

Poly(ethylene 2,6-naphthalene dicarboxylate)의 일축연신에 따른 미세구조형성 및 물성(II)

강영아, 김경효, 조현욱
부산대학교 섬유공학과

1. 서론

Poly(ethylene 2,6-naphthalene dicarboxylate)(PEN)는 주사슬 내에 PET의 벤젠고리 대신에 나프탈렌고리를 갖는 구조로서, 이 나프탈렌고리에 의해서 폴리머의 주사슬은 강직성을 띠게 되며, 따라서 유리전이온도(T_g)가 높고 기계적 물성이 우수하며 열수축이 작고 치수안정성이 우수하여 산업용 자재로써 주목되고 있음은 잘 알려진 사실이다[1]. 또한 이러한 주사슬의 강직성 때문에 용융물을 빠르게 급랭시킴으로써 비결정성 폴리머를 얻을 수 있으며, 기계적 응력이나 열적 효과 및 화학적 효과 혹은 이들의 조합에 의해서 다양한 형태의 결정화가 가능하다. 열에 의한 결정화의 경우는 결정화의 온도에 따라 PEN의 결정 구조는 삼사정계의 구조를 취하며 그 결정은 α 형[2]과 β 형[3, 4]으로 분류됨을 보고된 바 있다. 또한 PEN의 용매유도 결정화에 대한 연구에 있어서도 유기용매 하에서 결정화가 이루어지며 그 결정형태는 α 형이고 구정의 형태를 나타내며[5, 6], 또한 PEN과 상용성이 우수한 용매들의 확산거동과 결정화 현상은 이미 보고된 바 있다[7]. 한편 PEN의 연신에 있어서는 일축신장법에 의한 연신[8]과 고상압출법에 의한 연신[9]이 있었으나, 주사슬의 강직성으로 인하여 가공성(processability)이 좋지 못하여 최고연신비는 5.75에 그쳤다.

따라서 본 연구에서는 열 안정성이 높은 장점을 가진 PEN이 열에 의한 가공성이 좋지 못하므로, 물과 용제에 의한 물리적·화학적 연신공정으로서 가공성을 향상시킴과 동시에 역학적 물성을 개선하고자 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℃에서 필름상으로 압축성형한 후, 열음물에 quenching하여 두께 0.1mm의 평판상의 비결정필름을 제조하였다.

Table 1. The intrinsic properties of polymer

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 용매의 선택

고분자와 용매간의 상용성은 열역학적 이론을 근거로 한 용해도 파라미터 개념으로 예측할 수 있다. PEN의 용해도 파라미터(δ)는 Hoy[10]와 Small[11]에 의해 계산된 각 관능기의 몰인력상수(Group molar attraction constant, G)를 이용하여 식(1)로부터 이론적으로 계산하였으며, 식(1)에서 ρ 는 밀도, M 은 단량체의 분자량(mer molecular weight)이며, 몰인력상수 값은 Table 2에 나타내었다. 또한 실험에 사용되는 용매의 용해도 파라미터를 Table 3에 나타내었다.

$$\delta = \frac{\rho \sum G}{M} \quad (1)$$

Table 2. Group molar attraction constants

Group	G
-CH ₂ - (single-bonded)	133
COO	310
Naphthyl	1146

Table 3. Solubility parameter of selected solvents

Solvent	δ (cal/cm ³) ^{1/2}
1,4-Dioxane	10.01
Aniline	11.04
<i>n</i> -Buthanol	11.32
Methanol	14.28
Water	23.40

2.3 구조 및 물성 분석

연신된 필름의 결정구조를 확인하기 위하여 Rigaku사의 D/max-III-A형의 X선회절장치

를 이용하여 Ni필터로 여과한 CuK α 선을 이용하여 X선회절 프로파일을 얻었으며, 열적 성질을 검토하기 위하여 TA사의 DSC 2910을 이용하여 N $_2$ 분위기하에서 승온속도를 10°C/min로 하여 DSC thermogram을 얻었다. 연신된 시료의 물성은 Shimazu사의 AGS-500D Autograph를 이용하여 시료길이 20mm, 인장속도 200mm/min의 조건으로 초기탄성률 및 강도와 신도를 구하였다.

3. 결과 및 고찰

Small[11]의 계산식을 이용하여 계산한 PEN의 용해도 파라미터는 $11.13(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 이었다. Table 3에서 제시한 용매 중 PEN과 δ 값의 차가 가장 큰 물의 비점(boiling temperature)에 가까운 온도인 95°C에서 연신속도별로 최대연신비까지 연신한 필름의 연신비는 전반적으로 약 5배 정도였다. Figure 1은 2.1에서 제작된 급랭필름과 95°C의 물에서 5배 연신한 필름들의 X선회절 프로파일을 나타낸 것이다. 급랭필름은 거의 비결정성으로 나타났으며, 연신에 의해서 결정성이 증가하는 것으로 나타났다. 또한 연신속도에 따른 결정구조 혹은 결정성에는 큰 차가 없었다. Figure 2는 급랭필름과 연신된 필름의 DSC thermogram을 나타낸 것이다. 연신된 후에도 전반적으로 T_g slope는 존재하나, T_{cold} 의 발열피크는 완전히 사라졌다. T_m 피크는 연신속도가 증가할수록 점차 증가하는 경향을 나타내고 있다. Table 4는 연신된 PEN 필름의 역학적 특성을 연신속도에 따라서 나타낸 것이다. 초기탄성률과 강도는 연신속도가 낮은, 즉 연신동안에 주어진 응력에 대하여 비교적 충분한 완화시간을 갖는 경우에 증가하는 경향을 나타내었다.

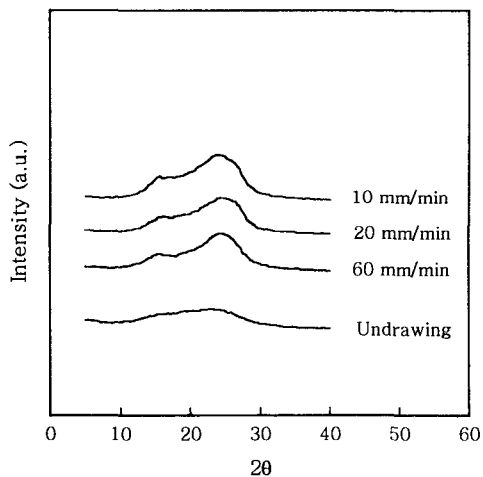


Figure 1. Equatorial X-ray diffraction scans of PEN films drawn in water

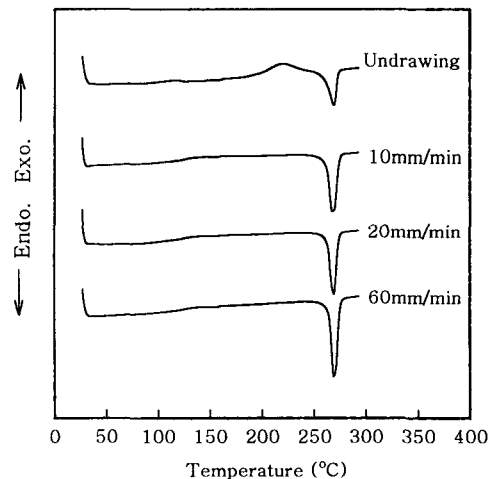


Figure 2. DSC thermograms of PEN films drawn in water.

Table 4. Mechanical properties of drawn PEN films

Draw Velocity (mm/min)	Initial Modulus (kgf/mm ²)	Ultimate Stress (kgf/mm ²)	Ultimate Strain (%)
10	94.1850	54.0630	5.170
20	85.9190	51.1010	5.360
60	84.9640	52.3360	5.900

4. 참고문헌

1. I. Oucki and H. Noda, *Sen-i Gakkaishi*, **29**, P-405 (1973).
2. Z. Mencik, *Chem. Prum.*, **17**(2), 78 (1967).
3. H. D. Noether, S. Buchner, and H. G. Zachmann, *Polymer*, **30**, 48 (1989).
4. S. Buchner, D. Chen, R. Gehrke, and H. G. Zachmann, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **155**, 357 (1988).
5. P. J. Makarewicz and G. L. Wilkes, *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 3347 (1978).
6. A. B. Desai and G. L. Wilkes, *J. Polym. Sci. Polym. Symp.*, **46**, 291 (1974).
7. S. J. Kim, Y. M. Lee, J. N. Nam, and S. S. Im, *Polymer(Korea)*, **23**, 1, (1999).
8. A. M. Ghanem and R. S. Porter, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, **27**, 2587 (1989).
9. M. Cakmak, Y. D. Wang, and M. Simhambhatla, *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 721 (1990).
10. P. A. Small, *J. Appl. Chem.*, **3**, 71 (1953).
11. K. L. Hoy, *J. Paint Technol.*, **46**, 76 (1942).