

Polyamide 6와 실리카 나노 복합체의 물리적 특성에 대한 연구

지병화, 채동욱, 임경률, 김병철

한양대학교 응용화학공학부 섬유고분자공학과

A study on the physical properties of polyamide 6/ silica nanocomposites

B. H. Ji, D. W. Chae, K. Y. Lim and B. C. Kim

Division of Chemical Engineering, Hanyang University

#17 Haengdang, Seongdong, Seoul 133-791, Korea

1. 서론

고분자 물질과 유리섬유, 운모, 탄산 칼슘 그리고 점토 광물과 같은 다양한 무기물과의 복합체는 기계적 성질, 열적 성질과 같은 물리적 특성의 향상을 가져올 뿐만 아니라 이와 같은 특성들을 적은 비용으로 향상시킬 수 있는 장점을 가지고 있기 때문에 다양한 방면에서 널리 사용된다[1].

이에 더해서, 최근 많은 발전을 이루고 있는 나노기술을 고분자와 무기 나노 입자의 복합체에 적용시키는 연구가 활발히 진행되고 있다. 이는 무기 나노 입자를 첨가함으로써 기존의 무기 입자의 첨가로 향상시킬 수 있는 특성뿐만 아니라 광학적, 전기적 그리고 자기적으로 독특한 특성들의 향상을 기대할 수 있기 때문이다[2-4]. 이러한 나노 복합체만의 독특한 성질은 굉장히 작은 나노 크기의 미세구조에서 기인한다고 할 수 있다. 즉, 다른 무기 입자들에 비해 상당히 큰 표면적은 나노 입자를 둘러싼 고분자 모체와의 강한 표면 작용력을 부여하게 되고 이로 인해 다른 무기 입자들보다 훨씬 적은 양으로 고분자의 강도와 경도의 향상을 가져오게 된다. 그러나, 대개의 경우 나노 입자 상호간 표면 작용력이 고분자와 나노 입자간 표면 작용력보다 크기 때문에 나노 복합체 제조시 고분자 내에 고른 분산이 어려워지게 된다. 따라서 많은 경우 나노 복합체의 표면 처리를 가하여 고분자와의 반응성을 높여 주고 있다. 본 연구에서는 고분자의 기계적 특성과 열적 특성 등 물리적 성질의 향상을 일으킨다고 알려진 실리카 나노 입자를 범용 고분자인 폴리아미드 6(polyamide 6, PA 6)에 다양한 무게비로 투입한 후, 실리카 나노 입자의 첨가와 함량 변화가 나노 복합체의 열적 성질 및 결정화 거동에 미치는 영향을 알아보고자 하였다.

2. 실험

2.1 PA 6/실리카 나노 복합체의 제조

나노복합체에 사용된 PA 6(코오롱) 칩과 실리카(Aldrich co.)는 100 °C에서 24시간 건조하여 사용하였다. PA 6와 실리카를 99.5/0.5, 99/1, 98/2의 무게비로 온도는 250 °C, 회전 속도는 60 rpm으로 하였으며 시간은 5분으로 하여 Internal mixer(Haake Rheomix 600, Ger.)를 사용하여 PA 6/실리카 나노 복합체를 제조하였다.

2.2 X-선 회절 분석

PA 6/실리카 나노 복합체의 결정 구조는 X-선 회절 분석 장치(X-ray diffractometer, Rigaku Denki, Japan)를 이용하여 분석하였다. 이때, 약 0.5 mm 두께의 필름을 100 °C에서 24시간 열처리한 후 사용하였으며 X-선 광원은 Cu-K α (40 kV, 100 mA, Ni 필터)를 사용하였다.

2.3 시차 주사 열량 분석

PA 6/실리카 나노 복합체의 열적 특성은 시차 주사 열량 분석기(DSC, Perkin-Elmer DSC-7)를 사용하여 측정하였다. 이 때 약 4 ~ 5 mg의 시료를 질소 분위기하에서 측정하였다.

2.4 결정화 거동 분석

PA 6/실리카 나노 복합체의 결정화 거동은 시차 주사 열분석기(DSC, Perkin-Elmer DSC-7)를 이용하여 질소 분위기하에서 측정하였다. 시료를 원하는 결정화 온도까지 급냉시켜 충분한 시간동안 결정화를 시킨 뒤 다시 승온하면서 평형 용점을 구하였다.

3. 결과 및 고찰

Figure 1에 실리카 함량에 따른 PA 6/실리카 나노 복합체의 X-선 회절 패턴을 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 PA 6의 회절 패턴이 PA 6/실리카 나노 복합체들의 회절 패턴과 상이함을 알 수 있다. PA 6에서 나타나는 $2\theta = 21.5^\circ$ 에서의 피크는 γ 결정에 의해 나타나는 단일 피크인 반면, PA 6/실리카 나노 복합체들에서 나타나는 $2\theta \approx 20.5^\circ$, $2\theta \approx 23.7^\circ$ 에서의 이중 피크는 α 결정에 의해 나타나는 피크들로 정의된다[5]. 따라서, 실리카 나노 입자가 첨가되면서 100°C에서 등온 결정화시킨 PA 6/실리카 나노 복합체들의 결정 형태는 γ 결정에서 α 결정으로 변화하고 있음을 알 수 있다.

Figure 2는 PA 6/실리카 나노 복합체의 승온 과정과 냉각 과정에서의 열량 분석 그래프를 나타낸 것이다. Figure 2(a)를 보면 승온 과정에서 용융 온도의 변화는 거의 없는 반면, Figure 2(b)의 냉각 과정에서는 PA 6에 비해 PA 6/실리카 나노 복합체들의 결정화 온도가 상당히 높고 또한 결정화 피크의 폭이 매우 좁아지고 있음을 관찰할 수 있다. 이러한 결정화 온도의 상승은 실리카 나노 입자가 기핵체 역할을 하면서 PA 6/실리카 복합체들의 빠른 결정화를 유도하기 때문에 나타나는 현상으로 볼 수 있고, 결정화 피크 폭의 감소는 기핵체 역할로 인한 빠른 결정화와 그에 따른 결정 크기의 균일화에 기인한 것으로 사료된다.

결정성 고분자는 열이력에 따라 결정의 형태가 달라져 같은 고분자라 하더라도 서

로 다른 용점을 가지게 된다. 그러므로 고분자의 고유 용점을 무한히 큰 결정의 용점인 평형 용점(T_m^0)으로 정하게 되는데 다음과 같은 Hoffmann과 Week의 고분자량 고분자의 평형 용점 식으로부터 평형 용점을 구할 수 있다[6].

$$T_m^0 - T_m = \frac{1}{\gamma} (T_m^0 - T_c) \quad \text{-----}(1)$$

여기에서 T_c 는 결정화 온도, T_m 은 측정된 용융 온도, 그리고 γ 은 결정화가 끝난 후 라멜라 결정의 두께에 대한 결정화 온도 T_c 에서 생성된 초기 결정핵의 크기의 비이다.

Figure 3은 위 식을 이용한 PA 6와 PA 6/실리카 나노 복합체의 평형 용점 그래프를 나타낸 것으로 모든 시료의 경우 직선성이 잘 성립하고 있음을 알 수 있으며 실리카 나노 입자의 함량이 증가하면서 평형 용점은 감소하고 그 기울기($1/\gamma$) 또한 서서히 감소하고 있다. Hoffman-Weeks plot으로부터 구한 기울기($1/\gamma$)가 0이면 무한히 큰 extended chain 결정이며 1이면 매우 작고 불완전한 fibrous 결정이고 라멜라 결정의 경우 기울기는 중간 값인 0.5 정도가 된다[7]. PA 6/ 실리카 나노 복합체의 경우 기울기는 0.4 ~ 0.5 사이에서 나타나므로 복합체들의 결정이 PA 6와 유사한 모폴로지를 가지고 있을 것으로 사료된다. 한편, 그림에서 관찰할 수 있는 용점 강하 현상은 일반적인 고분자 블렌드와 공중합에서 자주 나타나는 현상으로 각 고분자의 결정 성장 메커니즘이 다른 고분자의 결정 성장 메커니즘에 영향을 끼침으로서 나타나는 현상 즉, 결정 모폴로지의 변화로 설명된다. 그러나, 실리카를 첨가한 복합체들의 용점 강하 현상은 위의 Hoffman-Weeks plot으로부터 구한 기울기($1/\gamma$)에서 알 수 있듯이 결정의 모폴로지 변화에 기인한 것이 아니라 화학적 포텐셜의 희석 효과에 기인한 것으로 사료된다[8].

4. 참고문헌

- 1) M. I. Kohan, Ed., *Nylon Plastics*, New York : Wiley, (1973).
- 2) G. Philipp, H. Schmidt, *J. Non-Cryst. Solids*, **63**, 283 (1984).
- 3) A. Morikawa, Y. Iyoku, M. Kakimoto, and Y. Imai, *Polym. J.*, **24**, 107 (2001).
- 4) B. M. Novak, M. W. Ellsworth, and C. Verrier, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **70**, 266 (1993).
- 5) J. W. Cho and D. R. Paul, *Polymer*, **42**, 1083 (2001).
- 6) J. D Hoffman and J. J. Weeks, *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, **66A**, 13 (1962).
- 7) H. Y. Yoo, S. Umemoto, T. Kikutani, and N. Okui, *Polymer*, **35**(1), 117 (1994).
- 8) E. Martuscelli, C. Silvestre, and G. Abate, *Polymer*, **23**, 229 (1982).

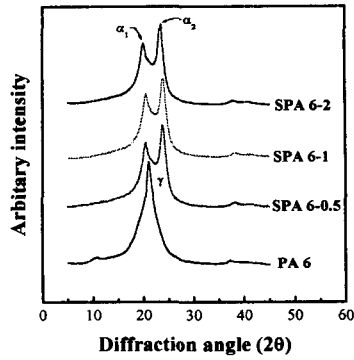


Figure 1. Changes in the X-ray diffraction patterns of PA 6 and PA 6/silica nanocomposites.

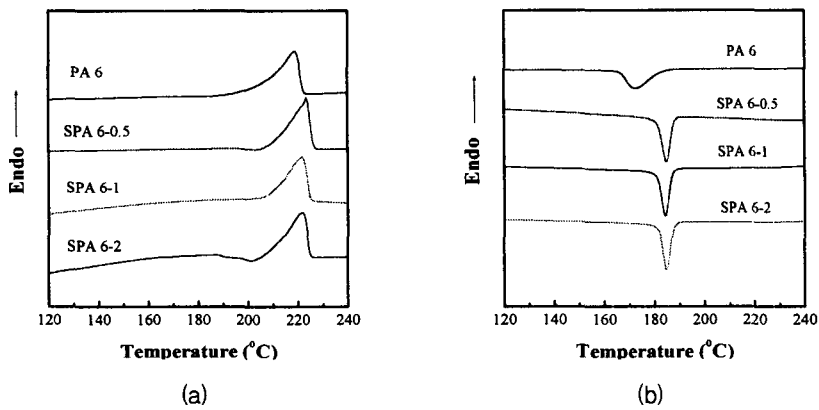


Figure 2. Thermal properties of PA 6 and PA 6/silica nanocomposites; (a) melting behaviors, (b) crystallization behaviors.

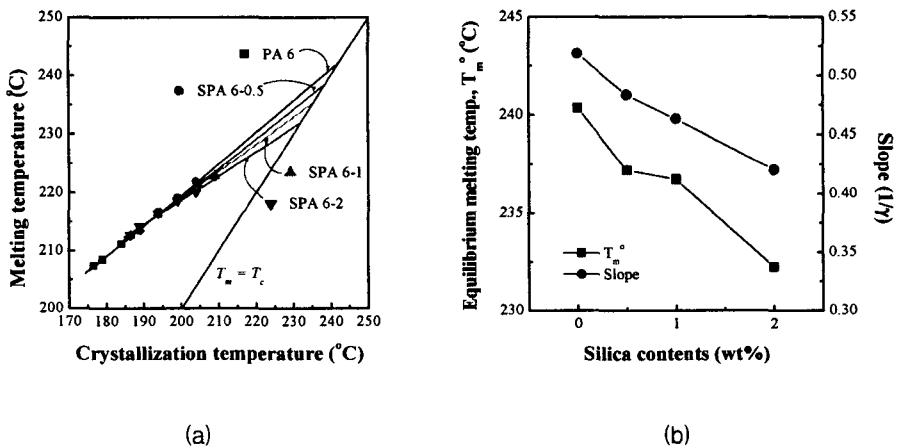


Figure 3. Plots of (a) Hoffman-Weeks plot, (b) Equilibrium melting temperature (T_m °) and slopes of PA 6 and PA 6/silica nanocomposites.