한국섬유공학회 춘계학술발표회 논문집, 제 35 권 제 1 호

등온 결정화 과정에서의 Poly(trimethylene 2,6-naphthalate)(PTN) film의 구조적 변화

양영일, 김영호*, 이한섭
인하대학교 섬유공학과, *숭실대학교 섬유공학과

Structural Changes of Poly(trimethylene 2,6-naphthalate)(PTN) Films During Isothermal Crystallization

Yong Ri Liang, Young Ho Kim*, Han Sup Lee,
Department of Textile Engineering, Inha University, Incheon, Korea
*Department of Textile Engineering, Soongsil Univrtsity, Seoul, Korea

1.서 론

일반적으로 결정성 고분자의 모폴로지 형태 및 결정화정도는 고분자 물질의 물리적 성질에 매우 큰 영향을 미치므로 결정화과정에 관한 연구는 고분자 물질의 공정-구조-물성의 상호관계를 이해하는데 매우 중요하다. Poly(trimethylene 2,6-naphthalate) (PTN)은 1,3-propanediol 과 2,6-naphthalene dicarboxylic acid로 합성된 결정성 고분자이며 1969년에 Duling 와 Chester에 의하여 처음으로 합성방법이 발표되었다[1]. 그러나 1,3-propanediol의 공업적 합성이 이루어진 최근에서야 이 물질을 이용한 고분자의 연구가 활발하게 진행되게 되었다.

본 연구에서는 등온 결정화과정에서의 PTN시료의 lamellar morphology의 변화를 Synchrotron x-ray Scattering(SAXS, WAXS)의 방법을 이용하여 다양한 온도(140-180℃)에서 관찰하였으며 등온결정화 한 시료의 열적거동을 Differential Scanning Calorimetry(DSC) 방법을 이용하여 관찰하였다.

2. 실 험

2.1 시료

실험실에서 합성된 칩 상태의 PTN(IV=0.48dl/g)을 230℃에서 3분간 melt-pressing시킨 후 얼음물에 quenching시켜 만든 amorphous PTN 필름을 준비하였다.

2.2 Synchrotron X-ray Scattering (SAXS & WAXS)

Syncrotron x-ray beam은 포항가속기연구소의 4C1 beamline x-ray beam source을 이용하였으며 two-dimensional CCD detector(1242×1152pixels, Princeton Instrument Inc.)를 사용하여 산란세기를 기록하였다. SAXS 및 WAXS실험의 시료와 detector사이의 거리를 각각 177.81cm와 19.65cm로 설정하였다. 시료를 230℃의 heating block에서 3분간 용융시킨 후 결정화 온도로 유지된 heating block으로 jumping시켜 등온결정화를 진행시켰으며 시료의 실제 온도가 결정화 온도에 근접하도록 약 60초 정도의 평형시간을 주었다. Lamellar stack을 crystall phase과 amorphous phase를 포함한 two-phase model로 가정하여 SAXS profile분석을 시도하였다.

2.3 Differential Scanning Calorimetry(DSC)

시료를 METTLER FP90 hot-stage에서 놓고 230℃에서 3분간 용융시킨 후 최대의 냉각속도로 지정된 온도로 냉각하여 120분간 등온결정화를 시켰으며, 등온 결정화가 완결된 후 바로 얼음물로 급냉시켜 등온 결정화한 시료를 얻었다. 이 시료를 SHIMADZU DSC-50을 이용하여 용융거동을 관찰하였다.(승온속도: 10℃/min)

3. 결과 및 고찰

결정화온도 150℃에서, 시간에 따른 결정화도 X_c^{WAXS} (WAXS로부터 계산)의 변화를 log-log scale로 Figure 1에 나타내었다. 결정화가 진행됨에 따라 초기에는 결정화도가 직선적으로 증가하다가 약 10^3초 이후에는 초기 직선관계에서 벗어나는 결정화 거동을 나타낸다. 즉 primary crystallization이 진행되다가 결정구조가 시료의 전체의 부피를 차지하게 되면 secondary crystallization이 진행되는 것으로 볼 수 있다. Figure 2에 결정화 온도 150℃에서 결정화 시간에 따른 average long spacing(l_B, l), average lamella thickness l_c, amorphous layer thickness l_a 및 invariant Q의 변화를 나타내었다. (여기서 l_B는 Lorentz-corrected SAXS profiles로부터 Bragg's 법칙을 이용하여 계산한 값 long spacing 값이고, l는 1D correlation function으로부터 계산한 long spacing 값이다.) Primary crystallization 단계에서 long period (l_B, l) 는 약 135 Å에서 약 110Å으로 감소하는 변화를 나타냈으며 lamella 의 두께나 amorphous layer thickness l_a 도 지속적으로 변화하는 거동을 나타내었다. 반면에 10^3초 이후에 일어나는 secondary crystallization 기간에 일어나는 변화는 상대적으로 매우 작은 것을 알 수 있다.

Primary crystallization 기간 중에 일어나는 현상은 크게 두 가지로 요약할 수 있다. 첫째로 전체의 시료공간을 구정형태의 결정이 채우는 과정이다. 이 과정 중에 형성된 lamella stack이 전체시료의 부피를 채우게 된다. 둘째로는 lamella와 lamella 사이의 amorphous영역에서 새로운 결정 lamella가 지속적으로 생기며 결과적

으로 Figure2에 나타나 있는 결과와 같이 long spacing값이 감소하고 amorphous layer thickness 값이 감소하게 된다. 반면에 결정화가 진행됨에 따라 annealing효과에 의한 lamella thickness의 미세한 증가를 나타낼 수 있다.

약 10^3초 이후에 일어나는 secondary crystallization기간동안에도 지속적으로 결정화의 증가를 볼 수 있다. 이 기간에 일어나는 현상은 lamella stack으로 이루어진 fibril 사의의 영역에 새로운 lamella stack이 형성되며 annealing효과에 의한 약간의 lamella thicknening현상을 볼 수 있다. Figure 1의 결과에서 볼 수 있듯이 전체 결정화도의 약 70%는 primary crystallization과정에서 형성되며 나머지 약 30%는 secondary crystallization과정에서 형성된다고 할 수 있다.

다양한 결정화 온도에서 등온결정화 시킨 시료의 DSC thermorgram을 Figure 3 에 나타냈다. DSC thermogram은 모두 3개의 endothermic peak을 나타냈는데 첫 번째와 두 번째 peak의 position은 결정화온도의 증가에 따라 높은 온도로 증가하는 반면에 세 번째 endothermic peak의 위치는 결정화 온도에 영향을 크게 받지 않았다. 가장 낮은 온도에서 나타나는 endothermic peak는 lamella insertion에 의하여 생성된 lamella의 용융이나 secondary crystallization 기간에 형성된 lamella 결정의 용융에 의한 것으로 판단할 수 있다. 반면에 두 번째 peak는 primary crystallization 기간 중에 형성된 두꺼운 lamella 결정의 용융에 의한 것을 보여진다. 두 번째 peak와 결정화 온도의 자료를 외삽하여 얻은 이상적 결정의 용융온도인 약 230℃를 얻을 수 있었다. 가장 높은 온도에서 나타나는 용융 peak는 thick lamella 결정이 용융되며 재결정하여 형성하는 lamella에 의한 것으로 해석할 수 있다. 따라서 결정화 온도에 크게 영향을 받지 않고 일정한 온도에서 용융현상을 나타내고 있음을 알 수 있다. 네 개의 등온결정화온도에서의 결정화 시킨 시료로부터 얻은 long spacing, lamella thickness, amorphous layer thickness등을 결정화 시간의 함수로 Figure 4 에 나타내었다. 결정화 온도(180℃, 170℃, 160℃)에서의 구조적 변화도 150℃이 변화와 유사한 변화거동을 나타내었다. 결정화 온도가 증가할수록 long spacing과 lamella thickness amorphous layer thickness가 증가하는 것을 볼 수 있다.

4. 참고 문헌

1. Duling, I. N. ; Chester, W. U. S. Pat. **1969**, 3,436,376

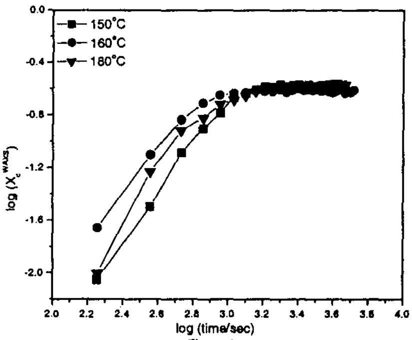

Figure 1

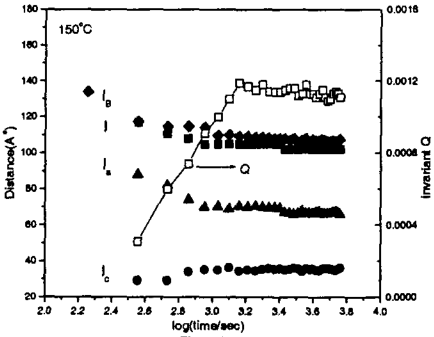

Figure 2

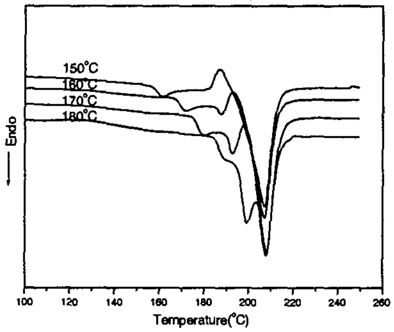

Figure 3

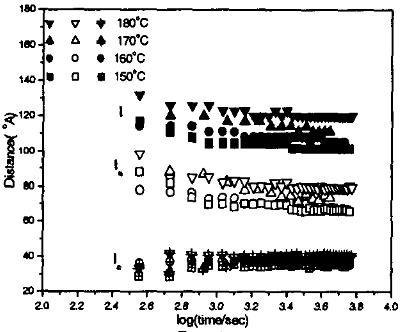

Figure 4