

1,3-bis(2-isocyanato-2-propyl) benzene과 ϵ -caprolactam의 adduct를 활성제로 하는 음이온중합에 의한 나일론 6/PPG 블록 공중합체의 합성 및 물성

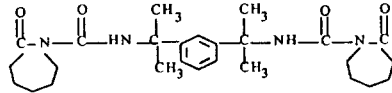
김갑진, 조홍준, A.R.Tripathy
경희대학교 섬유공학과

1. 서론

카르바모일 카프로락탐(carbamoyl caprolactam)계 화합물을 중합활성제로 하고, sodium caprolactam(NaCL)을 중합촉매로 하는 카프로락탐(CL)의 음이온개환중합기구^{1,3}에 근거하여 제조된 나일론 RIM은 내충격성이 나쁘기 때문에 이의 향상을 위하여 고무상 성분으로 PEG 또는 PEG-diamine을 CL에 적량 혼입하여 나일론 6와 공중합시키든지 나일론 매트릭스내에 PEG가 미세 상분리되어 분산되어 있는 나일론 6/PEG 블렌드물이나 나일론 6/PEG 블록공중합체를 제조하는 연구가 저자의 연구실에서 진행되어 왔다.^{4,5} 말단이 -OH나 -NH₂로 끝나는 PEG나 PEG-diamine가 고무상성분으로 사용되는 경우에는 활성제로 카르바모일 디카프로락탐계 화합물을 사용함으로써 별도의 고무상의 macroactivator를 제조하는 공정이 필요없이 *in situ* 음이온중합에 근거한 RIM 방식으로 나일론 6/PEG 공중합체 성형물을 높은 수율로 얻을 수 있다.⁵

그러나 고무상 성분으로 PEG 유도체를 사용할 경우에 이것이 강한 친수성을 나타내므로 성형물이 습도의 차이에 의하여 형태변화를 가져올 수 있다. 게다가 PEG 유도체는 결정성 고분자이므로 저온일 경우에는 결정을 이루어 고무상 성분으로서의 역할을 하지 못한다. 따라서 나일론 6/PEG 공중합체는 엔지니어링 플라스틱으로서 적합하지 못한 경우도 있다. 그래서 고무상성분으로 PEG대신에 PPG 유도체를 도입할 경우는 PPG가 소수성을 나타내고, 비결정성이므로 수분에 의한 변형이 없고, 저온에서도 내충격성이 잘 유지되는 엔지니어링 플라스틱으로 적당하리라 예상된다.

RIM공정에 의한 CL의 음이온공중합에 있어서 내충격성의 향상 뿐만 아니라 molding cycle시간 단축도 상업적 측면에서 볼 때 매우 중요하게 고려된다. 이전의 우리의 연구^{3,5}에서 보면 활성제의 종류에 따라 중합속도가 대단히 상이하며, 활성제 및 고무상성분의 종류와 농도에 따라 중합속도와 물성의 변화를 가져왔다.⁵ 고무상 성분으로 PEG를 사용했을 때보다 PEG-diamine을 사용하였을 때 높은 공중합율을 보였는데, 이것은 활성제인 카르바모일 카프로락탐계 활성제와의 aminolysis반응이 alcoholysis반응보다 빠른 것에 기인한다.⁵ 활성제로 hexamethylene dicarbamoyl dicaprolactam(HDC)와 toluene dicarbamoyl dicaprolactam(TDC)를 사용했을 경우에 HDC는 빠른 중합속도를 보인 반면, TDC는 느린 반응 속도를 보였지만 내충격성의 향상은 HDC에 비해 우수하게 나타났다. 나일론 공중합체의 물성의 향상은 나일론 사슬내로 도입되는 고무상성분의 공중합율, morphology와 분자량과 관련된다.⁵ 고무상 성분의 공중합율이 높을수록 내충격성의 향상을 가져왔는데 HDC와 같은 빠른 활성제를 사용할수록 *in situ* 중합시 HDC와 PEG유도체와의 alcoholysis나 aminolysis반응이 HDC에 의한 CL의 개환중합반응보다 월등히 늦게 진행되므로 나일론 6과 PEG와의 공중합보다 나일론 6 단독중합이 보다 많이 발생하므로 낮은 공중합효율을 나타낸다. 반면에 방향족을 갖는 TDC는 늦은 활성제이어서 HDC의 경우와는 반대의 현상이 일어나기 때문에 PEG의 공중합효율이 높아졌다. 하지만 TDC를 활성제로 사용하는 경우에는 중합속도가 매우 느려서 즉 molding cycle이 길어져서 성형품의 생산성이 낮은 단점이 있다. 따라서 중합속도가 HDC와 TDC의 중간정도가 될 것으로 예상되는 아래의 화학구조를 갖는 1,3-bis(2-isocyanato-2-propyl) benzene/ ϵ -caprolactam adduct(이하 IDC로 약한다)를 활성제로 사용함으로써 고무상 성분인 PPG-diamine의 나일론 6과의 적당 수준의 공중합효율을 갖게하는 동시에 molding cycle의 단축을 시도하여 보았다.



실험에서는 고부상 성분으로 양말단이 -NH₂로 끝나는 수평균 분자량이 4000인 PPG-diamine을 사용하고, 활성제는 IDC이외에 이전연구에서 사용하였던 TDC, HDC활성제를 사용하였고, 중합촉매로 sodium caprolactamate(NaCL)을 사용하여 CL을 음이온중합하여 나일론 6-PPG-나일론 6과 같은 형태의 블록공중합체를 만들었다. 이때 활성제간의 중합속도의 차이와 성형물의 물성을 활성제 종류별 및 PPG함량별로 비교하여 보았다.

2. 실험방법

2.1 시약

HDC와 TDC 활성제, ε-caprolactam(CL), sodium caprolactamate(NaCL) 모두 이전의 연구에 사용한 것을 그대로 사용하였다. 수평균분자량이 약 4000인 PPG-diamine은 미국 Huntsman사의 Jeffamine D4000를 사용하였다.

2.2 1,3-bis(2-isocyanato-2-propyl) benzene/ε-caprolactam adduct(IDC)의 합성

먼저 IDC의 합성을 위한 적당한 반응시간과 반응 온도의 결정을 위해 상온에서 질소기류하에서 1,3-bis(2-isocyanato-2-propyl) benzene(이하 IHI로 약) 몰수의 2배에 해당하는 CL의 혼합물을 4μm PET spacer를 끼운 KBr 윈도우 사이에 넣고 온도(80°C, 100°C, 120°C, 160°C)와 시간을 달리하여 Bruker사의 FT-IR spectrophotometer인 IFS66v를 사용하여 resolution 2 cm⁻¹, scan수 32로 측정된 스펙트럼을 통하여 반응시간과 온도에 따른 -NCO(isocyanate) 흡수피크의 변화를 고찰하였다. 동일한 반응시간인 경우 반응온도가 증가할수록 잔존하는 -NCO기의 흡수피크가 크게 나타난 반면, 반응온도가 낮을수록 잔존 -NCO기의 함량이 작게 나타났다. 실험에 사용한 최저온도는 CL의 용점보다 약간 높은 80°C인 경우에 반응이 평형에 도달하였을 때 가장 적은 잔존 -NCO기의 함량을 나타냈다. 예로서 Fig.1은 반응 온도가 80°C, 120°C일 때 시간의 변화에 따른 -NCO기의 흡수피크변화를 나타낸 것인데 80°C인 경우 피크가 큰 폭으로 줄어드는 반면 120°C인 경우는 감소폭이 크지않았다. 반응시간이 증가할수록 -NCO기의 흡수피크가 감소하는데, 일정시간 이후에는 -NCO기의 흡수피크의 변화가 없었다. 그 예로서 Fig.2는 온도를 80°C로 유지하면서 시간의 변화에 따른 -NCO 흡수피크의 변화를 나타낸 것인데 8시간이후부터는 -NCO 피크의 크기가 일정하므로 더 이상 반응하지 않음을 알 수 있다. 따라서 IDC의 반응조건은 다음과 같이 하였다. 약 100g(약 0.48mole)의 IHI와 IHI의 몰수의 2.2배에 해당하는 CL을 3구 플라스크에 넣고 80°C에서 8시간동안 질소 기류하에서 교반하면서 반응시켜 합성하였다.

2.3 *in situ* 중합에 의한 나일론 6/PPG 블록 공중합체의 합성

2.3.1 중합속도 측정

이전 연구^{3,5}에서 사용한 단열중합조를 일정한 속도로 교반되어지고 있는 실리콘 bath내에 설치하고 중합조내의 반응조와 반응조 밖, 상층부에 3개의 K-type thermocouple를 통하여 중합이 경과함에 따른 중합물내의 온도와 주변온도의 시간에 따른 변화를 측정하였다. thermocouple의 온도는 증폭기, 16bit A/D converter와 serial port가 내장된 Advantech사의 Adam4011을 i-486 PC와 interface시켜 중합시간의 경과에 따른 온도변화를 hard disk에 기록하여 분석에 이용하였다. 나일론 6-PPG 블록공중합체의 *in situ* 중합은 CL과 PPG-diamine, 중합촉매 NaCL, 활성제를 합한 총무게에 대하여 PPG-diamine을 5, 10, 15, 20%로 달리하고 중합초기 반응물의 온도는 130°C, 140°C, 150°C, 160°C로 하였다. 활성제는 PPG-diamine의 첨가 몰수의 2배를 가입하였다. 모든 경우에 중합촉매인 NaCL의 첨가량은

CL의 총량의 1 mole%로 고정하였다.

미리 반응조내의 온도가 100 °C 이상이 되도록 예비 가열한후 CL, PPG-diamine, 활성제를 넣고 30 분이상 가열하여 활성제가 PPG-diamine 에 의해 aminolysis 되면서 PPG macroactivator 가 생성되도록 하였다. 중합조 내에는 항상 건조 질소를 불어 넣어 수분에 의한 중합금지 반응이 일어나지 않도록 하였다. 또한 중합조 내의 반응물을 교반기를 사용하여 일정한 속도로 교반하여 반응물이 균일상을 이루도록 하였다. 반응물이 원하는 초기 중합온도를 유지하게 되면, 미리 칭량된 중합촉매 NaCl 과 소량의 CL 을 혼합하여 별도로 유리주사기내에 주입 후 중합초기 온도와 동일하게 유지된 오븐내에서 용융시킨 NaCl/CL 혼합물을 첨가하여 중합을 개시한다. 시료 code 는 XyyAAzz 로 정의하였다. 여기서 X 는 활성제의 약자표기의 첫번째 영문자이며 yy 는 백자리와 십자리의 수만 표시한 초기중합온도, AA 는 PPG-diamine 의 종류, zz 는 PPG-diamine 의 농도 zz(wt%)를 나타내었다. 예를 들어 I14D410 은 활성제로 IDC 를 사용하고 분자량이 4000 인 PPG-diamine 을 10wt% 가입하여 140°C 에서 *in situ* 공중합하는 것을 의미한다.

2.3.2 성형물 제조

중합체의 물성을 비교하기 위해 PPG-diamine 을 사용하여 중합조에 실리콘 오일을 순환시켜 100°C 까지 예비 가열한 후 질소 기류하에서 CL, PPG-diamine 과 활성제를 넣고 aminolysis 반응을 위해 1 시간 동안 방치한 후, 여기에 미리 칭량하여 오븐내에서 용융시킨 NaCl/CL 혼합물을 첨가하여 균일상이 되면 중합조 하단의 cock 를 열어 혼합액을 미리 100°C 로 가열된 진공상태의 mold 내에 넣은 후 mold 를 160°C 의 실리콘 오일 bath 에 넣어 30 분동안 중합하였다. mold 는 ASTM D256 에 의거한 내충격성 시험과 ASTM D638 에 의거한 인장 시험을 할 수 있는 시편을 얻도록 제작하였다.

2.4 물리적 성질 측정

충격강도는 Toyoseiki 사 Izod tester 로 pendulum 법을 사용하여 측정하였으며 인장강도는 Instron 을 이용해서 load cell 500kg, crosshead speed 는 10mm/min, chart speed 는 100mm/min 또는 50mm/min 로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 중합거동

이전 연구^{3,5}에 따르면 HDC 와 같은 aliphatic carbamoyl caprolactam 이나 cyclohexyl carbamoyl caprolactam 과 같은 cycloaliphatic carbamoyl caprolactam 계 활성제는 fast activator 에 속하고 TDC 와 같은 aromatic carbamoyl caprolactam 계 활성제는 slow activator 에 속한다. 그런데 IDC 는 aromatic 과 aliphatic 기를 동시에 갖는 carbamoyl caprolactam 계이므로 중간 정도 속도를 나타내는 활성제일 것으로 생각하였다. Fig.3 은 중합 초기온도를 160°C 로 하고 PPG-diamine 의 농도를 10%로 고정하여 활성제의 종류를 달리하여 중합하는 경우에 반응시간에 따른 중합물 내부의 온도 변화를 나타낸 것이다. 예상대로 활성제가 TDC 인 경우 가장 느린 중합속도를 보이고, HDC 가 가장 빠른 중합속도를 보이며 IDC 는 HDC 보다는 약간 느리지만 TDC 보다는 상당히 빠른 중합속도를 보이고 있음을 알 수 있다. 다른 초기 중합온도와 다른 PPG-diamine 의 함량인 경우에도 활성제 종류에 따른 중합속도의 경향은 비슷하게 나타났다. 그리고 중합초기 온도가 증가할수록 활성제의 종류에 관계없이 중합속도는 모두 빨라지는 경향을 나타냈다.

Fig.4 는 활성제로 IDC 를 사용하고 중합 초기온도를 150°C 로 고정한후 PPG-diamine 의 농도를 달리할 때의 반응물의 온도 변화를 나타낸 것이다. 실험방법에서 언급하였듯이 PPG-diamine 의 농도가 증가하면 activator 의 양도 그 만큼 증가하기 때문에 계내의 총 carbamoyl moiety 의 농도가 증가하여 중합속도도 증가하는 경향을 보이는 것은 당연하다. 그러나 종종 PPG-diamine 의 농도가 10%에서 20%로 증가할 때 오히려 중합속도가 느려지는 경우도 있는데, 이것은 고무상성분의 농도가 증가함에 따라 활성제의 농도가 증가되어 중합속도가 빨라지기도 하지만 반면에 고무상성분이 증가에 따른 CL 의 농도의 감소로 중합속도의 감소에 기여하는 정도가 커질 수도 있기 때문이다.

이상과 같은 *in situ* 중합에서는 고분자가 생성되면서 결정화도 동시에 일어난다.^{3,5} 이런 경우에는 시간에 따른 반응물의 온도상승곡선이 특이하게 나타난다. 예를 들면 Fig.4에서 어떤 시간까지는 전형적인 자동촉매반응인 sigmoidal curve를 보인, 후에 잠시동안 온도의 상승속도가 급격히 저하한 이후에 다시 온도가 상승하는 곡선의 형태를 뚜렷이 볼 수 있다. 이와 같이 후반부의 온도상승은 중합중의 결정화에 따른 발열에 기인한 것이다. 그런 후에 어느 정도의 시간의 경과와 더불어 온도가 감소하는 것은 단일반응조를 사용하였지만 완전한 단열이 이루어지지 않아 중합물 상하부와 측면부를 통한 열손실에 기인한 것이다.

3.2 물리적 성질

Fig.5는 각 시료의 초기 탄성 계수를 나타내는데 PPG-diamine의 농도가 증가할 때 활성제 TDC와 IDC인 경우에 탄성계수가 급격히 줄어들고 있는 반면 HDC인 경우는 큰 변화가 없다. Fig.6은 인장강도의 변화를 나타내는데, 모든 경우에 PPG-diamine의 농도가 증가할수록 인장 강도의 감소를 가져왔고 IDC 경우에 가장 큰 감소를 보였다. Fig.7은 파단 신장률을 나타내었다. 활성제가 TDC인 경우 PPG-diamine의 농도가 증가함에 따라 대단히 높은 신장률을 보인 반면 HDC와 IDC 경우에는 그렇지 않았다. Fig.8은 내충격성을 보인 것인데 모든 활성제에 대하여 PPG의 함량이 15%까지는 PPG 함량에 따라 증가하는 경향을 보인다. 그중에서 활성제가 TDC일 경우에는 PPG-diamine의 농도 증가에 따른 내충격성의 증가가 가장 크게 나타나서 15%함량 부터는 급격한 내충격성의 증가를 나타내었다. 이와 같이 TDC인 경우가 가장 내충격성이 뛰어난 것은 나일론 6과 PPG 간의 블록공중합이 가장 많이 일어난데서 기인하는 것으로 보인다.

실제로 중합과정중에 NaCl을 첨가하기 전에 활성제와 PPG-diamine 간의 aminolysis를 통한 macroactivator의 생성을 기대하고 100°C에서 1시간 유지시키지만 이 과정에서 완전한 반응이 일어났다고는 볼 수 없다. 따라서 반응물 내에는 미반응 활성제와 미반응 PPG-diamine, 그리고 PPG-macroactivator가 혼재하고 있기 때문에 중합촉매인 NaCl 첨가 후에 PPG-macroactivator에 의한 블록공중합이외에도 미반응 활성제에 CL의 단독중합도 가능하다. 그리고 중합중 온도상승에 따라 aminolysis 속도가 빨라지면서 새롭게 PPG-macroactivator가 생성되는 반응도 가능하다. 이때 HDC와 같은 fast activator를 사용하는 경우에는 aminolysis에 기인한 macroactivator의 생성을 통한 CL의 공중합보다는 미반응 HDC에 의한 CL의 단독중합이 훨씬 많이 일어날 수 있기 때문에 PPG의 공중합효율은 떨어지게 된다. 반대로 TDC와 같은 slow activator를 사용하는 경우에는 미반응 활성제에 의한 CL의 단독중합이전에 aminolysis를 통한 새로운 macroactivator의 생성에 상당한 시간을 부여할 수 있어 macroactivator를 통한 블록공중합의 생성이 보다 많아진다고 본다. 이와 같은 예견은 이미 PEG-diamine을 고부상으로 하는 저자의 이전 연구⁵에서도 밝혀졌다. 따라서 예상했던 것과는 달리 IDC가 HDC에 가까운 중합속도를 보임으로써 IDC 활성제를 사용한 CL/PPG-diamine의 *in situ* 공중합을 통하여 molding cycle도 짧으면서 내충격성도 우수한 성형물을 얻을 수는 없었다. 내충격성과 유사한 시료의 강인성은 시료의 하중-인장곡선으로 부터 구한 파괴열로 부터 평가하기도 한다. Fig.9에 각 시료의 강인성을 PPG 함량과 활성제 종류에 따라 나타내었는데 Fig.8의 내충격성과 동일한 경향을 보였다.

참 고 문 헌

1. 村橋 俊介, 井本 捻, 谷 久也 編集, "合成高分子 V", PP.118-138, 朝倉書店, 1980.
2. R.M.Hedrick, J.D.Gabbert, and M.H.Whol, in "Reaction Injection Molding", J.E.Kresta, Ed., PP.135-162, American Chemical Soc., Washinton D.C., 1985.
3. K.J.Kim, Y.Y.Kim, B.S.Yoon, and K.J.Yoon, *J.Appl.Polym.Sci.*, **57**, 1347(1995).
4. K.J.Park and K.J.Kim, *J.Korean Fiber Soc.*, **29**, 798(1992).
5. 김갑진, "카프로락탐의 *in situ* 음이온개환중합에 의한 나일론 6-PEG 블록공중합체와 나일론 6/PEG 블렌드의 제조와 물성에 관한 연구", 한국과학재단 연구보고서(941-1100-02802), 1996.

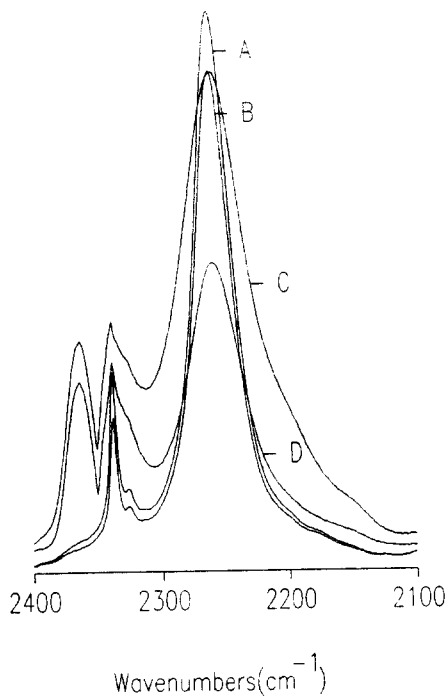


Fig.1. Conversion of NCO peak (2270cm^{-1}) in IHI to IDC with temperature and time (A: 5min at 120°C , B: 90 min at 120°C , C: 5min at 80°C , D: 70min at 80°C)

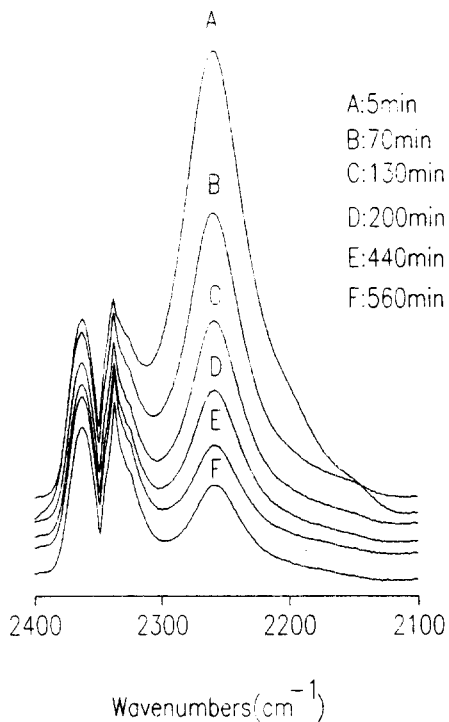


Fig.2. Conversion of NCO peak (2270cm^{-1}) in IHI to IDC with time in 80°C

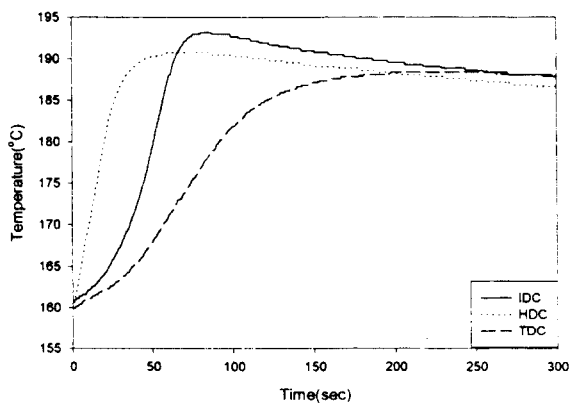


Fig.3. Temperature rise as a function of time for an adiabatic polymerization system employing various carbamoyl activator systems in the presence of PPG-diamine at 160°C

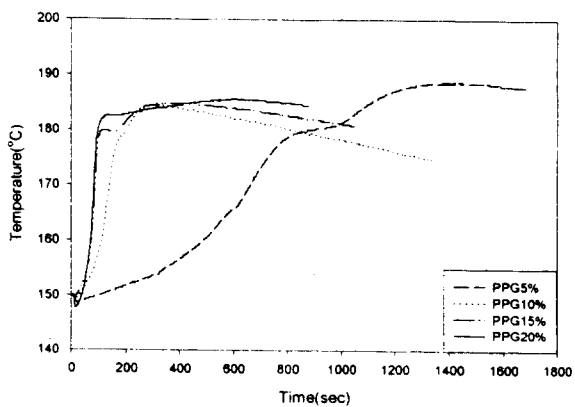


Fig.4. Temperature rise as a function of time for an adiabatic polymerization employing various concentration of IDC activator in the presence PPG-diamine (M.W.4000) at 150°C

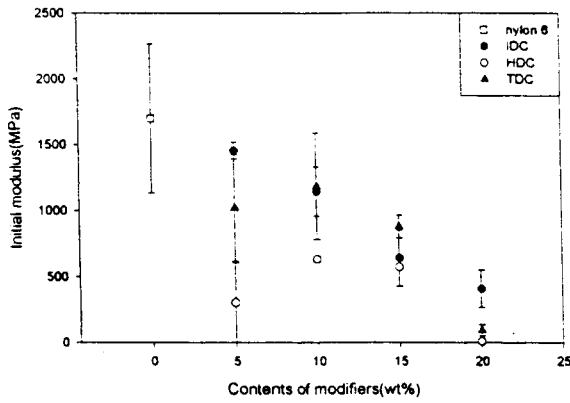


Fig. 5. Variation of initial modulus with the modifier content in IDC, HDC and TDC activated copolymers.

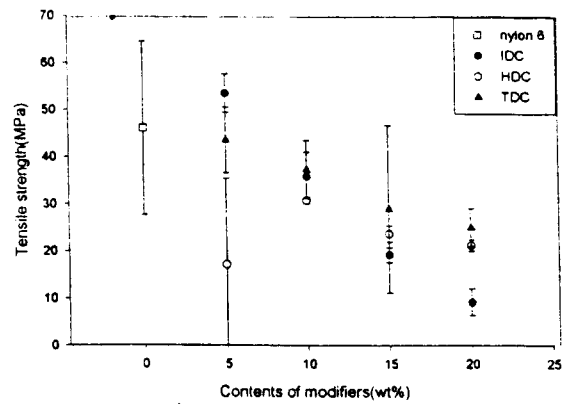


Fig. 6. Variation of tensile strength with the modifier content in IDC, HDC and TDC activated copolymers.

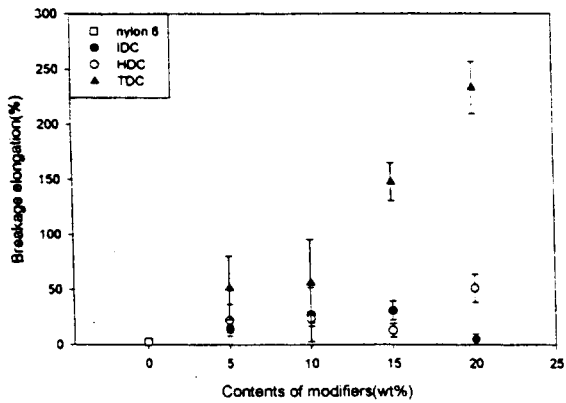


Fig. 7. Variation of breakage elongation with the modifier content in IDC, HDC and TDC activated copolymers.

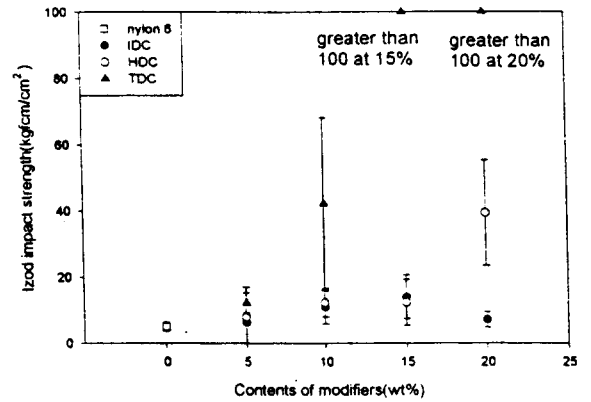


Fig. 8. Variation of izod impact strength with the modifier content in IDC, HDC and TDC activated copolymers

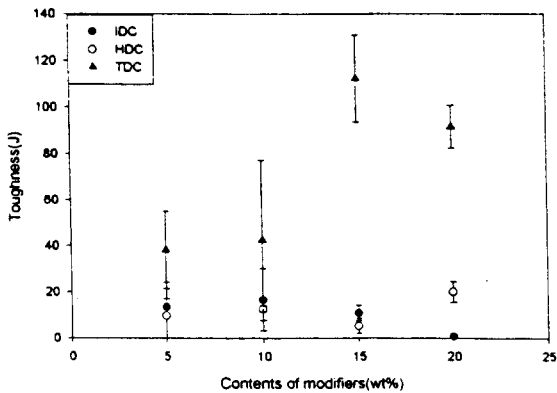


Fig. 9. Variation of toughness with modifier content in IDC, HDC and TDC activated copolymers.