

나일론 11의 미세결정구조에 대한 외부전장 효과

김영호, 최재원, 김갑진*

송실대학교 섬유공학과, *경희대학교 환경·응용화학부

Effect of External Electric Field on the Microcrystalline Structure of Nylon 11

Young Ho Kim, Jae Won Choi, and Kap Jin Kim*

Department of Textile Engineering, Soongsil University, Seoul, Korea

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

1. 서 론

나일론 m형의 폴리아미드계 고분자의 경우 m의 수가 홀수일 때 N-H와 C=O 사이의 dipole 배열에 의하여 거대한 dipole moment가 나타나기 때문에 극성 결정구조를 나타내게 되며[1], 그 중에서도 특히 나일론 7과 11은 압전성을 나타낸다. 한편, 나일론 11[poly(undecanolactam)]은 $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \delta'$ 형과 같이 적어도 다섯 개의 결정형태를 갖는데[2-3], 이러한 여러 가지의 결정형태는 시료의 제조조건과 열처리 조건 등에 따라서 달라진다. 따라서 지금까지 온도와 같은 열처리조건, 연신조건 등에 의한 결정형태나 결정전이 등에 대해서는 여러 가지로 보고되고 있다[4]. 그러나 나일론 11이 전기활성 고분자라는 특성에 착안하여 외부전장 하에서 결정화될 때의 결정형태나 결정전이에 대한 보고는 없는 형편이다. 본 연구자들은 외부 전장하에서 결정화시킨 나일론 11 시료의 경우 DSC로 분석하면 외부전장이 없는 상태에서 결정화시킨 시료와는 용융거동이 다른다는 것을 보고한바 있다. 본 연구에서는 이렇게 다른 용융거동이 다른 형태의 결정형성에 기인한 것인지 아니면 같은 결정형태이지만 불완전한 결정 때문인지 등을 알고자 한 것이다. 이를 위하여 외부전장의 세기 변화를 포함하여 여러 가지 다른 조건에서 결정화시킨 나일론 11의 결정화 거동과 결정형태 등을 DSC, 편광현미경, X-ray 분석 등의 실험을 통하여 고찰하였다.

2. 실험

2.1 시료

나일론 11은 Aldrich 제품을 hot press 상에서 용융시키고 압착하여 두께 약 50 μ m 인 필름으로 만들어 사용하였다. 또 일부 시료는 230 $^{\circ}$ C에서 용융시킨 후 급냉시키고 60~185 $^{\circ}$ C의 진공 오븐에서 서로 다른 시간동안 열처리하여 사용하였다.

2.2 DSC 분석

DSC 분석은 Perkin Elmer DSC-7을 사용하여 질소 기류하에서 10°C/min의 승온 속도로 실험하였다.

2.3 편광현미경을 이용한 결정화 거동 분석

Linkam(영국) THMSE600 열판이 장착된 편광현미경(Nikon, Optipot-POL)을 사용하여 직교 편광하에서 시료의 등은 및 비등은 결정화 거동을 빛의 세기로 측정하였다. 시료는 230°C에서 15분간 용융시킨 후 결정화시켰으며, 비등은 결정화인 경우 5°C/min 속도로 강온시켰다. 외부전장을 가하는 경우 Bertan(미국) PMT-75C 고전압장치를 사용하여 필름 시료를 ITO 유리 사이에 넣고, 측정하는 동안 계속 일정한 전압을 가하면서 결정화 거동을 분석하였다.

2.4 X-ray 분석

포항가속기 연구소 Beamline 4C1의 Synchrotron X-ray source(wavelength ; 1.608 Å)를 사용하여 시료들을 분석하였다. 승온 실험인 경우 각각의 시료들을 X-ray beam path에 장착된 가열 장치 위에 위치시킨 후 230°C까지 승온시키면서 two-dimensional CCD detector(1242×1152 pixels, Princeton Instrument Inc.)를 사용하여 SAXS 및 WAXD 패턴을 얻었다.

3. 결과 및 고찰

나일론 11을 용융시킨 후 서냉하면서 결정화시키거나 일정온도 이상에서 등온결정화시키면 α 결정이 형성되고, 급냉시키면 δ' 결정이 형성된다. 또한 δ' 결정은 95°C 이상에서 열처리하면 α 결정으로 전이된다고 알려져 있다[4].

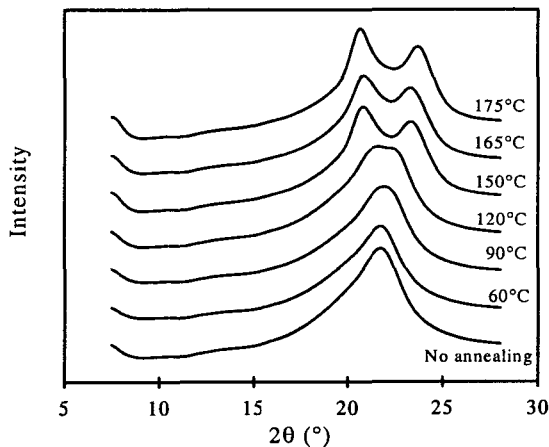


Figure 1. WAXD profiles of Nylon 11 films annealed for 3 hours at the specified temperature.

Figure 1은 용융후 급냉시켜 제조한 나일론 11 필름을 여러가지 온도에서 열처리 시키고, 이들을 시료로 하여 측정된 WAXD 실험결과이다. 90°C 이하에서 열처리한 시료는 δ' 결정을 나타내지만, 그보다 높은 온도인 120°C 이상에서 열처리한 시료들은 2개의 피크로 분리되면서 α 결정 형태를 나타냈다.

한편, 서로 다른 세기의 외부전장을 가한 상태에서 나일론 11을 용융시키고 계속해서 5°C/min으로 냉각시키면서 비등온 결정화시킨 시료들을 DSC로 분석한 결과가 Figure 2이다. 이를 보면 외부전장하에서 비등온 결정화된 시료의 용융피크가 외부전장이 없는 상태에서 결정화된 시료와 거의 비슷함을 알 수 있다. 외부전장 하에서 비등온 결정화된 일부 시료의 경우 용융온도가 약간 저하되었지만 전체적으로 큰 차이가 없었고, 2중 용융 피크의 모양도 비슷하였다. 나일론 11과 같은 전기활성 고분자에 외부전장을 가하면서 결정화시키면 외부전장이 없는 경우와 비교할 때 결정화 속도가 느려진다는 것이 지난 연구의 결과였다. 그러나 본 연구결과 만들어진 결정의 형태는 결정 속도와는 달리 외부전장에 의해 거의 영향을 받지 않은 것으로 나타났다. 이러한 사실들은 IR, X-ray 등의 분석에서도 동일하게 나타났다.

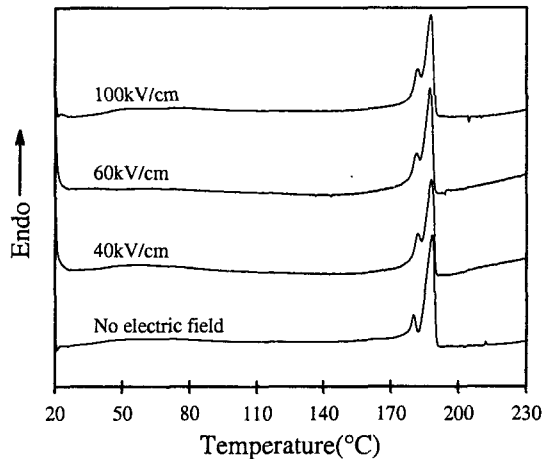


Figure 2. DSC heating curves of Nylon 11 crystallized non-isothermally under external electric field.

4. 참고문헌

- 1) H. S. Nalwa, *J. Macromol. Sci.-Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **C31(4)**, 341(1991).
- 2) A. Kawaguchi, *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B20**, 1(1981).
- 3) K. G. Kim, B.A. Newman, and J.I. Scheinbeim, *J. Polym. Sci.*, **23**,

2477(1985).

- 4) E. Balizer, J. Fedderly, D. Haught, B. Dickens, and A.S. Dereggi, *J. Polym. Sci.* **32**, 365(1994).

감사의 글 : 본 연구는 한국과학재단의 특정기초연구(과제번호: R01-2000-00339)에 의해 지원된 것이며, 포항가속기 연구소에서의 방사광을 이용한 실험은 과학기술처와 포항종합제철의 지원 받은 것임을 밝힙니다.