

# Poly(ethylene-2,6-naphthalate) 섬유의 고유 복굴절

김갑진, 김상호, 최동훈

경희대학교 환경응용화학부 고분자 및 섬유공학전공

## 1. 서론

X-선 회절, 복굴절, 결정화도의 측정만으로 섬유의 비결정영역의 배향도를 구하기 위해서는 그 섬유의 결정영역과 비결정영역의 고유 복굴절을 알아야만 한다. 그런데 최근 tire cord등 산업용사로 사용량이 증가하고 있는 poly(ethylene-2,6-naphthalate) 섬유(이하 PEN으로 약한다)의 고유 복굴절값이 알려져 있지 않기 때문에 PEN생산현장에서 품질관리에 어려운 점이 많다. 본 연구에서는 연신율과 열처리 조건을 달리한 PEN섬유의 sonic modulus의 결과를 X-선 회절에서 구한 결정의 배향도, 밀도측정에 의한 결정화도, 복굴절 등과 조합하여 PEN섬유의 결정과 비결정영역이 완전 배향된 경우의 고유 복굴절을 구함으로써 PEN생산현장에서 추가적인 sonic modulus의 측정 없이 X-선 회절, 복굴절, 결정화도 측정만으로 시료의 결정과 비결정의 분자배향도를 간단히 구할 수 있도록 하였다.

## 2. 실험

### 2.1 PEN 미연신사 및 연신사의 제조와 열처리

PEN의 결정과 비결정의 고유 lateral sonic modulus값들을 얻기 위해서는 완전 무배향사가 필요하다. 이 경우에는 국내 Kolon사에서 생산한 PEN chip을 290°C에서 100m/min 속도로 용융방사한 시료를 사용하였고, 연신비를 달리하는 시료인 경우에는 1500m/min의 속도로 용융방사하여 얻은 미연신사(undrawn yarn, UDY)를 연신비가 50, 100, 150, 200%가 되게 연신하여 얻은 필라멘트사를 사용하였다. 시료의 열처리는 160~220°C사이에서 20°C간격으로 5-30분 행하였다.

### 2.2 결정화도 측정

사염화 탄소와 *n*-heptane의 혼합액으로 채워진 밀도구배관을 사용하여 20°C에서 시료의 밀도( $\rho$ )를 측정하였으며, 이로부터 무게분율 결정화도( $X_c$ )를 계산하였다. 결정화도 계산에 사용되는 순수결정과 비결정의 밀도  $\rho_c$ 와  $\rho_{am}$ 은 각각 1.4007g/cm<sup>3</sup>과 1.3250g/cm<sup>3</sup>으로 하였다.[1]

$$X_c = \frac{\rho_c}{\rho} \left( \frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a} \right) \quad (1)$$

### 2.3 Sonic modulus의 계산

Dynamic Modulus Tester PPM-5R (H.M.Morgan Co. Inc., USA)로 측정된 시료의 초음파 전달속도( $C$ , km/sec)와 밀도( $\rho$ , g/cm<sup>3</sup>)를 사용하여 다음 식으로부터 시료의 sonic modulus( $E$ , GPa)를 구하였다.

$$E = \rho C^2 \quad (2)$$

## 2.4 결정의 배향도 측정

니켈 필터로 여과된 CuK $\alpha$  선( $\lambda=1.54\text{\AA}$ )을 사용하여, 전압 40KV, 전류 200mA의 조건하에서 Mac Science사의 X-ray diffractometer(M18X generator)상에서 시료의 회절을 측정하였다. 먼저, PEN 필라멘트사를 rotatory fiber specimen holder에 입사되는 X-ray에 수직이 되도록 고정시킨 후에, detector를  $2\theta=5^\circ$ 에서  $35^\circ$ 까지 적도축으로 주사하는 과정에 (010)면에서 회절이 일어나는 위치( $2\theta=15.6^\circ$ )에 detector를 고정시키고 시료를  $360^\circ$ 회전시키면서 방위각도( $\psi$ )에 따른 회절강도( $I(\psi)$ )를 측정하였다. 이를 식(3)에 대입하여  $\langle \cos^2 \psi_{010,z} \rangle$  값을 구하였다.

$$\langle \cos^2 \psi_{010,z} \rangle = \frac{\int_0^\pi I(\psi) \sin \psi \cos^2 \psi d\psi}{\int_0^\pi I(\psi) \sin \psi d\psi} \quad (3)$$

이렇게 구하여진  $\langle \cos^2 \psi_{010,z} \rangle$  값을 식(4)에 대입하여 결정의 배향도( $f_c$ )를 계산하였다.

$$f_c = 1 - 3\langle \cos^2 \psi_{010,z} \rangle \quad (4)$$

## 2.5 복굴절 측정

독일 Leitz Wetzlar사의 편광현미경과 Berek compensator를 사용하여 시료의 retardation( $\Gamma$ , nm)을 측정하고, eyefilar micrometer를 사용하여 필라멘트의 직경( $d$ , nm)를 측정하고, 이 값들을 다음 식에 대입하여 복굴절을 계산하였다.

$$\Delta n = \frac{\Gamma}{d}$$

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 PEN 섬유의 결정과 비결정의 intrinsic lateral sonic modulus의 결정

연신 섬유의 sonic modulus( $E_{or}$ )는 식(5)로 표시된다.

$$\frac{1}{E_{or}} = \left(\frac{\beta}{E_{t,c}^o}\right)(1 - \langle \cos^2 \theta_c \rangle) + \left(\frac{1-\beta}{E_{t,am}^o}\right)(1 - \langle \cos^2 \theta_{am} \rangle) \quad (5)$$

여기에서  $\langle \cos^2 \theta_c \rangle$ 는 결정영역 내에 있는 PEN의 분자쇄가 연신방향과 이루는 각  $\theta_c$ 의 코사인의 제곱의 평균값,  $\langle \cos^2 \theta_{am} \rangle$ 는 비결정영역 내에 있는 PEN의 분자쇄가 연신방향과 이루는 각  $\theta_{am}$ 의 코사인의 제곱의 평균값,  $\beta$ 는 결정화도,  $E_{t,c}^o$ 는 순수결정의 intrinsic lateral sonic modulus,  $E_{t,am}^o$ 은 순수비결정의 intrinsic lateral sonic modulus이다. 그런데 시료가 미연신사인 경우에는 비결정영역과 결정영역의 분자쇄가 모두 random하게 배열되어서  $\langle \cos^2 \theta \rangle$ 의 값이 1/3이 되므로, 무배향 시료의 sonic

modulus( $E_u$ )는 식(6)과 같이 변환될 수 있다.

$$\frac{3}{2E_u\beta} = \frac{1}{E_{t,c}^o} + \frac{1}{E_{t,am}^o} \left( \frac{1-\beta}{\beta} \right) \quad (6)$$

여기서  $3/(2E_u\beta)$ 와  $(1-\beta)/\beta$ 를 각각 Y축과 X축으로 하여 플롯하여 구한 직선의 절편과 기울기로부터  $E_{t,c}^o$ 와  $E_{t,am}^o$ 를 구해 낼 수 있다.

열처리 시간과 온도를 변화시켜 준비한 결정화도를 달리하는 시료들의 sonic modulus값과 결정화도를 식(6)에 대입하여

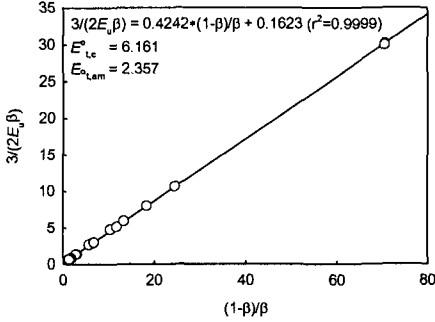


Fig. 1. Plot of  $3/(2E_u\beta)$  vs  $(1-\beta)/\beta$  for the calculation of intrinsic lateral moduli of crystalline and amorphous region.

플롯한 것을 Fig.1에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 선형관계가 매우 좋으며, 이 직선의 Y절편의 역수로부터 결정의 intrinsic lateral sonic modulus( $E_{t,c}^o$ )를, 기울기의 역수로부터 비결정의 intrinsic lateral sonic modulus( $E_{t,am}^o$ )를 각각 구하였다. 이렇게 하여 얻은 각각의 결정과 비결정의 intrinsic lateral sonic modulus값들은 각각 6.161 GPa, 2.357 GPa 이었고, 모두 PET 경우보다( $E_{t,c}^o=3.68$  GPa,  $E_{t,am}^o=1.82$  GPa) 큰 값을 갖는 것으로 나타났다.

### 3.2 PEN 섬유의 고유 복굴절(intrinsic birefringence)의 계산

식(5)에 식(7)의 Herman의 orientation function을 적용하면, 식(8)이 성립된다.

$$f_c = \frac{3\langle \cos^2 \theta_c \rangle - 1}{2} \quad \text{and} \quad f_{am} = \frac{3\langle \cos^2 \theta_{am} \rangle - 1}{2} \quad (7)$$

$$\frac{3}{2E_{or}} = \left( \frac{\beta}{E_{t,c}^o} \right) (1 - f_c) + \left( \frac{1-\beta}{E_{t,am}^o} \right) (1 - f_{am}) \quad (8)$$

그리고, 앞에서 구한  $E_{t,c}^o$ 와  $E_{t,am}^o$  값과 각각의 연신, 열처리 시료의 밀도로부터 구한 결정화도( $\beta$ )와 sonic modulus( $E_{or}$ ), X-선 회절로부터 구한 결정의 배향도( $f_c$ )를 식(8)에 대입하면 시료의 비결정의 배향도( $f_{am}$ )를 계산해 낼 수 있다.

한편, 일축연신 PEN시료는 결정과 비결정영역으로 이루어진 2상 모델로 간주할 수 있으므로 복굴절( $\Delta n$ )은 식(9)와 같이 표시 가능하다.

$$\Delta n = \beta \Delta_c^o f_c + (1-\beta) \Delta_{am}^o f_{am} \quad (9)$$

여기서  $\Delta_c^o$ 는 100% 배향된 결정영역의 고유 복굴절,  $\Delta_{am}^o$ 는 100% 배향된 비결정영역의 고유복굴절이다. 따라서 식(9)에서 PEN의 고유 복굴절  $\Delta_c^o$ 와  $\Delta_{am}^o$ 의 값만 알 수 있으면, 시료의 밀도측정에 의한 결정화도( $\beta$ )와 편광현미경에서 측정되는 복굴절( $\Delta n$ ) 및 X-선 회절로부터 구하여지는 결정영역의 배향도( $f_c$ )로부터 sonic modulus를 측정하지 않더라도 비결정영역의 배향도( $f_{am}$ )를 쉽게 구할 수 있다.

$\Delta_c^o$ 와  $\Delta_{am}^o$ 을 얻기 위하여 식(9)를 다음과 같이 바꾸어 쓸 수 있다.

$$\frac{\Delta n}{\beta f_c} = \Delta_c^{\circ} + \Delta_{am}^{\circ} \left( \frac{1-\beta}{\beta} \right) \left( \frac{f_{am}}{f_c} \right) \quad (10)$$

따라서  $\Delta n / (\beta f_c)$ 를 Y축으로 하고,  $\{(1-\beta)/\beta\}(f_{am}/f_c)$ 를 X축으로 하여 플롯하여 구한 직선의 절편과 기울기로부터 100% 배향된 결정 영역과 비결정 영역의 고유 복굴절  $\Delta_c^{\circ}$ 과  $\Delta_{am}^{\circ}$ 을 각각 구할 수 있다. 이렇게 구한 PEN 섬유의  $\Delta_c^{\circ}$ 과  $\Delta_{am}^{\circ}$ 값은 0.66과 0.06으로 계산되었다(Fig. 2 참조). 참고로 PET의 경우를 보면,  $\Delta_c^{\circ}$ 가 0.220,  $\Delta_{am}^{\circ}$ 가 0.275[2], 또는  $\Delta_c^{\circ}$ 가 0.29,  $\Delta_{am}^{\circ}$ 가 0.20[3]라고 보고된 바 있다.

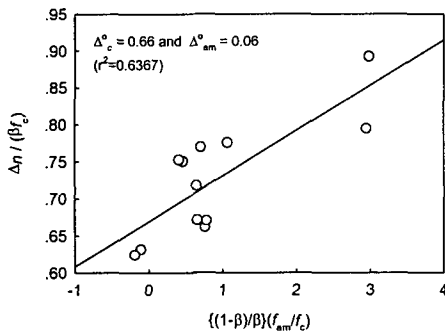


Fig. 2. Plot of  $\Delta n / (\beta f_c)$  versus  $\{(1-\beta)/\beta\}(f_{am}/f_c)$  for the calculation of intrinsic birefringences of the crystalline and amorphous region.

이상으로 PEN섬유 고유의  $\Delta_c^{\circ}$ 값과  $\Delta_{am}^{\circ}$ 값이 구해졌으므로, 밀도측정에 의한 결정화도( $\beta$ )와 편광현미경에 의해 측정될 수 있는 복굴절( $\Delta n$ ), 그리고 X-선 회절로부터 구할 수 있는 결정영역의 배향도( $f_c$ )만 측정하면, 까다롭고 번거로운 sonic modulus의 측정을 생략하더라도 PEN섬유의 최종 물성에 영향을 미치는 비결정의 배향도( $f_{am}$ )를 생산 현장에서 쉽게 구해낼 수 있을 것으로 본다.

#### 4. 결론

PEN 필라멘트의 완전 배향된 결정영역과 비결정영역에서의 고유 복굴절을 구하기 위해, 미연신 필라멘트사를 사용하여 열처리 온도와 시간을 달리하는 시료를 제조하였으며, 이 시료의 결정화도와 sonic modulus로부터 구한 PEN의 결정과 비결정의 intrinsic lateral sonic modulus값은 각각 6.161 GPa, 2.357 GPa로 나타났다. 그리고, 연신비를 달리하는 시료를 다양한 온도와 시간으로 열처리하여 결정화도와 배향도를 달리하는 시료를 제조하였고, 이들의 결정의 배향도, 결정화도, sonic modulus등을 측정하여 비결정의 배향도를 계산해 내었다. 이렇게 구해진 비결정의 배향도와 편광현미경을 통한 복굴절, 결정화도, 결정의 배향도 등으로부터 PEN의 완전 배향된 결정영역과 비결정영역의 고유복굴절은 각각  $\Delta_c^{\circ} = 0.66$ 과  $\Delta_{am}^{\circ} = 0.06$ 으로 나타났다.

감사의 글 : 본 연구는 한국과학재단(과제번호:971-1101-005-2)의 지원으로 수행되었으며 이에 감사를 드립니다.

#### 참고 문헌

- 1) H. Zhang, A. Rankin, and I. M. Ward, *Polymer*, **37**, 1079(1996).
- 2) J. H. Dumbleton, *J. Polym. Sci.*, A-2, **6**, 795(1968).
- 3) V. B. Gupta and S. Kumar, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **17**, 1307(1979).