

Benzyl Alcohol 용액에서 나일론 6의 비등온 겔화에 관한 연구

김정대, 조제환

건국대학교 섬유공학과

1. 서론

나일론 섬유의 강도와 탄성률을 향상시키기 위하여 많은 연구자들이 용액방사, 공압출, 요오드의 가소화 등의 방법으로 고강도화를 연구해 왔으나, 아직 인장 탄성률의 값은 19 GPa[1] 정도에 머물고 있다. 한편, 초고분자량 폴리에틸렌에서의 겔방사는 크게 성공하여 거의 이론적인 탄성률의 값에까지도 이르고 있어, 겔방사법에 의한 고강도화가 poly(propylene), poly(vinyl alcohol)에서 최근 시도되고 있다.

최근 본 연구자는 겔방사된 nylon 6의 겔 모폴로지와 연신거동, 그리고 역학적 성질을 고찰함으로써, benzyl alcohol 용액에서 성장한 나일론 6 겔은 초고분자량 폴리에틸렌에서와는 달리 겔의 모폴로지가 구형의 삼차원적인 성장함을 알았다[2]. 한편, 결정성 열가역적 고분자 겔화의 경우, 형성된 겔의 크기는 겔화조건에 크게 의존하며, 겔의 모폴로지와 크기가 연신시 분자쇄의 배향에도 크게 영향을 미친다. 특히, 겔화속도는 섬유의 방사성, 결정화 거동, 고화(solidification)에 크게 영향을 미친다. Papkov 등은 방사시 겔화 kinetics를 실험적으로 고찰하여 시간에 따른 겔 성장의 모델링을 시도하였으며[3], 본 연구자는 겔화속도가 Arrhenius 식에 따른다고 가정하여 등온 및 비등온 겔화속도를 이론적으로 조사하였다[4].

본 연구에서는 benzyl alcohol을 용매로 사용한 나일론 6의 겔방사에서 겔의 모폴로지에 영향을 미치는 냉각속도의 영향, 즉 비등온 조건에서의 겔화거동을 중심으로 고찰하고자 한다.

2. 실험

나일론 6는 타이어 코드용 칩(효성T&C)을 이용하였으며, 용매로는 benzyl alcohol을 이용하였다. 졸-겔 전이온도와 겔화시간은 시험관 tilting 방법에 의하여 측정하였다. 시차 열분석기(DSC)를 이용하여 일정한 속도로 냉각 또는 승온에 의하여 졸-겔 전이온도와 겔 융점을 측정하였다. 이 때 시료용 pan은 액체용 pan을 사용하였다. 겔화조건에 따른 시료의 점탄성 거동을 DMA(Du Pont)를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

nylon 6는 benzyl alcohol 용액을 상온으로 냉각시킴으로써 겔을 형성하며, 이를 다시

가열하면 졸상태로 바뀌어 열가역적 겔을 형성하였다. 이러한 겔화 현상은 Figure 1에서와 같이 DSC 측정에서도 냉각시에 발열피크로 나타났으며, 이를 다시 승온시킬 경우 겔용점이 나타났다. 이는 나일론 6 용액이 열가역적 겔화를 일으키며, 겔화현상이 1차전이를 나타냄을 의미한다. 이와 같이 DSC로부터 얻은 졸-겔 전이온도는 용액의 농도와 냉각속도에 의존하였는데, Figure 2와 Figure 3은 각각 농도와 냉각속도에 따른 졸-겔 전이온도를 나타낸다. 즉, 고분자 용액의 농도가 클수록 졸-겔 전이온도는 증가하며, 냉각속도가 클수록 감소한다. 냉각속도의 증가에 따른 졸-겔 전이온도의 감소는 나일론 6의 겔화가 결정화에 의한다고 할 때 냉각속도의 증가에 따른 결정화 속도의 증가에 의한 것으로 생각된다. 한편, 냉각속도의 증가에 따른 결정화 속도의 증가가 전체 결정화도는 감소시키는 것으로 나타났는데, Figure 4는 냉각속도에 따른 겔화 엔탈피의 값을 보이고 있다.

한편, 냉각시의 겔화속도는 다음과 같은 식으로 표시될 수 있다[3].

$$da/dt = A \exp[-B(\Delta T)^{-n} / (RT)] (a_{\infty} - a) \quad (1)$$

만일 비등온 겔화의 경우 냉각속도를 ξ °C/min의 일정한 값이라고 하면, (1)식과 함께 냉각속도에 따른 겔화정도를 알 수 있다. 여기서 n은 겔의 성장차원을 나타내는 것으로 여기서 겔성장지수로 명명하였다. 본 연구에서는 n=2의 값을 이용하였는데, 이는 겔이 삼차원적인 구형으로 성장함을 의미한다. a 와 a_{∞} 는 각각 시간 t에서의 겔화된 함량과 겔화가 완전히 이루어진 상태에서의 겔화함량을 나타내며, ΔT 는 과냉각온도로서 겔용융온도와 겔화온도와의 차이를 나타낸다. 또한 A와 B는 모두 상수이며, R은 기체상수의 값이다. Figure 5는 (1)식을 이용한 이론적인 겔화속도 곡선으로서, 냉각속도가 클수록 겔화속도는 아주 빨라짐을 알 수 있는데, 앞에서의 DSC 측정에서의 겔화결과와도 잘 일치하고 있다.

4. 결론

benzyl alcohol 용액에서의 나일론 6의 열가역적 겔화거동을 주로 겔화속도의 의존성으로 고찰하였다. DSC 측정에 의한 졸-겔 전이온도는 용액의 농도의 증가에 따라 증가하였으며, 냉각속도가 클수록 감소하였다. 이는 이론적인 겔화속도 곡선과도 경향이 잘 일치하였는데, 냉각속도가 증가할수록 겔화시간은 크게 감소하였다.

참고문헌

1. S. Gogolewski and A. J. Pennings, *Polymer*, **26**, 1394 (1985).
2. J. W. Cho, G. W. Lee, and B. C. Chun, *J. Appl. Polym. Sci.*, **62**, 771 (1996).
3. A. L. Kalabin, E. A. Pakshver, and N. A. Kukushkin, *Fiber Chemistry*, **27**, 223 (1995).
4. J. W. Cho and G. W. Lee, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, **34**, 1605 (1996).

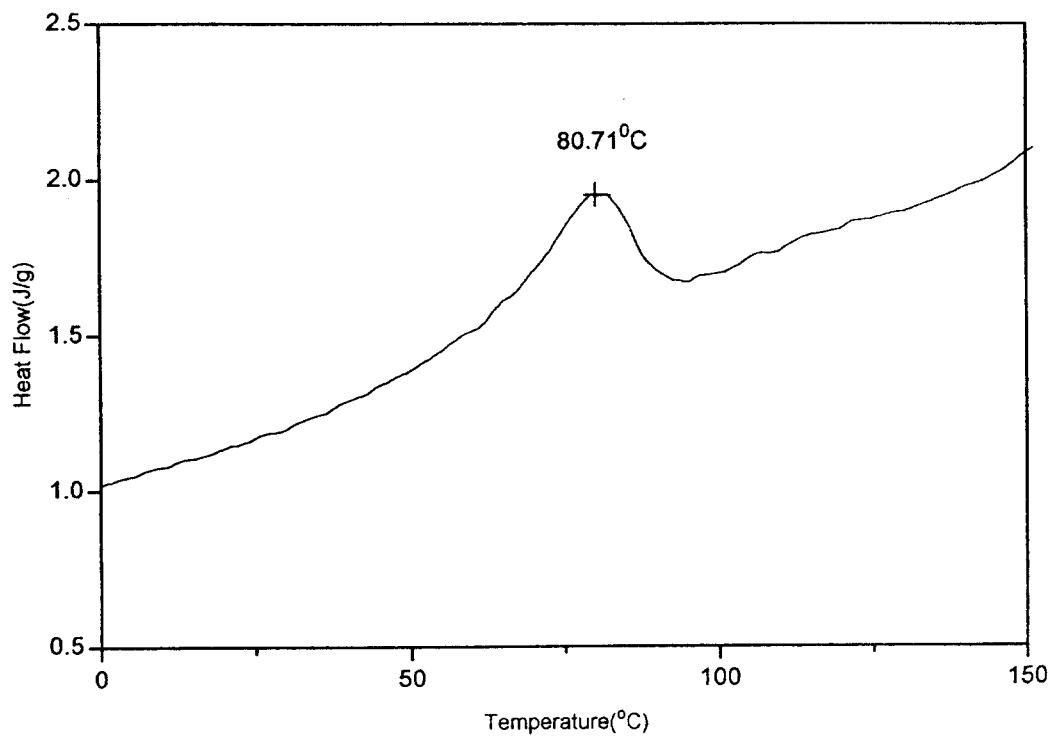


Figure 1. DSC thermogram of the solution of 20% concentration measured at a cooling rate of 6° C/min.

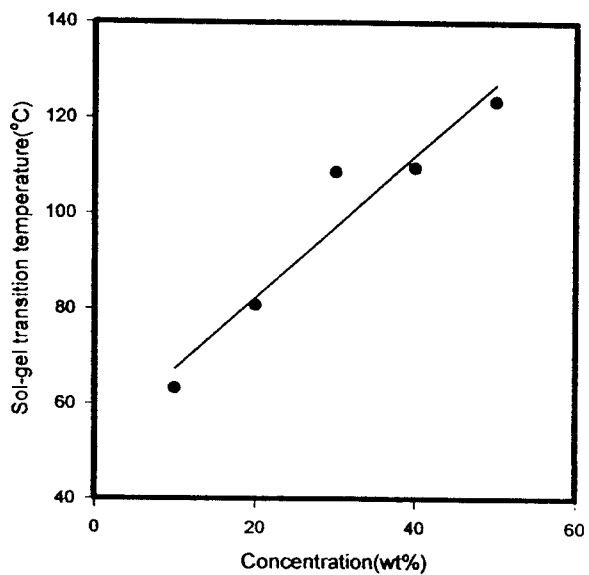


Figure 2. Sol-gel transition temperature vs. polymer concentration when the solution is cooled at a rate of 6°C/min.

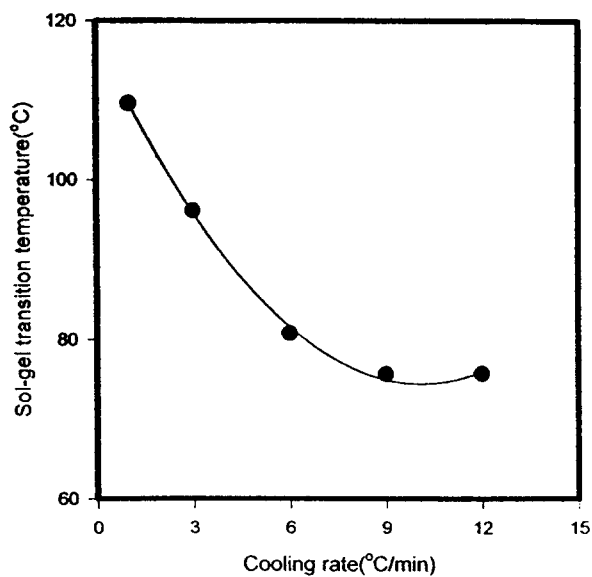


Figure 3. Sol-gel transition temperature of the solution of 20% concentration vs. the cooling rate.

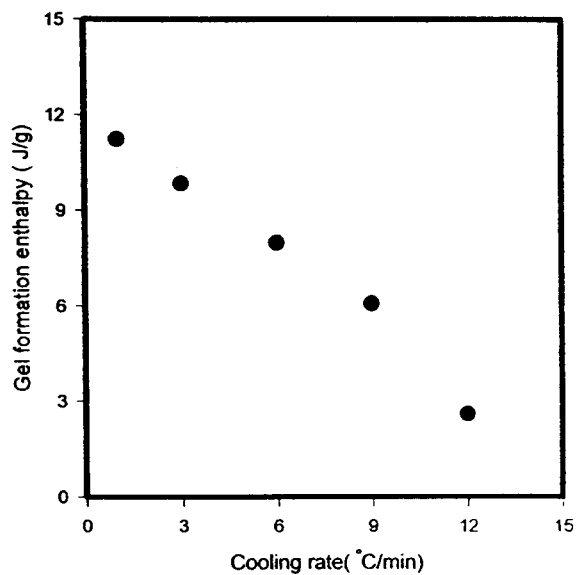


Figure 4. Gel formation enthalpy of the solution of 20% concentration vs. the cooling rate

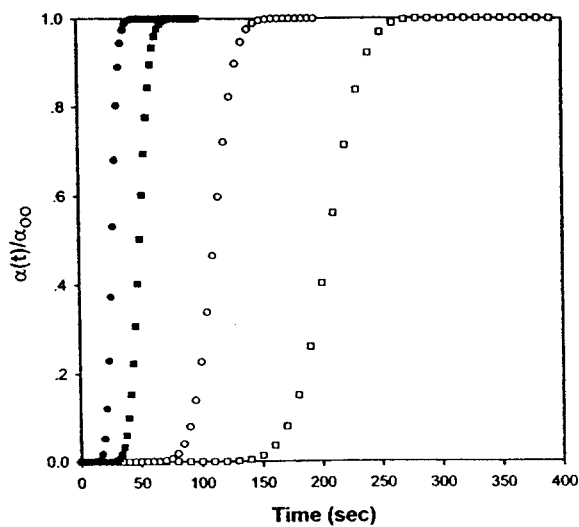


Figure 5. Theoretical plot of $\alpha(t)/\alpha_{\infty}$ vs. time calculated with $n = 2.0$ and $T_m^0 = 423$ K: $\xi = -6$ K/min(\square), -12 K/min(\circ), -30 K/min(\blacksquare), and -60 K/min(\bullet).