

용융 점도 조절에 의한 나일론6의 가공특성 연구

김효갑 · 김준경* · 임순호* · 이건웅* · 박민* · 강호종†

단국대학교 고분자공학과, *한국과학기술연구원 고분자하이브리드

(2005년 7월 14일 접수, 2005년 9월 27일 채택)

Processing Characteristics of Nylon 6 by Controlling the Melt Viscosity

Hyogap Kim, Jun Kyung Kim*, Soonho Lim*, Kunwong Lee*, Min Park*, and Ho-Jong Kang†

Department of Polymer Science and Engineering, Dankook University,

#8 Hannam-dong, Yongsan-gu, Seoul 140-714, Korea

*Polymer Hybrid Research Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-796, Korea

(Received July 14, 2005; accepted September 27, 2005)

초록 : 용융 점도 조절에 의한 나일론6(N6)의 melt impregnation 공정에서의 용융가공 특성에 대하여 고찰하여 보았다. N6의 용융 점도를 조절하기 위하여 calcium stearate(CaST)를 윤활제로 사용한 결과, 1 wt%의 윤활제의 첨가에 의하여 용융 점도가 감소함을 알 수 있었다. 아울러 폴리카프로락톤(PCL)을 N6에 반응 용융 블렌딩하여 N6의 용융 점도를 낮출 수 있었으며 phenyl phosphite(PP)와 diphenyl phosphite(DPP)를 첨가하여 블렌딩 시 상호에스테르 교환반응을 증가시켜 추가적인 용융 점도 감소를 확인하였다. 이러한 방법들은 N6의 고온 가공의 문제점으로 지적되는 열안정성 저하를 최소화하면서 melt impregnation 공정에서 필수적인 저점도 가공을 가능하게 할 수 있을 것으로 사료된다.

Abstract: Melt processing characteristics of nylon 6 (N6) has been investigated by controlling the melt viscosity in melt impregnation process. Calcium stearate (CaST) was introduced as a lubricant for N6 and the melt viscosity of N6 decreased with adding only 1 wt% of CaST. In addition, reactive blending with polycaprolactone (PCL) was carried out by lowering the melt viscosity in N6. It was found that the melt viscosity of N6 could be controlled and further melt viscosity drop could be obtained by applying phenyl phosphite (PP) and diphenyl phosphite (DPP) to enhance the transesterification between N6 and PCL. Our approaches show that the melt viscosity of N6 could be reduced without loss of thermal stability which is the critical problem in high temperature melt impregnation process of N6.

Keywords: Nylon 6, polycaprolacton, blends, calcium stearate, phosphite.

1. 서론

나일론6(N6)는 높은 인장 강도, 내화학성 및 내약품성으로 인하여 필름 및 섬유 가공 소재로서 널리 사용되고 있다.^{1,3} 또한 N6는 엔지니어링 플라스틱이 갖는 우수한 기계적 특성과 함께 가공성이 우수하여 장섬유 및 단섬유를 보강제로 하는 복합소재의 매트릭스 수지로서 널리 사용되고 있다. 최근 이러한 장점을 살려 N6를 이용한 고성능 열가소성 복합소재를 위한 prepreg의 제조가 melt impregnation process에^{4,5} 의하여 시도되어지고 있다. N6를 이용한 melt impregnation process에서 우선적으로 고려해야 할 사항은 매트릭스 수지의 가공성과 보강 섬유와 나일론수지의 함침성이며 이를 위해서는 저점도 가공이 필수적으로 요구되어지고 있다.

N6의 용융 점도를 조절하는 방법으로는 가공온도의 조절, 윤활제의 사용 그리고 나일론이 갖고 있는 반응성 기를 이용한 반응 용융 블렌딩에 의한 용융 점도 조절을 생각할 수 있다. 가공온도에 의한 용융 점도 조절은 가장 손쉬운 방법이나 impregnation process에서와 같이 수지의 기기 내 체류시간이 긴 경우 고온에서 나일론수지의 열

분해를 피할 수 없다.^{4,5} 일반적으로 윤활제는 분자간의 attraction을 최소화하는 내부 윤활제와 가공기와 고분자의 마찰을 최소화하는 외부 윤활제를 사용할 수 있다. 나일론의 반응성 기를 이용하는 경우, 나일론의 히드록시기 혹은 카복실기와 상호에스테르 교환반응을^{6,8} 통하여 공중합체를 형성시킴으로써 용융 점도 저하를 유발시킬 수 있다.

본 연구에서는 impregnation process에서 나일론의 가공 특성 향상을 위하여 윤활제로 calcium stearate(CaST) 첨가와 N6와 폴리카프로락톤(PCL)과의 반응용융 블렌딩을 통하여 나일론의 점도 조절을 시도하여 보고 이에 따른 열안정성을 확인하여 보았다.

2. 실험

2.1 재료

본 연구에서 사용한 N6는 한국과학기술연구원에서 공급받은 실험용 grade를 사용하였다. 나일론의 용융 점도를 조절하기 위한 윤활제로 Figure 1(a)와 같은 화학구조를 갖는 CaST(분자량 607)를 송원산업으로부터 공급받아 N6에 1-5 wt% 첨가하여 사용하였다. 윤활제의 첨가를 위하여 Haake사의 Rheomix 600P internal mixer를 사용하

†To whom correspondence should be addressed. E-mail: hjkang@dku.edu

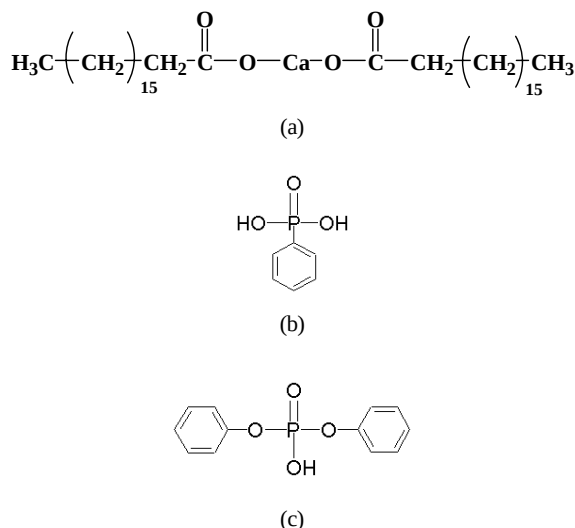


Figure 1. Chemical structure of additives used in this study. (a) CaST, (b) PP, and (c) DPP.

였으며 260 °C에서 10분간 윤활제를 나일론에 블렌딩하였다. N6와의 반응용융 가공을 위하여 분자량이 80000인 Union Carbide사의 PCL을 사용하였으며 internal mixer에서 260 °C에서 10분간 블렌딩하였으며 이때 조성비(N6/PCL)는 100/0, 90/10, 80/20으로 하였다. N6/PCL 반응용융 블렌딩시 상호에스테르 교환반응을 촉진시키기 위하여 Figure 1(b) 그리고 Figure 1(c)와 같은 구조를 갖는 phenyl phosphite (PP)와 diphenyl phosphite(DPP)를 1~10 wt% 첨가하였다.

2.2 유변 물성 측정

N6와 윤활제가 첨가된 N6 그리고 N6/PCL 블렌드는 100 °C에서 4시간 건조 후 직경이 0.5 mm이고 L/D가 30인 다이가 장착된 Instron 모세관 점도계(model 3211)를 사용하여 질소 기류 하에서 이들의 겔 보기 용융 점도를 측정하였다. 이때 측정 온도는 250~290 °C이었으며 전단 속도의 범위는 $10^1 \sim 10^4 \text{ sec}^{-1}$ 이었다.

2.3 열적 특성 변화 측정

N6와 윤활제가 첨가된 N6 그리고 N6/PCL 블렌드의 열 안정성을 확인하기 위하여 Mettler사의 TGA(model TG 50)를 이용하여 dynamic scanning과 isothermal scanning으로 이들의 열 안정성을 확인하였다. Dynamic scanning의 경우, 공기 기류 하에서의 경우 25~800 °C까지 20 °C의 승온 속도로 시료의 질량 감소를 측정하였으며 isothermal scanning의 경우 시료의 유변 물성 측정 온도인 270 °C에서 60분간 공기 기류 하에 TGA cell에 채류시켜 이들의 질량 변화를 확인하였다. 이와 함께 Mettler사의 시차 열분석기(DSC 30)를 사용하여 N6/PCL 블렌드의 열적 특성 변화를 확인하였다. 5~10 mg의 시료를 분당 10 °C의 승온 속도로 -30~300 °C까지 승온하여 용융 온도의 변화와 용융 엔탈피의 변화를 확인하였다.

2.4 N.M.R을 이용한 상호에스테르 교환반응 확인

N6와 PCL의 상호에스테르 교환반응의 측정을 위하여 200 MHz Varian(Gemini 200) ^1H N.M.R.을 사용하였다. N.M.R. 시료는 중수소로 치환된 chloroform과 trifluoroacetic acid를 무게 비로 7:3으로 혼합하여 제조한 시료를 녹여 제조하였다. 얻어진 N.M.R. spectra로부터 1.5, 2.0, 그리고 2.1 ppm에 나타나는 PCL의 proton 피크들의 변화로부터 N6/PCL 블렌드의 상호에스테르 교환반응을 확인하였다.

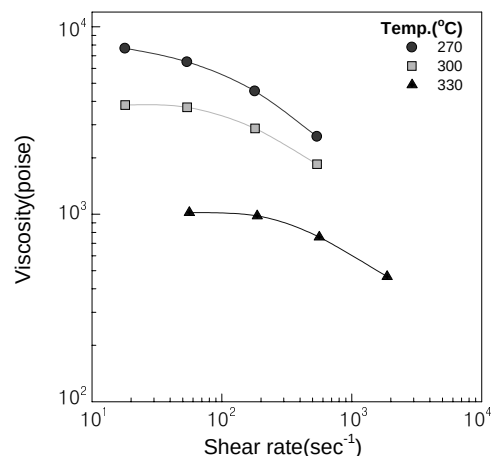


Figure 2. Viscosity of N6 as a function of processing temperature.

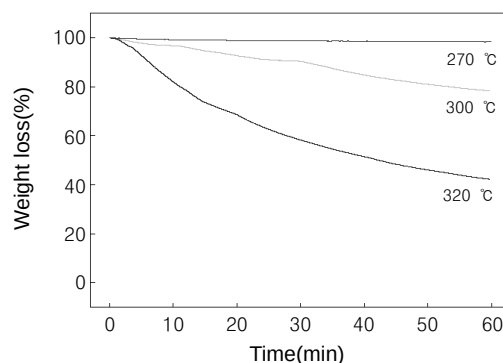


Figure 3. Isothermal TGA spectra for N6 with air environment.

3. 결과 및 토론

3.1 가공 온도에 의한 N6의 점도 조절

Figure 2에 N6의 가공 온도에 따른 용융 점도 변화를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 가공 온도가 증가함에 따라 용융 점도가 감소됨을 알 수 있으며 melt impregnation 공정에 적절한 10^3 poise 정도의 저점도를 얻기 위해서는 330 °C의 고온 가공이 필요함을 알 수 있다. Melt impregnation 공정에서는 보강 섬유를 매트릭스 수지에 함침시키기 위하여 수지를 가공기기 내에 장시간 체류시켜야 한다. 따라서 수지의 가공 온도에 따른 열안정성이 매우 중요하다. Figure 3에 N6의 열안정성을 TGA의 등온 실험을 통하여 확인하여 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 270 °C의 경우 상대적으로 열분해가 적으나 300 °C 이상의 고온 가공의 경우 열분해에 의하여 중량 감소가 현저히 일어남을 알 수 있다. 가공 온도를 증가시키에 따라 중량 감소가 증가되며 저점도 가공을 위한 330 °C 가공에서는 10분 경과 시 20%의 무게 감소가 일어남을 알 수 있다. 이상의 결과로 보아 가공 온도에 의한 N6의 용융 점도 조절의 경우 열분해를 최소화하기 위해서는 가공 온도를 270 °C 이하로 조절해야 하나 낮은 가공 온도에 의하여 impregnation 공정에 적절한 용융 점도를 얻을 수 없음을 알 수 있다.

3.2 윤활제 첨가에 의한 N6의 점도 조절

저온 가공에서 용융 점도를 낮추는 방법으로서 윤활제의 첨가를 생

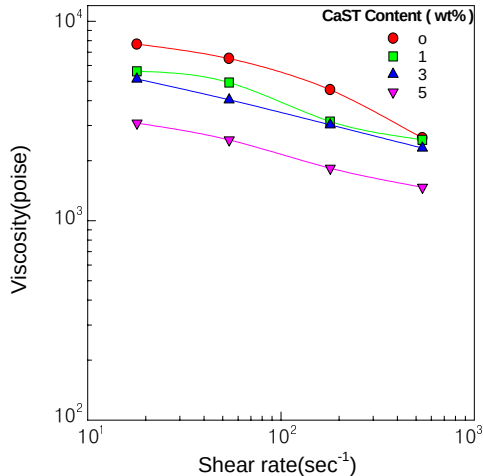


Figure 4. Effect of CaST on melt viscosity of N6 at 270 °C.

각할 수 있다. Figure 4에 윤활제로 CaST가 첨가된 N6의 270 °C에서의 용융 점도 변화를 윤활제의 함량에 따라 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 CaST를 1 wt%만 첨가하여 용융 점도가 급격히 감소되는 것을 알 수 있으며, 3 wt%까지는 용융 점도의 감소 폭이 유사한 반면, 5 wt% 첨가하는 경우 용융 점도가 더욱 더 감소하여 N6를 300 °C에서 가공하는 경우와 유사한 용융 점도를 가짐을 알 수 있다. 이러한 이유는 잘 알려진 바와 같이⁹ 사용 CaST는 모세관 점도계 바렐 금속 표면에 계면을 만들어 N6와 가공 기기 사이 마찰력을 감소시키고 그 결과 현저한 용융 점도 저하를 초래한다. 즉, 이러한 현상으로부터 CaST가 외부 윤활제의 역할을 하는 것을 알 수 있으며 그림에서 보는 바와 같이 CaST의 윤활 효과는 낮은 전단 속도에 더 두드러지며 CaST를 3 wt%까지 추가 첨가하여도 기기 표면과 계면 형성에는 변화를 주지 못하여 더 이상 윤활 효과를 증가시키지 못함을 알 수 있다. 5 wt%의 첨가의 경우 윤활제가 과량으로 첨가됨에 따라 CaST가 바렐 표면에 계면을 만드는 것과 동시에 N6 내부에 존재하여 분자와 분자간의 attraction을 최소화하는 내부 윤활제 역할도 함께 하여 용융 점도를 추가적으로 감소시키는 것으로 사료된다. 하지만 윤활제의 함량이 5 wt%인 N6의 기계적 물성 측정 결과, 인장 강도가 현저하게 감소하는 것으로 보아 N6의 기계적 물성을 유지하기 위해서는 CaST를 윤활제로 사용시 그 양을 최소화하여야 함을 확인할 수 있었다. Figure 5에 윤활제가 함유된 N6의 열안정성을 나타내었다. 윤활제 첨가에 의하여 열분해가 다소 증가되나 Figure 3의 고온 가공에서 같은 현저한 무게 감소가 없음을 알 수 있다. 윤활제에 의한 다소간의 열분해 증가는 전보에서¹⁰ 확인된 바와 같이 이들 윤활제가 N6의 분자량을 감소시켜 열분해를 촉진시키는 역할을 하기 때문인 것으로 사료된다.

3.3 PCL 블렌드에 의한 N6의 점도 조절

Figure 6에 N6/PCL 블렌드의 조성비에 따른 용융 점도 변화를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 PCL을 20 wt% 첨가하는 경우 N6의 300 °C 가공과 유사한 점도를 가짐을 알 수 있다. 이미 알려진 바와 같이¹¹ PCL은 우수한 가공 특성 및 상용성에 의하여 폴리에틸렌과 나일론의 가공 특성의 향상을 위하여 사용되어져 왔다. Figure 6에서의 점도 저하는 PCL의 상대적으로 낮은 점도로 인한 결과임을 알 수 있으나 N6와 PCL의 블렌딩 시 반응 용융가공에 의

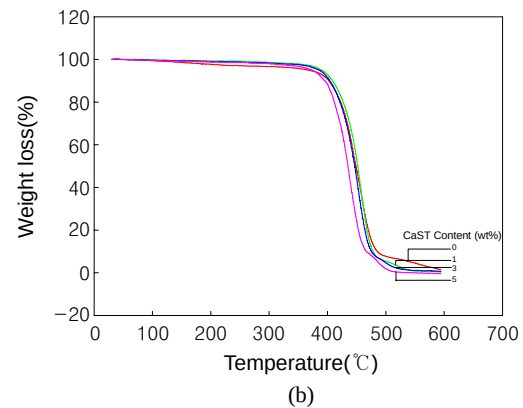
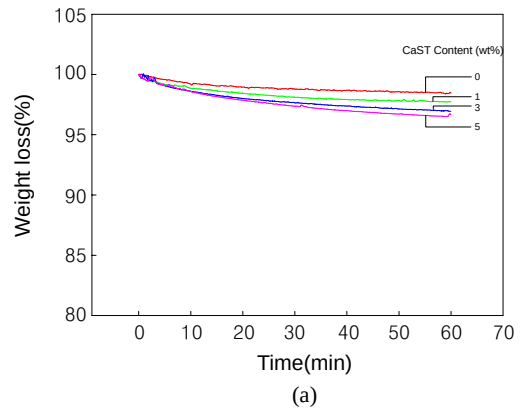


Figure 5. Thermal stability of N6 with CaST. (a) isothermal TGA spectra at 270 °C and (b) dynamic TGA spectra with 10 °C/min.

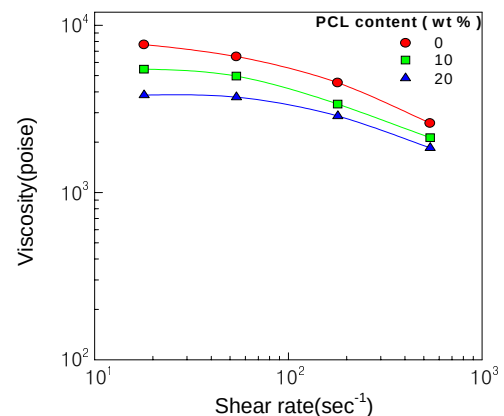


Figure 6. Viscosity of N6/PCL blend as a function of PCL content at 270 °C.

하여 N6와 PCL의 상호에스테르 교환반응에 의한 N6-PCL의 공중합체의 형성에 기인되는 용융 점도 감소 또한 고려할 수 있다. Figure 7에 PCL의 첨가에 따른 N6의 열안정성을 나타내었다. Figure 7에서 보는 바와 같이 20 wt%의 PCL을 첨가하여도 270 °C에서 60분 후 무게 감소는 5 wt% 이내임을 알 수 있으며 비등온 열안정성 또한 PCL의 첨가에 의하여 크게 영향을 받지 않음을 알 수 있다. 이는 Figure 5에서의 윤활제의 첨가에 따른 열안정성 결과와 유사하게 PCL을 첨가해도 N6의 열안정성이 크게 나빠지지 않음을 알

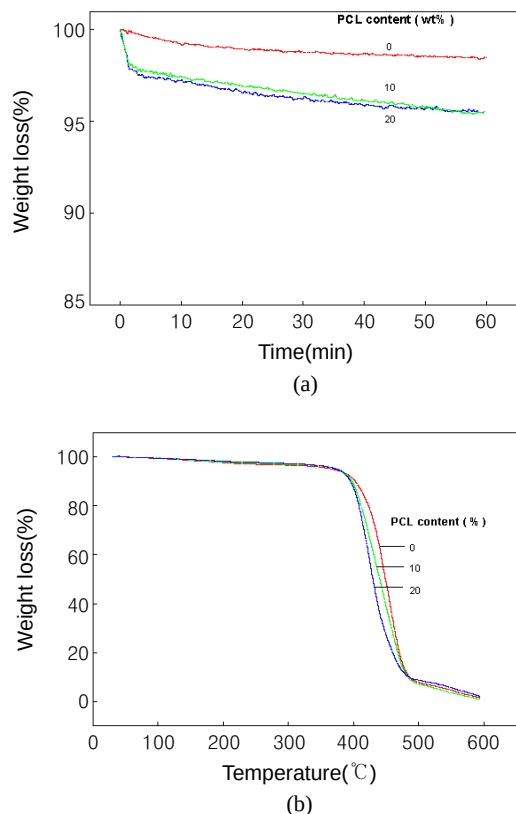


Figure 7. Thermal stability of N6/PCL blends. (a) isothermal TGA spectra at 270 °C and (b) dynamic TGA spectra with 10 °C/min.

수 있다.

앞에서 언급된 바와 같이 melt impregnation 공정에 N6를 적용하기 위해서는 10^3 poise 이하의 낮은 용융 점도가 요구되어진다. 따라서 N6/PCL의 추가적인 용융 점도 감소를 위해서는 이들 블렌드의 상호에스테르 교환반응을 촉진시킬 필요가 있다. 일반적으로 상호에스테르 교환반응은 용융 반응 조건과 다양한 촉매에 의하여 증가되어질 수 있다.⁶ 본 연구에서는 N6와 PCL의 상호에스테르 교환반응의 촉매로 PP와 DPP를 첨가하여 N6/PCL의 용융 점도 변화를 확인하여 보았다. Figure 8에서 보는 바와 같이 두 촉매 모두 이들 블렌드의 용융 점도를 현저하게 감소시킴을 알 수 있으며 각각 5 wt% 정도 첨가하는 경우 N6/PCL의 용융 점도가 10^3 poise 정도를 가짐으로 이는 Figure 2의 N6의 고온 가공에서 330 °C에 해당하는 용융 점도임을 알 수 있다. 이러한 점도의 변화는 촉매 첨가에 의하여 N6와 PCL의 상호에스테르 교환반응이 촉진되어 이들의 공중합체의 형성이 증가되기 때문이다. 형성된 공중합체는 N6와 PCL의 결정 형성을 방해하고 아울러 상대적으로 낮은 용융 온도를 갖게 됨에 따라 용융 점도가 낮아지게 된다. 상호에스테르 교환반응의 변화를 확인하기 위하여 Figure 9에 이들 80/20 블렌드의 열적 특성 변화를 나타내었다. 그림에서 확인한 바와 같이 블렌딩에 의하여 PCL의 용융 피크가 두 개로 나타나며 용융 온도 또한 감소하는 것을 알 수 있으며 N6의 용융 피크 또한 촉매의 첨가에 따라 감소됨을 알 수 있다. 이는 PCL과 N6의 반응 용융 블렌딩에서 발현된 이들의 공중합체에 의하여 PCL의 결정 영역과 N6의 결정 영역이 영향을 받으며 동시에 이들 공중합체가 블렌드의 상용성을 증가시키기 때문

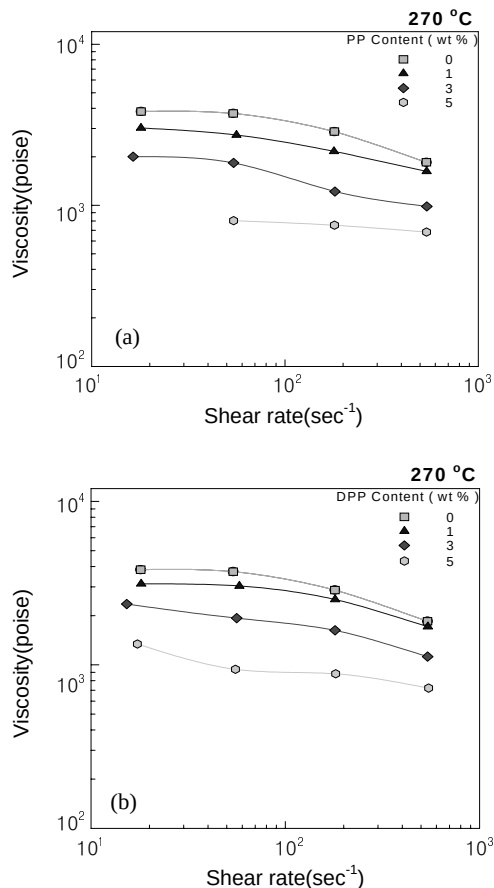


Figure 8. Effect of transesterification catalysts on the melt viscosity of N6/PCL blends(80/20) with (a) PP and (b) DPP.

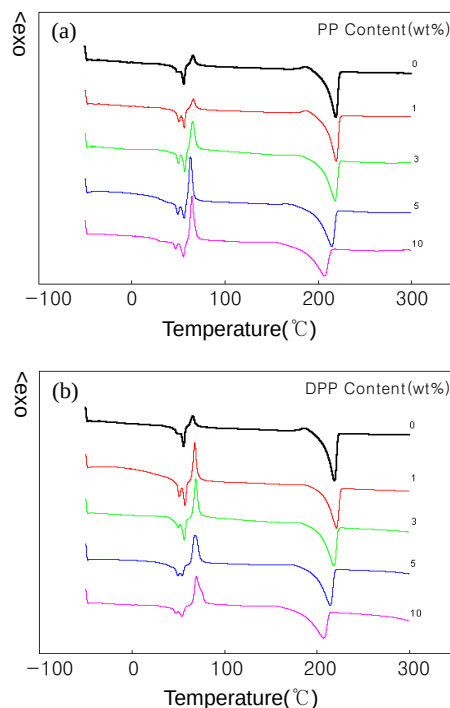


Figure 9. DSC spectra of N6/PCL blends with (a) PP and (b) DPP.

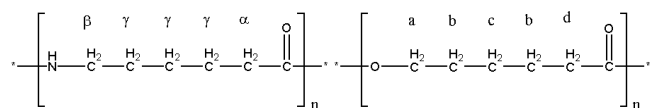
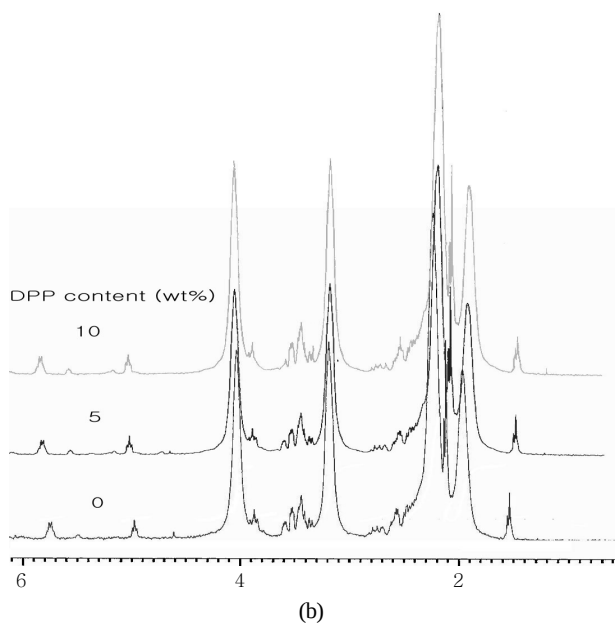
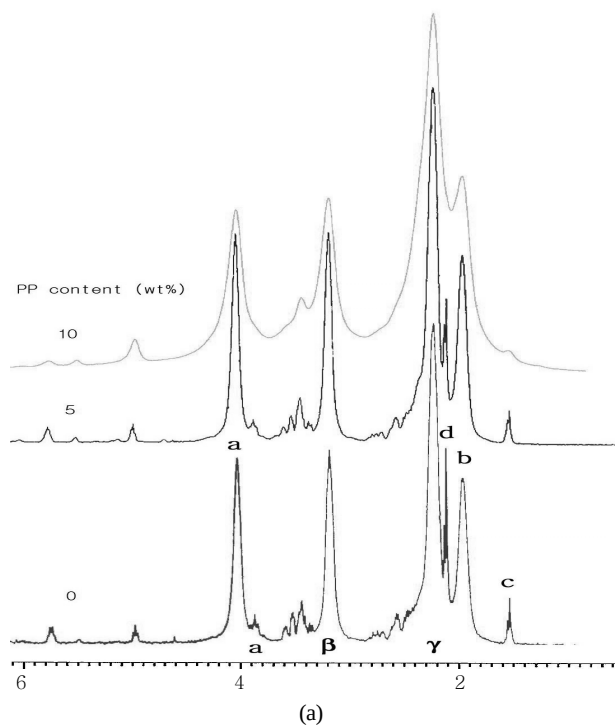


Figure 10. N.M.R. spectra of N6/PCL blends(80/20) with (a) PP and (b) DPP.

이다. 이러한 PCL과 N6의 용융 피크의 변화는 PP와 DPP의 함량을 증가시키는 경우 더 두드러짐을 알 수 있으나 촉매의 종류에 따라 커다란 변화가 없음을 확인하였다. 보다 정량적인 N6와 PCL의 상호에스테르 교환반응 정도를 확인하기 위하여 이들의 ^1H N.M.R

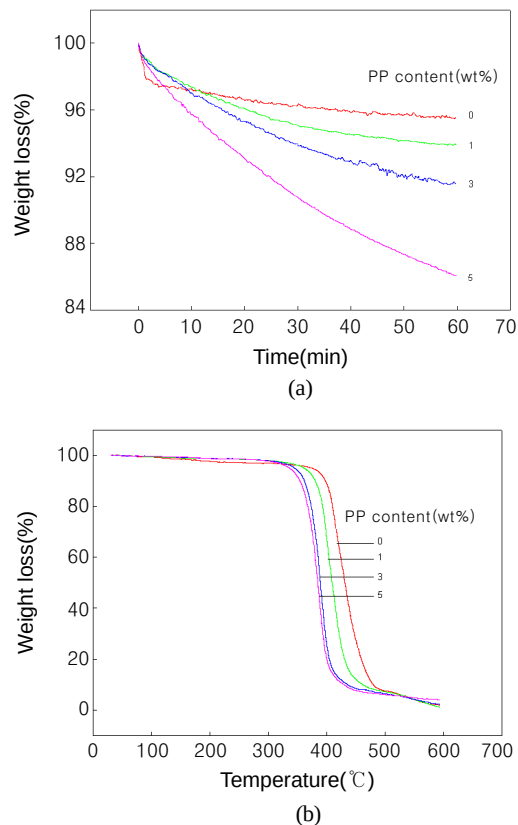


Figure 11. Thermal stability of N6/PCL(80/20) blend with PP. (a) isothermal TGA spectra at 270 °C and (b) dynamic TGA spectra with 10 °C/min.

을 측정하여 Figure 10에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 PCL의 proton에 기인된 1.5, 2.0 그리고 2.1 ppm 피크들이 PP의 첨가에 따라 감소되는 것을 확인할 수 있으며 PP의 함량이 10 wt%인 경우 1.5와 2.1 ppm의 피크는 완전히 사라짐을 알 수 있다. 이는 N6와 PCL의 공중합체의 형성에 따른 주위 환경의 변화에 기인된다. 하지만 Figure 10(b)에서 보는 바와 같이 DPP의 경우 이들 N.M.R. 피크의 변화를 확인하기 어려웠으며 PP의 경우에도 첨가량이 적으면 이러한 변화를 확인하기 어려웠다. 이는 PCL와 N6의 유사한 proton의 화학구조 배치에 기인하는 것으로 생각된다.

Figures 11과 12에 상호에스테르 교환반응 촉매를 첨가하여 상호에스테르 교환반응을 증가시킨 N6/PCL 블렌드의 등은 및 비등온 열안정성을 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 촉매의 종류에 따른 열안정성에는 커다란 차이가 없음을 알 수 있으며 촉매가 첨가되지 않은 즉, 상대적으로 상호에스테르 교환반응이 미약한 블렌드에 비하여 촉매를 첨가시켜 상호에스테르 교환반응을 증가시킨 블렌드의 열안정성이 다소 떨어짐을 알 수 있다. 이는 상호에스테르 교환반응에서 발현된 공중합체에 의하여 상대적으로 결정 영역이 줄어들고 이들 공중합체가 갖는 낮은 열안정성에 기인한다. 하지만 이러한 열안정성의 변화를 330 °C의 고온 가공에서의 열안정성과 비교하여 보면 월등히 우수한 열안정성을 보인다. 따라서 고온 가공에서와 같이 유사한 낮은 용융 점도를 가지며 동시에 상대적으로 우수한 열안정성을 가질 수 있어 상호에스테르 교환반응 촉매를 사용한 N6/PCL 블렌딩을 N6의 melt impregnation 공정에서의 용융 점도 조절의 방법으로 사용할 수 있을 것으로 사료된다.

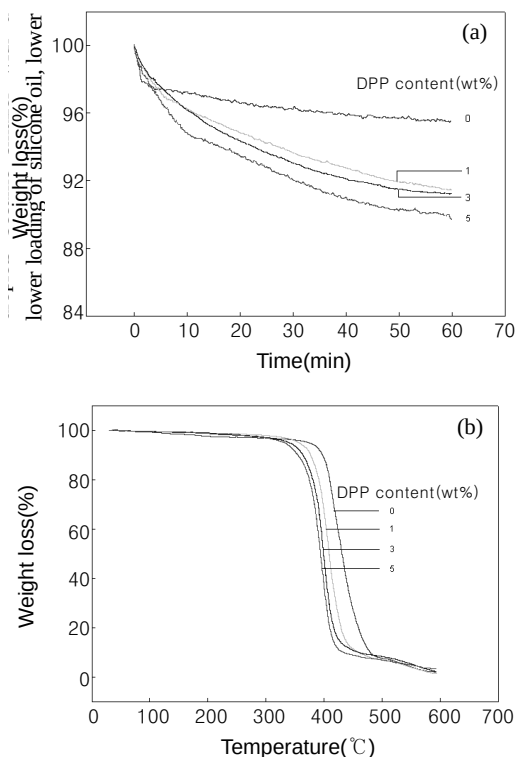


Figure 12. Thermal stability of N6/PCL (80/20) blend with DPP. (a) isothermal TGA spectra at 270 °C and (b) dynamic TGA spectra with 10 °C/min.

4. 결론

본 연구에서는 N6의 점도 조절을 위하여 윤활제의 첨가와 PCL과의 반응 용융 블렌딩을 시도하여 이들의 용융 점도 및 열안정성 변화를 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) N6의 용융 점도 조절을 위하여 가공 온도를 증가시키는 경우, 용

융 점도는 감소하나 melt impregnation 공정과 같이 수지가 가공기기 내에서 장시간 체류하는 경우 고온 가공에서 N6의 열분해가 발생함을 알 수 있었다.

2) 윤활제로 CaST를 첨가하는 경우 270 °C의 저온 가공에서도 300 °C와 같은 용융 점도를 얻을 수 있었으며 동시에 열안정성을 유지할 수 있어 N6의 melt impregnation 공정에 이를 적용할 수 있을 것으로 사료된다.

3) N6에 PCL을 용융 블렌딩하는 경우 PCL의 상대적으로 낮은 용융 점도와 N6와 PCL의 상호에스테르 교환반응에 의하여 N6의 용융 점도가 감소함을 알 수 있었다.

4) 추가적인 N6/PCL의 용융 점도 감소를 위하여 상호에스테르 교환반응 촉매로 PP와 DPP를 사용하면 330 °C의 고온 가공과 유사한 낮은 용융 점도를 얻을 수 있으며 고온 가공에서 보다 상대적으로 우수한 열안정성을 얻을 수 있어 이러한 방법이 melt impregnation 공정에서의 N6의 용융 점도 조절 방법으로 사용 가능함을 알 수 있었다.

감사의 글 : 이 연구는 21C 프론티어 사업을 통한 차세대 소재성형 사업단의 지원으로 연구되었으며 이에 감사를 드립니다.

참고문헌

1. J. A. Brydson, *Polymer Materials*, Butterworth Scientific, 1989.
2. A. Misra and S. N. Grag, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **20**, 121 (1982).
3. S. N. Grag and A. Misra, *Macromol. Chem. Rapid. Comm.*, **2**, 241 (1981).
4. J. Lee, S. Park, S. Park, and D. Baek, U.S. Patent 6,270,851 (2001).
5. K. Lee, J. Lee, and H. Chung, Korean Patent 0343518 (2002).
6. A. M. Kotliar, *J. Polym. Sci.*, **16**, 367 (1981).
7. R. S. Poter and L. Wang, *Polymer*, **33**, 2019 (1992).
8. M. E. Stewart, A. J. Cox, and D. M. Naylor, *Polymer*, **34**, 4060 (1993).
9. J. Edenbaum, *Plastic Additives and Modifiers Handbook*, Chapter 55, Chapman & Hall, New York, 1992.
10. H. Kim, J. Kim, S. Lim, K. Lee, M. Park, and H. J. Kang, *Polymer (Korea)*, **28**, 239 (2004).
11. J. V. Koeske, *Polymer Blend*, Academic Press, New York, Vol. 2, Chap. 22, 1978.