

오일함침 나일론 6의 합성 및 마찰특성

정대원[†] · 강석춘*

수원대학교 공과대학 고분자공학과, *기계공학과
(1998년 4월 10일 접수, 1998년 5월 29일 채택)

Synthesis and Friction Properties of Oil-impregnated Nylon 6

Dae-won Chung[†] and Suck-choon Kang*

Department of Polymer Engineering, College of Engineering, Suwon University, Suwon 440-600, Korea

*Mechanical Engineering, College of Engineering, Suwon University, Suwon 440-600, Korea

(Received April 10, 1998; Accepted May 29, 1998)

요약: ϵ -caprolactam의 음이온 중합반응을 미네랄 오일의 존재하에서 수행하여 오일함침 나일론 6을 합성하였다. 8 phr 미만의 오일이 첨가되었을 때에는 중합반응속도 및 생성물의 분자량에 큰 변화가 없었다. 오일의 첨가에 의해서 생성물의 신율 및 충격강도는 향상되었으며, 표면경도와 인장강도는 저하되었다. 오일함침이 6 phr인 나일론에서 마찰계수는 최소값을 나타내었으며, 이때의 마찰계수값은 오일이 첨가되지 않은 나일론의 32%에 지나지 않았다.

Abstract: Oil-impregnated nylons were synthesized by anionic polymerization of ϵ -caprolactam in the presence of mineral oils. Reaction rate and molecular weight of the product were not significantly affected by the addition of oils less than 8 phr. Physical properties such as elongation and notched impact strength were improved by the addition of oil, on the other hand, hardness and tensile stress at break were slightly decreased. Oil-impregnated nylon with an oil content of 6 phr showed a minimum friction coefficient, which is only 32% compared to a friction coefficient of nylon 6 without oil.

Key words: ϵ -caprolactam, Anionic Polymerization, Nylon 6, Oil-impregnated, Friction Properties

1. 서 론

Carothers에 의해 최초의 고기능성 고분자인 나일론 66가 발명된 [1] 이후로, 나일론에 관하여는 학문적 뿐만 아니라, 산업적 측면에서도 눈부신 발전을 이룩하여 왔다. 특히, ϵ -caprolactam (CL)을 음이온 중합시킴으로써 얻어지는 나일론 6은 중합이 비교적 용이하며, 또한 생성물이 높은 분자량을 나타낸다는 점에서 주목을 받은 이후로[2], 중합반응의 촉매 및 성장 메커니즘에 관하여 많은 연구가 진행되어 왔다[3]. 초기에는 sodium- 또는 potassium- ϵ -caprolactamate를 촉매로 사용하여 왔으나, Grignard 시약을 촉매로 할 경우 더욱 높은 반응성을 나타내었다[4,5]. 이와 같은 CL의 음이온 중합반응은 isocyanate 또는 ester[6] 등과 같은 화합물의 첨가하에서 생성되는 N-acyl caprolactam이 chain initiator로 작용하여 중합반응속도가 현저히 향상되므로 isocyanate 또는 ester등을 activator라고 부른다. 따라서 생성되는 나일론 6의 분자량은 기본적으로 activator와 CL의 몰비에 의해서 결정되나, 2개의 성장말단이 서로 반응하는 propagation에 의해 다양한 분포의 분자량을 나타내게 되며, propagation이 일어나는 정도는 activator 종류, catalyst의 몰비 및 반응온도 등에 의해 결정된다[7,8,9].

공업적으로는, sodium metal의 존재하에서 diisocyanate 화합물을 activator로 하여 용융상태의 CL을 성형 mold안에서 중합시킴으로써 나일론 6을 얻는다. 이와 같이 용매의 존재없이 CL을 음이온 중합시킴으로써 얻어지는 나일론 6은 일반적인 섬유용 나일론 6과 구

분하기 위해서 모노머 캐스팅 나일론 또는 캐스트 나일론으로 불리우며, 절삭 가공용 엔지니어링 플라스틱으로 최근 주목을 받고 있다. 모노머 캐스팅 나일론은 분자량 및 결정화도가 매우 높으며 인장강도, 가공성 등이 우수하여 절삭가공용 소재로 사용되고 있다. 그러나, 슬라이드 베어링과 같이 마찰이 심하게 일어나는 곳에 사용할 경우에는 마찰에 의한 열발생과 마모의 증가 때문에 주기적으로 윤활유를 주입하여야만 하는 문제점을 지니고 있다.

이와 같은 문제점을 해결하기 위해서 반응물질들과 inert한 오일을 용융상태의 CL에 분산시킨 상태에서 음이온 중합시킴으로써, 오일함침 고분자량 나일론 6을 합성하였다. 본 논문에서는 이와 같이 제조된 오일함침 나일론 6의 오일 함침에 따른 중합속도, 올리고머 함량, 분자량과 같은 화학적 변화 및 마찰계수, 경도, 인장강도, 충격강도 등의 기계적 물성 변화를 고찰하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 기기

CL은 BASF사의 AP grade를 P_2O_5 하에서 진공건조하여 사용하였으며, sodium 및 tolylene diisocyanate (TDI), methylene chloride, 96% 황산 등은 시약용을 정제없이 사용하였다. 오일은 극동유화의 미네랄 오일인 LP-170F (38cSt at 100 °F)를 사용하였다.

캐스팅용 성형 mold는 용융상태의 CL이 캐스팅되는 내부 (250×850×2200 mm)를 테프론으로 코팅하고 그 외부를 알루미늄 heating block으로 둘러싸고, control panel로 연결하여 온도를 ± 1 °C 이내로 일정하게 유지할 수 있도록 한국폴리텍(주)에서 제작하였다.

표면경도는 Teclock Co.의 GS-702N Hardness Tester (Type D)

[†] 주 저자 (e-mail: dwchung@mail.suwon.ac.kr)

를, 인장시험은 Lloyd Instruments사의 LR 50 K를, 충격시험은 Testing Machines Inc.의 Model 43-02를 각각 이용하였다.

2.2. 오일함침 나일론 6의 합성

건조질소 기류하에서, 삼각플라스크에 CL 300 g과 TDI 2.4 g을 혼합한 후, 110 °C에서 50분 동안 교반하여 준다. 또 다른 플라스크에 CL 300 g과 sodium 0.4 g을 건조질소 기류하에서 혼합한 후, 10분 동안 105 °C로 유지하여 준다. 105 °C로 예열한 오일 24 g과 상기 두 용액을 혼합하여 1시간 교반한 후, 155 °C의 성형 mold 안에 캐스팅한다. 성형 mold의 온도를 155 °C로 유지하면 중합반응이 진행됨에 따라서 액상이었던 반응물의 점도가 증가하면서, 10분 후에는 표면이 완전히 굳었다. 이때까지 걸리는 시간을 경화시간으로 결정하였다[5]. 경화후에도 mold의 온도를 155 °C로 50분간 유지하므로써 전체적으로 1시간 동안 중합반응을 진행하여 오일의 함량이 4 phr인 오일함침 나일론 6를 합성하였다. 상기와 동일한 조건하에서 오일함량이 다른 나일론 6를 합성하였다. 10 phr의 오일을 첨가하여 얻어지는 생성물은 고형물이 오일과 불균일하게 섞여있는 형상이었으며, 1시간 이상 중합반응을 진행하여도 생성물의 형상에는 큰 변화가 없었다.

2.3. 오일함침 나일론 6의 올리고머 함량 및 점도 측정

두께 1 mm 이하로 가공한 오일함침 나일론 6의 시편 5 g을 methylene chloride로 8시간 동안 Soxhlet 추출한 후, 남아 있는 시편을 50 °C에서 진공 건조하여 무게를 측정하므로써 추출된 올리고머 함량을 측정하였다. 단, 나일론 6중에 포함되어 있는 오일량은 합성시에 첨가한 오일량과 동일하며 Soxhlet 추출에 의해서 전량 추출되는 것으로 가정하고 올리고머 함량을 계산하였다. 이와 같이 오일과 올리고머를 제거한 나일론 6 시편을 0.025, 0.050, 0.100, 0.250 g/dl의 농도가 되도록 96% 황산에 녹여 25 °C에서 Ostwald 점도계를 사용하여 각각의 상대점도를 측정한 후, 통상의 방법에 의해서 고유점도, $[\eta]$ 를 구하였다. 음이온 중합에 의해서 합성한 고분자량 나일론 6에 관하여 알려져 있는 다음과 같은 Mark-Houwink식[5,10]을 이용하여 분자량을 계산하였다.

$$M_w = 2.81 \times 10^4 \times [\eta]^{1.35}$$

2.4. 오일함침 나일론 6의 기계적 물성 측정

합성한 오일함침 나일론 6의 표면경도는 Shore D로 측정하였다. 또한, 인장시험 및 notched 충격강도는 각각 ASTM D-638의 Type M-1 및 ASTM D-258에 따른 규격으로 가공한 시편을 80 °C에서 24시간 건조후, 데시케이터에 보관하였다가 25 °C에서 측정하였다. 한 종류의 sample에 대해서 인장시편은 7개, 충격시편은 9개를 측정하여, 최고치와 최저치를 제외한 나머지의 평균값을 구했다.

2.5. 오일함침 나일론 6의 마찰계수 측정

합성한 오일함침 나일론 6를 50×50×5 mm 크기의 시편으로 가공한 후, 마찰계수는 roller and disk 시험기를 이용하여 실온에서 측정하였다[11].

3. 결과 및 고찰

3.1. 오일함침 나일론 6의 합성 및 분자량 측정

오일의 첨가량을 변화하며 수행한 CL의 중합반응에 있어서의 경화시간, 올리고머 함량 및 분자량을 Table 1에 나타내었다. 10 phr의 오일을 첨가한 경우의 생성물은 고형물이 오일과 불균일하게 섞여있는 형상으로 중합반응이 원활하게 일어나지 않았음을 나타내었

Table 1. Polymerization Conditions and Results

Oil Content (phr)	Solidification Time (min.)	Oligomeric Content (wt %)	Molecular Weight
0	5	2.2	278,000
2	10	2.4	272,000
4	10	2.5	252,000
6	15	2.6	244,000
8	30	3.1	198,000
10	-	-	-

으며, 오일의 첨가량이 많아질수록 경화시간도 늘어나는 것을 알 수 있다. 일반적으로 경화시간만으로 반응속도를 예측할 수는 없으나, 2개 이상의 반응의 속도를 개략적으로 비교하는데는 매우 유용하게 활용되고 있다[5]. 따라서, 오일의 첨가량이 증가함에 따라서 중합반응도 느려지고 특히 8 phr 이상이 첨가되었을 때에는 반응이 크게 영향을 받는 것으로 판단된다. 또한, 오일함침 나일론 6 중의 올리고머 함량은 오일량이 늘어남에 따라서 미량 증가하며, 8 phr의 경우에는 그 증가폭이 더 커지는 것으로 확인되었다. 일반적으로, 올리고머 함량은 중합반응 속도와 밀접한 관계가 있는 것으로 알려져 있다[6,8]. 즉, chain initiator인 N-acyl caprolactam이 단량체인 CL과 반응하여 고분자 사슬이 성장해 나가는 속도가 느릴수록 올리고머가 생성될 확률이 높은 것으로 판단된다. Table 1에서 알 수 있듯이, 오일함침 나일론 6의 경우에도 오일의 첨가량이 커질수록 중합속도(즉, 경화시간)가 느려지며 올리고머의 함량이 늘어났다. 그러나, 오일이 첨가되지 않은 경우와 비교하였을 때, 6 phr까지는 큰 차이가 없는 것을 알 수 있다. 또한, 점도측정에 의해 구한 분자량은 오일의 첨가에 따라 큰 변화가 없으나, 8 phr을 첨가한 경우에는 현저하게 저하되는 것을 알 수 있다.

일반적인 음이온 중합에 있어서의 생성물의 분자량은 반응속도와 무관하며, 음이온 개시제의 양에 좌우된다. 그러나, 캐스팅 기법에 의해 중합반응을 진행하는 경우에는, 중합이 빠른 시간안에 종결되지 않으면 상층부의 반응물이 공기과 접촉하여 중합반응이 종결되거나 반응하지 않은 CL이 석출되는 현상이 발생하게 되어 일반적인 음이온 중합의 특성과는 다른 거동을 보이게 된다. 따라서, 상기의 결과를 종합해 보면, 오일함침 나일론 6의 중합반응에 있어서 6 phr까지 오일이 첨가되었을 때에는 중합반응에 미치는 영향이 거의 없으나, 8 phr이 첨가되었을 때에는 반응속도가 현저히 저하되며 생성물의 분자량도 낮아진다는 사실이 확인되었다.

3.2. 오일함침 나일론 6의 마찰특성

Figure 1은 60 m/min의 속도에서, 하중과 오일첨가량의 변화에 따른 마찰계수를 나타낸 것이다. 오일을 첨가하지 않은 경우 또는 하중이 작을 때에 마찰계수가 상대적으로 크고, 오일의 함유량이 증가하면서 마찰계수가 감소하여 6 phr의 함유량에서 최저값을 갖고 8 phr에서는 다시 증가하였다. 또한 50 N의 하중하에서, 6 phr의 오일을 함유하는 나일론의 마찰계수는 오일을 포함하지 않는 나일론에 비하여 1/3정도로 감소하였으며, 200 N의 하중에서도 약 1/2정도로 감소하는 것이 확인되었다. 함침되어 있는 오일의 마찰감소 기능에 의해서 오일의 첨가량이 증가하면 마찰계수가 감소하나, 첨가량이 6 phr이상이 되면 생성물 중의 올리고머 함량 증가, 생성물의 분자량의 저하에 따라 표면의 탄성에너지의 손실이 증대하면서 마찰계수가 다시 증가하는 것으로 판단된다[11].

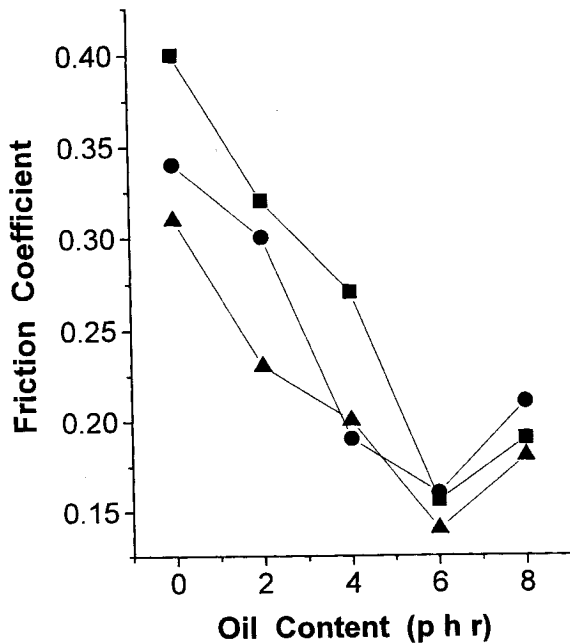


Figure 1. Friction coefficient of oil-impregnated nylon 6 at constant velocity with 60 m/min. (Pressure : ■ 100 N, ● 150 N, ▲ 200 N)

Table 2. Mechanical Properties of Oil-impregnated Nylons

Oil Content (phr)	Hardness (Shore D)	Tensile Stress at Break (kg/mm ²)	Tensile Strain at Break (%)	Notched Izod Impact Strength (kgcm/cm)
0	D 83	8.79	14.2	3.58
2	D 81	7.38	34.7	4.83
4	D 81	6.75	31.1	5.07
6	D 80	6.58	28.5	4.56
8	D 79	6.64	27.8	4.31

3.3. 오일함침 나일론 6의 기계적 물성

상기와 같이 오일함침 나일론 6의 마찰계수는 현저히 낮아지는 것이 확인되었으나, 역상 오일이 분산되어 있으므로 인하여 나일론 6 고유의 기계적 물성에 변화가 일어날 수도 있다. 따라서 오일함침 나일론 6의 경도, 인장강도, 신율 및 Notched 충격강도를 측정하여 오일이 함유되어 있지 않은 나일론 6와 비교하였다. Table 2에 나타난 것과 같이 오일의 첨가에 따라 신율 및 충격강도는 증가하며, 경도 및 인장강도는 저하하는 것을 알 수 있다. 이는 가소제를 첨가하였을 때와 유사한 현상으로, 첨가된 오일은 가소제와 같은 역할을 하는 동시에 마찰특성을 현저하게 개선하는 특성이 있는 것으로 판단된다. 특히, 경도 및 인장강도의 저하폭은, 마찰계수의 감

소폭에 비하면 현저하지 않으므로, 오일함침 나일론 6는 기어, 슬라이드 베어링과 같은 응용분야에 폭넓게 사용될 수 있을 것으로 기대된다.

4. 결 론

1) mineral oil의 존재하에서 ϵ -caprolactam을 음이온 중합시키므로써 오일함침 나일론 6을 합성하였다. 오일 함량 6 phr까지는 중합속도 및 생성물의 분자량에 거의 영향을 미치지 않았으나, 8 phr 이상이 첨가되었을 때에는 중합반응속도 및 생성물의 분자량이 현저히 저하되었다.

2) 작용 하중에 관계없이 오일함침 나일론 6에서는 마찰계수의 감소가 관찰되었으며, 감소정도는 하중이 작은 경우에 현저하였다. 또한 오일의 함유량이 증가하면서 마찰계수가 감소하여 6 phr의 함유량에서 최저마찰계수를 나타내며 8 phr에서는 다시 증가하였다. 이와 같은 현상은 오일의 함유량이 최적치 이상이 되면 오일 함침 나일론 6 중의 올리고머 함량 증가와 분자량의 감소에 의하여 표면의 탄성에너지가 증가하기 때문인 것으로 판단된다.

감 사

본 연구는 1997년도 학술진흥재단의 공모과제 연구비에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. W. H. Carothers and J. W. Hill, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 1579 (1932).
2. G. Champetire and H. Sekiguchi, *J. Polym. Sci.*, **48**, 309 (1960).
3. J. Sebenda, "Comprehensive Polymer Science", Vol. 3, C. F. H. Tipper and C. H. Bamford, Ed., Pergamon Press, Oxford, 1988.
4. J. Stehlicek and R. Puffr, *Macromol. Chem.*, **193**, 10, 2539 (1992).
5. K. Ueda, K. Yamada, M. Nakai, T. Matsuda, M. Hosoda, and K. Tai, *Polym. J.*, **28**, 5, 446(1996).
6. J. Stehlicek, J. Sebenda, *Eur. Polym. J.* **18**, 6, 535(1982).
7. R. Puffr, "Lactam-based Polyamide", Vol. 1, R. Puffr and V. Kubanek, Ed., CRC Press, Boca Raton, (1991).
8. D. Petit, R. Jerome, P. Teyssie, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **17**, 2903(1979).
9. C.V. Goebel, P. Cefelin, J. Stehlicek, J. Sebenda, *J. Polym. Sci., Part A-1*, **10**, 1411(1972).
10. M. Tsuruda, "Polyamide-jusi", *Nikkan-Kogyo-Shinbun*, Tokyo, (1961).
11. S. Kang, *Journal of KSLE*, **2**, 1, 53(1986).