

나일론6/MMT 나노복합체 섬유의 제조 및 특성

김갑진, 최은화, Angelica S. Lopez, 박정일, 이종순

경희대학교 환경·응용화학대학

Preparation and Characterization of Nylon 6/ MMT Nanocomposite Fiber

Kap Jin Kim, Eun Hwa Choi, Angelica S. Lopez, Jung Il Park, Jong Soon Lee

College of Environment & Applied Chemistry, Kyung Hee University, Yongin-city, Gyeonggi-do, Korea

1. 서론

나일론 6의 열변형온도와 탄성률을 증가시키는 동시에 높은 기체 차단성을 얻기 위하여 Na-montmorillonite (Na-MMT) 또는 유기화제로 개질된 MMT (organo-MMT)를 나일론 6과 melt-compounding함으로써 나일론 6 분자쇄가 MMT 층 내로 intercalation하거나 MMT의 각 층을 완전히 exfoliation시켜 나일론 6/MMT 나노복합체를 제조하는 방법과 Na-MMT 또는 organo-MMT의 존재하에서 ϵ -caprolactam (CL)을 *in situ* 중합함으로써 대부분의 MMT가 각각의 층으로 exfoliation 되도록하여 나일론 6/MMT 나노복합체를 제조하는 방법이 널리 쓰이고 있다 [1-2]. 나일론 6/MMT 나노복합체는 주로 엔지니어링 플라스틱, 포장용 필름 등으로 사용되고 있다. 그러나 나일론 6/MMT 나노복합체를 이용하여 용융방사를 통하여 나일론 6/MMT 나노복합체 섬유를 제조하여 그 특성을 보고한 논문은 찾아보기 어렵다. 따라서 본 연구에서는 organo-clay로 12-aminododecanoic acid (ADA)로 MMT를 개질하여 ADA 분자가 MMT의 각 층 사이에 존재하도록 제조된 ADA-MMT를 사용하여 CL을 *in situ* 중합하여 MMT가 exfoliation된 상태로 존재하는 나일론 6/MMT 나노복합체 chip을 제조하고, 이를 용융방사와 다양한 연신조건으로 연신하여 제조된 나일론 6/MMT 나노복합체 filament 섬유의 물성을 조사하였다.

2. 실험

2.1. 시약

ADA-MMT는 미국 Nanocor사 제품을 사용하였고, 중합촉매로 사용된 6-aminocaproic acid (ACA)는 Aldrich사의 것을 사용하였다. CL은 (주)Kolon에서 nylon 6 제조용으로 사용되는 것을 이용하였으며 기타 시약은 시약 1급 이상을 정제 없이 그대로 사용하였다.

2.2. 중합 및 고유점도 측정

필요 비율의 CL/ACA/ADA-MMT 혼합물 약 300gr을 500mL 중합반응기에 넣고 온도를 90°C로 승온한 후에 1.5시간 동안 150rpm으로 교반하면서 ADA-MMT가 CL에 의해서 intercalation 및 exfoliation되게 한 후에 온도를 260°C로 1-2시간에 걸쳐서 승온한 후에 이 온도에서 6시간 중합을 진행하였다. 중합반응은 질소 기류하에서 행하였다. 중합이 끝난 후에는 고압의 질소를 불어넣어 반응기 하단을 통하여 중합물을 물속으로 토출하여 스파게티상의 nylon 6/MMT 나노복합체를 제조하였다. 이를 chip 상으로 절단한 후에 끓는 물로 24시간 처리하여 chip내에 존재하는 미반응 CL과 oligomer를 제거후 130°C로 12시간 진공건조 하였다. 고유점도는 용매를 formic acid를 사용하여 측정하였다.

2.3. 방사 및 연신

미국 Landcastle사의 소형 용융방사기를 이용하여 270°C에서 권취속도 46.6m/min로 방사하여 미연신 monofilament fiber를 얻었다. 이를 70°C의 연신온도로 2, 3, 4배 연신하였다. 연신비는 미연신사

의 공급률과 권취률의 속도비로 조절하였다.

2.4. 특성분석

시료의 밀도는 $\text{CCl}_4/\text{n-heptane}$ 으로 만들어진 밀도구배관을 이용하여 측정하였으며, x-선회절을 사용하여 시료내의 MMT의 존재상태와 filament fiber의 결정의 배향도를 평가하였다. 결정의 배향도는 (200) 회절피크가 나타나는 각도에 detector를 고정하고 섬유시료를 회전하면서 회전각도에 따른 x-선 강도 곡선을 얻었다. 그리고 시료 전체의 배향성을 평가하기 위하여 복굴절과 초음파전달속도를 측정하였다. 그리고 시료의 강신도와 열분석은 일반적인 방법을 따라 행하였다.

3. 결과 및 고찰

ADA-MMT의 함량이 5wt% 이상이 되면 중합물의 용융점도가 지나치게 증가하여 중합말기에 균일한 교반이 어려웠고 중합물의 토출이 어려워져서 MMT의 함량은 4wt% 이하로 하였다. 얻어진 중합체의 평균분자량은 MMT의 첨가에 관계없이 30,000-60,000의 범위로 나타나서 상용 나일론 6의 분자량과 유사하거나 약간 높은 값을 보였다. $2\theta=5^\circ$ 에 나타나는 ADA-MMT의 (001)면의 회절피크가 나일론 6/MMT 나노복합체에서는 사라지고 $2\theta=2-5^\circ$ 범위에서도 어떤 회절피크가 나타나지 않는 것으로 보아 MMT가 exfoliation되어 있다고 판단된다. Fig. 1은 연신배율에 따른 결정영역의 배향도를 보인 것이다. 나일론 6은 연신율에 따라 결정의 배향도가 서서히 증가하는 반면에 나노복합체 섬유는 2배 연신부터 결정의 배향이 상당히 큰 값으로 증가함을 보이고 있다. 그러나 최대 연신배율에서는 나일론 6과 나노복합체 섬유의 결정의 배향도가 거의 비슷한 수준을 보인다. 이와 같이 나노복합체 섬유는 낮은 연신배율에서도 높은 결정배향도를 보이는 것은 exfoliation된 두께 1nm정도의 sheet상 MMT가 aspect ratio가 매우 크기 때문에 작은 shear strain에 의해서도 섬유축과 평행하게 배열되는 특성이 커서 MMT가 나일론 6 분자쇄의 배향을 보다 촉진시켰기 때문으로 생각된다. 이와 같은 이유로 전체의 배향성을 평가할 수 있는 복굴절과 초음파 전달속도도 유사한 경향을 보였다. 나노복합체인 경우에는 미연신사인 경우에도 0.004-0.008 범위의 복굴절을 보였으며 2배 연신에서도 나노복합체섬유의 복굴절이 나일론 6보다 높은 값을 보였다. 초음파전달속도도 나노복합체 섬유가 2, 3배 연신에서 나일론 6 섬유보다 훨씬 높은 값을 나타내었다. 파단강도와 초기탄성률은 연신비가 증가할수록 증가하였으며 파단신도는 급격히 감소하였다. 동일 연신비에서 나노복합체 섬유의 파단강도와 초기탄성계수는 나일론 6 섬유보다 대체적으로 높게 나타났으며 특히 MMT가 4wt%이고 연신비 3배인 경우 나일론 6 섬유보다 탄성계수가 70-80% 증가한 것으로 나타났다. MMT의 함량이 증가할수록 동일 연신비에서 나일론 6 섬유에 비하여 파단신도는 낮게 나타났다.

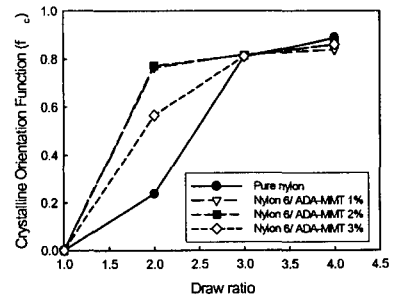


Fig.1. Plot of crystalline orientation function against draw ratio for nylon 6/MMT nanocomposite fibers.

4. 참고문헌

- 1) T.J. Pinnavaia and G.W. Beall(Editors), "Polymer-Clay Nanocomposites", John Wiley & Sons, Ltd, New York, 2000.
- 2) J.W. Cho and D.R. Paul, *Polymer*, 42, 1083 (2001).

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(과제번호 : R05-2003-000-11788-0)지원으로 수행되었음.