon6,12의 양이 증가함에 따라 N-H 피크 및 C-N 특성피크의 Intensity가 증가하는 것으로부터 PBT/Nylon6,12 블렌드 미세모가 제조되었음을 확인할 수 있었다.
- (2) 압출온도가 증가하고 Nylon6,12의 함량이 증가할수록 PBT와 Nylon6,12의 수소결합력이 증가하여 블렌드 미세모 내에 분산상 비드의 생성량이 감소하고 연속상과의 구분이 모호해지는 특징을 나타냈다.
- (3) 블렌드 미세모의 DSC 분석 결과 압출온도가 증가하고, Nylon6,12의 비율이 높아질수록 상용성이 증가하여 두 고분자의  $T_m$  피크의 간격이 좁아지고 경계가 사라지는 것을 확인할 수 있었다.
- (4) PBT/Nylon6,12 블렌드 미세모의 기계적 물성을 측정된 결과 압출온도가 260 °C까지는 인장강도와 연신율, 굴곡강도와 굴곡탄성률 모두 증가하였으며 그 이상의 고온에서는 열화 작용에 의해 기계적 물성이 오히려 감소함을 확인할 수 있었다.
- (5) 블렌드 미세모와 단일섬유들의 기계적 물성을 비교해본 결과 상용성이 뛰어났던 260 °C와 280 °C에서 제조한 블렌드 미세모는 PBT와 Nylon6,12중 기계적 물성이 더 우수한 단일수지와 비슷한 값을 나타내었고, 최적의 압출속도는 25 rpm임을 확인할 수 있었다.
- (6) 블렌드를 통해 규명한 압출조건을 토대로 계면결합력이 우수한 core/shell 구조의 미세모를 제조할 수 있었다.

## 감 사

본 연구는 교육과학기술부와 한국연구재단의 지역혁신양성사업으로 수행된 연구입니다(No. I00087).



**Fig. 8. SEM images of (a) PN7030, (b) PN6040, (c) PN5050 and (d) PN4060.**

## 참고문헌

1. Mahfuz, H., Hasan, M. M., Rangari, V. K. and Jeelani, S., "Reinforcement of Nylon-6 Filaments with SiO<sub>2</sub> Nanoparticles and Comparison of Young's Modulus with Theoretical Bounds," *Macromol. Mater. Eng.* **292**(4), 437-444(2007).
2. Lyu, M. Y., Choi, D. H., Kim, Y. H. and Nah, C. W., "Chemical Resistance of Polycarbonate/Poly(butylene terephthalate) Blends," *Polymer(Korea)*, **34**(3), 237-241(2010).
3. Mallick, S. and Khatua, B. B., "Morphology and Properties of Nylon6 and High Density Polyethylene Blends in Absence and Presence of Nanoclay," *J. Appl. Polym. Sci.*, **121**(1), 359-368 (2011).
4. Araujo, E. M., Hage, E. Jr. and Carvalho, A. J. F., "Thermal Properties of Nylon6/ABS Polymer Blends: Compatibilizer effect," *J. Mater. Sci.*, **39**(4), 1173-1178(2004).
5. Hasan, M. M., Zhou, Y., Mahfuz, H. and Jeelani, S., "Effect of SiO<sub>2</sub> Nanoparticle on Thermal and Tensile Behavior of Nylon6," *Mater. Sci. Eng. A-Struct. Mater. Prop. Microstruct. Process.*, **429**(1-2), 181-188(2006).
6. Penning, J. P., van Ruiten, J., Brouwer, R. and Gabrielse, W., "Orientation and Structure Development in Melt-spun Nylon-6 Fibres," *Polymer*, **44**(19), 5869-5876(2003).
7. Lee, Y. K., Kim, J. M. and Kim, W. N., "Mechanical and Morphological Properties of Poly(acrylonitrile-butadiene-styrene) and Poly(lactic acid) Blends," *Korean Chem. Eng. Res.(HWA-HAK KONGHAK)*, **49**(4), 438-442(2011).
8. Kim, D. and Kim, S. W., "Barrier Property and Morphology of Polypropylene/polyamide Blend Film," *Korean J. Chem. Eng.*, **20**(4), 776-782(2003).
9. Jordhamo, G. R., Manson, J. A. and Sperling, L. H., "Phase Continuity and Inversion in Polymer Blends and Simultaneous Interpenetrating Networks," *Polym. Eng. Sci.*, **26**(8), 517(1986).
10. Wu, S., "Formation of Dispersed Phase in Incompatible Polymer Blends: Interfacial and Rheological Effects," *Polym. Eng. Sci.*, **27**(5), 335-343(1987).
11. Elmendorf, J. J. and van der Vegt, A. K., "A Study on Polymer Blending Microrheology: Part IV. The Influence of Coalescence on Blend Morphology Origination," *Polym. Eng. Sci.*, **26**(19), 1332-1338(1986).
12. Willis, J. M., Favis, B. D. and Lavallee, C., "The Influence of Interfacial Interactions on the Morphology and Thermal Properties of Binary Polymer Blends," *J. Mater. Sci.*, **28**(7), 1749-1757 (1993).
13. Vainio, H. T., Hu, G. H., Lambla, M. and Seppala, J. V., "Functionalized Polypropylene Prepared by Melt Free Radical Grafting of Low Volatile Oxazoline and Its Potential in Compatibilization of PP/PBT Blends," *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**(5), 843-852(1996).
14. Huang, C.-C. and Chang, F.-C., "Reactive Compatibilization of Polymer Blends of Poly(butylene terephthalate) (PBT) and Polyamide-6,6 (PA66): 1. Rheological and Thermal Properties," *Polymer*, **38**(9), 2135-2141(1997).
15. Huang, C.-C. and Chang, F.-C., "Reactive Compatibilization of Polymer Blends of Poly(butylene terephthalate) and Polyamide 6,6: 2. Morphological and Mechanical Properties," *Polymer*, **38**(17), 4287-4293(1997).
16. Kang, T.-K., Kim, Y., Cho, W.-J. and Ha, C. S., "Effects of Amorphous Nylon on the Properties of Poly(butylene terephthalate) and 70/30 Poly(butylene terephthalate)/nylon 6 Blends," *Polym. Eng. Sci.*, **36**(20), 2525-2533(1996).
17. Kim, S.-J., Kim, D.-K., Cho, W.-J. and Ha, C.-S., "Morphology and Properties of PBT/nylon 6/EVA-g-MAH Ternary Blends Prepared by Reactive Extrusion," *Polym. Eng. Sci.*, **43**(6), 1298-1311 (2003).
18. Scaffaro, R., Botta, L., La Manita, F. P., Gleria, M., Bertani, R., Samperi, F. and Scaltro, G., "Effect of Adding New Phosphazene Compounds to Poly(butylene terephthalate)/polyamide blends. II: Effect of Different Polyamides on the Properties of Extruded Samples," *Polym. Degrad. Stab.*, **91**(10), 2265-2274(2006).
19. Tsi, H.-Y., Tsen, W.-C., Shu, Y.-C., Chuang, F.-S. and Chen, C.-C., "Compatibility and Characteristics of Poly(butylene succinate) and Propylene-co-ethylene Copolymer Blend," *Polym. Test*, **28**(8), 875-885(2009).
20. Elmqvist, C. and Svanson, S. E., "A DSC Investigation of Compatibility in Blends of Poly Vinyl Chloride and Ethylene-vinyl Acetate Copolymer," *Eur. Polym. J.*, **12**(8), 559-561(1976).
21. Paci, M., Liu, M., Magagnini, P. L., La Manita, F. P. and Valenza, A., "Compatibility of Blends of Poly(butylene terephthalate) and Liquid Crystal Polymers: a DSC Study," *Thermochim. Acta*, **137**(1), 105-114(1988).
22. Lee, J. G., Park, S. H. and Kim, S. H., "Investigation of Properties of the PET Film Dependent on the Biaxial Stretching," *Polymer(Korea)*, **34**(6), 579-587(2010).
23. Kim, B. S. and Sang, Y. J., "Physical Properties of Ultradrawn Poly(vinylidene fluoride)/Poly(vinyl acetate) Blends," *Polymer(Korea)*, **20**(2), 297-304(1996).