

나일론6/이오노머 Semi IPN의 몰드-인-칼라 수지 특성 연구

이재훈 · 황진택* · 강호종†

광에너지소재연구센터 단국대학교 고분자시스템공학과, *만도신소재(주)
(2011년 9월 22일 접수, 2011년 12월 2일 수정, 2011년 12월 6일 채택)

Characteristics of Nylon6/Ionomer Semi IPN for Molded-In-Color Compound

Jahun Lee, Jin-taek Hwang*, and Ho-Jong Kang†

Center for Photofunctional Energy Materials, Dept. of Polymer Sci. and Eng., Dankook University,
#126 Jukjeon-dong, Sugi-ku, Yongin-si, Gyeonggi-do 448-701, Korea

*Mando Advanced Materials, 110-15 Yodang-ri, Hawseong-si, Gyeonggi-do 445-935, Korea

(Received September 22, 2011; Revised December 2, 2011; Accepted December 6, 2011)

초록: Molded-in-color(MIC) 수지로 사용 가능한 나일론6/이오노머 semi interpenetrating network(IPN)의 물성을 기존 MIC 수지인 나일론6/이오노머 블렌드와 비교하여 살펴보았다. 나일론6/이오노머 semi IPN은 분자 수준의 믹싱인 IPN 구조를 가져 블렌드에 비하여 상대적으로 개선된 homogeneous 형태학적 구조를 가짐에 따라 내스크래칭 특성이 개선됨을 알 수 있었다. 이러한 semi IPN 구조는 나일론6의 결정화 속도를 감소시키며 용융점도의 증가 그리고 점도의 온도 의존성을 감소시켜 블렌드에 비하여 상대적으로 MIC용 사출 가공 특성이 우수해짐을 예측할 수 있었다.

Abstract: The characteristics of nylon6/ionomer semi interpenetrating networks (IPN) as a molded-in-color (MIC) compound had been studied, and comparison was made with nylon6/ionomer blends. Nylon6/ionomer semi IPN shows better homogeneity in phase morphology than nylon6/ionomer blend, and it caused better anti-scratching performance than the blend. This semi IPN structure resulted in lowered crystallization rate, increased melt viscosity and less temperature dependency of viscosity. As a result, we may expect the enhancement of melt processing characteristics in an injection molding process using nylon6/ionomer semi IPN as a MIC compound.

Keywords: molded-in-color compound, nylon6, ionomer, interpenetrating network, anti-scratching.

서 론

우수한 색상 및 광택성을 갖는 사출 성형품을 제조하기 위해서는 사출 후 도장 공정이 추가적으로 필요하며 이를 위하여 전 처리 및 프라이머 코팅 공정이 선행되어야 한다. 이러한 복합 공정은 사출 제품의 생산 단가 상승요인으로 작용하며 아울러 코팅 공정에 의하여 얻어진 사출 제품은 감성적인 광택성 및 메탈릭성의 극대화에 그 한계를 갖는다.

Molded-in-color(MIC) 수지는¹⁻⁵ 사출 후 도장 공정이 필요 없이 우수한 광택 및 색상을 나타내는 고분자 컴파운드를 의미하며 이들은 pearl 혹은 금속 안료를 고분자 수지에 컴파운딩하여 만들어진다. 고풍택 고분자 감성 소재 고분자 컴파운드의 수지로는 ABS, PMMA, PC, PA6 등이 주로 사용되고 있으며 무기안료를 분산제와 함께 혼합하여 사용되어 지고

있으나 광택성, 내스크래치성 그리고 사출 후 웰드 라인에서 flow mark 발생 등에 의한 문제점을 가지고 있어 이에 대한 보완이 절실히 요구되어 지고 있다. 현재 DuPont사의 Surlyn reflection이^{6,8} 상업용 MIC 감성 소재로 개발되어 사용되어지고 있으며 이는 나일론6과 이오노머와의 알로이로 제조된 것으로 다른 MIC 소재와 비교하여 상대적으로 우수한 광택성과 내충격성을 가진다. 하지만, Surlyn reflection은 내스크래치성이 상대적으로 낮아 감성적 광택성과 함께 고경도 물성을 필요로 하는 자동차 부품 및 화장품 용기와 같은 사출제품의 적용을 위해서는 이의 개선이 필요한 상황이다. 이를 위하여 블렌드 대신 형태학적으로 semi IPN(interpenetrating polymer network)⁹⁻¹¹ 구조를 갖는 열가소성 고분자 컴파운드를 고려할 수 있다.

본 연구에서는 MIC용 수지로 반응 용융 압출법에 의하여 금속이온 존재 하에 나일론6과 에틸아크릴산을 중합시켜 만들어진 열가소성 semi IPN의^{12,13} 물성을 나일론6/이오노머 블렌드와^{14,15} 비교하여 고찰하였다. 특히, 나일론6과 이오노머의

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: hjkang@dku.edu

조성비에 따른 내스크래칭 특성, 결정화 거동 및 유변 특성을 중점적으로 살펴보았다.

실 험

본 연구는 만도신소재(주)에서 제공받은 반응압출에 의하여 제조된 나일론6/이오노머 열가소성 공중합체 semi IPN을^{12,13} 사용하였다. 이 때 나일론6, 에틸아크릴산, 금속염 및 첨가제를 건조 블렌딩하여 이축압출기를 이용, 200-260 °C에서 용융 혼합한 후 펠렛타이저를 이용하여 나일론6/이오노머 열가소성 공중합체 semi IPN을 제조하였다. 나일론6/이오노머 조성비는 90/10, 80/20, 70/30으로 하였으며 Zn 이온 중화도는 80%였다. 나일론6/이오노머 semi IPN을 나일론6/이오노머 용융 블렌드와 비교하기 위하여 Hakke internal mixer (rheomix 600 p)를 사용하여 240 °C에서 10분 동안 효성의 나일론6(1011BRT)와 DuPont사의 Surlyn 9910을 semi IPN과 같은 조성비로 블렌딩하여 사용하였다.

나일론6/이오노머 semi IPN과 블렌드의 내스크래칭성 테스트를 위하여 신아기공의 hot press로 두께 2 mm 시편을 쉬트

로 제조하고 Figure 1(a)와 같이 연필 대신 열처리된 강철봉이 장착된 연필 경도계를 사용하였다. 이때 사용한 강철봉 tip 끝의 경사는 60°였으며 하중을 500 g으로 하여 50 mm/min 속도로 쉬트 표면을 긁은 후 Dektak사 박막 두께 측정기 (Dektak 150)를 이용하여 Figure 1(b)와 같은 스크래칭 패턴을 얻고 이로부터 scratching depth를 측정하여 내스크래칭 특성을 확인하였다.

Semi IPN과 블렌드의 형태학적 구조를 살펴보기 위하여 FE-SEM(Hitachi S-4300)을 이용하여 6500배율로 이들 단면의 SEM microphotograph를 확인하였다.

결정화 거동은 Mettler사의 DSC 822e를 이용하여 175-186 °C 범위에서 등온결정화 실험에 의하여 얻어진 등온 spectra로부터 반결정화 시간을 구하고 Avrami 식으로부터 결정화 활성화 에너지 값을 구하여 나타내었다.¹⁶

나일론6/이오노머 semi IPN과 나일론6/이오노머 블렌드의 유변학 특성은 TA사의 Rheometer AR2000ex를 이용하여 측정하였다. 이때 측정온도는 240-260 °C로 하였으며 전단속도는 0.628에서 628 rad/sec로 측정하여 얻어진 spectra로부터 storage modulus(G')와 loss modulus(G'')를 구하여 modified Cole-Cole plot을^{17,18} 도시하여 나타내었다.

결과 및 토론

이오노머는 분자 내에 ionic cluster를 보유함에 따라 탄성적인 성질에 의하여 pearl 혹은 금속 안료의 혼합이 용이하여 고감성/광택성이 잘 발현되며 아울러 Figure 2에서 보는 바와 같이 우수한 내스크래칭성을 가진다. 하지만, 낮은 용융온도에 의하여 내열성이 요구되는 사출 소재로 적절하지 않음에 따라 본 연구에서와 같이 나일론6과 같은 엔지니어링 고분자 수지와 혼합하여 사출용 MIC용 수지로 사용되고 있으며 DuPont사의 Surlyn reflection이 그 대표적인 소재이다.

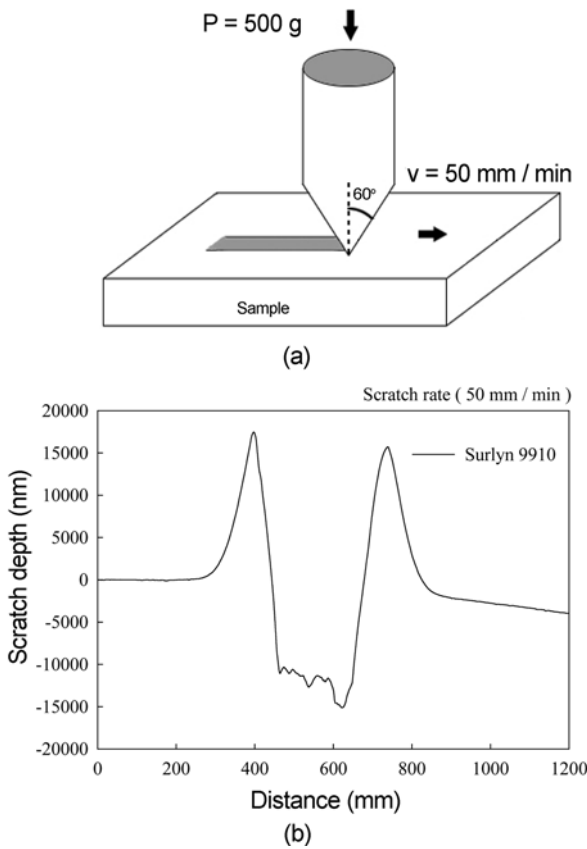


Figure 1. Experimental setup for anti-scratching test: (a) modified pensile hardness tester; (b) scratching pattern measured by surface profiler.

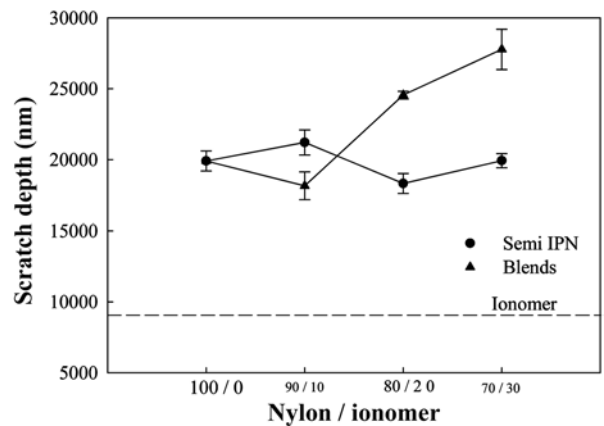


Figure 2. Anti-scratching characteristic of nylon6/ionomer semi IPN and nylon6/ionomer blends.

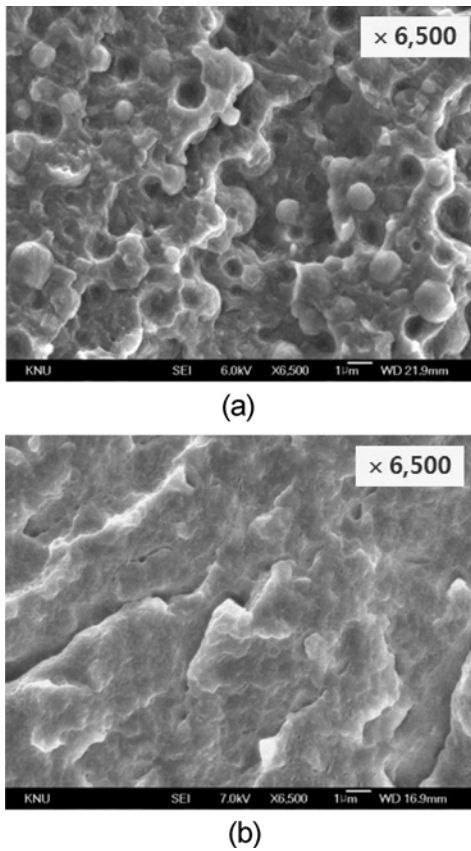


Figure 3. FE-SEM images of (a) nylon6/ionomer blend; (b) nylon6/ionomer semi IPN(80/20).

Figure 2에 순수 이오노머, 나일론6/이오노머 블렌드와 나일론6/이오노머 semi IPN의 이오노머 조성비에 따른 내스크래칭성을 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 나일론6은 이오노머에 비하여 상대적으로 낮은 내스크래칭성을 가짐을 알 수 있다. 안료와의 우수한 혼합성 및 광택성을 위하여 이오노머를 첨가하는 경우, semi IPN은 이오노머 함량 증가에 의하여 내스크래칭성의 감소가 크지 않은 반면 나일론6/이오노머 블렌드의 경우, 10 wt%의 이오노머의 첨가의 경우 이오노머가 갖는 우수한 내스크래칭 특성에 의하여 스크래칭성이 다소 증가하나 20 wt% 이상의 이오노머 함량 증가에 따라 내스크래칭성의 현저한 감소를 초래한다. 블렌드의 경우, 나일론6과 이오노머의 상분리 현상에 의하여 계면이 형성되고 형성된 계면에서 스크래칭 과정에서 파단이 일어나 같은 하중에서 더 깊게 스크래칭됨을 알 수 있다.

이와는 달리 semi IPN의 경우, 에틸아크릴산 공중합체가 나일론6 용융체 안에서 반응 용융압출에 의하여 Zn 이온에 의하여 에틸아크릴산의 산성이 중화되어 이오노머를 형성하며 동시에 용융 나일론6과 분자 수준 믹싱인 semi IPN을 형성하여 블렌드에서 보인 상분리 현상을 현저히 개선하게 된다. 그 결과, 나일론의 우수한 내열 특성과 함께 이오노머의

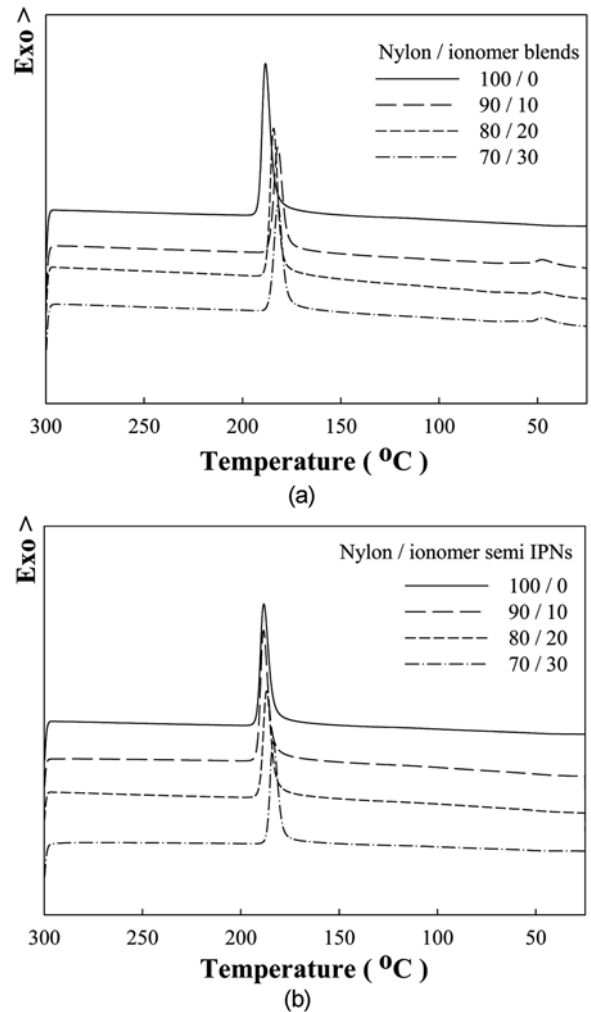


Figure 4. Crystallization behavior of (a) nylon6/ionomer blends; (b) nylon6/ionomer semi IPNs.

영향에 의하여 감성/광택성 증가, 그리고 semi IPN 구조에 의한 내스크래칭성 감소를 최소화할 수 있다.

블렌드와 semi IPN의 형태학적 차이점을 살펴보기 위하여 Figure 3에 조성비 80/20의 나일론6/이오노머 블렌드와 나일론6/이오노머 semi IPN의 FE-SEM 사진을 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 블렌드의 경우 이오노머가 나일론6의 co-domain으로 존재하는 two phase를 형성하는 반면 semi IPN의 경우, 이러한 two phase 형태가 현저히 감소됨을 확인할 수 있어 위에서 언급된 내스크래칭 특성이 이러한 형태학적 차이점에 기인됨을 알 수 있다.

결정화 속도 조절은 MIC의 사출가공에서 중요한 가공 변수 중에 하나이다. Figure 4에 나일론6/이오노머 블렌드와 나일론6/이오노머 semi IPN의 결정화 거동을 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 나일론6/이오노머 블렌드의 경우, 178°C에서 나일론6의 결정화 피크와 48°C에서 이오노머의 결정화

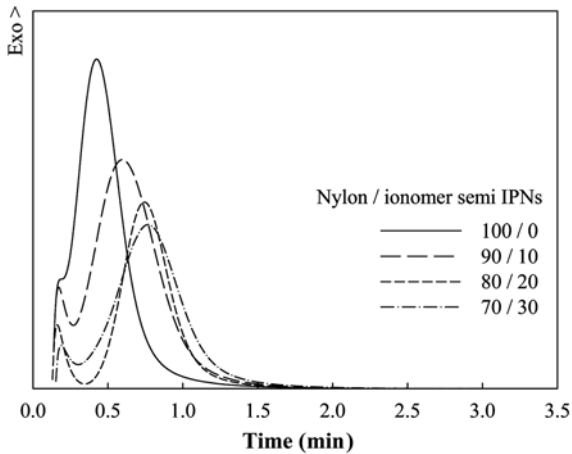


Figure 5. Isothermal crystallization behavior of nylon6/ionomer semi IPN(80/20) at 184 °C.

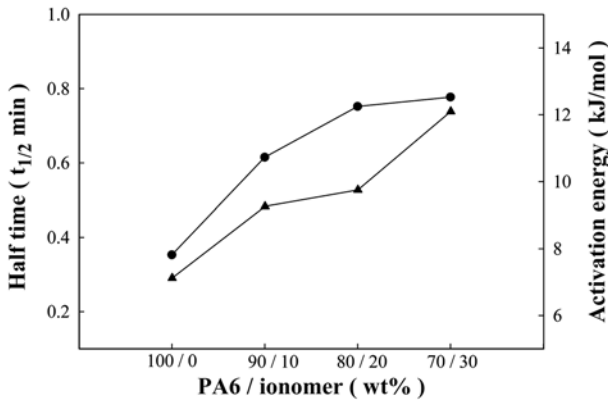


Figure 6. Effect of ionomer content on crystallization behavior of nylon6/ionomer semi IPN; crystallization half time(●) and crystallization activation energy(▲).

피크가 발견되는 반면 나일론6/이오노머 semi IPN의 경우, 178 °C에서 나일론6 결정화 피크만을 보임을 알 수 있으며 이오노머의 함량이 증가됨에 따라 결정화 온도가 낮아짐을 알 수 있다. 이는 앞의 SEM 사진에서 확인된 바와 같이 블렌드의 경우, 이오노머와 나일론6가 two phase로 존재하는 반면 semi IPN의 경우, 이오노머가 나일론6 상에서 IPN을 형성하여 이러한 two phase 형태가 최소화되며 그 결과 나일론6 상에 IPN으로 형성된 이오노머는 결정화가 이루어지지 않으며 동시에 나일론6 결정화에도 영향을 미쳐 나일론6의 결정화 속도가 달라짐을 알 수 있다.

Figure 5에 나일론6/이오노머 semi IPN(80/20)의 이오노머 조성비에 따른 등온 결정화 thermal spectra를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 이오노머의 함량이 증가될수록 나일론6의 결정화속도가 느려짐을 알 수 있다. 이는 앞에서 언급된 바와 같이 나일론6에 분자 수준으로 형성된 이오노머 IPN

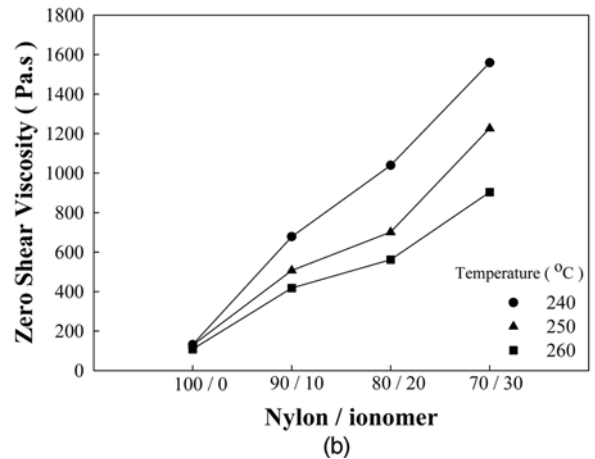
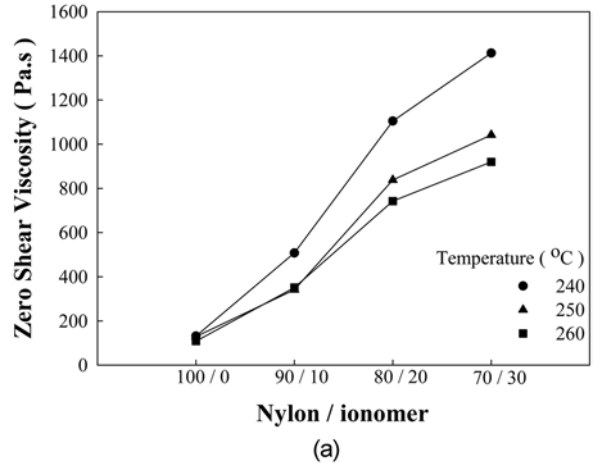


Figure 7. Effect of ionomer content on zero shear viscosity of (a) nylon6/ionomer blends; (b) nylon6/ionomer semi IPNs.

의 영향에 따라 나일론6의 결정화가 방해받기 때문이다.

Figure 6에 나일론6/이오노머 semi IPN의 결정화 온도와 조성비에 따른 결정화 거동을 확인하기 위하여 Figure 5로부터 반결정화 시간을 구하여 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 결정화 온도가 증가할수록, 이오노머의 함량이 증가될수록 나일론6의 결정화 속도가 느려짐을 알 수 있다. Figure 6에 Avrami 식에 의하여 이오노머 함량에 따른 결정화 활성화 에너지를 구하여 함께 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 이오노머의 함량이 증가됨에 따라 나일론6 상에 형성되는 이오노머의 semi IPN 구조가 증가되어 나일론6의 결정화가 어려워지고 따라서 이에 필요한 결정화 에너지가 증가함을 알 수 있다.

MIC의 또 다른 주요한 사출 가공 변수는 이들의 유변학적 특성이다. Figure 7에 나일론6/이오노머 블렌드와 나일론6/이오노머 semi IPN의 이오노머 함량에 따른 zero shear viscosity를 나타내었다. 블렌드와 semi IPN 모두 이오노머의 함량이 증가됨에 따라 zero shear viscosity가 증가함을 알 수

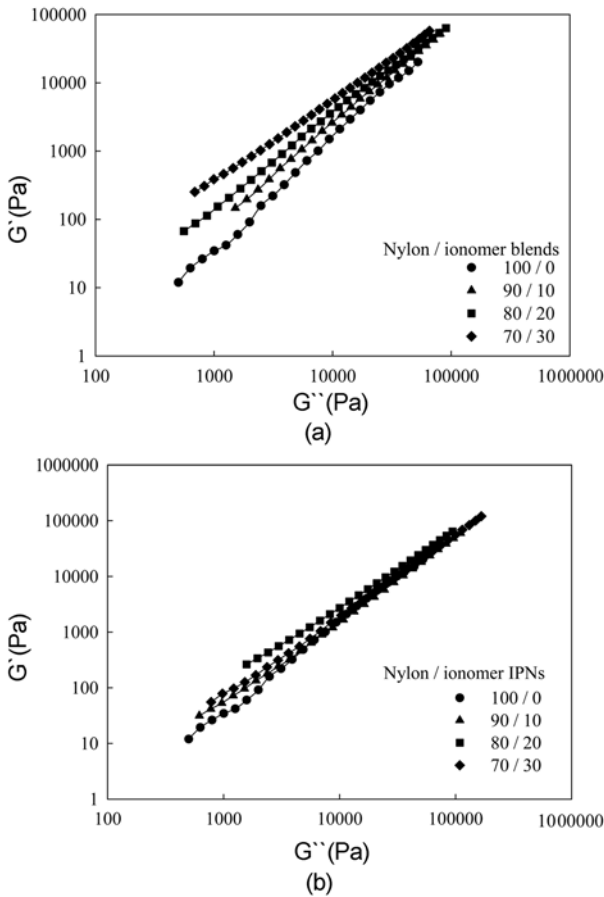


Figure 8. Modified Cole-Cole plots for (a) nylon6/ionomer blends; (b) nylon6/ionomer semi IPN.

있다. 이오노머 함량 증가에 따른 점도 증가는 블렌드보다 semi IPN의 경우 더 높음을 알 수 있다. 이러한 현상은 나일론6에 비하여 점성이 높은 이오노머의 첨가에 의하여 점도가 증가되는 것으로 사료되며 아울러 이들의 용융상태에서의 형태학적 차이에 의한 결과이다. 블렌드의 경우 앞에서 확인된 바와 같이 나일론6과 이오노머의 비상용성에 의하여 two phase에 의하여 점도가 증가되는 반면 semi IPN의 경우, 분자 수준으로 나일론6과 이오노머가 semi interpenetrating된 상태로 존재함에 따라 이오노머에 의한 점도 증가가 더 크울 알 수 있다.

Figure 8에 나일론6/이오노머 블렌드와 나일론6/이오노머 semi IPN의 조성비에 따른 modified Cole-Cole plot를 나타내었다. Cole-Cole plot은 multi phase 고분자의 용융상태에서의 homogeneous 혹은 non-homogeneous 상태를 판단하는 주요한 지표로 널리 사용되고 있다. 즉, 용융체가 homogeneous 한 경우 이론적으로 η' , vs η'' plot의 경우 반원을 형성하며 G' vs G'' plot은 기울기가 2에 근접되는 것으로 알려져 있다.¹⁹ Figure 8에서 보는 바와 같이 이오노머의 함량이 증가됨에 따

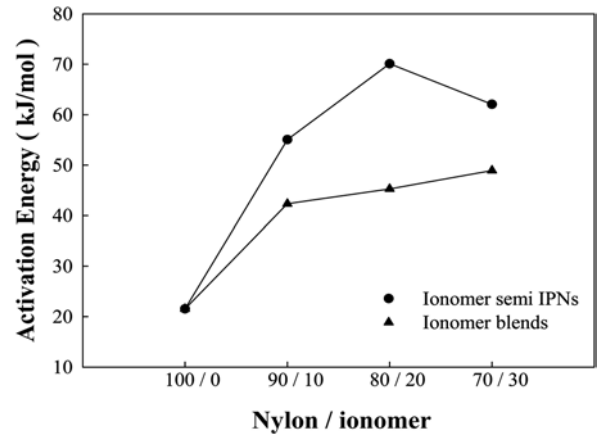


Figure 9. Effect of ionomer content on melt activation energy of nylon6/ionomer blend and nylon6/ionomer semi IPN.

라 modified Cole-Cole plot의 기울기가 감소됨을 알 수 있어 두 경우 모두 완전한 homogeneous phase를 형성하고 있지 않음을 알 수 있다. Non-homogeneous phase를 의미하는 기울기의 감소는 semi IPN보다는 블렌드의 경우가 더 심함으로 보아 블렌드에 의한 상 분리에 의한 non-homogeneity 현상이 분자 수준의 IPN 구조에 의한 non-homogeneity 현상보다 심함을 알 수 있다.

Figure 9에 Arrhenius 식에 의하여 얻어진 나일론6/이오노머 블렌드와 나일론6/이오노머 semi IPN의 이오노머 조성비에 따른 용융 활성화 에너지 값을 나타내었다. 용융 활성화 에너지는 점도의 온도 의존성을 의미한다. 그림에서 보는 바와 같이 이오노머 첨가에 의하여 두 경우 모두 활성화 에너지 값이 증가됨을 알 수 있다. 이는 이오노머의 첨가에 의하여 용융점도의 온도 의존성이 감소함을 의미하며 따라서 상대적으로 넓은 온도 범위 내에서 가공이 가능함에 따라 나일론6에 비하여 가공 특성이 우수해짐을 의미한다. 그림에서 보는 바와 같이 블렌드보다는 semi IPN의 활성화 에너지 값의 증가 정도가 높음을 보아 semi IPN이 MIC로서의 사출성형 가공성이 더 우수함을 확인할 수 있다.

결론

본 연구는 반응압출 가공에 의하여 제조된 나일론6/이오노머 semi IPN의 기초 물성을 현재 MIC 수지로 사용되고 있는 나일론6/이오노머 블렌드와 비교하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. FE-SEM 사진과 modified Cole-Cole Plot를 통하여 나일론6/이오노머 블렌드는 이오노머가 co-domain으로 존재하는 two phase의 non homogeneous 상을 갖는 반면 나일론6/이오노머 semi IPN은 분자 수준의 믹싱에 의한 IPN 구조에 의하여 homogeneity가 개선됨을 알 수 있었다.

2. 이러한 형태학적인 구조는 나일론6/이오노머 semi IPN 이 현재 MIC용으로 사용되고 있는 나일론6/이오노머 블렌드에 비하여 월등히 우수한 내스크래칭성을 보이는 요인이 됨을 알 수 있었다.

3. 나일론6/이오노머 블렌드와는 달리 나일론6/이오노머 semi IPN은 상대적으로 상용성이 우수하여 나일론6만의 결정화가 일어나며 형성된 semi IPN에 의하여 결정화에 필요한 에너지가 높아지며 따라서 이오노머의 함량이 증가됨에 따라 결정화 속도가 느려짐을 알 수 있었다.

4. 나일론6/이오노머 블렌드와 나일론6/이오노머 semi IPN은 이오노머의 함량이 증가됨에 따라 용융점도가 증가되며 나일론6/이오노머 semi IPN은 IPN 구조형성에 의하여 점도 증가 폭이 더 높으며 아울러 점도의 온도에 의존성은 상대적으로 감소하여 MIC 사출 가공 안정성이 우수해질 것으로 판단된다.

감사의 글: 본 연구는 2010년도 중소기업 기술혁신개발 사업기술개발사업(과제번호 98464) 연구비 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. R. P. Saltman, U. S. Patent 5,091,478 (1992).
2. K. Ogiso and H. Mukai, U. S. Patent 5,800,912 (1998).
3. Y. Kazuhisa, K. Daisuke, and K. Akihikoc, Japanese Patent 308441 (1989).
4. S. Kuniyuki, K. Matsuji, N. Masakazu, and M. Masamichi, Japanese Patent 301748 (1989).
5. M. Toshiki and O. Kazuhisa, Japanese Patent 255842 (1990).
6. S. C. Feinberg, U. S. Patent 6,756,443 B2 (2004).
7. C. J. Talkowski, U. S. Patent 5,866,658 (1999).
8. S. C. Feinberg, C. J. Talkowski, and K. C. Andersen, U. S. Patent 7,144,938 B1 (2006).
9. C. W. Lin, Y. F. Huang, and A. M. Kannan, *J. Power Sources*, **164**, 449 (2007).
10. D. L. Siegfried, D. A. Thomas, and L. H. Sperline, U. S. Patent 4,468,499 (1984).
11. D. Klemperner, L. H. Sperling, and L. A. Utracki, *Interpenetrating Polymer Networks*, American Chemical Society, 1994.
12. T. Hong, J. Hwang, and H. Kim, Korea Patent 0081493 (2010).
13. T. Hong, J. Hwang, and H. Kim, Korea Patent 0049345 (2010).
14. T. Hong, J. Hwang, and H. Kim, Korea Patent 0049362 (2010).
15. T. Hong, J. Hwang, and H. Kim, Korea Patent 0049347 (2010).
16. X. F. Lu and J. H. Hay, *Polymer*, **42**, 9423 (2001).
17. M. Joshi, B. S. Butola, G. Simon, and N. KuKaleva, *Macromolecules*, **39**, 1839 (2006).
18. K. C. Cho, B. H. Lee, K. M. Hwang, H. S. Lee, and S. J. Lee, *Polym. Eng. Sci.*, **38**, 1969 (1998).
19. K. S. Cole and R. H. Cole, *J. Chem. Phys.*, **9**, 341 (1941).