

〈研究論文(學術)〉

Hydrazine/Methanol 處理에 의한 PET Film의 微細構造의 變化

성우경 · 조현욱 · 김경환

부산대학교 공과대학 섬유공학과
(1990. 3. 27 접수)

Fine Structural Change of PET Film Treated with Hydrazine Hydrate in Methanol

Woo Kyung Sung, Hyun Hok Cho and Kyung Hwan Kim

Department of Textile Engineering, College of Engineering,
Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

Abstract— In order to investigate the fine structural changes of poly (ethylene terephthalate) film by hydrazinolysis, PET was treated with hydrazine hydrate in methanol at 30°C for various times.

Initially apparent crystallite size and degree of orientation are increased and then, gradually decreased with hydrazinolysis.

According to thermoluminescence measurement, trap site decreased by dissolution and then gradually increased with growth of defect in structure. Maximum peak temperature of $\tan \delta$ and dynamic loss modulus E'' upon hydrazinolysis shifted to the lower temperature in the progress of hydrazinolysis.

1. 序 論

高分子構造内の非結晶領域과 結晶領域間的化學反應性 차이를 利用하여 非結晶領域을 選擇的으로 分解, 溶出시켜 微細構造를 研究하는 수단으로 cellulose는 산 가수분해법,¹⁾ polyethylene은 질산처리법^{2,3)} 등이 알려져 있다. 그리고 polyethylene terephthalate(PET)에 amine類를 反應시키면, 主鎖의 ester 結合이 terephthalic acid amide와 ethylene glycol로 amine 分解되며 이의 反應을 利用한 研究가 근래에 다수 發表된 바 있다.⁴⁾

PET의 amine 分解에 대해 최초의 研究者인 Farrow 등⁵⁾은 20% methylamine 수용액으로 처리할 때 PET 섬유는 3段階 過程을 거쳐서 分解가 일어난다고 考察한 바 있다. 즉 첫 段階는 amine이 基質內로 吸着, 擴散하는 過程으로 非結晶領域의 攻撃이 따르지만 結晶化度 및 減量率에는 거의 影響을 미치지 않는다. 그리고 둘째 段階에서는 분자쇄의 절단과 함께 급속한 減量 및 結晶化度の 증가를 가져오지만 殘留 非結晶領域 및 結晶領域을 攻撃하는 세째 段階에서는 amine의 分解速度가 현저히 감소되는 것으로 報告

되고 있다. Kurita 등⁶⁾은 PET 필름을 40-70% ethylamine 수용액으로 처리하여 필름표면의 etching현상 및 微細構造가 서로다른 PET 섬유를 사용하여 結晶과 非結晶領域의 分離 및 構造研究를 한 바 있다. 또한 Sakami⁷⁾는 2軸延伸 필름의 amine 처리물을 skin과 core 층으로 分離하고 필름面에 平行하게 配向시킨 結晶을 廣角 X-線回折로써 관찰할 때 처리 시료는 미처리시료에 比해서 結晶化度가 증가하였으며, 이 때 증가폭은 skin층이 더 크게 나타났다. 이러한 현상을 skin층의 配向緩和의 影響으로 해석하였다. 그리고 Overton 등⁸⁾은 PET 섬유를 40% methylamine 수용액으로 amine 分解시켰을 때, 試料의 熱履歴에 따라 fold period는 6-9의 反復單位를 취하여, 이 때 lamellar의 두께는 105-155Å임을 계산한 바 있다.

한편, PET의 개질수단으로서의 amine 사용은 주로 柔軟性 効果, pilling 防止, 染色性 및 接着性改善 등을 目的으로 하는 바, 이는 Eastman Kodak社를 비롯한 몇몇 회사의 特許 등¹²⁻¹⁴⁾이 있지만 아직까지 단편적인 技術報告의 수준에 머물고 있는 실정이다. 또한 amine 처리에 의한 PET의 改質特性은 微細構

造의 변화에 영향을 많이 받는다.

한편, PET와의 反應速度가 크고 分解反應에 의해 導入되는 末端 hydrazide基가 다른 amine類의 反應에서 導入되는 末端基보다 질소치환율이 큰 hydrazine 용액을 처리하여 PET의 表面特性和 染色性에 대해서 저자들은 前報¹⁵⁾에서 보고한 바 있다. 따라서 본 研究에서는 hydrazine 처리에 따른 PET의 微細構造의 變化를 살펴보고자 微結晶의 크기 및 配向度, hydrazine 분해거동에 따른 thermoluminescence(T.L) 거동, 動的粘彈性 완화거동 등에 대해서 研究, 檢討를 하였다.

2. 實 驗

2.1 試料 및 試料處理

試料는 2軸延伸 필름(두께 25 μm)으로 50°C의 온수로 충분히 세정하여, 30°C, 용비 1 : 100, 소정농도의 hydrazine/methanol 용액으로 處理한 後, 증류수로 3時間 세척하고 에탄올과 아세톤으로 5회 반복하여 세정하였다.

2.2 X-線 回折

X-線 回折裝置(Wide Angle X-ray Diffraction Analyzer Rigaku, Co., Japan)를 이용하여, X-線 照射는 through view 위치에서 machine direction (MD)과 transverse direction(TD)의 (011) 및 (105)면 profile을 얻고 겉보기 微結晶의 크기 및 配向도를 산출하였으며, 이 때의 測定條件은 아래와 같다.

Current : 180 mA

Voltage : 50 kV

2.2.1 겉보기 微結晶의 크기

다음의 Scherrer 식¹⁶⁾을 이용하여 겉보기 微結晶의 크기를 算出하였다.

$$t = \frac{K \times \lambda}{\beta \times \cos \theta} \quad (1)$$

여기서, t : 微結晶의 크기

B : 半價幅

K : Scherrer 常數(0.94)

λ : X-線의 波長(1.5418Å)

θ : Peak의 Bragg 각

半價幅 B는 Warren의 補正을 하였다.

$$B^2 = B_M^2 - B_S^2 \quad (2)$$

여기서, B_M : 實測 半價幅

B_S : Si의 半價幅

2.2.2 結晶配向度

結晶配向度(f)의 測定은 (011)면의 회절각에 count를 고정시키고, 시료를 회전하여 얻은 회절곡선으로부터 半價幅(H)를 구하여, 다음식으로부터 算出하였다.

$$f_c = \frac{180 - H}{180} \times 100 (\%) \quad (3)$$

2.3 Thermoluminescence(T.L)의 測定

試料를 1時間 동안 X-ray로 照射시키고 cryostat 내에서 40分間 安定化한 後, 昇溫速度 6°C/min, 20-180°C 범위의 高溫 T.L을 測定하였다.

2.4 動的粘彈性 測定

Rheovibron(DDV-II-C, Toyo Baldwin Co., Japan)을 이용하여 다음과 같은 條件으로 測定하였다.

frequency : 110 Hz

clamp distance : 4 cm

temperature range : 30-180°C

heating rate : 2°C/min

3. 結果 및 考察

3.1 겉보기 微結晶의 크기와 結晶配向도의 變化

Fig. 1과 2는 25% 농도의 hydrazine methanol 용액 중에서 3, 5 및 6시간 그리고 30% 농도에서 6시간 처리한 시료에 대해서 MD와 TD 방향으로의 (011)면과 (105)면의 겉보기 微結晶의 크기 변화를 각각 나타낸 것이다. Cho 등¹⁷⁾에 따르면 PET를 ethylamine 수용액으로 처리하면, 結晶化도는 증가할 하지만 微結晶의 크기는 감소한다고 報告가 되고 있다. 이는 非結晶部分의 分解, 溶出으로 인한 상대적인 結晶化도의 증가와 微結晶 部分에서의 amine 分解에 기인되는 것이다. 그런데 Fig. 1과 2에 나타난 바와 같이 (011)면과 (105)면의 微結晶의 크기는 處理初期에 증가하다가, 이후에는 다시 감소하는 경향을 보여준다. 이처럼 微結晶의 크기가 初期에 증가하는 현상은 상술한 바와 같이 PET를 amine 수용액으로 처리할 때 보편적으로 나타나는 微結晶 크기의 變動과는 차이가 나는 것이다. 이를테면 본 研究에서와

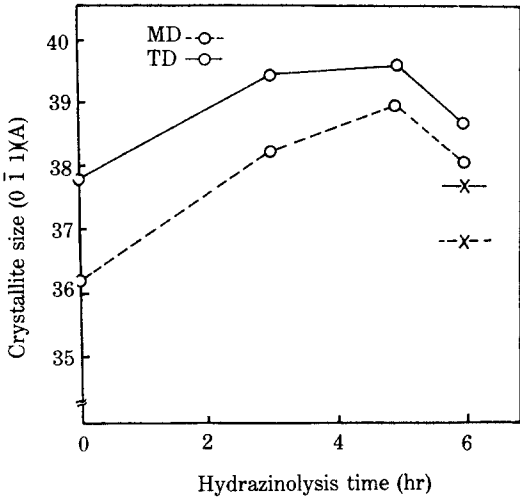


Fig. 1. Changes of crystallite size in PET film treated with 25 and 30% hydrazine hydrate in methanol at 30°C for various times. (○): 25%, (×): 30%

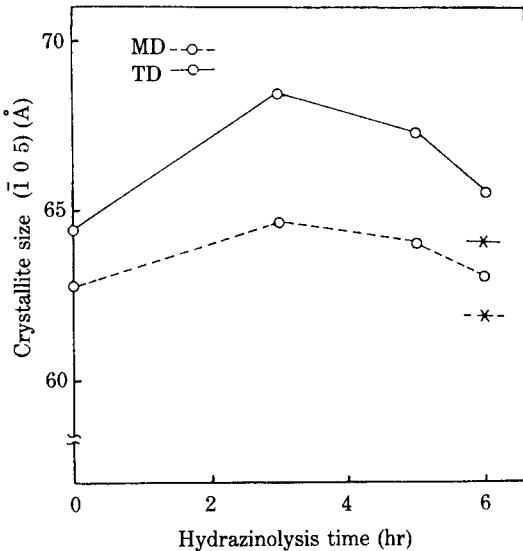


Fig. 2. Changes of crystallite size in PET film treated with 25 and 30% hydrazine hydrate in methanol at 30°C for various times. (○): 25%, (×): 30%

같이 메탄올을 용매로써 사용할 경우에는 hydrazine이 PET에 吸着, 擴散하는 初期段階 즉 減量率의 저하가 근소한 시간대에서는 메탄올에 의한 溶媒 再結晶化 효과가 微結晶의 크기 증가에 영향을 미친 것으로 여겨진다. 또한 (011)면과 (105)면의 微結晶

크기가 증가하다가 감소하는 시간대를 살펴보면 다소 차이가 나는데, 이는 hydrazine 分解 反應性이 微結晶의 各面의 特性에 따라 다소 차이가 나는 것으로 생각된다.

한편, 동시 2軸延伸 필름의 경우, 機械的 性質, 熱收縮性 및 配向性 등은 필름面 내에서 거의 異方性을 나타내지 않는다. 그러나 본 실험에서 사용된 시료인 연속 2軸延伸 필름(4×4)에서는 Fig. 1과 2에서와 같이 (011)면과 (105)면의 微結晶의 크기는 MD 방향보다 TD 방향이 약간 크게 나타났다. 따라서 필름面 内에는 TD 방향으로의 選擇的 面配向性이 존재하는 것으로 여겨진다. 즉 이러한 현상은 延伸 倍率가 같은 연속 2軸延伸 필름의 경우 전단 MD 延伸에서 발현한 MD 1面1軸 配向의 構造가 後段 TD 延伸의 영향으로 인하여 balance점 이후 TD 방향으로 選擇的 面配向性이 존재한다는 報告¹⁸⁻²²⁾를 참조하면 잘 일치되는 결과로 생각된다. 또한 이러한 거동은 30% 농도에서 6시간 처리한 시료에 대해서도 같은 경향이 나타났다.

Fig. 3은 25% hydrazine/methanol 용액으로 3, 5 및 6시간 그리고 30% 농도에서 6시간 처리한 시료의 (011)면의 結晶配向度 變化를 나타낸 것이다. 그림에서와 같이 처리 3시간대까지는 結晶配向도가 증가하다가 이후의 시간대부터는 감소되는 것으로 나타났다. 따라서 이는 앞서 考察한 바 있는 微結晶

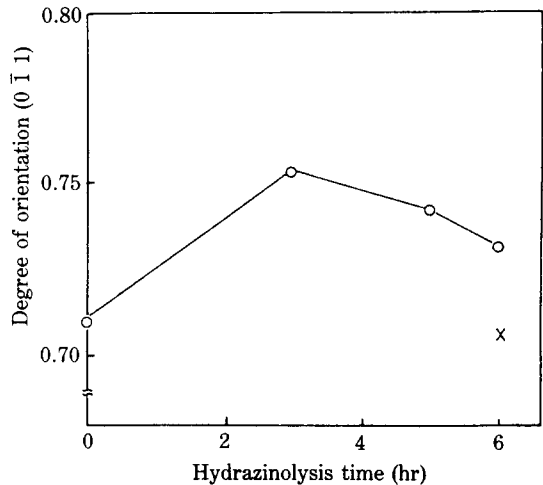


Fig. 3. Changes of degree of orientation in PET film treated with 25 and 30% hydrazine hydrate in methanol at 30°C for various times. (○): 25%, (×): 30%

크기의 舉動과 密接한 關係를 가지는 것으로 여겨진다. 즉, 처리초기 3시간대에서의 配向度 증가는 非結晶領域의 分解, 溶出과 메탄올에 의한 溶媒 再結晶化의 효과에 따른 微結晶의 크기 증대에서 비롯되며, 그 후 시간대에서의 配向度 저하는 非結晶部分 뿐만 아니라 結晶領域도 서서히 hydrazine 分解를 받음이 主原서으로 생각된다. 그리고 이러한 配向性 增減現象은 非結晶領域의 分解, 溶出에 따른 trap site 감소와 結晶領域의 defect 發生으로 인한 trap site 증가현상과도 關係성이 있는 것으로 여겨지며, 이는 3.2항의 T.L 舉動으로부터도 類推할 수 있는 것으로 생각된다.

3.2 Thermoluminescence(T.L)의 舉動

纖維材料 등의 絶緣체가 X-線과 같은 高에너지의 照射를 받으면 価電子가 이탈하여 부분적으로 이온화가 생긴다. 그리고 이 때 생성된 trap 電子는 構造의 變化, 酸化 등에 의한 化學的 變性에 민감한 것으로, 승온됨에 따라 解放되어 이온과 再結合하여 基底狀態로 된다.²³⁾ Thermoluminescence(T.L)법은 trap 전하가 再結合할 때의 發光現象을 온도의 함수로써 측정하는 방법이다. 이 때 나타나는 最大吸收 peak 온도대는 非結晶 PET segment의 micro brown 운동에 기인되는 Tg에 대응²⁴⁾하는 것이다. 따라서 이러한 상태의 變化를 측정하는 T.L법은 非結晶 構造의 해석 뿐만 아니라 結晶界面 內에 존재하는 trap site의 量을 측정하는 수단으로 活用할 수 있다.

Fig. 4는 25% hydrazine/methanol 용액으로 3, 5

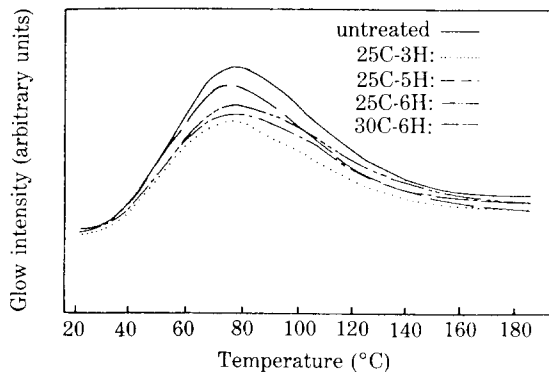


Fig. 4. High temperature T.L. glow curves in PET film treated with 25 and 30% hydrazine hydrate in methanol at 30°C for various times.

및 6시간 그리고 30% 농도에서 6시간 처리한 시료의 T.L 강도를 나타낸 것이다. 그림에서와 같이 처리 3시간대까지는 초기의 hydrazine 分解反應에 따른 非結晶領域의 分解, 溶出으로 結晶化도가 증가하여, 이로인한 非結晶領域의 trap site 수는 감소되어 發光 강도는 저하되었다. 그러나 처리 5시간대 이후에서 T.L 강도가 다시 증가하는 원인은 非結晶領域이 어느 정도 分解, 溶出된 후 結晶界面에 hydrazide 基가 混入되어, 이로인한 界面의 defect 발생으로 trap site의 수가 증대된 현상에서 비롯되는 것으로 생각된다. 이러한 舉動으로부터 처리된 시료내의 trap site의 量은 Fig. 4의 glow curve로부터 얻은 積分強度의 값으로 나타낸 것이 Fig. 5이다.

3.3 動的粘彈性的 舉動

Fig. 6은 30% 농도로 처리된 시료의 tanδ 溫度分

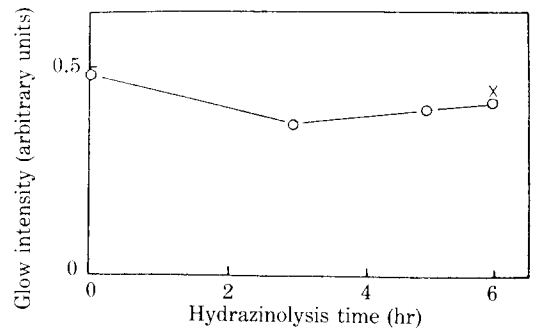


Fig. 5. Variations of T.L. glow intensity against hydrazinolysis times. (○): 25%, (×): 30%

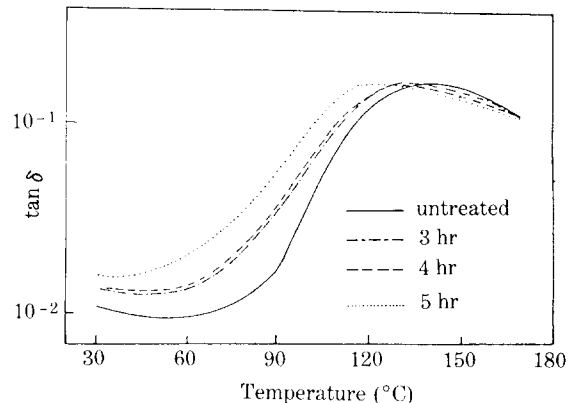


Fig. 6. Changes of loss tangent δ in PET film treated with 30% hydrazine hydrate in methanol at 30°C for various times.

散曲線을 나타낸 것이다. 일반적으로 $\tan\delta$ -T(온도) 곡선은 無定形領域의 微細構造 分布를 定量的으로 評價하는데 有効하다. 이를테면 $\tan\delta$ 는 分子鎖의 緊張程度 및 充填密度를 나타낸다.²⁵⁾ 즉 $\tan\delta$ 의 온도 축은 시료의 緩和時間을 개입하여 lateral order 分布에 대응하는 성질을 나타내고 있다. Fig. 6에 따르면 미처리 시료는 약 140°C 부근에서 α_c 흡수 peak가 나타나지만, 처리시간이 긴 시료일수록 흡수 peak는 저온측으로 이동하고 있다. 이는 hydrazine 分解反應에 의해서 結晶領域內에 함유된 中間相 分子鎖의 절단을 초래하여, 분자 상호간의 側面 凝集狀態를 나타내는 lateral order의 저하가 원인인 것으로 생각된다. 또한 처리시간이 경과함에 따라서 $\tan\delta$ 溫度分散이 broad해지는 현상은 非結晶領域의 構造가 多緩和系 즉 특별히 弛緩된 自由度가 큰 構造에서 配向도가 높은 비교적 치밀한 構造까지 多分散적으로 分布되었기 때문으로 생각된다. Gray 등²⁶⁾에 의하면 $\tan\delta$ 의 크기는 다음식으로 나타내어 진다.

$$\tan\delta = X_c (\tan\delta)_c + (1 - X_c) (\tan\delta)_a \quad (4)$$

여기서, X_c : 結晶化度

$(\tan\delta)_c$: 結晶部分이 기여하는 $\tan\delta$

$(\tan\delta)_a$: 非結晶部分이 기여하는 $\tan\delta$

그런데 α_c 緩和舉動은 주로 非結晶領域의 영향을 받기 때문에 (4)식은 간단히

$$\tan\delta = (1 - X_c) (\tan\delta)_a \quad (5)$$

(5)식으로 된다. 이 식에서 보면 $\tan\delta$ 는 結晶化度 및 $(\tan\delta)_a$ 즉 非結晶領域의 樣狀에 따라 좌우된다고 할 수 있다. 또한 $\tan\delta$ 의 값은 거의 변화가 없는데, 이는 alkylamine 수용액으로 처리했을 때, PET의 結晶化도는 증가하여 $\tan\delta$ 값이 감소되는 일반적인 舉動과는 다른 것이다. 따라서 본 경우에는 結晶化도의 증가와 아울러 溶媒 메탄올에 의한 非結晶領域의 樣狀變化가 複合적으로 기여하였다고 볼 수 있는데, 이는 앞서 고찰한 $\tan\delta$ 온도분산이 broad해지는 현상과 밀접한 關聯이 있는 것으로 생각된다. 한편 Fig. 7에서와 같이 E' 의 값이 저하하는 경향은 hydrazine 分解反應이 진행됨에 따라 結晶과 結晶 사이에 존재하는 界面의 分解로 생기는 crack의 발생이 주원인으로 생각된다. 그리고 E'' 의 극대치 온도가 저온측으로 이동하는 것은 hydrazine 分解反應에 의하여 非結晶領域이 더욱더 disorder되어, 분

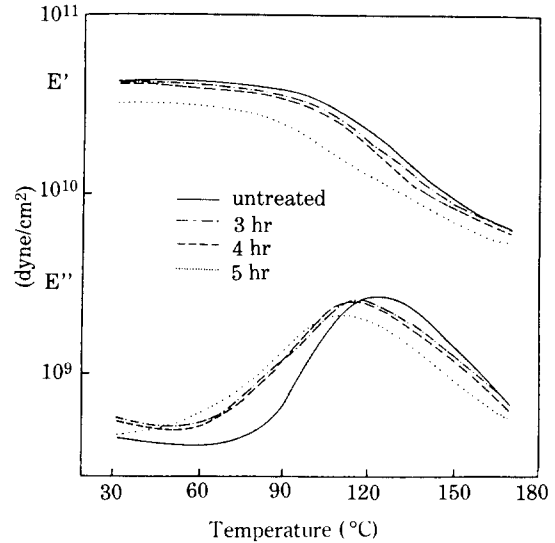


Fig. 7. Changes of dynamic storage modulus E' and dynamic loss modulus E'' in PET film treated with 30% hydrazine hydrate in methanol at 30°C for various times.

子鎖의 micro brown 운동이 저온에서도 활발해지기 때문인 것으로 생각된다.

4. 結 論

Hydrazine/methanol 용액으로 처리한 2축연신 PET 필름의 微細構造 변화를 微結晶의 크기, 配向度, Thermoluminescence(T.L)의 舉動 및 動的粘彈性緩和舉動 등으로써 考察하였다.

處理初期에는 메탄올 溶媒에 의한 再結晶化 영향으로 MD와 TD방향으로의 $(0\bar{1}1)$ 면과 $(\bar{1}05)$ 면의 겉보기 微結晶의 크기가 증가하였으나, 이후 처리시간에서는 다시 감소하였다. 또한 $(0\bar{1}1)$ 면과 $(\bar{1}05)$ 면의 微結晶의 크기는 選擇的 面配向性의 영향으로 MD방향보다 TD방향이 약간 크게 나타났다. 또한 結晶配向도가 초기에 증가하다가 이후에서는 감소하는 현상은 微結晶 크기의 舉動과 밀접한 關聯을 갖는 것으로 생각되어진다.

처리초기에는 非結晶領域의 分解, 溶出으로 인한 結晶化도의 증가로 非結晶領域의 trap site수가 저하되어 T.L의 發光強度는 저하하였다. 그러나 처리시간이 길어짐에 따라 結晶領域으로 hydrazide基의 混入 및 defect 發生으로 인하여 trap site수가 증대

하여 發光強度가 다시 증가하였다.

처리에 따라 力學的損失 $\tan\delta$ 및 動的損失 彈性계수 E'' 의 극대치 온도는 저온측으로 shift하였다. 이는 hydrazine 分解反凝에 의해 結晶領域 內에 함유된 中間狀 分子鎖의 切斷을 초래하여, 分子相互間의 側面凝集狀態를 나타내는 lateral order의 저하와 非結晶領域이 더욱더 disorder되어 分子鎖의 micro brown 운동이 저온측에서도 활발해지기 때문으로 생각된다.

참고문헌

1. R.T. O'Connor, Instrumental Analysis of Cotton Cellulose and Modified Cotton Cellulose, (New York: Marcel Dekker, 1972), 254.
2. R.P. Parmer and A.J. Cobbold, *Makromol. Chem.*, **74**, 174, (1964).
3. A. Perterlin and G.Meinel, *J. Polym. Sci.*, B, **3**, 1059 (1965).
4. G. Farrow, K. Ravens and I.M. Ward, *Polymer*, **3**, 17 (1962).
5. H. Zahn and H. Pfeifer, *Polymer*, **4**, 429 (1963).
6. T. Kurita, *Kobunshikagaku*, **26**, 511 (1969).
7. G.E. Sweet and J.P. Bell, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **16**, 1935 (1978).
8. H. Sakami, *Kobunshi Ronbunshu*, **38**, 169 (1981).
9. W.P. Baker, *J. Polym. Sci.*, **57**, 993 (1962).
10. R.E. Mohta and J.P. Bell, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **11**, 1793 (1973).
11. J.R. Overton and S.K. Haynes, *J. Polym. Sci. Symposium No.* **43**, 9 (1973).
12. Eastman Kodak, U.S.P., 2, 921, 828 (1960).
13. Hoechst D.P., 939, 289 (1956).
14. ICI. D.P., 1, 010, 049 (1957).
15. W.K. Sung, H.H. Cho and K.H. Kim, *J. of Kor. Soc. of Dyers and Finishers*, **1**, 26 (1989).
16. B.D. Cullity, Elements of X-ray Diffraction, (California: Addison Wesley, 1978), 284.
17. H.H. Cho, S.C. Choi and Y.H. Lee, *J. Kor. Soc. Text. Eng. Chem.*, **21**, 71 (1984).
18. K. Matsumoto, H. Ieki and R. Imamura, *Sen-i Gakkaishi*, **27**, 516 (1971).
19. R. Imamura, K. Matsumoto and A. Kimura, *Sen-i Gakkaishi*, **24**, 277 (1968).
20. K. Matsumoto, H. Takashima and R. Imamura, *Sen-i Gakkaishi*, **26**, 413 (1970).
21. K. Matsumoto, K. Sato and R. Imamura, *Sen-i Gakkaishi*, **26**, 537 (1970).
22. K. Matsumoto, K. Ishii, W. Kimura and R. Imamura, *Sen-i Gakkaishi*, **27**, 49 (1971).
23. 橋本壽正, 纖維高分子 測定法の技術, (東京: 朝倉書店, 1985), p.217.
24. L.J. Hui, T. Danto, T. Hashimoto and K. Miyasaka, *Sen-i Gakkaishi*, **40**, 185 (1984).
25. K. Kamide, T. Kuriki and Y. Komatsu, *Dyeing Industry*, **32**, 336 (1984).
26. R.W. Gray and N.G. McCrum, *J. Polym. Sci.*, A-2, **7**, 1329 (1969).