

연신 Nylon 6 필름의 Chain Conformation 변화에 관한 새로운 적외선 분석

김 갑 진 · 최 보 윤*

경희대학교 공과대학 섬유공학과 · *SKI 기술연구소

(1991년 2월 3일 접수)

A New Infrared Analysis of the Changes in Chain Conformation of Drawn Nylon 6 Film

Kap Jin Kim and Bo Yun Choi*

Department of Textile Engineering, Kyunghee University, Kyungki-do 449-701, Korea

*Research Center, SKI, Su Won, Kyungki-do, Korea

(Received February 3, 1991)

요 약 : 여러조건으로 연신 및 열처리한 나일론 6의 적외선 흡수스펙트럼을 curve resolution함으로써 각 흡수band를 보다 정확히 identification할 수 있었으며 연신과 열처리과정에서 발생하는 chain conformation의 변화를 정량적으로 분석할 수 있었다. 본 실험에서 얻은 결과는 다음과 같다. 929와 1036cm⁻¹ 피크는 α -형 trans isomer의 흡수에 해당하고 950, 960, 그리고 1028cm⁻¹ 피크는 α -형 chain fold와 관계가 깊고 γ -형 결정 피크인 913, 974 및 1000cm⁻¹ 피크중에서 974cm⁻¹ 피크의 크기가 가장 크게 나타났다. 929cm⁻¹ 피크는 α -결정의 양 뿐만 아니라 분자배향도 밀접한 관계가 있어 연신 비가 증가할수록 929cm⁻¹ 피크의 흡수강도와 복굴절률과는 상당히 좋은 상관관계를 보였다. 동일 연신비를 갖는 열처리 시료에서 929cm⁻¹의 흡수강도와 밀도와는 아주 좋은 선형관계를 보였으며 이로 부터 계산된 나일론 6의 완전비결정의 밀도는 1.1156 g/cc 이었다. 미연신 열처리 시료의 비결정 특성 피크인 980 cm⁻¹의 흡수강도와 밀도와는 상관관계로 부터 계산된 나일론 6의 순수 결정의 밀도는 1.2252 g/cc이었다.

Abstract : After the band deconvolution of IR spectrum of nylon 6 films subjected to drawing and annealing under different conditions, the absorption band of each component was identified and its exact absorbance could be obtained. The changes in chain conformation during drawing and annealing were analyzed in terms of the results of IR band deconvolution. The results obtained through this study are as follows : Both 929 and 1036 cm⁻¹ bands could be assigned to α -form trans isomer. 950, 960, and 1028 cm⁻¹ bands were assigned to α -form chain fold. γ -Form had absorption bands at 913, 974, and 1000 cm⁻¹, of which 974 cm⁻¹ band was the most intense. As draw ratio increased, there was a good correlation between absorbance of 929 cm⁻¹ band and birefringence. There was a good linear relationship between absorbance of 929 cm⁻¹ band and density for the same draw ratio. From this correlation, the amorphous density of unoriented specimen was estimated to be 1.1156 g/cc. There was

also a good linear relationship between absorbance of 980 cm^{-1} band assigned to amorphous region and density of undrawn annealed specimens. From this correlation the density of unoriented pure crystal was estimated to be 1.2252 g/cc .

서 론

Nylon 6의 결정형태는 주로 α - 및 γ -형으로 되어 있으며, 연신 및 열처리조건에 따라 α - 및 γ -결정의 함량이 서로 달라진다. Nylon 6의 결정형태에 대한 정성 및 정량분석은 주로 X-선 회절 또는 적외선 스펙트럼이 이용되고 있다.

X-선 회절을 이용한 nylon 6의 결정구조에 관해서는 Homes등¹에 의한 α -형 결정에 대한 보고, Vogelsong,² Bradbury,³ Arimoto등⁴에 의한 γ -형 결정 구조에 관한 보고, Kyotani등⁵에 의한 연신·열처리 시의 α - 및 γ -형 결정의 무게분을 변화에 대한 보고 등이 있다. 그러나 고분자의 결정구조를 X-선 회절로 분석하는 경우 X-선 회절강도는 signal/noise비가 작기 때문에 결과 해석시 인위적인 오차가 내포되기 쉬운 단점이 있다.

적외선 스펙트럼에 의한 nylon 6의 연구로는 solvent casting한 nylon 6 필름의 열처리와 요오드 처리의 적외선 스펙트럼으로부터 α -형 특성 피크와 γ -형 특성 피크를 확인한 보고,⁶ 연신 및 열처리에 의한 시료의 적외선 스펙트럼으로부터 결정과 비결정 특성 피크의 확인과 편광적외선 스펙트럼을 이용한 연신율에 따른 적외색성(Infrared dichroism)에 관한 보고⁷가 있다. Illers,⁸ Hallos,⁹ Simak¹⁰ 등은 nylon 6의 α -형, γ -형 결정과 비결정영역의 특성 피크의 위치 확인과 크기 변화를 고찰하였다. 그들이 제시한 바에 따르면 α -형 결정의 특성 피크는 $930, 950, 960, 1028, 1037\text{ cm}^{-1}$ 이고 γ -형 특성 피크는 $914, 976, 999\text{ cm}^{-1}$ 이며 비결정 특성 피크는 975 혹은 979 cm^{-1} 이다. 한편 Hallos¹¹는 974 cm^{-1} 는 비결정이나 γ -형 결정피크가 아니라 chain fold 피크라고 주장하였다.

이상의 연구자들은 적외선 스펙트럼에 의해서 nylon 6의 결정구조변화를 연신 및 열처리 조건별로

고찰하는 경우에 각 특성 피크의 흡광도를 측정할 때 실제로는 인접 피크와 중첩되어 있어도 각 성분피크로 분리해 내지 않고 그 wavenumber에 해당하는 흡광도를 보정없이 바로 읽었기 때문에 정확한 흡광도를 구하였다고 볼 수 없다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 본 연구에서는 연신 및 열처리 nylon 6 필름의 $1140\sim 900\text{ cm}^{-1}$ 영역의 적외선 스펙트럼을 각 특성 피크로 분리해 낸 후 각 특성 피크의 흡광도, 半價幅(Full width at half maximum), 또는 면적등으로 nylon 6 필름내의 결정 및 비결정구조의 변화를 정성 및 정량적으로 해석함과 동시에 그 결과와 복굴절율 및 밀도와의 상관관계를 얻었다.

실 험

시 료

밀도 1.133 g/cc , 두께 $60\mu\text{m}$ 인 미연신 nylon 6 필름(삼영화학제공)을 연신 및 열처리로 시료로 사용하였으며, 비결정, α -결정, γ -결정 시료의 제조는 고려합섬 nylon 6칩을 이용하였다.

실험방법

연신 및 열처리 : 실험제작한 일축 연신기를 Shimadzu Autograph DCS-500에 부착한 후 75°C 에서 연신속도 30 mm/min 로 건연신하였으며 연신비는 2와 3배로 하였다. 시료의 열처리는 시료를 定長裝置에 고정후 일정온도($120, 140, 160, 180, 200^\circ\text{C}$)에서 일정시간($10, 30, 60, 100, 200\text{ 분}$)동안 진공오븐에서 행하였다.

적외선 스펙트럼 측정 : Nicolet MX-1 FTIR Spectrometer를 사용하여 scan수 32, 분해능 2 cm^{-1} 로 하여 투과법으로 탄산가스과 수분이 제거된 공기 분위기에서 측정하였다. 이때 detector는 TGS detector를 사용하였다. 측정후 시료의 스펙트럼 data를 IBM-XT computer로 전송하여 hard disk에 ascii

format으로 저장후 나중에 band deconvolution에 이용하였다.

복굴절을 측정 : Nikon 편광현미경상에서 quartz wedge와 Senamont compensator를 사용하여 시료의 retardation을 측정하고 현미경에 부착된 Filar micrometer로 두께를 측정하여 다음 식으로 부터 복굴절을 계산하였다. 이때 두께와 retardation은 각각 3번 측정하여 평균값을 취했다.

$$\Delta n = \Gamma / d$$

여기서 Δn 은 복굴절을, Γ 는 retardation(nm), d 는 시료의 두께(nm)이다.

밀도 측정 : CCl_4 ($\rho = 1.584 \text{ g/cc}$)와 n-heptane ($\rho = 0.685 \text{ g/cc}$)의 혼합액으로 이루어진 밀도구배관(Davenport DMD 687/303)에서 시료당 3번 측정하여 평균하였다. 측정된 밀도는 다음식을 이용하여 무게분율 결정화도¹³를 계산하였다.

$$X_{cr}(\%) = \frac{\rho_c(\rho - \rho_a)}{\rho(\rho_c - \rho_a)} \times 100$$

여기서 ρ 는 시료의 밀도(g/cc), ρ_a 는 nylon 6의 순수비결정의 밀도(1.11 g/cc), ρ_c 는 nylon 6의 순수 결정의 밀도(1.23 g/cc)이다.¹

표준시료 제조 : Nylon 6칩을 아세톤으로 세정하고 hot press상에서 240°C로 용융시키면서 1500 kg/cm²으로 10분간 가압후 드라이아이스/아세톤에 급냉시켜 무정형 nylon 6 필름을 얻었다. 표준 α -결정시료는 Kyotani⁵의 방법에 따라 상기 무정형 시료를 210°C에서 18시간 열처리하여 얻었다. 표준 α -결정시료를 1.23N iodine/potassium iodide 수용액에 1주일간 침지후 15% sodium thiosulfate수용액으로 세척하여 표준 γ -결정시료를 얻었다.⁴ 이렇게 얻은 시료들을 사용하여 적외선 스펙트럼상에서의 비결정, α -결정, γ -결정시료의 특성피크를 확인하였다.

Band Deconvolution : 전보¹²의 band deconvolution program을 이용하여 1140~900cm⁻¹ 영역의 흡수 스펙트럼을 band deconvolution하였다. Band deconvolution하기 전에 nylon 6의 internal thick-

ness band로 알려진 1122±1cm⁻¹의 흡광도와 측정 범위내에서의 최소흡광도를 이용하여 전보¹²에서와 동일하게 각 시료의 흡수 스펙트럼을 normalize하였다. 이때 1140~900cm⁻¹ 영역내의 모든 성분 스펙트럼은 Lorentzian distribution한다고 가정하고 13개의 Lorentzian curve로 분리하였다.

결과 및 고찰

Fig. 1은 nylon 6의 무정형, α -결정, γ -결정의 적외선 흡수 스펙트럼을 나타낸 것이다. 비결정시료의 특성 피크는 980cm⁻¹로서 Simak의 보고¹⁰와 일치하며 α -결정의 특성피크는 여러보고^{8,10}에서와 같이 929, 950, 960, 1028, 1036cm⁻¹(shoulder 형태)로 나타났다. γ -결정의 특성 피크는 Simak의 보고¹⁰와 유사한 913, 974, 1002cm⁻¹에서 나타났다. 그런데 1074 및 1122cm⁻¹ 피크와 1122cm⁻¹의 주피크와 중첩되어 있는 1112cm⁻¹ 피크(Fig. 2 참조)는 nylon 6의 결정구조의 종류와는 무관하게 나타났다. 이상의 결과에 근거하여 모든 시료의 1140~900cm⁻¹ 구간에서 13개의 Lorentzian 곡선으로 분리하였다. 13개 피크

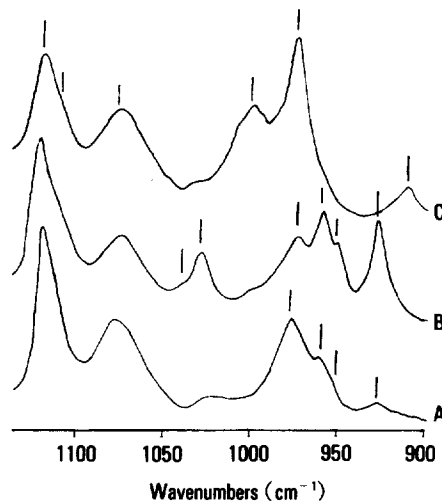


Fig. 1. Absorbance spectra of nylon 6 from 1140 to 900 cm⁻¹: (A) melt-quenched, (B) α -crystal, (C) γ -crystal.

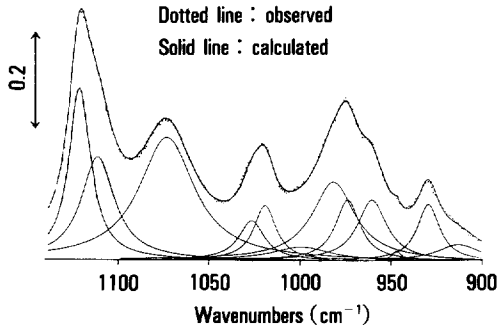


Fig. 2a. Deconvolution of the total absorbance of undrawn nylon 6 annealed at 120°C for 200min.

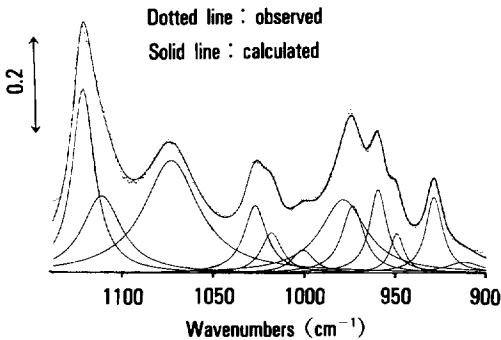


Fig. 2b. Deconvolution of the total absorbance of undrawn nylon 6 annealed at 200°C for 200min.

중 1018cm^{-1} 피크는 다른 연구보고^{9,10}나 고려합섬이 제공한 칩을 이용하여 얻은 비결정, α - 및 γ -결정 시료에는 나타나지 않고 삼영화학이 제공한 미연신 시료로 연신·열처리한 시료에만 나타나는 것으로 보아 그 필름제조시 첨가된 약제의 특성 피크로 보인다. 각성분 피크 분리시 program의 실행시간을 단축시키기 위하여 913 , 1074 , 1112cm^{-1} 피크의 위치는 고정하였으며 그외의 parameter는 변화하도록 하였다. 이때 각 피크위치 변경에 대한 초기 convergence factor는 0.001 , 피크의 높이와 반가폭의 변화에 대한 초기 convergence factor는 $0.1\sim 0.3$ 의 범위로 하였다.

Fig. 2는 열처리 시간을 200분으로 고정하고 열처리 온도를 변경하여 열처리한 미연신 시료중에서 대표적으로 열처리 온도가 120°C 와 200°C 인 시료의 IR 스펙트럼의 피크 분리의 결과를 보인 것이다. Fig. 3은 Fig. 2에서의 중요 피크의 흡광도 변화를 열처리 온도의 함수로 나타낸 것이다. 140°C 까지는 α -결정 특성 피크의 흡광도 증가는 거의 없으나 그 이후로 180°C 까지는 증가하다가 180°C 이후로는 α -결정의 함량 증가는 매우 작은 것으로 나타났다. 그런데 α -결정 표준시료에서 shoulder 형태를 보였던 1036

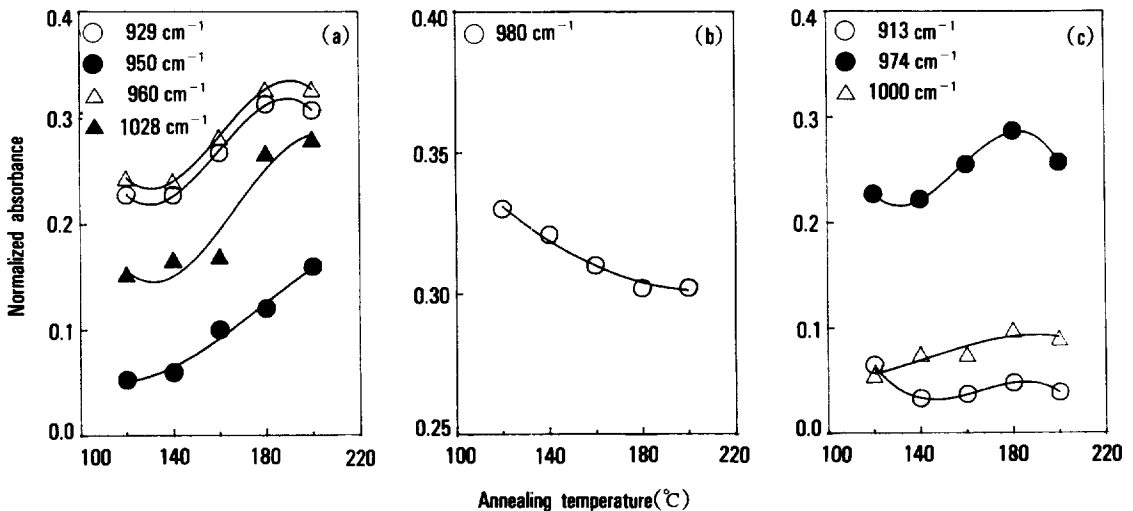


Fig. 3. Dependence of characteristic absorbances on annealing temperature for undrawn nylon 6 annealed for 200 min : (a) α -crystalline absorbances, (b) amorphous absorbance, (c) γ -crystalline absorbances.

cm^{-1} 피크의 흡광도는 열처리 조건에 관계없이 거의 0에 가깝게 나타났다. 비결정 특성인 980cm^{-1} 피크의 강도는 α -특성 band와는 반대되는 경향을 보이며, γ -결정 특성인 $913, 974, 1000\text{cm}^{-1}$ 피크의 강도는 180°C 까지는 약간 증가하는 경향을 보이다가 180°C 이후는 거의 일정하거나 다소 감소하는 경향을 보이고 있다.

열처리 시간이 증가하거나 열처리 온도가 높을수록 nylon 6의 결정화도가 증가하는 것은 주지의 사실이다. 생성 결정내에 α -결정의 함량이 γ -결정의 함량보다 월등히 높다는 결과는 이미 X-선 회절을 이용하여 다른 연구자⁵에 의해 발표된 바 있다. 본 연구의 적외선 분석 결과에서도 열처리 온도가 180°C 까지 증가함에 따라 α - 및 γ -결정의 함량이 모두 증가하지만 α -결정 특성 피크의 흡광도 증가비율이

γ -결정 특성 피크의 증가비율보다 월등히 큰 것으로 나타난 것으로 보아 기존의 X-선회절 결과와 잘 일치하고 있다. 그렇지만 180°C 이상의 장시간 열처리에서는 γ -결정의 형성이 억제되거나 γ -결정이 α -결정으로 전이되는 것으로 여겨진다.

Fig. 4는 미연신 시료(4a) 및 연신한 시료(4b)의 성분 피크 분리의 결과를 보인 것이다. 연신비3으로 연신을 시키면 929cm^{-1} 피크의 흡광도가 커짐을 볼 수 있으며 $1000\sim 950\text{cm}^{-1}$ 구간의 흡광도가 감소함을 보이고 있다. 열처리하지 않고 단순히 연신만하여 결정화도의 증가는 거의 없이(Table 1 참조) 분자배향만을 증가시켰는데도 929cm^{-1} 피크의 흡광도가 연신배율에 따라 현저히 증가하는 것으로 보아 929cm^{-1} 피크는 α -결정만의 특성이라고 볼 수 없으며 분자배향과 밀접한 관계가 있는 즉 α -형 trans conformation을 갖는 isomer에 대한 특성 피크로도 해석할 수 있다.

Fig. 5는 열처리 없이 연신배율만 달린한 시료들의 중요 피크의 흡광도 변화를 연신비에 대하여 나타낸 것이다. 연신비가 증가할수록 α -형 trans-isomer 특성 band인 929cm^{-1} 피크의 강도는 크게 증가하나 1036cm^{-1} 피크는 미연신시료에서는 거의 나타나지 않다가 새롭게 나타난 것으로서 연신에 따른 chain conformation 변화와 밀접한 관계가 있는 것으로 보인다. 한편 α -형 결정 특성 band로 알려진 $950, 960, 1028\text{cm}^{-1}$ 피크의 강도는 연신율에 따라 도리어 감소하는 것으로 나타났다. 반면에 미연신시료를 열처리함에 따라서는 이 3피크들의 흡광도는 증가하기 때문에 이 피크들은 α -결정의 특성으로 간주하기 보다는 α -형 chain fold 영역의 특성으로 보는 것이 타당하리라 생각된다. 왜냐하면 연신배율이 증가할수록 이 3피크들의 흡광도가 감소하는 것은 연신함에 따라 많은 불규칙한 α -형 chain fold가 extended chain conformation으로 변하기 때문이고, 미연신 열처리 시료에서는 열처리 온도가 증가함에 따라 이들의 흡광도가 증가한 것은 α -형 regular chain fold의 수가 증가하기 때문이다. 비결정 특성 band인 980cm^{-1} 피크의 강도는 연신율에 따라 현저하게 감

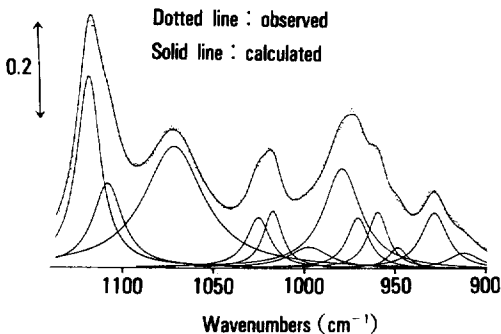


Fig. 4a. Deconvolution of the total absorbance of undrawn nylon 6.

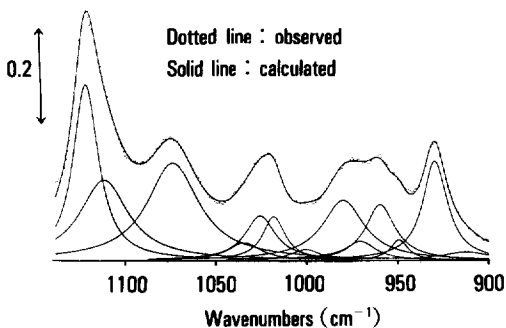


Fig. 4b. Deconvolution of the total absorbance of drawn nylon 6(D.R.=3).

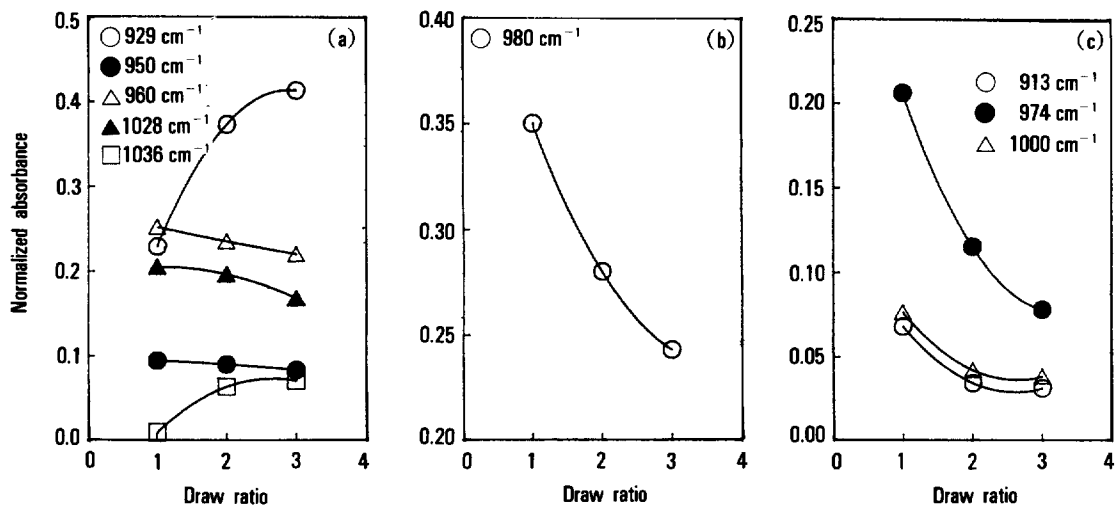


Fig. 5. Dependence of characteristic absorbances on draw ratio for drawn nylon 6 with no further annealing: (a) α -crystalline absorbances, (b) amorphous absorbance, (c) γ -crystalline absorbances.

Table 1. Density and Crystallinity of Nylon 6 Film Drawn and Annealed under Various Conditions

Annealing	Temp. time(min.)	120°C		140°C		160°C		180°C		200°C	
		ρ (g/cc)	X_{cr} (%)	ρ (g/cc)	X_{cr} (%)	ρ (g/cc)	X_{cr} (%)	ρ (g/cc)	X_{cr} (%)	ρ (g/cc)	X_{cr} (%)
Undrawn	Control	1.1337	21.4								
	10	1.1338	21.5	1.1340	21.7	1.1343	22.0	1.1353	22.8	1.1335	23.0
	30	1.1345	22.1	1.1343	22.0	1.1355	23.0	1.1381	25.3	1.1411	27.9
	60	1.1340	21.7	1.1355	23.0	1.1385	25.7	1.1386	25.8	1.1567	41.4
	100	1.1355	23.0	1.1345	22.1	1.1391	26.2	1.1443	30.7	1.1444	30.8
	200	1.1343	22.0	1.1350	22.6	1.1398	26.8	1.1438	30.2	1.1446	31.0
D.R.=2	Control	1.1374	24.7								
	10	1.1379	25.1	1.1378	25.0	1.1379	25.1	1.1393	26.4	1.1398	26.8
	30	1.1375	24.8	1.1379	25.1	1.1412	28.0	1.1415	28.3	1.1469	33.0
	60	1.1380	25.2	1.1403	27.2	1.1441	30.6	1.1473	33.3	1.1479	33.8
	100	1.1383	25.5	1.1410	27.9	1.1440	30.5	1.1483	34.2	1.1504	36.0
	200	1.1379	25.1	1.1421	28.8	1.1420	28.7	1.1476	33.6	1.1544	39.4
D.R.=2	Control	1.1355	23.0								
	10	1.1383	25.5	1.1388	25.9	1.1393	26.4	1.1398	26.8	1.1423	29.0
	30	1.1385	25.7	1.1391	26.2	1.1418	28.6	1.1418	28.6	1.1458	32.0
	60	1.1386	25.8	1.1414	28.2	1.1433	29.9	1.1453	31.6	1.1521	37.5
	100	1.1424	29.1	1.1405	27.4	1.1449	31.3	1.1497	35.4	1.1512	36.7
	200	1.1395	26.5	1.1426	29.2	1.1466	32.7	1.1570	41.6	1.1532	38.4

소하며, γ -형 결정특성 band중 하나인 974cm^{-1} 의 강도는 2배 연신까지 급격히 감소하나 그 이후의 연신율에서는 완만한 감소를 나타내고 있다. 그러나 나머지 γ -형 결정 특성 피크인 913 과 1000cm^{-1} 의 강도는 연신배율에 따라 감소를 하지만 974cm^{-1} 피크에 비하여 민감하지 않은 것으로 나타났다.

Fig. 6은 열처리 시간을 100분으로 고정하고 열처리 온도만 변경하였을 때의 중요 피크의 흡광도 변화를 열처리 온도에 대하여 plot한 것을 연신배율별로 나타낸 것이다. α -형 chain fold 특성 피크인 950 , 960 및 1028cm^{-1} 피크의 강도는 180°C 까지 증가하다가 그 이후로는 크게 변화가 없는 경향을 보이고 α -형 trans-isomer 특성인 929cm^{-1} 피크는 계속적인 증가를 보이고 미연신 시료에서는 흡광도가 무시될 정도로 작았던 1036cm^{-1} 의 흡광도가 열처리 온도의 증가와 더불어 완만한 증가를 보이고 있다. 연신시료의 정장열처리에서 열처리 온도의 증가와 더불어 α -형 chain fold의 특성인 950 , 960 및 1028cm^{-1} 피크의 흡광도가 증가하는 것은 정장열처리 때문에 분자쇄의 운동이 구속되기는 하지만 열처리 온도가 높을 수록 분자쇄의 완화현상이 두드러져서 α -형 chain fold 라멜라 결정의 생성량이 많아진데 기

인한다고 볼 수 있다. 그러나 180°C 이상의 열처리에서 이 3피크들의 강도증가가 완만해지거나 감소하는 이유는 α -형 chain fold수의 증가기여도와 fold period의 증가에 기인된 α -형 chain fold수의 감소의 기여도가 비슷하던지 아니면 후자의 기여도가 더 크기 때문인 것으로 해석할 수 있다. 비결정 특성인 980cm^{-1} 의 강도의 감소폭이 2배 연신시료에서는 온도증가에 따라 크게 나타났으나 3배 연신시료에서는 작은 것으로 나타났다. γ -형 결정특성에 가장 민감한 974cm^{-1} 피크의 강도변화는 열처리 온도의 증가에 비해 그다지 뚜렷하지는 않지만 동일 열처리 온도인 경우에는 연신배율이 클수록 974cm^{-1} 강도는 낮은 것으로 나타났다. 즉 연신시료의 결정화에서는 γ -형 결정의 생성이 매우 억제되고 있음을 보인 것이다.

Fig. 7은 미연신, 2배 연신 및 3배 연신한 시료를 180°C 에서 시간별 열처리한 결과에 따른 중요 피크들의 흡광도 변화를 나타낸 것이다. 비결정 특성 band인 980cm^{-1} 피크의 흡광도는 처리시간에 따라 감소를 하는데 미연신 시료에서는 감소폭이 매우 작으나 2배 및 3배 연신시료에서는 감소폭이 약간 크게 나왔고 동일 열처리 시간에서는 연신배율이 높은 시료쪽이 980cm^{-1} 의 흡광도는 낮은 것으로 나타났다.

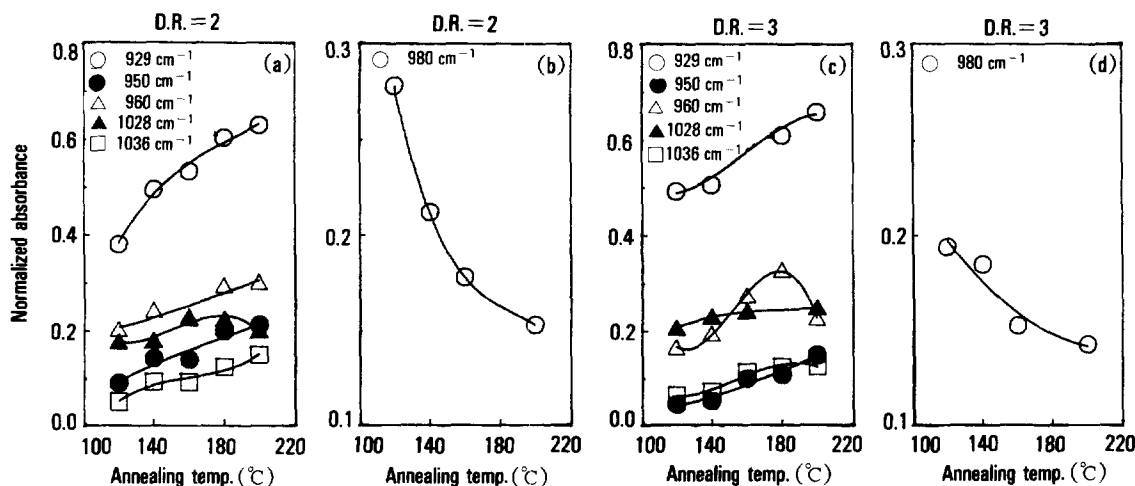


Fig. 6. Dependence of characteristic absorbances on annealing temperature for drawn nylon 6 annealed for 100 min : (a) α -crystalline absorbances, (b) amorphous absorbance for D.R.=2, (c) α -crystalline absorbances, (d) amorphous absorbance for D.R.=3.

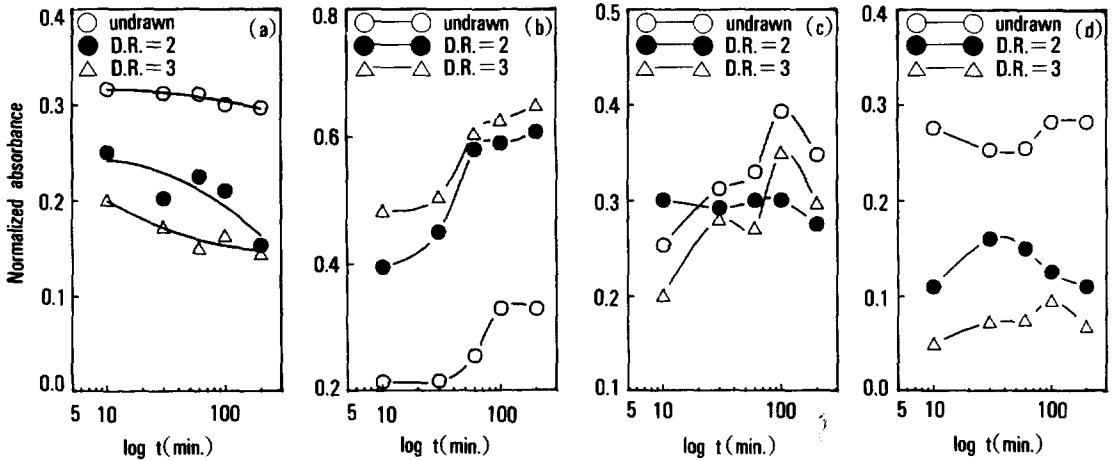


Fig. 7. Dependence of characteristic absorbances on annealing time for undrawn and drawn nylon 6 annealed at 190°C : (a) 980 cm⁻¹ peak(amorphous) ; (b) 929 cm⁻¹ peak(trans), (c) 960 cm⁻¹ peak(chain fold) ; (d) 974 cm⁻¹ peak(γ-crystalline).

다시 말하면 동일조건인 경우에는 연신배율이 큰 시료가 결정화되기 쉽다고 볼 수 있는데 이는 Table 1에 제시된 밀도의 결과와도 아주 잘 일치하고 있다. α-형 trans-isomer의 함량변화(929cm⁻¹)와 비결정의 함량변화는 정반대의 결과를 보이고 있다. α-형 chain fold 특성 band인 960cm⁻¹ 피크의 강도는 열처리시간 100분까지는 어느 정도 증가하다가 그 이후로는 감소하는 경향을 보인다. 이와 같은 감소는 α-형 결정의 fold period 증가에 따른 α-형 chain fold수의 감소에 기인한다고 볼 수 있다. 또 동일 열처리 시간에서는 미연신 시료쪽의 960cm⁻¹ 피크의 강도가 연신시료에서 보다 큰 것으로 나타났는데 이는 연신시료의 정장열처리에서는 분자쇄의 구조에 기인되어 미연신 열처리경우에서 보다는 chain fold 라멜라 α-결정의 생성이 어렵고 chain extended α-crystal의 생성이 보다 용이하여 α-형 chain fold의 감소에 기인된다고 볼 수 있다. γ-형 결정의 특성 band인 974cm⁻¹ 피크의 강도는 처리시간에 대해서는 큰 변화를 보이지 않지만 동일 열처리시간에서는 연신배율이 클수록 γ-형 결정의 양이 적은 것으로 나타났다.

Nylon 6를 연신하거나 연신후 정장열처리함에 따라 발생하는 결정의 함량의 증가와 결정 및 비결정의

분자배향에 기인되어 복굴절률이 증가한다는 보고는 대단히 많다.^{5,14,15} 그런데 앞에서 nylon 6의 연신에 따른 분자배향 및 열처리에 따른 결정화의 증가에 가장 민감한 IR특성 피크는 929cm⁻¹ 피크임을 알았다. 그래서 929cm⁻¹ 피크의 강도와 복굴절률과는 상당한 상관관계가 있을 것으로 기대되어 929cm⁻¹ 피크의 강도와 복굴절률과의 관계를 연신 조건별로 plot한 것을 Fig. 8에 나타내었다. 연신을 하지 않은 경우에는 929cm⁻¹ 피크의 강도와 복굴절률과의 상관관계는 매우 낮아 상관계수가 0.22정도 밖에 되지 않았으나 2배 연신에서는 상관계수가 0.63, 3배 연신에서는 0.83으로 연신배율의 증가에 따라 929cm⁻¹ 피크의 강도와 복굴절률과의 상관관계는 매우 커지는 것으로 나타났다. 연신배율이 클수록 상관관계가 좋게 나온 것은 929cm⁻¹ 피크가 연신시료를 정장 열처리함에 따라 생성되는 α-형 결정의 함량증가뿐만 아니라 분자의 배향에도 예민하기 때문이라고 볼 수 있다. 만일 929cm⁻¹ 피크가 분자배향에는 무관하고 α-형 결정의 함량에만 관계가 있다면 연신배율이 높을 수록 복굴절률과의 상관관계는 작아질 것이다. 결론적으로 nylon 6의 929cm⁻¹ 피크는 α-결정의 함량 뿐만 아니라 분자의 배향성에 보다 예민하다고 볼 수 있다.

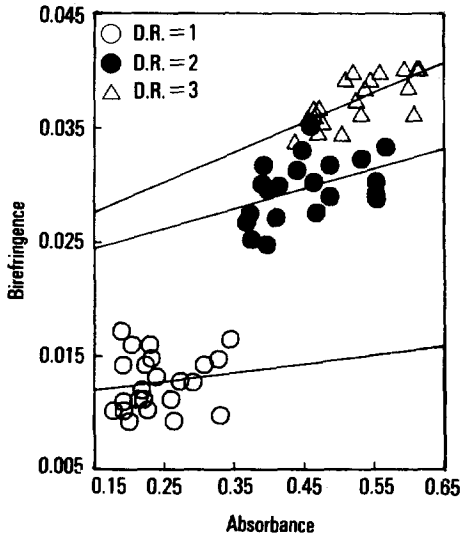


Fig. 8. Plots of birefringence vs. absorbance of 929 cm^{-1} peak for drawn nylon 6 annealed under different annealing conditions.

연신비를 달리하고 시료들을 여러조건으로 열처리 한 nylon 6 필름의 결정화도와 밀도변화를 Table 1에 나타내었다. 연신과 열처리를 많이 할수록 밀도는 증가하는 것으로 나타나는데, 이는 연신과 열처리에 따른 929 cm^{-1} 피크의 흡광도 변화와 매우 유사하다.

Fig. 9a는 연신배율이 다른 시료들을 여러 조건으로 열처리한 시료의 밀도와 929 cm^{-1} 피크의 흡광도와의 관계를 나타낸 것으로 동일연신배율에 대해서는 밀도와 흡광도와의 상관관계는 대단히 좋은 것으로 나타났다. 그러나 연신율에 관계없이 단순히 밀도와 929 cm^{-1} 피크의 흡광도와의 상관관계는 대단히 작는데 이는 앞에서 설명했듯이 929 cm^{-1} 피크는 결정의 함량 뿐만 아니라 분자배향에도 민감한 특성을 갖기 때문이다. 즉 동일 밀도인 경우 연신율이 큰 경우의 929 cm^{-1} 피크의 흡광도가 더 크다. 밀도와 929 cm^{-1} 의 흡광도와의 상관관계식에서 929 cm^{-1} 피크의 흡광도가 0에 해당되는 밀도, 즉 절편의 값이 α -결정이 전혀 존재하지 않는 무배향 시료의 밀도가 된다. 그래서 3개의 절편의 평균값을 구한 결과 $1.1156(\text{g/cc})$ 로 기존의 nylon 6의 완전 비결정의 밀도값 $1.11(\text{g/cc})$ 와 유사한 값을 보이고 있다.

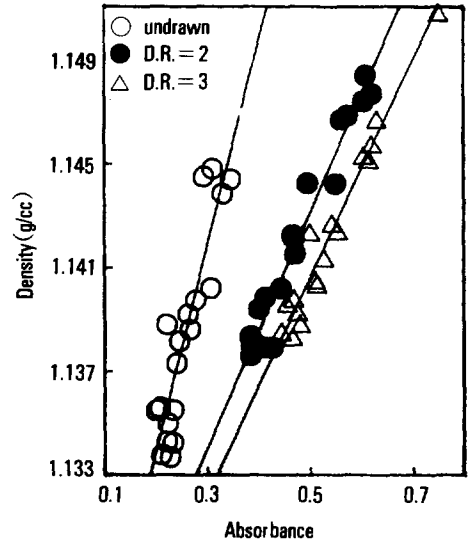


Fig. 9a. Plots of density vs. absorbance of 929 cm^{-1} peak for undrawn and drawn nylon 6 annealed under various conditions.

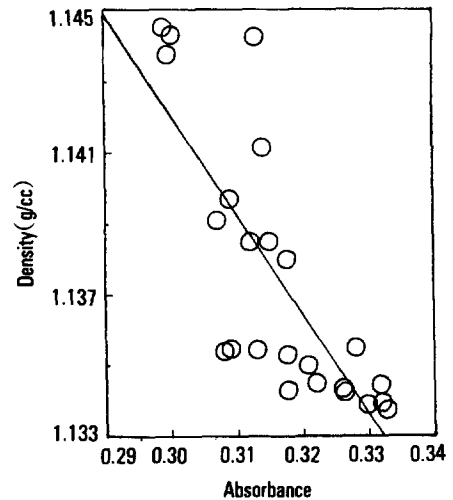


Fig. 9b. Plots of density vs. absorbance of 980 cm^{-1} peak for undrawn nylon 6 annealed under various conditions.

Fig. 9b는 미연신 시료의 열처리 후의 밀도와 비결정의 특성 band인 980 cm^{-1} 피크의 흡광도와의 관계를 plot한 것이다. 929 cm^{-1} 피크의 흡광도와 밀도와의 상관관계보다는 약간 떨어지지만 980 cm^{-1} 피크

의 흡광도와 밀도와의 상관관계를 무시할 수는 없다. 이 상관관계식에서 흡광도 0에 해당하는 밀도, 즉 절편의 값이 nylon 6의 무배향 완전 결정의 밀도에 해당한다. 이 절편의 값이 1.2252(g/cc)로 기존의 nylon 6의 α -결정의 밀도의 값 1.23(g/cc)¹와 유사한 값을 보인다. 그런데 본 실험의 결과치가 nylon 6의 α -결정의 밀도보다 약간 낮게 나온 것은 본 실험에서 채택한 열처리 조건으로 열처리하는 경우에 모든 시료내에는 α -결정 이외에 α -결정의 밀도보다 작은 γ -결정(1.16 g/cc)이 소량 존재하고 있었기 때문으로 보인다.

결 론

연신 및 열처리 조건을 달리한 nylon 6의 IR 스펙트럼을 band resolution하여 각 특성 성분 피크의 분리함으로써 정확한 흡광도를 얻을 수 있었다. 특히 1000~974cm⁻¹ 범위에서 미연신 nylon 6의 경우 특징적인 피크가 없어 측정하기 어려웠던 비결정 특성 피크인 980cm⁻¹ 피크의 정확한 흡광도까지 측정할 수 있었다. 929cm⁻¹ 피크는 α -결정뿐만 아니라 분자배향에도 민감하고, 강도는 작지만 1036cm⁻¹ 피크의 특성도 929cm⁻¹ 피크와 유사하였다. 또 950cm⁻¹, 960cm⁻¹와 1028cm⁻¹ 피크는 α -형 chain fold의 특성을 보이며, 3개의 γ -특성 피크(913cm⁻¹, 974cm⁻¹, 그리고 1000cm⁻¹)중 974cm⁻¹ 피크가 γ -결정에 가장 민감하였다.

복굴절률과 929cm⁻¹ 피크의 흡광도와의 연신율이 높을 수록 좋은 상관관계를 보이며, 929cm⁻¹ 피크의 강도는 동일 연신배율의 시료에 대해서는 열처리 후의 밀도와 좋은 상관관계를 보였다. 이 상관관계로부터 nylon 6의 무정형 무배향 시료의 밀도는 1.1156(g/cc)로 계산되었다. 미연신 열처리 시료의 밀도와

980cm⁻¹ 피크의 강도와도 좋은 상관관계를 보였으며, 이 상관관계로부터 계산된 nylon 6의 무배향 완전결정의 밀도는 1.2252(g/cc)이었다.

참 고 문 헌

1. D. R. Homes, C. W. Bunn, and D. J. Smith, *J. Polym. Sci.*, **17**, 159 (1955).
2. D. C. Vogelsong, *J. Polym. Sci.*, **A-1**, 1055 (1963).
3. E. M. Bradbury, L. Brown, A. Elliott, and D. A. D. Parry, *Polymer*, **6**, 465 (1963).
4. H. Arimoto, M. Ishibashi, and M. Hirai, *J. Polym. Sci.*, **A-3**, 317 (1965).
5. M. Kyotani and S. Mitsuhashi, *J. Polym. Sci.*, **A-2**, **10**, 1497 (1972).
6. A. Miyake, *J. Polym. Sci.*, **10**, 223 (1960).
7. I. Sandeman and A. Keller, *J. Polym. Sci.*, **17**, 401 (1956).
8. K. H. Illers, H. Haberkorn, and P. Simak, *Makromol. Chem.*, **158**, 185 (1972).
9. R. S. Hallos and J. H. Keighley, *J. Polym. Sci.*, **19**, 2309 (1975).
10. P. Simak, *Makromol. Chem.*, **178**, 2927 (1977).
11. R. S. Hallos, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 3907 (1983).
12. 김갑진·조원호, "열처리 조건에 대한 PET의 chain conformation 변화의 새로운 해석", 한국과학재단 연구보고서, April, 1987.
13. B. Wunderlich, "Macromolecular Physics. Vol. 1", pp. 282-289, Academic Press, New York, NY, 1973.
14. J. Elad and J. M. Schultz, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **22**, 781 (1984).
15. G. M. Venkatesh, P. J. Bose, R. V. Shah, and N. E. Dweltz, *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 2357 (1978).