

Poly(ethylene 2,6-naphthalene dicarboxylate) 섬유의 고속방사에 따른 미세구조 형성과 물성

이화경, 조현옥, 鞠谷 雄士*

부산대학교 섬유공학과, *東京工業大學 大學院 有機高分子物質專攻

Fine Structure Formation and Physical Properties of Poly(ethylene 2,6-naphthalene dicarboxylate) Fibers in High-Speed Melt Spinning

Hwa Kyong Lee, Hyun Hok Cho and Takehashi Kikutani†

Department of Textile Engineering, Pusan National University, Pusan, Korea

**Department of Organic and Polymeric Materials, Tokyo Institute of Technology,
Tokyo, Japan*

1. 서론

상업적 측면에서 고속 방사의 필요성이 증가함에 따라 고속 방사에 의한 구조 형성과 최종 물성에 관한 기초적인 연구가 필요하게 되었고, 원하는 물성을 가진 섬유를 얻기 위한 새로운 공정의 개발을 이끌어 내었다. 또한 고상 중합은 용융 중합 공정에서 얻기 어려운 고분자량의 중합물을 얻을 수 있으므로 타이어 코드용 고강력의 필라멘트나 내충격성을 요구하는 성형물의 원료를 만드는데 이용된다[1,2].

poly(ethylene 2,6-naphthalene dicarboxylate)(PEN)에 관한 연구는 1948년 Cook 등에 의해 처음으로 PET의 benzene ring을 naphthalene ring으로 대체하는 새로운 합성방법이 보고되었다. 그 역사는 비교적 오래 되었지만 1980년대까지 PEN의 구조에 관한 연구는 거의 이루어지지 않았다. 그러나 1980년대 후반이 되면서 소위 "high performance polymers"에 관한 관심의 증가로 매우 좋은 기계적 물성과 열 안정성을 가지고 있는 PEN은 매우 중요한 소재로 인식되었다[3]. PEN은 결정화 속도가 느린 고분자이고 점성이나 열적 성질, 결정화 거동 등에서는 PET의 성질과 거의 유사하다. 그러나 PET보다 높은 유리 전이 온도와 용융 온도를 가지므로 다양한 공업적 재료로 활용될 수 있다.

PEN의 고속 방사에 관한 연구는 최근에 많이 발표되고 있지만 고분자량의 PEN섬유를 이용한 고속 방사에 관한 연구는 그다지 많이 알려져 있지 않다. 그러므로 본 연구에서는 저분자량의 PEN섬유와 고상 중합하여 분자량을 높인 PEN섬유를 비교하여 그 미세 구조와 물성을 알아보고자 한다.

2. 실험

2.1 용융방사

사용한 PEN pellet은 고상 중합을 한 것과 하지 않은 것 두 종류를 사용하였고 I.V가 각각 0.91(dl/g)와 0.44(dl/g)이다. 진공건조기로 130℃에서 8시간 동안 예비 건조 후 210℃에서 2시간 결정화처리를 하였고, 방사직전까지 130℃로 감압상태를 유지하였다. 방사장치는 내경이 25mm인 extruder와 gear pump로 구성된 장치이고 직경이 0.5mm인 노즐을 통해서 토출량을 5g/min으로 고정하여 방사하였고 이때 방사온도는 320℃이었다. 토출된 폴리머는 방사구금 아래 330cm에 위치한 고속권취장치에 의해 권취되었다.

2.2 섬유 구조 및 물성

광각 X선 사진은 Rigaku사의 X선발생장치를 이용하였고 Ni필터를 이용하여 단색화한 CuK α 선을 광원으로 하여 R-AXIS DS3 Imaging Plate를 사용하여 촬영(측정조건은 40kV, 25mA, 30분)하였으며, 또한 적도선 방향의 X-선 회절 강도 분포 곡선을 얻었다.

복굴절률의 측정은 Carl Zeiss사의 간섭현미경에 의해 측정하였다.

밀도는 사염화탄소와 n-헵탄의 혼합액을 사용한 밀도구배관을 이용하여 측정하였으며, 측정온도는 23℃로 하였다.

각 시료의 열적 특성을 알아보기 위하여 시차주사열량계(DSC-50, Shimadzu)를 이용하여, N₂ 분위기하에서 승온속도 10℃/min로 하여 30℃에서 320℃까지 측정하였다.

온도에 따른 비정분산의 거동을 측정하기 위하여 동적 점탄성 측정장치(DDV-II-C type의 Toyo Baldwin Rheovibron)를 이용하여 승온속도 3℃/min로 25℃에서 250℃까지 측정하였다.

그리고 섬유의 기계적 물성을 평가하기 위하여 인장 시험기(Tinius Olsen 1000)를 이용하였으며, 이로부터 초기탄성률을 구하였다.

3. 결과 및 고찰

Figure 1은 I.V가 0.91(dl/g)인 시료의 방사속도에 따른 광각 X선 회절 사진 결과를 나타낸 것이다. 방사속도 1~2km/min에서는 무정형의 halo를 나타내지만, 방사속도 3km/min부터 적도선 방향에서 전체적으로 브로드한 회절 아크를 확인할 수 있다. 그러므로 고상 중합한 PEN섬유는 3km/min에서부터 배향 유도 결정화가 일어남을 알 수 있다.

Figure 2는 PEN섬유의 적도선 방향 X선 회절 강도 분포 곡선을 나타낸 것이다. 방사속도 2km/min까지는 완만한 회절곡선을 보이고, 방사속도 3km/min에서부터 $2\theta = 18.6^\circ$ 부근과 $2\theta = 26.9^\circ$ 부근에서 β 형 결정에 해당하는 (020)면과 (200)면의 회절 피크가 나타나기 시작한다. 고상 중합으로 분자량을 높인 PEN 섬유는 다른 낮은 분자량의 PEN 섬유에서 알려진 것과 달리 비교적 저속인 3km/min에서부터 결정 피크가

나타난다. 이러한 차이는 spin line을 따라 점성적인 끌림(rheological drag)에 기인한다[4].

Figure 3은 방사속도에 따른 PEN섬유의 복굴절률을 나타낸 것이다. 방사속도가 증가함에 따라 복굴절률은 포화치를 가지지 않고 계속하여 증가하는데 이는 배향 중간상의 존재 때문이며 배향 중간상들은 외부 응력의 크기에 비례하여 배향을 하고 나프탈렌 고리들이 적층하는 것으로 생각된다[5]. 이러한 결과를 광각 X선 회절사진의 결과와 함께 검토해 보면, 방사속도에 따라 배향의 결정화가 일어나고 있음을 알 수 있다.

Figure 4는 방사속도에 따른 PEN섬유의 DSC thermogram을 나타낸 것으로, 방사속도의 증가에 따라 저온결정화 피크(T_c cold)의 크기는 감소하고 피크 온도는 저온쪽으로 이동하고 있다. 피크 크기의 감소는 방사속도 증가에 따른 결정화의 진행을 의미하며 피크 온도의 저하는 미결정 부분의 결정화 속도가 점차 증가함을 나타낸다. 또 방사속도가 3~4km/min이 되면 저온결정화 피크(T_c cold)가 사라지는데 이것은 이 부근에서 배향 결정화가 크게 진행되어 분자 배향이 증가함을 나타낸다. 이는 Figure 3의 복굴절률과 일치한다. 방사속도가 3~4km/min 이상이 되면 일반적인 고속방사에 서 나타나는 용점의 상승을 보인다. 용점의 상승은 배향 결정화로 인한 결정의 완전성에 따른 것으로 생각 할 수 있다.

4. 참고문헌

- 1) M. Cakmak, J. C. Kim *J. Appl Polymer Sci*, **64**, 729(1997)
- 2) Coover, *U.S. Patent*, 3,075,952(1963)
- 3) Ouchi I, Noda H. *Sen-i Gakkishi*, **29**, 405(1973)
- 4) G. Wu, M. Liu, X. Li, J. A. Cuculo *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **38**, 1424(2000)
- 5) K. H. Kim, S. Y. Kim *J. Korean Fiber Soc*, **35**, 69(1998)

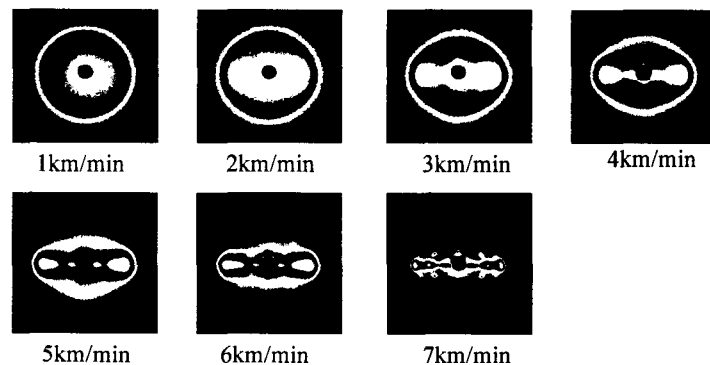


Figure 1. Wide angle X-ray diffraction patterns of PEN fibers (I.V.=0.91dl/g) at different take-up speed.

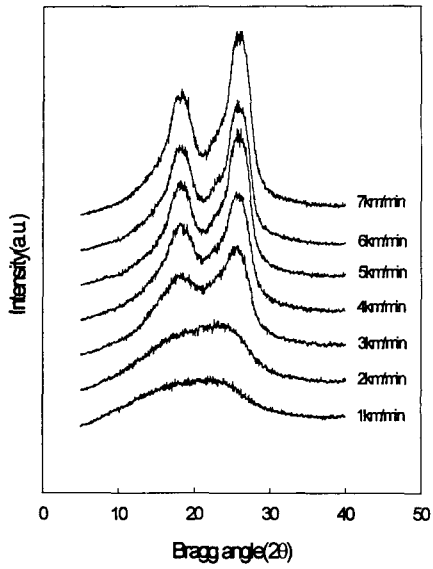


Figure 2. Equatorial X-ray diffraction intensity diagrams of PEN fibers.

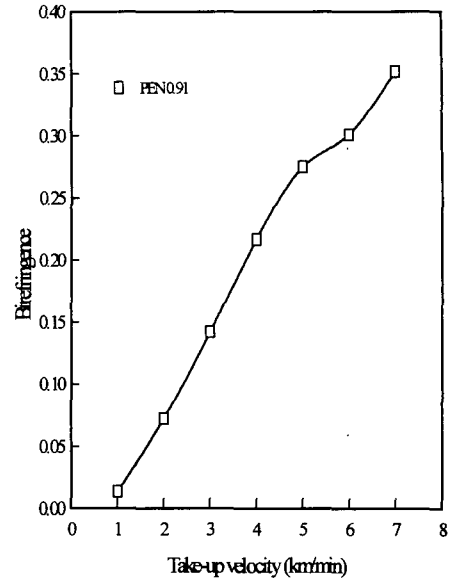


Figure 3. Birefringence of PEN fibers at different take-up speeds.

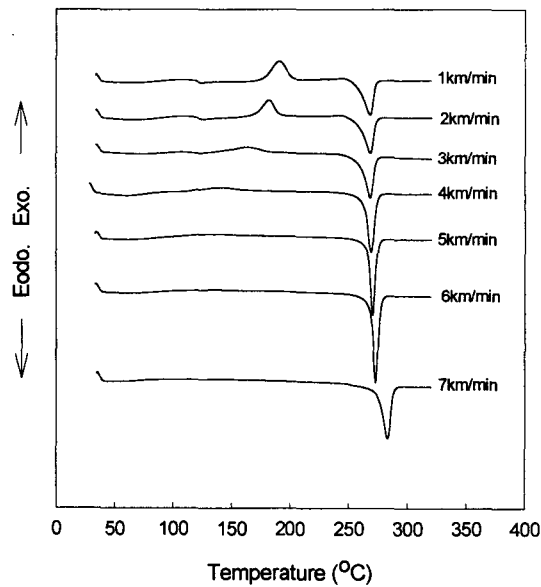


Figure 4. Differential scanning calorimeter thermograms of PEN fibers (I.V.=0.91dl/g) at different take-up speeds.