

초임계이산화탄소에서의 폴리에틸렌테레프탈레이트의 결정화와 성질

정용채, 조제환

건국대학교 공과대학 섬유공학과

Crystallization and Properties of Poly(ethylene terephthalate) in Supercritical Carbon Dioxide

Yong Chae Jung, Jae Whan Cho

Department of Textile Engineering, Konkuk University, Seoul 143-701 Korea

1. 서론

초임계유체(supercritical fluid, SCF)는 친환경적 용매로서 고분자 합성과 기능화를 비롯하여 RESS(rapid expansion of supercritical solution)와 초임계염색 등의 섬유공정 분야에서 연구자들의 흥미로운 관심을 받아 오고 있다. 초임계유체는 기체와 액체의 중간적인 특성을 가지면서도 가스와 같이 우수한 확산력을 가지며 또한 아주 낮은 점도를 갖는다. SCF 중에서 비교적 온화한 조건(31.1°C의 임계온도, 73.8기압의 임계압력, Figure 1)에서 초임계상태를 가질 수 있는 이산화탄소가 가장 많이 이용되고 있는데 이는 자원이 풍부하며 쉽게 회수하여 사용할 수 있어 응용 면에서 유리하다.

초임계유체가 고분자 내에 유입되면 이의 가소화(plasticization) 작용이 아주 활발하게 일어나는데, 그 결과 고분자의 유리전이온도가 저하하게 되며 고분자 내에 잔류하고 있는 단량체의 제거나 첨가제의 혼입 등에 영향을 미치기도 한다. 이와 같은 예는 polystyrene, polymethylmethacrylate, polycarbonate 등의 고분자에서 이미 보고되고 있다. 한편, 비교적 결정화도가 낮은 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET)의 경우 이산화탄소 가스에 의하여 결정화가 촉진되며 또한 초임계이산화탄소로 처리하였을 때에는 이보다 훨씬 높은 결정화도의 증가가 나타나는 것으로 보고되고 있다. 따라서 PET에 있어서 초임계이산화탄소에 의한 결정화 영향은 초임계유체에 의한 PET의 기본적인 결정화 거동의 문제뿐만 아니라 초임계이산화탄소를 이용한 PET 공정에서의 물성 변화를 제어할 수 있는 자료를 제공해 줄 수 있다.

본 연구에서는 PET를 초임계이산화탄소로 처리하였을 때 나타나는 결정화와 물성의 변화를 고찰하였다.

2. 실험

본 연구에서 사용한 PET는 IV 0.8의 chip이며, 이를 용융프레스를 이용하여 용융 상태에서 5분간 유지한 후 곧바로 0°C의 얼음물에 급냉시킴으로써 투명한 무정형 필름을 제조하였다(original 시료). 초임계이산화탄소 처리는 Figure 2에서와 같은 장치

를 이용하여 original 시료를 온도와 압력이 다른 여러 가지 초임계조건하에서 1시간 씩 열처리 행하였다. 또한 초임계이산화탄소의 영향을 조사하기 위하여 초임계이산화탄소를 가하지 않고 같은 온도에서 열처리만 행한 시료들도 준비하였다.

시료들에 대한 열분석은 DSC(Du Pont)를 이용하여 승온시키면서 행하였으며, 결정구조는 X-선회절분석장치를 이용하여 측정하였다. 시료의 유리전이 거동과 점탄성 측정은 DMA를 이용하여 측정하였으며, 역학적 성질은 Instron 인장시험기를 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Figure 3은 original 시료, 초임계이산화탄소로 열처리한 시료와 초임계이산화탄소 없이 열처리만 행한 세 가지 PET 시료에 대하여 측정한 DSC 곡선이다. original 시료는 70~80°C 근처에서 유리전이온도를 나타내 보이고 120°C에서는 결정화피크를 나타내고 있어 이 시료가 승온 중에 결정화되는 과정을 나타내고 있다. 또한 258°C 근처에서는 앞의 결정화에 의한 용점을 보이고 있다. 이에 비하여 150°C에서 열처리만 행한 경우에는 특별한 유리전이온도와 결정화온도는 나타나지 않고 용점만을 나타내었다. 또한 초임계이산화탄소 처리를 한 경우 열처리만 행한 경우와 마찬가지로이지만 용점에서의 DSC 흡열피크가 훨씬 증가함으로써 초임계이산화탄소가 결정화를 촉진시켜 주었음을 보여 주고 있다. 즉, 열처리만 행한 경우에는 18.5 J/g의 용해열이었으나 초임계처리와 함께 열처리를 행해 준 경우에는 27.5 J/g로 이산화탄소가 결정화의 증가에 상당히 영향을 미쳤음을 알 수 있다.

초임계이산화탄소에 의한 결정화 정도는 x-선회절 측정에 의하여 보다 잘 나타날 수 있다. 즉, X-선회절에 의한 시료들의 결정화피크의 변화가 잘 나타났는데, DSC 결과와 잘 일치하였다. 즉, 초임계이산화탄소가 분자쇄의 가소제 역할을 해 줌으로써 PET의 열처리시 결정화를 증진시킬 수 있었다. 이러한 결과로 인한 분자쇄의 유리전이 거동과 이에 따른 역학적 성질이 자세히 토론된다.

4. 결론

PET를 초임계이산화탄소로 처리하면 처리하지 않은 경우에 비하여 유리전이현상과 결정화 거동에서 의미있는 변화가 나타났으며, 이의 해석은 DSC 열분석, X-선회절 측정 및 DMA 측정에 의하여 가능하였다.

참고문헌

1. P. G. Jessop and W. Leitner Ed., "Chemical Synthesis Using Supercritical Fluids", Wiley-VCH, New York, 1999.
2. J. L. Kendall, D. A. Canelas, J. L. Young, and J. M. DeSimone, *Chemical Reviews*, **99**, 543 (1999).
3. S. Bai, J. Z. Hu, R. J. Pugmire, and D. M. Grant, *Macromolecules*, **31**, 9238 (1998).

4. S. M. Lambert and M. E. Paulaitis, *J. Supercrit. Fluids*, **4**, 15 (1991).
5. K. Mizoguchi, T. Naito, and Y. Kamiya, *Polymer*, **28**, 1298 (1987).
6. J. S. Chiou, J. W. Barlow and D. R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 2633 (1985).

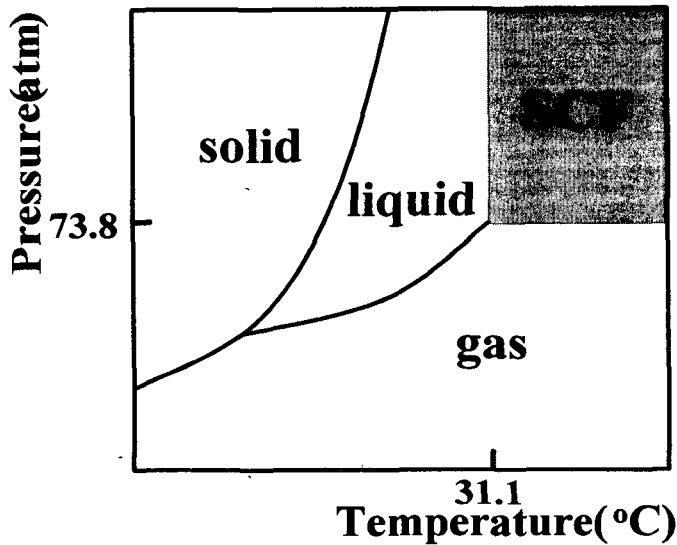


Figure 1. Pressure-temperature diagram for carbon dioxide.

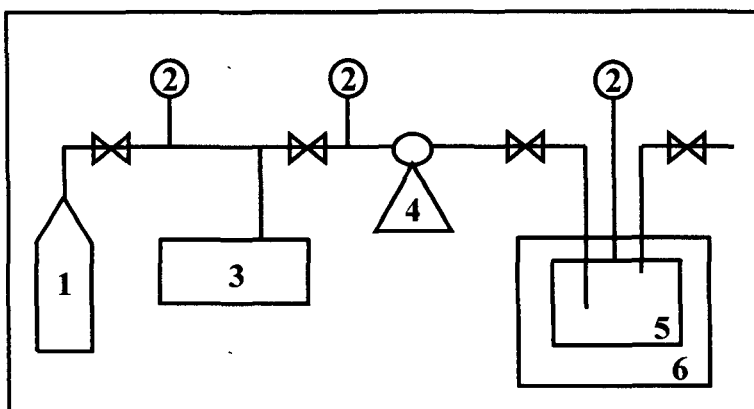


Figure 2. Experimental supercritical carbon dioxide system:
① CO₂ cylinder, ② manometer, ③ air compressor,
④ booster, ⑤ autoclave, ⑥ heating furnace.

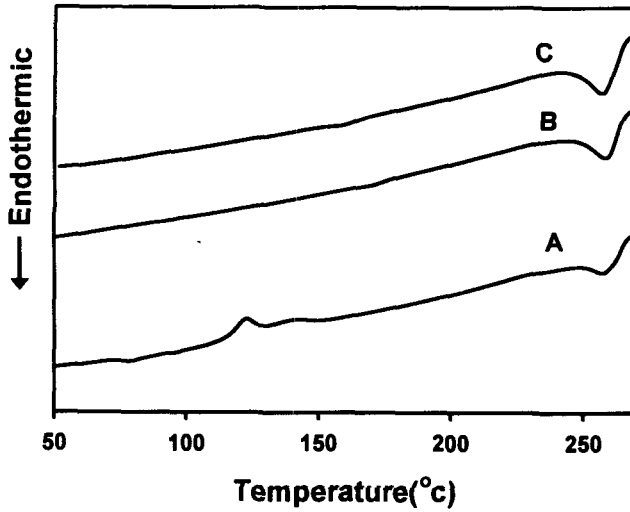


Figure 3. DSC thermograms obtained at a heating rate of 10°C/min for original PET sample (A), annealed sample at 150°C for 1 hour (B), and annealed sample in supercritical carbon oxide at 100 atm and 150 °C for 1 hour, respectively.