

연신에 따른 나일론 56 섬유의 결정 구조 및 수소결합 변화

Evolution of Crystal Structure by Post-extension in Nylon 56 Fibers

*Corresponding author

Hyo Jung Kim
(hyojkim@pusan.ac.kr)

조국현 · 조정형 · 김효정* · 이현휘^{1,**}

부산대학교 유기소재시스템공학과, ¹포항가속기연구소

**Co-corresponding author

Hyun Hwi Lee
(hhleec@postech.ac.kr)

Kuk Hyun Jo, Jung Hyeong Cho, Hyo Jung Kim* and Hyun Hwi Lee^{1,**}

Department of Organic Materials Science and Engineering, Pusan National University, Busan, Korea

¹Pohang Accelerator Laboratory, POSTECH, Pohang, Korea

Received_February 02, 2016

Revised_March 04, 2016

Accepted_March 11, 2016

Textile Coloration and Finishing

TCF28-1/2016-3/33-39

©2016 The Korean Society
of Dyers and Finishers

Abstract The crystal structure of nylon 56 fibers post extended by drawing process was investigated by synchrotron x-ray scattering measurement. In as-cast fiber, distinct (004) and (020) diffraction peaks were observed and they were related to initial meta-stable alignment of nylon molecules. With increase in the drawing ratio, (110) peak intensity was increased in vertical direction with decreasing (020) peak. At the same time, (004)' peak evolved position tilted to 29 degrees from the (004) peak. This evolution is directly related to stable crystalline phase of nylon 56 originated from additional formation of hydrogen bondings between N-H and C=O by post drawing process. We also compared density variation, stress-strain curves of the fiber as a function of drawing ratio and strain. The variations of density and tanacity also supported the increase of stable structure of nylon 56.

Keywords Nylon 56, fiber drawing, structure, synchrotron x-ray, hydrogen bonding

1. 서 론

섬유의 결정화 및 결정 구조는 섬유의 물리적 성질에 직접적으로 영향을 주기 때문에, 이를 이해하는 것은 섬유 물성 연구에 있어서 매우 중요하다. 일반적으로 섬유의 결정 구조는 X-선 회절법을 이용하여 연구하게 되는데, X-선 회절은 섬유내부의 결정 방향, 결정 분포, 결정의 변화 등에 대한 정보를 제공한다¹⁻¹⁴.

섬유를 이루는 결정의 크기는 수 나노미터에서 마이크로미터까지 가능하나, 결정의 크기가 작을수록 매우 휘도가 높은 X-선이 필요하다. 그 이유는 섬유를 구성하고 있는 원소가 C, N, O, H 등 매우 가벼운 원소들로 이러한 원소의 X-선 산란 인자가 매우 작기 때문에 결정의 크기가 나노미터 스케일로 작아지거나 결정의 양이 비결정 부분에 비해 적을 경우 산란 강도가 매우 약해지기 때문이다. 이러한 단점을 보완하기 위해서 수

십에서 수백 가닥의 섬유를 측정하여 평균값을 얻는데, 이 경우 섬유 가닥간 편차로 인하여 미세한 구조적 변화를 측정하는 데는 어려움이 있다.

따라서 섬유의 경우 일반적인 실험실의 X-선을 이용하는 것보다 매우 휘도가 높고 분해능도 우수한 방사광 X-선을 이용하는 것이 섬유의 미세구조를 연구하고 이를 응용하는데 있어 매우 유리하다⁷⁻¹⁴.

본 연구는 나일론(nylon) 56 섬유의 연신율에 따른 결정특성을 방사광 X-선을 이용하여 분석하였고, 섬유의 결정 특성이 물리적 성질에 어떠한 영향을 미치는지 연구하였다. 나일론 XY는 디아민(diamines)과 디카복실산(dicarboxylic acids)을 단위체로 합성하여 만들게 되는데, 고분자 사슬 내의 아미드기에 의한 수소결합이 가능하다. 일반적으로 나일론 분자들은 분자간 수소결합들이 면을 이루고 있고, 이 면의 규칙적 배열이 결정영역을 이루고 있는 것으로 알려져 있다^{3,4,6-9,11,14}.

Table 1. Melt spinning condition of nylon 56

Spinning Temperature	275°C	Spinneret hole	12hole
Take up speed	GR1 180 m/min	GR2 460 m/min	Draw Ratio 2.55
Fineness	13.8 denier/filament		

GR; Godet Roller

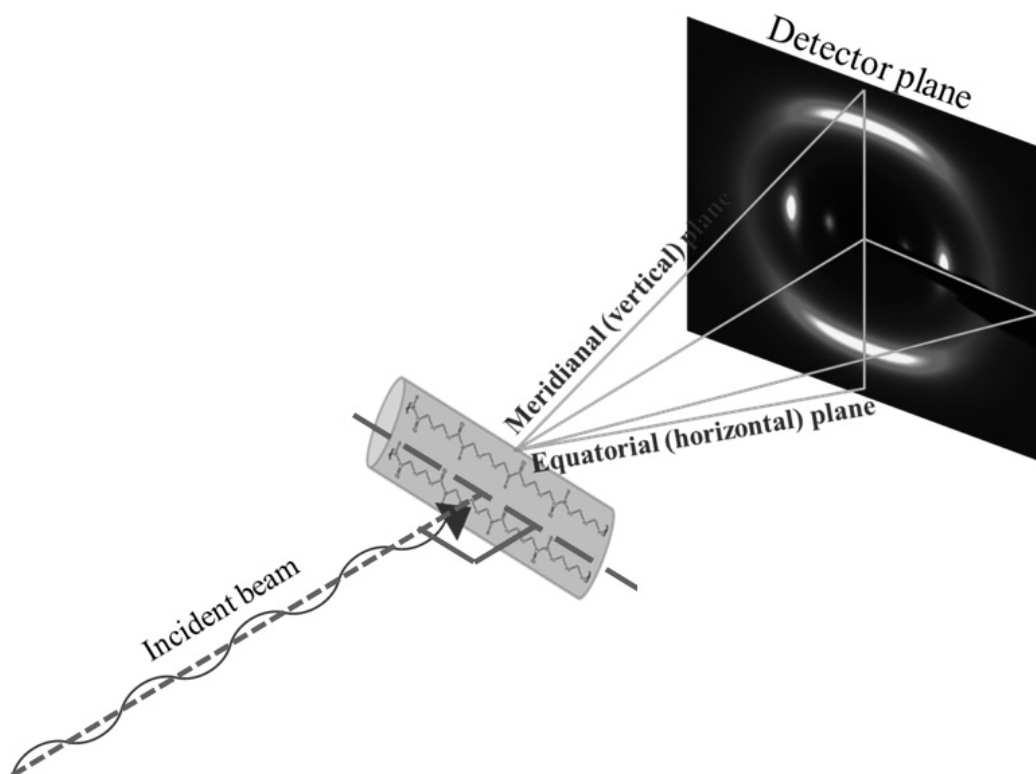
본 연구에 사용된 나일론 56는 방사온도 275°C, 최종 권취속도 460 m/min, 연신비 2.55, 12 구금의 조건으로 방사된 섬유를 사용하였다. 이러한 조건에서 만들어진 나일론 섬유는 분자간에 수소결합을 이루고 있는 양이 상대적으로 적으며, 이론적으로 최대 50%의 수소결합이 가능하다. 이와 같이 적은 수소결합을 갖는 섬유는 후속 연신공정에 따라 점차 안정한 구조를 형성하게 되며, 이때 수소결합의 양이 증가하는 것을 X-선 회절 측정과 Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) 결과로 확인하였다. 또한 연신율이 증가할수록 사슬 축에서 약 29° 틀어진 위치의 회절점에서 회절 강도가 증가함을 확인하였는데, 이렇게 기울어진 회절점은 수소결합에 의해 생성되는 안정화된 결정 구조와 직접적으로 연관이 있다.

2. 실험

2.1 나일론 섬유 시료

나일론 56는 Cathay에서 1,5-pentamethylene diamine과 adipic acid의 축합중합으로 합성되었고 분자량은 20,000~60,000 g/mol의 분포를 가진다.

합성된 고분자는 한국섬유개발연구원에서 Table 1과 같이 방사온도 275°C, 최종 권취속도 460 m/min의 조건으로 방사되었다. 방사된 나일론 56 섬유의 섬도는 13.8 denier/filament이다. 나일론 56 섬유는 90°C의 조건에서 30초 동안 노출된 뒤, 동일한 온도 조건에서 수동연신기를 사용하여 연신율 0%, 20%, 40%, 60%, 80%로 추가 연신되었으며, 추가 연신에 따른 결정 구조 및 물성의 변화를 연구하였다.

**Figure 1.** Schematic illustration of x-ray diffraction experiment with single nylon 5, 6 fiber in 5A beamline of PLSII.

2.2 방사광 X-선 산란 실험

섬유의 미세구조를 정밀하게 분석하기 위해 변형율 0%, 20%, 40%, 60% 그리고 80%로 추가 연신한 섬유 시료들의 방사광 X-선 회절 실험을 진행하였다.

Figure 1과 같이 포항가속기연구소(PAL)의 5A 빔 라인에서 한 가닥의 섬유를 투과모드로 측정하여 회절된 X-선 패턴을 2차원 검출기인 MAR345 이미지 플레이트로 2차원 X-선 회절 이미지를 얻었다. 이때 섬유의 축 방향을 수평으로 하였으며, 사용된 X-선의 파장은 1.0716 Å이었다(PLS-II 5A beamline).

2.3 푸리에 변환 적외선분광법

연신변형율 0%, 20%, 40%, 60%, 80%로 시료를 제작하였고 FTIR 측정을 진행하였다. 연신변형율에 따라 섬유의 직경이 작아지기 때문에 적외선의 투과길이 작아져서 적외선 흡수 강도가 약해지는데, 적외선과 섬유가 이루는 표면적은 변하지 않는다 가정하였고 연신변형율에 따른 나일론 56 섬유의 두께 감소만큼 FTIR의 강도를 보정해주었다.

2.4 밀도, 인장강신도 측정

나일론 56 섬유의 밀도는 밀도구배관 법으로 측정되었다. 밀도구배는 n-heptane(밀도 0.684 g/cm³)과 tetrachloromethane(밀도 1.59 g/cm³)을 섞어서 제조하였고, 23°C 표준 밀도 플롯을 기준으로 하여 나일론 56 섬유의 위치를 측정하여 계산하였다.

인장강신도는 DWU2100A 모델의 만능시험기를 이용하여 측정하였다. 시료는 표점길이가 20 mm가 되

게 제작하였고, 인장속도 20 mm/min, 파단점 (breaking point)는 30%로 설정하여 실험을 진행하였다.

3. 결과 및 고찰

Figure 2는 변형율 0%, 20%, 40%, 60%, 80%로 연신된 섬유들을 각각 실험실의 Cu K α X-선과 방사광 x-선을 이용하여 측정한 회절 패턴으로, Figure 2(a)는 수백 가닥의 나일론 56 섬유로 측정하였으며, 2(b)는 한 가닥의 섬유로 측정하였다. 80%로 연신된 섬유의 경우, 양쪽 그래프에서 두 개의 피크가 뚜렷이 나타난다. 하지만 실험실 x-선 장비로 측정한 그래프의 반가폭(FWHM: Full Width at Half Maximum)은 각각 0.20 Å⁻¹과 0.22 Å⁻¹인 반면 방사광으로 측정한 피크들의 반가폭은 0.13 Å⁻¹과 0.18 Å⁻¹이었다. 이러한 반가폭을 Scherrer 공식에 적용하면 결정의 크기를 구할 수 있는데^{15, 16}, 실험실 X-선으로 구한 경우 각각 3.1 nm, 2.8 nm이나 방사광 x-선으로 측정할 결정 크기는 각각 4.8 nm과 3.5 nm이었다. 차이는 수 백 가닥의 섬유 뭉치와 한 가닥의 섬유를 측정하는 데서 발생하는 통계적 문제일 수도 있으나, 그보다는 실험장치의 분해능에 따른 차이가 주요한 것으로 보인다. 또한 기존 실험실 X-선 장비로는 투과된 시료의 양(산란 부피)을 정확하게 알기 어렵기 때문에 임의의 강도 값(arbitrary unit)를 사용하는 경우가 많지만, Figure 2(b)와 같이 방사광을 활용하는 경우 한 가닥으로 측정이 가능하므로 섬유의 두께로 보정해줄 경우

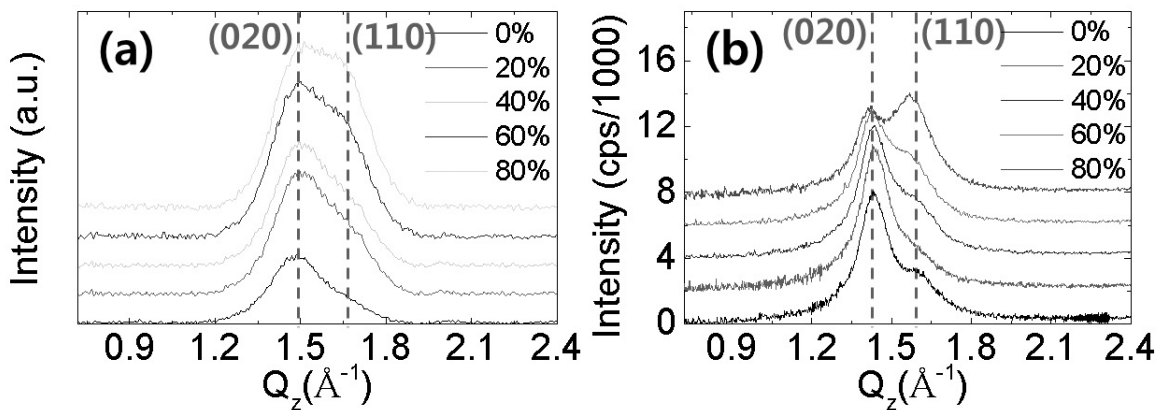


Figure 2. Measured (020) and (110) diffraction profiles with (a) in-house Cu K α x-rays and (b) synchrotron x-rays as a function of post-drawing ratio, respectively.

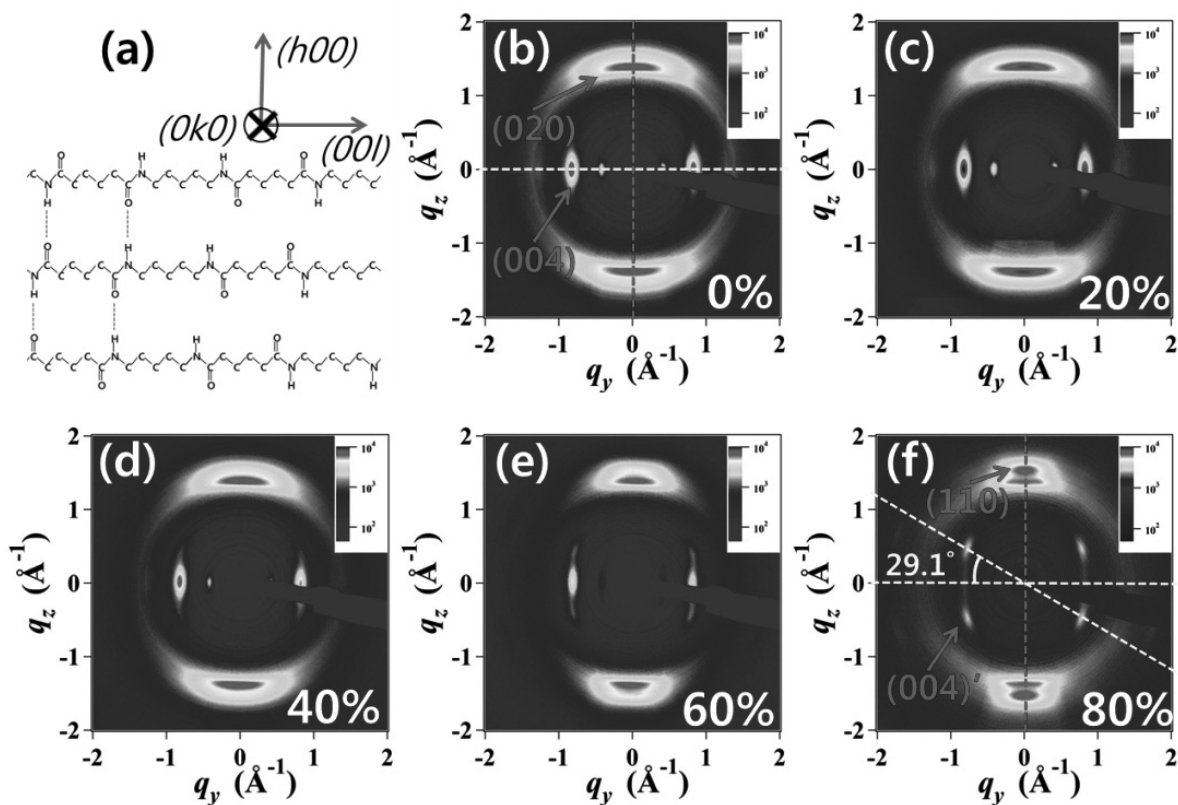


Figure 3. (a) Chemical structure of nylon 56 with hydrogen bondings, (b–f) 2D synchrotron x-ray diffraction patterns of post-drawn nylon 56 fibers in the drawing ratio of (b) 0%, (c) 20%, (d) 40%, (e) 60%, and (f) 80%.

정량적인 분석이 가능하다.

Figure 3은 나일론 56 고분자의 화학구조와 방사광 X-선을 이용한 나일론 56의 2차원 X-선 회절 이미지이다.

Figure 3(f)에서 수직방향의 점선에서 순서대로 (020), (110) 회절 피크들이 나타나는데, 변형율 0%의 섬유에서는 (020) 피크의 회절 강도가 강하게 나타나지만, 80% 변형율로 연신한 섬유는 (110) 피크의 회절 강도가 더 세게 나타난다. 이러한 변화는 연신 공정에 의하여 고분자 사슬이 수소결합을 형성하여 안정한 결정상이 증가하기 때문이다. 한편, 수평방향의 회절에서 변형율 0%의 연신에서는 섬유 축 방향과 관련된 (004) 피크가 나타나지만, 80%로 연신함에 따라 점차 사라지고 약 29° 틀어진 각도에서 새로운 (004)' 회절 피크가 나타난다. 이는 섬유 축 방향으로 기존의 불안정한 고분자 배열에서 안정한 고분자 구조로 재배열이 일어나는 것을 의미한다.

Figure 4는 연신에 따른 나일론 56의 면간 거리와 회절 피크의 적분 산란 강도의 비율을 나타낸 그래프이

다. Nylon 5,6의 격자상수는 α 형에서 $a = 5.12 \text{ \AA}$, $b = 8.64 \text{ \AA}$, $c = 31.33 \text{ \AA}$, $\beta = 125.7^\circ$ 이고 γ 형에서 $a = 4.88 \text{ \AA}$, $b = 4.79 \text{ \AA}$, $c = 28.8 \text{ \AA}$, $\gamma = 59.3^\circ$ 로 알려져있다¹⁷⁾.

Figure 4 (a)와 (b)에서 나일론 56 섬유의 연신에 따른 면간 거리의 변화를 살펴보면, 60%연신에서 (020), (110) 그리고 (004) 결정면간 거리는 각각 0.5%, 2.8% 그리고 1.6% 만큼 증가하였다. 반면에 (004)' 결정면은 약 6.0% 감소하였다. 이러한 현상은 (004)' 가 나타나는 각도가 수평방향으로부터 18° 에서 29° 로 증가하기 때문인 것으로 보인다.

Figure 4 (c)와 (d)에서 적분 산란 강도 비율의 변화를 살펴보면, 60%의 연신에서 수직방향의 회절에서는 (110) 피크의 세기가 15.9%에서 35.7%로 2.2배 증가하는 것을 알 수 있다. 나일론 56의 (hkl) 지수에서 h는 분자간 수소결합을 하는 방향이기 때문에, (110)결정면은 분자간 수소결합과 관련있고, 이는 연신공정이 섬유의 수소결합을 증가시키는 것을 의미한다. 섬유 축 방향으로의 결정면인 (004)와 (004)' 면을 비교해보면

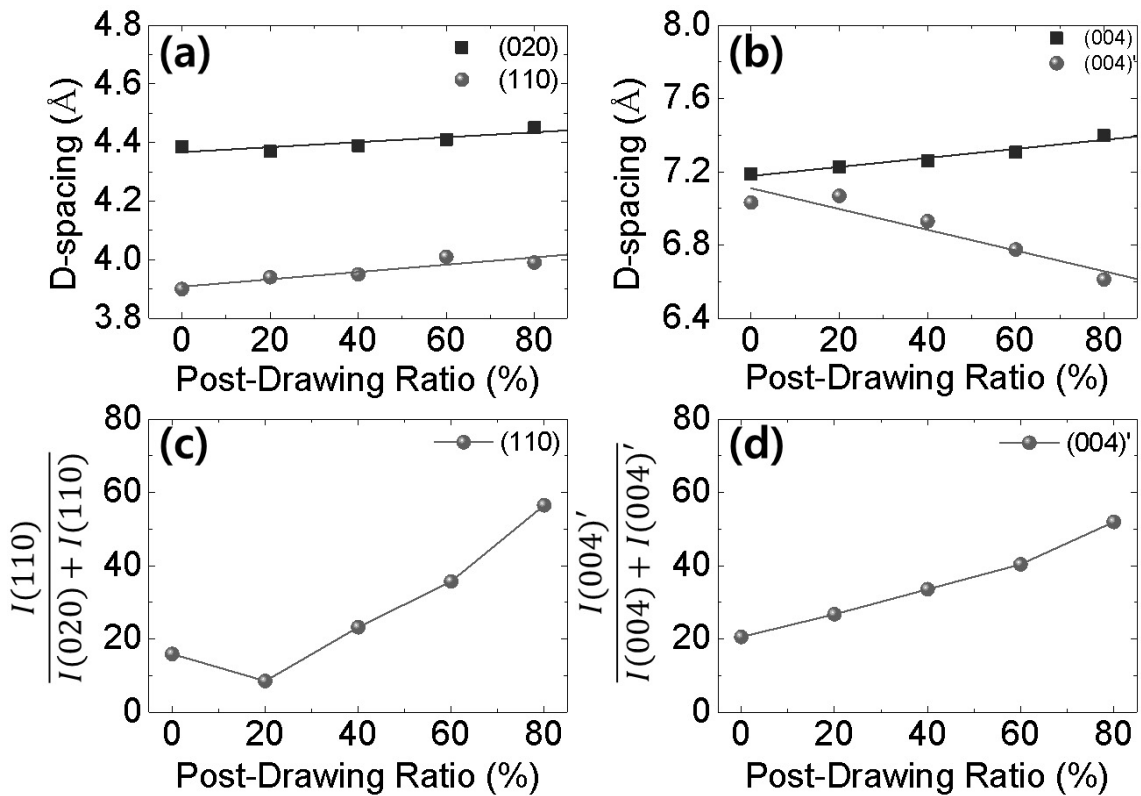


Figure 4. (a) and (b) are d-spacings of (020), (110), (004), and (004)' peaks obtained by 2D x-ray diffraction images, (c) and (d) are relative integrated intensity fractions of (c) (020) peak and (d) (004) peak, respectively.

(004)' 면이 (004)면에 비해 60%연신에서 20.6%에서 40.4%로 약 2.0배로 증가하는데 이는 새로 형성되는 섬유 축 방향에서 틀어진 새로운 구조가 우세하게 형성되는 것을 의미하고 이러한 구조 변화의 이유는 Figure 3(a)에서 나타나는 50%의 불완전한 수소결합에서 추가적인 수소결합의 형성을 위해서 분자들이 섬유 축 방향으로부터 (004)와 (004)' 회절의 사이 각도인 29° 틀어지기 때문인 것으로 추정된다. 또한 이러한 수평방향의 X-선 회절 변화는 나일론 56의 결정 형태가 기존 γ 에서 α 형으로 전이되는 것을 의미한다¹⁷⁾.

Figure 5는 0%와 60% 연신에서 3000cm⁻¹~3600cm⁻¹ 영역의 Fourier Transform Infrared(FTIR) 스펙트럼이다. FTIR 스펙트럼에서 ~3300cm⁻¹피크는 N-H stretching band와 관련된 것으로 3300cm⁻¹부근 피크의 세기가 증가하거나 면적이 증가할수록 N-H와 C=O 사이 수소결합의 양이 증가하는 것을 의미한다¹⁸⁻²⁰⁾. 연신을 0%의 시편에 비해, 60%인 시편의 경우 섬유의 단면적으로 보정한 데이터에서는 피크의 넓이가 약 7.2배 증가하였고 고분자 축인 C-C신축결합 피크

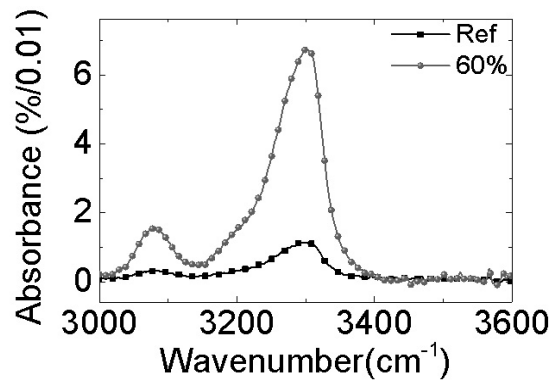


Figure 5. FTIR spectrum of post-draw ratio 0% and 60% in 3000cm⁻¹ ~ 3600cm⁻¹ region.

(905cm⁻¹)의 면적으로 정규화 시켰을 때는 약 1.35배 증가하였다. 앞서 Figure 4의 (110) 회절 피크의 경우에는 60% 연신 조건에서 산란강도가 약 2배 증가하였다.

FTIR의 경우 이보다 큰 7.2배가 증가하였는데, 이는 연신에 의한 수소결합의 증가가 모두 결정 형성에 기여하는 것은 아니기 때문이다. 즉 연신 과정에서 증가

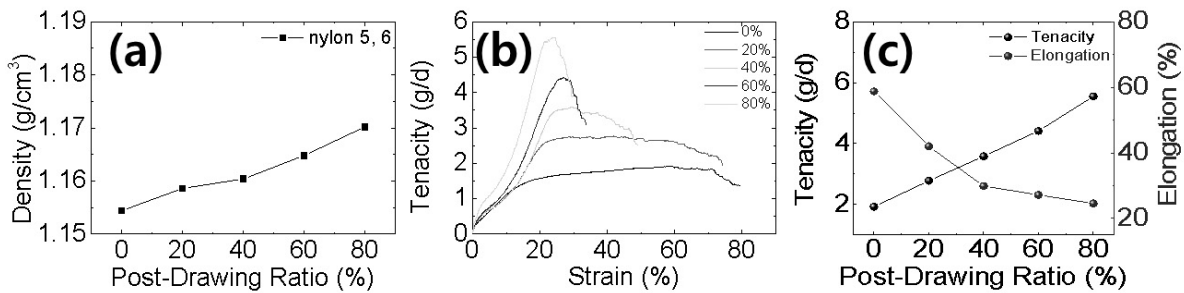


Figure 6. (a) Density variation and (b) stress-strain curves of nylon 56 fiber as function of draw ratio(strain), (c) obtained tenacity and elongation variations from graph (b).

한 수소결합의 일부는 실제 섬유에 결정 형성과 관계되나, 많은 부분은 여전히 비정질 부분으로 남아있는 것으로 보인다.

Figure 6는 연신된 섬유들의 물리적 성질을 측정된 결과이다. Figure 6(a)에서 나일론 56 섬유의 밀도는 0%에서 60%로 연신함에 따라 1.154 g/cm³에서 1.165 g/cm³로 1.0%만큼 증가하였다. Figure 6(b)와 6(c)는 각각 연신된 섬유의 응력-변형률 곡선과 여기서 얻은 강도(tenacity)와 신도(elongation)를 나타낸 그래프이다.

연신된 나일론 56 섬유의 강도는 1.924 g/d에서 4.415 g/d로 약 2.3배 증가한 반면 신도는 59%에서 27%로 감소하는데 이러한 원인은 연신에 의한 수소결합의 증가와 함께 결정화가 진행되어 나일론 56 섬유가 단단해지기 때문이다.

4. 결 론

FTIR 결과를 보면 수소결합은 연신에 따라 7.2배 가까이 증가한다. 그러나 x-선 회절 결과를 보면 결정 부분은 최대 연신에서도 약 2배 정도 늘어난다. 이는 연신에 따라 증가한 수소결합의 약 50% 이상이 결정이 아닌 비결정을 형성하는 것으로 보인다. 따라서 나일론 56 섬유에서는 수소결합을 이루나 비정질 상태로 있는 부분을 결정 형성할 수 있도록 바꿀 경우 섬유의 강도가 매우 크게 향상될 수 있을 것으로 보인다.

감사의 글

본 연구는 중소기업청의 WC300프로젝트 R&D지원 사업[S2317456, 자동차용 디자인프리 OLED 조명을

위한 100lm/W 효율 구현이 가능한 일체형 리버스-전사 공정기술 기반의 투명 전도성 광전 복합기판 소재 및 공정 기술 개발]과 NRF-2015M2A2A6A03044907 연구비와 2013학년도 부산대학교 신입교수연구 정착금 지원으로 이루어졌음.

References

1. R. P. Daubeny and C. W. Bunn, The Crystal Structure of Polyethylene Terephthalate, *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, **226**(1167), 531(1954).
2. C. W. Bunn and E. V. Garner, The Crystal Structures of Two Polyamides(Nylons), *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, **189**(1016), 39(1947).
3. Y. Kinoshita, An Investigation of the Structures of Polyamide Series, *Die Makromolekulare Chemie*, **33**(1), 1(1959).
4. D. R. Holmes, C. W. Bunn, and D. J. Smith, The Crystal Structure of Polycapraamide: Nylon 6, *J. of Polymer Science*, **17**(84), 159(1955).
5. J. H. Magill, Spherulitic Crystallization, Part I. "odd-even" Polyamides: Nylon 56 and Nylon 96, *J. of Polymer Science Part A: General Papers*, **3**(3), 1195(1965).
6. J. Gianchandani, J. E. Spruiell, and E. S. Clark, Polymorphism and Orientation Development in Melt Spinning, Drawing, and Annealing of Nylon-6 Filaments, *J. of Applied Polymer Science*, **27**(9), 3527(1982).
7. J. M. Samon, J. M. Schultz, J. Wu, B. Hsiao, F. Yeh, and R. Kolb, Study of the Structure Development during the

- Melt Spinning of Nylon 6 Fiber by On-line Wide-angle Synchrotron X-ray Scattering Techniques, *J. of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **37**(12), 1277(1999).
8. A. Ricart, D. Soto, L. Franco, L. T. Morales, and J. Puiggali, Synchrotron Radiation Studies on Even-Odd and Odd-Even Nylons, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, **14**, 012006(2010).
 9. L. M. Gamez, D. Soto, L. Franco, and J. Puiggali, Brill Transition and Melt Crystallization of Nylon 56: An Odd-Even Polyamide with Two Hydrogen-Bonding Directions, *Polymer*, **51**(24), 5788(2010).
 10. J. M. Samon, J. M. Schultz, and B. S. Hsiao, Study of the Cold Drawing of Nylon 6 Fiber by In-situ Simultaneous Small- and Wide-angle X-ray Scattering Techniques, *Polymer*, **41**(6), 2169(2000).
 11. B. S. Hsiao, A. D. Kennedy, R. A. Leach, B. Chu, P. Hamey, Studies of Structure and Morphology Development During the Heat-Draw Process of Nylon 66 Fiber by Synchrotron X-ray Diffraction and Scattering Techniques, *J. of Applied Crystallography*, **30**(6), 1084(1997).
 12. S. C. Lim, W. H. Lee, J. H. Lee, J. S. Won, D. Y. Jin, and S. G. Lee, A Study on the Weight Loss Treatment and Characteristics of Nylon 6 Fiber, *Textile Coloration and Finishing*, **27**(3), 175(2015).
 13. S. W. Jin and J. Jang, The UV/Ozone Stability of PET and Nylon 6 Nanocomposite Films Containing TiO₂ Photocatalysts, *Textile Coloration and Finishing*, **26**(2), 88(2014).
 14. R. Hill and E. E. Walker, Polymer Constitution and Fiber Properties, *J. of Polymer Science*, **3**(5), 609(1948).
 15. L. Li, C. Y. Li, C. Ni, L. Rong, and B. Hsiao, Structure and Crystallization Behavior of Nylon 66/Multi-walled Carbon Nanotube Nanocomposites at Low Carbon Nanotube Contents, *Polymer*, **48**(12), 3452(2007).
 16. M. L. Minus, H. G. Chae, and S. Kumar, Single Wall Carbon Nanotube Templated Oriented Crystallization of Poly(vinyl alcohol), *Polymer*, **47**(11), 3705(2006).
 17. J. Puiggali, L. Franco, C. Aleman, and J. A. Subirana, Crystal Structures of Nylon 5,6, A Model with Two Hydrogen Bond Directions for Nylons Derived from Odd Diamines, *Macromolecules*, **31**(24), 8540(1998).
 18. A. Miyake, Infrared Spectra and Crystal Structures of Polyamides, *J. of Polymer Science*, **44**(143), 223(1960).
 19. D. Groote, P. G. Rouxhet, J. Devaus, and P. Godard, Infrared Study of the Hydrogen Bonding Association in Polyamides Plasticized by Benzenesulfonamides, Part I: Self-Association in Amide and Sulfonamide Systems; Part II: Amide-art I: Self-Association, *Applied Spectroscopy*, **55**(7), 877(2001).
 20. Y. Wu, Y. Xu, D. Wang, Y. Zhao, S. Weng, D. Xu, and J. Wu, FT-IR Spectroscopic Investigation on the Interaction Between Nylon 66 and Lithium Salts, *J. of Applied Polymer Science*, **91**(5), 2869(2004).