

〈研究論文(學術)〉

아크릴아미드로 그래프트 공중합시킨 나일론6의 구조적 특성

이양헌 · 박찬현 · 신은주 · 최석철*

동아대학교 의류학과, 부산대학교 의류학과*

(1997년 1월 4일 접수)

Structural Characteristics of Nylon 6 Grafted with Polyacrylamide

Yang Hun Lee, Chan Hun Park, Eun Joo Shin, and Suk Chul Choi*

Dept. of Clothing and Textiles, Dong-A University, Pusan 604-714, Korea

**Dept. of Clothing and Textiles, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea*

(Received January 4, 1997)

Abstract—Nylon 6 grafted with polyacrylamide(PAAm) was synthesized by a dispersion polymerization method at 60°C for 2 hours, and a cresol-soluble graft polymer(CSGP) and water-dispersable graft polymer(WDGP) were separated. Infra-red(IR) spectrum analysis, differential scanning calorimetry(DSC), thermogravimetry(TG), and X-ray diffraction analysis were carried out to research their structural characteristics.

The WDGP has more PAAm as graft side chain than the CSGP was proved by the IR analysis, DSC, and TG : In the case of the WDGP, the IR absorption peak by the NH₂ groups was increased ; the endothermic peak by degradation of 6 membered rings on PAAm, which was not exist on the DSC curve of the CSGP, was appeared ; the weight loss by the evaporation of moisture and the degradation of the cross-links on PAAm and the quantity of residue after the degradation of main chains were increased.

The fact that the crystallinity of nylon 6 was decreased with increasing quantity of the PAAm as graft side chain was proved by the X-ray diffraction analysis, DSC, and IR spectrum analysis : In the case of GPs, especially WDGP, the X-ray diffraction peaks by nylon 6 crystal was decreased ; the endothermic peaks by the melting of crystal and semicrystal of nylon 6 were decreased and increased, respectively.

The endothermic peaks on the DSC thermograms for the PAAm and WDGP were characterized by the repeated heating and the isothermal treatment at temperature a little higher than peak temperature : The PAAm indicates 3 kinds of peaks at 160, 250, and 280°C, that may be corresponding to the T_g, the degradation of intermolecular cross-links, and intramolecular cross-links, respectively ; the WDGP indicates not only the T_g slope at 65°C and the crystal melting peak at 215°C of nylon 6 but also 2 kinds of peaks at 125 and 270°C, that may be corresponding to the semicrystal melting of nylon 6 and the degradation of intramolecular cross-links on the PAAm side chain, respectively.

1. 서 론

아크릴아미드(acrylamide : AAm)는 비닐기에 수소대신 CONH₂기가 치환된 구조로, 가교결합이 형성되지 않은 폴리아크릴아미드(polyacrylamide : PAAm)는 물에 용해되는 수용성고분자가 얻어지는 반면, 이미드 결합의 가교가 형성되면 물에 불용이고 188°C까지 가열해도 연화되지 않는 불용성 폴리머가 얻어진다¹⁾.

가용성 PAAm는 젤라틴, 알부민의 경우 물에 분산되는 천연의 콜로이드와 친수성이 비슷하기 때문에 소수성 고분자의 친수성을 높일 목적으로 개질시킬 때 주로 사용된다. 즉 친수성이 낮아 정전기 축적으로 대전성이 높은 나일론6의 결점을 보완 개선하기 위해 친수성 모노머인 AAm으로 그래프트 중합시킨 결과 섬유에 수분율이 천연섬유에 가까울 정도로 증가되고^{2,3)} 그에 따라 염착량⁴⁾도 증가되며 내후성⁵⁾, 방추성^{6~8)}도 증가된다고 보고된 바 있다.

한편, 최근에는 AAm의 큰 반응성을 이용하여 복합재료의 보강제와 매트릭스(matrix)와의 계면강도를 증가시키기 위한 카플링제의 개발에도 이용된 바 있다^{9,10)}. 즉, 박 등¹¹⁾은 탄소섬유 강화 나일론6 복합재료의 제조에서 탄소섬유의 표면을 산화시켜 활성기를 부여하는 한편, 매트릭스 수지로 사용되는 나일론6에 AAm으로 그래프트 공중합을 시켜 PAAm 측쇄를 부착시켜서 카플링제로 이용할 목적으로 나일론6-g-PAAm 그래프트 폴리머(graft polymer : GP)를 합성한 바 있다.

이상과 같이 나일론6에 PAAm으로 그래프트 공중합시켜 그 효과나 중합조건에 관한 몇몇 연구보고가 있기는 하지만, GP의 구조적 특성에 관한 구체적인 연구는 찾아보기 힘들다. 따라서 본 연구에서는 현탁중합에 의해 합성한 GP에 대한 적외흡수 스펙트럼 분석, 시차주사열량 분석(differential scanning calorimetry : DSC), 열중량 분석(Thermogravimetry : TG), X-선회절 분석 등을 실시하여 GP의 구조적 특성을 파악해 보고자 하였다.

2. 이 론

2.1 PAAm의 구조

AAm을 단량체로하여 중합을 하게되면 그 조건에 따라 다른 결과를 얻게 되는 것으로 알려져 있다.

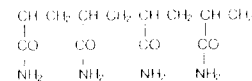
즉, 음이온 중합(anionic polymerization)에 의하면 (-CH₂CH₂CONH-)n의 구조를 갖는 나일론3이 얻어지며, 자유 라디칼 중합(free-radical polymerization)을 실시하면 (-CH₂CH-)n의 기본적 구조를 갖는



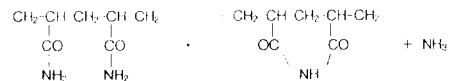
폴리아크릴아미드(polyacrylamide : PAAM)가 얻어진다. 그런데 이 PAAM도 다시 중합조건에 따라서는 분지(分枝)인 -CONH₂기의 양상 차이에 따라 다음과 같은 3가지의 구조를 나타내게 된다¹²⁾.

첫째, 질소 기류하에서 40±1°C, 70분간 중합하면 Fig. 1의 (a)와 같은 기본적 구조를 가지게 되어 -CONH₂기의 강한 친수성에 의하여 수용성 중합체가 얻어진다.

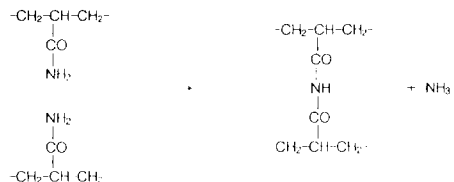
둘째, 중합온도가 높거나 중합시간이 긴 경우에는, 인접 -CONH₂기 간에 암모니아가 분리되면서 이미드기를 형성하는 이미드화(imidization) 반응이 진행되어 친수성이 급격히 감소하게 된다. 이러한 이미드화 반응이 동일 분자 내에서 발생하는 경우는 Fig. 1의 (b)에 나타낸 바와 같이 PAAm 주쇄에 6각형 고리를 형성하게 되고, 또한 이미드화 반응이 서로 다른 분자 간에 발생하게 되면 Fig. 1의 (c)에 나타낸 바와 같이 분자간 가교가 형성되어 불용성 중합체가 얻어지게 된다.



(a) fully linear configuration



(b) formation of six membered ring by intramolecular imide reaction

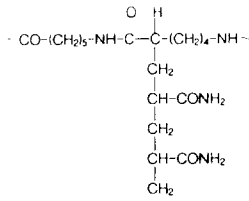


(c) formation of crosslink by intermolecular imide reaction

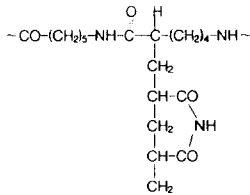
Fig. 1 Three kinds of available configuration of polyacrylamide.

2.2 GP의 구조

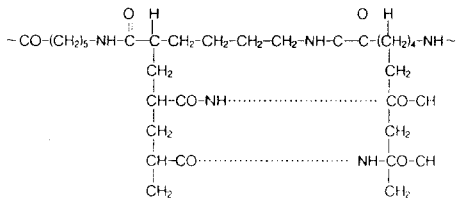
나일론6를 주쇄로 하고 PAAm을 측쇄로 하는 GP를 제조할 경우를 생각해 보면 전술된 PAAm의 구조차에 따라서 Fig. 2에 나타낸 것과 같은 3가지 구조를 생각할 수 있다. 그러나 Fig.2의 (c) 와 같은 경우는 측쇄간의 간격을 감안해 볼 때 그 형성 가능성이 매우 희박한 것으로 판단된다.



(a) fully linear graft side chain



(b) graft side chain having six-membered ring



(c) graft side chains having crosslinks (its availability may be little)

Fig. 2 Three kinds of available structure of nylon 6-g-polyacrylamide.

3. 실험

3.1 시료 및 시약

나일론6(Capron CMBF 8207, FAV 73, Allied-signal, U.S.A.)은 펠릿(pellet)상태로, AAm(Junsei)은 1급 시약을 메탄올에 녹여 벤젠으로 재결정시켜 사용하였으며, cerium ammonium nitrate(CAN)

(Junsei)는 특급시약을 그대로 사용하였다. 그밖에 메탄올(Hayman), 벤젠(Junsei), 톨루엔(Yakuri)은 특급시약을 그대로 사용하였으며, 개미산(Hayashi), m-크레졸(Junsei), 질산(Junsei), 무수 염화칼슘(Shinyo)은 1급시약을 그대로 사용하였다.

3.2 그래프트 중합과 그래프트 폴리머의 분리

그래프트중합은 현탁중합법을 이용하였다. 즉, 박 등¹¹⁾의 실험방법과 동일하게 환류냉각기, 온도계가 부착된 500ml의 4구 플라스크를 항온수조에 장치한 후 소정량의 물과 질소가스를 투입하고 30rpm으로 stirring 하면서 나일론6 미세분말을 현탁시킨 후 60°C의 온도에 이르렀을 때 AAm, CAN 및 질산을 가하여 2시간 동안 중합시켰다. 이러한 중합 조건은 비수용성 PAAm의 형성이 예측되는 조건이다.

중합이 끝난 반응물로부터 Fig. 3과 같은 순서로 (homo)PAAm, 수분산성(water-dispersible) GP (WDGP), 크레졸 용해성(cresol-soluble) GP (CSGP), 미반응 나일론6 등을 분리·추출하여 시료로 사용하였다. 이때, Process II의 수용액은 50~60% (v/v)의 메탄올 수용액을 제조하고 여기에 함유되어 있는 물의 양에 대하여 30wt%에 해당하는 양의 염화칼슘을 첨가하여 제조하였으며, Process IV의 메탄올량은 Process III에서 가해졌던 m-크레졸량에 대하여 3배로 하였다. 그리고 Process III과 IV에서 각각 추출되는 WDGP와 CSGP는 나일론 줄기 고분자에 부착되는 PAAm 그래프트 측쇄의

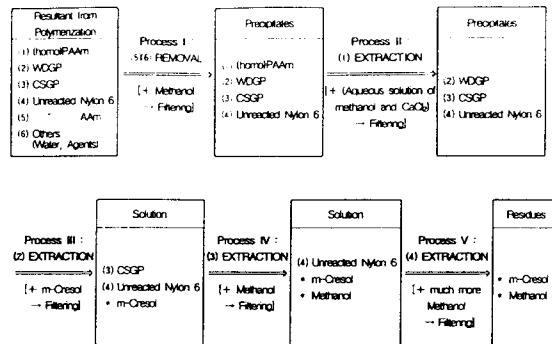


Fig. 3 Schematic diagram for separation and extraction process of PAAm, WDGP, CSGP, and unreacted Nylon 6.

량에 따라 구분되는 것이다. 즉, PAAm 그래프트 측쇄가 많이 부착된 WDGP는 친수성이 커서 수분 산성을 나타내지만 측쇄가 적게 부착된 CSGP는 크레졸 용해성을 갖는 원리를 이용해서 Process III에서 가해진 m-크레졸에 의하여 CSGP는 용해되고 WDGP가 침전으로 추출되며, Process IV에서 메탄올을 가함으로써 CSGP가 침전으로 추출되는 것이다.

한편, 각 물질의 수율은 Table 1과 같다.

Table 1. Yield of each product resulted from graft copolymerization (unit : %)

Unreacted nylon 6	Unreacted AAm	Homo PAAm ¹	Nylon 6-g-PAAm	
			CSGP ²	WDGP ³
19.2	42.7	10.4	21.6	6.1

¹ polyacrylamide

² cresol-soluble graft polymer

³ water-dispersable graft polymer

3.3 적외(infra-red : IR)흡수스펙트럼 분석

MIDAC제의 PRS-INT FT-IR Spectrometer를 이용하여, KBr pellet법으로 4000~500 cm⁻¹의 IR 스펙트럼을 작성하였다.

3.4 DSC

TA제의 DSC 2910을 이용하여, 온도범위 30~350°C, 승온속도 20°C/min의 조건으로 N₂ 분위기 하에서 각 시료에 대한 DSC분석을 실시하였다.

3.5 TG

TA제의 TG 2950을 이용하여, 온도범위 30~700°C, 승온속도 20°C/min의 조건으로 각 시료에 대한 TG 분석을 N₂ 분위기 하에서 실시하였다.

3.6 X-선회절 분석

Rigaku제의 D/max-U-A X-선회절장치를 이용하여, 전류 15mA, 전압 27.5KV, scan range 5°~45°,

scan speed는 4n/min, count rate는 4000cps로, Cu-K_α선에 의한 각 시료들의 회절곡선을 얻었다.

4. 결과 및 고찰

4.1 적외흡수스펙트럼 분석 결과

Fig. 4는 나일론6, CSGP, WDGP, PAAm의 IR 스펙트럼을 나타낸 것이다.

여기서 보면, 나일론6의 NH 수소결합에 의한 피크가 3300cm⁻¹에서 단일 피크로 샤프(sharp)하게 나타났지만, PAAm에서는 3200~3400cm⁻¹에 걸쳐 -NH₂ 신축진동에 의한 매우 완만한 이중피크가 나타났다. 그런데, CSGP, WDGP로 갈수록 나일론6의 NH 수소결합에 의한 피크가 점차 완만해짐과 동시에 3200cm⁻¹ 근처에 어깨모양의 약한 피크가 뚜렷해짐을 볼 수 있다. 이것은 CSGP, WDGP로 갈수록 그라프트 측쇄의 양이 증가함에 따라 PAAm의 -NH₂ 신축진동에 의한 완만한 이중피크의 영향이 점차 커지기 때문이라 생각된다.

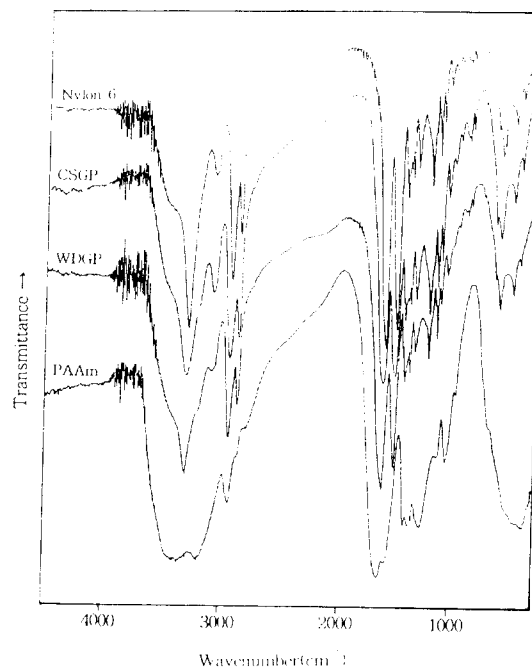


Fig. 4 IR spectra of nylon 6, CSGP, WDGP, PAAm.

4.2 DSC 분석 결과

나일론6에 대한 DSC분석 결과에 관한 연구는 많이 있어 왔지만, 나일론6에 PAAm을 그래프트시킨 GP는 물론이고 PAAm에 대한 DSC분석에 관한 연구를 거의 찾아볼 수 없어서, 각각에 대한 특성 피크를 검토한 후 전체적으로 비교 검토해 보고자 한다.

4.2.1 나일론6

먼저, 줄기 고분자인 나일론6에 대한 DSC 곡선은 Fig. 5에 나타내었다.

여기서 보면, 원시료에 대한 곡선에서는 준결정에 의한 것으로 추정되는 130°C부근의 매우 브로드(broad)한 피크와 나일론6의 결정 용해에 의한 것으로 알려져 있는 220°C 근처의 피크가 나타남을 알 수 있다.

그러나 본 실험의 그래프트 중합과정을 거친 후의 나일론6인 미반응 나일론6에 대한 곡선에서는 저온

대에서 나타났던 브로드한 피크는 더욱 브로드해져서 피크의 형태를 거의 상실하였으며, 이중 피크로 나타났던 결정 용융 피크가 단일 피크로 바뀌었음을 알 수 있다. 이것은 원시료가 그래프트 중합과정을 거치는 동안 수분과 열 등의 작용에 의하여 결정의 균일성이 증가하고 불완전하던 준결정의 일부가 결정으로 흡수되었기 때문이라 생각된다.

4.2.2 PAAm

단량체로 사용한 AAm의 중합체인 PAAm의 DSC 곡선은 Fig. 6과 같다.

먼저 PAAm 자체의 특성을 나타내는 1차 승온 곡선에서 보면, 160°C 부근의 비교적 브로드한 피크와 250°C 근처의 비교적 샤프(sharp)한 피크가 나타났으며 이 고온측의 피크는 280°C 근처에 또 하나의 피크 흔적이 어깨형태로 나타났음을 알 수 있다.

이들의 각 피크의 특성을 알아보기 위하여 일차 승온시켰던 시료를 서서히 냉각시킨 다음 다시 2차,

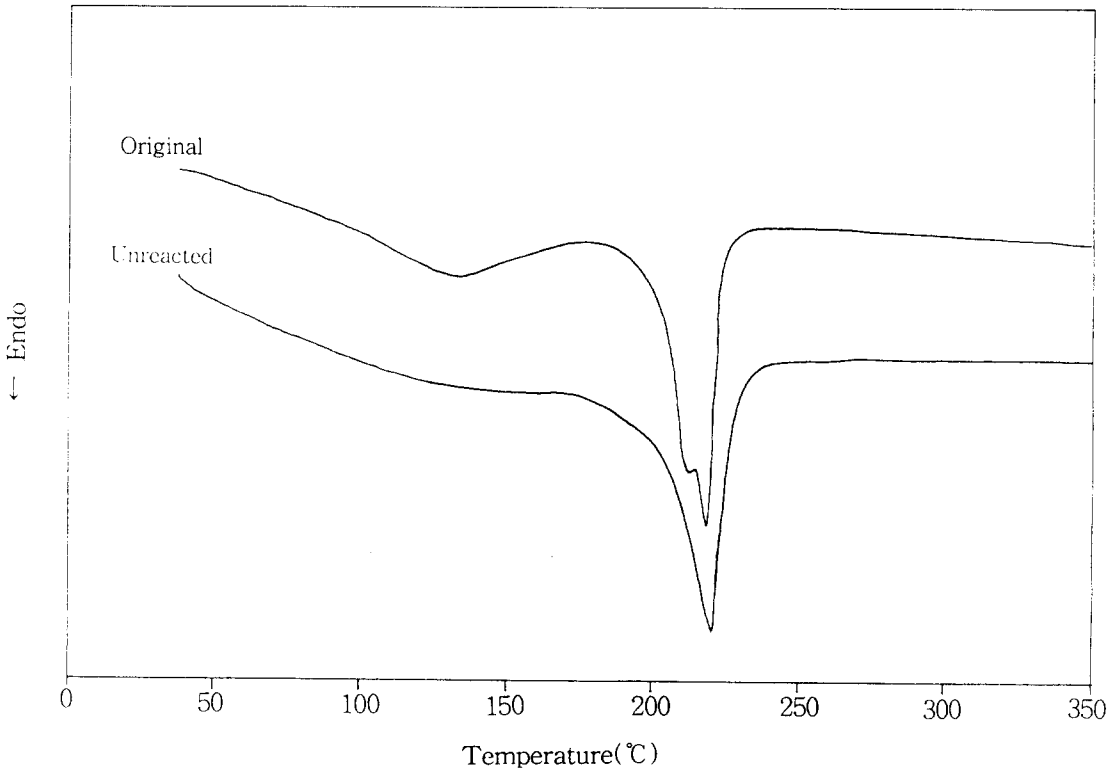


Fig. 5 DSC thermograms of original nylon 6 and unreacted nylon 6 after graft copolymerization.

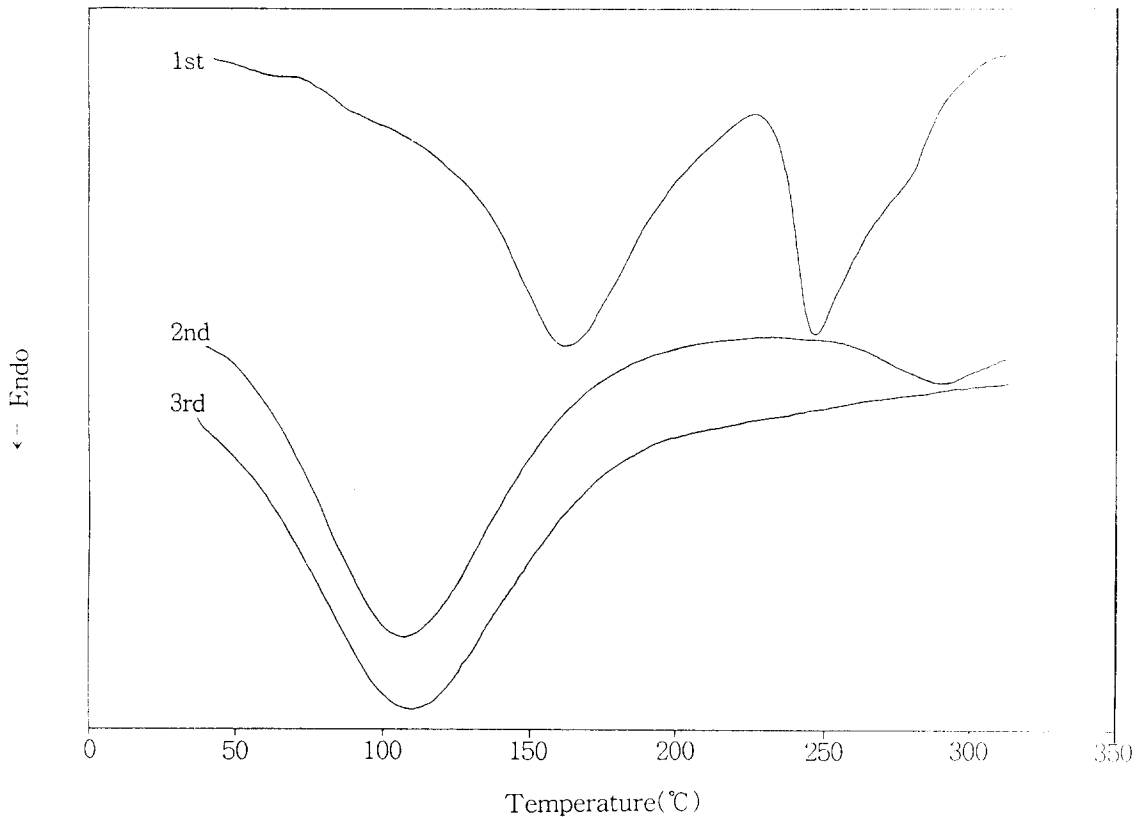


Fig. 6 DSC thermograms of PAAm by 1st, 2nd, 3rd heating procedures.

3차 승온시켜본 곡선들을 보면, 2차곡선에서는 110°C 근처에 브로드한 피크와 270°C 근처에 약한 피크가 나타났으며, 3차곡선에서는 110°C 근처의 피크는 그대로 다시 나타났으나 270°C 근처의 약한 피크는 나타나지 않았다. 일반적으로 DSC 분석에서 일차 승온과정에서 나타났던 피크가 2차 승온과정에서 다시 나타난 경우는 물리적인 전이와 관련된 것으로 볼 수 있고, 2차 승온과정에서 나타나지 않을 때는 화학적 변화와 관련된 것이라고 볼 수 있다.

따라서 1차곡선에서의 160°C의 피크는 PAAm의 Tg에 의한 피크로 추정된다. 즉, 일반적으로 PAAm의 Tg가 160°C로 알려져 있다는 점으로도 그렇고, 본 실험에서 2, 3차 곡선들에서 온도는 110°C로 조금 낮아졌지만 다시 나타난 점으로 보아서도 그렇다. 다만, 고분자 물질의 Tg는 DSC 곡선상 슬로프 (slope) 형태로 나타나는 것이 일반적이지만, PAAm은 전 2.1항에서 서술되었듯이 이미드화 반

응에 의한 분자간 가교와 분자내 6각형 고리를 가지고 있어서 일반적인 선상 고분자에 비하여 Tg에서의 분자완화(molecular relaxation)가 상당히 크기 때문에 피크의 형태로 나타난 것¹³⁾이라 생각된다.

그리고, 1차곡선상의 고온측 피크들 중 250°C 근처의 피크는 2차곡선에서 완전히 사라졌으며 270°C 근처의 피크는 3차곡선에서 완전히 사라졌는데, 이러한 결과로 미루어 보아서 이들 고온측 피크들은 우선 화학적 변화에 의한 흡열현상과 관계한다는 것을 알 수 있다. 이러한 현상을 전술된 2.1항의 PAAm의 구조와 관련시켜서 생각해 보면 고온측의 피크들은 PAAm에 포함되어 있는 가교들의 열분해에 의한 것이라 보여지며, Fig. 1에 나타난 두 종류의 가교들의 형태적 특성을 열동력학적으로 고려해 보면 저온측(250°C)의 피크는 열운동이 상대적으로 쉬운 분자간 가교, 고온측(270°C) 피크는 열운동이 상대적으로 어려운 분자내 가교의 분해에 의한 것

이라 판단된다. 이렇게 보면 Tg 피크가 2, 3차 곡선에서 저온측으로 쉬프트(shift)된 것은 일차 승온 과정에서 대부분의 가교들이 절단되면서 PAAm 주쇄의 운동성이 향상되었기 때문에 나타난 현상이라고 볼 수 있다.

4.2.3 나일론6-g-PAAm (GP)

Fig. 7에는 CSGP 및 WDGP의 DSC 곡선을 나타내었다. 줄기 고분자인 나일론6에 상대적으로 적은 양의 PAAm이 그래프트된 CSGP의 경우는 나일론6에 대한 곡선과 큰 차이를 보이지 않은 반면, 상대적으로 많은 양의 PAAm이 그래프트된 WDGP의 경우는 훨씬 복잡한 양상을 나타내고 있다. 즉, 55°C 근처에서 슬로프에 가까운 매우 약한 피크와, 130°C, 215°C, 그리고 270°C 근처에서 각각 흡열 피크를 나타내고 있다. 전술된 4.2.1 및 4.2.2항의 내용을

참조하여 보면 이들 중 130°C 근처의 피크는 나일론6 준결정의 용해 피크, 215°C 근처의 피크는 나일론6 결정의 용해 피크, 그리고 270°C 근처의 피크는 PAAm의 분자내 가교의 분해 피크에 해당된다고 판단되지만 확실하지는 않다. 따라서 WDGP에 대한 곡선상의 각 피크의 특성을 검토해 보기 위하여, 각 피크가 거의 끝나는 온도인 65°C, 150°C, 224°C, 그리고 275°C까지 각각 승온시킨 다음, 이어서 그 온도에서 5분간 열처리한 후 서서히 냉각시키고, 다시 승온시킨 결과를 Fig. 8-a, b, c, d에 각각 나타내었다.

먼저 Fig. 8-a에서 보면, 65°C에서 5분동안 열처리·냉각 후 다시 승온시킨 경우에도 55°C 근처의 피크가 슬로프 형태로 다시 나타난 것으로 보아 나일론6의 Tg에 의한 피크로 생각된다. 일반적으로

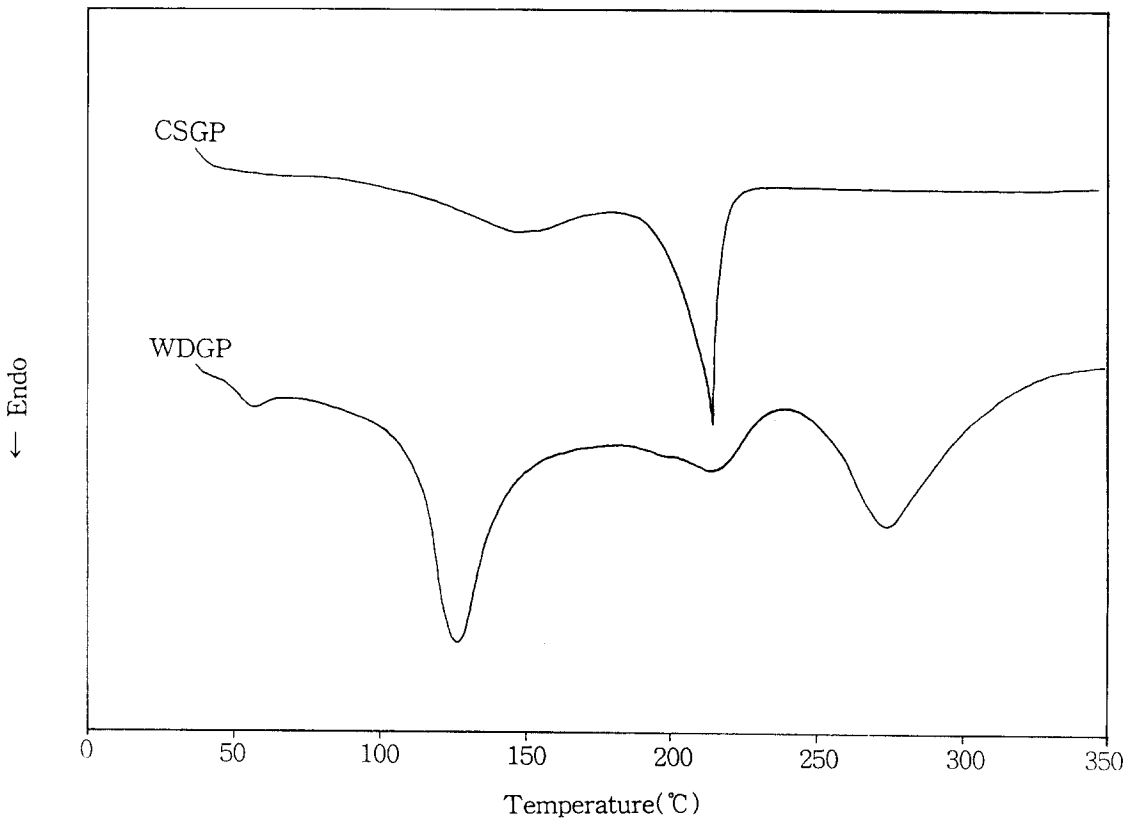


Fig. 7 DSC thermograms of cresol-soluable graft polymer(CSGP) and water dispersible graft polymer(WDGP)

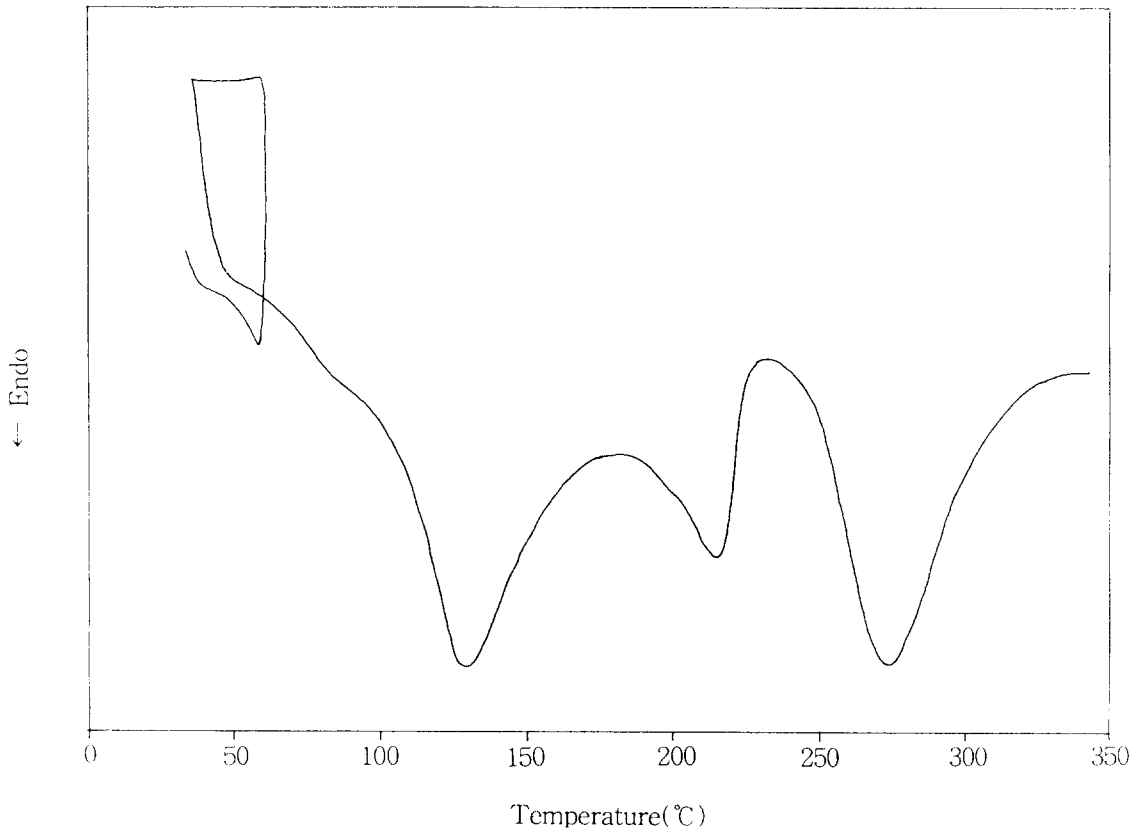


Fig. 8-a DSC thermogram of WDGP (heating to 65°C by 20°C/min → isothermal for 5min → cooling by 2°C/min → heating to 350°C by 20°C/min).

결정성 나일론6의 Tg는 DSC 곡선에서 잘 나타나지 않는 것으로 알려져 있지만, 여기서는 나일론6이 PAAm에 의해 그래프트된 상태로서 결정성이 그리 크지 않기 때문에 일반적인 경우와 다른 상태로 보아야 할 것이다.

Fig.8-b에서 보면, 125°C 근처의 피크는 150°C에서 5분 동안 열처리·냉각 후 다시 승온시킨 경우에는 거의 사라졌으며, 동시에 나일론6 결정의 용융 피크로 보이는 215°C 근처의 피크가 커진 점과 함께, Fig.8-a에서도 이 피크의 상대적인 크기가 작아지고 역시 215°C 근처의 피크가 커진 점 등으로 보아 나일론6의 준결정 용해 피크로 보는 것이 타당할 것이라 생각된다. 즉, 65°C, 또는 150°C의 온도로 열처리함으로써 준결정 상태로 있던 부분들이 결정으로 전이되면서 125°C 근처의 피크는 줄어들거나 사라지고 그대신 결정 피크가 커지는 것이다.

다만, 여기서 준결정과 관련한 피크가 4.1.1항에서 보았던 나일론6 자체의 경우에 비해서 상대적으로 매우 크게 나타난 점이 주목되는데, 이것은 GP의 경우 그래프트 측쇄들의 방해작용에 의해 호모폴리머에 비해서 결정화가 어렵기 때문에 준결정 수준에 머물러 있는 부분이 그만큼 많아지기 때문이라 생각된다.

Fig.8-c에서 보면, 215°C 근처의 피크는 224°C에서 5분간 열처리한 후 냉각시키는 과정에서 200°C 근처에서 결정화에 의한 발열 피크가 나타나고, 냉각 후 다시 승온시킨 경우에도 215°C 근처의 피크가 다시 나타난 점으로 보아 나일론6의 결정 용해에 의한 피크가 분명한 것으로 생각된다. 특히, 이 경우는 저온대의 피크들이 대부분 사라지고 그 강도가 더욱 커져서 270°C 근처의 피크의 강도와 거의 같은 수준을 나타내고 있다는 사실도 이를 뒷받침하는

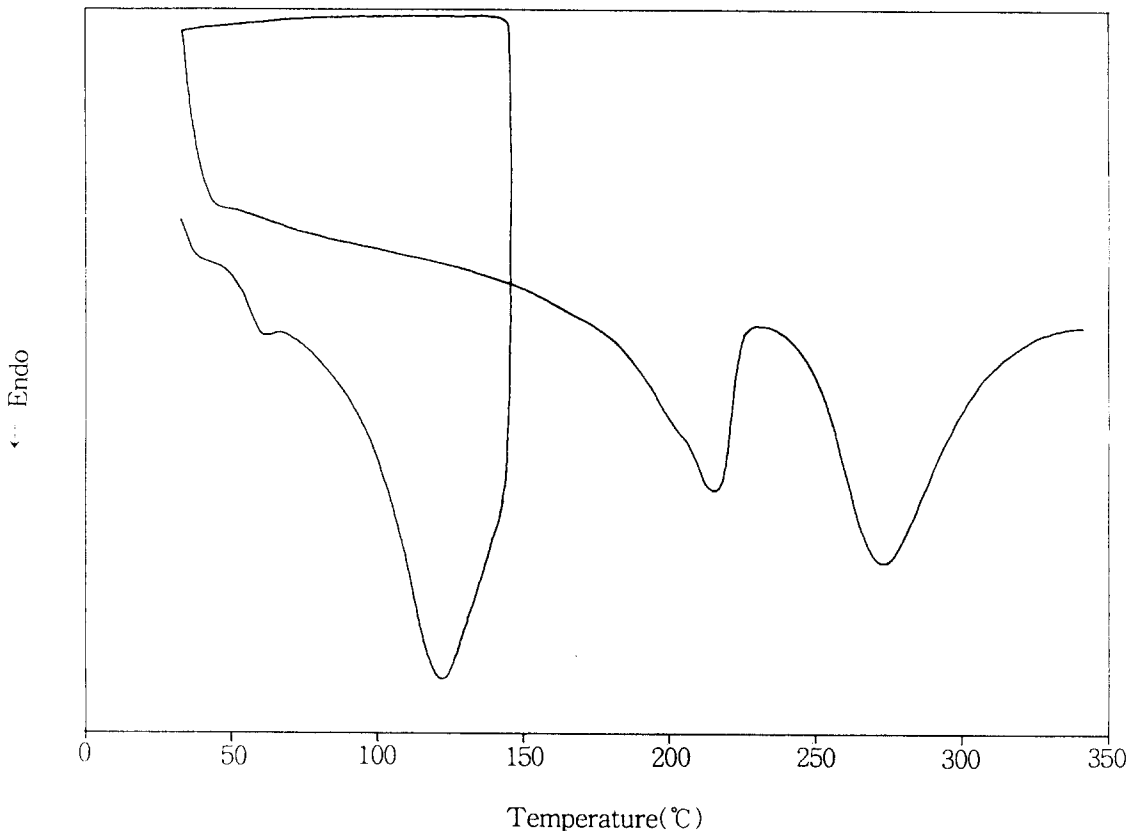


Fig. 8-b DSC thermogram of WDGP (heating to 150°C by 20°C/min → isothermal for 5min → cooling by 2°C/min → heating to 350°C by 20°C/min).

것이다. 그리고 결정 용융 온도가 나일론6 미반응 폴리머의 220°C(Fig.5 참조) 보다 5°C 정도 낮게 나타난 것은 역시 그래프트 측쇄의 작용에 의한 결정의 완전도의 저하 때문이라 생각된다.

마지막으로 Fig. 8-d에서 보면, 270°C 근처의 피크는 275°C에서 열처리·냉각 후 다시 승온시킨 경우에는 사라진 점으로 보아 4.1.2항에서 서술된 바와 같이 PAAm 내의 가교 분해에 의한 것으로 볼 수 있다. 특히, 270°C라는 온도로 보아 PAAm의 분자간 가교보다는 분자내 가교의 분해에 의한 것으로 보이는데, 2.2항에서도 언급 되었듯이 GP 중의 PAAm은 그 간격상으로 보아 분자간 가교가 형성되기 어려워서 분자내 가교만 존재하기 때문으로 생각된다.

이상과 같은 Fig. 8의 검토 결과를 정리해 보면,

Fig. 7에서 나타난 WDGP의 4개의 흡열 피크는 낮은 온도에서부터 차례대로 나일론6의 Tg, 나일론6의 준결정 용융, 나일론6의 결정 용융, 그리고 PAAm의 분자내 가교의 분해를 각각 나타내는 것이라고 판단되며, WDGP의 경우에는 나일론6 미반응 폴리머와는 달리 그래프트 측쇄의 방해 때문에 나일론6의 결정성이 매우 불완전하여 준결정에 해당되는 부분이 상대적으로 많으며, 분자간의 이완된 구조 때문에 DSC 1차 승온곡선에서도 Tg가 나타날 수 있음을 알 수 있다.

이렇게 보면 Fig. 7에 나타난 CSGP의 DSC 곡선에서 나일론6 미반응 폴리머에 비해서 준결정 용융에 의한 브로드한 피크가 약간 더 크며 결정 용융 피크의 온도가 낮아진 것도 그래프트 측쇄에 의한 결정성 저하 때문이라는 것을 알 수 있다.

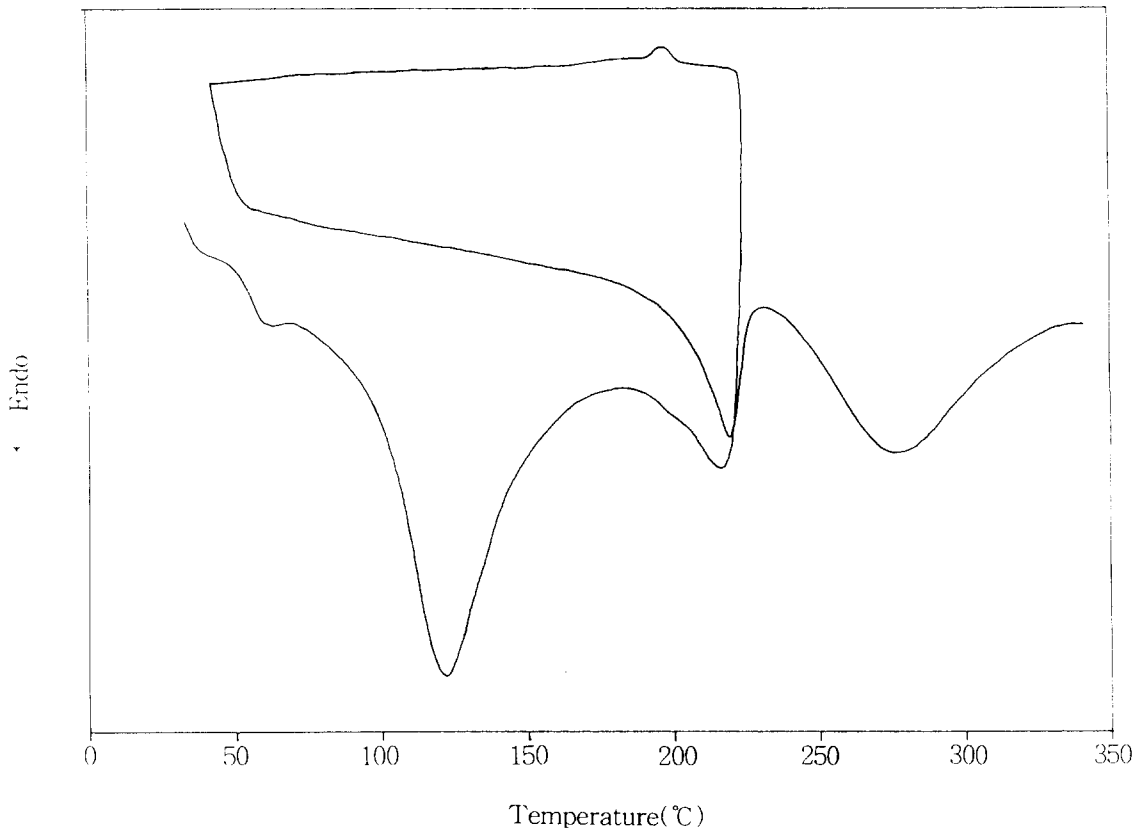


Fig. 8-c DSC thermogram of WDGP (heating to 224°C by 20°C/min → isothermal for 5min → cooling by 2°C/min → heating to 350°C by 20°C/min).

4.2.4 미반응 나일론6, CSGP, WDGP, PAAm의 비교

이상의 내용들을 바탕으로 WDGP와 CSGP의 DSC 곡선들을 미반응 나일론6과 PAAm의 DSC 곡선들과 전체적으로 비교해 보기 위하여 이들을 모두 Fig. 9에 나타내었다.

여기서 보면, GP는 나일론을 주쇄로 하고 PAAm이 그라프트 측쇄를 형성하고 있는 상태이므로 전반적으로 GP들이 미반응 나일론6의 경우에 가까운 양상을 나타내었다. 이들 중 상대적으로 PAAm그라프트 측쇄가 적게 붙은 CSGP의 경우는 나일론6 준결정 용융 피크가 약간 커졌고 결정 용융 온도가 조금 낮아진 정도의 차이만 나타내었으며, PAAm 그라프트 측쇄량이 상대적으로 많은 WDGP의 경우는 이러한 경향이 더욱 심화되어 준결정 피크가 매우 커진 반면 결정 피크는 브로드해지고 작아졌을 뿐

아니라, PAAm의 분자내 가교 분해를 나타내는 피크도 나타났다.

4.3 TG분석 결과

4.1항의 DSC 분석 중 열분해와 관련한 부분들을 더욱 명확히 하기 위하여 나일론6, PAAm, CSGP, WDGP에 대하여 TG 분석을 실시하여 각각의 승온에 따른 감량곡선을 Fig.10에 나타내었다.

여기서 보면, 나일론은 흔히 알려져 있듯이 450°C 근처에서 주쇄의 열분해에 의한 급격한 감량이 발생하여 극미량의 재(residue)를 남겼다. 그리고 PAAm은 100°C 이하의 온도에서 수분 증발에 의한 것으로 보이는 일차 감량을 보인 후, 210~400°C 사이에서 비교적 복잡하고 연속적인 2차 감량과 430°C 근처에서 3차 감량을 거쳐서 상당히 많은 양의 재를 남기는 것으로 나타났다. 여기서 2차 감량은,

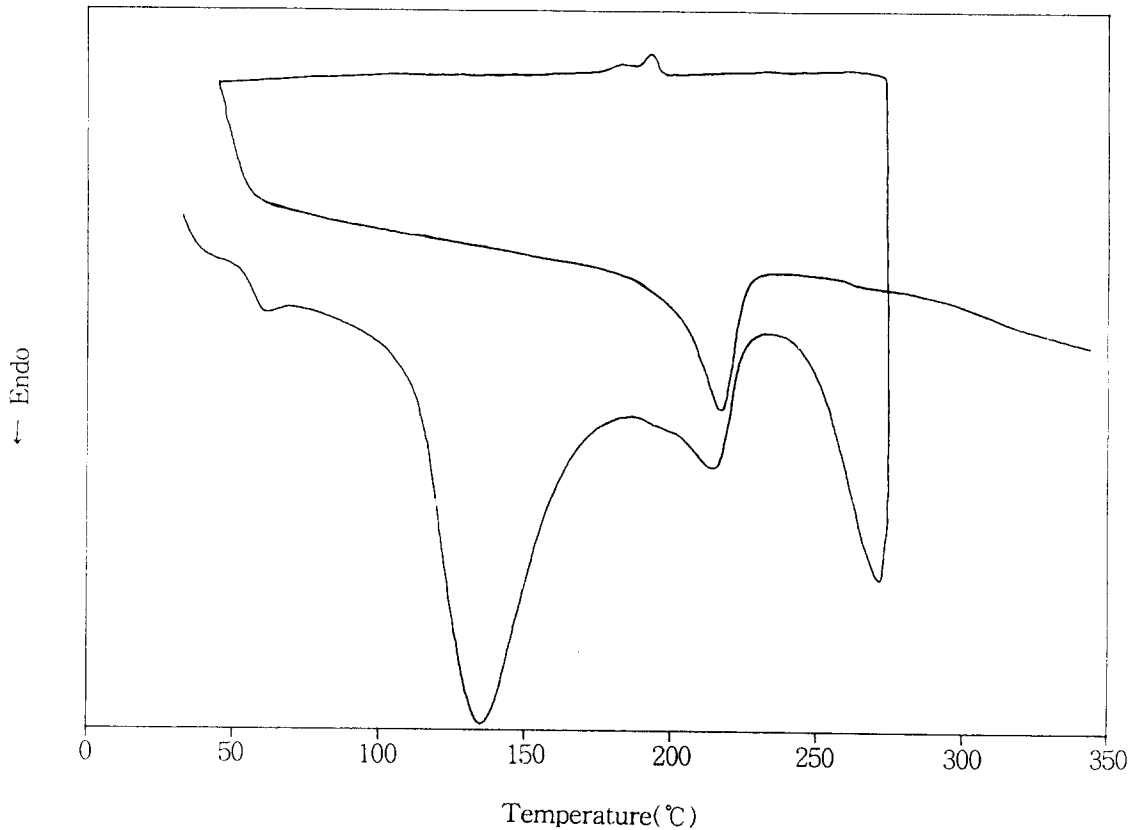


Fig. 8-d DSC thermogram of WDGP (heating to 275°C by 20°C/min → isothermal for 5min → cooling by 2°C/min → heating to 350°C by 20°C/min).

4.2.2항에서 서술된 PAAm의 가교의 분해와 관련된 것으로 보이는 DSC의 고온측 흡열피크의 온도대와 유사한 온도대임을 볼 때, PAAm의 가교 및 분지의 복합적인 분해 증발에 의한 것이며, 3차 감량은 주쇄의 분해 증발에 의한 것이라 추정된다.

CSGP의 경우는 100°C 이하에서 수분 증발에 의한 약간의 감량을 보였고 주쇄 열분해 온도가 약간 감소하였으며 재의 양이 조금 많아진 것을 제외하면 나일론6와 큰 차이를 보이지 않았다. 그러나 WDGP의 경우는 수분 증발에 의한 감량이 보다 많아졌으며, 200~350°C 범위에서 감량이 서서히 진행되면서 감량곡선의 완만한 변곡을 나타낸 후, 주쇄의 열분해에 의한 것으로 보이는 급격한 감량을 거쳐서, CSGP에 비하여 훨씬 많은 양의 재를 남기는 것으로 나타났다. 이러한 현상은 PAAm으로 구성된

측쇄 양의 증가에 의한 것으로서, 특히 200~350°C 사이의 완만한 변곡은 PAAm 감량 곡선에 나타났던 2차 감량의 영향이 상당히 커졌기 때문이라 생각된다.

4.4 X-선 회절 분석 결과

Fig. 11에는 나일론6, CSGP, 그리고 WDGP의 X-선 회절 곡선을 나타낸 것이다.

여기서 보면, 나일론6의 경우 브래그(Brag) 각 19.9°와 23.8°에서 나일론6 α-결정의 (202)면과 (002+202)면을 나타내는 피크가 뚜렷이 나타나 있는데, 이들이 CSGP, WDGP로 갈수록 점차 완만해지면서 강도도 감소하는 경향을 보였다. 이것은 4.1항에서도 서술되었듯이, 그래프트 측쇄의 방해에 의해 나일론6의 결정성이 감소하였기 때문이라 생각된다.

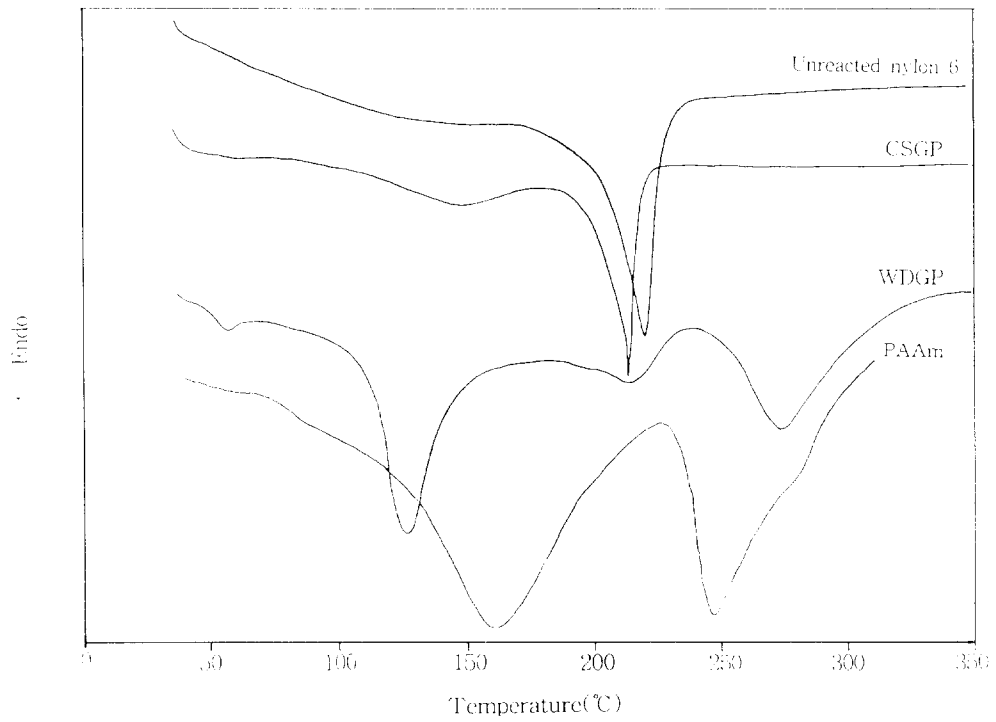


Fig. 9 TG curves of nylon 6, CSGP, WDGP, PAAm

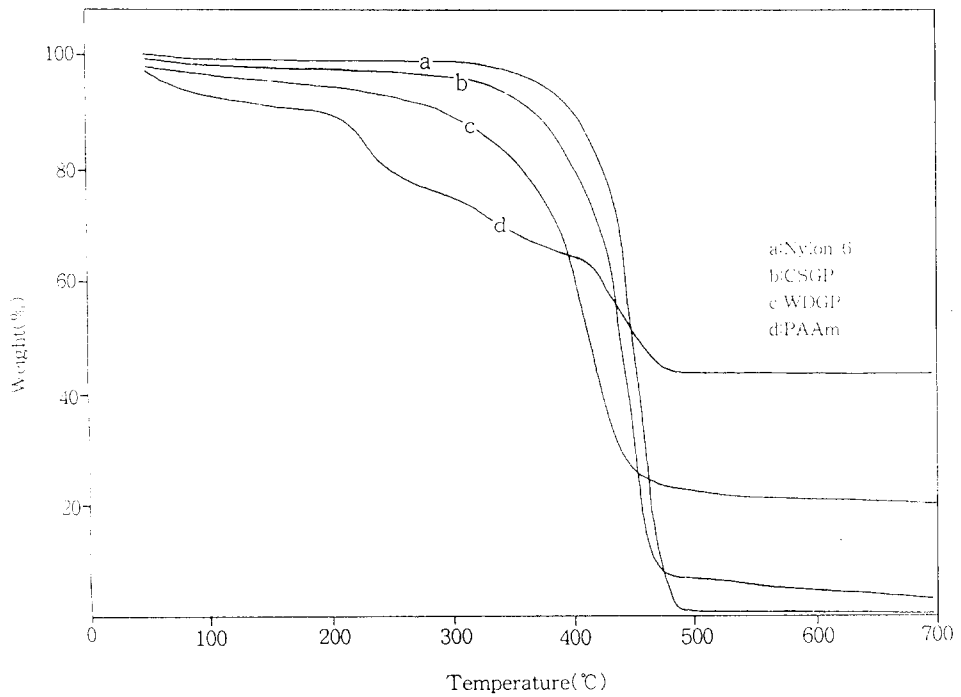


Fig. 10 TG curves of nylon 6, CSGP, WDGP, PAAm.

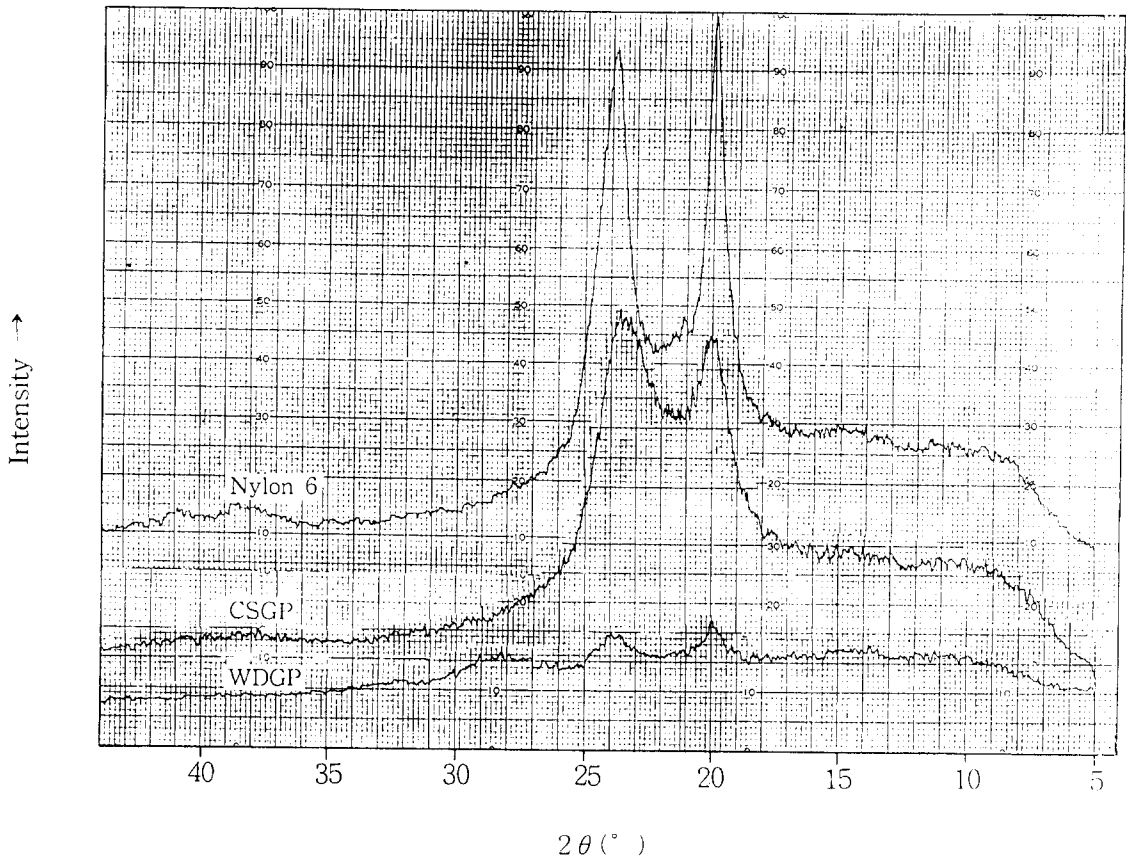


Fig. 11 Wide angle X-ray diffraction scan of nylon 6, CSGP, WDGP.

5. 결 론

나일론6-g-PAAm GP의 구조적 특성을 파악해 보고자, 60°C에서 2시간 동안 현탁중합하여 얻은 GP에 대하여 적외흡수스펙트럼, DSC, TG, X-선회절 등의 분석을 실시하여 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. PAAm의 경우 3차례에 걸친 승온실험을 통하여, 160°C 근처의 흡열피크는 T_g 에 의한 것이며, 250°C 근처의 피크와 280°C 근처의 어깨형태의 피크는 각각 분자간 가교와 분자내 가교의 분해에 의한 흡열피크들로 확인되었다. 그리고 GP의 경우에는 각 피크가 거의 끝나가는 온도까지 승온, 열처리, 냉각시킨 다음 다시 승온시키는 과정을 통하여, 4개의 흡열피크들 중 65°C 근처의 슬로프에 가까운 약한 피크는 나

일론6의 T_g , 125°C 근처의 피크는 나일론6의 준결정 용해, 215°C 근처의 피크는 나일론6의 결정 용해, 그리고 270°C 근처의 피크는 그래프트 측쇄 상의 분자내 가교의 분해에 의한 것으로 확인되었다.

2. CSGP, WDGP로 갈수록 나일론6에 PAAm으로 구성된 그래프트 측쇄의 양이 증가한다는 사실을 확인하였다. 즉, IR 스펙트럼에서 나일론6의 NH 수소결합에 의한 피크가 점차 완만해짐과 동시에 PAAm의 $-NH_2$ 신축진동에 의한 어깨모양의 약한 피크가 뚜렷해졌고, DSC 곡선에서 나일론6이나 CSGP에서 나타나지 않았던 PAAm의 분자내 가교 분해 피크가 WDGP에서 나타났으며, TG곡선 상에서는 수분 증발에 의한 감량의 증가, 주쇄의 열분해가 시작되기 전단계에서 PAAm 상의 가교 분해·증발

에 의한 것으로 보이는 완만한 변곡현상, 주쇄 열분해 후의 잔류물 양의 증가가 나타났다.

3. CSGP, WDGP로 갈수록 나일론6의 결정성이 감소한다는 사실을, X-선회절 곡선에서 나일론 결정에 의한 피크들이 점차 감소하며, DSC 곡선에서 결정 용해 피크는 감소하고 그대신 준결정 용해 피크가 증가하는 결과로부터 확인되었다.

감사의 글

본 연구는 1996학년 동아대학교 학술연구조성비(일반과제)의 지원으로 수행되었음.

참고문헌

1. 高分子學會, “高分子辭典”, 朝倉書店, P.660(1984).
2. Jansco and Mrs. Laszol(Hung), *Magy. Textiltech.*, **27(7)**, 333~338(1974); *Chem. Abstr.*, **82**, 44759b(1974).
3. G.Y. Park, Y.J. Kim and J. W. Kim, *J. Korean Fiber Sci.*, **25**, 66(1988).
4. E.I. duPont de Nemours and Co., *Brit. Pat.*, 901, 038(1962); *Chem. Abstr.*, **58**, 4684f(1962).
5. A.K. Mukherjee, H.S. Sachdev, A. Gupta, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 2217(1983).
6. A.K. Mukherjee, H.S. Sachdev, A. Gupta, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 2125(1983).
7. S. Takigami, M. Nakamura, and Y. Nakamura, *Polymer*, **25**, 963(1984).
8. S. Takigami, M. Nakamura, and Y. Nakamura, *Polymer*, **25**, 968(1984).
9. T.W. Park, J.O. Lee, C.G. Kim, C.S. Suh, H.H. Cho and C.K. Moon, *Polymer(Korea)*, **14**, 543(1990).
10. T.W. Park, J.O. Lee, J.S. Yoon, C.S. Suh, H.H. Cho, and C.K. Moon, *Polymer(korea)*, **16**, 460(1992).
11. C.H. Park, E.J. Shin, *J. Korean Fiber Sci.*, **32**, 967(1995).
12. R.C. Schulz, “Acrylamide Polymers” in “*Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*”, Vol 1, John Willey & Sons, New York, PP.169-211(1986).
13. L.C. Thomas, “*Interpreting Unexpected Events and Transitions in DSC Results*” in “*Thermal Analysis Technical Literature (Theory and Applications)*”, TA Instruments, New Castle, (1994).