

<研究論文(學術)>

Nylon 6 Film의 압력결정화에 의한 미세구조 변화

박명수 · 이철수 · 구자길*

경북산업대학교 섬유공학과 감을기술연구소*

(1996년 10월 31일 접수)

A Study on the Fine Structure of Nylon 6 Films by Crystallization under Pressure

Myung Soo Park, Chul Soo Lee and Ja Gil Gu*

Dept. of Textile Eng., Kyungpook Sanup University., Kyungpook, Korea

*Kabool Research Center., Taegu, Korea**

(Received October 31, 1996)

Abstract—The crystal structures of Nylon 6 films with the changes of pressure, temperature, and the processing time were examined. The accompanying physical property changes such as the weight fraction, the crystallinity, the crystal size, the initial modulus, and the thermal properties, gives the following results.

When the sample is processed at 160°C, the weight fraction is not changed significantly with varying pressure. However, at 180°C a significant change of the weight fraction was found with increasing pressure above 5 ton/in² so as to increase the crystallinity. As long as the α transition is concerned we found that it begins from 140 °C and is completed at 180 °C and 9 ton/in² of pressure with the processing time of 120 min.

The increase of the initial modulus is believed to be due to the increase of the number of the tie chains and the tension resulting from the change of the crystal size in the direction perpendicular to the direction of the applied pressure.

The melting point change is due to the pressurized crystallization was not observed.

1. 서 론

결정성고분자의 하나인 Nylon 6는 처리 방법에 따라 α , γ 형의 상이한 2 가지의 결정형태를 형성하는 것으로 알려져 있다. Nylon 6의 구조변화에 관한

연구를 살펴보면 Ziabicki¹⁾는 Nylon 6가 용융상태로부터 대기 상태로 방사될 때 불안정한 γ 구조가 형성되어 지며, 열처리를 행하거나 수분을 방출시킴으로써 α 구조로 전이 된다고 하였고, Lindenmeyer 등²⁾은 Nylon 6에는 hydrogen bond가 antiparallel

한 chain인 α 형과 parallel한 chain으로 된 γ 형이 있으며, 열처리 효과에 따라 unit cell은 α , γ 형으로 형성되며, 저온열처리에는 γ 형, 고온 열처리에서는 α 형이 형성된다고 하였다. Kyotani 등^{3,5)}은 일련의 논문에서 Nylon 6의 α , γ 형 형성에 대한 온도 및 시간 의존성에 대하여 조사하였고, 또한 α , γ 형의 혼재 분율을 조사 할 수 있는 검량곡선 작성법을 제시하였다.

Arimoto⁶⁾는 I_2 처리에 의한 Nylon 6의 구조변형 연구에서 X-선회절을 측정된 결과, α 형에서 γ 형으로의 변형은 I_2 가 수소결합분자 sheet사이의 Crystal lattice로 들어가 amide group 사이에 수소결합을 파괴하여 parallel한 새로운 결합이 형성 한다고 보고 하였다.

Pennings^{7,8)}는 일련의 Nylon 6 압력결정에 의한 구조와 morphology에 관한 연구에서 압력증가와 더불어 결정의 질서가 향상되며 압력을 가하면 결정의 dimension이 증가 할 뿐 아니라 수소결합과 vander Waal's force에 의한 결정 plane의 길이가 감소한다고 하였고, DSC에 의한 용해열은 다소 증가한다고 보고 하였다. Katayama 등⁹⁾은 Nylon 6의 압력변화에 따른 용점의 변화에 관하여 보고 한 바 있으며, 또한 Singh 등¹⁰⁾은 Nylon 6의 high pressure처리에서 결정구조가 $\alpha \rightarrow \gamma$, $\gamma \rightarrow \alpha$ 형태로 전이 되어 진다고 보고 하였다.

이상과 같이 Nylon 6의 압력효과에 따른 결정형태 및 물성에 대하여 세부적으로 조사한 것은 드문 것으로, 본 연구에서는 압력 열처리에 의한 결정형태 변화와 이들의 구조를 조사하고자 열처리 및 압력 조건을 달리한 Nylon 6 Film의 구조와 역학적성질의 변화를 X-선회절장치, 밀도법을 이용한 결정화도 및 미결정 크기 등을 조사한 후, 이에 따른 초기탄성률 및 열적특성을 조사 하였다.

2. 실험방법

2.1 시료

Nylon 6 chip을 속슬렛으로 acetone에 세정 한 후, 진공 건조기로 24시간 건조한 chip을 hot press기를 사용하여 용해 시킨 후, 빙수중에 급냉

시켜 두께 500 μ 의 Nylon 6 film을 만들었다.

압력하의 열처리온도(120 $^{\circ}$ C, 140 $^{\circ}$ C, 160 $^{\circ}$ C, 180 $^{\circ}$ C), 시간(10min, 30min, 60min, 120min), 압력(3 ton/inch², 5ton/inch², 7ton/inch², 9ton/inch²)의 조건으로 hot press에서 등온 열처리 한 다음 상온에서 냉각시켜 시료로 사용하였다.

2.2 α , γ 형 결정의 혼재분율

α , γ 형 결정의 혼재분율은 Kyotani 등^{3,5)}의 조사 방법을 인용하여 구하였으며, Fig. 1과 같이 시료의 X-선 적도회절의 특성 peak 높이를 구하여 식(1)에 의해 상대강도 R을 계산하여 Fig. 2의 R과 γ 형의 Weight fraction(%)의 검량곡선으로부터 구하였다. 이때 검량 곡선의 표준 α 형은 220 $^{\circ}$ C에서 12시간 열처리한 것을, 표준 γ 형은 표준 α 형의 시료를 1주간 1.2N의 I_2 (iodine potassium iodide)로 처리하여 15% sodium thiosulfate 용액에서 수세 하여 사용하였다.

$$R = I_r / (I_{\alpha_1} + I_{\alpha_2} + I_r) \dots\dots\dots (1)$$

I_{α_1} , I_{α_2} , I_r : X-선 회절 peak의 높이

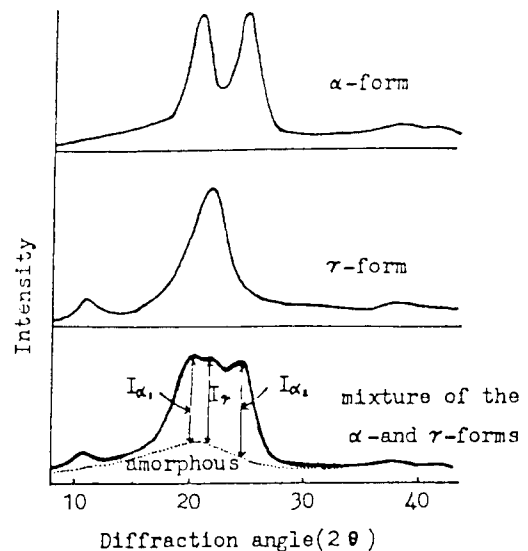


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of various crystalline forms of Nylon 6 films.

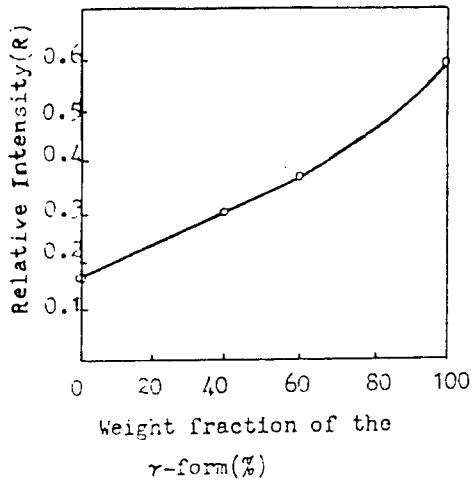


Fig. 2 Calibration curves for the weight fraction of the γ -form of Nylon 6 films.

2.3 결정화도

시료의 결정화도를 시료의 밀도와 weight fraction에 의한 α, γ 형의 비를 고려한 결정영역의 밀도를 구하여 다음 (2)식에 의하여 밀도법으로 측정하였으며, α 형 결정영역의 밀도는 Burn¹¹⁾의 1.23(g/cm³), γ 형 결정영역의 밀도는 Ota¹²⁾의 1.16(g/cm³)을 이용하였고, 비결정영역의 밀도는 Burn의 1.1(g/cm³)을 이용하였다.

$$X(\%) = \frac{D - d_a}{D_c - d_a} \times 100 \dots\dots\dots (2)$$

- Dc = (dca · da) + (dcr · dr)
- X : 결정화도(%)
- Dc : weight fraction에 의해 α, γ 형의 비로 계산된 결정영역의 밀도
- D : 측정된 시료의 밀도
- da : α 형의 weight fraction
- dr : γ 형의 weight fraction
- da : 비결정영역의 밀도(g/cm³)
- dca : α 형의 결정영역의 밀도(g/cm³)
- dcr : γ 형의 결정영역의 밀도(g/cm³)

2.4 미결정 크기

미결정의 크기는 시료의 (020)면의 X-선 회절강

도로 부터 Sherrer식¹³⁾에 의해 계산하였다. X선 회절장치는 Shimadzu사제 VD-1형을 사용 하였으며, 측정조건은 다음과 같다.

Voltage(KV) : 36 Scanning speed (2 θ /min) : 1
 Current(mA) : 16 Chart speed (mm/min) : 10
 Full Scale : 500 Slit (mm) : 2.0×1.2

2.5 초기탄성률

초기탄성률은 Instron 1122을 사용하여 얻어진 응력-변형률곡선의 초기경사로 부터 계산하였으며 측정조건은 다음과 같다.

Sample length(mm) : 50 Sample width(mm) : 10
 Cross head speed(mm/min) : 20 Chart speed(mm/min) : 500

2.6 열적성질

열적성질은 Shimadzu DSC-50형을 사용하여 승온속도 10°C/min로 상온에서 용점까지 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 γ 형의 Weight fraction

Fig. 3a)는 압력 5, 7, 9 ton/in², 온도 140, 160°C에서, Fig. 3b)는 압력 5, 7, 9 ton/in², 온도 180°C에서 열처리 한 시료의 γ 형 wright fraction을 열처리시간에 따라 도시 한 것이다.

Fig. 3a)에서 보면 열처리온도 140°C에서는 열처리시간과 압력변화에 대한 γ 형의 weight fraction의 변화는 거의 나타나지 않고, 160°C, 9ton/in²에서 미세하나마 γ 형의 weight fraction이 감소하는 것으로 보아, 그 이하의 온도와 압력에서는 결정형태 변화에 크게 영향을 주지못하고 있음을 알수있다.

Fig. 3b)의 180°C에서는 α 형의 증가경향이 크게 나타나며, 또한 압력의 증가와 더불어 더욱 현저하게 증가하여 180°C, 9ton/in²에서 120분 열처리한 경우는 α 형의 분율이 80%에 이르고 있음을 알 수 있다.

압력에 의한 γ 형의 weight fraction 영향을 살

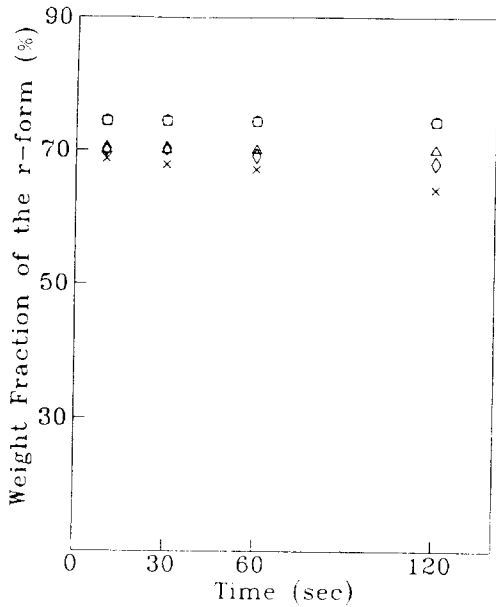


Fig. 3a) Weight fraction of the γ -form vs. annealing time of Nylon 6 films at 140°C, 160°C.
 ○ : 140°C, 7ton/in² □ : 140°C, 9ton/in²
 △ : 160°C, 5ton/in² ◇ : 160°C, 7ton/in²
 X : 160°C, 9ton/in²

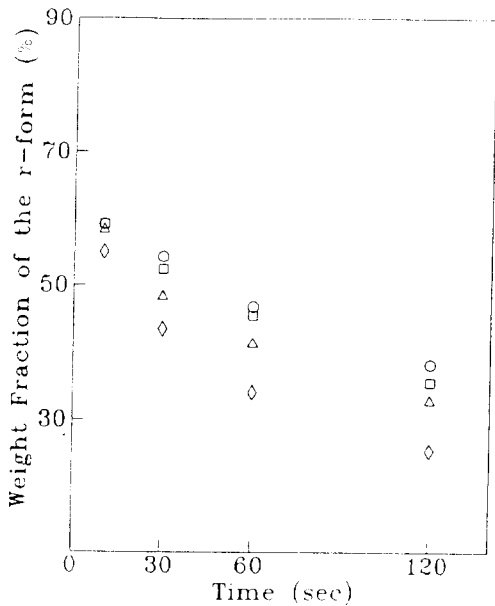


Fig. 3b) Weight fraction of the γ -form vs. annealing time of Nylon 6 films at 180°C.
 ○ : 180°C, 3ton/in² □ : 180°C, 5ton/in²
 △ : 180°C, 7ton/in² ◇ : 180°C, 9ton/in²

해보면, Fig. 3a)의 열처리온도 160°C에서는 9ton/in²에서, Fig. 3b)의 열처리온도 180°C에서는 7ton/in² 이상에서 γ 형의 weight fraction에 영향을 미치는 것으로 보아, 이는 열처리온도가 고온인 180°C에서도 5ton/in² 이하의 압력으로는 결정구조 변화에 크게 기여하지 못하고 있음을 알수 있다.

3.2 결정화도 및 미결정 크기

Fig. 4는 시간 변화에 따른 결정화도의 변화를 압력변화에 따라 도시 한것으로, Fig. 4a)는 열처리온도 140°C, 160°C, 압력 5ton/in², 7ton/in², 9ton/in², Fig. 4b)는 열처리온도 180°C, 압력 3ton/in², 5ton/in², 7ton/in², 9ton/in²에서의 결정화도 변화를 도시하였다.

Fig. 4 a) ,b)에서 보면 열처리온도가 높고, 시간이 길수록 결정화도는 점차 증가하고, 압력의 증가와 더불어 증가의 폭은 크지고 있다. 또한 결정화도가 낮은 저온 열처리시에는 압력에 따른 변화가 거의

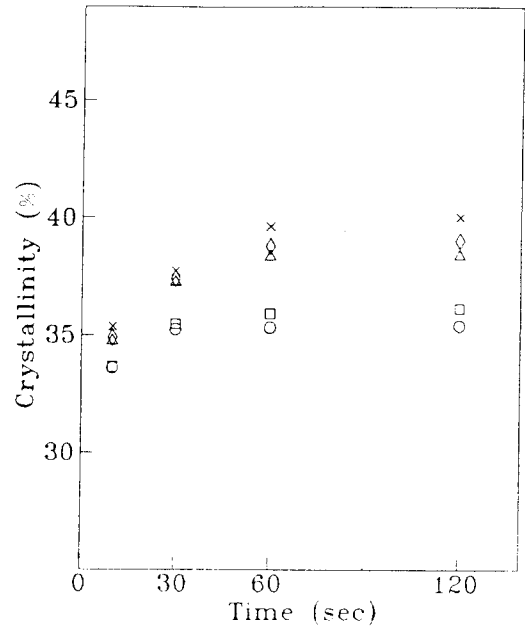


Fig. 4a) Crystallinity vs. annealing time of Nylon 6 films at 140°C, 160°C.
 ○ : 140°C, 7ton/in² □ : 140°C, 9ton/in²
 △ : 160°C, 5ton/in² ◇ : 160°C, 7ton/in²
 X : 160°C, 9ton/in²

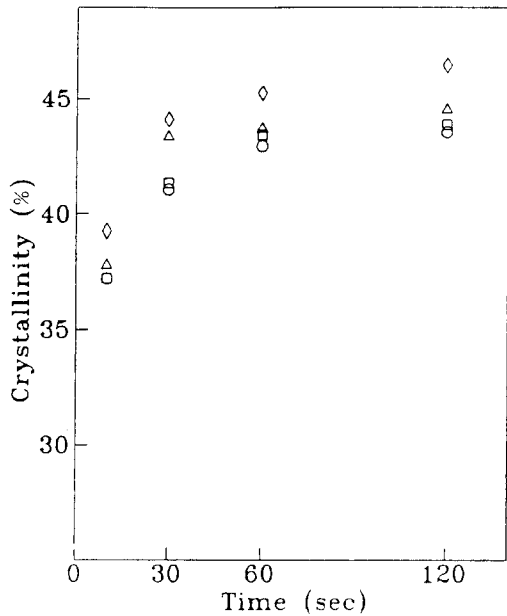


Fig. 4b) Crystallinity vs. annealing time of Nylon 6 films at 180°C.

○ : 180°C, 3ton/in² □ : 180°C, 5ton/in²
 △ : 180°C, 7ton/in² ◇ : 180°C, 9ton/in²

나타나지 않으나, 고온 열처리시의 경우는 압력의 변화에 따라 결정화도의 차이가 많이 나타나고 있다. 이는 압력에 의해 분자결합이 증가한다는 Penning⁽⁸⁾의 연구결과와 비교하여 볼 때, 열처리온도가 증가할 수록 분자의 열운동이 활발해지고 결정화 속도가 촉진되며, 여기에 압력의 증가와 더불어 분자의 질서가 더욱 높아진 결과라 생각된다.

Fig. 5는 열처리온도 180°C, 열처리시간 120분에서의 압력 변화에 따른 (020)면의 미결정크기를 도시한 것이다. 여기서 보건데 압력의 증가와 더불어 (020)면의 크기는 증가하고 있으며, 압력 5ton/in² 이상에서 큰 폭으로 증가하고있다. 이는 Fig. 3b)의 α형의 혼제분을 변화와 거의 비슷한 결과로서, 압력에 의해 분자쇄의 재배열에 기인한 결과라 생각된다.

3.3 결정형태

Fig. 6 a), b)는 압력결정화시킨 Nylon 6 Film의 결정형태를 조사하기 위하여 α, γ형의 특성 peak

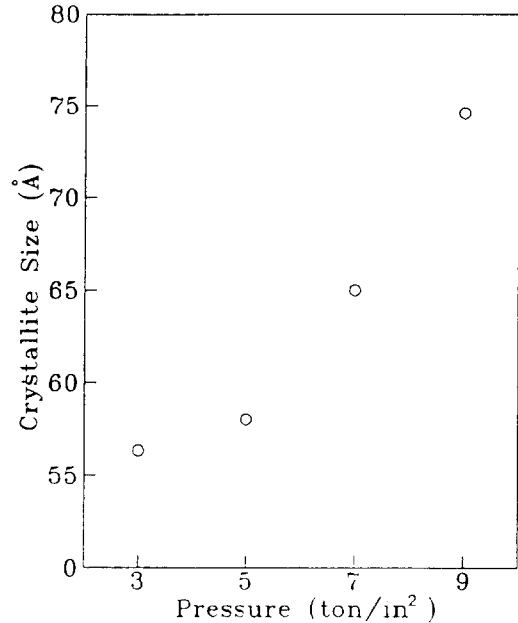


Fig. 5 Crystallinity size (020)plane vs. annealing time of Nylon 6 films at 180°C, 120min.

가 나타나는 $2\theta = 18^\circ - 26^\circ$ 까지의 적도 방향의 X-선회절 profile을 Fig. 6a)에 결정화시간 120분, 압력 9ton/in²에서 온도(120°C, 140°C, 160°C, 180°C)변화에 따른 결정형태 변화를, Fig. 6b)에는 결정화온도 180°C, 결정화 시간 120분에서 압력(3, 5, 7, 9 ton/in²) 변화에 따른 결정형태 변화를 도시 한 것이다.

Fig. 6 a)에서 보면 열처리온도가 120°C에서는 γ형의 특성 peak인 $2\theta = 21.6^\circ$ 에서 회절이 잘나타있어 γ형 결정을 형성하고 있음을 알수있으나 140°C부터 α형 특성peak의 하나인(020)면($2\theta = 23.8^\circ$) peak의 shoulder로서 나타나기 시작하여 α형으로의 변형이 일어나고 있음을 알 수 있으며, 180°C에서는 α형의 전형적인 특성 peak인 (200)면($2\theta = 20.1^\circ$), (020)면($2\theta = 23.8^\circ$)의 double peak가 나타나 있음으로 보아 압력 9ton/in², 열처리온도 160°C 이하 에서는 γ형에서 α형으로의 결정형태 변화가 쉽게 되지않음을 알수있다.

Fig. 6 b)에서 보면 압력이 증가할수록 γ형의 특성 peak가 점차 줄어들어 압력 9 ton/in²에서 전형적인 α형이 나타나 있음으로 보아, 압력변화에 의하여 결정형태가 변화하고 있음을 알 수 있다.

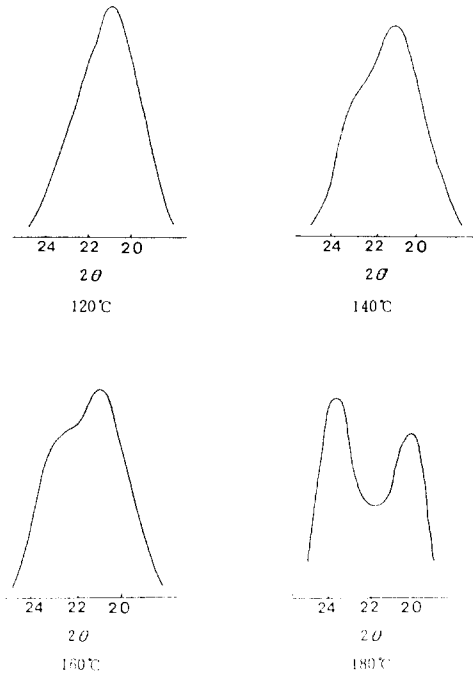


Fig. 6a) Equatorial X-ray diffractor profile of Nylon 6 films at 120min, under 9 ton/in².

Fig. 6 b)의 결정화온도 180°C, 압력 9ton/in², 시간 120분에서의 결정화한 시료의 (200)면과 (020)면의 peak높이를 비교해 보았을 때, (020)면의 peak높이가 (200)면의 peak 높이보다 약 1.6배 정도 높은 것으로 이는 Bunn등¹¹⁾이 주장하는 전형적인 α형 결정형태와 거의 일치하고 있고 또한 Kyotany등^{3,5)}의 Nylon 6를 Glass상태로부터 결정화된 γ형을 220°C에서 6시간 열처리한 결정구조와 거의 비슷한 것으로, 이는 압력 9ton/in² 아래에서는 온도 180°C에서 2시간 열처리만으로도 전형적인 α형 결정형태로의 변형이 쉽게되는 것을 알 수 있다.

3.4 역학적성질

Fig. 7 a)에 열처리온도 140, 160°C, 압력 5, 9 ton/in², Fig. 7 b)에 열처리온도 180°C, 압력 3, 5, 7, 9ton/in²에서의 시간에 따른 초기탄성률 변화를 도시한 것이다.

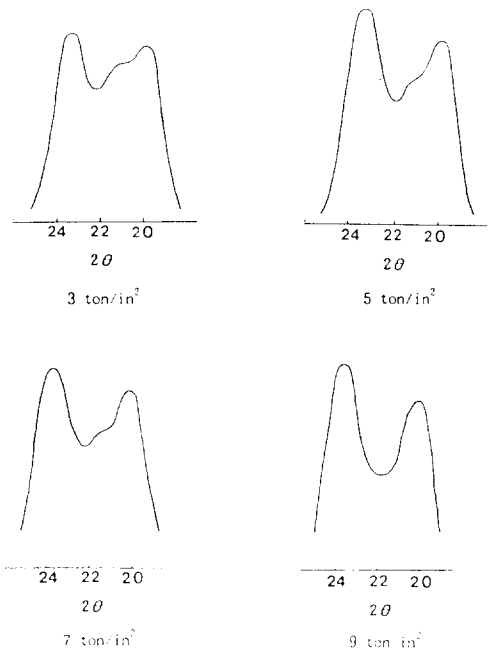


Fig. 6b) Equatorial X-ray diffractor profile of Nylon 6 films at 120min, 180°C.

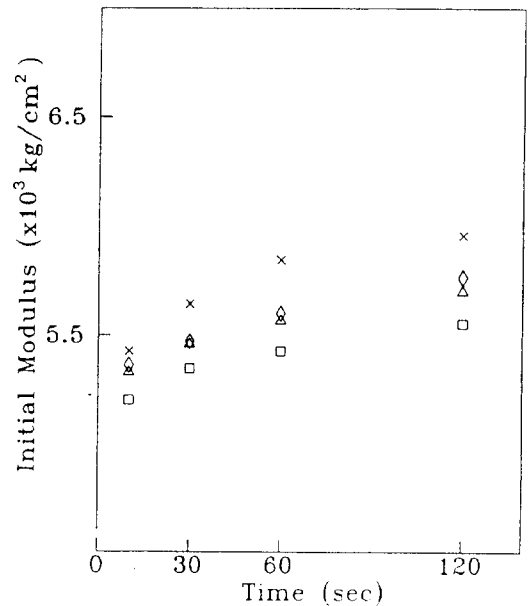


Fig. 7a) Initial modulus vs. annealing time of Nylon 6 films at 140°C, 160°C.

□ : 140°C, 9ton/in² △ : 160°C, 5ton/in²
◇ : 160°C, 7ton/in² X : 160°C, 9ton/in²

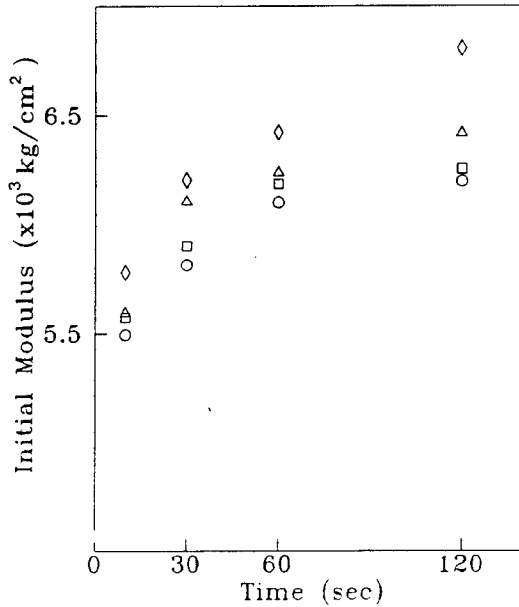


Fig. 7b) Initial modulus vs. annealing time of Nylon 6 films at 180°C.

○ : 3ton/in² □ : 5ton/in²
 △ : 7ton/in² ◇ : 9ton/in²

Fig. 7 a), b)에서 전체적으로 볼때 열처리시간과 온도의 증가에 따라 초기탄성률은 증가하고 있으며 압력이 크짐에 따라 더욱 증가의 폭이 크지고 있다. 이러한 경향은 결정화도 변화와 비슷한 경향을 하고 있다. 이것은 Peterlin 등^{14,15)}이 설명하고 있는 것과 같이 열처리온도와 시간이 증가 할수록 결정화도는 증가하고, 압력에 의해 분자가 재배열되어 tie molecular chain의 수와 긴장도가 크지는데 기인한 것으로 생각된다.

3.5 열적성질

Table 1은 압력하에서 열처리한 각 시료들을 D.S. C측정결과에 의한 용융점과 융해열을 나타낸 것으로, 용융점은 전시료에 대하여 223.1~223.9°C로 거의 변화가 없으나, 융해열은 열처리온도와 압력 및 열처리시간에 따라 증가하고 있으며, 180°C, 9ton/in², 120분에서의 결정화한 경우에서는 17.02cal/g 정도의 값으로 나타났다. 또한 Illers 등¹⁶⁾이 조사한 바와

같이 용융점보다 낮은 온도에서의 불안정한 준결정의 융해에 의한 것으로 생각되는 흡열 peak는 나타나지 않았다.

Table 1. Melting point and heat of fusion of Nylon 6 films under pressur

Temp (°C)	Pressure (ton/in ²)	Time (min)	Melting Point (°C)	Heat of Fusion (cal/g)
160	9	30	223.4	14.11
		60	223.8	14.11
		120	223.8	14.12
180	3	30	223.2	14.48
		60	223.4	14.64
		120	223.4	14.72
	5	30	223.9	14.52
		60	223.7	14.74
		120	223.8	14.74
7	30	223.5	15.04	
	60	223.4	15.28	
	120	223.1	16.57	
9	30	223.4	15.25	
	60	223.3	16.26	
	120	223.8	17.02	

4. 결 론

압력, 온도 및 시간을 달리하여 열처리한 Nylon 6 film의 결정 형태 및 구조변화와 이에 따른 물성을 조사하고자 weight fraction, 결정화도, 미결정 크기 등의 구조와 초기탄성률 및 열적성질을 조사한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. Weight fraction의 변화는 열처리온도 160°C에서 압력에 의한 변화가 거의 없으나, 180°C, 5 ton/in² 이상에서는 압력에 의한 변화가 크게 나타났다.
2. 결정화도와 초기탄성률의 변화는 고온 열처리 시 압력에 의한 영향이 크게 나타났다.
3. 압력 결정화에서는 열처리온도 140°C이상에서 α형으로 변화 되기 시작하여 압력 9 ton/in², 온도 180°C 120분간 열처리한 경우 전형적인 α형 구조로 변화 되었다.

4. 압력 결정화에 따른 용융점은 변화가 없으나, 용해열은 압력이 높을수록 증가 하였다.

5. 참고문헌

1. A.Ziabicki, *Kolloid E.*, **167**, 132(1959)
2. J.P.Parker & Paul Lindenmeyer, *J.A.P.S.*, **21**, 821 (1977)
3. M.Kyotani, *Kobunshi Kagaku*, **28**, 311(1971)
4. M.Kyotani, *J. Polym. Sci., Part A*, **3**, 317(1965)
5. M.Kyotani, *J. Macromol. Sci., Phys.*, **B 11, 4**, 509 (1975)
6. H.Arimoto, *Kobunshi Kagaku*, **19**, 212(1962)
7. S.Gogolewski and A.J.Pennings, *Polym.*, **16**, 673 (1975)
8. S.Gogolewski and A.J.Pennings, *Polym.*, **18**, 654 (1977)
9. Y.Katayama and K.Yoneda, *K. Rev. Com. Lab.*, **20**, 921(1972)
10. N.K.Chaudhuri and L.P.Singh, *J. Appl. Polym. Sci.*, **24**, 2243(1979)
11. D.R.Holmes, C.W.Bunn and D.J.Smith, *Polym. Sci.*, **17**, 159(1955)
12. T.Ota, O.Yoskizaki and E.Nagai, *J. Polym. Sci., A-2*, 4865(1964)
13. P. Scherrer, *P. Gottingen Nachr.*, **2**, 98(1918)
14. A.Peterlin, *J. Appl. Phys.*, **48**, 4099(1977)
15. A.Peterlin, *Poly. Engi. Sci.*, **19**, 118(1979)
16. K.H.Illers and H.Haber Korn, *Makromol Chem.*, **142**, 31(1971)