

나일론66/실리케이트 복합체의 충격특성 개선 연구

이봄이¹, 김연철^{1*}

¹공주대학교 신소재공학부 고분자공학전공

Improvement research for impact strength of nylon66/silicate composites

Bom Yi Lee¹, Youn Cheol Kim^{1*}

¹Major in Polymer Science and Engineering, Kongju National University

요약 나일론66/실리케이트 복합체를 자동차 부품 소재로 적용하기 위해서 충격특성 개선에 대한 연구가 요구된다. 이축압출기(twin screw extruder)를 이용하여 나일론66/실리케이트 복합체를 실란계열의 γ -APS로 처리한 실리케이트 사용과 MAH가 그래프트된 옥텐계 α 올레핀을 첨가한 경우로 하여 제조하였다. 실란처리된 실리케이트의 화학구조는 적외선 분광기(FT-IR)를 이용하여 측정하였고, 나일론66/실리케이트 복합체의 열적특성, 실리케이트 삽입여부 및 아이조드 충격강도를 DSC, TGA, XRD, 그리고 Izod 시험기를 이용하여 분석하였다. 실란계열로 처리된 실리케이트의 화학반응여부는 표면 수산기 피이크의 감소로부터 확인하였다. 복합체의 분해온도에는 큰 차이를 보이지 않았지만 결정화온도와 결정화도는 약간 증가하였다. 이는 사용한 첨가제들이 나일론 66에 불균일 핵제로의 역할을 했기 때문으로 추측된다. 나일론66/실리케이트 복합체의 아이조드 충격특성 측정결과 실란으로 처리된 실리케이트를 사용한 경우 약 24% 정도의 충격강도 개선효과를 보여주었다.

Abstract A study of the improvement in the impact strength is required to apply Nylon 66/silicate composites as an automobile material. Nylon 66/silicate composites were prepared using a twin screw extruder in case of a silicate treatment by γ -APS (S-silicate) and the addition of an octene α olefin grafted by maleic anhydride (PE-g-MAH). The chemical structure of the silane treated silicate was measured by Fourier transform infra-red (FT-IR) spectroscopy. The chemical reaction was confirmed by the decrease in the FT-IR intensity of the OH stretching vibration. The thermal properties, intercalation structure, and Izod impact strength were measured by DSC, TGA, XRD, and Izod impact tester. There was no significant effect on the degradation temperature of the Nylon66/silicate composite, but the crystallization temperature and crystallinity increased slightly in the case of the Nylon66/silicate composites. This suggests that the additives act as heterogeneous nuclei on the Nylon 66 matrix. The Izod impact test indicated that S-silicate enhanced the impact performance by up to 24%.

Key Words : Composite, Impact Strength, Nylon66/silicate, Silane

1. 서론

나일론66과 나일론66에 유리섬유가 복합된 나일론66/유리섬유(glass fiber, GF) 복합재료의 경우 열과 충격에 강한 특성을 가지고 있어, 현재 환경규제 등에 따른 자동차의 경량화를 위해 플라스틱 소재로의 변경이 진행되고

있는 자동차 부품에 적용 가능하기 때문에 사용이 증가 추세에 있다. 특히, 엔진 마운트의 브라켓(bracket)과 같은 부품의 경우는 엔진 진동과 엔진에서 내뿜는 열을 견뎌야 하는 특징이 있어, 도요타, GM 등을 중심으로 나일론/유리섬유 복합체를 이용하여 브라켓을 제조하고 일부 차종에 적용하고 있다.

*Corresponding Author : Youn Cheol Kim(Kongju National Univ.)

Tel: +82-41-521-9395 email: younkim@kongju.ac.kr

Received February 5, 2014

Revised (1st March 13, 2014, 2nd March 28, 2014)

Accepted July 10, 2014

엔진 마운트용 브라켓에 나일론66/유리섬유 복합체를 적용할 경우 장기간 진동에 의한 충격에 견딜 수 있는 고충격특성이 요구되는데, 현재 국·내외에 상품화되어 있는 나일론66/유리섬유 복합체로는 이들 특성을 만족시키기 어렵다. 이런 이유로 현재 적용되고 있는 플라스틱 브라켓의 경우 스틸과 접착하여 적용중에 있다. 이와 같은 문제를 해결하고, 사용하고 있는 스틸을 플라스틱 소재로 대체하기 위해서는 플라스틱 소재의 충격특성에 대한 개선이 요구된다.

플라스틱 소재의 충격특성을 개선하는 방법 중에서, 실리케이트 또는 탄소나노튜브(carbon nano tube, CNT), 그래핀(graphene)과 같은 무기 소재와의 나노복합체를 제조하는 방법, 그리고 충격특성이 우수한 타 플라스틱 소재와의 블렌드 방법이 많이 사용되고 있다. 실리케이트와 같은 무기 첨가제가 고분자에 나노(nano) 크기로 분산되면 충격강도와 같은 기계적 특성이 개선됨을 많은 연구자들이 보고하였다[1-9].

기존의 연구로부터[10] 나일론66/CNT 복합체의 충격강도 개선효과가 나일론66/실리케이트의 개선효과 보다 우수하였으나, CNT의 경우 가격이 고가인 필러로 적용에 많은 제약이 따르고 있다. 이에 나일론66/실리케이트 복합체의 충격특성을 개선할 수 있는 연구의 필요성이 대두되었다. H. S. Mobarakeh 등[11]은 sodium montmorillonite (Na-MMT)에 organo alkoxysilane을 처리하여 나일론66과 복합체를 제조하여 분산성과 열적 특성이 개선됨을 확인하였다. 또한 J. Chen 등[12]은 organic modified MMT와 나일론6 복합체 제조시 마레인산 무수물(maleic anhydride, MAH)이 그래프트된 옥텐 α 올레핀을 적용하여 물성을 개선하고자 하였다. A. A. Gawad 등[13]은 나일론6/Closite 30B 복합체에서 가공온도 및 압축횟수 변화에 따른 클레이 분산성에 대한 연구를 수행하였다. 이와 같이 나일론/실리케이트 복합체의 분산성, 열적특성 및 인장특성 등에 대한 연구는 많이 진행되었으나, 나일론66/실리케이트 복합체의 충격특성 개선에 대한 연구는 매우 미흡한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 나일론66/실리케이트 복합체에 실란계열의 처리제와 MAH가 그래프트된 α 올레핀을 사용하여 이중압출기 (twin screw extruder)로 나일론66/실리케이트 복합체를 제조하였다. 제조된 복합체의 화학구조, 열적특성, 충격특성 등을 FT-IR, DSC, TGA, XRD, Izod 충격시험기 등을 측정하여, 나일론66/유리섬

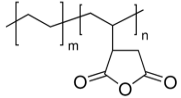
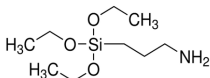
유 복합체의 물성에 미치는 영향을 체계적으로 연구하고자 하였다.

2. 실험

2.1 실험재료 및 압출 조건

실리케이트는 Southern Clay Products의 dimethyl dihydrogenate tallow ammonium ions으로 이온 교환된 Closite 20A를 사용하였다. 대략적인 조성은 C₁₈ 65%, C₁₆ 30%, C₁₄ 5%이다. 나일론66은 (주)코오롱의 KN331F을 이용하였다. 옥텐 폴리에틸렌(PE)에 MAH가 5% 그래프트된 PE-g-MAH는 시그마의 점도 1700-4500 cP 를 사용하였고, 3-aminopropyl-3-ethoxysilane (γ -APS)는 시그마 제품을 사용하였으며, Table 1에 화학구조와 특성을 나타내었다. 2 g 실리케이트를 75 mL 톨루엔에 분산시키고, γ -APS 1 mL 투입한 후 30분 동안 sonication 한다. 톨루엔을 이용하여 여러번 세척한 시료를 50 °C 진공오븐에서 24 hrs 건조하여 S-silicate라고 명명한다.

[Table 1] Structure and properties of materials.

Materials	Structure and Properties
LLDPE-g-MAH	 1700-4500cP (140°C), 32-36mg KOH/g, Tm : 105°C
3-(aminopropyl) triethoxysilane	

나일론 66/실리케이트 복합체와 나일론66/MWCNT의 충격특성 개선 정도를 비교하기 위해 기존 연구 결과 [10]를 Table 2에 정리하였다. Table 2의 결과를 살펴보면 나일론66/실리케이트 복합체의 경우 MWCNT 대비 아이조드 충격강도가 낮고, 실리케이트 함량이 5 wt% 이상에서는 개선효과가 크지 않아 나일론66/실리케이트 복합체의 충격특성 개선 시편 제조시 실리케이트 함량은 5 wt%로 고정하였다.

[Table 2] Izod impact strength of the composites.

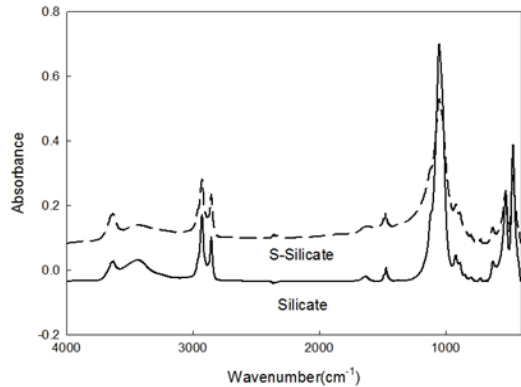
Content of filler	Silicate	MWCNT
	kg-cm/cm	
0 wt%	15.4	
1 wt%	16.91	19.13
3 wt%	16.95	23.91
5 wt%	17.40	25.22
7 wt%	17.49	28.70

2.2 실험방법

나일론66/유리섬유 복합체의 압출에 따른 화학구조 변화는 FT-IR (Perkin Elmer spectrum 1000)을 사용하여 분석하였고, 용융거동은 냉각장치가 부착된 TA Instruments 사의 Q20 시차주사열용량분석기(DSC)를 이용하였고, 승온 및 냉각속도를 ±10 °C/min으로 -50-300 °C의 온도범위에서 2차 승온 곡선을 사용하였다. 열중량분석기(TGA)는 TA Instruments 사의 TGA Q50을 이용하였으며, 승온속도를 10 °C/min으로 하여 상온에서 800 °C의 온도범위에서 실험을 실시하였고, 모든 열분석은 질소분위기하에서 실시하였다. 나일론 내의 실리케이트 분산은 X-선 회절 분석기(X-ray diffractometer, XRD)를 이용하였으며, X-선 회절 분석기는 Rigaku 사의 D/MAX-2500(Cu Ka radiation with λ=0.15406 nm) 장비로, 2θ 범위는 2~10°, 스캔 속도는 2°/min이었다. 충격강도는 충격시험기(대형 C&T, 한국)를 이용하여 2 mm 두께의 시편에 노치를 준 다음 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

실리케이트와 S-silicate의 화학구조 분석은 적외선분광기(FT-IR)을 이용하여 Fig. 2에 나타내었다. 전체적으로 γ-APS가 처리된 실리케이트와 실리케이트의 화학구조에는 큰 차이를 보이지 않았으나, 3200-3600 cm⁻¹에서의 피이크 강도에 차이를 보이고 있다. 이 영역의 피이크는 알루미늄 등과 결합되어 있는 표면 수산기(-OH)기로 [11] γ-APS 처리 후 감소하는 경향을 보이고 있는데, 이는 화학반응에 대한 증거로 해석할 수 있다.



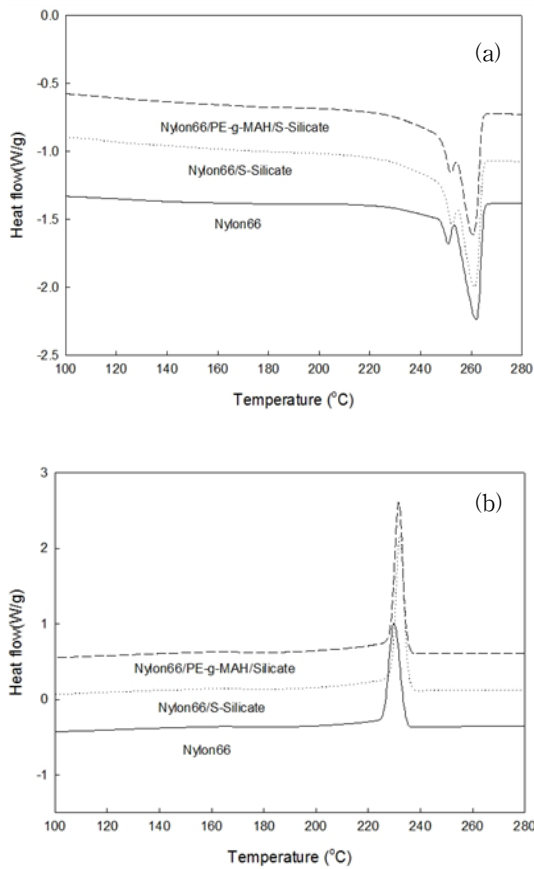
[Fig. 1] FT-IR spectra of silicate and s-silicate.

다음은 나일론 66/유리섬유 복합체의 열적 특성을 분석하기 위하여 DSC와 TGA를 이용하였고, 그 결과를 Fig. 2와 3에 나타내었다. Fig. 2 (a)는 용융거동을, Fig. 2 (b)는 결정화 거동을 보여주는 것으로 나일론66에 비하여 복합체의 결정화온도가 2 °C 정도 상승하는 것을 볼 수 있고, 결정화 엔탈피로부터 결정화도가 증가하는 것으로 파악되었는데, 이는 나일론에 실리케이트 등이 첨가되어 불균일 핵제로 작용하기 때문으로 판단되고, 이는 결정화거동에 많은 영향을 받는 폴리프로필렌이나 폴리에틸렌과 같은 폴리올레핀/실리케이트 복합체와는 다른 결과로 결정화거동에 대한 추가적인 연구가 필요하다. Table 3에 나일론 66/실리케이트 복합체 들의 열적특성을 정리하였다. 표에서 silicate, S-silicate, PE-g-MAH는 나일론66/실리케이트 복합체를 의미한다.

[Table 3] Summaries for thermal properties of the composites.

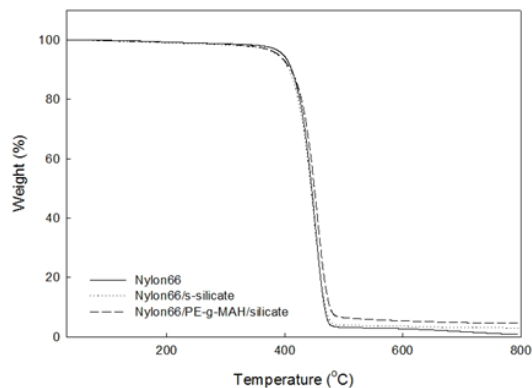
Sample	T _m (°C) ¹	ΔH _c (J/g) ²	T _d (°C) ³	T _c (°C) ⁴
Nylon66	262.0	43.1	423	230.0
Silicate	261.1	44.2	422	232.2
S-silicate	260.9	58.1	428	231.6
PE-g-MAH	261.2	55.1	423	232.2

¹T_m : melting temperature, ²ΔH_c : heat of crystallization, ³T_d : degradation temperature at 5 wt% loss. ⁴T_c : crystallization temperature



[Fig. 2] Heating (a) and cooling (b) thermograms of Nylon66/silicate composites.

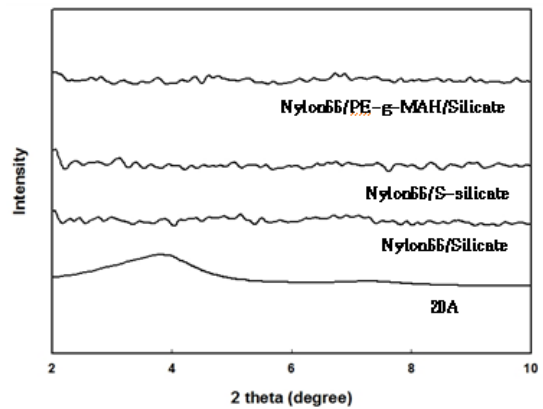
다음 Fig. 3은 나일론66과 복합체의 TGA 결과를 보여주는 것으로 분해거동에서도 큰 차이를 보이지 않았다.



[Fig. 3] TGA curves of the composites.

Fig. 3에서 복합체의 경우 600 °C 이상에서도 잔량을 나타내고 있는데, 이는 무기물의 실리케이트에 의한 것이다.

Fig. 4는 실리케이트(20A)와 나일론/실리케이트 복합체의 XRD 분석결과를 에 나타내었다. 20A의 경우 2θ가 3.8° 부근에서 피크를 보여주고 있는데, 이는 층상 실리케이트의 층과 층사이의 회절에 의한 피크이다. 반면 나일론66/실리케이트 복합체의 경우는 종류에 상관없이 3.8° 부근의 피크가 사라지고 없는데, 이는 나일론66이 실리케이트 층 사이에 삽입되어 층과 층사이에 형성되었던 규칙성이 파괴되면서 회절 피크가 사라지는 것으로 해석할 수 있다. 즉, 나일론66/실리케이트 복합체의 경우 최소한 삽입형 구조를 나타내는 것으로 확인할 수 있다.



[Fig. 4] XRD patterns of silicate and composites.

앞에서 언급하였듯 이 나일론66 복합체의 응용시 주요 요구물성중 하나인 충격특성을 고찰하기 위해 Izod 충격시험을 실시하여 Table 4에 정리하였다. 나일론66의 충격강도인 15.4 kg-cm/cm와 비교할 때 실란이 처리된 나일론/실리케이트의 충격강도는 21.5 kg-cm/cm로 실란이 처리되지 않은 복합체 대비 약 24%의 개선효과를 보여주었다. 반면, PE-g-MAH를 적용한 복합체의 경우는 16.1 kg-cm/cm로 오히려 충격특성이 나빠지는 결과를 나타내었다. 실란으로 처리된 실리케이트를 사용한 복합체의 충격특성이 개선되는 것은 실란에 의해 무기물인 실리케이트와 유기물인 나일론66의 계면 접착특성이 증가하기 때문으로 해석할 수 있다.

[Table 4] Izod impact strength of the composites.

Sample	Izod impact strength (kg-cm/cm)
Nylon66	15.4
Silicate	17.4
S-silicate	21.5
PE-g-MAH	16.1

4. 결론

나일론66/실리케이트 복합체를 실란계열의 γ -APS로 처리한 실리케이트 사용과 MAH가 그래프트된 옥텐계 α 올레핀을 첨가한 경우로 하여 이축압출기를 이용하여 제조하였다. 실란계열로 처리된 실리케이트의 화학반응여부는 표면 수산기 피이크의 감소로부터 확인하였다. 복합체의 분해온도에는 큰 차이를 보이지 않았지만, 결정화온도 및 결정화도 등에는 약간의 차이를 나타내었고, 이는 나일론에 실리케이트 등이 첨가되어 불균일 핵제로 작용하기 때문으로 판단된다. XRD 확인결과 모든 나일론66/실리케이트 복합체에서 삽입형 구조를 나타내었다. 나일론66/실리케이트 복합체의 아이조드 충격특성 측정 결과 실란으로 처리된 실리케이트를 사용한 경우 약 24% 정도의 충격강도 개선효과를 보이는데, 이는 실리케이트와 나일론66과의 계면접착특성이 개선되었기 때문으로 판단된다. 실리케이트와 같은 무기필러는 결정화기동에 많은 영향을 미치기 때문에 비등온 결정화(Avrani 분석)와 같은 결정화 과정에 대한 추가 분석이 진행될 필요가 있다.

References

[1] D. Zheng, G. Tang, H. B. Zhang, Z. Z. Yu, F. Yavari, N. Koratkar, S. H. Lim and M. W. Lee, "in situ Thermal reduction of graphene oxide for high electrical conductivity and low percolation thershold in polyamide 6 nanocomposites", *Composites Science and Technology*, 72, pp. 284-289, 2012.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2011.11.014>

[2] L. Shen, I. Y. phang, L. Chen, T. Liu and K. Zeng, "Nanoindentation and morphological studies on nylon 66

nanocomposites. I. Effect of clay loading", *Polymer*, 45, pp. 3341-3349, 2004.

[3] L. B. Zhang, J. Q. Wang, H. G. Wang, Y. Xu, Z. F. Wang, Z. P. Li, Y. J. Mi and S. R. Yang, "Preparation, mechanical and thermal properties of functionalized graphene/polyimide nanocomposites", *Composites: Part A*, 43, pp. 1537-1545, 2012.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2012.03.026>

[4] L. Song, Y. Hu, Q. He and F. You, "Study of nylon 66-clay nanocomposites via condensation polymerization", *Colloid Polymer Science*, 286, pp. 721-727, 2008.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s00396-007-1825-3>

[5] D. W. Chae, J. H. Lim, J. S. Seo and B. C. Kim, "Variation of physical properties of nylon66/clay nanocomposites with prepatation conditions", *Korea-Australia Rheology Journal*, 24, pp. 45-52, 2012.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s13367-012-0005-2>

[6] E. S. Kim, J. H. Shim, J. Y. Woo, K. S. Yoo and J. S. Yoon, "Effect of the Silane Modification of Clay on the Tensile Properties of Nylon6/Clay Nanocomposites", *Journal of Applied Polymer Science*, 117, pp. 809-816, 2010.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/app.31077>

[7] R. Jarranr, M. A. Mohsin and Y. Haik, "Alteration of the Mechanical and Thermal Properties of Nylon6/Nylon 6,6 Blends by Nanoclay", *Journal of Applied Polymer Science*, 124, pp. 1880-1890, 2012.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/app.35215>

[8] L. Shen, I. Y. Phang, L. Chen, T. Liu and K. Zeng, "Nanoindentation and morphological studies on nylon 66 nanocomposites. I. Effect of clay loading", *Polymer*, 45, pp. 3341-3349, 2004.

[9] L. Li, C. Y. Li, C. Ni, L. Rong and B. Hsiao, "Structure and crystallization behavior of Nylon 66/Multi-walled carbon nanotube nanocomposites at low carbon nanotube contentes", *Polymer*, 48, pp. 3452-3460, 2007.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2007.04.030>

[10] D. E. Kim and Y. C. Kim, "Study on the Physical and Rheological Properties of Nylon66/MWCNT Composites", *Applied Chemistry for Engineering*, 24, pp. 214-218, 2013.

[11] H. Salehi-Mobarkeh, A. yadegari, F. Khakzed-Esfahlan and A. Mahdavian, "Modifying Montmorillonite Clay via Silane Grafting and Interfacial Polycondensation of Melt Compounding of Nylon-66 Nanocomposites", *Journal of Applied Polymer Science*, 124, pp. 1501-1510, 2012.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/app.35159>

[12] J. Chen, W. Wu, C. Chen and S. He, "Toughened Nylon66/Nylon6 Ternary Nanocomposites by Elastomers", *Journal of Applied Polymer Science*, 115, pp. 588-598,

2010.

DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/app.30989>

- [13] A. A. Gawad, A. M. K. Esawi and A. R. Ra,adam, "Structure and properties of nylon 6-clay nanocomposites: effect of temperature and reprocessing", *Journal of master science*, 45, pp. 6677-6684, 2010.

DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-010-4760-5>

이 봄 이(Bom Yi Lee)

[준회원]



- 2013년 2월 : 공주대학교 신소재공학부 고분자공학전공 (공학사)

<관심분야>

고분자 구조 및 물성, 고분자 가공, 폴리올레핀

김 연 철(Youn Cheol Kim)

[정회원]



- 1994년 2월 : 한국과학기술원 화학공학과 (공학박사)
- 1994년 2월 ~ 1996년 12월 : 삼성종합화학연구소 선임연구원
- 1997년 7월 ~ 1998년 9월 : 일리노이대학교 재료공학과 박사후 연수
- 1999년 8월 ~ 현재 : 공주대학교 고분자공학전공 교수

<관심분야>

고분자 구조 및 물성, 고분자 가공, 폴리올레핀