

외부 전장이 나일론 11의 결정화 및 열적 특성에 미치는 영향

김영호, 최재원, 방 경, 장진호*, 김갑진**

송실대학교 섬유 및 패션정보공학부, *기술표준원, **경희대학교 환경·응용화학부

Effect of External Electric Field on the Crystallization and Thermal Properties of Nylon 11

Young Ho Kim, Jae Won Choi, Kyeong Pang, Jin Ho Jang*, and Kap Jin Kim**

School of Textiles, Soongsil University, Seoul, Korea

**Agency for Technology and Standards, Kwacheon, Korea*

***College of Environment and Applied Chemistry, Kyung Hee University, Yongin, Korea*

1. 서 론

나일론 11[poly(undecanolactam)]은 적어도 5개의 결정형태를 가지며 삼사정계의 α 형, 단사정계의 β 형 그리고 3개의 육방정계 또는 가육방정계의 형태(γ, δ, δ')를 갖는다고 알려져 있다. α 형은 95°C 이하에서 안정하고 δ 형은 95°C 이상에서 안정하다. 용융상태 또는 δ 형에서 급냉하면 준안정 상태의 δ' 형을 형성한다. α 형을 trifluoroacetic acid로 처리하면 안정한 γ 형이 얻어진다[1-2]. 한편, 나일론 11은 압전성을 나타내는 전기활성 고분자이다[3]. 이러한 전기활성을 나타내는 고분자의 경우 외부 전장이 존재하면 결정화거동이 전장을 받지 않는 경우와 달라지게 된다. 위에서 설명한 나일론 11의 결정구조는 모두 외부전장이 가해지지 않은 상태에서 결정화 된 것들이며, 외부 전장이 가해지면 전장에 의해 핵생성 속도 및 결정 성장속도, 형성된 결정의 구조 등이 달라질 수 있다.

본 연구에서는 나일론 11을 시료로 하여 외부전장이 결정화 및 열적 특성에 어떤 영향을 미치는지 알아 보았다. 이를 위하여 먼저 나일론 11의 기본적인 결정화 거동, 결정구조 등을 DSC, FTIR, WAXD, SAXS 등으로 분석하였고, 나일론 11을 열판이 장착된 편광현미경에서 전장을 가한 상태에서 용융시키고 일정온도에서 결정화시켜 전장을 가하지 않은 경우의 결정화와 비교하였다.

2. 실험

2.1 시료

나일론 11은 Aldrich 제품을 사용하였으며, hot press 상에서 용융시키고 압착한 뒤 급냉시켜 일정한 두께의 필름(약 $80\mu\text{m}$)으로 만들어 시료로 사용하였다. 이들 필름 시료중 일부는 $60\sim 185^\circ\text{C}$ 의 진공 오븐에서 서로 다른 시간동안 열처리한 후 분석에 사용하였다.

2.2 DSC 및 FT-IR 분석

DSC 분석은 Perkin Elmer DSC-7을 사용하여 질소 기류하에서 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 행하였고, FT-IR 분석은 FTIR-ATR(Nicolet)을 사용하여 resolution 4cm^{-1} , scan수 32로 하여 분석하였다.

2.3 편광현미경을 이용한 결정화 거동 분석

Linkam(영국) THMSE600 열판이 장착된 편광현미경(Nikon, Optipot-POL)을 사용하여, 직교 편광하에서 시료를 280°C 에서 15분간 용융시킨후 원하는 온도로 낮추어 등온결정화시키면서 결정화 거동을 관찰하였다. 외부전장을 가하는 경우 Bertan(미국) PMT-75C 고전압 장치를 사용하여 필름 시료를 ITO 유리 사이에 넣고 일정한 전압을 가하면서 결정화 거동을 분석하였다.

2.4 WAXD 및 SAXS 분석

포항가속기 연구소 beamline 4C1의 synchrotron X-ray source (wavelength ; 1.608\AA)를 사용하여 열처리 한 나일론 11 필름 시료를 분석하였다. 승온 실험인 경우 각각의 시료들을 X-ray beam path에 장착된 가열 장치 위에 위치시킨 후 230°C 까지 승온시키면서 two-dimensional CCD detector (1242×1152 pixels, Princeton Instrument Inc.)를 사용하여 SAXS 및 WAXD 패턴을 얻었다.

3. 결과 및 고찰

나일론 11을 DSC 상에서 230°C 에서 10분간 용융시킨 뒤, 원하는 결정화온도로 급냉시켜 얻은 등온결정화 곡선들을 보면 일반 결정성 고분자와 마찬가지로 등온결정화 온도가 낮아질수록 결정화가 빨리 이루어 졌다. 이들 서로 다른 온도에서 각각 2시간 이상 등온결정화 시킨 시료들의 온도를 상온으로 낮춘 후, 다시 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 승온시키면서 용융 곡선들을 얻고 이들의 용융 피크 온도로부터 Hoffmann-Weeks 플롯하여 평형 용점을 구한 결과, 본 연구에서 사용한 나일론 11의 평형 용점은 202.6°C 로 구해졌다.

또, 나일론 11을 용융시킨 후 서로 다른 속도로 냉각시키면서 비등온 결정화시키고, 이들 비등온 결정화시킨 시료들을 다시 승온시키면서 DSC에서 얻은 용융 곡선들을 보면 이들은 모두 2개의 용융 피크를 나타내었다. 이때 비등온 결정화시의 냉각 속도가 느려짐에 따라 T_{m1} 의 온도는 점차 증가하였으나 T_{m2} 의 온도는 거의 일정하였다. 한편 T_{m1} 피크의 크기는 냉각속도가 느려짐에 따라 점차 커지다가 $-1^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 아주 느리게 결정화시킨 시료에서는 T_{m1} 과 T_{m2} 가 합쳐져서 하나의 피크로 나타났다.

Figure 1은 서로 다른 온도에서 3시간 동안 열처리시킨 나일론 11 필름의 FTIR-ATR 스펙트럼들을 나타낸 것이다. 이를 보면 열처리 온도가 증가함에 따라 N-H 피크가 증가하고, amide I (1645cm^{-1})과 amide II (1550cm^{-1}) 피크가 증가함을 알 수 있는데 이는 열처리에 의하여 수소 결합의 정도가 증가함을 나타낸다[4].

Figure 2는 열처리 조건에 따른 SAXS 패턴의 변화를, Figure 3은 여러 가지 조건에서 열처리한 나일론 11 필름의 WAXD 패턴을 나타낸 것이다. 열처리 조건에 따른 scattering과 diffraction 패턴의 변화를 볼 수 있다[5].

한편, 나일론 11은 구정을 형성하기 힘든 고분자로 알려져 있으며, 문헌에서 나일론 11의 구정에 관한 보고를 찾아보기 힘들다. 본 연구에서도 편광현미경의 열판 위에서 나일론 11을 결정화시키는 경우 결정이 잘 성장하지 않아 관찰하기 힘들었다. 특정 온도에서 매우 오랜 시간 동안 결정화를 시켜야 결정 형태를 관찰할 수 있었고, 생성된 결정의 크기도 매우 작았다. Figure 4는 나일론 11을 편광현미경의 열판 위에서 280°C 의 온도로 15분간 용융시킨 후 $-5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 로 온도를 냉각시키면서 결정화시킬 때의 빛의 밝기 변화를 나타낸 것이다. 이를 보면 190°C 부근에서 결정이 형성된다는 것을 알 수 있었지만, 빛의 밝기 변화가 미약하여 결정 성장 과정을 자세히 분석하기는 힘들었다.

마찬가지로 이들 나일론 11 시료의 결정화시 외부 전장이 어떤 영향을 미치는지 알아보기 위해 전장의 세기와 등온결정화 온도 등 여러 가지 조건을 변화시키면서 실험을 진행하였지만 결정화에 의한 빛의 밝기 변화가 너무 작아서 현재까지 외부 전장의 영향에 의한 결정화속도 변화 등은 아직 자세히 분석하지 못하였으며, 이에 대해서는 추후에 보고할 예정이다.

4. 참고문헌

- 1) A. Kawaguchi, *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B20**, 1(1981).
- 2) K. G. Kim, B.A. Newman, and J.I. Scheinbeim, *J. Polym. Sci.*, **23**, 2477(1985).
- 3) D.H. S. Nalwa, *J. Macromol. Sci.-Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **C31(4)**, 341(1991).
- 4) S-L. Wu, J.I. Scheinbeim, and B.A. Newman, *J. Polym. Sci.*, **34**, 3035(1996).
- 5) Q. Zhang, Z. Mo, H. Zhang, S. Liu and S.Z.D. Cheng, *Polymer*, **42**, 5543(2001).

감사의 글 : 본 연구는 한국과학재단의 특정기초연구(과제번호: 2000-1-30800-004-3)에 의해 지원된 것이며, 포항가속기 연구소에서의 방사광을 이용한 실험은 과학기술처와 포항종합제철의 지원을 받은 것이다.

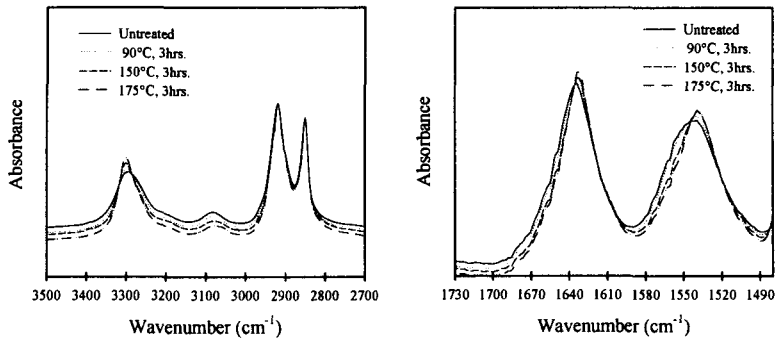


Figure 1. FTIR-ATR spectra of nylon 11 as a function of annealing temperature.

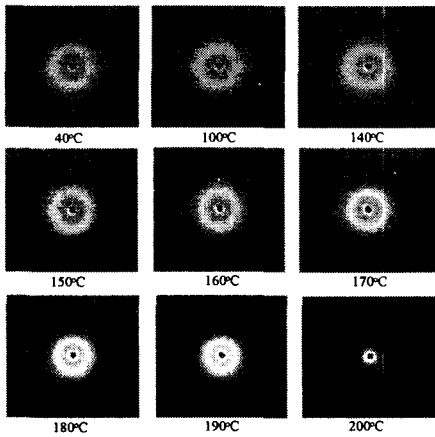


Figure 2. Changes in SAXS patterns of nylon 11 film annealed at 185°C for 3 hrs with temperature.

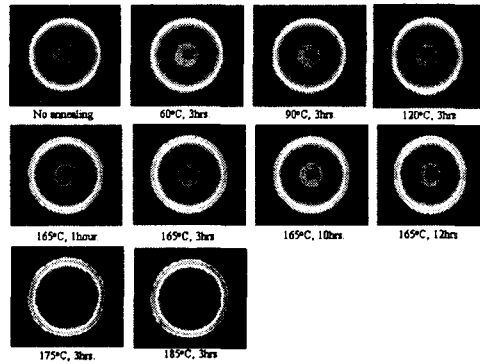


Figure 3. Changes in WAXD patterns of nylon 11 with annealing temperature. (measured at room temperature)

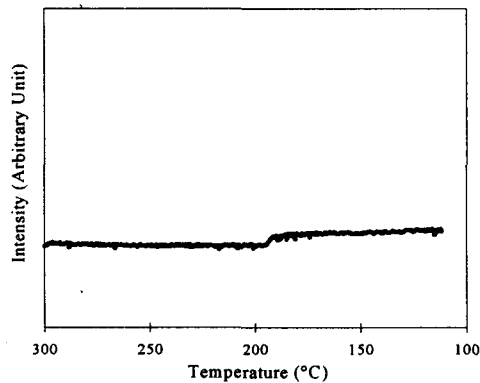


Figure 4. Non-isothermal crystallization of nylon 11 using polarized microscope.