

## Nylon 6/Clay 나노복합재 필름의 연신조건에 따른 구조적 변화

강영아<sup>#</sup>, 김경호<sup>#</sup>, 이양현<sup>#</sup>, 조현혹<sup>\*</sup>

<sup>#</sup>동아대학교 의상섬유학부 섬유공학전공, <sup>\*</sup>부산대학교 섬유공학과

### Structural Changes of Nylon 6/Clay Nanocomposite Film on Drawing Condition

Young Ah Kang<sup>#</sup>, Kyoung Hou Kim<sup>#</sup>, Yang Hun Lee<sup>#</sup>, and Hyun Hok Cho<sup>\*</sup>

<sup>#</sup>Department of Textile Engineering, Division of Fashion and Textiles, Dong-A University, Busan, Korea

<sup>\*</sup>Department of Textile Engineering, Pusan National University, Busan, Korea

#### 1. 서론

Clay 분산 유/무기 나노복합재 제조기술은 실리케이트 층상구조의 점토광물을 나노 스케일의 시트상의 기본 단위로 박리(exfoliation)하여 고분자수지에 분산시킴으로써 범용 고분자의 낮은 기계적 물성의 한계를 엔지니어링 플라스틱 수준으로까지 올리고자 하는 것으로서, 기존의 무기 충전재 및 강화재의 입자크기(>1  $\mu\text{m}$ )를 나노 스케일까지 분산시켜 기존 무기물 충전 복합재의 단점을 한층 보완하는 것을 목표로 하고 있어 성능 및 원가 면에서 매우 유리한 방법으로 21세기의 복합재료 생산시장의 판도에 상당한 변화를 가져오게 할 수 있는 핵심기술이라 할 수 있다. 이에선 용액법, 컴파운딩(compounding)법, 중합법 등이 있는데, 용액 법과 컴파운딩법은 용융 및 용액상태의 고분자사슬을 clay 실리케이트 층 사이에 삽입시키고 기계적인 혼합 및 용매의 침투와 건조과정에서 clay 시트를 분산시키는 기술이다. 반면에, 중합법은 유기화된 clay 시트 층간에 단량체를 삽입시키고 층간중합을 거쳐 clay 시트를 분산시키는 기술로서, 1987년 일본 Toyota 연구진들에 의해 나일론 단량체를 실리케이트층 사이에 삽입시키고, 여기에 층간 중합을 유도함으로써 실리케이트 층간 거리가 100Å 가까이 증가하며, 4.2 wt% clay의 첨가에 의해서도 충격강도의 저하 없이 인장강도와 탄성계수가 약 100% 정도 증가하는 놀라운 결과들이 발표되었다[2]. 또한 미국 코넬대의 Giannelis 교수팀에서는 중합법에 의하여 clay/poly( $\epsilon$ -caprolactam) 박리형 나노복합재료를 개발하여 수증기의 투과성에 있어, 약 5vol%의 clay 첨가에 의하여 400% 정도의 수증기 투과억제능 향상 효과를 보고한 바 있다[3, 4]. 이와 같이 중합형 나노복합재의 우수한 성질에 대해서는 이미 선행연구들에 의해 보고된 바 있으며, 그 구조는 판상 실리케이트 표면에 나일론 6 분자가 graft되어 있는 형상으로 유·무기 분자의 교호적인 비교적 규칙적인 배열 상태를 갖는 것으로 생각된다. 따라서 이러한 구조적인 특성이 가공 조건에 따른 구조형성 과정에 영향을 미칠 것으로 생각되며, 특히 연신에 의해서 매우 흥미로운 구조를 형성할 것으로 보여진다. 따라서 본 연구는 Ube Industry에 의해 상품화된 in-situ 중합법에 의해 제조된 박리형의 nylon 6/clay nanocomposite를 이용하여 열연신을 비롯한 다양한 연신기법에 따른 구조형성 및 물성을 살펴보고자 하며, 또한 이러한 결과들로부터 중합형 나노복합재의 배향구조 형성 과정에 관한 구조적인 정보를 얻고자 한다.

#### 2. 실험

##### 2.1. 재료 및 필름제조

중합법으로 제조된 clay 함량 5wt%의 nylon 6/clay hybrid nanocomposite와 neat nylon 6 (Ube Industry, Ltd.)를 Carver제의 유압식프레스를 이용하여 270°C에서 0.1mm 두께로 가압하고 물순환장치에 의해 실온까지 강제 냉각하여 필름을 제조하였다.

##### 2.2. 측정 및 분석

제조된 필름은 온도에 따른 연신거동을 살펴보기 위하여, 온도조절이 가능한 챔버가 부착된 Shimadzu사의 AGS-500D Autograph를 이용하여 80, 140, 180°C에서 신장속도 20 mm/min으로 하중-신장곡선을 작성

하였다. 또한 일축신장에 따른 Poisson 비( $\mu$ )를 필름의 폭( $\mu_{12}$ ) 및 두께( $\mu_{13}$ ) 방향에 대하여 산출하였다.

### 3. 결과 및 고찰

Figure 1과 2는 neat nylon 6(N6)와 5wt% nylon 6/clay hybrid nanocomposite(NCH5) 필름의 온도별 하중-신장 곡선을 나타낸 것이다. N6의 경우는 전반적으로 신장동안에 뚜렷한 항복점을 보이지 않는 반면에, NCH5의 경우에는 적용된 모든 온도에서 항복점이 뚜렷이 나타났다. 이것은 연신동안에 넥킹의 발생하였음을 의미하는 것으로, NCH5의 경우 180°C에서도 매우 hard한 상태를 유지하는 것으로 보인다. 한편, Table 1은 N6 및 NCH5 필름을 80, 140, 180°C에서 3.5배 연신한 후 Poisson 비를 산출하여 나타낸 것이다. N6와 NCH5는  $\mu_{12}$ 와  $\mu_{13}$ 에 있어서 상반되는 결과를 나타내었는데, N6의 경우에는 연신온도가 증가할수록 필름의 신장에 따른 폭 방향의 감소가 증가하는 반면에 NCH5의 경우는 두께의 감소가 매우 증가하였다. 이것은 NCH는 나일론 분자사슬이 판상 실리케이트의 표면에 graft되어 있어 서로 수직으로 위치하게 되는 'end-tethered' 구조로서, 나일론 분자사슬은 연신에 의해 기계적인 진행방향으로 배열하며 반면에 graft되어 있는 판상 실리케이트는 이와는 수직으로 배열함으로써 나타난 현상으로 생각된다.

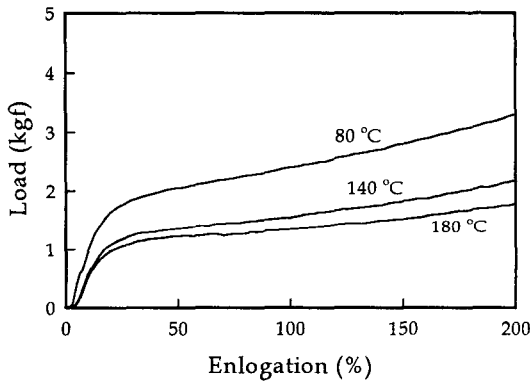


Figure 1. Load-elongation curves of the neat nylon 6 film at selected temperatures.

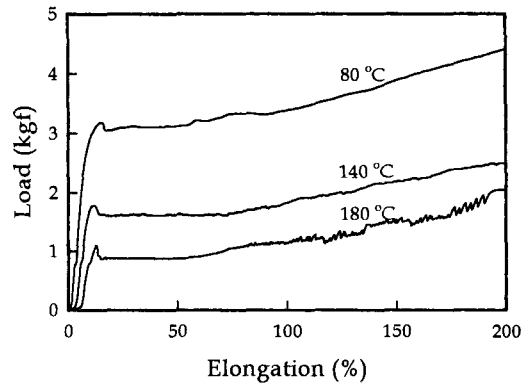


Figure 2. Load-elongation curves of the nylon 6/clay nanocomposite (5wt%) film at selected temperatures.

Table 1. Poisson's ratios of both the neat nylon 6 and the nylon 6/clay nanocomposite films on uniaxial stretching at the selected temperatures

Stretching Temperature (°C)	Neat Nylon 6		Nylon 6/Clay Nanocomposite (5wt%)	
	$\mu_{12}$	$\mu_{13}$	$\mu_{12}$	$\mu_{13}$
100	-0.233	-0.178	-0.093	-0.053
140	-0.243	-0.160	-0.053	-0.102
180	-0.249	-0.106	-0.036	-0.142

### 4. 참고문헌

- [1] J. N. Israelaachvil, "Introduction & Surface Forces", 2nd ed. Chap. 11, Academic Press, 1992.
- [2] A. Okada, M. Kawasumi, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, *Polymer Preprints*, **28**, 447 (1987).
- [3] P. B. Massersmith and E. P. Glannelis, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **33**, 1047 (1995).
- [4] K. Yano, A. Usuki, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. Ed.*, **31**, 2493 (1993).