

실리콘 변성 폴리아미드의 합성과 물성

박 정 준 · 박 창 규 · 이 영 무[†] · 허 완 수^{*}

한양대학교 공과대학 공업화학과, *생산기술연구원 화학기술 실용화센터

(1993년 12월 2일 접수)

Synthesis and Properties of Silicone Modified Polyamide

J. J. Park, C. K. Park, Y. M. Lee[†], and W. S. Huh^{*}

Dept. of Industrial Chemistry, College of Eng., Hanyang Univ., Seungdong Ku, Seoul 133-791, Korea

*Korea Academy of Industrial Technology, Chemical Technology Center, Seoul, Korea

(Received December 2, 1993)

요 약 : 폴리아미드의 흡습에 따른 문제를 개선하기 위하여 폴리아미드에 실록산기를 도입하였다. 폴리아미드를 가수분해한 후 실록산 디아민과 반응시켜 실리콘변성 폴리아미드를 합성하였다. IR 분석으로 반응이 진행되었음을 확인하였다. DSC 분석 결과 폴리아미드와 가수분해물에 비해 실리콘 변성 폴리아미드는 T_g 및 T_m 이 저하되는 것을 확인할 수 있었다. X-ray 회절 분석 결과 실록산 디아민 올리고머가 첨가됨에 따라 $2\theta=21^\circ$ 부근에서의 결정성 피크가 감소하는 것으로 보아 나일론의 결정 구조가 무정형화되는 것을 확인할 수 있었다. 실록산 디아민 올리고머가 첨가됨에 따라 접촉각이 커짐을 확인하여 소수성의 증가를 확인할 수 있었으며, 흡습시험에서는 실록산 함유량 증가에 따라 최고 100배 이상의 흡습도 저하를 가져왔다.

Abstract : Siloxane group was introduced to polyamide in order to improve the resistance of water absorption characteristics. The hydrolyzed product reacted with siloxane diamines having different molecular weights. The structure of reaction product was confirmed by IR spectra. DSC thermograms showed that the T_g and the T_m of the silicone modified polyamides were reduced compared with virgin polyamide. X-ray diffraction experiment exhibited that as the siloxane diamine oligomer was added, the polymer became amorphous. Finally, it became fully amorphous when silicone diamine content exceeds 0.5%. Contact angle measurement of silicone modified polyamide showed an increase of hydrophobicity with introducing siloxane units. The moisture resistance of silicone modified polyamide was improved more than one hundred times compared with unmodified polyamides.

서 론

1937년 Carothers의 연구로 Du Pont사에서 폴리카사메틸렌 아디프아미드, 나일론-66이 개발되었다. 나일론이라고 불리는 폴리아미드는 사슬에 반복 구조로서 아미드기를 가지는 합성 고분자이다.^{1~4}

화학구조가 다른 여러종류의 나일론이 있으며, 이들은 내약품성, 내유성 및 내마찰성, 내마모성이 좋

다. 또한 압출, 사출, 블로우 성형 등 광범위한 가공성을 지니고 있으며, 단량체의 공급비를 변화시켜 공중합체로 쉽게 유도된다. 그 용도는 일반성형품, 접착제, 전선피복, 용액코팅 등 다양하다. 최근에는 유리섬유나 탄소섬유, 또는 무기물 충전제를 강화함으로써 물리적 특성을 향상시킨 강화 나일론, 전기 전도 부분과 OA기기 관련 용도의 고내열성, 내아크성을 부여한 난연 나일론, 다른 고분자와의 블렌드,

또는 두가지 이상의 단량체 조성 변화에 의해 각종 특성을 갖게 하는 변성 나일론 등이 개발되어 있다.^{5~6} 그러나 이들 모두 극성인 아마이드결합을 가지고 있고 친수성이 있어 흡습에 의한 치수 변화가 크기 때문에, 흡습에 의해 기계적 강도가 저하하는 반면 유연성과 내충격성은 증가한다.^{5~6} 전선 코팅용 수지로 사용되는 일부 폴리아미드 수지는 코팅 후 장시간 보관하게 되면 흡습으로 인하여 제품의 점착성 문제가 야기되었으며 그로 인하여 제품불량의 원인이 되었다.

Wang과 Lin 등은 나일론-6을 가수분해하여 여기에 방향족 그룹을 도입하는 나일론 변성 실험을 행하였는데, 그 결과 방향족 폴리아미드인 Nomex랑 증가에 따른 유리전이온도(T_g) 및 용융온도(T_m)의 상승을 가져왔고, 기계적 강도의 증가를 확인하였으며, 반응의 진행에 따른 X-선 회절 분석 결과 결정성 피크의 변화를 확인하였다고 보고하였다.⁷ I. Auerbach와 M. L. Carnicom 등은 나일론-66의 흡습거동을 검토하여 보았는데 흡습에 따라 강도 및 T_g 저하, 치수변화, 피로 수명 감소 등을 관찰하였다.⁸ 또한, M. Kajiyama 등은 폴리디메틸실록산(이하 PDMS로 약칭)과 방향족 폴리아미드를 이용한 새로운 다블록 공중합체를 합성하였다. 그 결과 소량의 PDMS첨가에 의해서도 고무강화 아라미드 플라스틱의 성질을 나타내고 그 양이 증가함에 따라 열가소성 탄성체의 성질을 나타낸다고 보고하였다.⁹

본 연구에서는 저흡습성 폴리아미드를 개발하기 위하여 코팅용 나일론 수지에 소수성을 나타내는 실리콘 그룹을 주쇄에 도입하여 실리콘 변성 폴리아미드를 합성하고 그의 열적성질과 흡습정도를 살펴보았다.

실 험

시약 및 기기. 폴리아미드는 시판되고 있는 Platabond 1422F(Schenectady Chem. 사 제조)를 사용하였으며, 그 조성은 나일론-6와 나일론-66가 6

대 4로 존재하는 블랜드물이었다. 실록산 디아민 올리고머는 Shinetsu사의 X-22-161AS(분자량 900) 및 X-22-161A(분자량 1680)를 사용하였다.

가수분해에 사용한 황산은 동양화학공업(주)의 98.08% 농황산을 70 wt %로 희석하여 사용하였고, 수산화나트륨은 덕산 제약(주) 제품을 사용하였다. Thionyl chloride(SOCl_2)는 Jin Chemical Co., LTD의 제품을 사용하였고 반응용매로는 Junsei Chemical사의 m-크레졸을 사용하였다. 덕산 제약(주)의 에틸에테르를 사용하였다.

합성된 아마이드-실록산 공중합체의 분석을 위해 IR분광기(FT-IR, Nicolet Model 5-DX), X-ray 회절기(Rikagu Denki Model RAD-C)를 사용하였다. 열분석은 시차주사 열량기(DSC, Du Pont Model 910)를, 점도측정은 유벨로드형의 점도계를 사용하였다. 산기 정량은 페놀프탈레인 지시약을 사용하여 0.1 N NaOH로 적정하여 산기의 양을 측정하여 말단기 정량을 하였다. 접촉각은 Erma사 접촉각 측정기(D1 Gonio meter type)을, 흡습실험은 Karl Fischer(Orion사 Model AF7)를 사용하여 흡습량을 측정하였다.

나일론 블랜드물의 가수분해.

가수분해¹⁰: 질소 기류하에서 환류 냉각관 장착하의 1000 ml 3구 플라스크에 70 wt % 황산 수용액 및 나일론 블랜드물을 넣고, 기름 중탕으로 온도를 140°C까지 승온시켜 3시간 동안 가수분해 시켰다. 가수분해 용해물을 상온으로 하여 1 N 수산화나트륨 수용액으로 중화적정 석출시킨 후, 다시 0.1 N 염산 수용액으로 처리하고, 증류수로 세척, 여과하였다. 여과한 가수분해물을 100°C 감압오븐 속에서 24시간 건조시켜 잔여 수분을 제거시켰다.

말단기 정량¹¹: 나일론 수지 및 시간별 가수분해물 각각 3g씩을 벤질 알코올 75 ml에 녹여 0.1 N 수산화나트륨으로 적정하였다. 적정 시약인 페놀프탈레인 용액은 증류수 10 ml, 에탄올 9 ml 혼합액에 페놀프탈레인 0.1 g을 녹여 만들었다. 산적정용매인 NaOH 수용액은 0.1 N로 만들었다.

수지 및 가수분해물의 적정시 들어간 NaOH 수용

액과 순수 용매에 들어간 NaOH 수용액과의 차이로 부터 각 시료의 중화적정사 들어간 NaOH의 몰수를 계산하여 각 시료의 말단기 당량을 구했다.

본질점도¹² : 본질점도는 용매인 m-크레졸에 나일론 수지 및 가수분해물을 각각 0.5 g/100 ml로 녹여 만들었다. 점도계는 유벨로드형 점도계를 사용하여 40°C에서 측정하였다. 각 샘플에 대하여 각각 5회씩 측정한 다음 오차범위가 가장 적은 3개를 택하여 평균값을 취하였다.

실리콘 변성 폴리아미드의 합성. 앞에서 제조한 가수분해물을 질소기류하에서 m-크레졸에 녹인 후 얼음 중탕을 사용하여 온도를 낮추고 산기를 적정하여 계산한 산의 몰수의 1.1배의 SOCl_2 를 서서히 적하하고 온도를 상온으로 올린 후 실록산 디아민을 첨가하여 24시간 동안 교반하여 반응시켰다.¹³ 첨가한 실록산 디아민의 양은 Table 1에 표시하였다. 반응물을 에테르에 석출한 후 아세톤을 사용하여 미반응 실록산디아민을 제거하였다. 본 실험에서는 재현성을 고려하여 수지가 황산 수용액에 완전히 녹는 시간인 180분 분해 가수분해물을 사용하여 실리콘 변성 폴리아미드를 합성하였다. 물론 그 이전 시간의 것도 합성하였으나 실험상 재현성의 오차가 심하여 연구내용에서 제외하였다. 반응식은 다음 Scheme 1과 같다.

결과 및 고찰

나일론-6와 나일론-66의 블렌드물을 가수분해하였을 경우 가수분해 시간에 따른 가수분해물 1g당 카르복시산 당량 및 가수분해물의 본질점도 변화를 측정해 보았다(Fig. 1).

먼저 산기의 양의 변화를 살펴보면 가수분해 시간에 따라 처음에는 서서히 증가하다가 90분 후에는 비교적 빠른 증가를 나타내었으며, 블렌드물이 거의 녹을 정도인 150분 이후에는 다시 둔화되어 수지가 완전히 녹는 180분까지 완만한 증가를 나타내었다. 이것은 초기에는 수지가 분해보다는 용매에 팽윤되는 현상이 우세하나, 수지가 완전히 용해한 90분 이

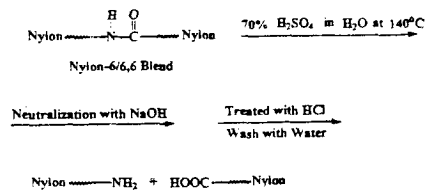
Table 1. Sample Preparation and Yields

Sample name	-COOH eqv. of nylon ^{a)} (-COOH mole $\times 10^{-3}$ /g)	Feed ratio of siloxane (weight ration of siloxane/nylon)	-NH ₂ eqv. of siloxane (-NH ₂ mole $\times 10^{-4}$ /g)	Yields (%)
APA-1	1.43	0.001	0.011	77.2
APA-2	〃	0.005	0.056	81.0
APA-3	〃	0.01	0.112	74.2
APA-4	〃	0.05	0.56	83.2
APA-5	〃	0.1	1.2	79.4
SPA-1	〃	0.001	0.006	82.4
SPA-2	〃	0.005	0.029	78.4
SPA-3	〃	0.01	0.059	72.2
SPA-4	〃	0.05	0.298	79.7
SPA-5	〃	0.1	0.594	74.8

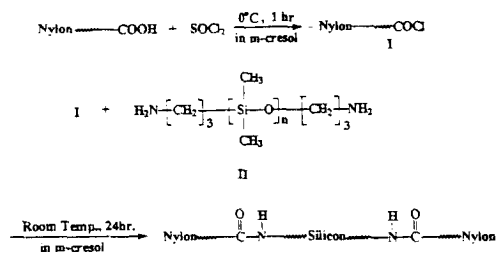
a) Hydrolyzed Nylon-6/66 Blend Hydrolyzed by 70% H_2SO_4 in H_2O

* Molecular weight of siloxane : APA : M.W 900, SPA : M.W 1680(g/mole).

1. Hydrolysis



2. Modification



Scheme 1.

후에 급격한 분해가 이루어지는 것으로 생각된다.

그리고 본질점도의 경우에 있어서는 산기의 당량의 경우와는 달리 처음에 비교적 빠른 감소를 나타내는데, 이는 가수분해에 의한 초기의 분자량의 감소폭이 나중의 분자량의 감소폭보다 크기 때문이라

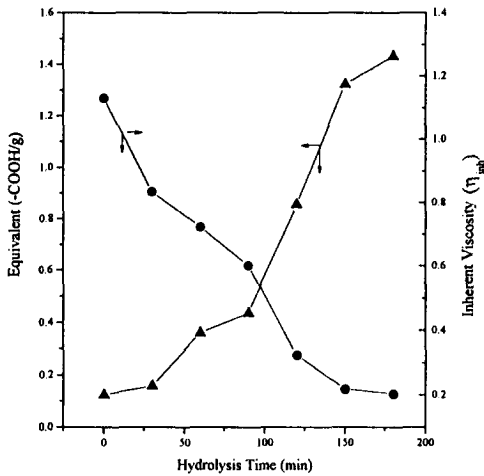


Fig. 1. Effect of hydrolysis time of polyamide on carboxylic acid content (●) and inherent viscosity (▲).

고 생각된다.

본 실험에 사용한 시료명과 조성 및 수율을 표 1에 나타내었다. 분자량 약 900인 실록산 디아민을 사용하였을 경우를 APA로, 분자량 약 1680인 실록산 디아민을 사용하였을 경우를 SPA로 명명하였다. 합성에 이용한 나일론 수지의 가수분해물은 일정양으로 고정하고, 가수분해물 1g당 실록산 디아민을 0.001g에서 0.1g까지 다섯 단계로 조성을 달리하여 반응하였는데, 그 양에 따라 1에서 5까지 표시하였다. 3시간 가수분해물의 카르복시산기의 당량은 가수분해물 1g당 1.43×10^{-3} 이었으며, 이때 가수분해물 1g당 반응한 실록산 디아민의 아민기 당량은 APA의 경우 0.011×10^{-3} 에서 1.12×10^{-3} 이었으며 SPA의 경우 0.006×10^{-3} 에서 0.594×10^{-3} 이었다. 각각의 수율을 보면 72%에서 83%까지 다양한 경향을 나타냈는데, 그것은 실리콘 변성 폴리 아미드가 합성되었을 때 점액정질을 나타내기 때문에 회수의 어려움으로 인한 실험적 손실에 기인한다고 생각한다.

Fig. 2에 각 반응 단계별 DSC 열분석을 나타내었다. Fig. 2 a)의 블렌드물인 경우 T_g 가 79°C, T_m 이 약 148°C이었으며, Fig. 3 b)의 가수분해물인 경우 T_g 가 52°C, T_m 이 125°C였다. 공중합의 경우 나일론-

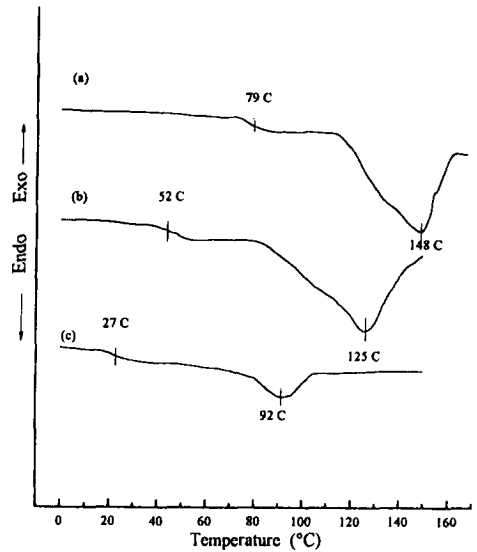


Fig. 2. DSC thermograms of a) unmodified, b) hydrolized and c) PDMS-modified polyamide.

6과 나일론-66의 조성 변화에 따른 T_m 이 최소 약 215°C이고 블렌드물인 경우 T_m 이 약 155°C인 것으로 보아 DSC결과로 볼 때 나일론-6와 나일론-66의 무게비가 약 6대 4인 것으로 확인하였다.¹⁴ 그러나 실록산을 도입하였을 경우 T_g 는 27°C, T_m 은 92°C로 낮아졌는데 이것은 고무상인 실록산이 도입됨에 따라 나타나는 당연한 결과라고 생각된다.

Fig. 3에 각 반응 단계별 IR 스펙트럼의 피크 변화를 나타내었다. Fig. 3 a)의 블렌드물과 Fig. 3 b)의 가수분해물에서 볼 수 없었던 1090cm^{-1} 에서 Si-O-Si 비대칭 신축진동에 해당하는 피크와 1250cm^{-1} 에서 Si-CH₃의 CH₃ 대칭변형에 해당하는 피크 등이 Fig. 3 c)의 실리콘 변성 폴리아미드의 합성물에서 관찰된 것으로 보아 반응이 진행되었음을 확인할 수 있었다.

각 반응 단계별 X-선 회절도 변화를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 4 a)의 블렌드물과 Fig. 4 b)의 가수분해물의 $2\theta=21^\circ$ 에서 나타내는 결정성 피크가 실리콘 변성 폴리아미드인 Fig. 4 c)의 경우에 있어서는 반응이 진행됨에 따라 점점 사라지고 있는 것으로 보아 나일론의 결정이 부정형으로 변화하는 것을 확

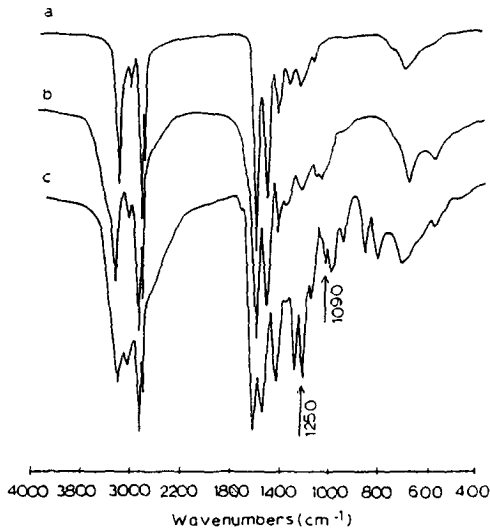


Fig. 3. IR spectra of a) unmodified, b) hydrolized and c) PDMS-modified polyamide.

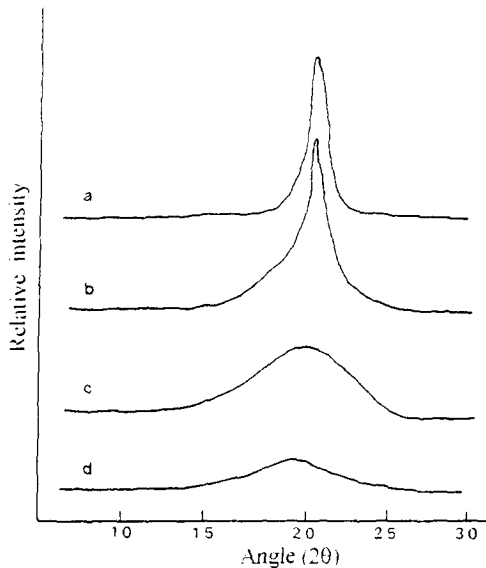


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of a) unmodified, b) hydrolized, c) APA-2 and d) SPA-2.

인할 수 있었다.

Fig. 5는 각 시료의 실리콘 함량에 따라 본질점도의 변화를 나타낸 것이다. 나일론 1g당 실록산 디아민의 양을 0.001g에서 0.1g까지 변화시켜 가면서 반응시켰을 때 나타나는 본질점도 변화를 살펴보면

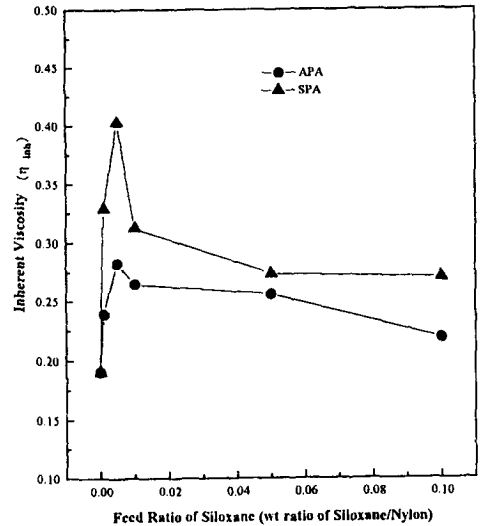


Fig. 5. Inherent viscosities of PDMS-modified polyamides : APA (●) and SPA (▲).

실록산 디아민이 첨가됨에 따라 본질점도가 급격한 증가를 나타내었으며 실록산 디아민의 양이 0.005g에서 가장 높은 점도를 나타내었다. 그 후에는 본질점도가 감소하다가 일정해지는 경향을 나타내었다. 이러한 결과는 0.005g에서 실록산 디아민이 가장 효율적인 사슬 확장자의 역할을 수행하는 것으로 생각되어지며, 그 양이 늘어남에 따라 사슬 확장자의 역할이 아닌 두 개의 반응기중 어느 하나만이 반응하여 반응이 종결되는 것으로 생각되어 진다. 자세한 이유에 관해서는 계속 연구중에 있다.

소수성 정도를 측정하기 위해 접촉각을 측정하여 Fig. 6에 나타내었다. 원래의 수지 및 합성한 수지를 m-크레졸에 녹여 슬라이드글라스위에 코팅하여 감압건조시킨 후 접촉각을 측정하였다. 초기에 실록산이 도입됨에 따라 접촉각이 증가하는 것으로 보아 소수성이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 가수분해물 1g당 실록산 디아민의 반응량이 0.005g 이후에는 거의 변화하지 않는 것을 알 수 있었다. 이는 위의 본질점도와 마찬가지로 그 이후에는 실록산의 양이 증가하지 않기 때문이라고 생각된다.

Fig. 7은 실록산 디아민의 조성에 따른 함수율의 변화를 나타낸 것이다. 접촉각 측정에서 예견된 것과

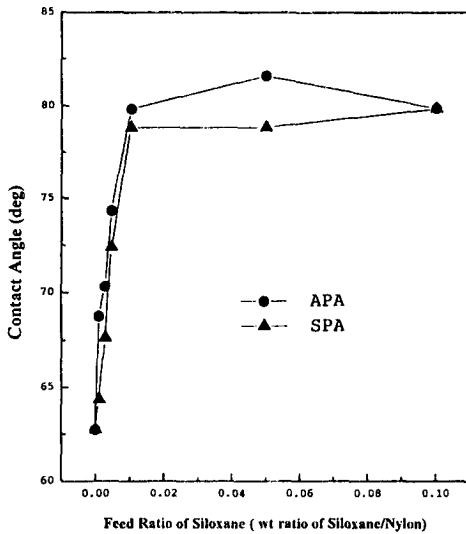


Fig. 6. Contact angles of PDMS-modified polyamides : APA (●) and SPA (▲).

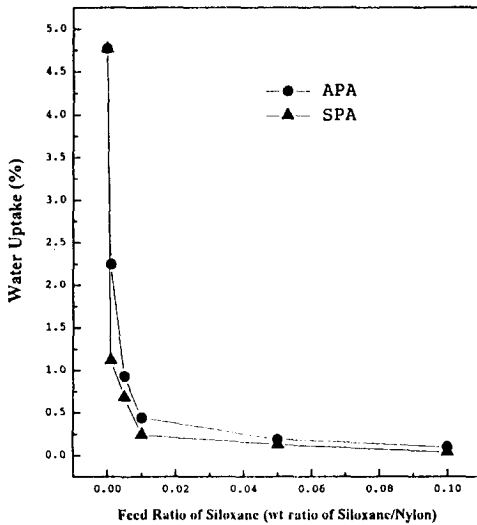


Fig. 7. Water uptake of PDMS-modified polyamides : APA (●) and SPA (▲).

마찬가지로 실록산기가 도입됨에 따라 함수율이 급격히 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 처음에는 급격한 감소를 보이다가 실록산 디아민 양이 0.01 g부터 완만한 감소폭을 나타내었다.

결 론

본 연구에서는 소수성을 나타내는 실록산 디아민을 나일론의 주쇄에 도입한 실리콘 변성 폴리아미드를 합성하였다. 이때 수율은 72~83% 정도를 나타내었으며, IR분석 및 X-선 회절 형태 분석, DSC 열분석을 통하여 각 반응단계별 합성물을 분석한 결과 실록산이 나일론 가수분해물에 도입되는 것을 확인할 수 있었다. X-선 회절 분석시 나일론의 결정형이 실리콘이 도입됨에 따라 무정형으로 변화하는 것을 확인할 수 있었으며, DSC 분석을 통하여 T_g 및 T_m 이 각각 20~30°C, 90~120°C로 낮아지는 것을 확인할 수 있었다. 실록산기 도입시 흡습도는 0.04~0.6%를 나타내었으며 이것은 기존 코팅용 블렌드물에 비해 50~100배 정도의 흡습도 저하를 나타내었다.

감사의 글 : 본 논문은 국민은행 기술지원과제의 연구비 지원으로 수행되었기에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. H. Sekiguchi and B. Coutin, "Handbook of Polymer Synthesis", Part A, edited by H. R. Kricheldorf, Marcel Dekker, INC., p. 802, New York, 1992.
2. W. H. Carothers, U. S. Patent to E. I. du Pont de Nemours & Co. 2, 130, 523 (1938).
3. W. H. Carothers and G. J. Bechet, *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 5289 (1930).
4. N. Yamazaki and F. Higashi, *Adv. Polym. Sci.*, **38**, 1 (1981).
5. 채규옥, *럭키고분자기술*, **9**, Jun, 10 (1989).
6. 서영수, *럭키고분자기술*, **9**, Jun, 15 (1989).
7. H. H. Wang and M. F. Lin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 259 (1991).
8. I. Auerbach and M. I. Carnicom, *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 2417 (1992).
9. M. Kajiyama, M. Kamimoto and Y. Imai, *Macromolecules*, **22**, No. 11, 1988, (1989).
10. Brian S. Furniss et al., "Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry", 4th Ed. p. 1081, Long-

- man Ltd. London, 1978.
11. F. W. Billmeyer, "Experiments in Polymer Science", p. 362, John Wiley and Sons, Inc., 1973.
 12. F. W. Billmeyer, "Experiments in Polymer Science", p. 148, John Wiley and Sons, Inc., 1973.
 13. J. March, "Advanced Organic Chemistry", 4th. Ed. p. 437, John Wiley & Sons, Inc., 1992.
 14. I. Mark, "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", 2nd Ed. vol. 11, p. 347, John Wiley & Sons, Inc., 1988.