

## 나일론 6의 모노머 캐스팅

趙義煥 · 安俊浩

한국과학원 화학 및 화학공학과

(1977년 4월 15일 접수)

## Monomer Casting of Nylon 6

Iwhan Cho and Joon-Ho Ahn

Department of Chemical Science,  
Korea Advanced Institute of Science,  
Seoul, Korea

(Received April 15, 1977)

**요약 :**  $\epsilon$ -Caprolactam에서 수분을 완전히 제거한 후 촉매로서 sodium hydride, 중합개시제로서 hexanediiisocyanate를 사용하여 그들의 농도와 반응온도를 변화시키면서 나일론 6의 monomer casting에 대한 최적 조건을 구하였다. 합성방법은 음이온 중합에 의한 bulk polymerization으로써 먼저  $\epsilon$ -caprolactam을 갑암 종류하여 수분을 제거시킨 후 130~135 °C로 가열하여 sodium hydride(0.35 mole %), hexanediiisocyanate(0.35 mole %)를 넣어 활성화시킨 다음 180 °C로 예열된 금형에 넣고 190 °C까지 가열하여 12~15분간 반응시켰다. 다음 온도를 내려 180 °C에서 20~30분간 유지한 후 금형을 상온까지 천천히 식혀 monomer cast nylon을 얻었다. 이렇게 하여 생성된 성형체는 monomer의 함량이 2~3 %정도이기 때문에 추출할 필요가 없었고 분자량은 500,000 정도였다. 밀도 측정과 DSC 분석에 의하면 결정성이 높았으며 (40%), 용접은 220 °C였다. 인장강도와 탄성계수를 측정한 결과 사출 성형제품 보다 각각 20 %, 75 %정도가 증가하였다.

**Abstract :**  $\epsilon$ -Caprolactam was anionically fast-polymerized in a metal mold and the parameters associated with the casting reaction such as heating cycle, catalyst-and initiator-concentration etc. were investigated.

$\epsilon$ -Caprolactam dried by vacuum-distilling over phosphorous pentoxide to a proper temperature and was activated by the addition of certain amount of catalyst and initiator. The casting mix was then introduced into a preheated mold with the least contact with air, and the mold was placed in a heating oven. After certain time period the mold was removed from the oven and cooled.

Among the catalyst bases investigated sodium hydride was the most active and convenient to use. Hexanediiisocyanate gave the best results as an initiator. The product thus polymerized contained 2~3 % of equilibrium monomer concentration and the molecular weight was in the range of 500,000

Density measurement and DSC analysis indicated that crystallinity was high (40 %). Various strength values were higher than those of common molded nylon 6 products. Tensile strength was in the range of 900 kg/cm<sup>2</sup> and modulus of elasticity was in the range of 40,000 kg/cm<sup>2</sup>.

## 1. 서 론

Monomer Casting은 중합과 성형을 동시에 진행시키는 중합방법으로서 중합과 성형과정을 분리하는 보통방법에 비하여 시간적 경제적 절약이 가능하며 기계적 성질이 우수한 제품을 생산할 수 있는 가능성은 제시하고 있다. Monomer Casting의 특징은 일반적인 플라스틱 제조공정의 중간과정 즉 중합후 water quenching, pelletizing, monomer recovery, drying 등의 조작이 생략되고 상압에서 중합이 이루어지므로 기계설비나 압력장치의 비용이 훨씬 줄어드는 것이 장점이다. 또 다른 특징은 중합체의 물리적 및 기계적 성질을 증진시켜 공업적으로 플라스틱의 이용가치가 훨씬 증대되고 사출이나 압출등 다른 성형 방법에서 존재하는 압력에 의한 shear orientation이 제거된 기계적 성질의 제품을 얻을 수 있어 플라스틱 제품으로서 바람직한 성질을 나타내 주는 것이다.  $\epsilon$ -Caprolactam(CL)의 음이온 중합반응은 Joyce<sup>1</sup>와 Ney<sup>2</sup>에 의하여 시작되어 Griehi<sup>3</sup>, Wichterle<sup>4</sup>, Sebenda<sup>5</sup> 등에 의하여 이론적으로 연구가 진행되었으며 1960년대에 들어 선진국에서 공업화가 진행되었다<sup>6~12</sup>.

중합 반응은 촉매로서 알카리 또는 알카리토금속 화합물을 사용하여 중합개시제로서 N-acyl caprolactam이나 이것을 만들 수 있는 acylating agent를 직접 사용하여 중합 개시단계에서 필요한 고온과 반응 유발 기간을 줄여 반응을 저온에서 대단히 빨리 진행시킨다.

이러한 중합반응이 이루어질 때 물이나 알코올 또는 활성화 수소원자를 갖는 물질이 존재하면 lactam의 음이온 농도가 저하되며 이때 생긴 alkoxide 음이온은 lactam imide와 반응하여 반응속도를 현저히 감소시키므로 가능한 한 수분이나 활성화 수소원자를 갖는 불순물은 모두 제거시켜야 한다. 촉매와 개시제의 농도, 중합온도, 중합시간, 냉각방법 등은 생성 중합체의 성질에 큰 영향을 주고 있으며 이 반응은 중합체의 용점보다 낮은 온도에서 짧은 시간내에 높은 수득율의 중합체를 만들기 때문에 monomer casting에의 응용이 가능하게 되는 것이다. 본 연

구에서는 촉매와 개시제로서 sodium hydride와 hexanediiisocyanate(HID)를 사용하여 이러한 중합반응의 여러 가지 반응 요소가 중합반응에 주는 영향을 검토하여 monomer casting에 대한 최적 조건을 모색하고 이 조건에서 얻어지는 중합체의 물리적, 기계적 성질을 조사하였다.

## 2. 실험

### 2.2. Monomer Casting

Monomer Casting 과정은 크게 다음 네 단계로 나눌 수 있다.

첫째 : 수분의 제거 : 1000 ml의 플라스크에 CL 500 g을 넣고 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 3~5 g을 첨가한 후 가열하여 녹인 다음 자석젓게로 저어주면서 97 °C, 0.05 mmHg로 감압증류하여 수분을 제거한 후 질소 치환하여 상온에서 보관하였다가 사용할 때는 용점이 69 °C이므로 전조관을 부착한 다음 가열하여 녹인 후 액체로서 사용하였다.

둘째 : 중합용액의 활성화 : 250 ml의 플라스크에 113 g(1 mole)의 CL을 넣고 130~135 °C로 가열하여 녹인 후 촉매로서 50 % 기름속에 분산된 NaH를 0.096~0.24 g(0.2~0.5 mole %) 넣어 반응시킨 후 중합개시제로 HDI를 0.252~0.807 g(0.15~0.48 mole %) 넣어 약 10 초간 잘 혼들어 주었다. 이때 수분을 제거시킨 질소 기체를 통과시켜 발생되는 수소와 기름방울을 제거시키면서 수분의 접촉을 막아 주었다.

셋째 : 중합반응 : 활성화된 중합용액은 반응이 곧 일어나므로 180 °C로 미리 가열된 금형에 가능한 한 공기접촉을 최소로 하여 신속히 옮긴 후 금형을 오븐속에 넣어 가열한다. 중합용액을 넣은 후 160 °C로 떨어진 금형의 온도를 190 °C까지 올려주어 12~15분간 음이온 중합반응을 시켰다.

넷째 : 템퍼링(tempering) : 반응이 완결되면 결정성을 증가시키기 위하여 온도를 150~180 °C 정도로 유지하면서 30분간 템퍼링 한다음 오븐속에서 상온까지 서서히 냉각시킨 후 금형을 분해하여 중합체를 분리하였다.

### 2.2. Monomer 추출

중합체를 톱으로 썰어서 얻은 톱밥 형태의 중

## 나일론 6의 모노머 캐스팅

합체 1~3g 정도를 Soxhlet 장치를 사용하여 메칠 알코홀로 반응하지 않은 모노머를 12시간 동안 추출하여 추출 전의 무게와 추출 후의 무게를 비교하여 모노머 함유량을 구하였다. Monomer-cast nylon(MC nylon)은 상온에서 1~1.8%의 수분을 함유하고 있으므로 상온에서 12시간 방치하여 수분 함유량이 평형에 도달하였을 때 무게를 재어 비교하였다.

### 2.3. 분자량 측정

MC nylon은 분자량이 크기 때문에 보통 나일론 보다 용해하는 데 시간이 더 필요하다. 용매로서 formic acid를 사용하여 0.05 g/dL, 0.025 g/dL의 농도에서 Cannon-Fenske 점도계 # 100을 사용하여 상대점도를 구하고 상대점도로부터 고유점도를 구하여 Mark-Houwink의 실험식에 의하여 분자량을 구하였다.

$$[\eta] = K \bar{M}_w^{\alpha} \quad (1)$$

이때 상수는  $K = 2.26 \times 10^{-4}$ ,  $\alpha = 0.82^{13}$ 로 하였다.

### 2.4. IR, DSC 분석

중합체의 결정성을 그대로 유지하기 위하여 금형의 틈 사이를 이용하여 두께 0.025 mm의 필름을 만들고 보통 나일론은 용매로 녹여 판유리 위에서 두께 0.002 mm의 필름을 만들어 Perkin-Elmer 267 적외선 분광기에 의해 스펙트럼을 얻어 결정성을 비교하였다. 또한 Perkin-Elmer DSC-2B를 사용하여 용점과 결정성을 비교하였다.

### 2.5. 밀도와 결정성 측정

D 1505-68 ASTM에 의하여 밀도를 정확히 아는 서로 잘 섞이는 두 가지 용매를 사용하여 두 용매의 부피를 변화시켜 가면서 중합체가 용액의 중간에 위치할 때 용액의 밀도와 중합체의 밀도가 같으므로 사용된 두 가지 용매의 부피로부터 밀도를 구하였다.

$$d = \frac{d_1 v_1 + d_2 v_2}{v_1 + v_2} \quad (2)$$

혼합용매는 에칠 알코올( $d_1 = 0.7917 \text{ g/cc}$  at 19.5 °C)과 사염화 탄소를 사용하였다. 이렇게 하여 얻은 밀도로 부터 다음식에 의하여 %결정성을

구하였다.

$$d = \frac{W_a + W_c}{\frac{W_a}{d_a} + \frac{W_c}{d_c}} \quad (3)$$

$$\% \text{ crystallinity} = \frac{W_c}{W_a + W_c} \quad (4)$$

(3)식과 (4)식에서

$$\% \text{ crystallinity} = \frac{\frac{1}{d_a} - \frac{1}{d}}{\frac{1}{d_a} - \frac{1}{d_c}} \quad (5)$$

위 식에서  $W_a$  = 중합체 내의 무정형 부분의 무게

$W_c$  = 중합체 내의 결정형 부분의 무게

$d_a$  = 무정형 부분의 밀도

$d_c$  = 결정형 부분의 밀도

### 2.6. 기계적 성질 측정

ASTM D 638-72에 의하여 type IV와 같은 시편을 만들어 MTS(Material testing system) 810 기기로 측정하였다. 시편의 시험속도는 경질 플라스틱의 표준 시험속도인 5.0 mm/min로 하여 종축을 하중(load), 횡축을 변형(strain)으로 하는 곡선을 얻은 후 이것으로부터 항복후 인장강도, 파열후 신장을, 탄성계수 등을 구하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 중합조건

#### 1) 반응온도와 시간

중합 반응 속도는 처음 중합온도가 증가할수록 증가한다. 그러나 높은 온도에서는 낮은 수율을 나타내고 있음이 발표<sup>4</sup>된 바 있다. 나일론 6의 용점인 210 °C 이하에서 음이온 중합하면 모노머 함유율은 급격하게 낮아지므로 수율은 증가한다. ε-caprolactam의 중합열(3.2 Kcal/mole)은 그렇게 크지 않기 때문에 중합이 진행되는 동안 중합체의 온도는 약 50 °C 정도 오른다. MMA의 monomer casting에 비하면 상당히 적은것이므로 나일론 6의 monomer casting은 온도조절이 비교적 쉽고 두꺼운 물체도 casting이 가능하다. 그러나 촉매나 개시제의 농도가 0.4 mole %

Table I. Change in Equilibrium Monomer Concentration and in Molecular Weight with Different Catalyst Concentrations (Initiator: Hexandiisocyanate 0.3 mole %)

NaH Conc. (mole %)	Sample Weight (g)	Monomer Weight (g)	Monomer Conc. (%)	Intrinsic Viscosity* (dl/g)	Molecular Weight $M_w$
0.20	1.960	0.122	6.26	6.918	296,000
0.25	1.113	0.047	4.01	8.116	359,000
0.30	1.487	0.059	4.00	8.577	384,000
0.35	2.058	0.078	3.82	9.469	433,000
0.40	3.120	0.108	3.49	8.866	400,000
0.45	3.120	0.198	4.92	8.355	372,000
0.50	1.690	0.072	4.26	8.296	369,000

\*Solvent: formic acid

이상될 때는 반응속도가 빨라져서 부분적으로 온도가 상승하여 작은 기공들이 형성되었다. 본 실험에서는 금형의 초기 온도를 180 °C로 하고 130~135 °C에서 활성화 시킨  $\epsilon$ -caprolactam 용액을 금형에 부으면 금형의 온도가 160 °C로 떨어지는 테 이것을 가열과 중합열에 의하여 190 °C 까지 상승하게 하였다. 이때까지 걸리는 중합시간은 12~15분인 페측 매와 개시제를 가장 알맞게 넣었을 때는 반응시간이 12분 정도로 충분하였다.

## 2) 촉매

Sodium hydroxide 와 potassium hydroxide 는 CL 과의 반응이 상당히 느렸으며 단족할만한 중합반응을 진행시키지 못하였다.

sodium methoxide 는 반응은 빠르지만 반응후 메타놀 기체를 만들므로 감압으로 발생되는 기체를 완전히 제거시켜야 하였으며 중합반응이 진행된 후에도 중합체에 많은 기공을 만드는 단점이 있다. sodium metal 은 반응이 급격히 일어나 발열과 수소발생으로 인한 폭팔의 위험이 있으며 sodium hydride 는 대개 기름속에 분산되어 있는데 기름방울은 반응 온도에서 곧 기화되어 통과 시켜주는 질소 기체를 따라 충분히 제거된다. Table I에 촉매의 농도 변화에 따른 모노머 함량과 분자량을 나타내었다.

모노머 함량은 촉매의 농도가 0.4 mole %일 때 가장 낮았으며 분자량은 0.35 mole %일 때 가장 크게 나타났다. 그리고 촉매의 농도가 0.4 mole % 이상되면 반응이 너무 빨라져 중합체의 표면

에 작은 기공의 형성이 관찰되었다. 그러므로 촉매의 농도로서 가장 알맞는 범위는 0.3~0.35 mole %라고 하겠다.

## 3) 개시제

중합 개시제로는 N-acetylcaprolactam, TDI (toluenediisocyanate) 및 HDI 를 사용하였는데 HDI 가 가장 좋은 결과를 나타내었다. N-acetylcaprolactam 은 중합의 진행단계에 필요한 imide 기를 하나 만들지만 TDI 나 HDI 는 두 개를 만들므로 개시제의 농도를 반으로 줄일 수 있다는 장점도 있다. 그러나 TDI 는 생성된 중합체의 치색의 원인이 된다는 단점이 있다.

촉매의 농도를 0.35 mole %로 일정하게 하고 개시제의 농도를 변화시켰을 때의 모노머 함량과 분자량을 Table II에 나타내었다.

개시제의 농도 0.35 mole %에서 monomer 함량은 최저값을, 분자량은 최대값을 나타내어 가장 알맞은 중합조건임을 나타내었다. 촉매의 경우와 마찬가지로 개시제의 농도가 0.4 mole % 이상일 때는 중합체의 표면에 작은 기공이 형성되었다.

## 4) 템퍼링 (tempering)

중합체의 냉각은 나일론 6의 낮은 열전도도 때문에 대단히 중요하다. 냉각을 급히하면 부피감소가 크게 생기고 심한 경우에는 내부 응력으로 인해 중합체가 비틀어지거나 깨질 우려가 있다. 냉각은 될수 있는한 천천히 하는 것이 결정성을 높이는 테 좋은 영향을 미친다. 본 실험에서는 중합후 180 °C로 20~30분간 일정하게 유

## 나일론 6의 모너머 캐스팅

**Table II.** Change in Equilibrium Monomer Concentration and in Molecular Weight with Different Initiator Concentrations (Catalyst : NaH 0.35 mole%)

HDI Conc. (mole%)	Sample Weight (g)	Monomer Weight (g)	Monomer Conc. (%)	Intrinsic Viscosity* (dL/g)	Molecular Weight $M_w$
0.15	2.207	0.149	6.70	5.166	207,000
0.20	1.632	0.087	5.33	7.399	321,000
0.25	1.788	0.088	4.97	7.648	334,000
0.30	2.058	0.078	3.82	8.577	384,000
0.35	1.630	0.027	1.66	10.776	507,000
0.40	1.893	0.065	3.43	9.428	431,000
0.48	1.590	0.062	3.95	9.362	427,000

\*Solvent: formic acid

지한 후 오븐 속에서 상온까지 냉각시켰는데 3시간 정도 소요되었다.

### 3.2 금 형

금형의 재질은 250°C 정도의 열에 견디어 내고 반응에 영향을 주지 않고 최소강도를 유지한다면 금속재료나 요업재료도 가능하다. 보통 casting을 위한 재질로는 압연 알루미늄이 가볍고 가공하기 쉬우며 온도조절을 쉽게 할 수 있고 경제적이어서 가장 적당하다. 본 실험에서는 스테인레스 강철을 연마 가공하여 사용하였다. Casting을 위한 금형은 가압가공의 금형보다 간단하나 중합용액의 점도가 낮기 때문에 금형을 단단히 조밀 수 있어야 하며 밀봉(sealing)이 필요하다. 이를 위해 0.5 mm 두께의 테프론을 사용하였다. 중합반응이 일어날 때  $\epsilon$ -caprolactam과 나일론 6의 밀도 차이에 의하여 11.3%의 이론적 부피감소가 발생하며 실제 11.7%~12.8%의 부피감소가 나타났다.

이것을 보정해 주기 위해서는 금형의 높이를 더 높게 하든지 금형에 감소되는 부피만큼 보충해 줄 장치의 설치가 필요하다. 반응 후 결정화 과정에서 오는 중합체의 수축(mold shrinkage)은 다음과 같다.

높이 1.8~2.2%

넓이 2.2~2.6%

두께 0.7~2.7%

성형 중합체의 표면은 이상적으로 균일하지 않으나 기계적 가공이 용이하므로 큰 문제가 되지 않는다.

### 3.3 밀도와 결정성

MC nylon의 결정상태는 X-ray 연구 결과  $\alpha$ -형의 단사정계(monoclinic system)<sup>10</sup>임이 발표되었으므로 이 결정형의 100% 결정상태의 밀도와 무정형의 밀도를  $d_c = 1.23$ ,  $d_a = 1.10^{14}$  으로 하여 % 결정성을 구하였다. % 결정성은 최고 40.51%를 나타냈는데 이것은 보통 나일론 6 보다 15% 정도 높지만 다른 문헌<sup>10,15</sup> 정도 낮은 데 이는 결정화 방법이 다른 데 기인한 것 같다.

(2)식과 (5)식에 의해 구한 밀도와 % 결정성을 Table III에 나타내었다.

**Table III.** Determination of Crystallinity by Density Measurement.

Exp. No.	$V_1$ (cc)	$V_2$ (cc)	$d$ (g/cc)	Crystallinity (%)
D-1	100	78.6	1.1457	37.77
D-2	100	79.7	1.1457	40.51
D-3	100	77.7	1.1441	36.47
D-4	100	78.8	1.1497	38.69
D-5	100	79.7	1.1492	40.51
Commercial* nylon 6			1.13	25.12

\*From the published data

MC nylon의 결정성이 보통 나일론 6 보다 높은 것은 첫째 용점보다 낮은 온도에서 중합체가 용융상태를 거치지 않고 반응이 진행되면서 적절 결정화가 일어나기 때문이며 둘째 중합온도

보다 약간 낮은 온도에서 충분히 결정화할 수 있는 온도와 시간을 제공함으로써 결정성이 증가할 수 있는 기회를 주기 때문이다.

그리고 적외선 분광분석에서 결정성 피크<sup>16</sup>가  $930\text{ cm}^{-1}$ 에서 강하게  $1030\text{ cm}^{-1}$ 에서 약하게 나타나 MC nylon의 결정성이 높음을 증명해 주고 있다. 또한 DSC 분석에서도 피크가 날카롭고 피크 아랫부분의 면적이 더 큰것도 높은 결정성임을 나타내 주고 있다.

Figure 1에 MC nylon과 보통 나일론 6의 DSC 그라프를 보였다. 이 때 같은 무게의 폴리머를 사용하여 DSC를 측정하였다.

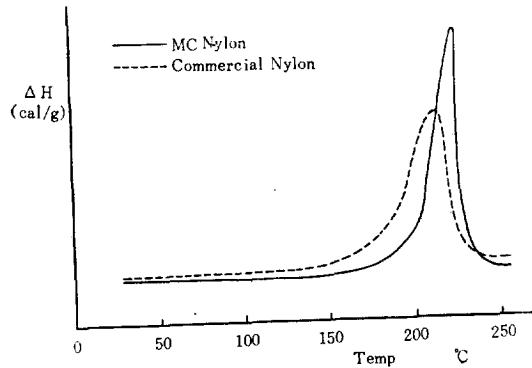


Figure 1. DSC tracing of melting transition (using the same weight of polymers)

Figure 1에서 용점의 경우도  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$  정도 높게 나타남을 알 수 있다. 이것은 높은 결정성으로 인하여 더 많은 열량이 필요하기 때문이라 하겠다.

Table IV. Tensile Strength and Elongation of Samples Prepared with Different Catalyst Concentrations.  
(Concentration of HDI : 0.3 mole %)

NaH Conc. (mole %)	Min. Cross Section Area ( $\text{cm}^2$ )	Load at Yield (kg)	Tensile Strength ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ )	Length $\epsilon$ at Break (mm)	Elongation (%)
0.20	0.2430	181.0	744.86	34.8	39.2
0.25	0.2099	180.0	857.55	31.35	25.4
0.30	0.2562	213.0	831.38	29.2	16.8
0.35	0.2598	230.0	885.30	27.9	11.5
0.40	0.2220	191.2	861.26	30.2	20.8
0.45	0.2604	219.0	841.01	30.3	21.2
0.50	0.2285	188.0	822.76	30.55	22.2

### 3.4 기계적 성질

MC nylon의 기계적 성질은 사출 성형 나일론 보다 훨씬 우수하다. Table IV에는 촉매의 농도 변화에 따른 인장강도와 신장율, Table V에는 탄성 계수를 계산하여 나타내었고, 이것을 Figure 2에 도시하였으며 Table VI, VII, Figure 3

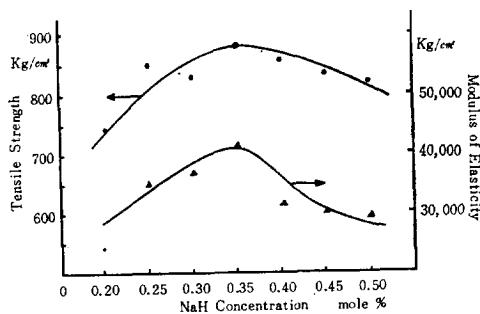


Figure 2. Effect of catalyst concentration on tensile strength and modulus of elasticity.

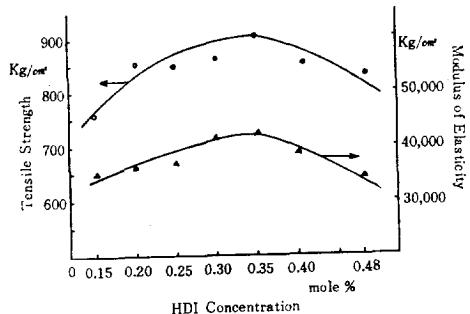


Figure 3. Effect of initiator concentration on tensile strength and modulus of elasticity

나일론 6의 모노머 캐스팅

Table V. Modulus of Elasticity of Samples Prepared with Different Catalyst Concentrations.  
(Concentration of HDI: 0.3 mole%)

NaH Conc. (mole%)	Min. Cross Section Area (cm <sup>2</sup> )	Load at 2 % Strain (kg)	Modulus of Elasticity (kg/cm <sup>2</sup> )	Time of 2 % Strain (sec)	Mean Rate of Stressing (kg/cm <sup>2</sup> ·sec)
0.25	0.2475	175	35, 353	34	20.80
0.30	0.2640	195	36, 932	28.5	25.92
0.35	0.2352	196	41, 667	34.5	24.15
0.40	0.2497	155	31, 037	35	18.26
0.45	0.2573	154	29, 926	37	16.18
0.50	0.2331	137	29, 387	36	16.33

Table VI. Tensile Strength and Elongation of Samples Prepared with Different Initiator Concentrations. (Concentration of NaH : 0.35 mole%)

HDI Conc. (mole%)	Min. Cross Section Area (cm <sup>2</sup> )	Load at Yield (kg)	Tensile Strength (kg/cm <sup>2</sup> )	Length at Break (mm)	Elongation (%)
0.15	0.2401	183	762.18	41.9	67.6
0.20	0.2473	210	849.17	33	32.0
0.25	0.2475	210	848.48	28.95	15.7
0.30	0.2593	230	855.30	27.9	11.5
0.35	0.2653	240	904.64	29.45	17.8
0.40	0.2434	204	838.13	27.8	11.2
0.48	0.2502	208	831.33	29.65	18.6

Table VII. Modulus of Elasticity of Samples Prepared with Different Initiator Concentrations.  
(Concentration of NaH: 0.35 mole%)

HDI Conc. (mole%)	Min. Cross Section Area (cm <sup>2</sup> )	Load at 2 % Strain (kg)	Modulus of Elasticity (kg/cm <sup>2</sup> )	Time of 2 % Strain (sec)	Mean Rate of Stressing (kg/cm <sup>2</sup> ·sec)
0.15	0.2630	185	35, 171	32	21.98
0.20	0.2615	189	36, 137	34	21.26
0.25	0.2392	175	36, 580	34	21.52
0.30	0.2352	196	41, 667	34.5	24.15
0.35	0.2412	202	41, 874	33.8	24.78
0.40	0.2622	200	38, 880	38	25.31
0.48	0.2572	178	34, 603	34.8	19.89

에는 개시제의 농도변화에 대하여 나타내었다. 신장율은 표준 표시길이인 25 mm에 대한 것이고 탄성계수는 원점에서의 기울기를 취하여 계산하였다.

Figure 2와 Figure 3에 나타난 최대점들은 분자량과 모노머 함량에서의 최적 중합조건과 잘

일치하고 있다.

최적조건에서의 인장강도와 탄성계수는 각각 950 kg/cm<sup>2</sup>, 42,000 kg/cm<sup>2</sup>을 나타내고 있다. 그런데 시판 사출 성형제품은 대개 인장강도는 750 kg/cm<sup>2</sup>, 탄성계수는 24,000 kg/cm<sup>2</sup>을 나타내고 있으므로 MC nylon은 각각 20%, 75%의 증

가를 나타내고 있다. 이것은 MC nylon 이 큰 분자량과 높은 결정성을 가졌기 때문이라고 할 수 있다.

#### 4. 결 론

1) 음이온 중합에 의하여 MC nylon 을 합성하였다. 이때의 최적 조건은 다음과 같다.

측매 (sodium hydride)의 농도 0.3~0.35 mole%

캐시제 (hexanediiisocyanate)의 농도 0.35 mole%

중합용액의 활성화 온도 130~135 °C

예열된 금형의 온도 180 °C

반응 후 금형의 최고 온도 190 °C

중합시간 12~15 min

2) 최적 조건 하에서 중합된 MC nylon 의 성질은 molded nylon 에 비해 분자량이 15--20배, 결정성이 150% 더 높기 때문에 물리적 및 기계적 성질이 다음과 같이 증가되었다.

	MC nylon	Molded nylon
density (g/cc)	1.15	1.13
crystallinity (%)	40	25
melting point (°C)	220	210
elongation (%)	12~20	60
tensile strength (kg/cm <sup>2</sup> )	905	750
modulus elasticity (kg/cm <sup>2</sup> )	42,000	24,000

#### 인 용 문 현

- R. M. Joyce and D. M. Ritter, Swed. Pat., 99,037 (1940) and U.S. Pat., 2,251,519 (1941).

- W. O. Ney, Jr. and M. Chowther, U. S. Pat., 2,739,959 (1956).
- W. Griehl, *Faserforch. U. Textiltech.* 7, 207 (1956) : *Chem. Abst.*, 50. 13, 499 (1956)
- O. Wichterle, *Makromole. Chem.*, 35, 174 (1959).
- J. Sebenda and J. Kralicek, *Coll. Czech. Chem. Commun.* 23, 766 (1958).
- O. Wichterle and J. Sebenda, U.S. Pat., 3,166,533 (1965).
- J. Zimmerman, U.S. Pat., 3,236,817 (1966).
- G. Marshall and G. E. Smith, Brit. Pat., 1,126,211 (1968).
- W. Hechelhammer and K. Schneider, Brit. Pat., 1,133,840 (1968).
- E. R. Neuhausl, *Plast. Polym.*, 36, (122), 93 (1968).
- K. Schneider and R. Kowerheber, *Kunststoffe*, 58(1), 2 (1968).
- Farbenfabriken Bayer, Fr. Pat., 2,049,003 (1971).
- J. Brandrup and E. H. Immergut, Ed. "Polymer Handbook", page IV-26. John Wiley & Sons, New York (1973).
- Reference 13, page III-25.
- S. Tokiura, *Kobunshi*, 23, 119 (1974).
- I. Sandeman and A. Keller, *J. Poly. Sci.*, 19, 401 (1956).