

폴리아미드의 二重溶融現像

Multiple Melting Behavior of Polyamides

曹元鎬·趙現泰

I. 머리말

DTA, DSC 등 열분석법에 의해 고분자의 용해거동과 관계되는 많은 문제들을 취급할 때 용해곡선의 endothermic maximum 으로부터 용점을, 용해곡선의 면적에 의해 결정화도, 그리고 그폭의 넓이와 모양으로부터 결정의 크기분포 등의 지식을 얻을 수 있다.

연신 및 열처리한 결정성 고분자가 DSC 열곡선상에서 두개의 용융피크를 나타낸다는 사실은 오래전부터 널리 알려져 왔다. 1953년 Wilhoit와 Dole¹에 의하여 nylon 66이 두개의 용융을 가진다는 사실이 보고된 이래 여러각도에서 그것에 대한 해석이 시도되어져 왔다.

1955년 White²는 배향된 nylon 66이 두개의 용융피크를 나타냄을 보고하고 그 두개의 피크 중 낮은 용점의 피크는 배향된 결정의 비배향화에 의한 것이며 높은 용점은 결정의 용해에 의한 것으로 설명하였다.

그러나 용해거동을 측정하기 위해서는 시료를 가열, 승온시키는 것이 필요하며 이경우 승온 과정에서 시료의 결정상태가 변화되기 쉬우므로 관측된 결과는 측정전의 결정의 용해거동과 다르게 된다. 따라서 결정상태나 용해거동을 논하기 위해서는 측정중 구조변화를 수반하지 않는 스위 zero entropy production path method가 사용되어야 한다.

II. 폴리아미드의 용해거동과 Morphology

Fig. 1은 165~220°C 사이의 여러온도에서 annealing (1 hr)한 nylon 6의 DSC 열곡선이다(승

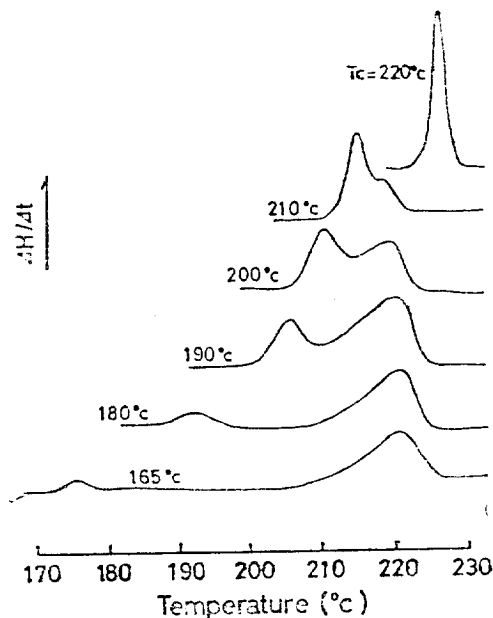


Figure 1. Thermograms of nylon 6 heat treated at T_c for 1 hr.

온속도 10°C/min)^{5,6}. Annealing 온도가 210°C 이상에서는 하나의 피크를 보이나 저온에서는 넓은범위의 두개의 피크를 볼 수 있다. 저온피크는 annealing 온도에 따라 직선적으로 상승하고 면적도 증가하는 반면 고온피크는 annealing 온도에 무관하게 거의 220°C 부근에서 일정하다. 이와같이 저온피크가 annealing 온도에 따라 상승하는 현상은 lamella crystal의 thickening 및 승온과정중 defect crystal의 재결정화에 의한 것으로 설명하고 있다. 고온측의 피크는 reorganization이 승온속도를 따르지 못하는 결정영역에 의해서 생기는 것으로 보았다. 따라서 저온측의 피크는 lamella 표면에 defect가 있기

서울대학교 공과대학 섬유공학과 (Won Ho Jo and Hyun Tae Cho, Department of Textile Engineering, Seoul National University)

때문에 reorganization이 쉬운 partially extended chain lamella의 결정구조이고 고온측 피크는 reorganization이 어려운 folded lamella crystal에 의한 것으로 생각된다.

Fig. 2는 nylon 66 연신사의 annealing temperature에 따라 DSC 열곡선의 변화를 나타낸다⁷.

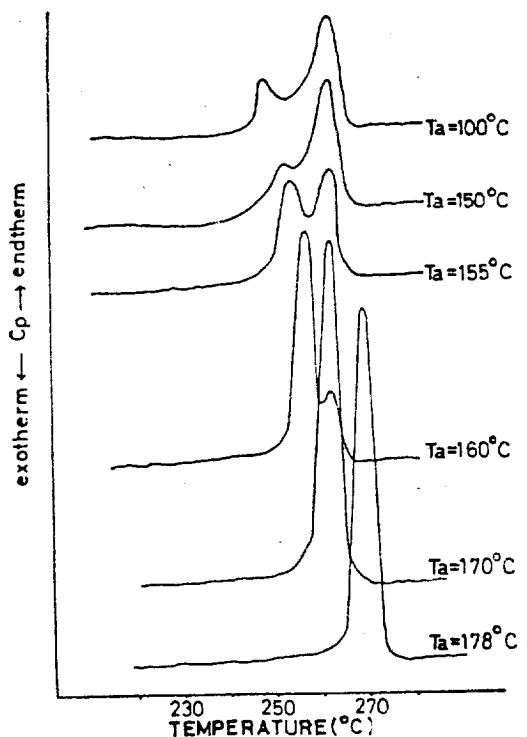


Figure 2. Changes of melting curve with wet heat-treatment. T_a shows the treated temperature. Sample: drawn at 50°C in water.

Nylon 66에서도 열처리 전에는 없었던 저온피크가 나타나며 그 피크의 위치는 annealing temperature가 증가할수록 높아지고 그것의 면적은 커지며 반대로 고온측 피크는 점차 소멸된다. Takemori 등⁷은 이와같은 현상을 연신에 의한 고분자의 이중구조의 형성으로 설명하였다. 다시 말하면 저온측의 피크는 열처리 과정에서 재결정화에 의해서 형성된 새로운 결정의 융점에 해당한다고 보았다. 이러한 결정은 비교적 자유롭게

결정화할 수 있는 구조, 즉 비교적 비결정 영역에 해당하는 tie molecule의 수가 적게 함유된 구조를 가지고 있으므로 tie molecule에 의한 super-heating 효과가 적은 반면 결정의 thickness에 의한 융점의 상승효과가 더 크다고 생각하였다. 한편 고온측 피크는 비교적 tie molecule의 수가 많아 super-heating이 쉬운 결정구조에 기인한 것으로 생각하였다. Annealing temperature 및 time이 증가할수록 lamella crystal의 두께가 증대되어 융점을 상승시킨다는 다른 보고도 있다⁸.

Bell⁹ 등은 배향도가 매우 낮은 nylon 66 yarn을 270°C에서 급냉시켰을 때와 서냉했을 때의 DSC 측정 결과 급냉에 의해서는 single endotherm peak가 서냉에 의해서는 double endotherm peak가 나타남을 관찰하였다. 서냉때의 DSC 열곡선으로 부터 annealing time에 무관하게 일정위치 (256°C)에서 나타나는 peak I과 annealing time이 증가하면 위치(온도) 및 peak size가 커지는 peak II로 분석하였다. Peak II는 annealing time이 길면 peak I보다 높은 온도에 위치하기도 한다(Fig. 3, 4). 위와같은 현상은 annealing time을 일정하게 했을 때 annealing 온

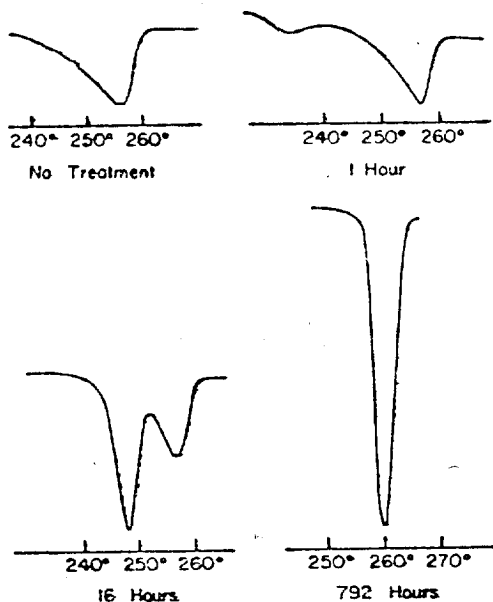


Figure 3. Differential scanning calorimeter data: nylon 66 undrawn yarn annealed at 220°C.

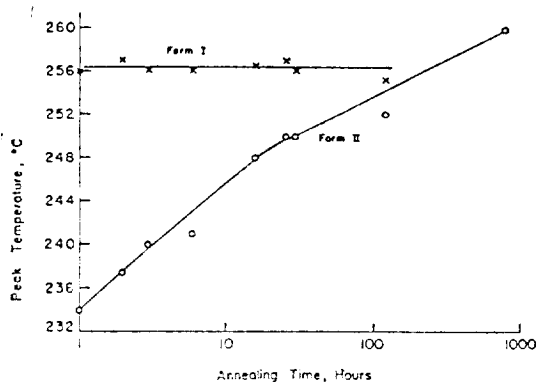


Figure 4. Change in melting temperature with annealing time.

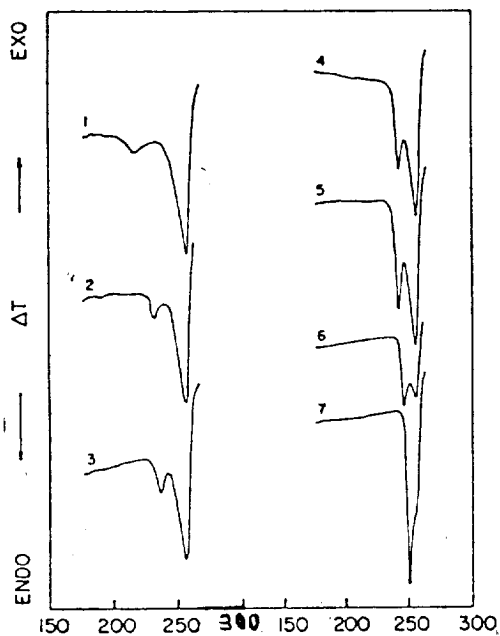


Figure 5. Change in melting behavior of undrawn yarn with annealing temperature.
(1) 210°C, (2) 215°C, (3) 220°C, (4) 225°C, (5) 230°C, (6) 235°C, (7) 240°C.
Annealing time: 1 hr.

도를 상승시켜 측정한 DSC 열곡선에서도 관찰할 수 있었다(Fig. 5). Fig. 6은 연신비에 따른 peak I 과 II의 변화를 보인 것으로 연신비가 2.2

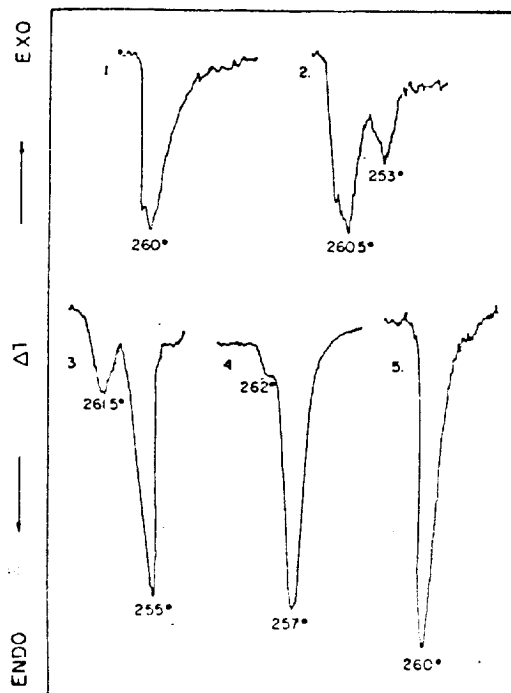


Figure 6. Differential scanning calorimeter data for nylon 66 drawn to different draw ratio.

(1) 2.0x, (2) 2.2x, (3) 2.8x, (4) 3.2x, (5) 3.6x.

이하에서는 peak I 만 나타나며 이 이상에서는 peak II가 peak I 보다 낮은 온도에서 나타난다. Annealing 에서와 같이 peak I 은 연신비에 무관하게 일정 온도에서 나타나는 반면 peak II 는 연신비가 증가할수록 고온쪽으로 이동되며 두 peak 아래의 면적은 일정하다. Fig. 3, 4 및 6에서 특이한 것은 annealing 이나 drawing에 의해서 I → II 또는 II → I의 변환이 가능하다는 것이다. 변환속도는 II → I 이 빨리 일어나는 반면 I → II는 훨씬 느리다. Bell 등^{9,10}은 위의 peak I 및 peak II에 해당하는 물질을 각각 form I 및 form II로 정의하고 form I은 동력학적으로 우세한 형태이며 form II는 열역학적으로 우세한 형태로 해석하였다. 이들의 annealing 및 drawing에 대한 변화로부터 두개의 피크가 나타남은 각각의 form이 crystal perfection의 차

이에 기인된다고 생각했다. 즉 form I 은 결정이 거의 완전하여 이 결정의 녹는점은 거의 변하지 않는 반면 form II 는 덜 완전한 결정으로 여러 조건에 의해서 용점이 변화된다는 것이다.

form I 과 form II 의 crystal morphology 는 확실히 규명되지 못했으나 이들이 배향이나 결정의 크기분포의 차이에 의한 것은 아닌 것 같다⁹. 또 nylon 섬유유 의 α, γ form 은 서로 다른 melting peak 를 보이니^{11, 12, 13} $\alpha \leftrightarrow \gamma$ transition 이 heating 에 의해서는 변환되지 않으므로 이들을 α, γ form 으로 대응시킬 수 없다.

충분히 연신된 nylon 66에서도 두개의 endotherm peak 가 관찰 되는데 이때 DSC의 heating rate 를 증가시키면 Fig. 7에서 보는 바와 같이 form II 의 피크가 커지는 반면 form I 의 피크가 감소하는 현상을 보인다¹⁰. 마찬가지로 그 피크의 온도위치도 II 가 증가하고 I 이 감소한다. Bell 등은 이런 현상을 high melting endotherm (form I) 은 저온에서 녹는 물질이 DSC 측정중 recrystallization 에 의해 생성된 crystal 의 용융으로 생각했다. 따라서 scanning speed 를 증가시키면 재결정화되는 물질 (form I) 의 양이 줄어 I 의 endotherm peak 가 감소하고 재결정화된 I 의 결정의 크기 및 perfection 이 감소되어 form I 의 용융점이 감소되는 것으로 설명했다. Form II

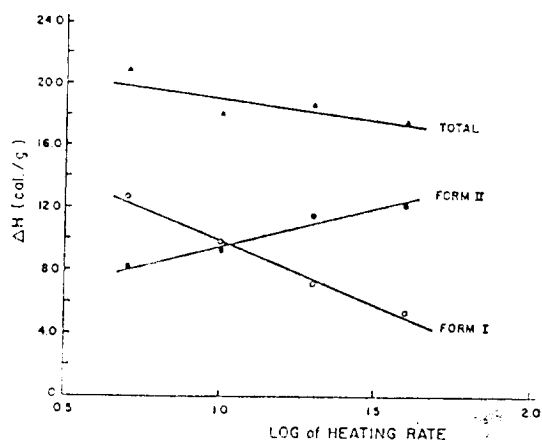


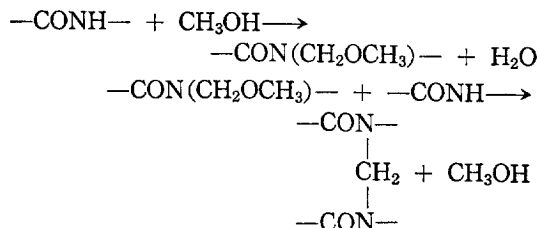
Figure 7. Heat of fusion vs. logarithm heating rate for nylon 66 yarn, drawn at room temperature and a draw ratio of 3.0X. The heating rate is expressed in degrees centigrade per minute.

는 장시간 또는 고온에서 annealing 하든지 냉연신 했을 때 super-heating 현상에 의하여 나타나는데 이로부터 form II 는 partially extended chain lamella 일 것으로 추정하였다. 왜냐하면 folded chain lamella 에서는 super-heating 현상이 거의 없기 때문이다.

III. Zero Entropy Production Path 방법

III-1. 비결정 영역의 아미드기를 Methoxymethylation 하는 방법

대부분의 선상고분자의 결정화는 folded chain lamella 를 형성하며 crystal defect 는 대개 lamella crystal 의 표면에 존재하는 것으로 생각한다면 고분자의 복잡한 용해거동은 이 defect crystal 을 조사해봄으로써 가능할 것이다. Arakawa 등⁵⁻⁷은 nylon 6 에서 두개의 용점이 나타나는 것은 고분자를 열분석할 때 가열에 의해 불안정하고 defect 가 많은 결정영역이 reorganization 에 의해 용점이 상승하거나 또는 extended chain crystal 의 superheating 현상 때문에 생기는 것으로 생각했다. 그들은 lamella 의 바깥부분을 methoxymethylation 에 의해 가교화하면 reorganization 과 superheating 현상을 방지할 수 있다고 생각하였다. Fig. 1에서 보는바와같이 여러온도에서 1hr annealing 한 nylon 6 의 DSC thermogram 은 열처리온도가 210°C 이상에서는 한개의 용융피크가 나타나고 그이하에서는 두개의 피크가 나타난다. 이때 methoxymethylation 에 의해 folded chain crystal 표면에 가교가 형성되면 reorganization 이나 superheating 의 방지가 가능함을 Fig. 9에서 확인할 수 있다. Fig. 8은 lamella 결정에 methoxymethylation 에 의한 가교가 형성된 모형을 보여준다. Methoxymethylation 에 의한 가교는 다음식으로 표현된다^{5,6}.



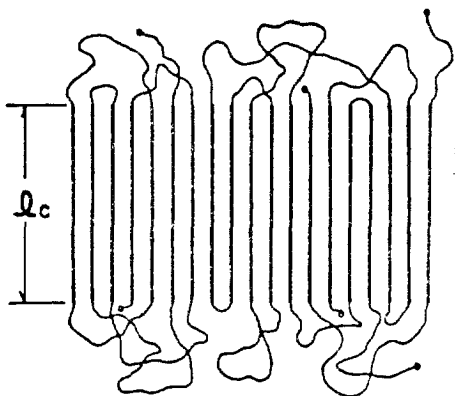


Figure 8. Schematic presentation of lamellar crystals of nylon 6 methoxymethylated to the optimum degree. Thick lines indicate crystalline segments while thin lines are segments unable to crystallize.

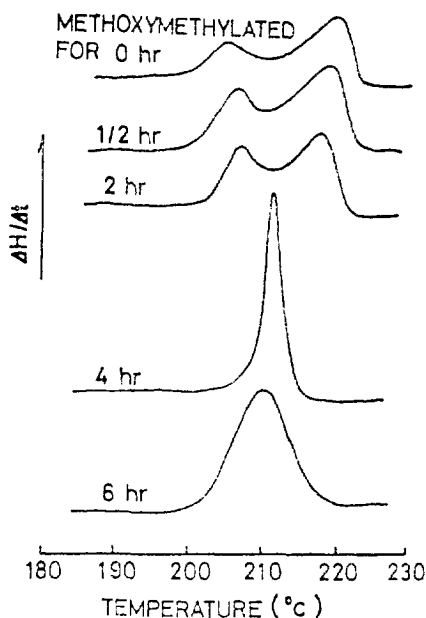


Figure 9. Changes in the melting behavior with methoxymethylation time for nylon 6 heat treated at 190°C for 1 hr.

Fig. 9는 190°C에서 1hr 열처리 한시료를 methoxymethylation 했을 때의 DSC 열곡선이다. 반응이 진행됨에 따라 저온측 피크와 고온측 피크는 서로 접근하게 되나 저온측 피크의 분율이

증가한다. 이것은 불안정한 결정의 thickening 및 recrystallization 등의 현상이 methoxymethylation에 의한 가교에 의해 비결정영역의 segment의 결정화 능력이 점차 상실됨에 기인하는 것으로 설명했다. 4hrs 이상 처리시 단일 피크를 보이며 이 반응조건 이상에서는 피크의 온도가 heating rate에 무관하게 나타났다. 이것은 측정중의 reorganization 및 결정의 superheating 현상이 methoxymethylation으로 완전히 배제됨을 알 수 있다. Methoxymethylation에 의해 얻어진 true melting point는 결정의 크기, 배열, annealing temp.와 melting point와의 관계로부터 알 수 있고 또 이들 관계로부터 nylon 6의 결정의 morphology를 추정할 수 있다. 즉 결정의 defect는 perfect crystal에 비해 excess free energy가 있게되며 excess free energy는 시료의 morphology와 다음관계를 가진다.

$$T_m = T_m^0 [1 - (2\sigma_e / l_c \Delta h_f)]$$

여기서 T_m^0 : equilibrium melting point

l_c : lamella의 두께

σ_e : 표면 자유 에너지

Δh_f : 결정의 단위부피당 용융열

T_m : defect crystal의 용점

Fig. 9에서 methoxymethylated nylon 6의 저온측 피크는 annealed sample의 morphology 또는 결정의 크기의 변화에 따른 용점임을 알 수 있

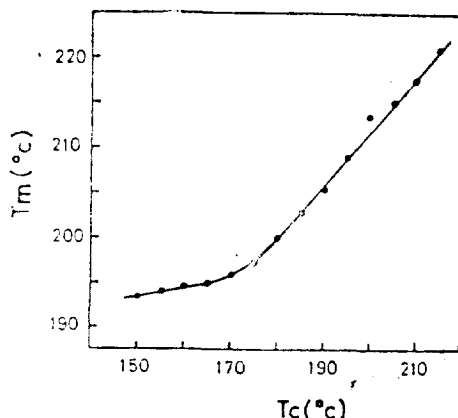


Figure 10. Melting temperature T_m vs. annealing temperature T_c for drawn nylon 6 filaments.

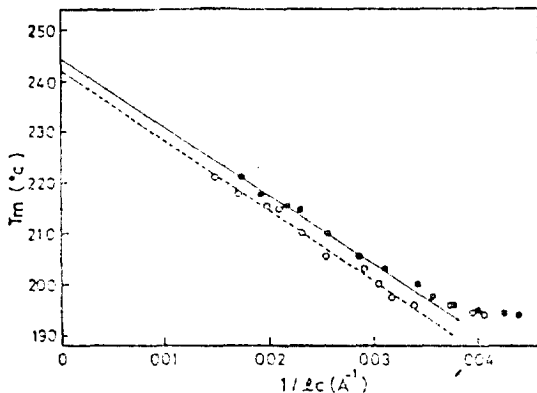


Figure 11. Relation of melting temperature T_m to the crystallite size in the direction of fiber axis for drawn nylon 6 annealed at various temperatures between 150 and 215°C; l_c calculated by using crystallinity values from (○) the density and (●) the heat of fusion.

다⁴. 따라서 methoxymethylation으로 생기는 단일 피크가 열처리 온도, 결정의 크기와 관련시키면 morphology를 추정 가능하다. Fig. 10은 용점 T_m 과 annealing temp. T_e 와의 관계를 보인 것으로 170°C 이상에서 직선관계가 성립된다. 실험적으로 구해진 nylon 6의 T_m° 와 σ_e 는 Fig. 11의 절편과 기울기로부터 각각 245°C와 42erg/cm²였다.

III-II. Acetylene 존재하에서 γ -선의 조사^{15,16}

열분석전에 acetylene gas를 비결정 영역에 흡착시키고 γ -선을 조사하여 비결정 영역에 가교를 도입시킴으로써 열분석 과정에서 reorganization을 방지함으로써 열분석데이터와 열분석 측정전의 morphology와의 관계를 설명하였다. Fig. 12는 미처리 nylon 66 yarn이 DSC 측정에서 연신사에서와 같이 두개의 피크를 보이나(점선) γ -선이 조사된 시료는 190°C에서 단일 피크를 보인다(Fig. 12 내의 숫자는 annealing temp.를 나타냄).

각 용융곡선은 annealing temperature에 대한 용점의 분포를 나타내는 것으로 216°C와 219°C까지 열처리한 시료는 두개의 흡열피크를 나타낸다. Annealed sample은 모두 α -form 이므로

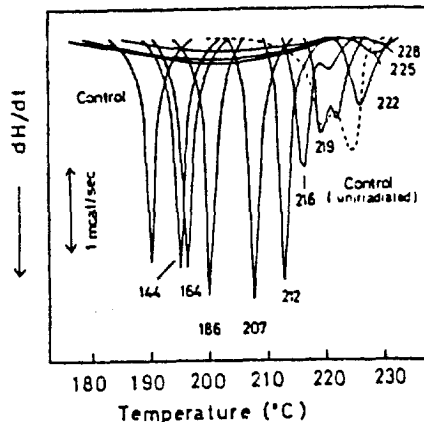


Figure 12. DSC melting curves of the irradiated annealed yarns. The maximum annealing temperature Tan is indicated. The dashed DSC curve is for the unirradiated original yarns.

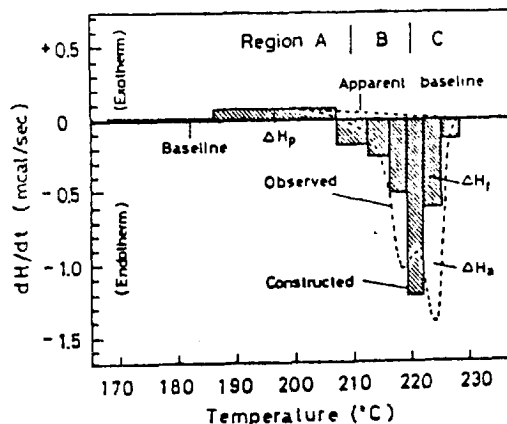


Figure 13. DSC diagram constructed for the unirradiated original yarns.

이들 두개의 피크는 각각 perfection이 다른 두개의 결정으로 해석하였다¹⁶. Fig. 12로부터 계산된 용융열로부터 이들 두개의 흡열 피크의 rate of heat absorption dH/dt 를 계산하여 block diagram으로 표시한 것이 Fig. 13에 나타나 있다.

위의 용융거동에 관한 Todoki 등의 해석은 다음과 같다^{15,16}. Crystal I은 초기 용융점 190°C 이하에서 reorganization이 시작되고 210°C에서 녹기 시작하여 216~219°C에서 급격히 용융,

222°C에서 완전히 녹는 것이다. 반면 210°C에서 recrystallization이 시작되는 crystal II는 216~219°C 사이에서 급격히 recrystallization이 진행되고 220°C에서 녹기 시작, 228°C에서 완전히 녹는다. 즉 Fig. 13의 A영역 (crystal I의 reorganization 영역)은 original crystal의 perfection에 의한것, C영역 (crystal II의 용융영역)은 crystal II의 용융에 의한 것으로 해석되었다. 따라서 unoriented nylon 66의 double melting peak는 DSC 측정중 다음 세단계 경로에 기인되는 것으로 해석 하였다.

- ① Perfection of original crystal
- ② Melting of the perfected crystal and recrystallization
- ③ Melting of the recrystallized crystal

III-III. 정장 (Constant Length) 상태에서의 DSC 측정^{16~18}

열측정 결과가 측정전의 고분자 구조를 충분히 반영하지 못하는 것은 승온과정에서 결정상태가 변하기 때문이다. 그한가지 예로 reorganization은 결정상태를 변화시킬 뿐만 아니라 비결정영역의 상태도 변화시켜 배향완화현상을 초래한다. 따라서 정장상태에서 측정하면 배향완화에 의한 수축현상을 방지할 수 있으므로 승온과정에서 reorganization을 억제할 수 있다¹⁶.

Fig. 14는 A: methoxymethylation법, B: 통상의 측정법, C: 정장상태하에서의 측정법으로 얻어진 nylon 6의 DSC 열곡선으로 A→B의 변화는 승온과정중 앞절에서 설명한 세단계 경로에 해당되며 A→C 변화는 다음에 설명된다. Fig. 15는 A방법으로 얻어진 annealed nylon 66의 용해거동을 보인 것으로 그것으로부터 다음과 같은 사실을 알 수 있다.

1. 220°C까지 열처리한 시료는 original crystal의 perfection이 대부분이다.
2. 220°C 이상의 열처리에 의해서는 perfected crystal의 용융이 열처리온도 상승에 따라 급격히 증가한다 (Fig. 12와 Fig. 15를 비교해 보면 crystal II와 관련된 용융이 없다).
3. Crystal I이 녹기시작하는 annealing temperature는 Fig. 12의 경우보다 10°C 높다. 즉 이것은 crystal I의 부분적 용융에 의해 짧은 열처리기간중 recrystallization이 될 수 없다는 의미다.

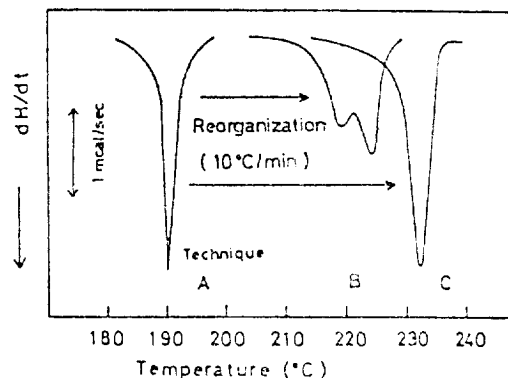


Figure 14. DSC curves of type A samples obtained by thermal analysis techniques A, B and C. In the text the curve obtained by technique A is called curve A, etc., for simplicity.

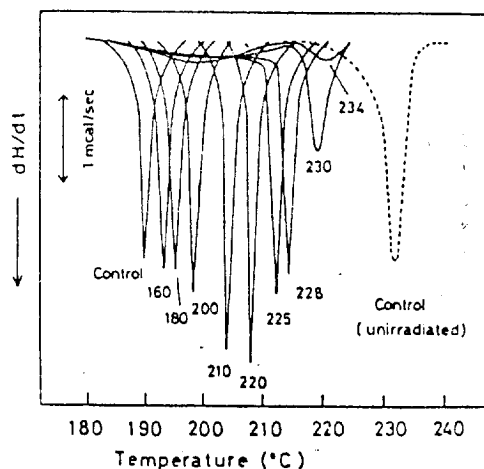


Figure 15. DSC curves of the nonisothermally annealed type A sample analyzed by technique A.

erature는 Fig. 12의 경우보다 10°C 높다. 즉 이것은 crystal I의 부분적 용융에 의해 짧은 열처리기간중 recrystallization이 될 수 없다는 의미다.

결론적으로 methoxymethylation 한 nylon 66의 정장상태에서의 DSC 측정은 승온과정에서는 double melting peak를 보이지 않고 다만 두가지의 과정 perfection of original crystal-melting of perfected crystal만 나타난다. 이것은 앞의 methoxymethylation 법과 비교해 볼때 partial

melting-recrystallization 과정이 없다. 다시 말하면 고분자의 용융중 double melting peak가 나타나는 것은 partial melting-recrystallization에 기인됨을 알 수 있다.

IV. 맺는말

1953년경 nylon 섬유의 DSC 측정결과 두개의 융점피크를 나타낸다는 보고 이래 이에대한 현상을 두고 여러각도에서 연구되어 현재 이의 해석이 크게 네가지 방향에서 제시되고 있다. 첫째 이중용융피크는 배향된 결정의 비배향화에 의한 피크와 결정영역의 용해에 의한 것이라는 설명과 둘째 단결정의 크기나 perfection이 서로 다른 것들이 혼재함으로써 나타난다는 주장과, 셋째 섬유내에 morphology가 다른, 다시말하면 extended chain으로 형성된 결정과 folded chain으로 된 결정의 혼재에 의한 것이라는 설명 및 네째 용해과정중 초기결정의 용융및 재결정화와 재결정된 결정의 재용융에 의한 효과가 복합적으로 나타남으로서 이중용융 피크를 나타낸다고 설명하고 있다. 아직 어느 것도 확실한 지지를 받고 있는 것은 없으나 고분자의 용융피크의 형태나 크기는 그물질의 결정구조와 밀접한 관계가 있음을 알 수 있으며 앞으로 이에 대한 보다 많은 연구가 기대된다.

참 고 문 헌

1. R. C. Wilhoit and M. Dole, *J. Phys. Chem.*, **57**, 14 (1953).
2. T. R. White, *Nature*, **175**, 895 (1955).
3. A. P. Gray and K. Casey, *J. Polym. Sci.*, Part B, **2**, 381 (1964).
4. T. Arakawa, F. Nagatoshi and N. Arai, *J. Polym. Sci.*, A-2, **7**, 1461 (1969).
5. T. Arakawa, F. Nagatoshi and N. Arai, *ibid*, **7**, 115 (1969).
6. T. Arakawa, F. Nagatoshi and N. Arai, *Seni-Gakkaishi*, **25**, 480 (1968).
7. H. Takemori, K. Miyasaka and K. Ishikawa, *ibid*, **26**, 74 (1969).
8. H. Mitomo, K. Nakazato and I. Kuriyama, *Polymer*, **19**, 1427 (1978).
9. J. P. Bell, P. E. Slade and J. H. Dumbleton, *J. Polym. Sci.*, A-2, **6**, 1773 (1968).
10. G. E. Sweet and J. P. Bell, *ibid*, **10**, 1273 (1972).
11. H. Hiram and A. Tanimura, *Seni-Gakkaishi*, **29**, 69 (1973).
12. M. Hiram and A. Tanimura, *Seni-to-Kokyo*, **5**, 417 (1972).
13. I. Abu-Isa, *J. Polym. Sci.*, A-1, **9**, 199 (1971).
14. M. L. Colclough and R. Baker, *J. Mat. Sci.*, **13**, 2531 (1978).
15. M. Todoki and T. Kawaguchi, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **15**, 1067 (1977).
16. T. Kawaguchi and M. Todoki, *Seni-Gakkaishi*, **34**, 11 (1978).
17. M. Todoki and T. Kawaguchi, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **15**, 1507 (1977).
18. M. Todoki and T. Kawaguchi, *Kobunshi Ronbunshu*, **31**, 427 (1974).