

저분자 아미드계 활제 합성을 통한 폴리아미드6/유리섬유 복합소재의 유동성 향상 연구

이평찬[†] · 하진욱 · 김보람 · 정선경 · 정우석* · 신동혁* · 한정현** · 방영길**

자동차부품연구원 경량화소재연구센터, *(주)우성케미칼, **(주)비피케미칼
(2017년 10월 31일 접수, 2017년 11월 24일 수정, 2018년 2월 12일 채택)

Melt Flow Improvement of Polyamide 6/Glass Fiber Composite Using Amide-type Lubricant

Pyoung-Chan Lee[†], Jin Uk Ha, Bo-Ram Kim, Sun Kyoung Jeoung, Wooseok Jung*,
Donghyeok Shin*, Jung Hyun Han**, and Young-Kil Bang**

Lightweight Material R&D Center, Korea Automotive Technology Institute, Cheonan-si, Chungnam 31214, Korea

*R&D Center, Woo-Sung Chemical Co. Ltd., Cheonan-si, Chungnam 31214, Korea

**R&D Center, BP Chemical Co. Ltd., Daedeok-gu, Daejeon 34306, Korea

(Received October 31, 2017; Revised November 24, 2017; Accepted February 12, 2018)

초록: 본 연구에서는 폴리아미드6(PA6)/유리섬유(GF) 복합소재의 사출 시 흐름성을 개선하기 위한 저분자량의 아미드계 활제를 합성하였다. 저분자량의 아미드계 활제(*N,N'*-bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-1,3-dicarboxamide)를 두가지 방법으로 합성하여 PA6/GF 복합소재의 흐름성을 향상시켰다. 아미드계 활제는 상온 축합반응과 가온 축합반응으로 진행하였으며, 합성 조건에 따른 성능 분석을 실시하였다. 폴리아미드 수지 내 혼합된 활제는 이축 스크류 배합기의 축력을 순수 폴리아미드 수지 대비 50% 수준 감소시켰다. 가온 축합반응으로 합성된 활제를 적용한 PA6/GF35% 복합소재의 물성은 일반 PA6/GF35% 복합소재 대비 흐름성 72%, 인장강도 10% 상승하는 것을 확인하였다. 이는 아미드계 활제가 소재 내에서 분자 사슬간의 결합력을 감소시켜서 가소제 역할을 하여 분자 사슬의 유동성을 증가시킨 것으로 판단된다.

Abstract: In this study, low molecular weight amide-type lubricant was synthesized to improve flow properties of polyamide6(PA6)/glass fiber(GF) composites. Low molecular weight amide-type lubricant (*N,N'*-bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-1,3-dicarboxamide) was synthesized by condensation reaction under room temperature or high temperature condition. The performance analysis was performed according to the synthesis conditions. FTIR spectroscopy was used to examine the chemical bond of synthesized lubricants. The synthesized lubricants mixed in the polyamide resin decreased its axial force of twin screw compounder compared with the pristine polyamide resin. The PA6/GF35% composites with synthesized lubricants provided a 72% increase of the melt flow index, seemingly by decreasing bonding force among the molecular chains.

Keywords: lubricant, high flow, polyamide, fiber-reinforced plastics, injection molding.

서론

폴리아미드(polyamide, PA)는 19세기 후반에서 20세기 초기에 합성되었으며, 사슬구조는 아미드(-CONH-) 단량체가 연결된 중합체로, 주사슬에 따라 지방족 폴리아미드(aliphatic PA), 방향족 폴리아미드(aromatic PA) 등으로 분류된다.^{1,4} 폴리아미드는 대표적인 엔지니어링 플라스틱으로써 다양한 산

업 분야에서 활용되고 있다.² 실제 폴리아미드 중 지방족 폴리아미드의 상업적인 개발은 Dupont사에서 합성섬유의 개발을 위해 폴리에스터를 개발하던 중 이루어졌다.³

이 중 폴리아미드6는 카프로락탐(caprolactam)의 개환중합으로 합성되며 카프로락탐은 6개의 탄소를 가지고 있어 각 반복 단위에 6개의 탄소원자로 이루어지게 되며, 이로 인해 폴리아미드6로 명명되었다. 폴리아미드6는 모든 아미드 중 가장 상업적으로 중요한 제품으로, 높은 강인성, 강한 충격강도와 인장강도, 내마모성, 내약품성 등의 장점을 가지고 있다.³ 이러한 기계적, 열적 특성으로 인해 폴리아미드에 대한 연구는 활발히 이루어져 왔으며, 최근 들어 연비 절감을 위한 경

[†]To whom correspondence should be addressed.
pclee@katech.re.kr, ORCID[®]0000-0002-3725-0412
©2018 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

량화 소재 및 기능성 자동차 부품으로써의 적용이 점점 증가하는 추세에 있다.⁴

고분자의 기계적, 열적 특성을 비롯한 기능성을 부여하기 위하여 다양한 복합소재가 사용된다.⁵ 그 중 기계적 물성 향상을 위하여 첨가되는 섬유 보강제로는 유리섬유(glass fiber, GF), 탄소섬유(carbon fiber, CF) 등이 있는데, 유리섬유는 가격적인 측면에서 많은 연구가 진행되어 왔다.^{6,7} 복합소재의 강도를 향상시키기 위해 다량의 유리섬유(30 wt% 이상)를 사용하는 경우, 사출공정 시 흐름성이 저하되어 사출 제품 표면에 유리섬유의 흐름자국(flow mark)이 생기는 등 외관상 문제점이 발생하게 된다. 이로 인해 복합소재의 사출 흐름성을 향상시키기 위한 다양한 연구가 진행되고 있으며, 일반적으로 활제(lubricant)가 사용된다.^{8,9}

활제는 고분자 가공 시 마찰과 접착 특성을 조절하는데 사용되며, 복합소재 내 첨가제의 분산을 향상시키는 역할도 수행한다. 내부 활제는 고분자가 용융되거나 용융액이 전달될 때 고분자 입자와 분자 사이의 마찰을 줄여주는 역할을 한다. 따라서 가공상의 에너지를 줄여주고, 용융 점도를 낮추며 흐름성을 향상시켜 생산성을 향상시킨다. 외부 활제는 성형 장비의 뜨거운 금속 표면과 고분자 용융액과의 마찰 및 접착을 줄여주는 역할을 하여, 용융 흐름을 향상시킨다. 또한 사출품 표면의 광택 및 평활도를 향상시킨다.¹⁰ 폴리아미드에 사용되는 활제로서는 지방산(fatty acid)계, stearate계열, 실리콘 화합물 등이 있다.¹¹

본 연구에서는 폴리아미드6/GF 복합소재의 흐름성을 향상시키기 위해 폴리아미드와 비교적 친밀도가 높은 저분자량의 아미드계열 극성활제로 *N,N'*-bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-1,3-dicarboxamide)를 합성하였다. 상온 축합반응과 가온 축합반응으로 합성하였으며, 폴리아미드/GF 복합소재에 적용하여 용융 흐름성 및 기계적 물성을 분석하였다.

실험

재료. 폴리아미드6는 효성사의 R.V 2.4 그레이드를 사용하였으며, 유리섬유는 KCC사의 GF311 그레이드를 사용하였다. 축합중합에 이용한 isophthaloyl chloride, phthalic anhydride, 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine, THF(tetrahydrofuran), toluene은 시그마알드리치사에서 구입하여 별도의 처리없이 사용하였다.

상온합성법. Isophthaloyl chloride와 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine의 상온합성은 Figure 1에서 보는 바와 같이 THF 용매하에서 진행하였다.

1 L 이중자켓 반응기를 고정시킨 후 반응기 외부에는 냉각 순환수가 들어갈 수 있도록 순환 수조를 연결시킨다. 반응기 내에 THF 360 g을 넣고 여기에 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine 62.5 g을 첨가한다. 교반용 임펠러와 냉각 콘덴서

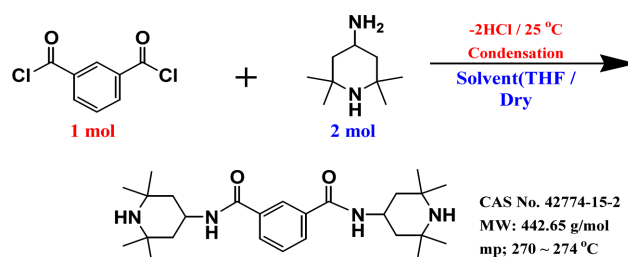


Figure 1. Synthesis at room temperature.

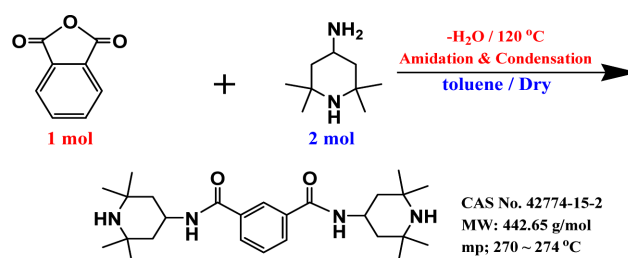


Figure 2. Synthesis at high temperature.

를 설치한 후, 200 rpm으로 교반시키면서 냉각 온도는 0 °C로 설정한다. THF 100 g에 isophthaloyl chloride 40.5 g을 용해시켜 드롭핑 편셀을 사용하여 천천히 주입하며, 발열 반응이므로 주의하여 실험을 진행한다. 시료 투입이 완료된 다음 반응 온도를 50 °C로 승온 후 4시간 동안 숙성반응하여 종료시킨다. 반응 종료 후 진공필터를 이용하여 물로 세척하며, 세척 과정을 3회 반복한다. 세척된 시료는 70 °C 진공오븐에서 건조시킨다. 이 때 합성된 시료를 SYN(R)로 명명한다.

가온합성법. Phthalic anhydride와 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine의 가온합성은 Figure 2에서 보는 바와 같이 톨루엔 용매와 가열 조건 하에서 진행하였다.

4구 플라스크에 toluene 460 g을 넣고 가열 맨틀에 고정시킨 후 교반용 임펠러, 냉각콘덴서, 수분용 트랩 및 온도계를 연결한다. 여기에 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine 62.5 g과 phthalic anhydride 29.6 g을 넣고 실온에서 250 rpm으로 1시간 동안 교반한다. 1시간 후 온도를 80 °C로 승온시켜 다시 1시간 동안 교반시킨 다음, 다시 온도를 120 °C로 승온시켜 반응시킨다. 수분용 트랩에 수분이 포집되는지를 확인하며, 4시간 동안 반응을 관찰한다. 반응이 종료되면 실온에서 밤새 교반 후 120 °C에서 감압 증류에 의해 용매를 제거한다. 그 후 수득물이 끈적해지면 감압을 종료 후 상온에서 1차 건조하며, 다시 잔류 용매를 제거하기 위해 70 °C 진공오븐에서 건조한다. 이 때 합성된 시료를 SYN(H)로 명명한다.

분석. 합성된 활제의 구조 분석은 FTIR(Fourier-transform infrared spectroscopy, Bruker사)를 통해 진행했다. 열적 특성은 DSC(differential scanning calorimetry, TA Instrument)를 통해 승온 속도 10 °C/분, 질소 분위기하에서 분석하였다. 순도분석은 Agilent 1200 series liquid chromatograph(LC)

(column은 Zorbax NH₂, Eluent은 methanol/water(10 mM ammonium acetate)=30/70, flow rate는 1.0 mL/min)를 통해 분석하였다. 비중은 Micromeritics사의 기체 치환법을 사용하여 비중을 측정하였다. 흐름성 개선 실험은 DSM사 Xplore 장비의 배합기(microcompounder)를 통해 폴리아미드에 합성된 SYN(R), SYN(H)를 각각 0.5% 첨가하여 블렌딩 후 280 °C에서 10분 동안 실험하였으며, 토크측정은 microcompounder와 연결된 v1.5 프로그램을 이용하였다.¹² 또한 점도는 rotational rheometer(ARES-02, TA Instrument)를 이용하여 280 °C에서 측정하였다.

활제 첨가에 따른 기계적 물성 분석을 위해 이축 압출기(L/D=40/1)로 배합하였으며, 압출온도는 280 °C 내외, 스크류는 500 rpm으로 진행하였으며, 유리섬유 함량은 35 wt%, 기타 첨가제(산화방지제, 내열안정제, 이형제 등)는 0.5 wt%로 배합하였다. 기계적 물성은 ASTM 규격에 따라 만능재료시험기(UT-100, MDTI사)를 사용하였다. 용융흐름지수는 275 °C, 2.16 kg 조건에서 melt flow indexer(QM280, 큐머시스사)를 통해 측정하였다.

결과 및 토론

아미드계 활제 물성. Table 1은 합성된 SYN(R), SYN(H)의 LC를 통해 계산된 순도 비교표이다. Table 1에서 보는 바와 같이 합성법에 상관없이 99% 이상의 순도를 보여주고 있다. 다만, 가온합성법 대비 상온합성법으로 합성된 활제 SYN(R)의 불순물 함량이 높은 것으로 보이며, 이는 반응온도에 따른 합성 수율의 차이로 보인다. 즉, 반응온도가 낮아 합성 수율이 미비하게 낮은 것으로 사료된다.

Figure 3은 합성된 SYN(R), SYN(H)의 FTIR 비교 그래프이다. Figure 3에서 보는 바와 같이, 2가지 합성 물질에서 동일한 피크를 보이고 있으며, 반응 물질에는 없는 아미드 결합 피크(C=O:1640 cm⁻¹; N-H:1550 cm⁻¹, 3260 cm⁻¹, 3070 cm⁻¹; C-N: 1550 cm⁻¹)를¹³ 보이고 있어 예상한대로 반응이 진행된 것으로 예측할 수 있다.

Figure 4는 배합 시 장비에 인가되는 토크 변화를 측정한 그래프이다. Figure 4에서 보는 바와 같이, 폴리아미드의 경우 시간에 따른 토크 변화가 없는 것을 확인하였다. 본 연구에서 합성된 SYN(H)를 첨가한 수지의 경우, 초기 토크 감소가 미비하지만, 시간이 지날수록 56%까지 토크 감소가 일어나는 것을 확인하였다. 이는 배합시간에 따라 첨가제가 혼합

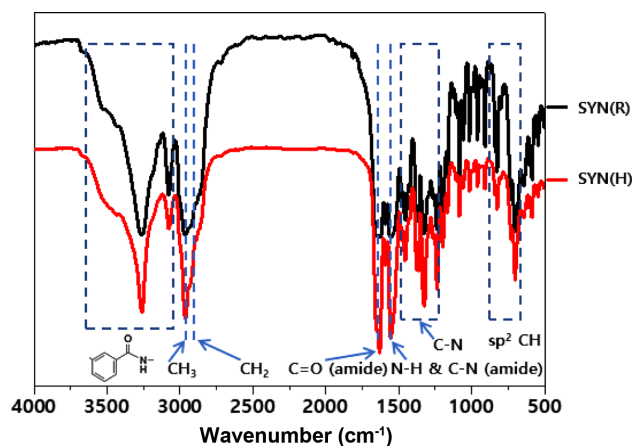


Figure 3. FTIR spectra of synthesized lubricant (SYN(R), SYN(H)).

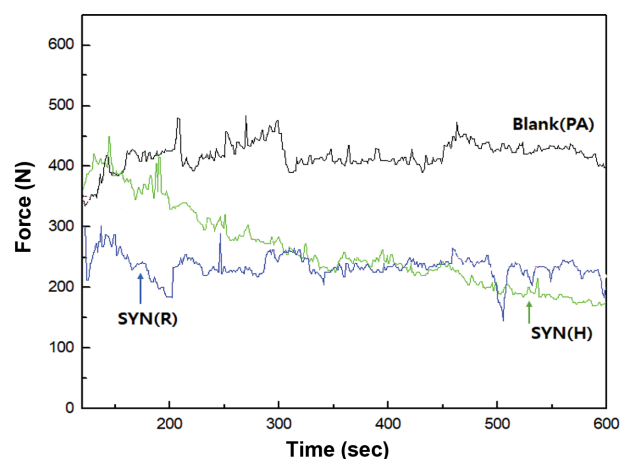


Figure 4. Torque curve of PA resin with different additives.

되면서 수지의 흐름성이 상승한 결과로 판단된다. SYN(R)의 경우는 다른 첨가제에 비해 초기 토크가 감소하는 경향을 보였으나, 이는 호퍼에서 매트릭스인 폴리아미드와 첨가제가 혼합되는 차이가 발생하기 때문에 나타나는 현상으로 판단된다.

Table 2는 합성된 활제의 열적 특성 및 비중을 측정한 결과이다. Table 2에서 보는 바와 같이, DSC 측정 결과 동일한 녹는점(T_{m3})을 보이고 있는 것을 확인하였다. 하지만, 합성 물질 외에 다른 녹는점이 나타나는 것을 확인하였다. SYN(H)의 T_{m1} 의 경우는 반응 물질인 phthalic anhydride의 녹는점과 일치하여, 미반응 물질이 잔류한 것으로 판단된다. SYN(R)의 경우, 반응 물질은 액상으로 T_{m1} 과 T_{m2} 와 같은 녹는점을

Table 1. Summary of LC Peak Area(%)

Sample	Peak area(%)		
	Peak 1	Peak 2	Peak 3
SYN(R)	99.13	0.50	0.37
SYN(H)	99.37	0.37	0.26

Table 2. Summary of DSC and Specific Gravity Results

Sample	DSC results			Specific gravity
	T_{m1} (°C)	T_{m2} (°C)	T_{m3} (°C)	
SYN(R)	136.9	159.5	278.5	1.16
SYN(H)	131.6	-	276.4	1.24

나타내는 물질이 아니기 때문에 이는 반응 부산물로 판단된다. 즉, 상온합성법이 가온합성법 대비 반응 수율이 낮은 것으로 사료된다. 이는 Table 1에서 LC로 도출된 합성물의 순도에서 확인한 바와 일치한다. 추가적으로 합성 물질을 200 °C에서 20분간 방치 전/후의 무게 측정을 통한 고형분 분석을 진행한 결과 SYN(R)의 경우, 98.12%, SYN(H)의 경우, 98.89%를 보이고 있어 DSC 결과와 일치하는 결과를 나타내었다.

따라서 폴리아미드6/GF 복합소재에 적용하여 물성 분석을 진행한 활제는 가온합성법으로 합성된 SYN(H) 샘플로 진행하였다.

폴리아미드6/GF 물성 분석. 합성된 활제를 사용하여 폴리아미드6/GF 복합소재를 제조하였다. 제조된 복합소재의 물성은 용융흐름지수(MI), 인장강도, 굴곡강도, 굴곡탄성률, 아이조드 충격강도를 측정 비교하였다. 활제의 함량은 0.3, 0.5, 그리고 1.0 wt%로 진행하였다.

Figure 5는 활제 함량에 따른 복합소재의 물성에 대한 상대 비교 그래프이다. Figure 5에서 보는 바와 같이, 활제의 함량이 증가할수록 흐름성이 증가하였다. 하지만, 굴곡강도 및 굴곡탄성률의 경우 활제의 함량이 증가할수록 물성이 감소하는 것을 확인하였다. 일반적인 활제의 경우, 고분자 매트릭스의 사슬을 절단하여 흐름성을 향상시키는 경우가 많아 활제 함량 증가에 따라 흐름성은 증가하고 기계적 물성은 감소하는 것이 일반적이다. 하지만, 본 연구에서 합성된 활제의 경우, 고분자 사슬을 절단하여 흐름성을 향상시키는 방법이 아닌 내부활제의 개념이 도입되었다. 내부활제는 고분자 매트릭스에 대해 비교적 높은 친화성을 갖는다. 극성활제는 고분자 소성 상태에서 매트릭스 분자의 표면에 용해되거나 강하게 결합된다. 이로 인한 전형적인 효과로는 팽창으로 인한 연화 온도도의 감소, 용융점도의 감소 및 고분자 입자간 마찰감소이다.¹⁰

일반적으로 저분자량의 첨가제는 기계적 물성 측면을 고려해보면 과량 첨가시 물성 저하가 일어나게 된다. Figure 5에서 보는 바와 같이, 활제의 함량이 일정량을 초과하는 경우(본 연구에서는 0.5 wt%) 인장강도, 충격강도, 굴곡강도 및 굴곡탄성률이 급격히 감소하는 것을 확인하였다. 따라서 흐름성 및 기계적 물성을 고려하였을 때 활제의 함량은 0.5%가 가장 적절한 수준으로 판단된다. 하지만, 이는 본 연구에서의 조합에 따른 결과로, 고분자 베이스 수지, 기타 첨가제, 유리섬유 함량 및 공정 조건에 따라 다를 수 있다.

활제의 영향으로 인해 폴리아미드 복합소재의 점도 변화를 측정하였다. Disc 금형을 이용하여 시편을 제작하고 폴리아미드 가공온도인 280 °C에서 점도를 측정하였으며 Figure 6에 그 결과를 도시하였다. Figure 6에서 보는 바와 같이 합성된 활제를 첨가했을 때 폴리아미드/GF 복합소재의 점도를 감소시켰다. 동일한 아미드 결합을 갖기 때문에 상용성이 좋아

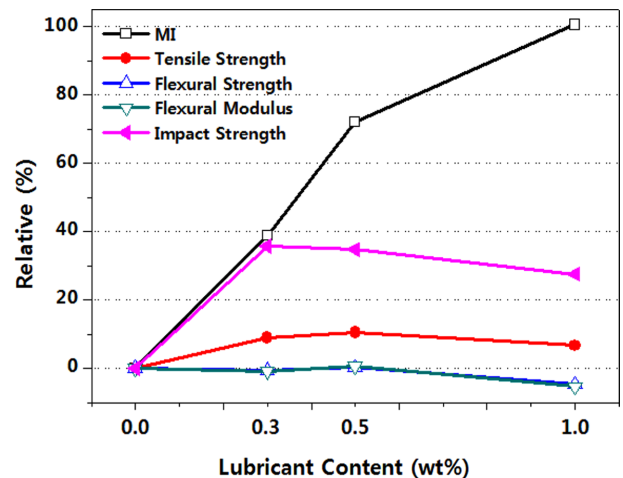


Figure 5. Mechanical properties of PA/GF composites plotted as a function of lubricant content.

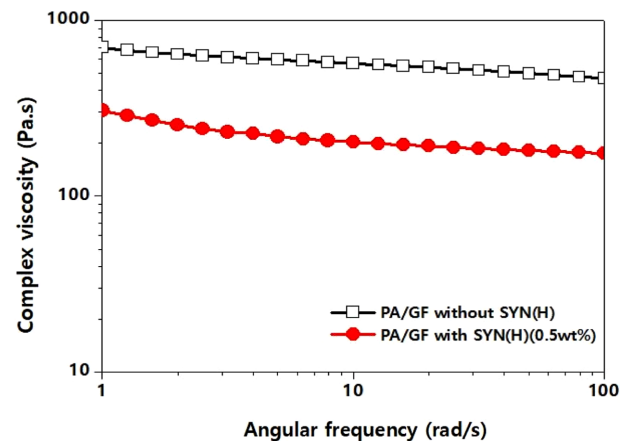


Figure 6. Viscosity of PA/GF composites with or without lubricant.

고분자 매트릭스 내에 용해되어 점도를 많이 떨어뜨린 것이라 할 수 있다.

본 연구를 통해 제조된 고유동의 폴리아미드6/GF 복합소재는 대형 사출 부품의 성형성을 향상시켜, 생산성 향상 또는 사출 공정 완화 등의 효과가 기대되며, 엔진 커버, 프런트 엔드모듈 캐리어(FEM carrier) 등의 자동차 내외장 부품에 활용될 것으로 판단된다.

결론

본 연구에서는 유리섬유 강화 폴리아미드 복합소재의 사출 흐름성을 향상시키기 위한 저분자량의 아미드계 활제를 연구하였다. 상온 및 가온 상태에서 축합중합을 통해 동일한 활제를 합성하였으며, 합성된 활제의 구조 및 열적 특성 분석, 순도 분석 등을 진행한 결과 가온합성법이 더 나은 결과를 보였다. 합성된 활제를 적용한 폴리아미드6/GF 복합소재의

물성을 살펴보면, 황제 함량에 따라 흐름성이 향상되나 일부 물성이 저하되는 경향을 보이고 있어 최적 함량(본 연구에서는 0.5 wt%) 적용이 필요하다. 본 연구결과는 미성형 및 과압 조건의 사출성이 낮은 대형 부품에 적용 가능하며, 이에 따라 성형성 향상 및 표면 품질 개선에 도움이 될 것으로 판단된다.

감사의 글: 본 과제는 산업부에서 지원하는 2015년도 경제협력관산업육성사업 내 지역주도형 사업(과제번호: A013700117)의 연구 수행으로 인한 결과물임을 밝힙니다.

참 고 문 헌

1. B. Herzog, M. I. Kohan, S. A. Mestemacher, R. U. Pagilagan, and K. Redmond, "Polyamides", in *Ullmann's Polymers and Plastics*, B. Elvers, Editor, Wiley-VCH, Germany, 2016.
2. S. M. Kim and K.-J. Kim, *Polym. Korea*, **39**, 880 (2015).
3. M. H. Heo, S. W. Kim, G. R. Ha, T. Mori, K. H. Hong, and K. H. Seo, *Polym. Korea*, **26**, 452 (2002).
4. J. I. Weon and W. Y. Jung, *Polym. Korea*, **36**, 712 (2012).
5. H.-G. Elias and R. Mülhaupt, "Plastics, General Survey, Polymer Composites", in *Ullmann's Polymers and Plastics*, B. Elvers, Editor, Wiley-VCH, Germany, 2016.
6. S. Rudzinski, L. Häussler, Ch. Harnisch, E. Mäder, and G. Heinrich, *Composites Part A*, **42**, 157 (2011).
7. E. C. Botelho, L. Figiel, M. C. Rezende, and B. Lauke, *Comp. Sci. Tech.*, **63**, 1843 (2003).
8. D.-X. Li, Y.-L. You, X. Deng, W.-J. Li, and Y. Xie, *Mater. Des.*, **46**, 809 (2013).
9. A. Selmi, I. Doghri, and L. Adam, *Int. J. Mech. Sci.*, **53**, 696 (2011).
10. R. Wolf and B. L. Kaul, "Plastics, Additives", in *Ullmann's Polymers and Plastics*, B. Elvers, Editor, Wiley-VCH, Germany, 2016.
11. J.-Y. Lee and K.-J. Kim, *Elast. Compos.*, **51**, 317 (2016).
12. J. Lee, W. G. Seo, J. Kim, Y. S. Kim, J. H. Moon, S. G. Kim, and H. M. Jung, *Macromol. Res.*, **25**, 1000 (2017).
13. S. M. Shivanoor and M. David, *Toxicol. Rep.*, **2**, 1347 (2015).