

## 온도의 변화에 따른 연신된 Poly(trimethylene 2,6-naphthalene dicarboxylate)(PTN) film의 구조변화

이한섭, 양영일, 김영호\*

인하대학교 섬유공학과, \*송실대학교 섬유공학과

### Structural Changes of Drawn Poly(trimethylene 2,6-naphthalene dicarboxylate)(PTN) Films During heating

Han Sup Lee, Yong Ri Liang Young Ho Kim\*,

Department of Textile Engineering, Inha University, Incheon, Korea

\*Department of Textile Engineering, Soongsil University, Seoul, Korea

#### 1. 서 론

Poly(trimethylene 2,6-naphthalene dicarboxylate)(PTN)은 naphthalene-based polyester의 일종으로 1969년에 Duling 와 Chester에 의하여 처음으로 합성방법이 발표되었다<sup>1</sup>. 최근에 이르러 propanediol의 상업적 생산이 가능해지면서 propandiol를 사용한 polymer의 관심이 늘어나면서 PTN에 관한 연구도 여러 연구자에 의하여 다양하게 진행되고 있다<sup>2-7</sup>. 일반적으로 결정성 고분자의 구조형성 과정에서 배향과 결정화는 상호 밀접한 관계가 있으며 배향과 결정화의 관계의 파악은 고분자 물성을 이해하는 데 필수적이다.

본 연구에서는 amorphous상태의 PTN film으로부터 다양한 연신비로 연신된 시료를 만들고 시료를 heating하면서 내부구조변화를 주었다. 배향된 PTN film의 구조적 변화와 온도에 따른 모폴로지 변화를 Synchrotron x-ray scattering 및 FT-IR를 통하여 관찰하였으며 DSC와 Density Gradient column을 통하여 배향된 시료의 열적 특성과 밀도변화를 관찰하였다.

#### 2. 실험

##### 2.1 시료준비

시료는 1,3-propanediol과 2,6-naphthalene dicarboxylic acid으로 중합된 칩 상태의 PTN(IV=0.48dl/g)을 사용하였으며 235°C에서 melt-pressing후 ice water에 quenching시켜 약 100-150 $\mu$ m의 amorphous film을 얻었다. 이렇게 얻은 film을 95°C에서 Instron(LLOYD LR50K, LLOYD INSTRUMENTS LTD.)을 사용하여 다양한 연신비로 된 PTN film를 준비하였다.

## 2.2 Difference Scanning Calorimetry(DSC)

SHIMADZU DSC-50을 사용하여 질소기류 하에 상온 ~ 250°C 온도 범위에서 연신비에 따른 시료의 DSC thermogram을 얻었으며 승온속도는 10°C/min으로 하였다.

## 2.3. Synchrotron X-ray Scattering (SAXS & WAXS)

포항가속기연구소의 4C1 beamline synchrotron x-ray source (wavelength=1.608 Å, beam size=0.4×0.5)를 이용하였으며 x-ray beam path에 heating setup을 부착시켜 온도변화에 따른 구조변화를 실시간으로 관찰하였다. SAXS 및 WAXS pattern은 two-dimensional CCD detector(1242×1152pixels, 128.5×119.2mm, Princeton Instrument Inc.)를 사용하여 얻었다.

## 2.4 FTIR Spectrometer

Nicolet 520 FTIR Spectrometer를 이용하여 다양한 연신비의 시료를 측정하였으며 측정조건은 2cm<sup>-1</sup> resolution, 32 scans로 하였다.

## 2.5. Density measurement

Carbon tetrachloride( $\rho = 1.59\text{g/cm}^3$ )와 n-heptane( $\rho = 0.68\text{g/cm}^3$ )의 혼합액을 이용한 Density Gradient column을 사용하여 23°C에서 연신된 시료의 density를 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig.1에 연신비에 따른 DSC thermogram을 나타내었다. 낮은 연신비( $dr \leq 2$ )에서는 결정에 의한 발열 peak가 낮은 온도로 이동하며 연신비( $dr > 2$ )가 증가하면서 결정에 의한 발열 peak는 점차 사라지고 유리전이 온도( $T_g$ )는 높은 온도로 이동하는 것을 볼 수 있다. 이는 초기 배향상태에 의하여 결정화가 낮은 온도에서 진행된다는 것을 알 수 있으며 연신비가 2.5이상에서는 연신에 의하여 결정이 생성되므로 열에 의한 결정화 발열 peak는 점차 사라지고 chain의 움직임이 어려워져  $T_g$ 가 높은 온도로 이동한다는 것을 알 수 있다. Fig.2에 연신비에 따른 WAXS pattern을 나타냈다. DSC상에서 볼 수 있는 것과 같이 연신비가 2이상에서 연신에 의하여 결정이 생성되는 것을 확인할 수 있다. Fig.3은 WAXS pattern에서부터 얻은 결정화도를 나타냈다.  $dr=1$ 인 시료는 약 130°C에서부터 결정이 생성되기 시작하지만  $dr=2$ 에서는 약 90°C에서 열에 의한 결정이 생성되는 것을 알 수 있으며  $dr=4$ 인 시료는 초기 연신에 의하여 결정이 생성되었으며 온도가 증가되면서 열에 의하여 결정화도가 증가되는 것을 알 수 있다. 이로부터 초기 배향상태가 결정화도에 큰 영향을 미치며 결정화도를 증가시

킨다는 것을 알 수 있다. Fig.4는 SAXS pattern으로부터 얻는 lamellae 사이의 d-spacing( $d=2\pi/q_{max}$ )을 나타낸 것이다. dr=1인 시료에 비해 연신된 (dr=2,4)시료는 상온에서 d-spacing이 작은 값을 나타내는 것을 알 수 있으며 온도의 증가에 따라 dr=1인 시료는 d-spacing이 점차 감소되다가 약 180°C에서 다시 증가하는 것을 관찰할 수 있었지만 연신된(dr=2,4)시료는 온도의 변화에 의하여 d-spacing의 변화가 거의 없다가 약180°C에서 급격히 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 amorphous 상태인 dr=1인 경우 온도의 증가에 의하여 결정화가 진행되면서 amorphous영역과 결정영역사이의 거리가 점차 작아지다가 180°C에서 부분 결정이 용융되면서 d-spacing이 증가되는 것을 의미한다.

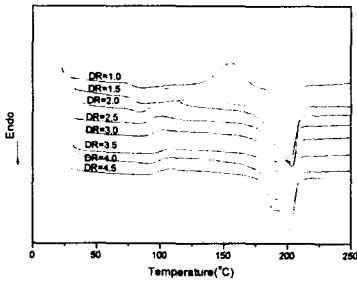


Fig.1 DSC Thermogram

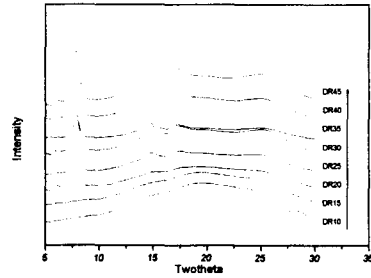


Fig.2 WAXS pattern

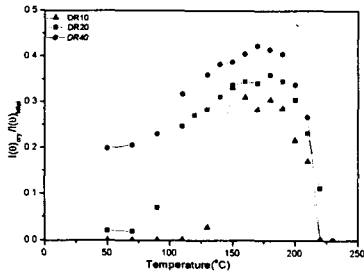


Fig.3 Crystallinity from WAXS

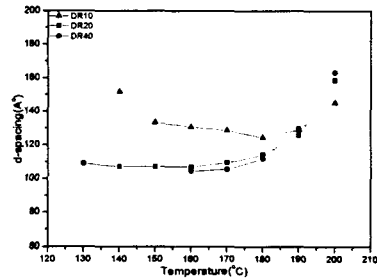


Fig.4 d-spacing(I vs q)

#### 4. 참고 문헌

1. Duling, I. N. ; Chester, W. U. S. Pat. 1969, 3,436,376
2. Jeong, Y. G.; Jo, W. H.; Lee, S. C. *Proc. of the Korean Textile Conf.*, 1999, fall, 307.
3. Jeong, Y. G.; Jo, W. H.; Lee, S. C. *Proc. of the Korean Textile Conf.*, 2000, 33(1), 69.

4. Choi, J. W.; Kim, Y. H.; Lee, H. S. *Proc. of the Korean Textile Conf.*, **2001**, 34(1), 127.
5. Stier, U.; Oppermann, W. *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **2001**, 39, 620-629
6. Stier, U.; Gahr, F.; Oppermann, W. *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, 80, 2039-2046
7. Hwang, S. K.; Yeh, C.; Chen, L. S.; Way, T. F.; Tsay, L. M.; Liu, K. K.; Chen, L. T. *Polym. Prepr. (ACS. Polym. Chem. Div.)* **1999**, 40(1), 611.