

# Poly(ethylene-2,6-naphthalene dicarboxylate)의 결정구조형성 및 물성

- 연신온도와 열매체의 효과에 따른 연신성 -

강영아, 김경효, 조현옥  
부산대학교 섬유공학과

## 1. 서론

Poly(ethylene-2,6-naphthalene dicarboxylate)(PEN)의 분자구조는 주사슬내에 PET의 벤젠환 자리에 나프탈렌환으로 치환된 구조로서, 분자자체의 특성상 강직성을 가지며 PET에 비하여 고탄성률과 고융점을 가짐으로써 산업용 재료로서 주목되고 있음은 잘 알려진 사실이다. 결정구조로는  $\alpha$ 형과  $\beta$ 형이 있으며,  $\alpha$ 결정은 삼사정계( $a=0.651$ ,  $b=0.575$ ,  $c=1.32\text{nm}$ ,  $\alpha=81.33$ ,  $\beta=144$ ,  $\gamma=100^\circ$ )로서 결정밀도는  $1.407\text{g/cm}^3$ 이고,  $\beta$ 결정도 삼사정계( $a=0.926$ ,  $b=1.559$ ,  $c=1.273\text{nm}$ ,  $\alpha=121.6$ ,  $\beta=95.57$ ,  $\gamma=122.52^\circ$ )로 결정밀도는  $1.439\text{g/cm}^3$ 이다 [1,2].  $\alpha$ 결정에 비해서  $\beta$ 결정은 결정의 밀도가 높고 c축의 길이가 더 짧으며  $\alpha$ 결정의 나프탈렌환을  $180^\circ$  회전시킨 구조로 분자사슬의 밀집성은 더욱 좋지만, 분자사슬이 축방향으로 완전히 펼쳐진 사슬은 아니다. PEN의 연신에 관한 연구로는 일축신장에 의한 연신[3]과 고상압출에 의한 연신[4]이 있었으나 최고 연신비는 5.75에 그쳤으며, Ito등[5]에 의해서 고상압출법과 일축신장법에 의한 2단계 연신이 시도되어 총연신비는 7.2배에 이르렀다. 한편 PET의 경우에도 냉연신과 열연신을 조합한 2단계 연신에 의해서 고탄성률과 고강도의 섬유를 얻고자 한 연구가 있었다[6,7]. 따라서 본 연구에서는 다양한 온도영역에서 연신을 함에 있어서 불과 실리콘 오일을 열전달매체로 한 다단계 연신에 의해서 고탄성률을 얻고자 하였다. 또한 고탄성률, 고융점을 갖기 때문에 공업적으로 유용하지만 그 형성이 곤란한  $\beta$ 결정, 특히 고배향화한  $\beta$ 결정의 형성은 성공한 예가 아직 없으므로 고온연신 및 열처리에 따른 결정구조의 양상도 살펴보고자 하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 시편의 제작

실험에 사용된 고분자는 (株)帝人에서 제공된 pellet상의 것을 이용하였으며 그 기본적인 물성은 Table 1과 같다. 이것을  $290^\circ\text{C}$ 에서 필름상으로 압축성형한 후, 얼음물에 quenching하여 두께 0.25mm의 평판상의 비결정필름을 제조하였다. 이렇게 제조된 필름을 수동연신기로 15mm/min의 속도로  $97^\circ\text{C}$  이상의 끓는물(沸水係)에서 최대 연신비 4.65까지 1차연신을 실시한 후, 2차연신을 위한 시료의 열적거동을 검토하기 위하여 온도  $120^\circ\text{C}$ ~

240℃의 silicon oil bath에서 10분간 정상열처리를 하였다.

**Table 1.** The intrinsic properties of polymer

| Polymer                               | Poly(ethylene-2,6-naphthalene dicarboxylate) |
|---------------------------------------|--|
| Intrinsic Viscosity(I.V.)             | 0.62 DL/g                                    |
| Melt Viscosity                        | 17,000 poise(290℃)                           |
| Molecular Weight( $\overline{M}_n$ )  | 17,500                                       |
| Glass transition temperature( $T_g$ ) | 113℃   |
| Melting point( $T_m$ )                | 272℃   |

## 2.2 실험

연신 및 열처리된 필름의 결정구조를 확인하기 위하여 Rigaku사의 D/max-III-A형의 X선회절장치를 이용하여 Ni필터로 여과한 CuK $\alpha$ 선을 이용하여 적도선방향의 X선회절프로파일을 얻었으며, 열적성질을 검토하기 위하여 TA사의 DSC 2910을 이용하여 N<sub>2</sub> 분위기하에서 승온속도를 10℃/min로 하여 DSC thermogram을 얻었다. 밀도는 사염화탄소(비중:1.59)와 헵탄(비중:0.68)의 혼합액을 이용하여 밀도구배관법에 의해서 23℃에서 측정하였다. 결정화도( $x_c$ )는 시료의 밀도로부터 중량분율에 의한 식(1)에 의해 계산하였으며, 결정과 비결정의 밀도값은 각각 1.407g/cm<sup>3</sup>과 1.325g/cm<sup>3</sup>을 사용하였다.

$$x_c(\%) = \frac{\rho_c \cdot (\rho - \rho_a)}{\rho_a \cdot (\rho_c - \rho_a)} \times 100 \quad (1)$$

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 비수계(沸水係)연신에 의한 구조변화

Figure 1은 2.1에서 제작된 비결정필름과 비수계(沸水係)에서 4.65배 연신한 필름의 DSC thermogram을 나타낸 것이다. quenching하여 제작된 비결정필름의 열적 성질을 보면, 113℃의 부근에서  $T_g$ 에 의한 slope가 나타나며 200℃ 부근에서 결정화에 의한 피크가 나타난다. 그러나 비수계연신의 경우에는  $T_g$ 와 분자의 재배열에 의한 결정화피크( $T_c$  cold)가 사라지고 전반적으로 융점까지 완만한 slope의 형상을 나타낸다. 이는 비결정부분의 배향이 상당량 진행되었으며 일부 배향에 의한 결정화도 이루어진 것으로 생각된다. 또한 비수(沸水)의 온도는 비결정 PEN의  $T_g$ 에 훨씬 못미치는 온도이지만, 4.65배까지 연신이 가능한 것은 물이 가소제의 효과를 미친 것으로 보여진다. 한편 밀도법에 의한 결정화도를 구해보면, 비결정필름과 비수계 연신필름의 결정화도는 각각 22.6%와 27.0%이었

다. 따라서 DSC의 결과에서도 유추하였듯이 배향유도결정화가 일부 진행된 것으로 보여진다.

### 3.2 열처리에 따른 구조변화

Figure 2는 비수계에서 4.65배 연신한 후, 120, 150, 180, 210, 240°C의 silicon oil bath에서 정장열처리를 한 필름의 DSC thermgram을 나타낸 것이다. 열처리 온도가 증가함에 따라서 272°C의  $T_m$  피크가 열처리온도 180°C까지는 점차 예리해지며 고온측으로 이동하는 양상을 나타내며 더욱이 결정화온도에 해당하는 180°C에서는 그 피크가 매우 예리해짐을 알 수 있다. 그러나 200°C 이상의 열처리 온도에서는 피크가 다소 완만해지며, 그 피크의 위치도 약간 저온대로 이동하는 것을 알 수 있다. Mencik 등의 연구 보고[8]에서 200°C 이하에서의 PEN의 결정화는  $\alpha$  결정이 형성되지만 200°C 이상에서 결정화할 경우에는  $\beta$  결정이 형성된다고 하였다. 즉 이 200°C의 온도영역에서 정장열처리를 한 경우에는 일부  $\alpha$  결정으로부터  $\beta$  결정으로의 전이가 일어나는 과정에서  $\alpha$  결정의 와해가 일부 일어나는 것으로 생각된다. 200°C 이상에서  $\beta$  결정의 생성은 그 특성상 고온에서 열역학적으로 더 안정하며 결정의 밀집성도 좋아서 산업소재용 섬유로는 장점을 가지지만 고배향화하기가 어려운 단점이 있다. 따라서  $\beta$  결정의 형성 및 그 배향화를 위하여 분자사슬에 역학적 에너지를 부여하여 초연신에 의한 고탄성률·고강도를 실현하는 연구를 계속 진행할 것이다.

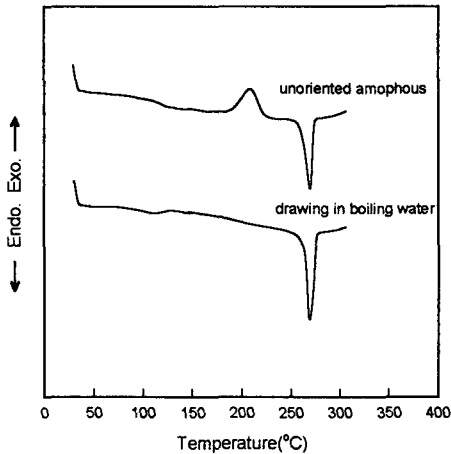


Figure 1. DSC thermgrams of an unoriented amorphous film and a film in boiling water.

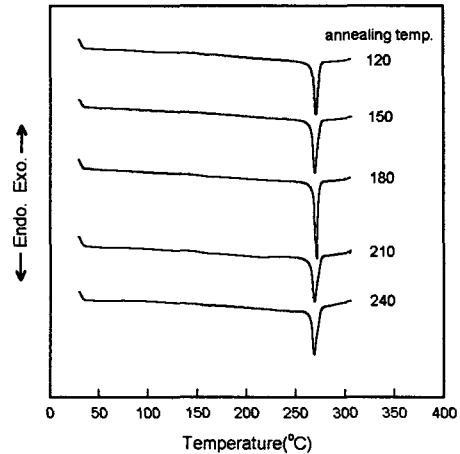


Figure 2. DSC thermgrams of films annealed at various temperatures after drawing in boiling water.

### 3.3 결정구조의 변화

Figure 3은 비결정 필름 및 연신열처리한 필름의 X선회절곡선을 나타낸 것이다. 전반적으로  $\alpha$  결정구조를 나타내며 열처리 온도 증가에 따른 결정의 전이는 나타나지 않았다. 비수계 연신한 필름은 결정의 배향성은 그다지 좋지 못한 것으로 생각되며, 정상열처리의 온도가 상승함에 따라서 그 배향성은 증가하는 것으로 생각된다. 한편 결정화 온도에 해당하는 180°C까지는  $2\theta=23.3^\circ$  와  $27.1^\circ$  에서의 (100)면과 ( $\bar{1}10$ )면의 피크가 다소 분명하게 나타나지만, 그 이상의 온도에서는  $2\theta=15.6^\circ$  의 (010)면의 피크가 매우 예리해짐을 알 수 있다.

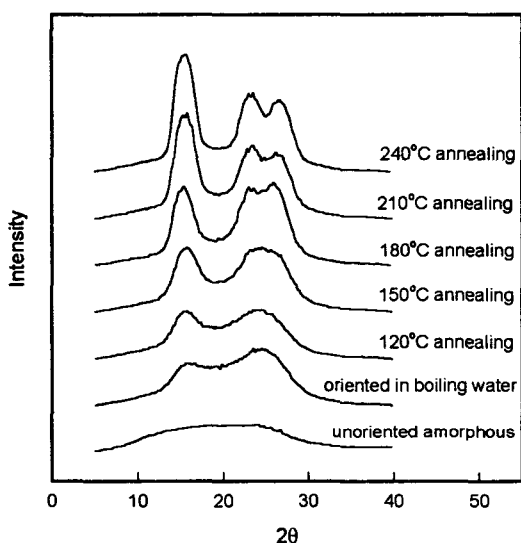


Figure 3. Wide angle X-ray diffraction scans of PEN films.

## 4. 참고문헌

1. Z. Mencik, *Chem. Prum.*, **17**(2), 78 (1976).
2. H. D. Noether, S. Buchner, and H. G. Zachmann, *polymer*, **30**, 48 (1989).
3. A.m. Ghanem and R. S. Porter, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, **27**, 2587 (1989).
4. M. Cakmak, Y. D. Wang, and M. Simhambhatla, *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 721 (1990).
5. M. Ito, K. Honda, and T. Kanamoto, *J. Appl. Polym. Sci.*, **46**, 1013 (1992).
6. M. Ito, K. Takahashi, and T. Kanamoto, *Polymer*, **31**, 58 (1990).
7. M. Ito, K. Takahashi, and T. Kanamoto, *J. Appl. Polym. Sci.*, **40**, 1257 (1990).
8. 村上昌三, 河口昭義, *高分子論文集*, **54**, 4, 183 (1997).