

Solvent-Induced Crystallization of PET
under Constant Length

임승순, 이태호
한양대학교 섬유공학과

일반적으로 고분자의 결정화에는, 열처리에 의한 결정화, strain에 의한 결정화, 용매에 의한 결정화 등이 있는데 용매에 의한 결정화는 용매확산에 의한 가소화작용으로 동결된 분자쇄의 mobility가 향상되어 분자쇄들이 energy적으로 안정한 상태로 재배열됨으로써 발생한다.

본 연구에서는 여태까지 연구가 미진했던 정상상태하에서 용매에 의한 결정화에 따른 일축연신 PET(polyethylene terephthalate)film의 내부구조변화에 대해서 알아 보았다.

선경화학에서 제공한 두께 250 μ m의 무배향, 무정형 PET film에 일정간격으로 기준선을 표시한 후 Tensilon UTM 4-100 (Toyo Baldwin사제)의 chamber내에서 82 $^{\circ}$ C로 항온을 유지하며 cross head speed 200mm/min으로 시료를 연신시킨 후 균일연신부위만을 선택하여 연신 시료로 사용했다.

용매는 solubility parameter 개념에 의해 PET(aliphatic residue $\delta = 12.18$, aromatic residue $\delta = 9.8$)와 상호작용이 큰 DMF ($\delta = 12.18$)와 상호작용이 작은 methanol ($\delta = 14.28$)을 volume fraction 0%, 30%, 70%, 100%로 하여 사용하였고, 항온조에서 20 $^{\circ}$ C, 40 $^{\circ}$ C, 60 $^{\circ}$ C로 3시간 처리를 했다. DMF 처리 이후, film내부에 잔존하는 DMF를 제거하기 위해서 methanol에 24시간 침지하고, 진공oven에서 72시간 건조하여 시료로 사용하였다.

내부구조의 변화를 알아보기 위해서, CCl₄와 n-Heptane을 혼합하여 만든 밀도구배관으로 밀도를 측정하여 결정화도를 구하였고, X-ray diffractometer을 사용하여 결정의 크기와 결정 배향도를 구했다.

간섭현미경을 사용하여 복굴절을 구하여 다음식에 의해서 amorphous orientation을 구하였다.

$$\Delta_T = \chi_c \Delta_c f_c + (1 - \chi_c) \Delta_{am} f_{am} + \Delta_F$$

- Δ_T : 시료의 복굴절
- Δ_c^o : 결정의 고유복굴절 ($\Delta_c^o=0.22$)
- Δ_{am}^o : 비결정의 고유복굴절 ($\Delta_{am}^o=0.275$)
- Δ_F : 형태복굴절
- f_c : 결정의 배향도
- f_{am} : 비결정영역의 배향도
- α_c : 부피분율 결정화도

처리용매의 농도, 온도 및 시료의 연신비에 따라 결정화도와 결정의 크기에 변화가 생겼음을 알 수 있었다.

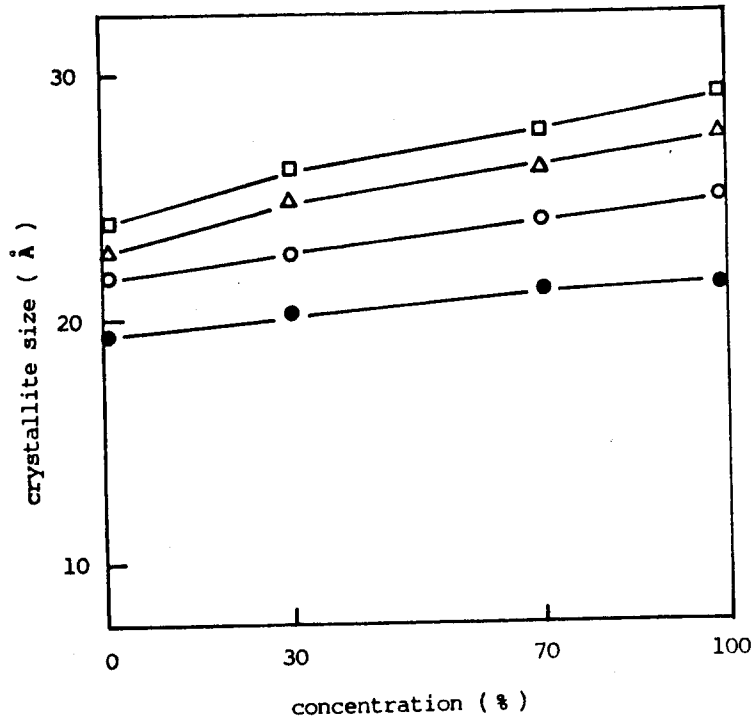


Fig. 2 Crystallite size perpendicular to the (100) plane of PET film treated in DMF at 20°C for 3hrs as a function of concentration, under constant length (●: X 1.0 drawn PET film, ○: X 2.0 drawn PET film, △: X 3.0 drawn PET film, □: X 4.0 drawn PET film)