



나이론탄성체 제조와 전기방사응용

Kriangsak Ketpang·박 준 서[†]

환경대학교 화학공학부, 화학연구소
(2009년 5월 12일 접수, 2009년 6월 2일 수정 및 채택)

Preparation of Nylon Elastomer and Its Application in the Electrospinning Process

Kriangsak Ketpang and Jun Seo Park[†]

Department of Chemical Engineering and Center of Chemical Technology
Hankyong National University,

67 Sukjung-dong, Ansung-si, Gyeonggi 456-749, Korea

(Received May 12, 2009, Revised & Accepted June 2, 2009)

요약 : 음이온중합기구로 나이론 6와 나이론공중합체를 합성하였다. 나이론탄성체는 카프록락탐과 이소시아네이트로 활성화된 폴리올을 음이온중합기구를 통해서 공중합을 하였다. 전기방사공정으로 제조된 나이론과 나이론공중합체는, FE-SEM으로 구조를 분석한 결과, 100~180 nm의 직경을 갖는 나노섬유들로 이루어진 다공성 부직포였다. DSC와 ATR FT-IR을 이용하여 결정화도 및 구조를 분석하였다. 인장실험을 한 결과 나이론은 나이론탄성체에 비해서 인장강도는 크고, 신율은 감소된다. 결정영역인 PA블록과 무정형인 PE블록으로 된 나이론공중합체인 나이론탄성체는 PE블록 비율이 클수록 인장강도는 낮아지고 신율은 증가된다. O₂와 N₂를 반응기체로 한 상압플라즈마로 전기방사된 나이론과 나이론탄성체의 부직포표면을 개질한 결과, 개질된 부직포표면은 표면개질 전보다 더 친수성을 보였으며 반면에 CH₄를 반응기체로 사용한 상압플라즈마로는 부직포표면을 개질하면 부직포표면은 소수성을 나타내었다.

ABSTRACT : Nylon 6 and nylon elastomer were prepared by anionic polymerization route. Nylon elastomers, composed of hard segment of polyamide(PA) and soft segment of polyether(PE), were synthesized by use of TDI terminated polyol with caprolactam. The morphology of the electrospun webs of nylon and nylon elastomers, observed by FE-SEM, showed that the porous electrospun web was composed of nanofibers, whose diameter were in the range of 100 to 180 nm. Their behavior of melting and crystallization and the chemical structure of nylon elastomers were investigated by DSC and ATR FT-IR. Result of tensile testing indicated that nylon has higher tensile strength and lower elongation than nylon elastomers. Atmospheric plasma(APP) with O₂ and N₂ as reactive gas modified the surface of electrospun nylon and electrospun nylon elastomers allowing them higher hydrophilicity, while APP with CH₄ as reactive gas modified the surface of polymers allowing higher hydrophobicity.

Keywords : nylon, nylon copolymer, nylon elastomer, electrospinning, atmospheric plasma, electrospun non-woven web

I. 서 론

폴리아미드는 나이론이라는 상품명으로 1939년에 Dupont사에서 합성섬유로 처음 상업생산을 시작하였다. 현재 축합중합기구로 중합이 되는 나이론은 섬유, 필름, 타이어코드지 등에 응용되고 있다. 나이론은 우수한 기계강도와 내열성을 갖고 있어서 사출성형과 압출성형을 통하여 다양한 형태의 제품 즉, 기계부품, 전기전자부품, 자동차부품, 운송기계부품 등으로 많이 생산되고 있는 대표적인 엔지니어링플라스틱이다. 그러나 나이론은 기계 및 자동차부품으로 활용되는데 있어서

저온에서 충격강도가 낮아서 이를 개선시키기 위하여 가소화나 탄성재료와의 블렌드(blend) 등에 연구가 많이 이루어져 왔다.^{1,2} 나이론 6은 축합중합기구이외에 음이온중합기구를 통해 합성이 된다.³ 이온중합기구로 합성이 되는 나이론 6은 축합중합구에 의한 합성에 비해서, 비교적 낮은 중합온도와 짧은 반응중합시간에 높은 분자량의 나이론을 금형주조공정(mold casting process)으로 합성할 수 있다. 또한 polyol이나 고무탄성체를 활성화를 시킨 prepolymer와 단량체인 카프록락탐(caprolactam)을 음이온중합기구를 통해서 나이론구조에 블록(block)형태로 삽입을 한 나이론공중합체(nylon copolymer)를 제조할 수 있다.^{3,6} 이 중합방법을 이용하면 블렌드방법에 비해서 충격강도가 개선된 나이론탄성체를 합성할 수 있는

[†] 대표저자 E-mail: jspark@hknu.ac.kr

데, 상업적으로 성공한 방법으로는 1982년 DSM사에서 “NYRIM”이라는 상품명으로 합성한 나이론공중합체가 있다.^{3,7}

나이론섬유는 전통적으로 용융방사공정(melt spinning process)로 제조되는데, 용융방사된 섬유직경은 10 μm 에서 500 μm 이다. 최근에 고분자를 용액 혹은 용융상태에서 섬유의 직경이 50 nm에서 5 μm 까지 초미사섬유(ultra-fine fibers)를 방사를 시킬 수 있는 전기방사공정(electrospinning process)이 크게 각광을 받고 있다.^{8,9} 전기방사공정은 높은 전기장을 이용하여 고분자용액이나 고분자용융물로부터 나노크기 직경을 갖는 고분자섬유를 방사하는 방법이다. 이 방법은 1934년 Formhals에 의해서 처음 소개되었다. 전기방사로 제조된 섬유의 직경과 미세구조는 고분자용액, 가해진 전압크기, tip-to-collector거리 등에 의해서 영향을 받고 있다.⁸⁻¹² 전기방사된 섬유는 기존 방사공정으로 제조되는 섬유에 비해서 작은 직경을 가짐으로 부피대비 큰 표면적을 갖는 장점외에 나노크기 섬유의 표면개질을 통해서 여러 특성을 부여할 수 있다. 특히 전기방사공정으로 다공성 부직포(porous electrospun non-woven web)를 제조할 수 있는데, 이 기술로 단위 무게당 큰 면적과 더 작은 기공(pore)을 갖는 분리막제조가 가능하다.¹³ 이외에 이러한 다공성 부직포를 이용하여 보호의복(protective clothing), tissue scaffolds와 wound dressing같은 의료용 재료부분, 연료전지나 이차전지전극 그리고 각종센서재료로 이용이 가능하며, 현재 이 부문에 많은 연구가 진행이 되고 있다.¹⁴⁻¹⁶ 저온 플라즈마(plasma)는 플라스틱 필름이나 합성섬유의 내

부(bulk)의 변형이 없이 표면만을 변형시킬 수 있는 경제적이면서 친환경공정기술이다.^{17,18} 특히 진공플라즈마공정이 아닌 상압플라즈마공정(atmospheric pressure process, APP)은 필름과 직물(texture)을 연속적(in-line)으로 표면을 개질을 시킬 수 있는 매우 간편한 공정기술이다. 플라즈마공정에서 O_2 , N_2 , CO_2 , CH_4 , CF_4 등의 다양한 기체를 사용하여 고분자 표면을 친수성 혹은 소수성을 부여할 수 있으며, 이러한 플라즈마개질방법으로 섬유나 필름의 표면을 개질하여서 염색성, 인쇄성, 그리고 접착성을 크게 개선을 시킬 수 있다.¹⁹⁻²³

본 연구에서는 음이온중합으로 나이론 및 나이론공중합체인 나이론탄성체를 제조하고 열분석과 FT-IR분석을 통하여 중합체구조를 조사하였다. 나이론과 나이론공중합체를 전기방사공정으로 다공성 부직포를 제조하고, 전자현미경이용하여 이 부직포의 미세구조를 관찰하였다. 전기방사공정을 이용하여서 제조한 부직포의 기계강도를 평가하고, 부직포의 표면을 상압플라즈마를 이용하여 표면개질을 통하여 다공성 부직포표면에 기능성을 부여하는 연구를 수행하였다.

II. 실험

1. 제 조

1.1 재 료

단량체로는 카프로락탐(caprolactam, CPL)을 (주)카프로에서 공급을 받았으며, prepolymer로는 (주)동성화학의 DSE

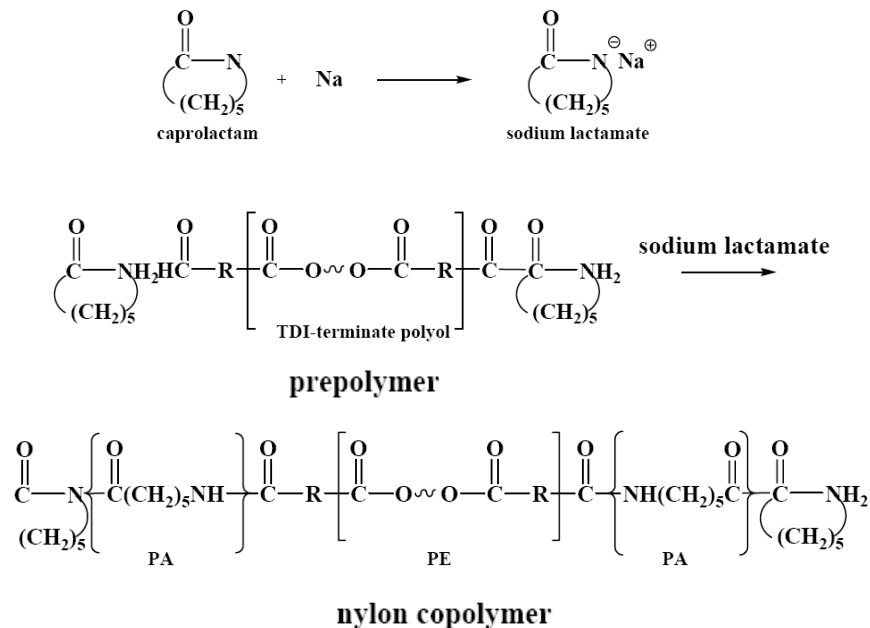


Figure 1. Reaction route of the polymerization of nylon elastomer and its structure

390P(A)(TDI terminated polyol(ester type), MW 2,000)을 사용하였으며, 중합촉매로는 sodium(Aldrich Chem.)을 사용하였다. 중합에서 이들 시약은 더 이상의 정제 없이 사용하였다.

1.2 중합 및 중합공정

중합을 하기 전에 단량체인 CPL은 120 °C의 용융상태에서 3시간 이상 진공건조를 하였으며, 수분의 함량이 0.01 wt% 이하로 유지하였다. TDI 로 만단기가 중결된 폴리올(terminated polyol)인 프리폴리머(prepolymer)은 진공상태에서 기포를 제거 한 후 사용을 하였다. 중합의 모든 과정은 질소분위기에서 진행이 되었다. 나이론의 중합시에는 촉매로는 Na, 단량체에 대해서 0.30 mol%가 되도록 하였다. 중합은 오일조에서 미리 예열된 알루미늄 금속판주물(15 cm x 15 cm x 0.5 cm)에 촉매가 용해된 CPL용융물과 프리폴리머와 CPL이 혼합된 용융물을 잘 혼합한 후 주입한다. 중합온도와 시간은 각각 160 °C에서 10분으로 하였다. 이 중합과정은 문헌에 알려진 방법으로 수행하였으며 Figure 1에 합성경로를 나타내었다.^{3-7,24,25} 본 합성실험에서는 단량체인 CPL과 prepolymer의 비율을 90/10, 85/15, 그리고 80/20로 하여 합성을 하였으며, 이러한 비율로 합성된 나이론공중합체를 nylon elastomer(PE10), nylon elastomer(PE15), 그리고 nylon elastomer(PE20)로 각각 표시하였다.

2. 전기방사

고분자용액의 전기방사는 Figure 2에 있는 전기방사장치(CPS-60K02VIT, 청파 EMT)를 사용하였다. 고분자용액은 시료인 나이론 혹은 나이론탄성체를 개미산(formic acid)에 용해시켜서 7-15 wt% 용액으로 만든 후에 고분자용액은 주사기 필터를 이용하여 여과를 하여 고체불순물을 제거하였다. 이 고분자용액을 5 ml 주사기에 주입을 하였다. 사용된 주사기 바늘의 직경은 0.5 mm이다. 양전극은 바늘 끝에 연결하고 음전극은 알루미늄으로 싸인 회전되는 금속권치드럼(collecting

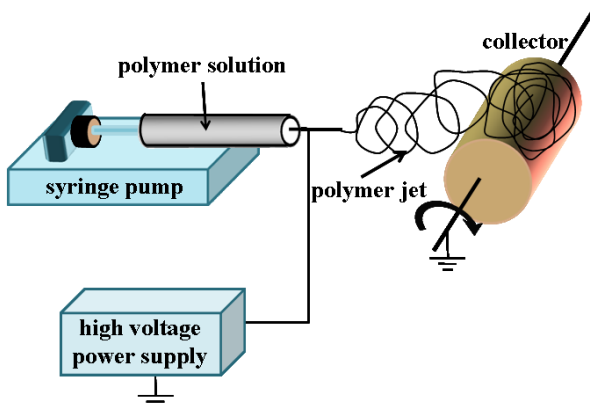


Figure 2. Schematic diagram of electrospinning apparatus

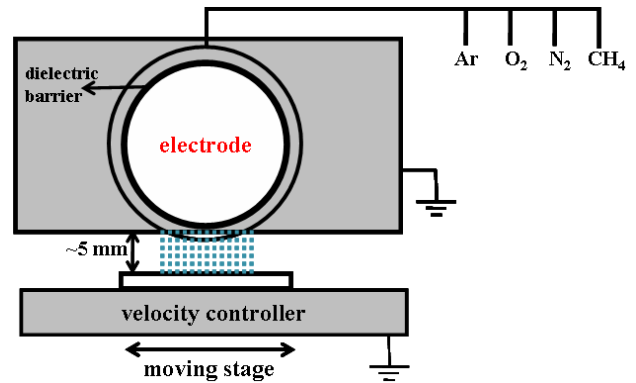


Figure 3. Schematic diagram of apparatus of APP

drum)에 연결을 하였으며, 바늘 끝과 권치드럼 사이의 거리는 40 - 80 mm이다. 주사기 바늘 끝에 가해진 전압은 6 kV이다. 고분자용액의 사출 용액의 속도는 0.60 - 0.75 ml/min이며, 방사되는 고분자용액에서 용매는 방사과정에서 증발이 되고, 고체는 나노섬유형태로 전환이 되어서 금속권치드럼에 부직포 상태로 만들어진다.

3. 상압플라즈마

상압플라즈마장치(Figure 3)를 이용하여 전기방사가 된 부직포의 표면을 개질을 시도하였다. 상압플라즈마 발생장치는 My100((주)APP(한국))이며, 사용된 기체는 Ar-O₂, Ar-N₂, 그리고 Ar-CH₄ 혼합기체로 반응기체의 함량은 Ar기체에 대해서 각각 3 - 4% 정도 혼합되었다. 이 반응기체는 (주)동민특수가스로부터 공급받았다. 사용된 주파수는 플라즈마를 안정적으로 시키는 13.56 MHz로 고정을 하였으며, 가압전력은 100 W였다. 기체의 주입량은 유량계(Mass Flow Controller, MFC)를 사용하여 조절을 하였다. 필름상태의 시료와 플라즈마 접촉시간은 자동이동판(auto moving stage)을 사용하였으면 선속도 50 mm/sec로 하였다. 플라즈마 처리는 특별한 언급이 없으면, 자동이동판을 사용하여 5회(cycle) 연속처리를 하였다.

4. 분석

열분석. 고분자재료의 용융거동은 TA Instruments사(미국)의 DSC 2010을 사용하여 분석하였다. 재료를 상온에서부터 가열속도를 10 °C/min으로 280 °C까지 가열하였다. 저온결정화분석은 먼저 시료의 열이력(thermal history)을 제거하기 위하여 시료를 280 °C에서 5분간 유지한 후 20 °C/min의 속도로 상온까지 냉각을 시켰다. 열분석실험은 질소분위기에서 이루어졌다.

적외선분석. 적외선분광기는 Jasco사(일본)의 ATR PRO410-S accessory를 부착한 FT/IR-6100이며, 4000 cm⁻¹에서부터 600

cm⁻¹까지 측정하였다. 시료는 전기방사된 부직포필름(두께 30 ~ 50 μ m)을 사용하였다.

기계강도측정. 인장측정은 LLOYD Instruments(영국)의 LR5K를 사용하여 측정하였다. 사용한 load cell의 크기는 100 N이다. 시편은 전기방사된 부직포로 시료의 크기는 15 mm x 30 mm x 30 μ m이며, 인장속도는 5 mm/min이었다. 인장측정은 ASTM D638 규정에 따라 측정하였다.

FE-SEM 분석. 전기방사된 부직포의 미세구조는 전자현미경(field emission electron microscopy, FE-SEM)인 Jeol(일본)의 JSM-T300을 사용하여 측정하였다. 시료는 전자현미경으로 사진을 찍기 전에 얇은 금으로 박막을 입힌 후 촬영을 하였다.

접촉각 측정. 접촉각을 측정하기 위하여 FTA 32(First Ten Angstroms, Inc.)를 사용하였으며, sessile drop method법을 이용하였다. 액적으로는 증류수를 사용하였다.

III. 결과 및 토론

1. 전자현미경 분석

Figure 4는 전자현미경(FE-SEM)을 이용하여 전기방사공정으로 제조된 나노크기섬유로 이루어진 부직포의 미세구조를 나타내고 있다. 나노섬유는 나이론인 경우 직경이 100 nm ~ 130 nm이고, 나이론탄성체의 경우 나노섬유의 직경은 130 nm ~ 180 nm이다. 나이론의 나노섬유는 나이론탄성체의 나노섬유보다 더 작은 직경을 갖고 있으며, 나노섬유의 구조가 보다 균일함을 나타낸다. 나이론탄성체에서 PE블록의 양이 증가함에 따라서 나노섬유의 직경은 커지고 섬유의 표면균일성이 감소가 된다. 나노섬유에서 나노섬유의 직경이나 나노섬유표면에서 거칠정도 등과 같은 이러한 미세구조의 변화는 고분자의 화학구조 차이에 따른 고분자용액의 표면장력이나 점도에 영향을 받기 때문이다.²⁶ 용매인 개미산에 용해된 각각 화학구조가 다른 고분자들은 용매에 대해서 다른 용해도를 나타내고, 이것은 전기방사공정에서 중요한 변수인 고분자용액의 표

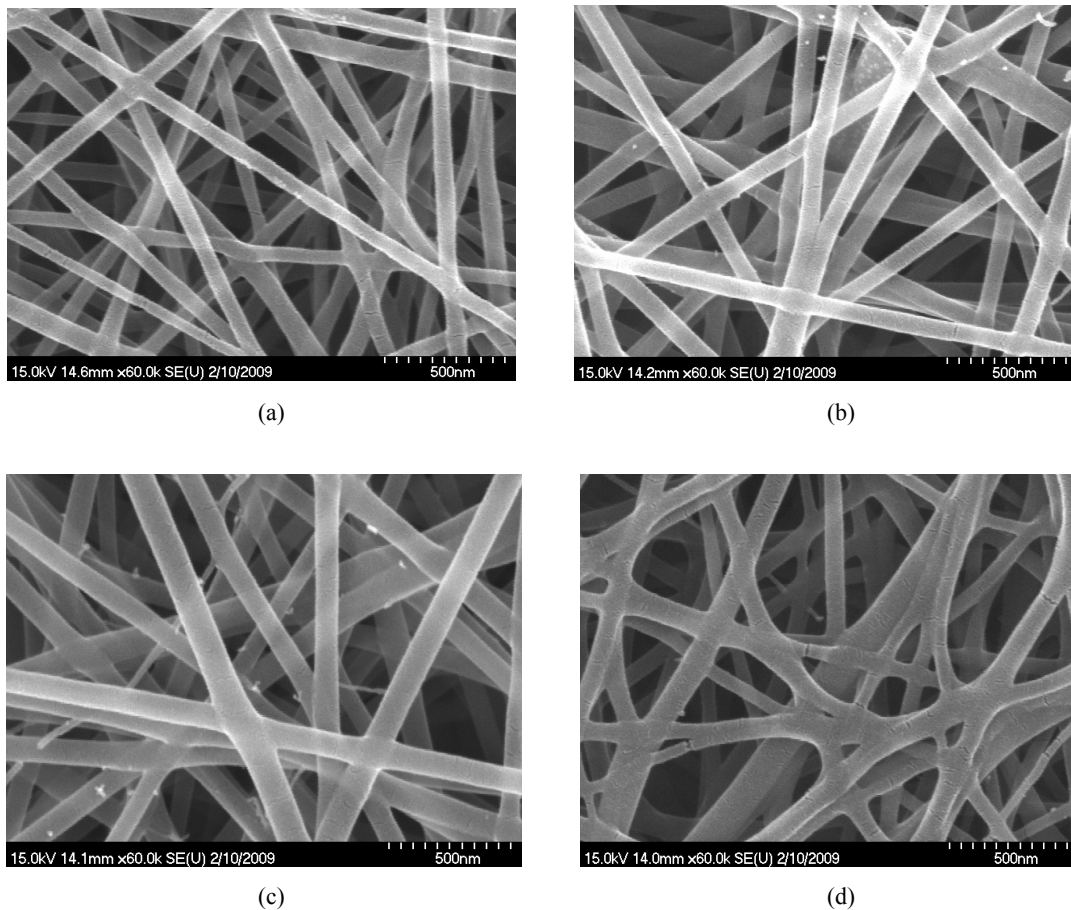


Figure 4. FE-SEM micrographs of electrospun nanofibers of (a) nylon, (b) nylon elastomer(PE10), (c) nylon elastomer(PE15), and (d) nylon elastomer(PE20).

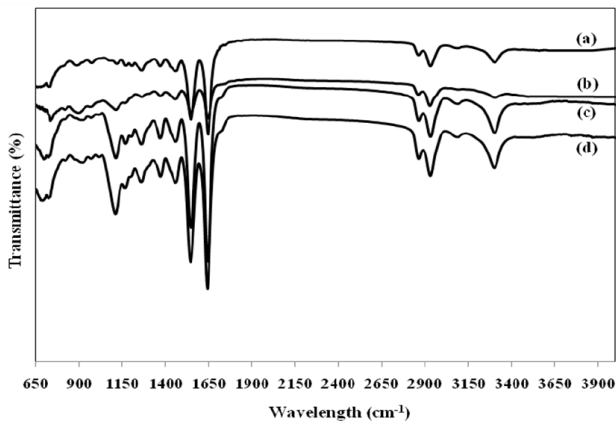


Figure 5. IR spectra of (a) nylon, (b) nylon elastomer(PE10), (c) nylon elastomer(PE15), and (d) nylon elastomer(PE20).

면장력에 영향을 미치며 또 나노섬유형성과정에서 영향을 미칠 수 있다.

2. 적외선분광분석

Figure 5는 ATR FT-IR로 측정된 나이론과 나이론 탄성체의 IR Spectra이다. 나이론과 나이론탄성체의 spectra에서 나이론의 고유한 피크를 보인다. 즉, Amide I인 1650 cm^{-1} , Amide II인 1550 cm^{-1} 와 1550 cm^{-1} 에서 피크를 보인다. 그러나 나이론 탄성합체(b, c, d)는 나이론(a)에서 보이지 않은 $1,200\text{ cm}^{-1}$ 에서 피크, 즉 에테르사슬(ether linkage)을 보이는데, 이것은 나이론 공중합체가 합성이 되었음을 알 수 있다.²⁷

3. 열분석

나이론 6는 두 개의 결정구조, 즉 monoclin 형태를 갖는 보다 규칙적인 α 구조와 pseudo-hexagonal 형태를 갖는 불규칙적인 γ 구조를 갖는다. α 구조는 일반적으로 용융물에서 서냉이나 연신과 열처리에 의해서 만들어지는 반면에 γ 구조는 전기방사공정을 통하여 만들어지는 나이론 나노섬유형태나 용융물에서 급냉이나 낮은 연신속도에서 얻어진다.²⁸ 음이온중합기구로 나이론과 그 중합체들이 알루미늄금형에서 액체 단량체에서부터 고체 중합체로 중합이 되면, 중합과 동시에 중합반응열에 의해서 고체상태에서 이차결정화가 일어나서 높은 결정화도를 갖게 된다. Figure 6은 이온중합기구로 중합된 나이론과 나이론탄성체인 나이론공중합체들의 가열 DSC thermogram을 나타낸 것이다. DSC thermogram에서 나이론의 용융피크가 $220.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 와 $210.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 각각 나타난다. 용융온도를 비교하면 나이론에 비해서 나이론 탄성합체 들은 공중합체내에서 PE블록 함량이 증가함에 따라서 용융점저하(melting point depression)와 용융열이 감소된다(Table 1). 이러한 공중합체의

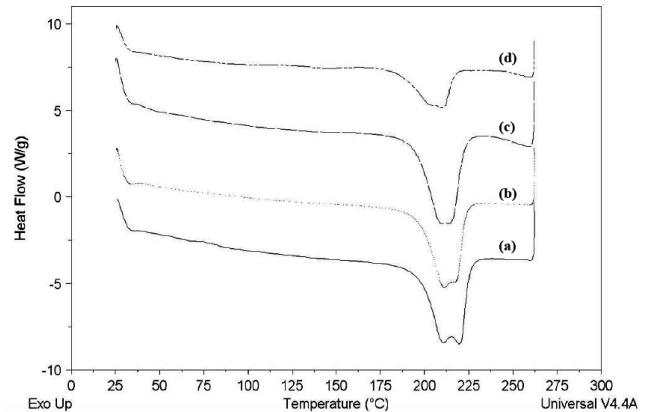


Figure 6. DSC thermograms of (a) nylon, (b) nylon elastomer(PE10), (c) nylon elastomer(PE15), and (d) nylon elastomer(PE20). The heating rate is $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ in the nitrogen flow.

Table 1. Heat of fusion and melting temperature of nylon and nylon elastomers. These are obtained from the DSC thermograms in the Figure 7.

	$T_{m1}(\text{ }^{\circ}\text{C})$	$T_{m2}(\text{ }^{\circ}\text{C})$	$\Delta H(\text{J/g})$
nylon	210.2	220.0	622.6
nylon block copolymer(PE10)	210.8	217.8	582.7
nylon block copolymer(PE15)	209.9	214.9	535.5
nylon block copolymer(PE20)	203.5	210.5	275.6

용융점저하현상은 희석효과(diluent effect)에 기인하는데, 이것은 공중합체내의 결정가능한 성분인 PA블록의 감소와 함께 나이론 탄성합체가 결정화가 되는 과정에서 주쇄에 있는 PE 세그먼트가 결정화를 방해시킴에 따라서 결정 크기(crystal size)가 영향을 받기 때문이다.²⁹

Figure 7은 나이론과 나이론공중합체들을 $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 5분정도 용융한 후 $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 냉각을 한 후 얻는 강온결정화(cold crystallization) 결과이다. 이 결과로 볼 때 나이론은 나이론공중합체들의 강온결정화곡선과 비교하면 나이론은 높은 결정화온도를 갖고 많은 결정화에너지를 갖고 있다. 나이론공중합체들에 있어서 비결정화부분인 PE블록이 많을 수록 결정화가 더 낮은 온도에서 일어나고 또한 결정화된 분율이 작다. 이것은 결정화과정에서 비결정화부분인 PE블록이 나이론공중합체의 사슬 유동성을 저하시키고 나이론공중합체에서 결정화되는 분율을 낮게 하기 때문이다.

Figure 8은 이온중합된 나이론과 나이론탄성체들을 개미산에 용해하여 고분자용액을 만든 후 이를 전기방사공정을 통하여 나노섬유로 제조한 후 이를 사용하여 DSC 분석을 한 것이다. Figure 6과는 다르게 단일 용융피크를 나타내고 있다. 전기방사에 의해서 제조된 나이론 6의 나노섬유들은 전기방사과

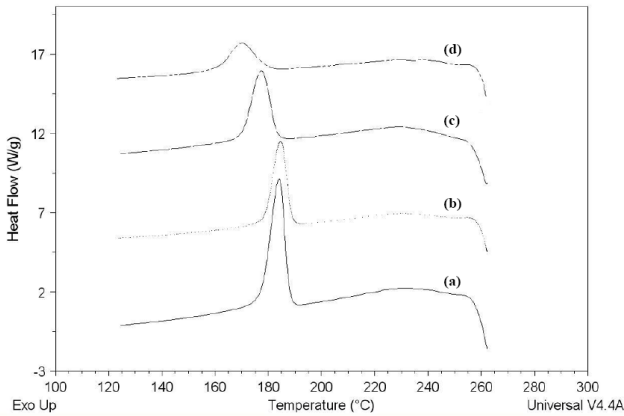


Figure 7. DSC thermograms of electrospun (a) nylon, (b) nylon elastomer(PE10), (c) nylon elastomer(PE15), and (d) nylon elastomer(PE20). The cooling rate is 10 °C/min in the nitrogen flow.

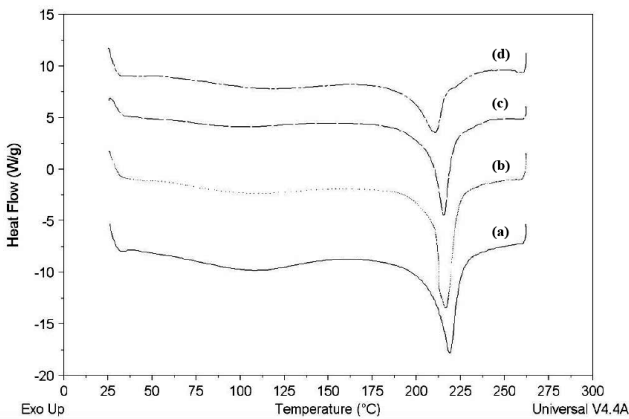


Figure 8. DSC thermograms of electrospun (a) nylon, (b) nylon elastomer(PE10), (c) nylon elastomer(PE15), and (d) nylon elastomer(PE20). The heating rate is 10 °C/min in the nitrogen flow.

정에서 많은 응력(stress)이 섬유에 가해지고, 이러한 높은 응력은 섬유의 결정구조에 영향을 주고 전기방사공정으로 제조된 나이론 6은 γ 구조를 갖는다고 주장하였다.³⁰⁻³² Figure 8에서 보면 나이론은 나이론탄성체와 비교하면 용융온도는 높고, 용융열 또한 크다. 나이론공중합체들에 있어서는 PE블록비율이 높을수록 용융온도는 낮고 용융열이 작다. 이것은 Figure 6에서와 같이 나이론탄성체에서 무정형인 PE블록에 기인한다.

4. 인장강도측정

Figure 9은 전기방사된 나노섬유들로 이루어진 부직포의 인장강도와 신율의 측정결과를 나타내고 있다. FE-SEM 사진(Figure 4)에서 보듯이 부직포상태의 필름은 특정한 방향으로 배향이 되어 있지 않다. 나이론부직포의 인장강도는 9.2 MPa

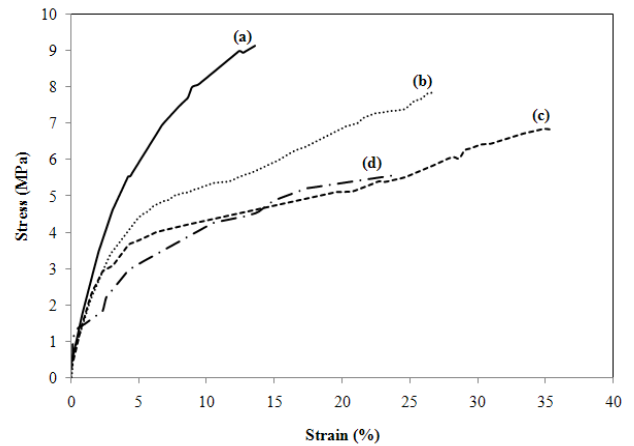


Figure 9. Tensile stress-strain curve of non-woven web of (a) nylon, (b) nylon elastomer(PE10), (c) nylon elastomer(PE15), and (d) nylon elastomer(PE20).

이고, 신율은 12%이다. 인장강도와 신율의 값은 측정에 사용된 필름형태의 시료가 다공성의 부직포인점을 고려하면, 실제 재료의 강도경우보다 낮게 나타낸다. 기계적 특성은 공중합체 내 연질블록인 PE블록의 비율이 증가할수록 인장강도는 점진적으로 감소를 하였고, 반면에 신율은 증가를 하였다. PE20의 경우 블록사이의 불균일성에 의한 신율의 급격한 감소하였다.

5. 접촉각 측정과 상압플라즈마처리

플라즈마를 사용하여 플라스틱을 포함하여 직물표면의 마찰계수, 표면에너지, 정전기특성을 간단하게 변화시킬 수 있다.¹⁹⁻²³ 특히 상압플라즈마는 연속공정으로 플라스틱 표면이나 직물의 표면을 친수성이나 친유성으로 효과적으로 변화를시킬 수 있다. Figure 10은 전기방사된 나이론부직포와 전기방사된 나이론탄성합체들의 부직포의 표면에 증류수액적을 놓고 액적모양으로 고분자들의 친수성 정도로 나타낸 결과이다. 나이론에 비해서 나이론탄성합체의 표면은 더 친수성을 나타내고 있다. Figure 11는 전기방사공정으로 제조된 나이론부

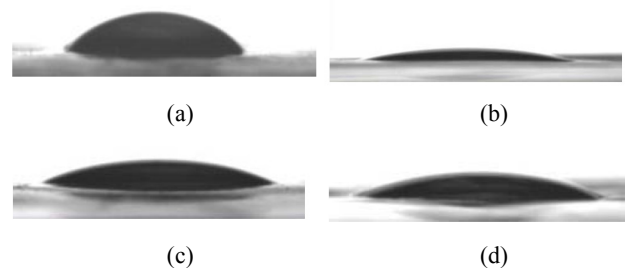


Figure 10. Shape of water drop on the non-woven surface of (a) nylon, (b) nylon elastomer(PE10), (c) nylon elastomer(PE15), and (d) nylon elastomer(PE20).

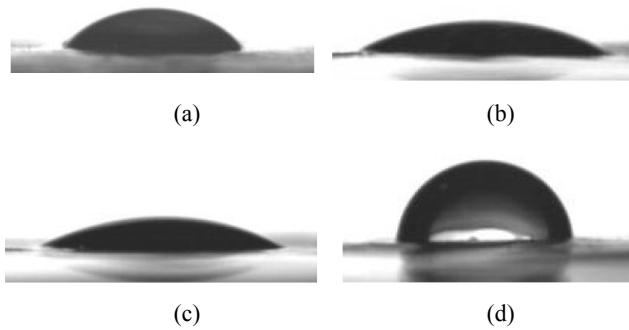


Figure 11. Shape of water drop on the non-woven surface of (a) nylon, (b) plasma treated nylon with O_2 as a reactive gas (c) plasma treated nylon with N_2 as a reactive gas, and (d) plasma treated nylon with CH_4 as a reactive gas.

Table 2. Contact angle measurement on the surface of non-woven web at room temperature.

	Contact angles ($^\circ$)			
	Untreated surface	O_2 Plasma treated surface	N_2 Plasma treated surface	CH_4 Plasma treated surface
nylon	41.4	27.0	26.4	76.8
nylon elastomer (PE10)	19.8	9.6	9.7	66.2
nylon elastomer (PE15)	20.0	11.7	12.5	65.4
nylon elastomer (PE20)	20.0	14.8	15.6	68.2

직포의 표면을 O_2 , N_2 , CH_4 를 반응기체로 하는 상압플라즈마 장치로 표면개질을 한 후 접촉각을 측정된 결과 이다. Figure 11(b)는 부직포의 표면에 O_2 가 3-5%로 He기체 포함이 된 플라즈마로 처리하였다. 반응기체로 O_2 로 사용한 경우 접촉각이 반응기체를 사용하지 않은 경우에 비하여 크게 감소하여 친수성화가 되었음을 알 수 있다. 이것은 플라즈마에 의하여 고분자표면에서 고분자의 탄소사슬이 분해되어서 라디칼이 만들어지고, 이어서 O_2 와 반응하여 카르보닐($C=O$)기나 에스터(COO)기 등이 생겨서 친수성을 갖게 되기 때문이다. Figure 11 (c)는 N_2 를 반응기체로 사용한 플라즈마로 표면을 개질한 경우로 이때의 결과는 O_2 플라즈마의 처리효과와 유사한 결과를 나타내고 있다. 반면에 CH_4 를 반응기체로 사용한 경우에는 나이론부직포의 표면이 크게 소수성으로 변화가 되었을 알 수 있다(Figure 11(d)). 이것은 플라즈마에 의해서 플라스틱표면에 생성된 라디칼들이 CH_4 와 반응을 하여서 표면을 보다

소수성의 막으로 만들기 때문이다. Table 2은 나이론과 나이론공중합체들의 표면을 다양한 반응기체를 사용하여 표면을 개질시킨 후 증류수를 사용하여 접촉각을 측정한 결과를 요약한 것이다. 나이론탄성합체에 있어서 친수성은 나이론탄성합체의 PE블록의 조성물에 크게 영향을 받지 않았다. CH_4 를 반응기체로 플라즈마를 처리한 경우 나이론에 비교하여 나이론탄성체 표면이 덜 소수성임을 나타내고 있다.

IV. 결 론

나이론 및 나이론공중합체를 음이온중합기구를 이용하여 알루미늄금형에서 캐스팅방법(casting process)으로 제조하였다. 이 나이론과 나이론탄성체들을 이용하여 전기방사방법으로부터 100~180 nm의 직경을 갖는 나노섬유와 이들 나노섬유들로 이루어진 다공성부직포를 제조할 수 있었다. FE-SEM을 이용하여 미세구조를 관찰을 한 결과 나이론공중합체 나노섬유에서는 PE블록의 분율이 증가할수록 섬유의 직경이 증가하고 나노섬유의 직경분포가 넓어짐을 나타내었다. DSC 분석 결과 나이론탄성체의 경우 PE블록에 의해서 용융점저하현상이 나타났다. 강온결정화의 경우에서도 나이론공중합체는 PE블록에 의하여 낮은 결정화온도와 결정화에너지의 감소가 나타났다. 전기방사공정을 이용하여 만든 나이론과 나이론공중합체들의 기계강도를 평가하기 위해서 인장실험을 수행한 결과를 보면 나이론은 우수한 강도와 낮은 신율을 보인다. 반면에 나이론탄성체는 공중합내에서 PE블록의 함량이 증가하면 인장강도는 감소가 되나 인장신율은 증가 된다. 접촉각을 측정한 결과를 보면 나이론에 비해서 나이론공중합체의 친수성 정도가 더 크음을 알 수 있다. 상압플라즈마를 이용하여 나이론과 나이론공중합체의 표면의 특성을 변화시킬 수 있다. 표면개질된 나이론의 경우에 있어서, 반응기체로 O_2 와 N_2 을 이용한 경우에는 친수성이 증가된 반면에 반응기체가 CH_4 인 경우에는 소수성이 크게 증가가 되었다. 나이론공중합체에 대해서 상압플라즈마를 사용한 표면개질을 한 결과도 유사한 결과를 보여 주고 있다.

전기방사공정을 이용하여 나이론과 나이론공중합체로부터 제조한 다공성의 부직포는 높은 다공성과 나이론의 고유한 특성인 우수한 기계강도를 보유하고 있다. 이러한 특성을 이용하여 분리막이나 의료용 소재로 응용이 가능하다. 상압플라즈마공정으로 전기방사된 부직포 표면을 반응기체에 따라서 소수성이나 친수성으로 효과적으로 개질을 할 수 있다. 특히 이 공정은 자연친화적이며 동시에 연속공정이 가능하며, 향후 기능성 직물제조나 필름의 인쇄성이나 접착테이프의 접착력 개선에 응용을 할 수 있다.

감사의 글

본 연구는 환경대학교 2007년도 학술연구조성비의 지원에 의해서 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- R. J. M. Borggreve, R. J. Gaymans, J. Schuijjer, and T. F. Housz, "Brittle-Tough Transition in Nylon-Rubber Blends", *Polymer*, **28**, 1489 (1987).
- S. Wu, "Phase Structure and Adhesion in Polymer Blends", *Polymer*, **26**, 1885 (1985).
- M. I. Kohan, "Nylon Plastics Handbook", p. 236, Hanser Publishers, New York, 1995
- J. Stehlicek, J. Hauer, and R. Puffr, "Block Copolymers of 6-Hexanlactam and 12-Dodecanlactam", *Polymer*, **37**, 2533 (1996).
- M. V. Pandya, M. Subramaniam, and M. R. Desai, "Synthesis and Characterization of Nylon 6 Triblock Copolymer Using New Hybrid Soft Segment", *Eur. Polym. J.*, **33**, 789 (1997).
- T. O. Ahn, S. C. Hong, H. M. Jeong, and J. H. Kim, "Nylon 6 - Polyethersulfone - Nylon 6 Block Copolymer", *Polymer*, **38**, 207 (1997).
- R. M. Hedrick and J. D. Gabbert, *ACS Symp. Ser.*, **270**, 1135 (1985).
- Y. Li, Z. Huang, and Y. Lu, "Electrospinning of Nylon 6, 66, 1010 Terpolymer", *Eur. Polym. J.*, **42**, 1696 (2006).
- G. C. Rutledge and S. V. Fridrikh, "Formation of Fibers by Electrospinning", *Advanced Drug Delivery Rev.*, **59**, 1384 (2007).
- S. O. Han, J. H. Youk, K. D. Min, Y. O. Kang, and W. H. Park, "Electrospinning of Cellulose Acetate Nanofiber Using a Mixed Solvents of Acetic Acid-Water", *Mater. Lett.* **62**, 759 (2008).
- Y. J. Ryu, H. Y. Kim, K. H. Lee, H. C. Park, and D. R. Lee, "Transport Properties of Electrospun Nylon 6 Non-woven Mats", *Eur. Polym. J.*, **39**, 1883 (2003).
- Y. C. Ahn, S. K. Park, G. T. Kim, Y. J. Hwang, C. G. Lee, H. S. Shin, and J. K. Lee, "Investigation on Characteristics of Thermal Conductivity Enhancement of Nanofluids", *Current Appl. Phys.*, **6**, 1030 (2006).
- I. S. Chronakis, S. Grapenson, and A. Jakob, "Conductive Polypyrrole Nanofibers via Electrospinning", *Polymer*, **47**, 1597 (2006).
- K. Kim, M. Yu, X. Zong, J. Chiu, D. Fang, Y. Seo, B. Hsiao, B. Chu, and M. Hadjiargyrou, "Control of Degradation Rate and Hydrophilicity in the Electrospun Non-woven Poly(D, L-lactide) Nanofiber Scaffold for Biomedical Applications", *Biomaterials*, **24**, 4977 (2003).
- Z. M. Huang, Y. Z. Zhang, M. Kotaki, and R. Ramakrishna, "A Review on Polymer Nanofibers by Electrospinning", *Compos. Sci. and Techn.*, **63**, 2223 (2003).
- A. Bogaerts, E. Neyts, R. Gijbels, and J. Mullen, "Gas Discharge Plasma and Their Applications", *Spectrochimica Acta*, Part B, **57**, 609 (2002).
- H. E. Wagner, R. Brandenburg, K. V. Kozlov, A. S. Sonnenfeld, P. Michel, and J. F. Behnke, "The Barrier Discharge: Properties and Applications to Surface Treatment", *Vacuum*, **71**, 417 (2003).
- J. B. Lynch, P. D. Spence, D. E. Baker, and T. A. Postlethwaite, "Atmospheric Pressure Plasma Treatment of Polyethylene via Pulse Barrier Discharge", *J. Appl. Polym. Sci.*, **71**, 319 (1999).
- M. S. Kim, G. Khang, and H. B. Lee, "Gradient Polymer Surface for Biomedical Applications", *Prog. Polym. Sci.*, **33**, 138 (2008).
- R. Morent, N. De Geyter, J. Verschuren, K. De Clerck, P. Kiekens, and C. Leys, "Non-thermal Plasma Treatment of Textiles", *Surface & Coatings Technology*, **202**, 3427 (2008).
- R. M. Hedrick, J. D. Gabbert, "A new RIM system from nylon 6 block copolymers: Chemistry and Structure"; presented at the AIChE National Meeting; Detroit, August 17, 1981.
- H. Mooij et al. in "UTECH 90 Conference Papers"; Crain Communications: London, 118-121, 1990.
- V. Pandya, M. Subramaniam, and M. R. Desai, "Synthesis and Characterization of Nylon 6 Triblock Copolymer Using New Hybrid Soft Segment", *Eur. Polym. J.*, **33**, 789 (1997).
- C. Ibanes, M. de Boissieu, L. David, and R. Seguela, "High Temperature Behavior of the Crystalline Phase in Unfilled and Clay Filled Nylon 6", *Polymer*, **47**, 5071 (2006).
- T. Sakurai, G. Amador, and T. Takahashi, "Block Copolymers Based on Nylon 6 and Polyethylene Glycol", *Polymer*, **39**, 4089 (1998).
- J. S. Stephens, D. B. Chase, and J. F. Rabolt, "Effect of the Electrospinning Process on Polymer Crystallization Chain Fibers Conformation in Nylon 6 and Nylon 12", *Macromolecules*, **37**, 877 (2004).
- M. Afshari, R. Kotek, and A. E. Tonelli, "Nanofibers and Nanotechnology in Textiles", p. 71, Woodhead Publishing Ltd, London, 2007.
- M. V. Jose, B. W. Steunrt, V. Thomas, D. R. Dean, M. A. Abdalla, G. Price, and M. Janowski, "Morphology and Mechanical Properties of Nylon 6/MWNT Nanofibers", *Polymer*, **48**, 1096 (2007).