

Nylon 66/Cloisite 93A 나노복합체의 기계적 성질에 대한 Nylon 66 점도 효과

박상철 · 김호겸 · 민경은[†]

경북대학교 고분자공학과

(2012년 9월 12일 접수, 2012년 11월 2일 수정, 2012년 11월 5일 채택)

Nylon 66 Viscosity Effect on Mechanical Properties of Nylon 66/Cloisite 93A Nanocomposite

Sang-Cheol Park, Ho-Gyum Kim, and Kyung-Eun Min[†]

Department of Polymer Science, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea

(Received September 12, 2012; Revised November 2, 2012; Accepted November 5, 2012)

초록: 현재 일반화되어 있는 pilot scale의 복합체 생산설비에서 용융 삽입법으로 nylon 66/Cloisite 93A 나노복합체의 상용화 가능성을 확인하였으며, nylon 66에 Cloisite 93A 도입으로 인장 및 굴곡응력에 대한 강도와 탄성률이 향상되었고, 형태학적 및 결정화 거동의 분석을 통해 Cloisite 93A 함량, nylon 66 점도 및 그에 따른 결정화 거동이 주요 영향요소를 확인하였다.

Abstract: It is found that the commercialization of nylon 66/Cloisite 93A nanocomposite by applying melt intercalation is possible in the composite production facilities of the pilot scale which has been generalized today. The strength and modulus under tensile and flexural stress have been improved with the introduction of Cloisite 93A in nylon 66. Furthermore, it is found through the analysis of morphologic and crystallization behavior that the elements such as content of Cloisite 93A, viscosity of nylon 66 and the crystallization behavior have significantly influences on the characteristics of nanocomposite.

Keywords: nylon 66, nanocomposite, viscosity, mechanical property, crystallization.

서 론

고분자와 점토(clay)의 나노복합체(nanocomposite)는 기존 복합체에 비해 기계적 성질, 난연성, 투과성, 열적특성 등의 물리적 성질의 개선이 가능함에 따라 다양한 분야에서 연구가 진행되고 있으며,¹⁻⁸ 초기 nylon 6로부터 시작된 나노복합체에 대한 연구는 epoxy, polypropylene, polystyrene, polyimide, polyethylene terephthalate, polyurethane, polycarbonate 등 다양한 고분자를 대상으로 연구가 이루어지고 있다.⁹⁻²⁵ 나노복합체 제조를 위한 무기 재료로는 montmorillonite (MMT)가 많이 사용되고 있으며, silicate 층간 거리 확대로 고분자의 삽입을 용이하게 하기 위해 유기화제로 개질하여 사용되는 경우가 많이 보고되어져 있다.²⁶⁻²⁸

폴리아미드계 고분자는 일반적으로 결정성이 높고 기계적 강도, 열안정성, 내마모성 등이 우수하여 다양한 분야에서 여러 가지 용도로 적용이 증가하고 있다. Nylon 6을 적용한 나

노복합체에 대한 연구는 nylon 6만을 적용한 경우에 비해 기계적 성질, 난연성 및 차단성, 열적 성질 등 복합체(composite)의 성능이 향상됨에 대한 많은 연구 결과가 보고되어져 있다.²⁹⁻³³ 그러나 nylon 6 만큼이나 다양한 용도를 지니면서도 nylon 6에 비해 상대적으로 우수한 물리적 성질을 지닌 nylon 66 나노복합체에 대해서는 MMT 함량에 따른 나노복합체의 특성에 대한 연구결과만이 일부 보고되어 있을 뿐이며, nylon 6에 비해 상대적으로 연구결과가 많이 보고되어 있지 않은 실정이다.³⁴

일반적으로 산업에서 적용되는 nylon 66을 포함한 고분자 재료는 요구되는 물리적 성질 또는 가공성 등에 영향을 미치는 요소인 고분자의 분자량, 즉 고분자 점도(viscosity), 즉 용융 흐름 지수(melt flow index)를 재료규격으로 규정하여 적용하는 경우가 많이 있으나, 현재까지 보고된 nylon 66 나노복합체 연구결과에서 nylon 66의 점도에 따른 나노복합체의 특성에 대한 연구결과는 찾아보기 힘든 상태이다. 따라서 나노복합체의 상용화를 위해서는 고분자의 분자량에 따른 나노복합체의 특성 변화에 대한 연구가 요구된다고 할 수 있다. 고분자 또는 고분자 복합체 제품 또는 부품의 경우, 적용되

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: minkyee@knu.ac.kr

는 용도에 따라 특정한 기계적 성질을 요구하는 경우가 많은데, 특히 제품 용도 및 위험성 등의 특성으로 인해 정밀한 생산기술이 요구되는 탄약을 생산하는 방위산업의 경우에는 적용 재료의 선정 및 관리에 엄격한 규격을 적용하고 있다. 일반적으로 탄약 생산에 적용되는 재료로는 금속(metal) 재질을 주로 적용하고, 부분적으로 고분자 복합체 재료가 적용되어져 왔으나, 근래에는 탄약 중량 감소를 위해 요구 성질에 부합하는 낮은 비중의 재료 개발, 생산원가 절감 및 가공성 증대, 그리고 탄약 성능 향상을 위한 대체 재료 개발 등에 있어 고분자 복합체를 적용하려는 시도가 많이 이루어지고 있다. 특히 nylon 66은 다른 고분자에 비해 재료특성이 탄약 부품으로서의 요구 성능에 부합하여 과거부터 탄약에 적용되는 사례가 많이 있다. 탄약의 부품 재료와 같이 특수한 용도로 nylon 66 나노복합체를 적용할 때, 제품의 용도에 따라 비중, 인장강도, 굴곡강도, 충격강도 등 여러 가지 물리적 성질 중 한 가지 특성만이 요구되는 경우가 많으며, 특히 한 가지 물리적 성질 중 일정 범위의 강도만을 요구하는 경우도 빈번하다. 어떤 경우에는 물리적 성질 중 몇 가지의 특성이 복합적으로 요구되는 경우도 있으므로 각각의 물리적 성질에 대한 나노복합체 특성 연구가 반드시 선행되어야 한다.

나노복합체 제조공법으로는 용액법(solution intercalation), 중합법(*in-situ* polymerization), 그리고 용융 삽입법(direct melt intercalation)의 3가지 방법이 주로 알려져 있다. 용액법 및 중합법은 적절한 단량체와 polymer-silicate 용매의 확보가 어려운 까닭에 적용이 제한적이며, 현재 산업의 고분자 생산 공정의 기술과는 융화성이 떨어진다. 이러한 이유로 최근 연구에서는 나노복합체 제조 공법으로서 용융 삽입법이 많이 대두되고 있다. 또한 용융 삽입법은 다른 제조공법에 비해 인체 및 환경 유해성을 상대적으로 줄일 수 있을 것으로 판단되므로 생산 환경적인 측면에서도 유리하다 할 수 있으며,^{1,35} 현재의 상용 복합체 생산 설비 및 기술을 적용할 수 있을 것으로 판단되어 경제적인 측면에서도 강점을 지닌 것으로 볼 수 있다.⁵² 이와 같은 용융 삽입법의 장점으로 많은 연구에서는 용융 삽입법으로 나노복합체의 제조가 가능함을 보이고 그에 따른 특성을 보고하고 있으나,³⁶⁻⁴⁶ 대부분이 시험실 규모 또는 소형 장비를 적용한 경우가 많고, 현재 산업에서 적용하는 pilot scale의 nylon 66 복합체 제조설비를 적용한 경우는 찾아보기 힘들다. 즉, 나노복합체의 상용화에 좀 더 접근하기 위해서는 현재 상용되는 복합체를 생산하는 업체의 pilot scale 장비를 이용한 나노복합체 생산 적용 가능성의 판단도 요구된다 할 수 있다.

본 연구에서는 nylon 66/MMT 나노복합체의 특성을 연구함에 있어 각각의 기계적 성질에 대한 특성을 확인하여 탄약 부품과 같이 특수한 요구조건에 적합성을 판단할 수 있는 기초자료를 제시함과 동시에 상용화에 좀 더 접근하기 위한 연구 결과를 도출하고자 하는 목적으로 연구를 진행하였다. 또

한 기계적 성질에 영향을 미칠 수 있는 나노복합체의 결정화 거동을 함께 분석하였다. MMT로는 유기화 처리된 상용 MMT인 Southern Clay사의 Cloisite 93A를 1~10 phr로 적용하고, nylon 66의 분자량, 즉 점도(melt flow index)가 각기 상이한 3종, 고점도(high viscosity), 중점도(medium viscosity), 저점도(low viscosity)의 nylon 66을 나노복합체의 고분자 매트릭스로 선정하여 점도에 따른 나노복합체의 기계적 성질의 특성 변화를 확인하고 상용화를 위한 기초 자료를 확보하고자 하였다. 제조 방법으로는 현재 고분자 생산업체에서 nylon 66 복합체 생산에 적용 중인 상용화된 pilot scale의 장비 및 기술을 이용한 용융 삽입법을 적용하였으며, 이는 현재 산업에서 적용 중인 nylon 66 복합체 생산 장비와 나노복합체 제조 공법의 호환성을 확인할 수 있는 것이기도 하다.

실 험

재료 및 제조. Nylon 66은 점도에 따른 나노복합체의 특성을 연구하기 위해 고점도로는 BASF사의 Ultramid A34, 중점도로는 BASF사의 Ultramid A3K, 저점도로는 Rhodia사의 Technyl A205F를 각각 사용하였다. 본 실험에 사용된 nylon 66의 점도를 ASTM D1238(Melt flow rates of thermoplastics by extrusion plastometer) 규격에 따라 온도 275 °C에서 melt index tester(Extrusion plastometer, TOYOSEIKI)로 3가지 하중으로 측정하여 Table 1에 나타내었다.

점도로는 MMT(montmorillonite)를 quaternary ammonium salt로 유기화 처리한 Southern Clay사의 Cloisite 93A를 1~10 phr 범위로 적용하였다.

Nylon 66에 대해서는 Cloisite series를 적용한 나노복합체에 대한 연구가 다양하게 이루어져 왔으며, nylon 66 나노복합체 제조에 있어서는 Nanomer I.34TCN,⁴⁷ cation exchange capacity Na-MMT³⁵ 등에 대한 연구가 보고되어 있으나, Cloisite 93A를 적용한 nylon 66 나노복합체에 대한 연구결과는 많지 않으며, 나노복합체에 도입되는 MMT의 종류에 따라 기계적 성질이 영향을 받는 것으로 보고되어 있으므로 Cloisite 93A를 도입한 나노복합체의 특성을 알아보고자 하였다.⁶¹ 1차 산화방지제는 라디칼 연쇄 개시반응 금지제(radical

Table 1. Nylon 66 Used in Nanocomposite

Polymer viscosity		High	Medium	Low
Maker		BASF	BASF	Rhodia
Model		Ultramid A34	Ultramid A3K	Technyl A205F
Melt flow index [g/10 min] (275°C)	0.325 kg	1.9	7.1	15.4
	1.200 kg	7.4	26.7	57.4
	2.160 kg	49.1	84.8	127.0

terminator)로서 Ciba specialty chemicals사의 IRGANOX 1010 (tetrakis-(methylene-(3,5-di-(tert)-butyl-4-hydrocinnamate)) methane)를 0.2 phr로 적용하였으며, 2차 산화방지제는 과산화물 분해제(hydroperoxide decomposer)로서 Ciba specialty chemicals사의 IRGAFOS 168(tris(2,4-di-(tert)-butylphenyl) phosphite)를 0.2 phr로 적용하였다. 윤활제(lubricant)로는 고용점 합성왁스인 (주)신원화학의 ethylene bis stearamide(HI-LUBE™)를 0.2 phr로 적용하였다.

나노복합체 제조방법으로는 다른 제조방법에 비해 상대적으로 상용화가 용이한 용융 삽입법을 적용하였으며, nylon 66/유리 섬유 등 상용 고분자 복합체 제조에 현재 적용 중인 장비이다. 혼합공정은 현재 상용 복합체의 제조에 적용 중인 기계식 교반형 혼합 전용 장비(Super Mixer; SHINHWA)를 적용하였다. 혼합 장비에 nylon 66 10 kg에 Cloisite 93A를 일정량(1, 3, 5, 7, 10 phr) 투입하고, 산화방지제 및 활제를 동시 투입하여 800 rpm으로 2분 동안 혼합하였다. 혼합 전, nylon 66은 진공 건조기에서 약 120 °C로 8시간, Cloisite 93A는 약 100 °C에서 8시간 건조 후 사용하였다. 혼합 완료 후 이중 압출기(twin screw extruder)인 TEK-45(SM Engineering)를 이용하여 온도 280 °C에서 screw 회전수 200 rpm으로 압출하였다. 압출된 각 점도별 나노복합체는 시편 사출기 IDE 75EN을 이용하여 nozzle 온도 285 °C에서 온도 60 °C 시편 금형에 동일한 조건으로 사출 후 상온(약 25 °C)에서 자연 냉각하여 시편을 제작하였다. 본 연구의 시편을 구분하기 위한 시료 번호(sample code)는 고점도, 중점도, 저점도에 대해 각각 H, M, L로 표현하고, 그 뒤에 Cloisite 93A 함량을 표시하였다. 예를 들면 고점도 nylon 66에 Cloisite 93A 5 phr가 도입된 시편의 시료 번호는 H5로 표현하였다.

Cloisite 93A 분산성. 나노복합체에서 Cloisite 93A의 분산 정도는 Rigaku(일본)사의 D/max-2500 X-선 회절 분석기(X-ray diffractometer; XRD)를 사용하여 측정하였다. 상온에서 2θ scan은 1.2~10°로 하였으며, 40 kV의 가속전압과 25 mA의 전류조건 하에서 X-선 광원으로 $\text{CuK}\alpha(\lambda=1.54 \text{ \AA})$ 를 사용하였다. 시료는 각 샘플을 분말상태로 만들어서 사용하였다. 이때 층간간격은 식 (1)과 같이 Bragg's law의 식으로 계산할 수 있다.

$$\lambda = 2d\sin\theta \quad (1)$$

여기서, λ 는 X-선 광원의 파장이고, d 는 층간거리이며, θ 는 측정된 회절 각도이다.¹ 또한 Cryo Ultra Microtome(Ultracut EMFCS, LEICA사)으로 시편을 80 nm 두께로 준비하여 TEM(transmission electron microscopy) 분석을 실시하여 제조된 나노복합체에서의 Cloisite 93A의 분산 상태를 시각적으로 한 번 더 확인해 보았다. 시험에 적용한 TEM 장비는 FEI사(미국)의 Tecnai G2 spirit model이며, 120 kV의 가속전압을 적용하였다.

용융 흐름 지수. 용융 흐름 지수(melt flow index)는 ASTM D1238에 따라 온도 275 °C에서 하중 2.16 kg으로 melt index tester(Extrusion plastometer, TOYOSEIKI)로 측정하였다.

비중. 비중(specific gravity)은 미군사 규격(military specification : MIL-P-63510)에서 제시한 방법과 ASTM D792 method A-1을 적용하여 측정하였다.

기계적 성질. 인장강도(tensile strength)는 ASTM D638 규격에 따라 온도 25 °C에서 만능 인장시험기(UTM, INSTRON)로 측정하였으며, 시편에 대한 인장속도는 50 mm/min로 적용하였다. 굴곡강도(flexural strength)는 ASTM D790에 따라 온도 25 °C에서 만능 인장시험기(UTM, INSTRON)로 측정하였으며, span 50 mm, 하중속도 1.3 mm/min을 적용하였다. 굴곡강도의 측정은 시편의 항복점에서의 하중으로부터 계산하였다. 충격강도(impact strength)는 ASTM D256에 따라 온도 25 °C에서 아이조드(Izod)형 충격시험 장비(impact tester, TOYOSEIKI)를 이용하여 측정하였으며, 60 kg의 충격하중을 적용하였다.

형태학적 특성. 나노복합체의 파단에 대한 형태를 분석하기 위해 앞서 언급한 충격강도 및 인장강도 시험에서 사용된 시편의 파단면에 대한 모폴로지를 field emission scanning electron microscope(FESEM, 전계 방사형 주사 전자현미경) S-4300(Hitachi)으로 분석하였으며, 시료에 백금(Pt) 코팅을 하여 15 kV의 가속전압을 적용하였다.

결정화 거동. 결정화 거동(crystallization behavior)은 TA instruments사의 Q2000 differential scanning calorimeter(DSC)를 사용하여 분석하였으며, 질소 purging 상태에서 0~310 °C 범위에서 가열 및 냉각속도를 10 °C/min로 분석하였다.

결과 및 토론

Cloisite 93A 분산성. 고점도 nylon 66 및 Cloisite 93A의 XRD 결과를 Figure 1에 나타내었는데, 유기화 처리된 Cloisite 93A는 $2\theta=3.51^\circ(d_{001}=2.51 \text{ nm})$ 에서 전형적인 특성 피크를 나타냄을 볼 수 있었다. Cloisite 93A 함량 1~3 phr에서는 특성 피크가 전혀 나타나지 않았으나, 함량 5 phr 이상에서는 약 4~5°의 영역에서 미약한 피크가 검출됨을 볼 수 있었다. 일반적으로 나노복합체 제조 시 점도가 증가할수록, 즉 분자량이 증가할수록 용융 혼합 중 더 높은 전단력(shear force)이 작용하여 MMT의 박리정도(degree of exfoliation)가 증가하는 경향을 가진다는 연구결과가 보고되어져 있다.^{27,64} 반면, 일부 연구에서는 고분자 점도가 낮은 경우, 즉 고분자 매트릭스의 분자량이 낮은 경우는 고분자 사슬의 움직임이 용이하여 MMT의 분산이 용이하다고 보고한 연구결과도 볼 수 있으므로 고분자 매트릭스 분자량에 따른 MMT의 분산 특성이 다소 상이할 것으로 추정할 수 있었으나,⁵² 본 연구의 용융 삽입법으로 제조된 나노복합체는 XRD 분석결과에서 nylon

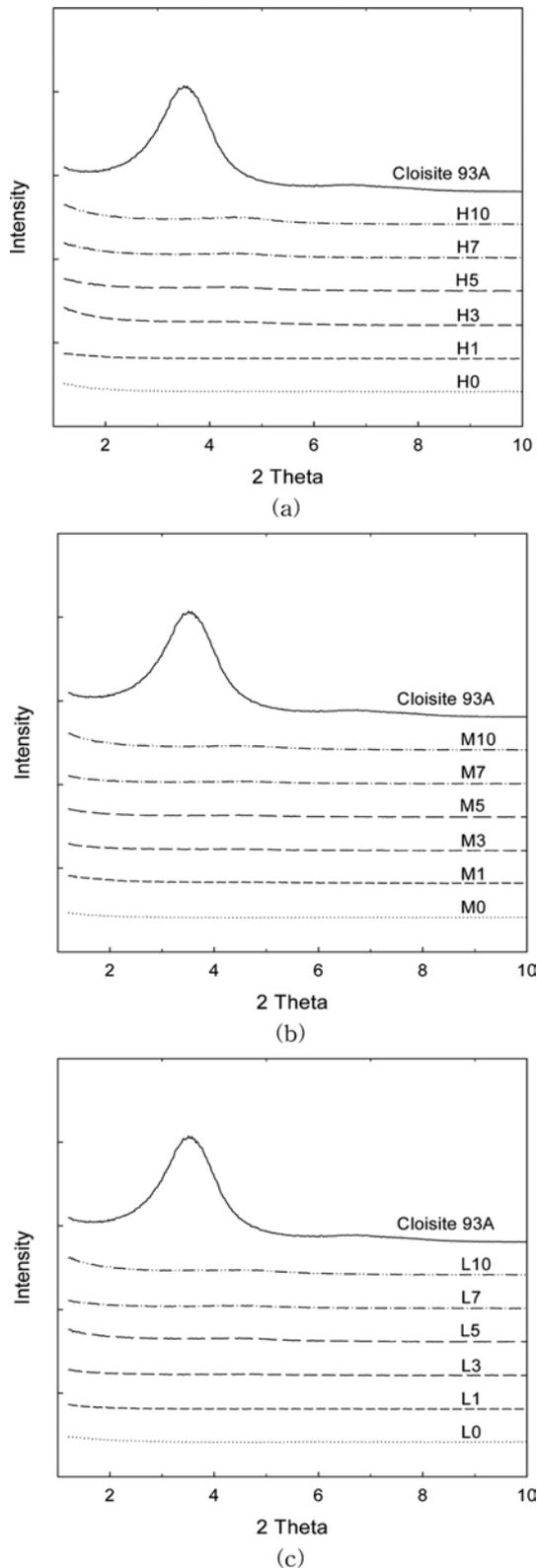


Figure 1. X-ray diffraction patterns of Cloisite 93A and nanocomposite with various mixing conditions: (a) high viscosity nylon 66; (b) medium viscosity nylon 66; (c) low viscosity nylon 66.

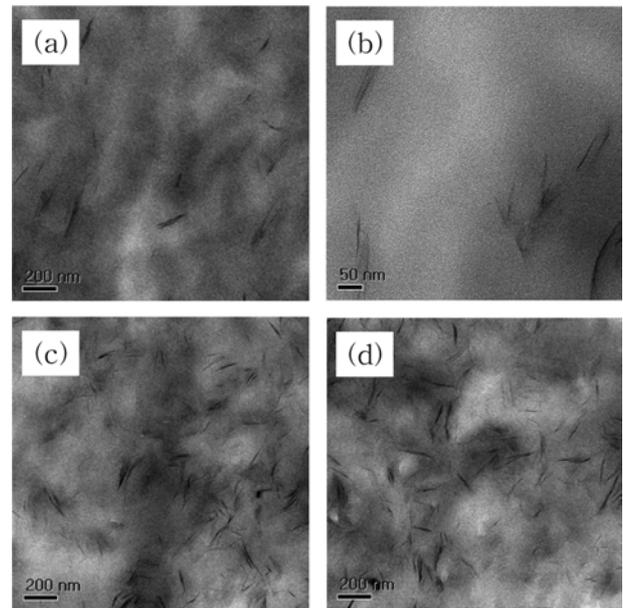


Figure 2. TEM images of nanocomposites with various mixing conditions: (a) H3; (b) H3; (c) H10; (d) L10.

66 매트릭스 분자량에 따른 MMT 분산 특성의 차이를 보이지는 않았다. 이는 앞서 언급한 두가지 연구결과가 복합적으로 MMT 분산에 영향을 미치는 것으로 추정된다.

Cloisite 93A 함량이 높아질수록 XRD 분석에서 아주 미약한 피크가 관찰되었으나, 전체적으로 분산상태가 양호한 것으로 판단되므로 이축 압축기를 이용한 용융 삽입법으로 제조된 nylon 66 및 Cloisite 93A의 나노복합체는 분산상태가 양호하다고 판단할 수 있다. 즉, 현재 고분자 복합체 제조업체의 상용화된 기술과 장비(이축 압축기)를 이용한 용융 삽입법으로도 충분한 분산 효과를 얻을 수 있음을 확인하였다. Figure 2에 TEM 분석결과를 보였는데 Figure 2(a) 및 (b)는 Cloisite 93A 함량 3 phr에 대한 결과로서 Figure 2(b)는 (a)와 동일한 시편을 확대한 것이며, Figure 2(c) 및 (d)는 고점도 및 저점도의 nylon 66에 Cloisite 93A를 10 phr로 적용한 결과를 각각 나타내었다. 압축에 의해 Cloisite 93A가 완전히 박리되지 않았으나, 어느 정도 층(layer)의 분리가 이루어짐을 볼 수 있어 전체적으로 Cloisite 93A의 분산상태가 양호한 것으로 판단할 수 있었다.

용융 흐름 지수. 나노복합체의 용융 흐름 지수를 Figure 3에 나타내었는데, nylon 66의 점도 및 Cloisite 93A 함량이 증가할수록 용융 흐름 지수가 낮아지는 경향을 보였다. Cloisite 93A 함량이 0~7 phr 범위에서는 nylon 66의 점도가 낮을수록 Cloisite 93A 함량에 대한 용융 흐름 지수의 감소율이 증가함을 볼 수 있으며, Cloisite 93A 함량 7 phr 이상에서 용융 흐름 지수가 급격히 감소하여 Cloisite 93A 함량 10 phr에서는 nylon 66의 점도의 차이에 따른 경향이 최소화되어 용융

흐름 지수가 유사하게 나타났다. 이는 Cloisite 93A 함량 7 phr를 초과하는 함량에서는 nylon 66의 점도 영향에 비해 Cloisite 93A 자체의 유동성과 과량 사용에 따른 영향이 더 크게 작용한 것으로 판단할 수 있다. 용융 흐름 지수는 복합체의 용융 유동 특성, 즉 가공 용이성을 나타내는 것이므로 상기 결과로부터 Cloisite 93A 함량이 증가할수록 가공성이 상대적으로 저하됨을 알 수 있다. 고점도 nylon 66에 유리 섬유 30 phr를 적용한 복합체(시료 번호 : HG30)와 용융 흐름 지수를 비교해 보면, Cloisite 93A 함량이 7 phr를 초과할 경우, 용융 유동 특성이 HG30보다도 낮아짐을 볼 수 있다. 여

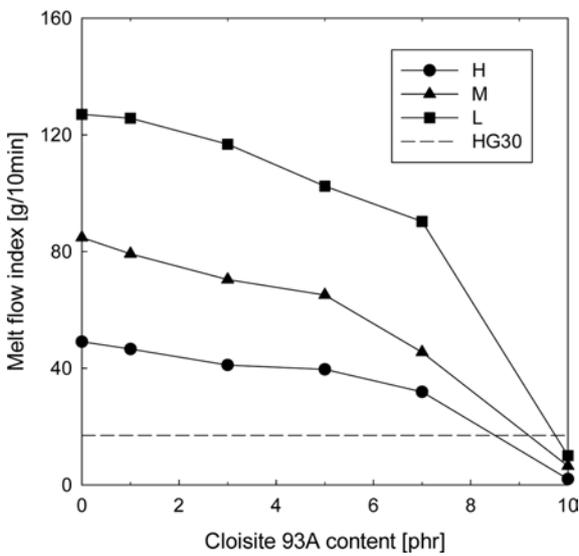


Figure 3. Melt flow index of nanocomposites with various mixing conditions.

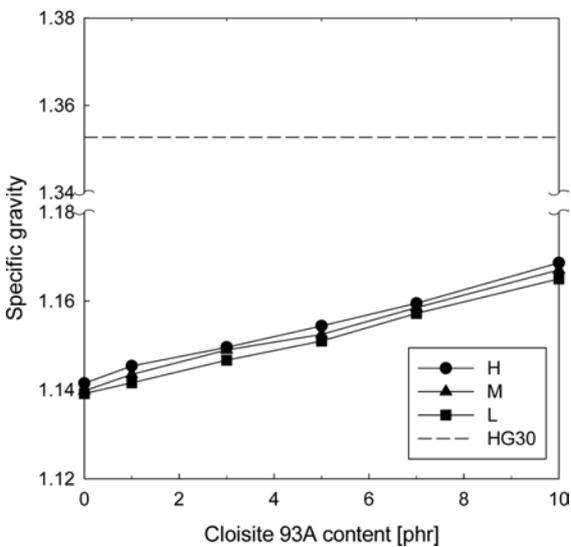


Figure 4. Specific gravity of nanocomposites with various mixing conditions.

기서 유리 섬유를 적용한 복합체는 나노복합체 제조와 동일한 nylon 66, 산화방지제, 활제를 적용한 상태에서 Cloisite 93A 대신 KCC사 grade CS311의 유리 섬유를 30 phr를 혼합한 복합체이다. 이러한 용융 유동특성 결과로부터 Cloisite 93A 함량 10 phr 미만에서는 기존 복합체에 비해 가공성이 우수할 것으로 판단할 수 있으나, 10 phr 이상의 함량에서는 가공성 저하가 나타날 것으로 예상된다.

비중. Nylon 66의 점도 및 Cloisite 93A 함량에 따른 나노복합체의 비중을 Figure 4에 보였다. 나노복합체의 비중은 1.14~1.17의 범위로 측정되었으며, Cloisite 93A의 함량이 증가할수록 비중이 선형적으로 증가하는 경향을 보였다. 이는 비중이 약 1.14인 nylon 66에 비중이 1.88인 Cloisite 93A를 적용함에 따른 것이며, nylon 66의 점도에 따라서는 동일한 경향을 보였다. 현재 상용화되어 있는 유리 섬유(비중 2.50)를 적용한 복합체(시료 번호 : HG30) 기준으로 시료 중 가장 높은 값을 보인 고점도 nylon 66에 Cloisite 93A를 10 phr 적용한 나노복합체(시료 번호 : H10)의 비중이 약 14% 낮게 나타났다. 이는 나노복합체의 상용화에 있어 제품 경량화라는 측면에서 큰 강점으로 작용할 수 있는 결과이다.

기계적 성질. 인장강도 시험결과를 Figure 5에 나타내었는데, Cloisite 93A 함량 7 phr까지는 모든 nylon 66 점도에서 인장강도가 증가하는 경향을 보임에 따라 Cloisite 93A의 첨가로서 인장강도가 향상됨을 확인할 수 있었다. 이러한 MMT의 함량 증가에 따른 인장강도 증가는 많은 연구결과와 동일한 경향으로^{9,47,51} Cloisite 93A 함량 증가에 따른 인장강도의 상승은 Cloisite 93A에 의한 강도 보강과 분산상태가 양호한 Cloisite 93A와 고분자 매트릭스와의 접촉 면적이 증가함에 따른 것으로 판단된다.⁶⁰ Nylon 66의 점도에 따라서는 고점

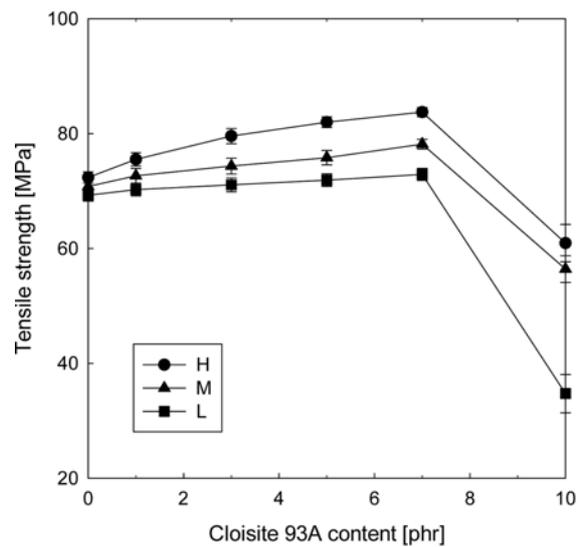


Figure 5. Tensile strength of nanocomposites with various mixing conditions.

도 나노복합체는 Cloisite 93A 함량 7 phr 기준 15.7%의 인장강도가 향상되었으며, 중점도 및 저점도 나노복합체의 경우는 각각 10.4 및 5.2%의 인장강도 향상 효과가 있으므로 분자량이 높을수록 인장강도 강화효과가 증가하였다. Nylon 66의 점도가 높을수록 인장강도 강화 효과가 증가하는 경향은 용융 삽입법에 의한 나노복합체 제조 시 분자량이 증가할수록 용융 혼합 중 더 높은 전단력이 작용하여 MMT의 박리 정도가 증가한다는 연구결과로서 설명이 가능한 것으로 판단된다.^{27,64} 즉, 분자량이 높은 경우, 박리효과의 상대적인 증가로 MMT의 분산 균일성이 향상되어 인장응력에 대한 최대 강도 보강효과가 증가한 것으로 판단된다. Cloisite 93A 함량 7 phr까지의 경향과는 달리 10 phr에서는 인장강도가 급격히 저하하는 경향을 보였다. 일반적으로 나노복합체의 특성은 MMT와 고분자 매트릭스와의 계면 상호작용(interfacial interaction)에 영향을 많이 받으며, MMT는 용융 혼합 시 응집이 쉽게 일어날 수 있는 것으로 알려져 있다.^{47,61} Xu 등의 연구결과에서 볼 수 있듯이 MMT의 특성과 고분자 매트릭스의 계면 상호작용에 따른 차이, 그리고 용융 혼합 시의 응집성에 따라 MMT의 일정함량 이상에서는 인장강도가 감소하는 경향이 나타날 수 있음을 볼 수 있다.⁶¹ 즉, Cloisite 93A 함량 10 phr에서 인장강도가 급격히 감소하는 것은 Cloisite 93A와 nylon 66과의 계면 상관관계 특성, Cloisite 93A 함량 증가에 따른 응집이 나노복합체에 인장응력이 주어질 때 취약점으로 작용함에 따른 현상으로 추정된다. 이러한 경향은 본 연구의 나노복합체에 대한 분산성을 확인한 XRD 결과에서 각 점도의 Cloisite 93A 함량 10 phr에서 미약한 피크가 관찰된 현상으로 설명이 가능할 것으로 판단된다. 이러한 Cloisite 93A의 응집이라는 추정요인을 확인하기 위해 추가적인 TEM 분석 결과를 Figure 6에 보였는데, 분산상태가 양호한 것으로 판단되는 Figure 6(a)와 비교하여 Figure 6(b)에서 응집으로 추정되는 부분을 일부 확인할 수 있었으며, 이러한 응집부가 시편에 인장응력이 주어질 때 취약점으로 작용하여 인장강도를 급격히 저하시키는데 영향을 미친 것으로 추정된다. 이러한 분석결과로부터 Cloisite 93A의 과량 적용

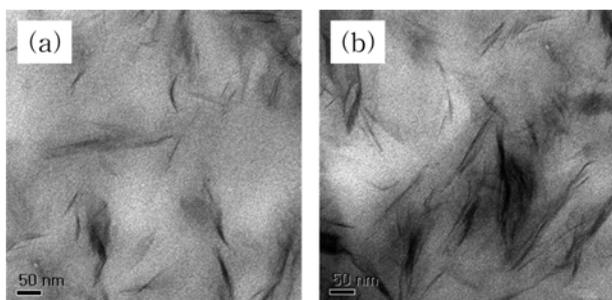


Figure 6. TEM images of nanocomposites with Cloisite 93A content 10 phr: (a) H10; (b) L10.

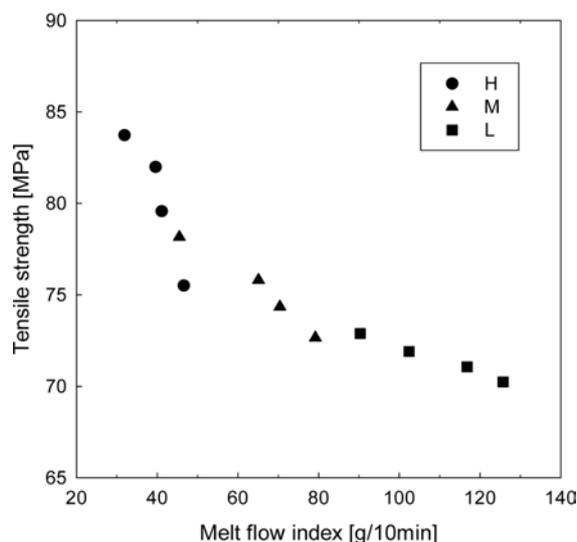


Figure 7. Dependence of tensile strength on melt flow index.

에 따른 응집이 나노복합체에 존재함에 따라 Cloisite 93A 함량 10 phr에서 인장강도가 급격히 저하된 것으로 판단된다.⁵³ Y. Dong 등의 MMT/폴리프로필렌 나노복합체에 대한 기계적 성질의 연구결과에서도 MMT의 함량이 상대적으로 높은 경우 응집에 의해 기계적 성질이 저하됨을 보고하고 있다.⁵² 이로부터 나노복합체의 기계적 성질 강화라는 측면에서 MMT와 고분자 매트릭스의 강한 결합이 이루어진 상태에서 MMT의 균일한 분산이 가장 중요한 요소라 할 수 있다.⁵² 이러한 시험결과로부터 본 연구의 나노복합체 제조 조건에서는 Cloisite 93A 함량 7 phr가 최대 인장강도를 도모할 수 있는 조건으로 판단할 수 있었다. 그러나 압출 조건, 고분자 매트릭스 등의 변화에 따라서 Cloisite 93A의 최적 함량이 본 연구의 결과보다 높게 나타날 수 있으므로 향후 나노복합체의 제조조건에 따른 강도 영향에 대한 연구가 필요한 것으로 판단된다. 인장강도와 앞서 제시한 용융 흐름 지수 결과와의 상관관계를 Figure 7에 나타내었는데, 용융 흐름 지수가 증가할수록 인장강도가 감소하는 경향을 보였다. 즉, nylon 66의 점도가 차이가 있을 경우에도 나노복합체의 용융 흐름 지수로서 인장강도 경향성을 예측할 수 있음을 알 수 있다. 이는 나노복합체의 상용화에 있어 주요한 관리 대상이 될 수 있는 것으로 판단된다.

나노복합체의 영탄성률(Young's modulus) 측정결과를 Figure 8에 나타내었는데, nylon 66의 점도 및 Cloisite 93A 함량이 증가할수록 영탄성률이 증가하는 경향을 보였다. 이러한 Cloisite 93A 함량 증가에 따른 영탄성률 증가 경향은 MMT 함량을 본 연구와 동일한 범위(0~10 phr)를 적용한 Yu 등의 nylon 66 나노복합체의 연구결과와도 동일한 경향으로 nylon 66에 비해 강성(stiffness)인 MMT의 도입 및 고분자 매트릭스와 MMT의 접촉면적 증가에 의한 효과로 판단할 수

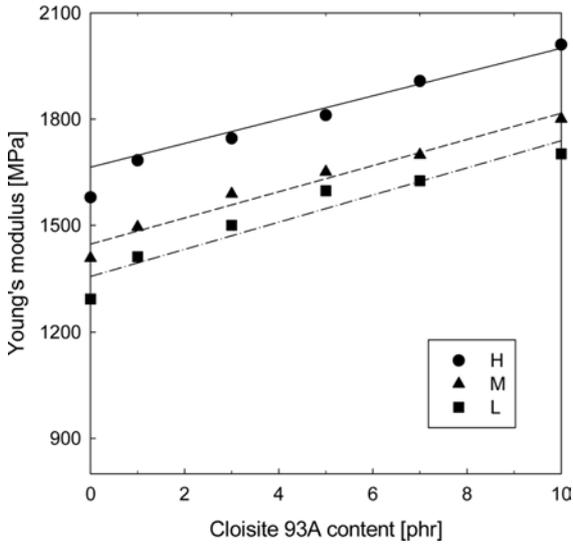


Figure 8. Young's modulus of nanocomposites with various mixing conditions.

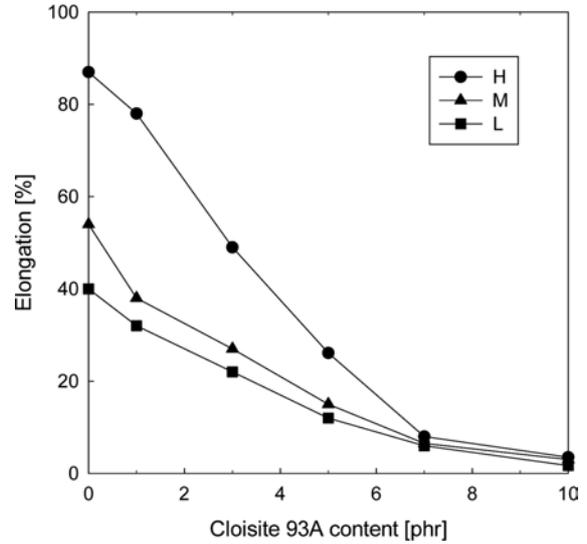


Figure 9. Elongation of nanocomposites with various mixing conditions.

있다.⁹ 인장강도 시험결과에서는 Cloisite 93A 함량 10 phr에서 인장강도가 급격히 감소하는 것으로 나타났으나, 영탄성률은 Cloisite 93A 함량 1~7 phr와 동일한 경향으로 증가하는 것을 볼 수 있다. 이러한 경향은 Cloisite 93A 함량 10 phr의 시편에 초기 인장응력이 가해질 때 함량 7 phr에 비해 Cloisite 93A와 고분자 매트릭스와의 접촉 면적이 증가함에 따른 것으로 판단할 수 있다.⁶⁰ 즉, Cloisite 93A 함량 7 phr를 초과하는 영역에서는 인장응력에 대한 최대강도는 Cloisite 93A의 응집으로 인해 저하되나, Cloisite 93A의 함량 증가에 따른 고분자 매트릭스와의 접촉면적 증가로 인장탄성률은 증가됨을 알 수 있다. Nylon 66의 점도에 따른 경향은 점도가 높을수록 영탄성률이 증가하는 경향을 보였으며, 이러한 경향은 nylon 6 분자량에 따른 MMT 나노복합체에 대한 T. D. Fomes 등의 영탄성률 결과와 동일하다.²⁷ 이로서 폴리아미드 계열의 고분자는 MMT를 도입할 경우, 분자량 증가에 따른 영탄성률 상승 경향이 유지되는 것으로 판단할 수 있다.

Figure 9에는 나노복합체의 연신율(elongation)을 나타내었는데, nylon 66의 점도가 낮을수록, Cloisite 93A 함량이 증가할수록 연신율이 급격히 감소하는 경향을 보였으며, 이러한 감소 경향은 용융 삽입법으로 nylon 66/MMT 나노복합체를 연구한 Yu 등의 연구결과와⁹ nylon 6의 분자량에 따른 MMT 나노복합체에 대한 Fomes 등의 분자량에 따른 연신율에 대한 연구결과와 동일하다.²⁷ 이는 Cloisite 93A의 도입으로 나노복합체의 소성변형(plastic deformation) 특성이 급격히 감소하면서 취성(brittle) 특성(embrittlement effect)을 지니게 되는 현상이며,⁵¹ 본 연구의 인장시험 시편 파단면에 대한 형태학적 분석에서도 확인이 가능하였다. Cloisite 93A 함량 7 phr 이상에서는 nylon 66의 모든 점도에서 유사한 연신율

을 보인 것은 Cloisite 93A 도입에 따른 나노복합체의 취성 특성과 더불어 Cloisite 93A의 응집에 따른 파괴가 동반된 것으로 추정된다.

Figure 10에 굴곡강도 시험결과를 나타내었다. Cloisite 93A의 함량이 증가할수록 굴곡강도가 증가하는 경향을 보이며, nylon 66의 점도에 따라서는 고점도 나노복합체는 Cloisite 93A 함량 10 phr 기준 7.3%의 굴곡강도가 향상되었으며, 중점도 및 저점도 나노복합체의 경우는 각각 6.7 및 6.4%의 굴곡강도 향상 효과를 보였다. 이러한 굴곡강도 상승은 앞서 언급한 Cloisite 93A 함량 증가에 따른 인장강도 증가 요인과 동일한 것으로 판단된다. 이러한 굴곡강도 증가 경향은 B. Han 등의 nylon 66 나노복합체에 대한 연구에서도 MMT 함량 2.1%에 비해 5.7%에서의 굴곡강도가 증가하는 결과를 보이고 있으며,⁶² S. S. Lee 등이 제시한 nylon 6 나노복합체에서도 MMT 함량이 증가할수록 굴곡강도가 증가함을 보이고 있다.⁵⁰ Cloisite 93A의 함량에 따른 인장강도의 경향과 비교해보면 Cloisite 93A 함량 10 phr에서 인장강도가 급격히 감소함을 볼 수 있었으나, 10 phr 함량에서의 굴곡강도는 다소 상승하는 경향을 보이고 있다. 이는 굴곡강도 시험에 압축응력과 인장응력이 동시에 작용함에 따른 차이로 이해할 수 있는데, Cloisite 93A 함량 10 phr에서 압축응력에 대한 강도 상승효과가 상대적으로 증가함에 따른 것으로 추정할 수 있다. 굴곡강도의 nylon 66 점도에 대한 경향은 점도에 따라 큰 차이를 보이지는 않으나, 전체적으로 저점도 나노복합체에서 다소 높은 경향을 보이고 있다. 이는 nylon 66의 점도가 낮은 경우 상대적으로 용이한 사슬 이동성(chain mobility)으로 인해 동일한 냉각 조건에서 고분자 매트릭스의 결정화도가 증가하고, 그에 따라 저점도 나노복합체의 굴곡강도가 높아지

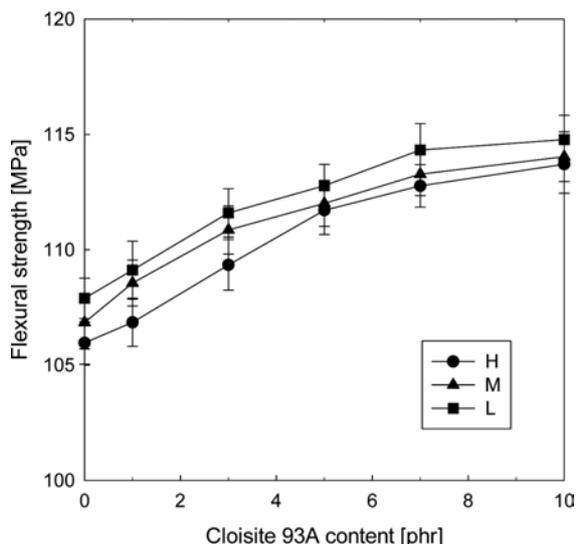


Figure 10. Flexural strength of nanocomposites with various mixing conditions.

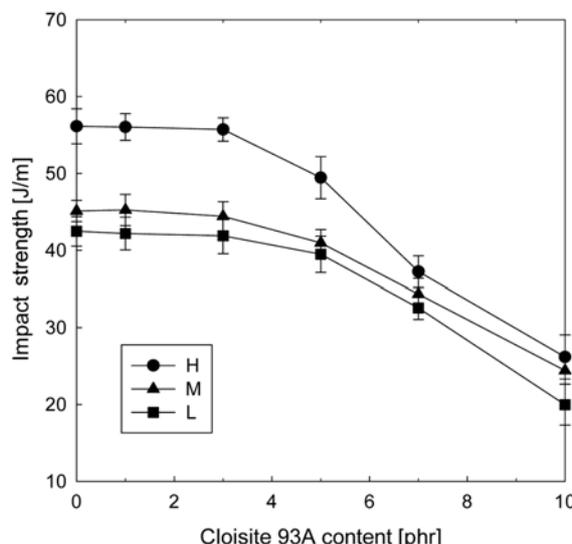


Figure 12. Izod impact strength of nanocomposites with various mixing conditions.

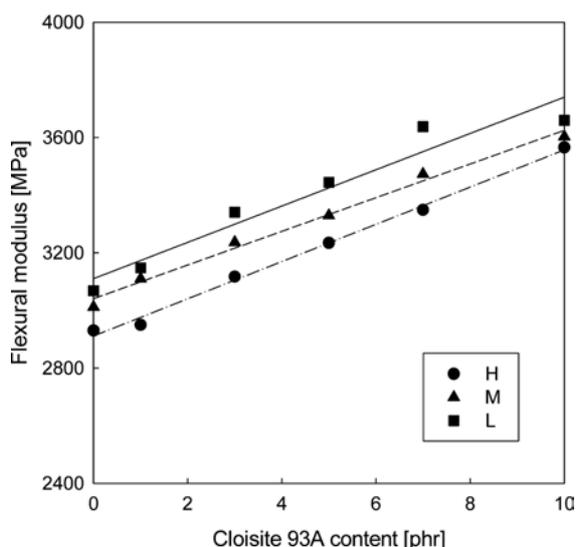


Figure 11. Flexural modulus of nanocomposites with various mixing conditions.

는 현상으로 판단된다. 즉, 상대적으로 짧은 사슬의 고분자인 저점도 나노복합체가 시편 제조과정에서 결정화도가 상대적으로 높아지고, 그에 따라 굴곡강도가 저점도 나노복합체에서 상대적으로 높게 나타난 것으로 추정할 수 있다.^{27,48,49} 이러한 경향은 나노복합체의 결정화 거동에 대한 결과에서도 확인이 가능하였다.

Figure 11에 나타난 Cloisite 93A 함량에 따른 굴곡탄성률 (flexural modulus)에서도 Cloisite 93A 함량이 증가할수록 굴곡탄성률이 증가하고, nylon 66의 점도가 낮을수록 굴곡탄성률이 높은 경향을 보여, 굴곡강도와 동일한 경향을 보였다.

Figure 12에 충격강도 시험결과를 보였다. Nylon 66의 각 점도에서 Cloisite 93A 함량이 3 phr까지는 충격강도가 크게 변화가 없으나, 5 phr 이상의 범위에서는 급격히 감소하는 경향을 보이고, 각 점도별 약 5%의 강도저하가 나타났다. B. Han 등의 nylon 66 나노복합체에 대한 연구에서도 MMT 함량 2.1%에 비해 5.7%에서의 충격강도가 감소하는 결과를 보이고 있다.⁶² 이러한 Cloisite 93A 함량 증가 시 충격강도 감소 경향은 앞서 제시한 Cloisite 93A 함량 증가에 따른 연신율 감소와 같이 나노복합체가 취성 특성을 가지기 때문이며, Xu 등의 연구결과에서도 영탄성률 증가 시 충격강도가 감소함을 보이고 있다.⁶¹ Nylon 12/MMT 나노복합체에 대해 연구한 I. Y. Phang 등의 충격강도 결과에서도 MMT 함량이 증가함에 따라 충격강도가 감소하는 결과를 보고하고 있으며,⁵³ H. Wang 등의 nylon 6/MMT 나노복합체의 연구에서도 동일한 결과를 보이므로⁵⁵ 반결정성(semicrystalline) 고분자에 MMT를 도입으로 나노복합체가 취성 특성을 지님에 따라 충격강도가 감소하는 것으로 판단된다. Cloisite 93A 함량 5 phr 이상에서 충격강도 감소 경향이 두드러지는 것은 나노복합체의 취성 특성과 함께 앞선 인장강도 결과에서와 같이 Cloisite 93A 일정 함량 이상에서 Cloisite 93A의 응집이 취약점으로 작용함에 따른 현상이 영향을 미친 것으로 추정할 수 있다. 이러한 현상은 Y. Dong 등의 연구에서도 MMT 10 wt% 함량에서 MMT 응집이 크랙 시작점으로 작용하여 충격강도가 저하될 수 있음을 보고하고 있다.⁵² 한편으로는 Xu 등의 일부 연구결과에서 언급한 바와 같이 인장강도, 영탄성률, 충격강도는 도입되는 MMT의 종류, 즉 MMT와 nylon 66과의 계면 상관관계에 따라서도 충격강도의 차이를 발생시킬 수 있는 것으로 판단되므로 이와 같은 기계적 성질에 대한 결과는

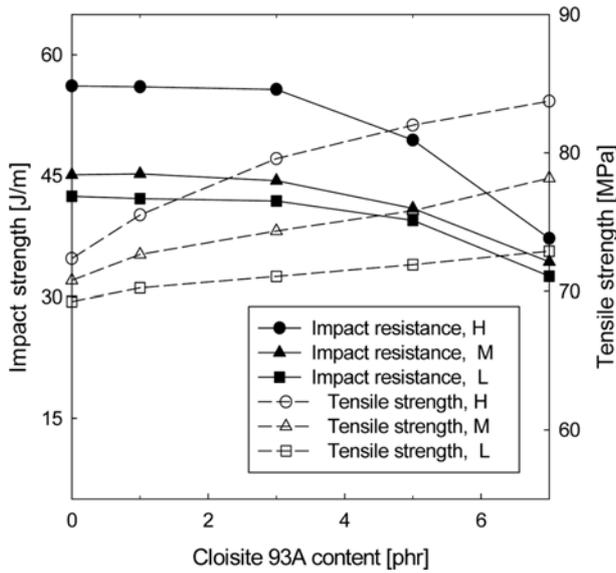


Figure 13. Izod impact strength and tensile strength of nanocomposites with various mixing conditions.

본 연구에서 적용한 Cloisite 93A에 대한 특성으로도 볼 수 있다.⁶¹ Figure 13에는 Cloisite 93A 함량에 따른 충격강도와 인장강도의 경향을 비교해 보았는데, Cloisite 93A 함량 1~5 phr까지는 충격강도 저하를 최소화하면서 인장강도 향상

이 가능함을 알 수 있다.

형태학적 특성. Figure 14의 Cloisite 93A를 도입하지 않은 Figure 14(a)에서는 소성변형에 의한 고분자의 전형적인 연성 파괴 현상을 볼 수 있으며, Cloisite 93A를 첨가한 시편(Figure 14(b) 및 (c))의 파단면이 거친 패턴(coarser fracture pattern)을 보이므로 Cloisite 93A 함량이 증가할수록 더욱 거친 패턴을 나타냄을 볼 수 있다. 이와 같은 형상은 본 연구와 동일한 용융 삽입법으로 nylon 12/MMT 나노복합체에 대해 연구한 I. Y. Phang 등의 충격강도 시편의 파단면 형상과⁵³ C. H. Chen 등의 nylon 6/Al₂O₃ 나노복합체의 파단면 형상과 동일한 형태이며,⁶³ H. B. Lee 등의 MMT가 첨가된 에폭시 나노복합체의 파단면에서 나타난 현상과도 동일한 것으로 판단된다.⁵⁴ 이러한 현상은 MMT의 존재로 인해 파단 경로가 길고 복잡한(tortuous) 경로를 가지게 됨에 따른 현상으로 설명되어 진다. 즉, 고분자 나노복합체는 MMT의 함량이 증가함에 따라 나노복합체가 취성 특성을 지니는 것을 확인할 수 있는 부분이다.⁵⁴

인장강도 시험 후 파단면의 형상을 확인하기 위한 고점도 나노복합체의 SEM 분석 결과를 Figure 15에 나타내었다. Cloisite 93A가 포함되지 않은 시편(Figure 15(a))은 nylon 66이 소성 변형되어 파단된 전형적인 고분자의 파단면을 보이고 있으나, Cloisite 93A가 적용된 시편(Figure 15(b) 및 (c))에서는 파단면이 거칠어짐을 볼 수 있다. 이는 앞서 언급한

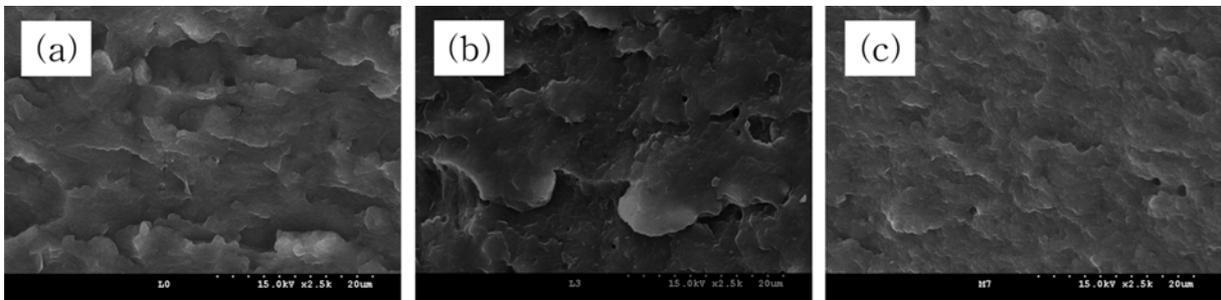


Figure 14. SEM image of fracture surface by impact resistance test of nanocomposites with various mixing conditions: (a) 0 phr(x2500); (b) 3 phr(x2500); (c) 7 phr(x2500).

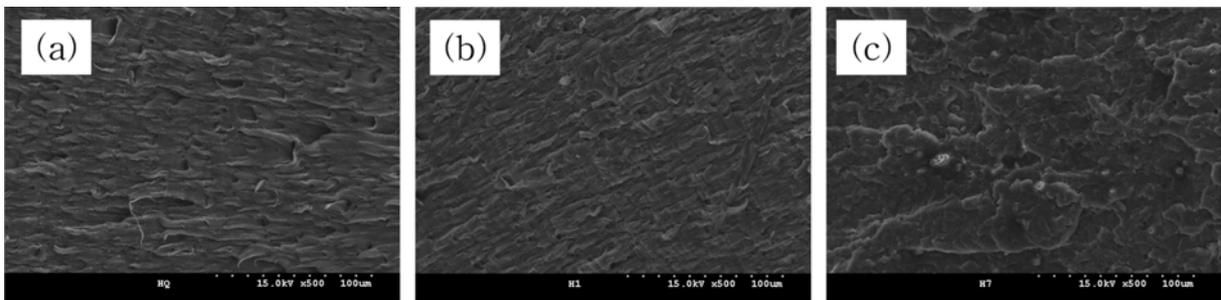
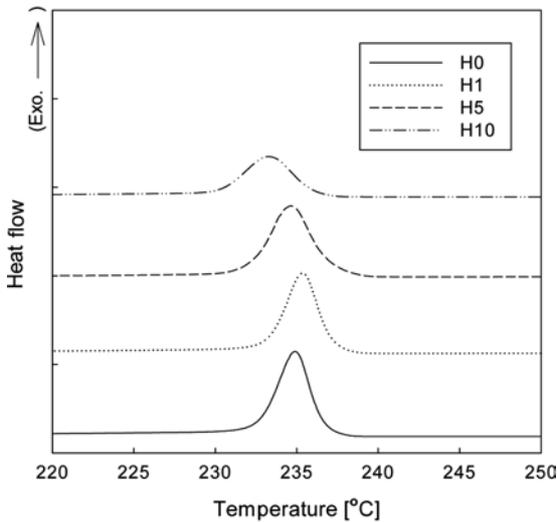


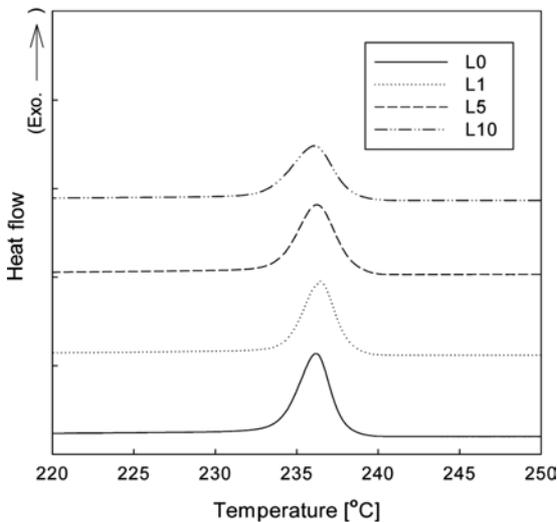
Figure 15. SEM image of fracture surface by tensile test of nanocomposites with various mixing conditions: (a) 0 phr(x500); (b) 1 phr(x500); (c) 7 phr(x500).

충격강도 시편의 파단면 형상과 마찬가지로 Cloisite 93A의 존재로 인해 파단 경로가 길고 복잡한 경로를 가지게 됨에 따른 현상으로 판단되며, H. Lu 등이 인장강도 시편의 파단면을 분석한 형상과 유사하다.⁵⁶ 또한 이는 Cloisite 93A의 도입으로 나노복합체가 취성 특성을 지니게 되는 현상으로 앞서 제시한 Cloisite 93A 함량 증가에 따라 연신율이 급격히 감소하는 경향과 일치하는 것으로 판단된다.⁵¹

결정화 거동(Crystallization Behavior). Figure 16(a)의 고점도 나노복합체에 대한 DSC 분석 결과에서 결정화 최대 온도가 감소하는 경향과 함께 결정화 온도 구간이 Cloisite 93A 함량이 증가할수록 넓어짐을 볼 수 있는데, 이 또한 Cloisite 93A 함량이 증가함에 따라 결정 성장 방해 영향이 증가됨을



(a)



(b)

Figure 16. DSC thermograms of nanocomposites with various mixing conditions: (a) high viscosity nylon 66; (b) low viscosity nylon 66.

나타낸다고 추정할 수 있다. 한편, Figure 16(b)의 저점도 나노복합체에 대한 DSC 분석 결과에서는 Cloisite 93A 함량 증가에 따라 결정화 온도 구간의 변화가 고점도 나노복합체에 비해 상대적으로 크지 않음을 볼 수 있는데, 이는 고분자 매트릭스의 분자량이 낮은 경우 Cloisite 93A의 함량 증가에 따른 결정 성장 방해 영향이 상대적으로 크지 않음을 나타내는 것으로 판단된다.

Figure 17에 nylon 66 점도 및 Cloisite 93A 함량에 따른 최대 결정화 온도에 대한 경향을 보였는데, Cloisite 93A 함량 1 phr 적용 시 결정화 온도가 상승하였으나, 그 이상의 함량에서는 결정화 온도가 감소하는 경향을 보였다. Nylon 66/MMT 나노복합체를 연구한 Q. X. Zhang 등은 MMT 함량 2 wt%까지 결정화 온도가 증가하다가 다소 감소하는 경향을 보였으며,⁵⁷ nylon 6/MMT 나노복합체를 연구한 D. S. Homminga 등 또한 결정화 온도에 대해 동일한 경향을 보고하고 있다.⁶⁴ 일반적으로 고분자 매트릭스에 MMT의 도입은 결정화의 핵생성 촉진제(nucleation agent)로서 MMT가 작용하여 결정화를 촉진시키는 것으로 알려져 있으며, 한편으로는 MMT가 결정 성장(crystal growth)을 방해하는 요소로 작용하여 결정화를 지연시키는 것으로 알려져 있다.^{1,57,64} 즉, 본 연구에서 Cloisite 93A 함량 1 phr에서 결정화 온도가 증가하다가 그 이상의 온도에서 감소하는 경향은 함량 1 phr의 Cloisite 93A는 핵생성 촉진제로서 작용하여 결정화 온도의 상승을 가져오나, Cloisite 93A 함량 5 phr 이상에서는 핵생성 촉진제로서의 역할보다 결정 성장 지연 영향이 증가하게 되어 결정화 온도가 감소되는 것으로 추정된다. Figure 17에서 저점도 나노복합체의 결정화 온도가 상대적으로 높게 나타난 것은 nylon 6/MMT 나노복합체를 연구한 D. S. Homminga

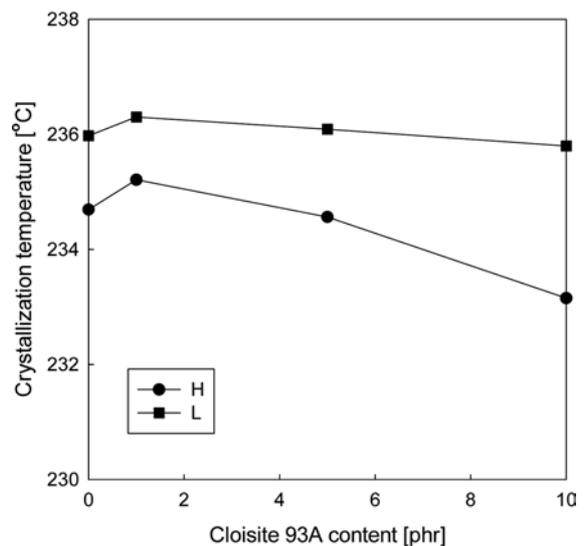


Figure 17. Maximum crystallization temperature of nanocomposites with various mixing conditions.

등의 결과에서도 확인할 수 있는데,⁶⁴ 이러한 경향은 짧은 사슬의 고분자인 저점도 나노복합체가 시편 제조과정에서 결정화도가 높아짐에 따른 현상으로 추정할 수 있다.²⁷ 한편으로는 용융 삽입법에 의한 나노복합체 제조 시 분자량(nylon 66 viscosity)이 증가할수록 용융 혼합 중 더 높은 전단력이 작용하여 MMT의 박리정도가 증가한다고 보고된 바 있다.^{27,64} 즉, 고점도 나노복합체에서 박리정도의 증가로 Cloisite 93A에 의한 결정 성장 방해 영향이 크게 작용하여 저점도 나노복합체에 비해 최대 결정화 온도가 낮은 것으로 추정할 수 있으며, Figure 17에서 Cloisite 93A 함량이 증가할수록 고점도 및 저점도 나노복합체의 결정화 온도 차이가 증가하는 현상도 이러한 이유로 설명이 가능할 것으로 판단된다. 단위 무게 당 결정화 엔탈피를 Figure 18에 보였는데, Cloisite 93A 함량 1 phr에서는 엔탈피 변화가 크지 않으나, 그 이상의 함량에서는 감소하는 경향을 보였는데, 이는 앞선 최대 결정화 온도와 동일한 경향으로 언급한 바와 같이 1 phr에서 Cloisite 93A는 핵생성 촉진제로서 작용하여 결정화도의 상승을 가져오나, 그 이상의 함량에서는 핵생성 촉진제로서 역할보다 결정 성장 방해 요소로서의 영향이 증가하게 되어 결정화도가 감소되는 현상으로 추정된다.^{1,57,64}

Figure 18에서 고점도 나노복합체의 결정화 엔탈피가 상대적으로 낮게 나타나는 현상 또한 최대 결정화 온도와 동일한 경향으로 저점도 nylon 66의 사슬 이동성이 상대적으로 용이하여 결정화도가 높아짐에 따른 영향과, 고점도 nylon 66의 용융 삽입법 적용에 따른 박리정도의 증가로 결정성장 방해 효과가 증가함에 따른 영향으로 판단된다.^{27,64} 이와 같이 nylon 66의 점도가 낮은 나노복합체의 결정화도가 높게 나타나는 경향은 기계적 성질의 굴곡강도 및 굴곡탄성률 결과에서 저점도 나노복합체가 상대적으로 높게 나타난 경향을 설명할 수 있을 것으로 판단된다. 즉, 용융 삽입법에 의한 나노복합체 제조과정에서 고분자 매트릭스의 점도에 따라 MMT의 분산 및 층간 간격 차이, 고분자 사슬의 구조적 차이에 의해 결정화도의 차이를 가져올 수 있으며, 이러한 차이는 기계적 성질, 결정화 거동에 직접적인 영향을 미치는 것으로 판단할 수 있다. S. Pavlidou 등은 나노복합체에서 MMT 함량이 증가할수록 고분자 사슬(분절)의 구속 영향이 커지며, 결정화 시 사슬의 재정렬(rearrangement) 및 결정 성장을 방해하여 결정화 정도(degree of crystal perfection)와 결정화도(degree of crystallinity)가 감소하게 되고, 그에 따라 나노복합체의 녹는점(melting temperature)이 낮아진다고 보고한 바 있다.⁵⁹ 즉, Figure 19의 DSC 분석에서 나타난 나노복합체의 녹는점이 Cloisite 93A 함량이 증가할수록 감소하는 경향은 앞선 결정화 온도 및 결정화 엔탈피와 동일한 경향으로 Cloisite 93A가 고분자 매트릭스의 열적 거동을 구속함에 따른 결정화 영향의 차이에 의한 것으로 추정할 수 있다.

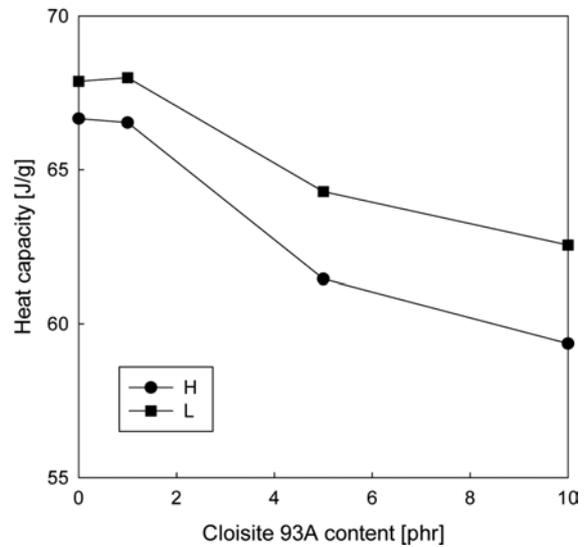


Figure 18. Heat capacity of nanocomposites for crystallization with various mixing conditions.

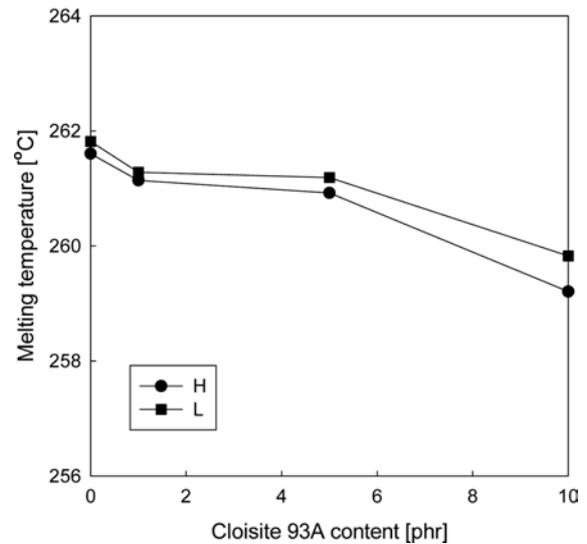


Figure 19. Melting temperature of nanocomposites with various mixing conditions.

결론

점도가 각기 상이한 3종의 nylon 66에 유기화 처리된 상용 MMT인 Southern Clay사의 Cloisite 93A를 1~10 phr로 도입하고, 상용화된 pilot scale의 이축 압출기를 이용한 용융 삽입법으로 나노복합체를 제조하여 분산성, 비중, 기계적 성질 및 결정화 거동에 대한 분석을 실시하였다.

XRD 및 TEM 분석결과, nylon 66의 각 점도에서의 Cloisite 93A 분산이 양호함에 따라 현재 상용화된 고분자 복합체 생산 장비로도 충분한 분산효과를 얻을 수 있음을 확인

할 수 있었으며, nylon 66의 점도에 따른 분산영향은 없었다. 나노복합체의 용융 흐름 지수는 nylon 66 점도 및 Cloisite 93A 함량이 증가할수록 용융 흐름 지수가 낮아지는 경향을 보였으며, Cloisite 93A 함량 10 phr에서는 nylon 66의 점도 영향에 비해 Cloisite 93A 과량 사용에 따른 영향이 더 크게 작용하여 용융 흐름 지수가 급격히 저하되어 각 점도에서 유사한 결과를 보였다. 나노복합체의 비중은 유리 섬유를 30 phr 적용한 복합체에 비해 약 14% 낮게 나타났다.

인장강도 및 영탄성률은 Cloisite 93A 도입에 따른 강도보강 및 접촉면적 증가로 nylon 66 점도 및 Cloisite 93A 함량에 따라 증가하였으며, 고점도 나노복합체의 인장강도 증가율이 상대적으로 높게 나타났다. 단, Cloisite 93A 함량 10 phr에서는 모든 점도에서 인장강도가 급격히 감소하였으며, 이는 Cloisite 93A 응집부가 취약점으로 작용함에 따른 현상으로 추정할 수 있었다. 인장강도 결과와 용융 흐름 지수는 반비례의 상관관계를 가지고 있음을 확인할 수 있어 nylon 66의 점도가 상이한 경우에도 용융 흐름 지수로서 인장강도의 경향성을 예측할 수 있을 것으로 판단된다. 연신율은 Cloisite 93A의 도입으로 나노복합체가 취성 특성을 지니게 됨에 따라 nylon 66의 점도가 낮을수록, Cloisite 93A 함량이 증가할수록 연신율이 감소하는 경향을 보였으며, 형태학적 분석에서 이를 확인할 수 있었다.

굴곡강도는 Cloisite 93A 함량에 따라 증가하는 경향을 보였으며, 인장강도 결과와는 달리 Cloisite 93A 함량 10 phr에서도 굴곡강도 향상효과가 나타났다. 이는 나노복합체가 압축응력에 대한 강도 상승효과가 증가함에 따른 것으로 추정된다. Nylon 66 점도에 대해서는 저점도 나노복합체에서 상대적으로 다소 높은 굴곡강도를 보였는데, 이는 점도가 낮을수록 고분자 사슬의 이동성이 용이하여 결정화가 상대적으로 증가함에 따른 것으로 판단되며, 이러한 경향은 결정화 거동에서 확인할 수 있었다.

충격강도는 Cloisite 93A 함량 1~5 phr 범위에서는 크게 변화가 없으나, 5 phr 이상에서는 급격한 강도저하가 발생하였으며, 이는 Cloisite 93A 도입에 따른 나노복합체의 취성 특성과 Cloisite 93A의 응집에 따른 현상으로 형태학적 분석에서 이러한 경향을 확인할 수 있었다.

결정화 거동 분석결과에서는 nylon 66의 점도에 따라 사슬 이동성이 차이남에 따른 현상으로 저점도 나노복합체에서 최대 결정화 온도 및 결정화 엔탈피가 높은 경향을 보였으며, 점도가 증가할수록 용융 삽입법에서 더 높은 전단력이 작용하여 고점도 나노복합체의 박리정도가 증가함으로써 Cloisite 93A에 의한 결정 성장 방해 영향이 크게 작용한 것도 영향요소 중 하나인 것으로 판단된다. Cloisite 93A 함량에 따라서는 최대 결정화 온도 및 결정화 엔탈피가 Cloisite 93A 함량 1 phr까지 증가 또는 유지되고, 그 이상의 함량에서는 낮아지는 경향을 보였다. 이는 함량 1 phr의 Cloisite 93A는 핵

생성 촉진제로서 작용하나, 그 이상의 함량에서는 핵생성 촉진제로서의 역할보다 결정 성장 지연 영향이 증가하기 때문인 것으로 추정할 수 있었다. 이러한 결정화 거동으로부터 굴곡강도 및 굴곡탄성률 결과에서 저점도 나노복합체가 상대적으로 높게 나타난 경향을 확인할 수 있었다.

용융 삽입법으로 현재 상용화되어 있는 pilot scale의 복합체 생산 설비의 적용으로 nylon 66 나노복합체의 상용화 가능성을 확인할 수 있었으며, nylon 66 점도 및 Cloisite 93A 함량에 따른 기계적 성질 및 결정화 거동을 확인함으로써 탄약 부품과 같은 특수한 용도로의 상용화를 위한 주요 관리요소의 확인 및 기초 자료의 확보가 가능하였다.

참 고 문 헌

1. B. Lin, A. Thumen, H.-P. Heim, G. Scheel, and U. Sundararaj, *Polym. Eng. Sci.*, **49**, 824 (2009).
2. P. M. Ajayan, L. S. Schadler, C. Giannaris, and A. Rubio, *Adv. Mater.*, **12**, 750 (2000).
3. J.-M. Benoit, B. Corraze, S. Lefrant, W. J. Blau, P. Bernier, and O. Chauvet, *Synth. Met.*, **121**, 1215 (2001).
4. K. Lozano and E. V. Barrera, *J. Appl. Polym. Sci.*, **79**, 125 (2001).
5. S. S. Ray and M. Okamoto, *Prog. Polym. Sci.*, **28**, 1539 (2003).
6. F. Hussain, M. Hojjati, M. Okamoto, and R. E. Gorga, *J. Comput. Mater.*, **40**, 1511 (2006).
7. A. Usuki, N. Hasegawa, and M. Kato, *Adv. Polym. Sci.*, **179**, 135 (2005).
8. C. E. Powell and G. W. Beall, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **10**, 73 (2006).
9. Z. Z. Yu, C. Yan, M. Yang, and Y. W. Mai, *Polym. Int.*, **53**, 1093 (2004).
10. T. Lan and T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, **6**, 2216 (1994).
11. P. B. Messersmith and E. P. Giannelis, *Chem. Mater.*, **6**, 1719 (1994).
12. X. Kornmann, H. Lindberg, and L. A. Berglund, *Polymer*, **42**, 4493 (2001).
13. M. Kawasumi, N. Hasegawa, M. Kato, A. Usuki, and A. Okada, *Macromolecules*, **30**, 6333 (1997).
14. M. Kato, A. Usuki, and A. Okada, *J. Appl. Polym. Sci.*, **63**, 1781 (1997).
15. P. Maiti, P. H. Nam, M. Okamoto, N. Hasegawa, and A. Usuki, *Macromolecules*, **35**, 2042 (2002).
16. M. Alexandre, P. Dubois, T. Sun, J. M. Garces, and R. Jérôme, *Polymer*, **43**, 2123 (2002).
17. R. A. Vaia and E. P. Giannelis, *Macromolecules*, **30**, 8000 (1997).
18. R. A. Vaia, K. D. Jandt, E. J. Kramer, and E. P. Giannelis, *Macromolecules*, **28**, 8080 (1995).
19. M. W. Weimer, H. Chen, E. P. Giannelis, and D. Y. Sogah, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 1615 (1999).
20. K. Yano, A. Usuki, A. Okada, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **31**, 2493 (1993).
21. K. Yano, A. Usuki, and A. Okada, *J. Polym. Sci. Part A: Polym.*

- Chem.*, **35**, 2289 (1997).
22. D. M. Delozier, R. A. Orwoll, J. F. Cahoon, N. J. Johnston, J. G. Smith, and J. W. Connell, *Polymer*, **43**, 813 (2001).
 23. Y. C. Ke, C. F. Long, and Z. N. Qi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **71**, 1139 (1999).
 24. Z. Wang and T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, **10**, 3769 (1998).
 25. X. Huang, S. Lewis, W. J. Brittain, and R. A. Vaia, *Macromolecules*, **33**, 2000 (2000).
 26. M. Lee, J. Ku, B. H. Min, and J. H. Kim, *Appl. Chem. Eng.*, **22**, 490 (2011).
 27. T. D. Fornes, P. J. Yoon, H. Keskkula, and D. R. Paul, *Polymer*, **42**, 9929 (2001).
 28. J. W. Gilman, A. B. Morgan, R. H. Harris, Jr., E. Manias, E. P. Giannelis, and M. Wuthenow, *New Advances in Flame Retardant Technology*, CRC Press, Lancaster, Pennsylvania, p 9 (1999).
 29. O. Monticelli, Z. Musina, F. Ghigliotti, S. Russo, and V. Causin, *e-Polymers*, No.124 (2007).
 30. A. Usuki, Y. Kojima, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, *J. Mater. Res.*, **8**, 179 (1993).
 31. S. H. Wu, F. Y. Wang, C.-C. M. Ma, W. C. Chang, C.-T. Kuo, H.-C. Kuan, and W.-J. Chen, *Mater. Lett.*, **49**, 327 (2001).
 32. P. Uribe-Arocha, C. Mehler, J. E. Puskas, and V. Altstadt, *Polymer*, **44**, 2441 (2003).
 33. T. Kashiwagi, R. H. Harris, Jr., X. Zhang, R. M. Briber, B. H. Cipriano, S. R. Raghavan, W. H. Awad, and J. R. Shields, *Polymer*, **45**, 881 (2004).
 34. B. Mu, Q. Wang, T. Wang, H. Wang, and L. Jian, *Polym. Eng. Sci.*, **48**, 203 (2008).
 35. X. Liu and Q. Wu, *Macromol. Mater. Eng.*, **287**, 180 (2002).
 36. F. Chavarria and D. R. Paul, *Polymer*, **45**, 8501 (2004).
 37. X. H. Liu and Q. J. Wu, *Macromol. Mater. Eng.*, **287**, 180 (2002).
 38. M. Mehrabzadeh and M. R. Kamal, *Polym. Eng. Sci.*, **44**, 1152 (2004).
 39. B. Han, G. D. Ji, S. S. Wu, and J. Shen, *Eur. Polym. J.*, **39**, 1641 (2003).
 40. L. Shen, I. Y. Phang, L. Chen, T. X. Liu, and K. Y. Zeng, *Polymer*, **45**, 3341 (2004).
 41. D. P. N. Vlasveld, S. G. Vaidya, H. E. N. Bersee, and S. J. Picken, *Polymer*, **46**, 3452 (2005).
 42. P. M. Gyoo, S. Venkataramani, and S. C. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **101**, 1711 (2006).
 43. Y. L. Lu, Y. Zhang, G. B. Zhang, M. S. Yang, S. K. Yan, and D. Y. Shen, *Polymer*, **45**, 8999 (2004).
 44. Z.-Z. Yu, M. S. Yang, Q. X. Zhang, C. G. Zhao, and Y.-W. Mai, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **41**, 1234 (2003).
 45. X. H. Liu, Q. J. Wu, and L. A. Berglund, *Polymer*, **43**, 4967 (2002).
 46. Y. L. Lu, G. B. Zhang, M. Feng, Y. Zhang, M. S. Yang, and D. Y. Shen, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **41**, 2313 (2003).
 47. L. Shen, I. Y. Phang, L. Chen, T. Liu, and K. Zeng, *Polymer*, **45**, 3341 (2004).
 48. W. J. Noh, J. G. Noh, D. S. Kim, and S. H. Kim, *KSAE*, **10**, 2639 (2010).
 49. A. Dasari, J. Rohrmann, and R. D. K. Misra, *Mater. Sci. Eng., A*, **354**, 67 (2003).
 50. S. S. Lee, M. Park, S. H. Lim, J. K. Kim, and J. T. Hwang, *Polym. Sci. Technol.*, **18**, 8 (2007).
 51. I. Y. Phang, L. Chen, W. C. Tjiu, S. Pisharath, and T. X. Liu, *Mater. Res. Innov.*, **8**, 159 (2004).
 52. Y. Dong and D. Bhattacharyya, *Composites : Part A*, **39**, 1177 (2008).
 53. I. Y. Phang, T. Liu, A. Mohamed, K. P. Pramoda, L. Chen, L. Shen, S. Y. Chow, C. He, X. Lu, and X. Hu, *Polym. Int.*, **54**, 456 (2005).
 54. H. B. Lee, H. G. Kim, K. B. Yoon, D. H. Lee, and K. E. Min, *Polymer(Korea)*, **32**, 31 (2008).
 55. H. Wang, C. Zeng, M. Elkovitch, L. J. Lee, and K. W. Koelling, *Polym. Eng. Sci.*, **41**, 2036 (2001).
 56. H. Lu, X. Xu, X. Li, and Z. Zhang, *Bull. Mater. Sci.*, **29**, 485 (2006).
 57. Q. X. Zhang, Z. Z. Yu, M. Yang, J. Ma, and Y. W. Mai, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **41**, 2861 (2003).
 58. Y. Lu, G. Zhang, M. Feng, Y. Zhang, M. Yang, and D. Shen, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **41**, 2313 (2003).
 59. S. Pavlidou and C. D. Papaspyrides, *Prog. Polym. Sci.*, **33**, 1119 (2008).
 60. Y. S. Choi and I. J. Chung, *Korean Chem. Eng. Res.*, **46**, 23 (2008).
 61. X. Xu, B. Li, H. Lu, Z. Zhang, and H. Wang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **107**, 2007 (2008).
 62. B. Han, G. Ji, S. Wu, and J. Shen, *Eur. Polym. J.*, **39**, 1641 (2003).
 63. C. H. Chen, H. Y. Li, C. Y. Chien, F. S. Yen, H. Y. Chen, and J. M. Lin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **112**, 1063 (2009).
 64. D. S. Homminga, B. Goderis, Vincent B. G. Mathot, and G. Groeninckx, *Polymer*, **47**, 1630 (2006).