

Nylon 6 및 Poly(maleic anhydride-co-methyl methacrylate)를 포함하는 Nylon 6 블렌드의 내후성에 관한 연구

이 승 욱 · 하 창 식[†] · 조 원 제

부산대학교 고분자 공학과

(1994년 6월 20일 접수)

Weatherability of Nylon 6 and Its Blends Containing Poly(maleic anhydride-co-methyl methacrylate)

Seung Wook Lee, Chang Sik Ha[†] and Won Jei Cho

Department of Polymer Science and Engineering, College of Engineering

Pusan National University, Pusan 609-735

(Received June 20, 1994)

요 약 : Nylon 6의 내후성은 산화 방지제와 자외선 흡수제, 자외선 경화제, 안정제 등의 함량이 증가할수록 증가하였다. 2.0phr의 첨가제를 포함하는 nylon 6 필름을 313-280nm의 자외선을 12 시간 조사 하였을때 색차값(ΔE)은 다음과 같은 순서로 감소 하였다. APR > TiO₂ > UV CURE 4M/IRGANOX 1076(1:1) mixture > CHIMASSORB > Modified IRGANOX 1076 > IRGANOX 1076 > UV CURE 4M. IRGANOX 1076과 UV CURE 4M를 혼합한 것은 한 성분을 단독으로 사용할때 보다 내후성이 좋지 않았으며 IRGANOX 1076에 nylon 6를 코팅한 것은 IRGANOX 1076을 사용한 경우보다 내후성이 향상되었고 acetylated nylon 6은 nylon 6보다 내후성이 우수하였다. Nylon 6와 poly(MAH-co-MMA)의 블렌드는 전조성에 걸쳐 비상용계였다. Nylon 6와 poly(MAH-co-MMA)의 블렌드에서 조사시간이 12시간일때 색차값(ΔE)은 poly(MAH-co-MMA)의 농도가 증가함에 따라 감소 하였고 내후성은 증가하였다. 인장강도와 파단신율은 poly(MAH-co-MMA)의 농도가 증가할수록 감소하였다. Nylon 6와 poly(MAH-co-MMA)의 블렌드물은 전형적인 형 구조를 나타내었으며 블렌드물의 상대 결정도는 poly(MAH-co-MMA)의 농도가 증가함에 따라 감소 하였다.

Abstract : The weatherability of nylon 6 was increased with increasing amounts of antioxidants, UV absorber, UV crosslinker, stabilizer, and UVscreener. When the exposure time is 12hr and the content of the additives are 2.0 phr, the color difference change(ΔE) was decreased in the following order ; APR > TiO₂ > UV CURE 4M/IRGANOX 1076(1:1) mixture > CHIMASSORB > Modified IRGANOX 1076 > IRGANOX 1076 > UV CURE 4M. The use of mixed additives of UV CURE 4M and IRGANOX 1076 increased the weatherability of nylon 6 when compared to the use of any one of the additives. It was observed that the weatherability improved when IRGANOX 1076 was coated with nylon 6 by equivolume % compared to the case when only IRGANOX 1076 was used. The weatherability of acetylated nylon 6 was better than for nylon 6. The blend of nylon 6 with poly(MAH-co-MMA) showed two-phase behavior over the entire blend concentrations. The blends of poly(MAH-co-MMA) with nylon 6, the E decreased with increasing the concentration of poly(MAH-co-MMA) when the exposure time was 12hr. The tensile strength and elongation at break were decreased with increasing poly(MAH-co-MMA) concentrations in the blend of nylon 6 with

poly(MAH-co-MMA). It was found that the crystalline structure of nylon 6 was a typical α -form crystalline structure even in the blends with poly(MAH-co-MMA). The relative degree of crystallinity of the blends was decreased with increasing content of poly(MAH-co-MMA).

Keywords : nylon 6, weatherability, additives, color.

서 론

Nylon 6은 인장강도, 굽힘강도, 충격강도가 극히 강하고 전기 절연성, 내약품성이 우수하며 염색성이 좋기 때문에 의류용 섬유 뿐만 아니라 산업자재용 섬유로서 타이어 코드, 어망, 도로용 보강재, oil fence, 로프, 소방호스, 여과포 등을 비롯하여 기어, 베어링 등에 사용되고 있다. 그리고 cotton, rayon, wool 등과 혼방하여 내의, 의복안감, 파카, 양산천, 수영복 등에도 많은 수요가 있다. 그러나 nylon 6은 일광에 노출시 nylon 6 자체의 특성으로 인해 황변현상이 일어난다는 큰 단점이 있는 것으로 알려져 있다. 특히 nylon 6로 실을 짜서 만든 직물은 출고가 늦어질 경우 재고중에 황변이 일어나 반품 사태가 일어나는 것이 산업현장에서 겪는 큰 애로점이다. 광산화의 메카니즘은 열산화와 같이 라디칼 연쇄반응¹으로 알려져 있으며 nylon 6을 비롯하여 nylon 6,6 등과 같은 nylon류는 주로 광분해와 광산화에 의해서 분자 chain의 절단이 일어나는 것으로 알려져 있다. Nylon 분자내 C-C 및 C-N의 결합에너지는 각각 약 80kcal 및 70kcal이며² 이 값에 상당하는 광자 에너지를 갖는 광의 파장은 357nm 및 408nm이기 때문에 가시광선에 의해서도 분자 chain의 절단 가능성이 있다. 그러나 실제로는 340nm 이하의 단파장 자외선에 의해서 분자 chain의 절단이 일어나며 산소 존재하에서는 340nm 이상의 장파장에서도 산화에 의한 절단이 일어난다. 태양 광선은 오존 등에 의해 293nm 이하의 자외선이 흡수되기 때문에 일광에 의한 nylon 6의 산화는 주로 293-340nm의 단파장 자외선에 의한 광산화에 기인하는 것으로 보고¹되어 있다. Nylon 6의 열화를 억제하기 위하여

내후성 물질로서 광의 차폐 효과를 가지고 있는 carbon black을 미세분말로 하여 nylon 6에 잘 분산시켜 사용하거나 열산화 방지제로서 제2동 화합물,³ 망간염, 크롬염⁴ 등이 오래 전부터 알려져 있다. 유기 내후성 약품으로서의 방향족 아민계를 비롯한 여러가지가 알려져 있으나 이들은 대부분 색깔을 가지고 있기 때문에 nylon 6을 섬유용으로 이용할때는 제한을 받을 수 있다.

본 연구에서는 자외선에 의한 nylon 6의 내후성에 대한 습도, 온도, 시간등의 영향을 체계적으로 조사하고 내후성이 있는 산화 방지제, 자외선 흡수제, 자외선 경화제, 안정제, 은폐제 및 개질된 첨가제의 영향을 검토하였다. Nylon 6의 내후성을 증가시키기 위하여 nylon 6의 amide기와 interaction이 예상되는 극성기를 가진 말레인산과 내후성이 우수한 고분자로 알려져 있는 poly(methyl methacrylate)를 만드는 단량체인 methyl methacrylate를 공중합한 poly(maleic anhydride-co-methylmethacrylate) [poly(MAH-co-MMA)]를 nylon 6과 블렌드한 후 블렌드물들에 대한 열적성질, 인장강도, 결정구조 및 색차 등을 측정하여 상용성과 내후성에 대하여 논의 하였다.

실 험

시약. Nylon 6는 (주) 동양 나이론의 수평균 분자량(Mn)이 17,000인 nylon 6을 formic acid에 녹인 후 diethyl ether에 재침전을 시킨 다음 향량이 될때까지 건조를 한 것을 사용하였고 poly(vinyl alcohol) (PVA)은 일본 WAKO사의 Mn이 22,000인것을 사용하였다. 첨가제로 산화방지제인 IRGANOX 1010(IR 10), IRGANOX 1076

(IR 76), 3-(3,5-ditertbutyl-4-hydroxyphenyl)-propionate(BHP)와 자외선 흡수제인 CHIMASSORB(CHIM), TINUVIN 327(TV 327), TINUVIN 770(TV 770) 및 자외선 경화제 UV CURE 4M(UVC)은 CIBA-GEIGY사의 제품을 사용하였다. 안정제로는 일본 ARAKAWA사의 alkyl phenolic resin(APR), terpene phenolic resin(TPR)을 사용하였으며 은폐제로는 미국 DuPont사의 titanium dioxide(TiO_2)를 사용하였다. Maleic anhydride(MAH)는 Junsei사의 특급 시약을 사용하였고 methyl methacrylate(MMA)는 Katayama사의 특급 시약을 사용하였으며 개시제인 benzoyl peroxide(BPO)는 Hayashi사의 특급 시약을 사용하였다. 그 이외의 용매는 1급을 사용하였다.

기기. 공중합체의 특성 결정은 Analect 167 FTIR Spectrophotometer를 사용하였고 내후성 시험은 미국 Q Pannel사의 Q-UV Weathering Tester, UV_B313(Q-UV)을 사용하였으며 색차값을 측정하는 Color Difference Meter(CDM)는 일본 Minolta사의 ND-101DP를 사용하였다. 분자량 측정은 미국 Waters사의 Gel Permeation Chromatography Waters244(GPC)를 사용하였으며 인장강도의 측정은 미국 Instron사의 Tensile Tester 4204(Instron)를 사용하였다. 필름 제조는 일본 Yoshimadzu사의 Baker Applicator YBA-3를 사용했고 공중합체와 nylon 6 블렌드물의 열적 성질은 미국 DuPont사의 Differential Scanning Calorimeter (DSC) 1090을 사용하였다. 공중합체와 nylon 6 블렌드물의 결정 구조는 일본 Rikaku Denki사의 X-ray diffractometer model D/max-IIA(XRD)을 사용하였다.

환경 조건에 따른 nylon 6의 내후성 측정. 환경 조건에 따른 nylon 6의 내후성을 측정하기 위하여 nylon 6을 formic acid에 3%의 농도로 녹인 용액을 무황변 코팅지에 applicator를 사용하여 도포한 후 진공에서 항량이 될때까지 건조시켜 필름을 제조하였다. Q-UV를 이용하여 크기와 두께가 $5 \times$

10cm^2 , $35\mu\text{m}$ 인 필름에 습도, 온도, 시간을 변화시키면서 자외선(313~280nm)을 조사한 다음 CDM을 사용하여 색차값(ΔE)을 측정하였다.

첨가제에 따른 색차변화 측정. Nylon 6에 산화방지제인 IR 10과 IR 76 및 BHP와 자외선 흡수제로서 CHIM, TV 327, TV 770을 안정제로서 APR, TPR을 각각 1.0, 1.5 및 2.0phr 함량으로 혼합하여 녹인 용액을 무황변 용지에 코팅하여 필름을 제조한 다음 313~280nm의 광을 조사한 후 ΔE 값을 측정하였다. 은폐제인 TiO_2 는 nylon 6와 상용성이 좋지 않아 nylon 6와 상용성이 있는 PVA에 TiO_2 를 먼저 formic acid를 사용하여 suspension상태로 만든 후 건조하였다. 건조된 분말을 nylon 6에 각각 1.0, 1.5 및 2.0phr 함량으로 혼합한 후 무황변 용지에 코팅하여 필름을 제조한 다음 313~280nm의 광을 조사한 후 ΔE 값을 측정하였다. 첨가제의 개질은 IR 76을 nylon 6와 1:1 비율로 섞은 다음 메탄올에 침전시킨 후 건조하여 분말을 얻은 다음 nylon 6에 1.0, 1.5 및 2.0phr 함량이 되도록 혼합하여 녹인 것을 무황변 용지에 코팅하여 필름을 제조하였다. 이 필름에 313~280nm의 광을 조사하여 ΔE 값을 측정하였다. 첨가제의 병용 효과를 고찰하기 위해 첨가제 중 효과가 가장 좋은 UVC와 IR 76을 1:1로 혼합하여 nylon 6에 1.0, 1.5, 2.0phr로 혼합한 후 무황변 용지에 코팅하여 필름을 제조한 다음 313~280nm의 광을 조사한 후 ΔE 값을 측정하였다.

Nylon 6의 개질. 4g의 nylon 6을 dropping funnel과 reflux condensor가 부착된 3구 플라스크에 넣고 formic acid를 가하여 녹인 후 5.5ml의 acetic anhydride를 dropping funnel에 넣어 적가하면서 24시간 정도 reflux하였다. 반응액을 메탄올에 침전시킨 후 여과하여 진공 건조하였다. Acetylated nylon 6(AN6)과 nylon 6을 일정한 비율로 블렌드하여 필름을 제조한 다음 313~280nm 광을 조사한 후 황변 억제성을 조사하였다.

Poly(maleic anhydride-co-methyl meth-

acrylate) [Poly(MAH-co-MMA)]의 합성. 5g(0.05mol)의 MAH와 4.9g(0.05mol)의 MMA를 중합관에 넣고 100ml의 에틸아세테이트를 가하여 녹인 후 0.01g의 BPO를 넣고 70℃의 항온조에서 72시간동안 중합을 시킨 다음 *n*-hexane에 침전을 시켜 중합체를 여과한 후 항량이 될때까지 건조한 다음 IR 및 GPC로서 Poly(MAH-co-MMA)의 특성을 결정하였다.

블렌드물의 물성측정. Nylon 6과 Poly(MAH-co-MMA)를 formic acid에 녹여 3% 용액으로 만든 다음 블렌드하여 항량이 될때까지 건조한 시료의 유리전이 온도를 DSC DuPont 1090을 사용하여 측정 하였으며 열이력을 없애기 위하여 200℃까지 30℃/min으로 승온하여 1차 scan한 후 급속도로 quenching을 시킨 다음 10℃/min으로 승온하면서 2차 scan을 하여 얻은 thermogram으로 부터 mid-point법으로 T_g 를 결정하였다. 블렌드물의 결정구조는 X-ray를 사용하여 조사하였다. 이때 $CuK\alpha$ 를 Ni로 여과시킨 X-ray를 사용하여 scan angle은 10~40°까지 측정하였다. 시료는 2×2cm² 크기의 필름을 사용하였다. 내후성 측정은 무황변 우레탄으로 코팅한 은폐지에 시료 1g을 formic acid 10ml에 용해시킨 용액을 applicator를 사용하여 두께 35μm로 도포하고 진공 건조기에서 항량이 될때까지 건조를 하였다. 건조된 film을 5×10cm²로 절단하여 Q-UV를 이용하여 ΔE값을 측정하였다. Poly(MAH-co-MMA)와 nylon 6의 블렌드물에 대한 인장강도와 파단신율은 Instron을 사용하여 측정 하였으며 load cell은 1~1000kg을 사용하였다. 인장시험은 ASTM D638-84에 따라 제조를 하였고 crosshead speed는 10mm/min으로 하여 측정을 하였다.

결과 및 고찰

자외선이나 70℃ 이상의 온도에서 nylon을 장시간 방치하면 산화되어 착색을 하거나 기계적 물성의 감소가 일어난다. 광에 의한 nylon의 산화는

model compound로서 N-pentylhexanamide를 사용하여 분해에서 얻어진 생성물을 연구한 결과 생성된 amine이나 1차 amide 및 nylon chain내에 있는 2차 아미드기(∼CO-NH∼)가 산화되어 착색이 되는 것으로 보고가 되어 있다.¹ 따라서 nylon의 황변을 억제하기 위해서는 ① 가능한 햇빛을 피하고 ② 부득이 햇빛에 노출이 되어야 하는 경우 산화 방지제등의 첨가제를 가하여 nylon 자신이 흡수하는 빛의 양을 줄이는 것 ③ nylon내의 ∼CO-NH∼기의 -NH∼에 전자 흡인기를 치환시켜 산화를 억제하는 것 ④ nylon내에 ∼CO-NH∼와 interaction할 수 있는 중합체 또는 공중합체를 물성이 저하하지 않을 범위에서 nylon과 블렌드하여 nylon의 산화를 방지하는 것 등을 생각할 수 있다.

이러한 제어 인자에 대한 실험결과를 색차값과 상관시켜 비교하고자 할때 색채를 나타내는 전문 용어로서는 색상(hue), 명도(luminosity), 채도(chroma) 등이 있다. 색상은 적, 황, 록 등의 색의 심리적 감각에 의한 종별을 나타내고 명도는 색의 어두움 또는 밝음을 나타내며 채도는 색의 심리적 감각 중 선명도, 순도 및 강도 등을 가르킨다. 색차는 표준색과 시료색과의 색공간에 있어서의 두 색의 기하학적 거리에 상당하는 수치로 색채의 차이를 나타내는 것으로 미국 표준국(National Bureau Standards : NBS)에서 제정된 NBS단위를 사용하여 수량적 차이를 연결한 것으로서 Hunter-Schofield의 색차식(1)⁵

$$E = [(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2]^{1/2} \quad (1)$$

에 의해 구할 수 있다. 여기서 L은 명도(luminosity), a는 색상(hue), b는 채도(chroma)를 나타낸다. 색차이론과 내후성과의 관계에 관한 연구는 광화학 반응에 의한 퇴색 mechanism,^{6,7} 광퇴색에 영향을 미치는 각종인자,^{8,9} 및 내후성을 향상시킬 수 있는 처리 방법 등에 대하여 많이 보고되어 있다.⁵ 색차(ΔE)의 수치와 지각으로 느낄 수 있는 색과의 관계는 Table 1과 같이 보고되어 있다. 본

Table 1. The Relationship of Color Difference Value (ΔE) and Observed Color

ΔE value	observed color	ΔE value	observed color
0.0~0.5	Trace	3.0~6.0	Appreciable
0.5~1.5	Slight	6.0~12.0	Much
1.5~3.0	Noticeable	>12.0	Very much

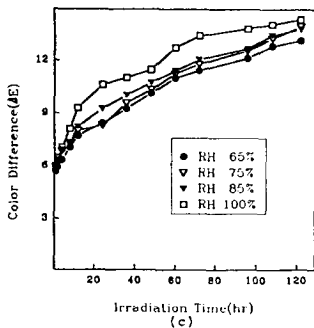
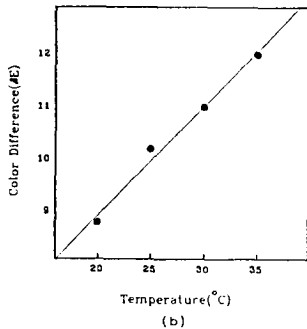
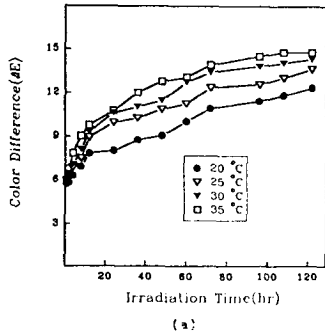


Fig. 1. Color difference change (ΔE) vs. irradiation time, after exposure of nylon 6 films to UV light; (a) at various temperatures, (b) for 36 hrs at various temperatures, (c) at various humidities.

실험에서 Nylon 6 필름의 내후성 정도는 Table 1과 같은 ΔE 값의 기준에 의하여 해석하였다.

Nylon 6의 내후성에 대한 환경 영향. Q-UV를 사용하여 nylon 6 필름에 313~280nm의 광을 습도, 온도 및 시간을 변화시켜면서 조사한 후 CDM으로 측정한 ΔE 값을 Fig. 1에 나타내었다.

Fig. 1의 ΔE 값을 Table 1의 ΔE 값에 따라 비교 설명하면 Table 1에서 감지할 수 있을 정도의 ΔE 값인 6.0에 가까운 값을 나타내는 시간은 Fig. 1(a)에서 20°C에서 2시간, 25, 30 및 35°C에서는 1시간이며 색 변화가 많이 진행 되었음을 뜻하는 ΔE 값 6.0~12.0은 20°C에서 108시간, 25°C에서는 60시간, 30°C에서는 48시간, 35°C에서는 36시간임을 알 수 있다. 즉, 온도가 증가함에 따라 nylon 6의 내후성이 감소하고 시간이 증가함에 따라 내후성이 감소함을 알 수 있다. Fig. 1(a)에서 알 수 있는 바와 같이 자외선 조사 시간과 온도의 변화에 따른 ΔE 값의 변화 경향은 조사시간이 12시간까지는 크게 변하지만 그 이상의 조사시간에서는 천천히 변함을 알 수 있다. Fig. 1(b)에서 조사시간이 36시간일때 온도가 증가함에 따라 ΔE 값은 직선적으로 증가함을 알 수 있다. 이러한 현상은 온도가 증가함에 따라 nylon 6 chain이 산화가 잘 되는데 기인 한다고 볼 수 있다. Fig. 1(c)에서 6.0에 가까운 ΔE 값은 65% 상대습도(RH)에서 2시간, 상대습도가 75, 85, 100% 일때는 1시간이었으며 48시간에서 ΔE 값은 65% RH에서 10.1, 75% RH에서 10.3, 85% RH에서 10.6, 100% RH에서 11.5이었다. 또한 상대습도에 관계없이 조사시간이 증가함에 따라 ΔE 값은 증가하였으며 12시간까지는 크게 증가하였으나 그 이상에서는 서서히 증가함을 나타내었다.

첨가제의 영향. 내후성 첨가제중 산화방지제, 자외선 흡수제, 자외선 경화제, 안정제, 은폐제의 종류와 농도에 대한 영향을 조사하기 위해 30°C 상대습도 100%에서 IRGANOX 1010, 1076 및 BHP와 혼합하여 만든 nylon 6 필름에 Q-UV를 사용하여 313~280nm의 자외선을 조사한 다음

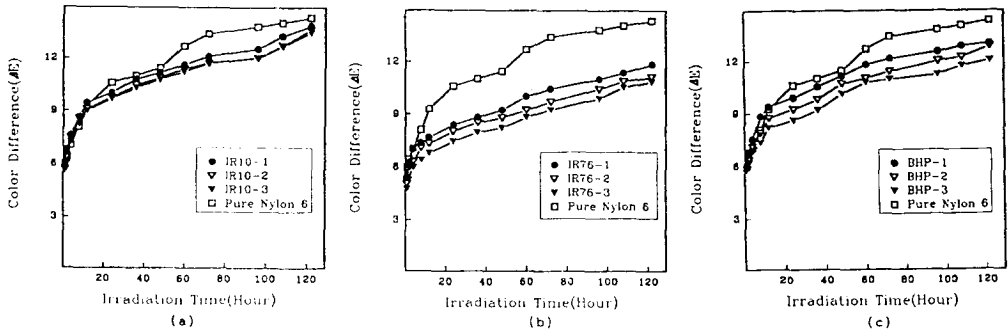


Fig. 2. Color difference change(ΔE) vs. irradiation time, after exposure of Nylon 6 /Antioxidant films to UV light, ; (a) IR10, (b) IR76, (c) BHP.

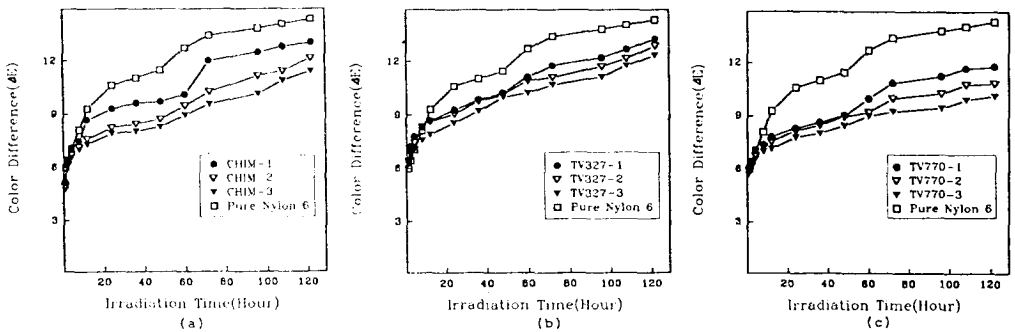


Fig. 3. Color difference change(ΔE) vs. irradiation time, after exposure of Nylon 6/UV Absorber films to UV light. ; (a) CHIM, (b) TV327, (c) TV770.

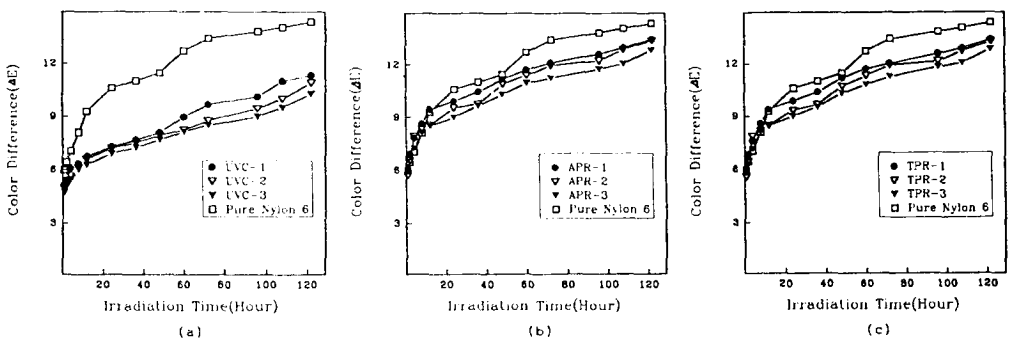


Fig. 4. Color difference change(ΔE) vs. irradiation time, after exposure of Nylon 6/UV Curing Agent and Stabilizer films to UV light. ; (a) UVC, (b) APR, (c) TPR.

CDM을 사용하여 측정한 ΔE 값을 Fig. 2에 나타내었다.

Fig. 2에서 알 수 있는 바와 같이 산화 방지제의 함량이 증가할수록 nylon 6의 필름의 ΔE 값은 감

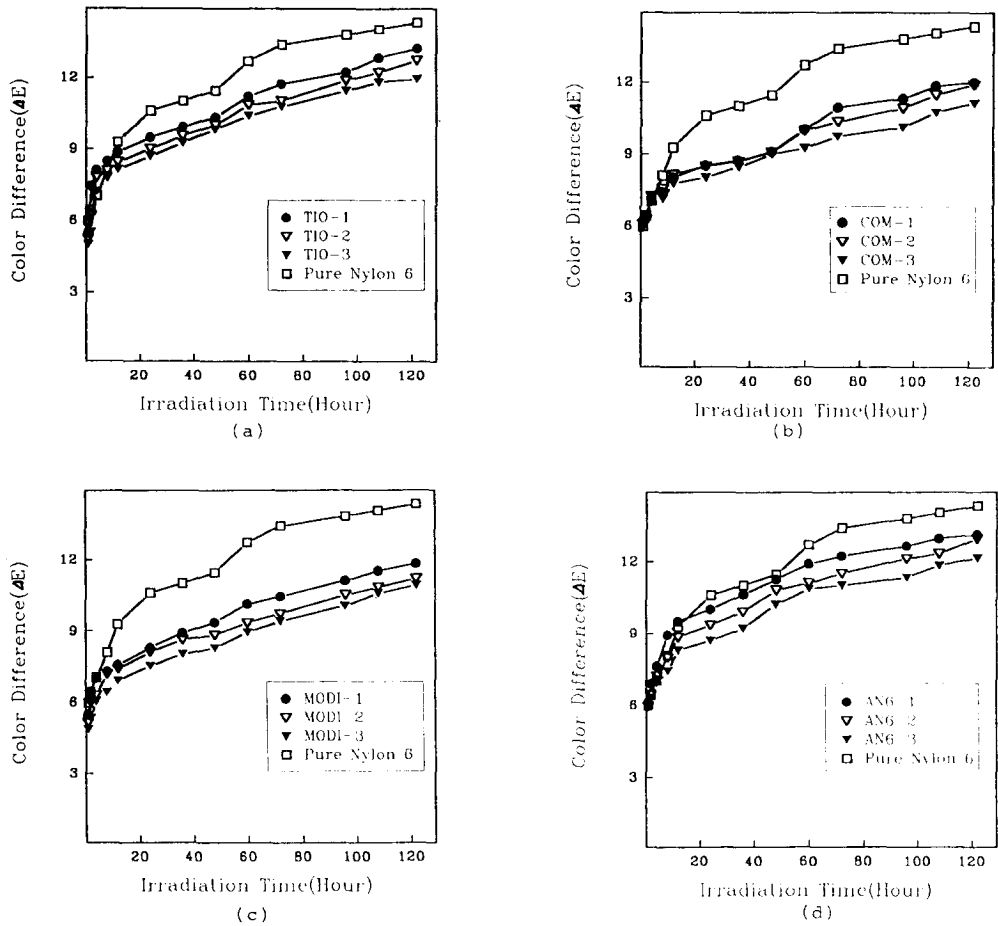


Fig. 5. Color difference change (ΔE) vs. irradiation time, after exposure of Nylon 6/ TiO_2 , Mixtureing Additive, Modified IRGANOX 1076, and Acetylated Nylon 6 films to UV light. ; (a) TIO, (b) COM, (c) MODI, (d) AN6.

소함을 나타내었다. 따라서 산화 방지제의 농도가 증가함에 따라 nylon 6 필름의 내후성이 증가함을 알 수 있다. 이러한 현상은 nylon 6내에 있는 산화 방지제에 의해 산화가 억제된데 기인한다고 볼 수 있다. Fig. 3에서 자외선 흡수제인 CHIMASSORB, TINUVIN 327, 770의 종류에 관계없이 농도가 증가함에 따라 ΔE 값은 감소하였다. 따라서 자외선 흡수제의 농도가 증가함에 따라 nylon 6 필름의 내후성이 증가 하였다. 이러한 현상은 nylon 6에 있는 자외선 흡수제에 의하여 산화가 억제되는데 기인한다고 할 수 있다.

Fig. 4에서 알 수 있는 바와 같이 자외선 경화제인 UV CURE 4M의 농도가 증가함에 따라 ΔE 값은 감소하였다. 따라서 자외선 경화제의 농도가 증가함에 따라 nylon 6 필름의 내후성이 증가 하였다.

Fig. 4에서 알 수 있는 바와같이 안정제인 APR 및 TPR의 농도가 증가함에 따라 ΔE 값은 감소하였다. 따라서 안정제의 농도가 증가함에 따라 nylon 6 필름의 내후성이 증가 하였다. 이러한 현상은 안정제에 의해 nylon 6의 산화가 억제되는데 기인한다고 할 수 있다. Fig. 5(a)에서 은폐제인

TiO₂ 함량이 증가함에 따라 ΔE값은 감소함을 나타내었다. 따라서 은폐제 농도가 증가함에 따라 nylon 6 필름의 내후성이 증가하였다. 이러한 현상은 은폐제에 의하여 nylon 6의 산화가 억제되기 때문이라고 할 수 있다. 내후성 첨가제 중 UV CURE 4M와 IRGANOX 1076을 1:1 무게비로 혼합한 첨가제를 nylon 6에 함량을 달리하여 만든 필름에 Q-UV를 사용하여 30℃, 100% RH에서 313~280nm의 광을 조사한 후 CDM으로 측정한 ΔE값을 Fig. 5(b)에 나타내었다. Fig. 5(b)에서 혼합 첨가제의 함량이 증가함에 따라 ΔE값이 감소하였다. 내후성 첨가제 중 IRGANOX 1076을 nylon 6와 1:1 무게비로 혼합하여 개질한 IRGANOX 1076을 nylon 6과 함량을 달리하여 만든 필름에 Q-UV를 사용하여 30℃, 100% RH에서 313~280nm의 광을 조사한 후 CDM으로 측정한 ΔE값을 Fig. 5(c)에 나타내었다. Fig. 5(c)에서 혼합 첨가제의 함량이 증가함에 따라 ΔE값이 감소하였다. 그리고 개질하지 않은 IRGANOX 1076보다는 nylon 6로서 코팅한 IRGANOX 1076이 nylon 6와의 섞임성이 향상되었으며 이러한 이유 때문에 내후성이 증가함을 나타낸다고 할 수 있다.

개질된 Nylon 6의 영향. Formic acid를 용매로 사용하여 nylon 6과 acetic anhydride를 반응시켜 제조한 acetylated nylon 6을 함량을 달리하여 nylon 6와 블렌드한 다음 용해시켜 만든 필름을 Q-UV를 사용하여 30℃, 100% RH에서 313~280nm의 자외선을 조사한 다음 CDM을 사용하여 측정한 ΔE값을 Fig. 5(d)에 나타내었다. Fig. 5(d)에서 nylon 6의 함량이 증가함에 따라 ΔE값은 감소하였다.

공중합체의 영향. Nylon 6의 황변현상에 대한 공중합체의 영향을 조사하기 위해 nylon 6과 interaction이 예상되는 MMA, MAH를 혼합한 다음 poly(MAH-co-MMA)를 합성하였다. 합성한 공중합체의 IR spectrum을 Fig. 6에 나타내었으며 2940cm⁻¹에서 MMA의 CH₃, 1850 및 1760cm⁻¹

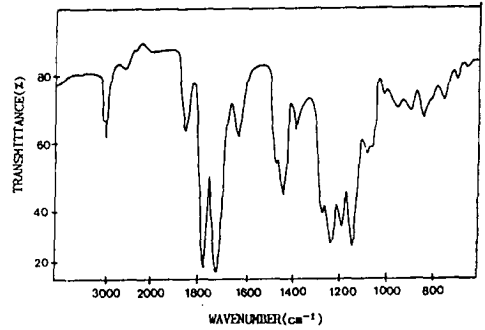


Fig. 6. FT-IR spectrum of poly(MAH-co-MMA).

Table 2. Miscibility based on the Glass Transition Temperature and Optical Clarity of Nylon 6/Poly (MAH-co-MMA) Blends

Copolymer	Copolymer in the Blends(wt%)	Optical Clarity	T _g (°C)	Miscibility
Poly	15	T	40,93	IM
(MAH-co-MMA)	25	C	41,93	IM
	50	C	42,91	IM
	75	C	42,91	IM
	85	C	41,90	IM
	100	C	95	

에서 MAH의 C=O 및 1720cm⁻¹에서 MMA의 C=O, 1450cm⁻¹에서 MMA의 CH₂ bending 및 1240cm⁻¹에서 MMA의 -O-CH₃ 및 MAH의 C-O-C를 확인 하였으며 공중합체 조성은 적정분석¹⁰에 의해 MAH 함량이 37% 및 MMA 함량은 63%이었고 GPC로 측정한 수평균 분자량이 13,200였으며 $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1.92$ 이었다.

합성한 poly(MAH-co-MMA)와 nylon 6를 각각 무게비로 15~85%까지 5개의 함량이 다른 블렌드 필름을 제작한 후 optical clarity와 측정된 T_g를 Table 2에 나타내었다. Table 2에서 알 수 있는 바와 같이 nylon 6와 poly(MAH-co-MMA) 블렌드는 상용성은 없었으나 공중합체의 농도가 25% 이상의 film은 투명함을 나타내었다.

Nylon 6과 poly(MAH-co-MMA) 블렌드의 내

Table 3. Effect of poly(MAH-co-MMA) Concentration on Color Difference Change (ΔE) of Nylon 6/poly(MAH-co-MMA) Blends after Exposure to UV Light at 30°C under 100% RH

TIME (hr)	Color Differencerr(ΔE)				
	85/15	75/25	50/50	25/75	15/85
1	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
2	5.5	5.3	5.2	5.2	5.2
4	6.0	5.8	5.4	5.4	5.4
8	6.9	6.4	6.2	6.0	6.0
12	7.5	7.2	7.2	7.0	7.0
24	8.6	8.1	8.1	7.5	7.5
36	9.0	8.9	8.8	8.1	8.1
48	9.7	9.6	9.6	8.8	8.8
60	10.3	10.1	10.1	9.5	9.5
72	11.0	10.8	10.8	10.1	10.1
96	11.5	11.3	11.3	10.9	10.9
108	12.5	12.2	12.2	11.4	11.4
122	13.4	13.0	13.0	12.1	12.0

Table 4. Tensile Strength of Nylon 6/Poly(MAH-co-MMA) Blends

Copolymer	Copolymer in Blends(wt%)	Tensile strength (kg/cm ²)	Elongation at break (%)
	0	500	280
	15	473	232
P(MAH-co-MMA)	25	427	210
	50	380	153
	75	361	83
	85	339	46

후성은 Q-UV를 사용하여 30°C, 100% RH에서 조성이 다른 nylon 6와 poly(MAH-co-MMA) 필름에 310~280nm의 광을 조사한 다음 CDM으로 측정된 ΔE 값을 Table 3에 나타내었다. Table 3에서 poly(MAH-co-MMA)의 농도가 증가할수록 ΔE 값은 감소함을 나타내었으며 내후성은 증가하였다. 이러한 결과는 EPDM을 포함하는 고분자들의 내후성에 대한 연구 결과¹¹⁻¹⁶와 그 경향이 일치하였다. Table 4에서 nylon 6과 poly(MAH-co-

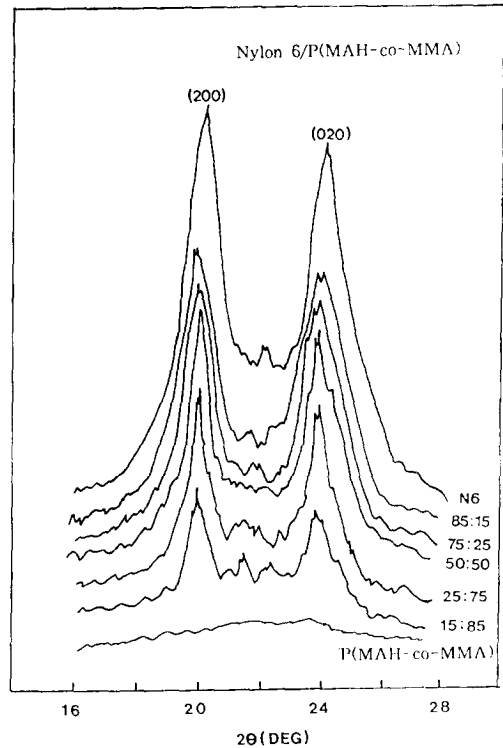


Fig. 7. X-ray diffractogram of nylon 6/poly(MAH-co-MMA).

-MMA) 블렌드물의 인장강도를 나타내었다. Poly(MAH-co-MMA)의 함량이 증가할수록 인장강도와 신율이 감소함을 나타내었다.

Fig. 7에서 nylon 6과 poly(MAH-co-MMA) 블렌드에 대한 X-ray diffraction을 나타 내었다. Nylon은 인접분자의 amide기간의 수소결합을 형성하는 방법에 따라서 구조가 결정된다. nylon 6 수소결합 모델에서 nylon 6의 γ 형은 amide기 평면과 methylene기의 zigzag면이 동일평면이 아니고 분자 chain은 α 형 결정보다 약간 수축되어 있으며 Bragg의 2θ 의 특징에 따라서 α 형 결정($2\theta = 20^\circ, 24^\circ$) 및 γ 형 결정($2\theta = 21.6^\circ$)이 존재하는 것으로 보고¹⁷되어 있다.

Fig. 7의 nylon 6과 poly(MAH-co-MMA) 블렌드의 X-ray 회절에서 알 수 있는 바와같이 $2\theta = 20^\circ, 24^\circ$ 에서 peak가 나타나므로 nylon 6과

poly(MAH-co-MMA) 블렌드물의 결정구조는 전형적인 α 형임을 알 수 있다. poly(MAH-co-MMA)와 nylon 6 블렌드에 대한 $2\theta=20.2^\circ$ 에서 상대 결정도는 공중합체의 농도가 증가할 수록 선형으로 감소함을 알 수 있다.

결 론

Nylon 6의 내후성은 온도, 습도, 시간등이 증가함에 따라 증가하였으며 조사시간이 12시간일때 크게 증가하였고 그 이상에서는 서서히 증가 하였다. Nylon 6의 내후성은 첨가제인 산화 방지제, 자외선 흡수제, 자외선 경화제, 안정제, 은폐제를 첨가하였을때 증가하였으며 또한 이들 각각의 농도가 증가함에 따라 증가 하였다. 조사시간이 12시간일 때 첨가제의 함량이 2.0phr인 각종 첨가제에 있어 ΔE 값의 크기는 $APR > TiO_2 > UV \text{ CURE } 4M / IRGANOX \text{ 1076(1:1) mixture} > CHIMASSORB > Modified \text{ IRGANOX } 1076 > IRGANOX \text{ 1076} > UV \text{ CURE } 4M$ 의 순이었으며 내후성은 $UV \text{ CURE } 4M > IRGANOX \text{ 1076} > Modified \text{ IRGANOX } 1076 > CHIMASSORB > UV \text{ CURE } 4M / IRGANOX \text{ 1076(1:1) mixture} > TiO_2 > APR$ 순이었다. Nylon 6의 내후성에 대하여 UV CURE 4M/IRGANOX 1076을 1:1로 혼합하여 사용한 경우 이들을 단독으로 사용하였을때 보다 내후성이 감소함을 나타내었다. IRGANOX 1076보다 내후성 효과가 우수하였다. Acetylated nylon 6는 nylon 6보다 내후성이 약간 증가함을 나타내었다. Nylon 6과 poly(MAH-co-MMA)의 블렌드는 비상용성을 나타내었으나 25%이상의 poly(MAH-co-MMA)를 포함하는 블렌드물의 필름은 투명하였다. Nylon 6과 poly(MAH-co-MMA) 블렌드에서 조사시간이 12시간일때 poly(MAH-co-MMA) ΔE 값이 감소하였으며 내후성은 증가하였다.

Nylon 6과 poly(MAH-co-MMA) 블렌드에 있어 인장강도와 신율은 poly(MAH-co-MMA)의

농도가 증가할수록 감소하였다. Nylon 6과 poly(MAH-co-MMA) 블렌드의 결정구조는 α 형 구조를 보였으며 공중합체의 함량이 증가함에 따라 결정도는 직선적으로 감소하였다.

감사의 글 : 본 논문은 93년도 산학협동재단의 연구비 지원에 의하여 수행된 “나일론의 황변억제의 관한 연구”의 일부분이며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. W. H. Sharkey and W. E. Mochel, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 300 (1959).
2. L. Pauling and C. Niemann, *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 1860 (1938).
3. ICI, British Pat. 689629 (1953).
4. O. Newsome, *J. Soc. Dyers Colorists*, **66**, 277 (1950).
5. F. Schofield, Natl. Paint, Varnish, Lacquer Assoc. Sci. Soc., Circular, 644(1943).
6. C. H. Giles, A. Yabe, and C. D. Shah, *Text. Res. J.*, **38**, 467 (1968).
7. W. S. Ha, *J. Kor. Soc. Text. Eng. Chem.*, **9**, 3, 24 (1972).
8. G. Baxter, C. H. Giles, M. N. McKee, and N. Macaulay, *J. Soc. Dyers Colorists.*, **71**, 218 (1955).
9. M. M. Colemann and D. F. Varmel, *Macromolecules*, **13**, 1403 (1980).
10. J. S. Fritz and N. M. Lisicki, *Anal. Chem.*, **23**, 589 (1951).
11. S. G. Choi, C. S. Ha, and W. J. Cho, *Polymer (Korea)*, **15**, 5, 539 (1991).
12. D. J. Park, Y. O. Bae, C. S. Ha, B. K. Kim, and W. J. Cho, *Polymer(Korea)*, **16**, 2, 255 (1992).
13. Y. O. Bae, C. S. Ha, and W. J. Cho, *Eur. Polym. J.*, **27**, 2, 121 (1991).
14. D. J. Park, N. J. Lee, C. S. Ha, and W. J. Cho, *J. Appl. Polym. Soci.*, **44**, 727 (1991).
15. C. S. Ha, S. K. Choi, D. S. Lim, and W. J. Cho, *J. Appl. Polym. Sci*, **45**, 1259 (1992).
16. D. J. Park, B. D. Seo, C. S. Ha, and W. J. Cho, *J. Macromol. Sci., Pure and Appl. Chem.*, **A30** (12), 943 (1993).
17. D. R. Holmes, C. W. Burn, and D. J. Smith, *J. Polym. Sci.*, **17**, 159 (1955).