

폴리아미드 6 의 열 산화반응에 의한 황변 현상과 산화방지제의 효과

허민호 · 김상우 · 하기룡* · T. Mori** · 홍기현*** · 서관호†

경북대학교 공과대학 고분자공학과, *계명대학교 공과대학 화학공학부,

쿠루메대학교 응용화학공학과, *김천대학 컴퓨터 제품 설계과

(2002년 2월 2일 접수, 2002년 4월 17일 채택)

Discoloration and the Effect of Antioxidants on Thermo-Oxidative Degradation of Polyamide 6

Min-Ho Heo, Sang-Woo Kim, Gi-Ryong Ha*, T. Mori**,
Ki-Heon Hong***, and Kwan-Ho Seo†

Department of Polymer Science, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

*Department of Chemical Engineering, Keimyung University, Taegu 704-701, Korea

**Department of Biochemistry & Applied Chemistry,

Kurume National College of Technology, Fukuoka 830-8555, Japan

***Department of Mold & Product Design, Kimcheon College, Kimcheon, Kyungpook 740-704, Korea

†e-mail : khseo@knu.ac.kr

(Received February 2, 2002; accepted April 17, 2002)

요약 : 본 연구에서는 폴리아미드 6 (PA 6)을 70~160 °C에서 장시간 사용하였을 때 산화방지제의 사용유무 및 농도에 따른 열 안정성을 조사하였다. 70~160 °C의 온도범위내의 열 산화반응 시 모든 시료는 100시간 내에 황변 현상이 일어났다. 기계적 물성, 황변 지수, 점도측정으로 가장 적절한 산화방지제의 농도를 조사하였다. 일, 이차 산화방지제의 조성변화에 의한 산화방지효과는 미미하였다. 황변 현상의 분석은 NMR, IR, 그리고 element analysis (EA)를 사용하였다. ¹³C NMR에 의해 서로 다른 카르보닐기의 존재를 확인하였으며, 산소의 소모량 측정은 EA를 사용하였다. Arrhenius식을 이용하여 산화방지제를 첨가한 시료와 그렇지 않은 시료의 lifetime을 예측하였다.

ABSTRACT : In this study, the effect of various concentrations of antioxidants on thermo-oxidative degradation of polyamide 6 was investigated. Unstabilized and stabilized polyamides 6 were subjected to long-term oven aging in ambient atmosphere at 70~160 °C. All of specimens were discolored within 100 hr at temperature range of 70~160 °C. Optimum antioxidant concentration was determined from the data of mechanical properties, yellowness index and relative viscosity. The synergistic effect of each primary and secondary antioxidant concentrations was not observed. Yellowing phenomenon was explained by using NMR, IR and EA. Different carbonyl groups were detected by ¹³C NMR. During thermooxidative degradation, oxygen consumptions were determined by EA. The lifetime after long-term aging was predicted using Arrhenius equation.

Keywords : polyamide 6, antioxidant, Arrhenius equations, lifetime prediction.

서 론

폴리아미드 고분자물질은 19 세기 후반에서 20 세기 초기에 합성되었다.^{1,2} 실제 폴리아미드의 상업적인 개발은 DuPont사에서 합성섬유의 개발을 위해 폴리에스터를 개발하던 중 이루어졌다. Hexamethylene diamine과 adipic acid로부터 만들어진 poly(hexamethylene adipamide)가 1937~1938년 사이 미국에서 상업적으로 처음 생산되었으며, 이 초기 제품을 나일론이라는 상품명으로 시판하였고, 나중에는 thermoplastic polyamide라 통칭하게 되었다.³

폴리아미드 6 (PA 6)은 모든 나일론 중 가장 상업적으로 중요한 제품으로 80% 정도가 합성섬유에 사용되며 그 나머지는 엔지니어링 플라스틱으로 사용된다.^{2,4,5} PA 6의 경우 넓은 온도범위에서도 높은 강인성을 가지며, 강한 충격강도와 인장강도, 내마모성, 유기용매에 대한 저항성 등을 보여줌으로 인해 최근에는, 엔지니어링 플라스틱으로 사용되는 경우가 더욱 증가하고 있으며, 열 안정성과 난연성이 요구되는 곳에 사용이 증가되는 추세로 인해 열분해 반응의 연구가 광범위하게 이루어지고 있다.^{6,7}

PA 6의 thermo-oxidative degradation의 경우 용융온도 (T_m) 이하의 낮은 온도에서 광범위하게 연구되어지고 있다. 이러한 연구는 장시간 빛이나 열에 의해 외부환경에 노출된 경우 황변 현상의 발생과, 더 장기간 방치했을 경우 가교나 분해에 의해 brittle해지는 현상을 발견한 생산현장의 실무자들에 의해서 시작되었다.

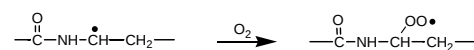
황변 현상은 1980년대 후반 Karstens와 Rossbach에⁸ 의해 PA 66의 발색단의 구조를 추정함으로 인해 연구되었으며, Rongfu와 Xingzhou Hu 등이⁹ PA 6의 열 산화에 의한 황변 현상을 연구하였다. 그러나, 실제 열 산화반응의 경우 개시단계에서 PA 6 주쇄의 질소에 인접한 methylene group의 수소가 떨어져나가 라디칼이 생성됨으로 인해 반응이 개시되며, 이 수소 라디칼이 성장단계에서 산소와 반응함으로 인해 연속적인 열 산화반응이 진행된다는 것에는 대부분의 연구자들이 이견이 없으나 반응이 진행됨에 따른 부 반응의 다양한 가능성으로 인해 학자들마다 주장하는 반응기구가 조금씩 차이가 난다.¹⁰ 이로 인해, 황변 현상을 일으키는 발색단이 생성되는 반응기구

는 Allen¹¹⁻¹³ 혹은 Do의^{14,15} 경우 및 Rongfu와 Xingzhou Hu 등의⁹ 연구 결과에서 보듯이 상이하게 보고되어지고 있으며, 보다 정확한 황변 현상의 이해가 요구되어진다.

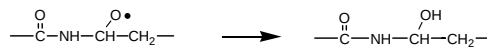
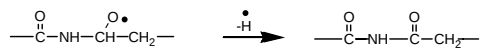
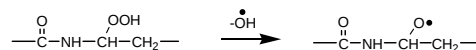
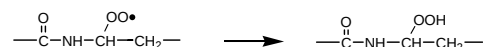
기계적 물성의 경우 열 산화반응이 진행됨에 따라 Forsström,¹⁶ Jacobson 등의¹⁷ 주장과 같이 100시간 전후로 급격한 감소경향을 보여주고 있다.

Scheme 1에서 보여지듯이 황변 현상의 증가는 먼저 Karstens와 Rossbach가⁸ 언급했듯이 열화에 의한 PA 6 주쇄의 methylene group의 수소가 떨어져나가 라디칼이 생성됨으로 인해 시작된다. 이렇게 생성된 라디칼이 성장단계에서 산소와 반응함에 따라 새로운 peroxy 라디칼 (ROO·)을 생성시키며 떨어져나간 수소와 다시 결합하여 hydroperoxide (ROOH)가 생성된다. 그러나, hydroperoxide 역시 계속된 열 산화 반응으로 인해 alkoxy 라디칼 (RO·)과 hydroxy 라디칼 (·OH)로 분해되고, alkoxy 라디칼의 탄소 주쇄에 결합된 수소가 떨어져나가 N-acylamides가 생성된다. Alkoxy 라디칼은 또한 수소와

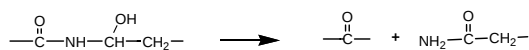
Initiation



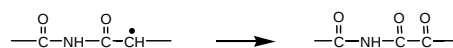
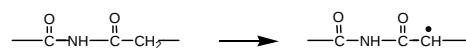
Propagation



Termination



Chain branching



Scheme 1. Thermo-oxidative degradation mechanism of PA 6.⁸

결합하여 알콜기를 만들며 계속된 분해반응으로 인해 amide group의 주쇄가 절단됨으로 인해 분자량의 감소로 이어진다. 부반응들 중에서는 *N*-acylamides group의 경우 다시 인접한 methylene group에서 수소가 떨어져 나가게 되고 또 다른 carbonyl group을 생성하게 된다.¹⁰ Rongfu와 Xingzhou Hu의⁹ 연구결과를 보면 이러한 연속된 carbonyl group의 생성이 PA 6의 황변을 유발한다고 보고하고 있다. 한편 Allen의 연구와¹¹⁻¹³ Do의^{14,15} 연구결과 역시 *N*-acylamides group의 계속된 분해를 보고하고 있으며 실제 α , β -unsaturated carbonyl species가 생성된다. 따라서 지방족 나일론의 경우 Allen과¹¹⁻¹³ Do^{14,15} 및 Rongfu와 Xingzhou의⁹ 실험결과를 토대로 서로 다른 carbonyl species가 황변 현상을 나타내는 물질로 생각된다.

이러한 황변 현상과 기계적 물성의 저하를 막기 위해 공업적으로는 주로 산화방지제를 많이 사용하고 있다.¹⁸⁻²⁰ 산화방지제는 열 산화반응으로 생성된 라디칼을 안정화시켜 주는데 그 역할에 따라 일차와 이차 산화방지제로 나누어진다.^{19,20} 먼저 일차 산화방지제의 경우 열 산화반응에 의해 생성된 peroxy 라디칼을 안정화시켜 줌으로 인해 더 이상의 반응이 진행되는 것을 막아주는 역할을 하며, 이차 산화방지제의 경우 분해되는 peroxide를 hydroxyl group으로 바꿔주는 역할을 한다. 일반적으로 일차 산화방지제의 경우 hindered phenol 계열을 이차 산화방지제의 경우 phosphites 계열을 많이 사용한다.

일반적으로 온도에 영향을 받는 열 산화반응 시 고분자의 service lifetime을 추정하기 위해서는 Arrhenius 식을 사용하며,²¹ Huy와 Evrard에²² 의하면 고분자의 thermo-oxidative aging이나 chemical degradation에 mechanical stress가 주어지지 않은 경우에²³ 사용된다.

본 연구에서는 PA 6의 열 산화반응에 의한 황변 현상과 기계적 물성의 변화를 조사하였으며, 열 산화반응 시 일어나는 물성의 저하를 막기 위해 산화방지제를 사용하였다. 산화방지제의 사용 시 일, 이차 산화방지제의 함량과 조성을 변화시켜 그에 따른 물성 변화를 관찰하였으며, Arrhenius식을 이용해 산화방지제의 사용 유무에 따른 service lifetime을 추정해 보았다.

실 험

PA 6 수지는 이탈리아 라디찌사의 RADILON[®]을 사용하였다. 일차 산화방지제로는 Ciba Specialty Chemicals사의 IRGANOX 1010, IRGANOX 1098과 한농아데카의 AO-60 (hindered phenol계)을 사용하였다. 이차 산화방지제로는 Ciba Specialty Chemicals사의 IRGAFOS 168 (phosphite계)을 사용하였으며 역시 이차산화방지제로 한농아데카의 AO-412S (thioether계)를 사용하였다. Werner & Pfleider사의 45 mm twin extruder (*L/D* ratio; 32/1)를 사용하여 PA 6 수지와 일, 이차 산화방지제를 Table 1과 Table 2에 나타난 조성으로 혼련하여 산화방지제를 첨가한 시료와 산화방지제를 첨가하지 않은 시료(USTPA6)를 제조하였다. Table 1의 경우 일, 이차 산화방지제를 각각 사용하여 시료를 제작하였으며, Table 2의 경우 일, 이차 산화방지제를 병용하여 시료를 제조하였다. 컴파운드된 수지를 사출기를 사용하여 ASTM D 638의 type I 형태의²⁴ 인장시편과 hand press를 이용해 두께 약 1 mm (± 0.1 mm)의 필름을 제조하여 오븐에서 온도를 달리하며 장시간 노화실험을 시행하였다. 실험 시 오븐 내부의 온도편

Table 1. Formulation of Compound (content : phr)

antioxidant concentrations of PA 6						
PA 6	100	100	100	100	100	100
antioxidant*	0.1	0.2	0.4	0.8	1	1.6

*IRGANOX1098, IRGANOX1010, AO-60, IRGAFOS168, AO-412S.

Table 2. Compositions of Specimen (content : phr)

	PA 6	IRGANOX1098	IRGAFOS168	AO-60
INXP0.5S0.5	100	0.05	0.05	-
INXP1S1	100	0.1	0.1	-
INXP2S2	100	0.2	0.2	-
INXP5S5	100	0.5	0.5	-
INXP8S8	100	0.8	0.8	-
AOP0.5S0.5	100	-	0.05	0.05
AOP1S1	100	-	0.1	0.1
AOP2S2	100	-	0.2	0.2
AOP5S5	100	-	0.5	0.5
AOP8S8	100	-	0.8	0.8
USTPA6	100	-	-	-

차는 ± 1 °C였다. Color matching 시험기 (Spectro Flash SF600)를 사용하여 whiteness standard color 인 D65 10 Deg의 condition으로 명도와 채도의 3차원 값을 나타내는 L , a , b 값을 측정한다. 색상모형은 L (명도, luminosity), a 와 b (각각 빨강/초록, 노랑/파랑의 보색축)라는 값으로 색상을 정의한다. L , a , b 값을 측정한 후 ASTM D 1925의 방법으로 yellowness index (YI)를 조사하였다.²⁵ YI를 구하는 식은 아래와 같으며, 측정값이 positive (+)쪽으로 증가할수록 황변 현상의 증가를 나타내고, negative (-)쪽으로 갈수록 황변 현상의 감소를 나타내어 준다. 실제 YI의 적용 시 시료에 따른 초기 황변 정도가 각기 다르므로 인해 ΔYI 라는 값을 사용한다.²⁵

$$YI = \frac{100(0.72a + 1.79b)}{L}$$

$$\Delta YI = YI - YI^0$$

YI=황변 현상 후의 YI값

YI⁰=황변 실험 전의 YI값

Jasco V620 FT-IR을 사용하여 PA 6의 피크 중²⁶ 산화반응에 비교적 영향을 받지 않는 1300~1200 cm⁻¹ 사이의 CH₂ 피크의 면적에 대한 1745~1640 cm⁻¹ 사이의 carbonyl group의 상대적인 면적비를 구하여 열 산화반응의 진행정도를 조사하였다.¹⁶ Bruker, Avance Digital 400을 사용하여 400 MHz로 ¹H와 ¹³C NMR을 측정하였다. 용매로는 trifluoroacetic acid-d (CF₃COOD)와 D₂O를 사용하였다. 노화 시간에 따른 산소의 증가량을 조사하기 위해 FISIONS, EA1106을 사용하여 시료 중 oxygen content를 측정하였으며 이때 시료의 두께는 1 mm (± 0.1 mm)이다. Instron사의 만능재료시험기 (Universal Test Machine, Model 4465)를 사용하여 인장강도와 신율을 조사하였다. 이때 측정조건은 crosshead speed 500 mm/min, gauge length 5 cm로 하였다. 노화 시간에 따른 서로 다른 시료를 취하여 시료 0.5 g을 100 mL H₂SO₄ 용액에 24시간 이상을 용해시켜 0.5 g/mL 농도의 용액을 만든 다음 용액 10 cc를 취하여 25 °C로 유지된 항온조에서 Ubbelode 점도계를 사용하여 점도를 측정하였다.

결과 및 고찰

PA 6의 황변현상과 물성 변화. PA 6의 시간에 따른 황변지수 (ΔYI)를 조사하여 Figure 1에 나타내었다. Figure 1에서 나타났듯이 100시간 정도까지 ΔYI 의 기울기는 급격히 증가하는 것을 볼 수 있는데 기울기가 급할수록 황변 현상의 증가가 큰 것을 나타내어 준다.²⁵ Figure 1에서 보듯이 온도가 높을수록 더 급격한 황변의 증가를 보여주고 있다. PA 6의 경우 초기 100시간 정도까지의 급격한 황변의 증가는 열 산화반응 초기에 산소 소모량의 급격한 증가와 그로 인한 서로 다른 화학적 환경을 갖는 carbonyl group의 증가에 기인한다고 생각되어진다.^{9,27}

노화 전과 노화 후 시편의 IR spectrum을 비교하여 보면, 노화반응에 따라 새로 생성된 피크는 눈에

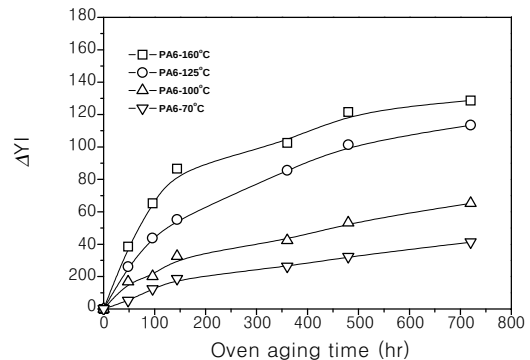


Figure 1. ΔYI vs. oven aging time for PA 6 samples at various temperatures.

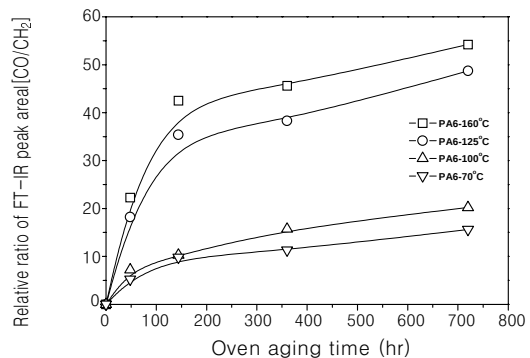


Figure 2. Relative ratio of FT-IR peak area [CO/CH₂] vs. aging time for PA 6.

띄지 않았으며 화학적 환경이 다를 것으로 예상되는 carbonyl group인 diacyl amines ($-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}-$) 등의 특성 피크가 PA 6의 carbonyl group이 존재하는 $1745\sim 1640\text{ cm}^{-1}$ 사이에 나타남으로 인해²⁶ 정량적인 분석이 어려웠다. 하지만 Rounfu Li나⁹ Dan Forsström 등이¹⁶ 주장하는 바와 같이 노화시간이 증가함에 따른 $1745\sim 1640\text{ cm}^{-1}$ 사이의 CO의 특성 피크와 $1300\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ 의 CH_2 의 특성 피크의 상대적인 면적비를 측정하여 열화시간에 따른 carbonyl group의 증가를 확인할 수 있었으며 결과를 Figure 2에 나타내었다.

Figure 3과 Figure 4에 열 산화반응 전과 산화반응 후의 PA 6의 ^1H 및 ^{13}C NMR을 나타내었다. Figure 3을 살펴보면 methylene group의 피크가 노화 이후에 여러 개로 나누어지는 현상을 보여준다.

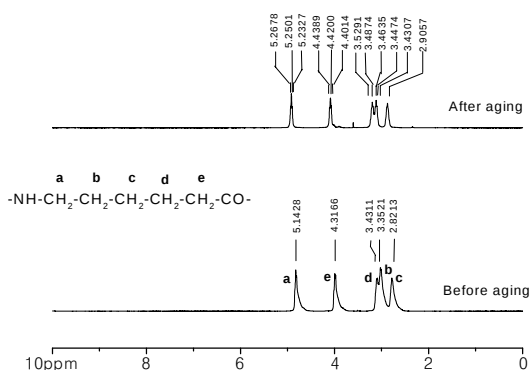


Figure 3. ^1H NMR spectra of PA 6 samples.

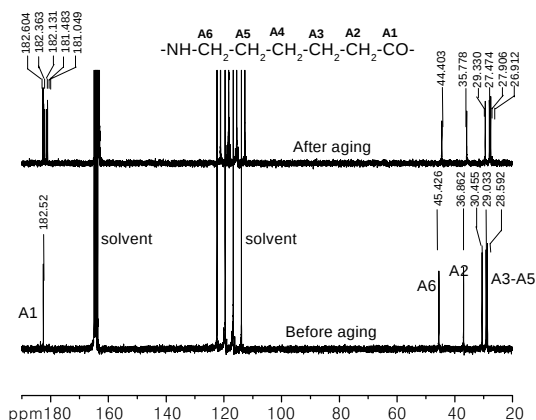


Figure 4. ^{13}C NMR spectra of PA 6 samples.

이 역시 분해반응으로 인해 methylene group의 화학적 환경이 변화한다는 것을 확인해 주고 있으며 이는 결국 나일론의 열 산화반응에서 생성되는 반응물의 종류가 이미 열 산화반응 이전의 나일론과 구조적으로 별 차이가 없다는 것을 뜻하며 FT-IR spectrum의 결과와 일치한다. 또한 Figure 4의 ^{13}C NMR에서 보듯이 $182\sim 180\text{ nm}$ 대의 carbonyl group의 경우 열 산화반응 이후에 여러 피크로 갈라지는 것을 알 수 있는데 이것은 서로 다른 환경의 carbonyl group이 생성되었다는 것을 뜻하며,^{4,9,28} FT-IR spectrum과 NMR 분석을 통해 알 수 있듯이 나일론 수지 자체의 분해에 의한 새로운 물질의 생성이 황변 현상의 증거라기보다는 나일론 주사슬 내의 peroxy 라디칼의 생성과 hydroperoxide의 형성과 분해에 의해 생성된 환경이 서로 다른 carbonyl group에 의해 황변 현상이 발생한다고 생각되어진다.

원소분석의 결과를 Figure 5에 나타내었다. 열 산화반응의 시간이 증가할수록 산소의 함유량은 증가되는 것을 확인할 수 있었고, 100시간 이내에 산소의 소모량이 급격히 증가하는 경향을 보였다.

Figure 6은 열 산화반응 이전의 나일론 시료와 $70\sim 160\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 열 산화 반응한 시료들의 노화 시간에 따른 relative viscosity (RV) 값을 나타낸 것이다. RV값은 나일론 수지의 분자량 추정의 척도로 사용되어지고 있으며,⁴ RV 값이 $160\text{ }^\circ\text{C}$ 와 $125\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 oven aging한 경우 초기 100시간 정도에서 급격히 감소하는 경향을 보이며, $100\text{ }^\circ\text{C}$ 와 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 의 결과 역시 초기에 약간의 감소를 나타내는 경향을 보였다.

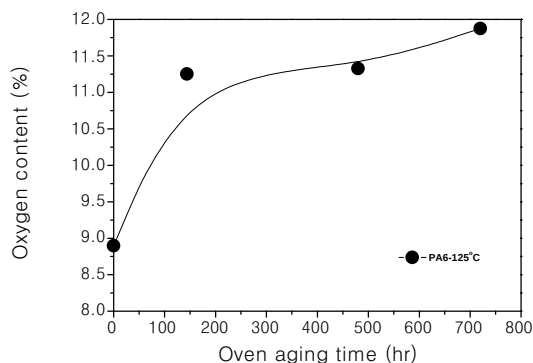


Figure 5. Oxygen content (%) of PA 6 samples of various oven aging time at $125\text{ }^\circ\text{C}$.

전체적으로는 열화반응이 진행됨에 따라 RV값의 감소가 둔화되는 경향을 나타내었다. RV 값과 ΔYI 의 변화로 알 수 있듯이 실제 나일론의 황변 현상과 분자량의 저하는 동시에 발생하는 것으로 생각된다.

Figure 7은 서로 다른 온도에서 열 산화반응을 한 시료의 인장강도에 관한 값을 나타내었다. Figure 7에서 나타났듯이 인장강도 역시 초반에 급격히 저하되는 경향을 보여준다. 그러나, 열화 온도가 100 °C 이하인 경우 인장강도가 서서히 감소하는 경향을 나타낸다. 이는 열 산화반응의 활성화가 어느 정도의 온도 이상이 되어야 한다는 것을 뜻하며, 실제 실험온도의 차이가 125 °C와 100 °C는 25 °C 차이임에도 불구하고 열 산화반응의 활성화는 상당히 다른 거동을 나타내었다. 그러나, 상대적으로 낮은 온도인 100 °C와 70 °C의 경우도 열 산화반응의 반응시간을 2000~

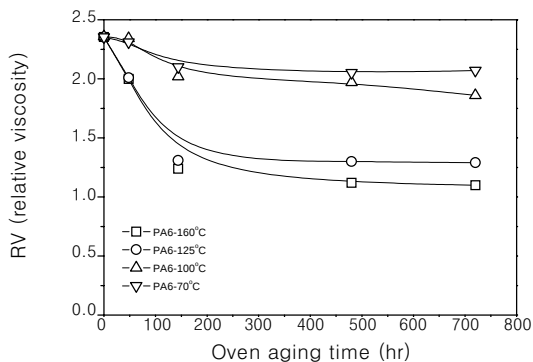


Figure 6. Relative viscosity of PA 6 samples at different temperatures.

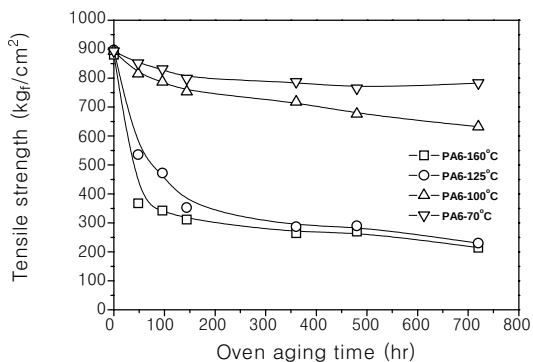


Figure 7. Tensile strength of PA 6 samples at various temperatures.

3000시간 이상 지속시킨다면 상대적으로 높은 온도인 160, 125 °C와 비슷한 경향성을 보일 것으로 생각된다.

위의 결과를 토대로 ΔYI 의 증가, 인장강도의 저하, RV 값의 저하가 열 산화반응 시 초반 100시간 정도에서 급격하다는 것이 일치가 됨으로 인해, PA 6의 열 산화반응이 초반에 급격히 일어난다는 것을 알 수 있었다.

산화방지제의 단독 사용에 따른 황변 현상과 기계적 물성의 변화. 일차 산화방지제로는 hindered phenol계의 IRGANOX 1010, IRGANOX 1098, AO-60을, 이차 산화방지제로는 phosphite계의 IRGAFOS 168과 thioether계의 AO-412S 두 종류를 사용하였으며, Table 1의 조성에 따라 일, 이차 산화방지제를 각각 PA6수지와 혼합하여 125 °C에서 800시간 동안 노화시킨 후의 시료를 사용하여 황변 지수와 기계적 물성의 변화를 조사하였다.

Figure 8에 나타냈듯이 황변 현상의 변화는 산화방지제의 첨가량이 증가함에 따라 감소하는 경향을 보여주었다. 그러나, 첨가량이 0.4 phr 이상인 경우 황변 현상의 감소는 비슷한 경향을 보였다. 일, 이차 산화방지제의 효용성으로 보았을 때 일차 산화방지제가 이차 산화방지제보다 황변 현상의 증가가 적은 것으로 보여지며, IRGANOX 1098과 AO-60이 IRGANOX 1010, IRGAFOS 168, AO-412S보다 황변 현상의 방지에 효과적인 것으로 생각된다.

Figure 9에 여러 산화방지제의 사용량에 따른 인장강도를 나타내었다. 그림에서 보듯이 산화방지제의

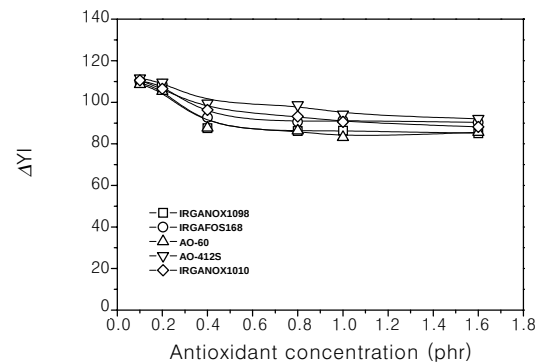


Figure 8. ΔYI vs. antioxidant concentrations of stabilized PA 6 samples at 125 °C.

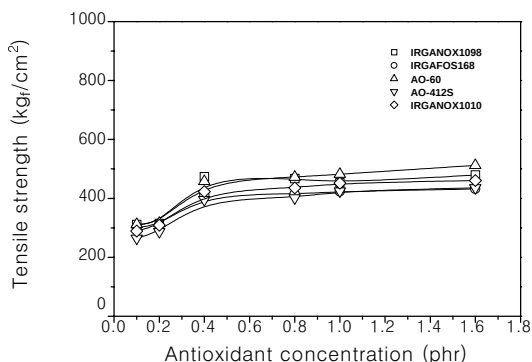


Figure 9. Tensile strength vs. antioxidant concentrations of stabilized PA 6 samples at 125 °C.

종류에 상관없이 사용량이 0.4 phr 이상인 경우 비슷한 인장강도를 보여주었다. 이는 Figure 8의 황변 지수 변화의 결과와 유사하며, 산화방지제의 종류에 상관없이 일정량 이상의 산화방지제가 사용된다면 황변과 인장강도의 변화 역시 비슷한 수준을 보여준다는 결과를 나타낸다. 그러나, 황변 현상과 마찬가지로 일차 산화방지제가 이차 산화방지제보다는 좀 더 효과적인 것으로 판단되며 AO-60과 IRGANOX 1098이 상대적으로 효과가 더 크게 나타났다.

위의 결과로 볼 때 노화초기의 황변지수의 변화나 인장 물성의 급격한 저하와 같은 노화 현상은 노화반응에 다른 산소의 급격한 소모와 관련이 있을 것으로 생각되며 열 산화반응에 따른 황변 현상과 물성 저하는 동시에 일어난다고 할 수 있다.

일, 이차 산화방지제의 혼용에 따른 황변 현상과 물성 변화. 위의 실험을 통해 더 우수한 물성을 보인 일차 산화방지제 두 종류와 이차 산화방지제 한 종류를 선택하여 Table 2의 조성으로 혼합하여, 그에 따른 황변 현상과 물성 변화를 보았다. Table 2의 조성비에 따른 PA 6의 시간에 따른 노화정도를 조사하여 Figure 10과 Figure 11에 나타내었다.

Figure 10과 Figure 11에서 나타났듯이 열화온도가 증가함에 따라 ΔYI 의 기울기는 열화 초기에 급격히 증가하는 것을 볼 수 있으며, stabilized된 PA 6는 시간이 지남에 따라 황변 현상이 서서히 증가하는 현상을 보였으며, unstabilized 된 시료 (USTPA6)의 경우 황변 현상의 증가가 두드러지게 나타났다. 일,

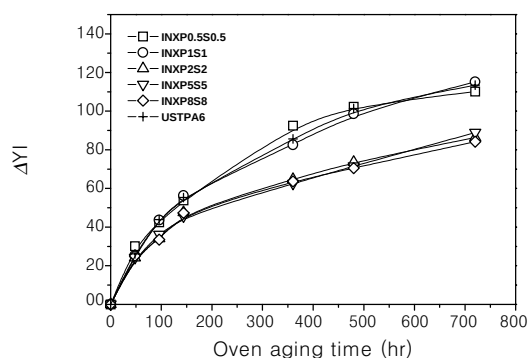


Figure 10. ΔYI vs. aging times of INXPS samples and unstabilized PA 6 at 125 °C.

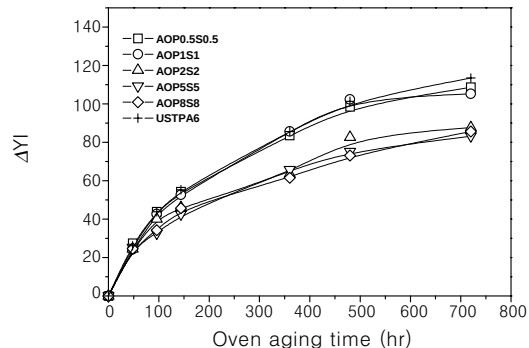


Figure 11. ΔYI vs. aging times of AOPS samples and unstabilized PA 6 at 125 °C.

이차 산화방지제가 사용되면 peroxy 라디칼이 생성될 때, 산화방지제가 생성된 라디칼을 안정화시켜 줌으로 인해 산화반응이 덜 일어나게 되고 부 반응이 줄어들며, 그로 인해 황변 현상이 억제됨을 알 수 있었다.¹⁰⁻¹⁵ 그러나 산화방지제의 함량에 따른 황변 현상의 정도는 비슷한 수준을 보이다가 Figure 10과 Figure 11에서 보여지듯이 0.4 phr 이상의 산화방지제 함유 시 ΔYI 값이 뚜렷이 감소하는 경향을 보여준다.

Figure 12와 Figure 13은 열화 시간의 변화에 따른 인장강도의 변화를 조사하여 나타낸 것이다. 그림에서 보듯이 기계적 물성 또한 황변지수와 같이 약 100시간 정도의 노화시간에서 급격히 감소한다는 것을 보여주고 있으며 이는 PA 6의 분해가 초반에 급격히 일어난다는 것을 보여주고 있다.^{16,27,29} 산화방지

폴리아미드 6의 열 산화반응에 의한 황변 현상과 산화방지제의 효과

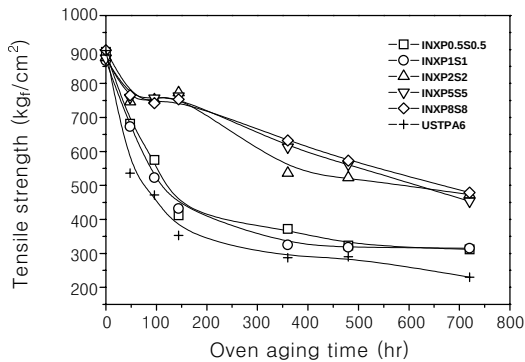


Figure 12. Tensile strength vs. aging times of INXPS samples and unstabilized PA 6 at 125 °C.

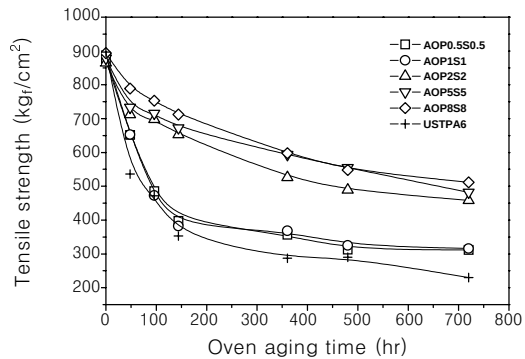


Figure 13. Tensile strength vs. aging times of AOPS samples and unstabilized PA 6 at 125 °C.

제를 사용하지 않은 경우는 인장강도가 급격히 떨어지고 있으며 산화방지제를 사용한 경우 인장강도의 변화가 완만하나, 산화방지제의 함량에 따라 그 물성의 차이가 두드러지게 달라지는 것을 알 수 있다. 인장강도의 경우 INXP2S2~INXP8S8, AOP2S2~AOP8S8 까지 일, 이차 산화방지제가 총 0.4 phr 이상 첨가된 경우가 그렇지 않은 경우보다 물성 저하가 작은 경향을 나타내어준다. 특히 INXP0.5S0.5, INXP1S1, AOP0.5S0.5, AOP1S1의 경우 산화방지효과가 거의 없는 것으로 나타났다. 이는 산화방지제의 적정 함량이 열 산화반응에서 중요하다라는 것을 나타내어준다. 따라서, 적정 산화방지제의 양은 일, 이차 산화방지제 총 0.4 phr 이상 사용된 경우라고 생각된다.

Service Lifetime 추정. 위의 Figure 10~13의 실험결과에 따라 일, 이차 산화방지제를 총 0.4 phr씩

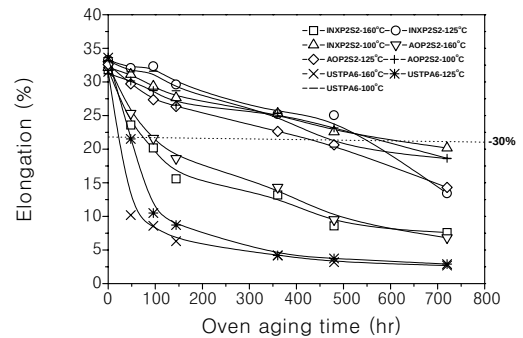


Figure 14. Elongation changes vs. aging times of various samples at different temperatures.

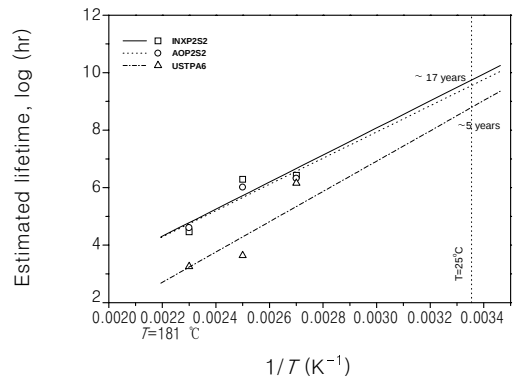


Figure 15. Arrhenius plots for different end-life-criteria, and extrapolation of service lifetime at 25 °C.

첨가한 경우를 적정 산화방지제의 첨가량이라 추정하여 INXP2S2와 AOP2S2 그리고, USTPA6의 end life criterion을 elongation의 30%로 추정한 것을 Figure 14에 나타내었다. 어떤 반응의 각각의 온도 T 에 대하여 속도상수 $k(t)$ 의 온도 의존성은 아래의 Arrhenius 식으로 표현된다.

$$k = A e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (1)$$

$$\ln k(t) = \ln A - E_a / RT \quad (2)$$

위의 식 (2)에서 mechanical stress가 주어지지 않은 상태에서의 열 산화반응을 정상 상태라 가정하고 $\ln k(t)$ 항의 속도상수를 장시간 물성이 저하되는 시간 (t) 항으로 바꿀 수 있다.²³ 서로 다른 노화 온도에

따른 30%의 elongation 감소를 나타내는 시간 (t)를 추정하여서 $1/T$ 에 대해 $\ln(t)$ 를 plot하면 Figure 15와 같이 직선관계의 그림이 얻어진다. 이를 토대로 임의의 시간 (t)에 대해 근사하면 추정 치의 service lifetime을 알아낼 수 있다. Figure 15에서 보여지듯이 산화방지제의 사용 유무에 따라 25 °C에서의 service lifetime을 추정해보면 산화방지제를 사용한 시료인 INXP2S2와 AOP2S2의 경우 30%의 elongation감소에 약 17년에 가까운 시간이 걸리며 산화방지제를 사용하지 않은 시료인 USTPA6의 경우 약 5년 정도가 걸리는 것으로 추정된다. 따라서 산화방지제를 사용한 경우가 그렇지 않은 경우보다 훨씬 장기간 물성을 유지하는 것을 알 수 있었다.

결 론

본 연구에서는 PA 6의 열 산화반응 시 일어나는 황변 현상과 물성의 변화를 조사하였으며, 이를 방지하기 위해 첨가된 산화방지제의 영향을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 열 산화반응 시 일어나는 PA 6의 황변 현상은 carbonyl group의 증가로 인해 일어나는 현상이다.
2. 열 산화반응 시의 황변 현상의 증가와 기계적 물성의 저하는 분자량의 저하에 따른 것이며 반응 온도가 높을수록 급격히 증가된다.
3. 일, 이차 산화방지제의 단독 사용 시 0.4 phr 이상의 양이 들어갔을 때 황변과 기계적 물성의 변화는 비슷한 수준을 보였다.
4. 일, 이차 산화방지제의 혼용 첨가 시 총 0.4 phr 이상의 함량이 사용되었을 때 황변 현상의 증가가 둔화되었으며, 기계적 물성의 감소도 작은 것으로 나타났다.
5. 일, 이차 산화방지제를 혼합하여 사용한 경우 synergy effect는 나타나지 않았다.
6. 산화방지제의 사용 유무에 따른 수지의 lifetime 추정결과 산화방지제를 첨가한 경우가 그렇지 않은 경우보다 30%의 elongation 감소를 기준으로 했을 때 3배정도 lifetime이 긴 것을 확인할 수 있었다.

참 고 문 헌

1. H. K. Reimschuessel, *J Polym Sci : Macromol Rev.*,

- 12, 65 (1977).
2. W. Sweeny and J. Zimmerman, "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering," 2nd Ed., ed. by J. I. Kroschwitz, p. 315, vol. 11, John Wiley & Sons, New York, 1990.
3. P. Schlack, German Patent 748,253(1938) ; US Patent 2,241,321 (1941).
4. M. I. Kohan, "Nylon Plastics Handbook", p. 6, Hanser Gardner, New York, 1995.
5. D. E. Floyd, "Polyamide Resins", Reinhold, New York, 1966.
6. I. G. Williams, *Plastics Today*, **19**, 14 (1984).
7. M. I. Kohan, "Nylon Plastics", p.18, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1973.
8. T. Karstens and V. Rossback, *Makromol. Chem.*, **190**, 3033 (1989).
9. L. I. Rongfu and H. U. Xingzhou, *Polym. Degrad. Stab.*, **62**, 523 (1998).
10. S. V. Levchik and E. Dweiland Menachen Lewin, *Polym. Int.*, **48**, 532 (1999).
11. N. S. Allen, *Polym. Degrad. Stab.*, **8**, 55 (1984).
12. N. S. Allen, M. J. Harrison, G. W. Follows, and V. Matthews, *Polym. Degrad. Stab.*, **19**, 77 (1987).
13. N. S. Allen, J. F. Mckellar, and G. O. Philips, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **12**, 2623 (1974).
14. C. H. Do, E. M. Pearce, B. J. Bulkin, and H. K. Reimschuessel, *J. Polym. Sci. : Polym. Chem.*, **25**, 2409 (1987).
15. C. H. Do, E. M. Pearce, B. J. Bulkin, and H. K. Reimschuessel, *J. Polym. Sci. : Polym. Chem.*, **25**, 2301 (1987).
16. D. Forsström and B. Terselius, *Polym. Degrad. Stab.*, **67**, 69 (2000).
17. K. Jacobson, B. Stenberg, B. Terselius, and T. Reitberger, *Polym. Degrad. Stab.*, **65**, 449 (1999).
18. Hans Zweifel, "Plastics Additives Handbook", 5th Ed., p. 19, Hanser Gardner, New York, 2001.
19. H. Hurnik, "Plastic Additives", 3rd Ed., eds. by R. Gachter and H. Muller, p. 82, Hanser, New York, 1990.
20. Hans Zweifel, "Plastics Additives Handbook", 5th Ed., p. 10, Hanser Gardner, New York, 2001.
21. T. W. Dakin, *AIEE Trans*, **67**, 113 (1948).
22. M. Le Huy, G. Evrard, and D. Angew, *Makromol. Chem.*, **261**, 135 (1998).

23. K. T. Gillen and M. Celina, *Polym. Degrad. Stab.*, **71**, 15 (2001).
24. "Standard Test Methods for Tensile Properties of Plastics", Annual Book of ASTM Standards, Philadelphia, PA, 1991, vol. 8, ASTM D638.
25. "Standard Test Methods for Yellowness Index of Plastics", Annual Book of ASTM Standards, Philadelphia, PA, 1991, vol. 8, ASTM D1925.
26. S. George, "Infrared Characteristic Group Frequencies", 2nd Ed., p. 34, John Wiley & Sons, New York, 1994.
27. K. H. Song and R. Y. Lee, *Journal of the Korea Institute of Industrial Educators*, **8**, 137 (1983).
28. A. J. Brandolini and D. D. Hills, "NMR Spectra of Polymers and Polymer Additives", p. 403, Marcel Dekker, New York, 2000.
29. F. Gugumus, *Polym. Degrad. Stab.*, **60**, 99 (1998).