연신된 폴리(에틸렌 테레프탈레이트)/ 폴리(메타-자이렌 아디프아미드) 블렌드의 형태구조

남주영 · 박수현 · 이광희† · 정지원 · 박동화
인하대학교 화공생명공학부, 기능성고분자신소재연구센타
(2002년 12월 17일 접수, 2003년 5월 20일 채택)

Morphology of Stretched Poly(ethylene terephthalate)/ Poly(*m*-xylene adipamide) Blends

Joo Young Nam, Su Hyun Park, Kwang Hee Lee†, Chee Won Chung, and Dong Wha Park
Center for Advanced Fuctional Polymers, School of Chemical Science and Engineering, Inha Unversity, 253 Yonghyun-dong, Nam-gu, Inchon 402-751, Korea
†e-mail : polylee@inha.ac.kr
(Received December 17, 2002;accepted May 20, 2003)

초록 : 상용화제와 교환반응 촉진제 도입에 따른 폴리(에틸렌 테레프탈레이트) (PET)/폴리(메타-자이렌 아디프아미드) (MXD-6) 블렌드의 형태구조 변화와 일축 연신한 블렌드 시료의 변형 형태구조를 조사하였다. 연신 시료는 피브릴 구조의 분산상을 보여주었으며, 피브릴 구조는 연신비 증가에 따라서 점차 미세하게 변형되었다. 교환반응 촉진제나 상용화제의 첨가는 계면 접착력 향상에 기여하기보다는 분산상과 연속상 간에 결함을 야기함으로써 피브릴 구조의 균일성을 감소시켰다. H_v 모드의 광산란을 이용하여 블렌드 조성과 연신비에 따른 고차구조 변화를 알아보았다. H_v 산란패턴으로부터 결정들이 스택을 이루며, 스택은 연신 방향에 대하여 특정한 각도로 배향됨을 알 수 있었다. 분산상과 연속상 내의 결정은 연신비 증가에 따라서 점진적으로 배향되어, 연신비가 6.0인 경우에는 매우 높은 배향 수준을 보여주었다.

ABSTRACT : The morphology of poly(ethylene terephthalate) (PET)/poly(*m*-xylene adipamide) (MXD-6) blends, which was prepared by adding compatibilizer and interchange reaction agent, was investigated. The morphological change in the stretched blend films was also studied. The stretched film showed a dispersed MXD-6 fibril. This fibril became finer with increasing draw ratio (DR). The addition of compatibilizer and interchange reaction agent had no effect on the improvement of interfacial adhesion but caused a defect between the continuous phase and the dispersed phase, leading to the formation of irregular fibril. The change in the superstructure of blends with composition and draw ratio was examined with light scattering (LS). The H_v LS patterns showed a double-cross type pattern consisting of a broad rod-like pattern and a sharp cross streak. On the basis of the model calculation of the H_v pattern, it was found that the appearance of the double-cross type pattern was attributed to the stacking of crystals oriented along the draw direction. The crystals were gradually oriented to the stretching direction with draw ratio. As a result, the high level of orientation was obtained for the sample of draw ratio is 6.0.

Keywords : *MXD-6, AX8920, light scattering, stretched blend film.*

1. 서론

블렌드에 의한 고분자의 개질은 분자수준의 블렌드, 화학결합을 수반하는 블렌드, 또는 입자 수준의 블렌드 등의 형태로 널리 행하여지고 있다.[1] 최근에는 이와 같은 블렌드의 개념과는 다른 층상 형태구조 (laminar morphology)를 갖는 블렌드가 소개되었는데, 이는 종래의 공압출 다층필름에서 얻을 수 있었던 가스 차단성을 블렌드 방법으로 얻으려는 시도로부터 나타난 것이다.[2,3]

가스 차단성을 현저하게 향상시키는 층상 구조형 블

렌드를 제조하기 위하여서는 재료의 조합과 함께 적절한 성형조건이 필요하다. Du Pont 사의 Laminar Processing Technology로 알려진 층상가공 기술은 비정형 나일론과 고밀도 폴리에틸렌을 혼합하여 블로우 성형에 의해 다층막 구조를 갖는 차폐성 용기를 제조하는 기술이다.[4-8] 이 기술은 원래 농약이나 세척제 및 용제 용기를 제조하는데 사용되었으나 근래에는 식품용기로의 응용도 연구되고 있다. 이 기술의 주요 특징을 보면, i) 기지 수지는 압출성이 좋아서 자체만으로도 가공이 용이해야 하며, 흐름성이 좋아서 차단성 수지보다 먼저 변형되어야 한다. ii) 차단성 수지는 기지 수지와 상용성이 있어서는 안되며, 연신성 (drawability)이 좋아서 전단응력을 받았을 때 커다란 판상으로 변형될 수 있어야 한다. iii) 두 조성성분의 계면은 일정 수준 이상의 접착력을 가지고 있어야 한다.

폴리(에틸렌 테레프탈레이트) (PET) 단층 병은 음료 병으로서 많이 사용되고 있다. 그러나 포도주나 맥주 등 산소 영향을 받기 쉬운 내용품의 용기로서는 가스 차단성이 충분하지 않다. 가스 차단성 PET 병으로서는 폴리(비닐리덴 클로라이드) 코팅 병과 다층 병이 실용화되고 있다.[9] 또한 PET 다층 병으로 PET/폴리(메타-자이렌 아디프아미드) (MXD-6) 병이 있다. 이 다층 병 제조에는 공사출 이축 연신 블로우 성형이 이용되고 있다. 최근에는 공사출에 의한 다층화 대신에 블렌드에 의해 가스 차단성을 향상시키려는 시도가 많이 행해지고 있다. 이축 연신된 블렌드의 형태구조를 보면, PET 기지 내에 MXD-6가 가스 투과 방향과 수직 방향으로 배치된 판상형 층상구조를 이룬다고 한다.

본 연구는 층상 형태구조를 갖는 PET/MXD-6 블렌드에 관한 것으로서, 수지 조성, 상용화제와 교환반응 촉진제의 첨가 여부 및 연신온도, 연신속도, 연신비 등의 연신조건 변화에 따른 분산상의 변형 수준을 비교 검토하였다. 또한 블렌드와 연신 시편의 고차구조 변화를 광산란을 이용하여 조사하였다.

2. 실험

블렌드 제조. BAU-tech 사의 BA-19 co-rotating 이축 압출기를 이용하여 수지 조성 및 상용화제와 교환반응 촉진제 함량을 변화시킨 블렌드를 제조하였다. 압출기 온도는 280 ℃, 스쿠류 rpm은 150, 평균 체류시간은 약 1분 정도였다. PET와 MXD-6는 각각 호남석유화학과 Mitsubishi Gas Chemical Company로부터 제공받았다. PET의 수평균 분자량과 중량평균 분자량은 26000 g/mol과 52000 g/mol이었으며, MXD-6의 용융지수는 7.0 g/10 min이었다. 상용화제로는 에틸렌-메틸아크릴레이트-글리시딜 메타크릴레이트 공중합체 (Atochem사 Latarder AX8920, 구성성분 비=70/29/1 wt%)를, PET와 MXD-6 분자간 반응에 의한 상용화를 유도하기 위한 교환반응 촉진제로는 파라톨루엔설포닉산 (p-TSA)을 각각 사용하였다.

연신. 압출기에서 얻은 블렌드 시료를 압축성형 및 급랭하여 두께 약 300 μm의 무정형 필름을 제조하였다. 무정형 필름을 5 cm×1 cm 폭으로 잘라 연신온도 (80, 87, 94 ℃), 연신속도 (10, 20, 40 mm/min), 연신비 (2, 3, 4, 5, 6배)를 변화시키면서 만능시험기 (Hounsfield H25KM)를 사용하여 일축 연신하였다. 시료의 게이지 길이는 20 mm였으며, 연신온도에서 5분간 예열한 후에 연신하였다.

분석. PET/MXD-6 블렌드 시료를 액체 질소 하에서 파괴시킨 후, 금 코딩하여 SEM(Scanning Electron Microscopy, Jeol JSM 6400 V)으로 연신에 따른 형태구조 변화를 관찰하였다. 블렌드의 용융 결정화속도는 DSC(Differential Scanning Calorimetry, Perkin Elmer DSC-7)를 이용하여 조사하였으며, 기계적 물성 비교는 만능시험기를 이용하였다. 또한 조성과 연신조건에 따른 결정의 고차구조 변화는 편광 광학 현미경 (Nikon OPTIPHOT2-POL)과 소각 광 산란 (small angle light scattering)을 이용하여 조사하였다.

소각 광 산란. 광 산란은 분극율 요동 (polarizability fluctuation)에 의해 일어난다. 따라서 계에 굴절률이 서로 다른 부분이 존재할 경우에는 산란체의 굴절률 크기나 상대위치에 따라 산란이 발생한다. 분극률에 이방성 (anisotropy)이 존재할 경우에는 분극률 요동 외에 이방성 크기의 요동 (광학 이방성)에 의해서도 산란이 일어난다. 광학 이방성에 기인한 산란은 X-선 산란이나 중성자 산란에는 없고 광 산란에만 존재한다. 이러한 특성 때문에 X-선 산란이나 중성자 산란에서는 알 수 없는 배향에 관한 정보를 소각 광 산란으로부터 얻을 수 있다. 편광기와 검광기 사이에 결정성 고분자 시편을 놓고 이들을 교차 (H_v)시키거나 나란하게 (V_v)한 후 빛을 통과시키면 네잎크로바 패턴이나 상하 귓불 모양의 독특하고도 다양한 산란 패턴이 얻어진다. 이러한 산란 패턴은 결정성 고분자의 구정 크기 및 결정 피브릴의 규칙성, 내부 결정화도, 피브릴 혹은 라멜라 사이의 무정형 함량 등과 같은 내부 구조에 따라 달라진다. 산란 패턴에 대한 보다 정확하고도 정량적인 해석을 위해서는 이론적 산란 모형이 필요하며, 모형의 조절 인자도 많아 계산이 복잡해지는 문제점이 있으나, 소각 광 산란법은 거시적인 시편의 구조를 통계적으로 평가하기 때문에 결정성 고분자의 형태구조를 이해하는데 좋은 방법이라 할 수 있다. 본 연구에서는 charged-coupled device (CCD) 카

메라 (Media Cybernetics CoolSNAP-pro MONOCHROME)가 장착된 광 산란 장치로부터 산란 패턴을 얻었다. 이때 사용한 광학계는 편광기와 검광기의 광축이 서로 수직인 H_v 광학계이었으며, 광원은 파장이 632.8 nm인 polarized He-Ne laser이었다.

3. 결과 및 토론

미연신 시료의 형태구조. 일반적으로 서로 상용성이 낮은 고분자를 블렌드하였을 경우, 구성성분 간의 표면장력과 용융점도 차이로 인하여 뚜렷한 상분리 현상이 나타난다. 이 때 연속상과 분산상 간의 계면 접착력이 매우 약할 경우에는 응력전달이 효과적으로 일어나지 않기 때문에 연신에 의한 분산상의 변형은 기대하기 어렵다. 약한 계면 접착력은 각 상을 구성하는 고분자 성분들을 한 분자쇄 내에 존재시킨 블록 또는 그라프트 공중합체를 첨가하거나, 반응 상용화 방법을 이용하여 용융가공 중에 공중합체를 형성시킴으로써 크게 개선할 수 있다. 즉, 공중합체를 첨가하거나 in-situ로 반응을 부가하면 각 상 간의 계면장력이 현저하게 줄어들어 분산상의 크기가 작아지며, 분산상과 연속상 사이에는 일정 수준의 계면 접착력이 발현된다.

PET/MXD-6 블렌드계는 용융상태에서 에스터-아미드 교환반응을 통해 PET와 MXD-6의 블록공중합체를 형성한다. 이러한 반응은 교환반응 촉진제인 p-TSA 존재하에서 더욱 쉽게 진행된다 (Figure 1(a)).[10-13] 한편, PET/MXD-6 블렌드계의 반응 상용화제로 쓰인 AX8920의 역할은 다음과 같다. Figure 1 (b)에서 나타낸 바와 같이, AX8920의 에폭시기는 PET의 카르복실기 (또는 수산기) 및 MXD-6의 카르복실기 (또는 아민기)와 일종의 그라프트 화학반응을 하여[14] MXD-6와 PET 상 간의 계면 접착력을 증가시킬 수 있다. 본 연구에서는 에스터-아미드 교환반응과 상용화제 첨가 효과를 고찰하기 위하여 조성이 다른 9가지의 블렌드를 제조하였다 (Table 1).

Figure 2는 교환반응 촉진제와 상용화제 도입에 따른 블렌드의 모폴로지 변화이다. 상분리 형태구조를 가지는 PET/MXD-6 블렌드계 (Figure 2(a))의 상용성을 향상시키기 위해 p-TSA를 첨가한 시료의 형태구조 (Figure 2(b))를 보면, 기대와 달리 분산상의 크기가 증가하였고, 각 상 간에는 매우 뚜렷한 계면이 나타났다. 또한 시편 파괴 시에 생성된 것으로 추정되는 구멍이 존재하였다. 이러한 구멍들은 연속상으로부터 분산상이 쉽게 빠져 나올 경우에 나타나는 현상인데, 이를 통하여 각 상 간의 계면 접착력이 매우 낮은 것을 알 수 있다. PET와 MXD-6는 고온에서 반응성 innner group (-COO-, -CONH-)과 반응성 end group (-OH, -COOH, $-NH_2$) 간의 에스터-아

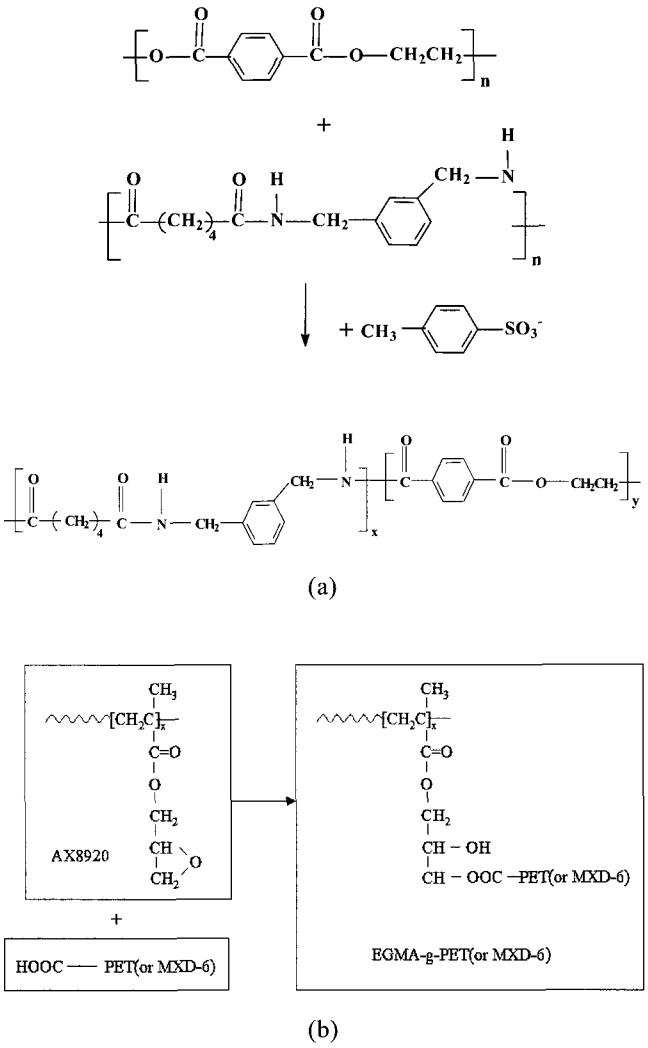
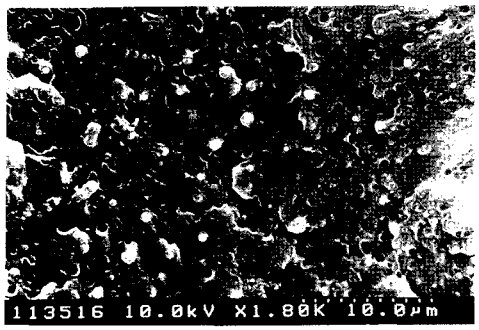


Figure 1. Scheme of (a) amide-ester exchange reaction and (b) reaction between AX8920 and PET (or MXD-6).

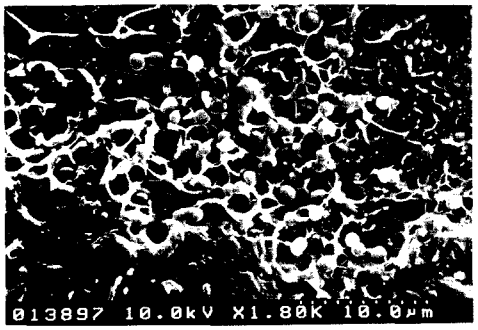
Table 1. Summary of Compositions for Various Blends

sample	PET	MXD-6	p-TSA	AX8920
PM5	95	5		
PM10	90	10		
PM15	85	15		
PM20	80	20		
PMT1	85	15	0.1 phr	
PMT3	85	15	0.3 phr	
PMT5	85	15	0.5 phr	
PMA1	85	15		1 phr
PMA3	85	15		3 phr



(a)

(b)



(c)

Figure 2. SEM photographs for various blends : (a) PM15 ; (b) PMT3 ; (c) PMA3.

미드 교환반응을 통하여 두 성분 간의 혼화성을 증가시킬 수 있는 다양한 공중합체를 형성한다. 그러나 에스터-아미드 교환반응은 불규칙 절단의 법칙 (random scission law)을 따라 다음과 같이 PET의 분자량을 감소시키는 것으로 알려져 있다.[10]

$$1/DP = 1/DP_0 + Kt \quad (1)$$

여기서 DP는 반응시간 t에서의 중합도, DP_0는 초기 중합도, K는 반응상수이다. 한편, p-TSA은 용융상태에서 PET 분자 내 또는 분자 간의 에스터-에스터 교환반응을 촉진함으로써 PET 분자량을 더욱 감소시킬 수 있다. 따라서 PET/MXD-6 계에서는 에스터-아미드 교환반응에 의한 상용화 효과보다 에스터-아미드 및 에스터-에스터 교환반응에 의한 PET의 분자량 감소 효과가 블렌드 형태구조를 지배하는 주요 인자라 생각된다 (본 연구에서는 p-TSA의 교환반응 촉진에 따른 상용화 효과 유무에 관심이 있는 바, 교환반응 수준에 따른 PET의 분자량 변화는 측정하지 않았다). AX8920을 첨가한 블렌드 시료의 경우 (Figure 2 (c))에는 분산상의 크기가 약간 감소하였지만 낮은 계면 접착력을 시사하는 구멍이 존재하였다. 이는 구성 성분 간의 그라프트 반응속도 차이에 의해 AX8920이 반응성이 빠른 한쪽 성분 (PET 또는 MXD-6)과 우세적으로 반응을 하고, 그 결과 AX8920이 계면보다는 연속상 또는 분산상의 내부에 편중되어 존재함으로써 상용화제의 효율이 떨어진 것으로 추정된다.

그라프트 반응에 대한 구성 성분 간의 상대적인 속도 차이는 다음의 DSC 결과로부터 간접적으로 추론할 수 있다. Figure 3은 Figure 2에 대응하는 시료를 280 ℃에서 5분간 용융시킨 후, -10 ℃/min으로 냉각하면서 얻은 용융 결정화 곡선이다. p-TSA를 첨가한 시료 (PMT3)는 용융상태에서 상대적으로 많은 양의 에스터-아미드 교환반응이 일어난다. 이에 따라 각 성분의 사슬 규칙성은 보다 많이 감소하며, 그 결과 두 성분의 결정화 속도는 PET/MXD-6 단순 블렌드 (PM15)에 비하여 느려진다. AX8920이 첨가된 경우 (PMA3)를 보면, MXD-6 결정화에 의한 낮은 온도 영역에서의 발열피이크 위치는 PET/MXD-6 단순 블렌드계와 유사하나, PET 결정화에 의한 높은 온도 영역에서의 피이크는 폭이 넓어지고, 그 위치 또한 낮은 온도 쪽으로 많이 이동한다. 따라서 AX8920은 MXD-6 보다는 PET와 우세적으로 반응하여 주로

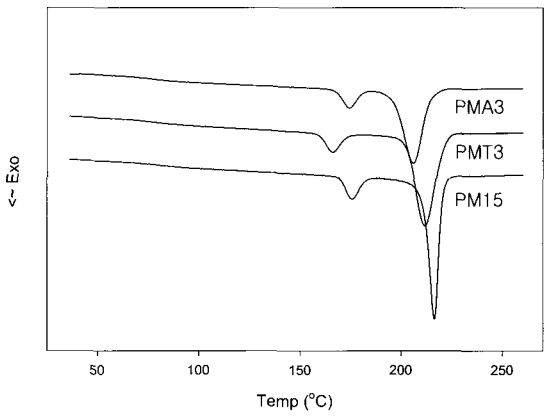


Figure 3. Change in exothermic heat flow of DSC for crystallization of various blends : (a) PM15 ; (b) PMT3 ; (c) PMA3.

PET 상 내에 존재하며, PET의 결정화 거동에 영향을 미치는 것으로 생각된다.

연신 시료의 형태구조. PET/MXD-6 비상용성 고분자 블렌드의 층상구조 발현을 위한 분산상의 변형 수준을 일축 연신한 블렌드 시편을 통하여 조사하였다. 교환반응 촉진제와 상용화제의 함량 및 연신조건 변화에 따른 시료의 형태구조를 살펴본 결과, 본 연구에서 실시한 실험 범위 내에서는 p-TSA와 AX8920의 함량이나 연신온도, 연신속도 변화에 따른 형태구조의 차이가 미미하였다. 따라서 여기서는 p-TSA와 AX8920 함량이 각각 0.3 phr과 3.0 phr, 연신온도 87 ℃, 연신속도 20 mm/min인 시료를 중심으로 연신비에 따른 형태구조와 결정 고차구조 변화에 초점을 맞추어 설명하고자 한다.

PET/MXD-6 블렌드계에서 조성에 따른 3배 연신 시료의 횡면 SEM 사진 (Figure 4)을 보면, 피브릴 구조의 분산상을 관찰할 수 있다. MXD-6 함량이 많아지면 초기 분산상 크기가 증가하기 때문에 피브릴 두께도 증가하였다. 연신비의 증가에 따라서는 피브릴 두께는 감소하고, 길이는 증가하였다 (Figure 5). 따라서 높은 가스 차단성을 가지는 층상구조형 제품을 제조하기 위하여서는 초기 분

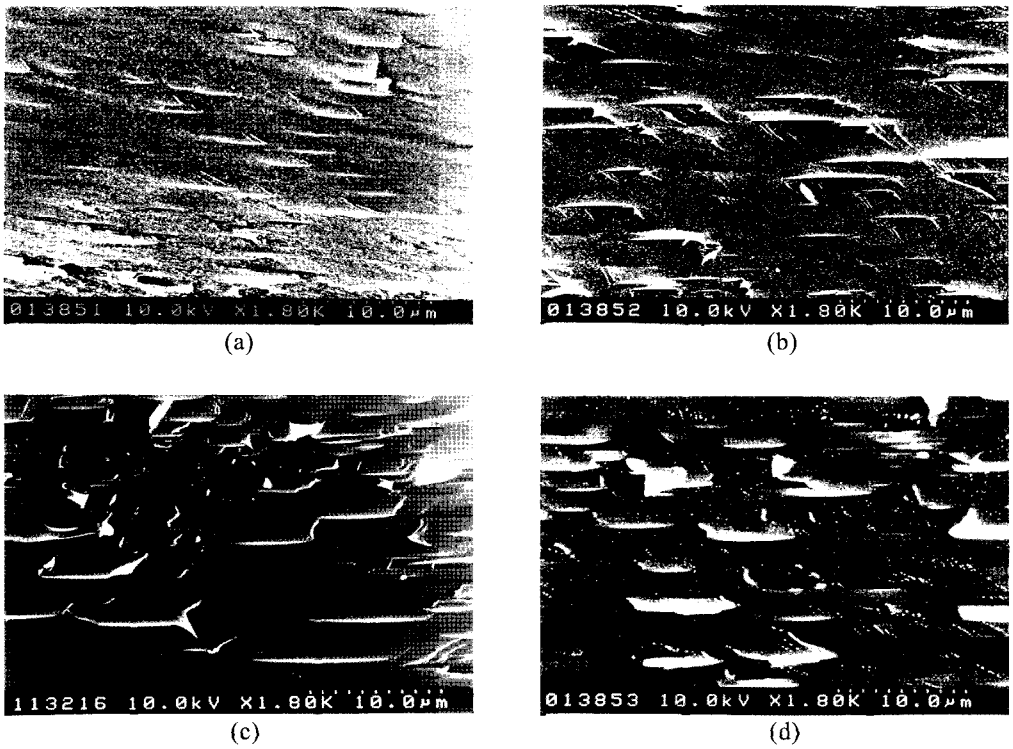


Figure 4. SEM photographs for various blend films stretched at draw ratio (DR) =3 : (a) PM5 ; (b) PM10 ; (c) PM15 ; (d) PM20.

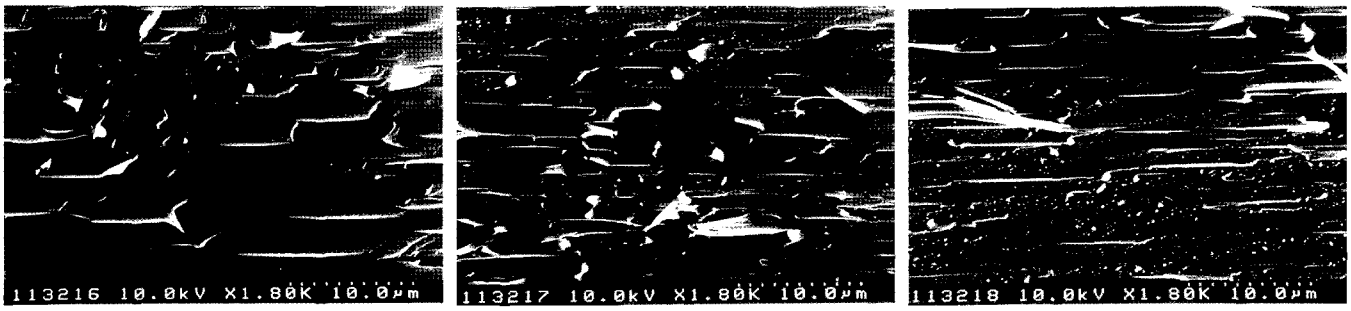


Figure 5. SEM photographs for the stretched PM15 films : (a) DR = 3 ; (b) DR = 5 ; (c) DR = 6.

(a) (b) (c)

Figure 6. SEM photographs for the stretched PMT3 films : (a) DR = 3 ; (b) DR = 5 ; (c) DR = 6.

(a) (b) (c)

Figure 7. SEM photographs for the stretched PMA3 films : (a) DR = 3 ; (b) DR = 5 ; (c) DR = 6.

산 상태가 양호하여 적절한 분산상 크기를 가지는 블렌드를 높은 연신비로 성형해야 할 것으로 생각된다.

연신에 따른 p-TSA 첨가 시편의 형태구조를 보면 (Figure 6), PET/MXD-6 단순 블렌드계에 비하여 매우 불균일한 피브릴 구조를 관찰할 수 있다. 이는 앞서 설명한 바와 같이 p-TSA의 첨가가 에스터-아미드 교환반응보다 PET 자체의 가수분해를 유도하여 PET 분자량을 감소시킴으로써 두 상 간의 응력 유도 변형 특성에 나쁜 영향을 주었기 때문이다. AX8920을 첨가한 시편의 형태구조를 보면 (Figure 7), 전반적으로 피브릴 구조가 잘 발달되어 있음을 알 수 있다. 연신비 5.0까지는 균일한 피브릴 구조가 유지되나, 연신비 6.0에 이르러서는 피브릴 구조가 붕괴된다. 이는 연신비 증가에 따라 계면에서의 응력 수준이 연속상과 분산상 간의 접착력보다 커지기 때문이다.

연신 시료의 기계적 물성. 비상용계 고분자 블렌드는 일반적으로 낮은 기계적 물성을 나타낸다. 그러나 PET/MXD-6 블렌드계에서 연신비가 3인 시료의 응력-변형 곡선 (Figure 8)을 보면, MXD-6 함량 증가에 따라 인장강도가 증가한다. 이는 연속상인 PET에 가해진 인장응

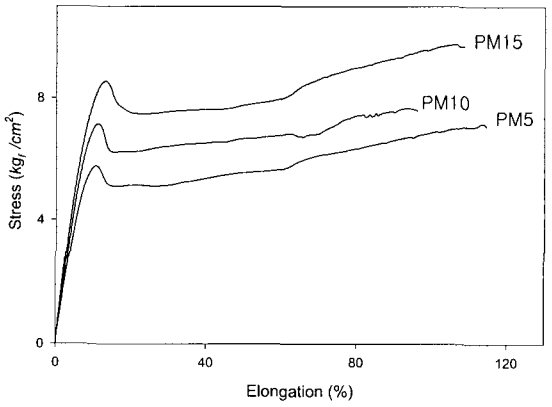


Figure 8. Stress-strain behavior of PET/MXD-6 blend films stretched at DR = 3.

력이 분산상인 MXD-6에 효과적으로 전달됨을 의미하며, PET와 MXD-6와는 일정 수준 이상의 계면 접착력이 존재한다는 것을 시사한다. Figure 9는 3배와 6배로 연신한 블렌드 시료들의 응력-변형 곡선을 비교한 것이다. 교환반응 촉진제나 상용화제의 첨가가 계면 접착력 향상에 기여하기 보다는 분산상과 연속상 간에 결함을 야기하

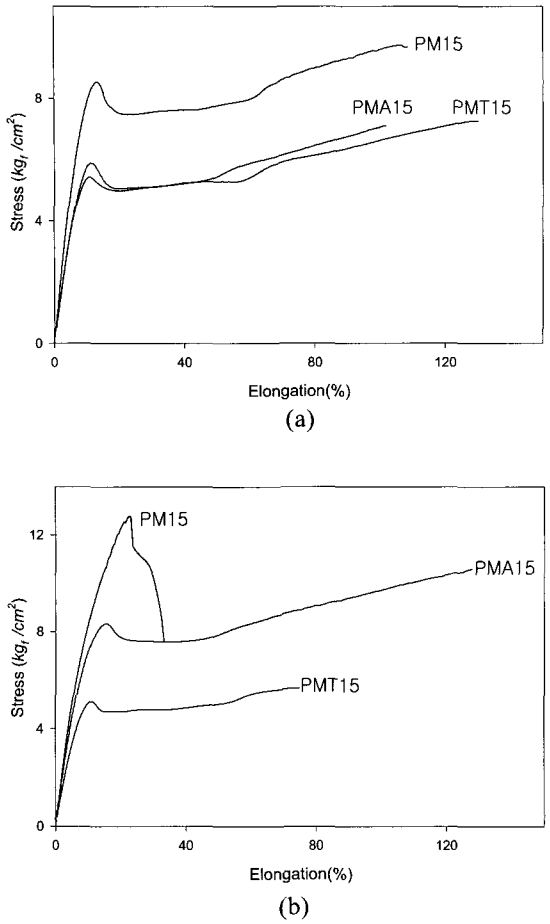


Figure 9. Stress-strain behavior of various blend films stretched at DR = 3 (a) and DR = 6 (b).

여 결과적으로 기계적 물성의 저하를 초래하였다.

미연신 시료의 결정 구조. Figure 10은 블렌드 시료를 280 ℃에서 5분간 용융시킨 후 190 ℃에서 15분간 등온 결정화시킨 편광 광학 현미경 사진이다. Homo-PET나 MXD-6 단독의 경우와는 다르게 블렌드 시료에서는 190 ℃를 포함한 그 이상의 결정화 온도에서도 명확하게 구별되는 구정을 관찰할 수 없었다. 이러한 이유로는 결정화 이전에 구체화된 상 분리 구조로 인하여 구정 성장이 공간적으로 제한을 받았기 때문이라 생각된다.

일반적으로 구정이란 3~7개의 라멜라 결정들이 쌓여진 피브릴 (lamellar stack 또는 fibril)이 한 점에서 3차원으로 성장하여 구형 형상을 이루는 결정 집합체로서, 피브릴의 규칙성이나 구정 내 결정화도와 같은 내부 구조에 관한 정보는 H_v 광 산란 패턴으로부터 얻을 수 있다. H_v 광 산란 패턴을 보면, 결정 피브릴의 규칙성이 높은 경우에는 전형적인 네잎크로바 패턴이 나타나며, 중간 정도인 경우에는 막대 패턴, 무질서한 경우에는

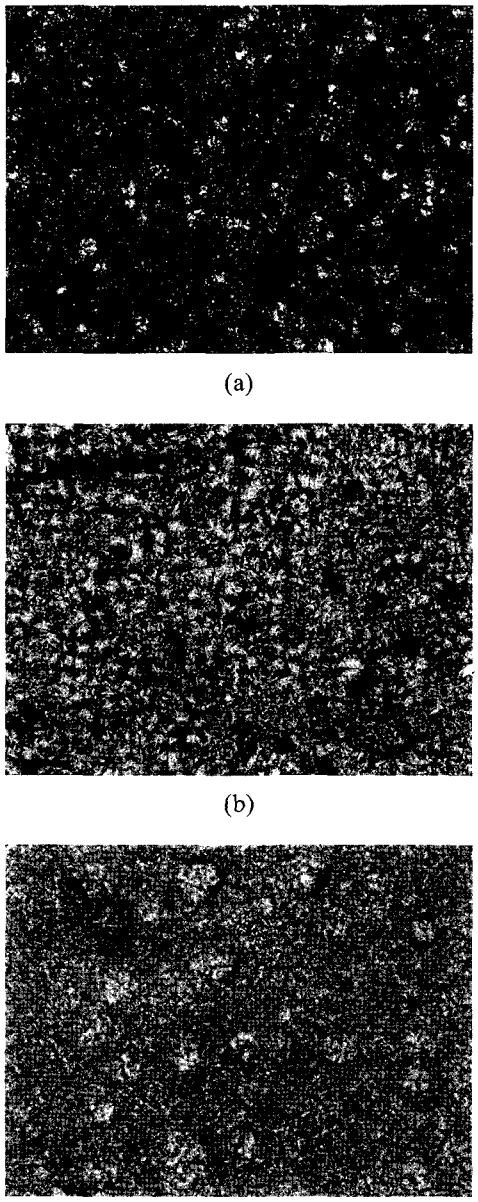


Figure 10. Polarized optical micrographs for various blends : (a) PM15 ; (b) PMT3 ; (c) PMA3.

방위각 의존성이 없는 원 대칭형 패턴이 나타난다. 네잎크로바 패턴과 막대 패턴은 그 형태 면에서 유사성이 있으나 다음과 같은 차이가 있다. 방위각 45°에서 반경 방향 (θ 방향)의 산란 profile을 보면, 네잎크로바 패턴의 경우에는 산란강도가 θ = 0°에서 zero, 특정 θ 에서 최대 (θ_{max}로부터 구정 크기를 구할 수 있음)를 이루며, 이 후로는 단순 감소한다. 반면에 막대 패턴의 경우에는 θ = 0°에서 최대의 산란강도가 나타나며, θ 증가에

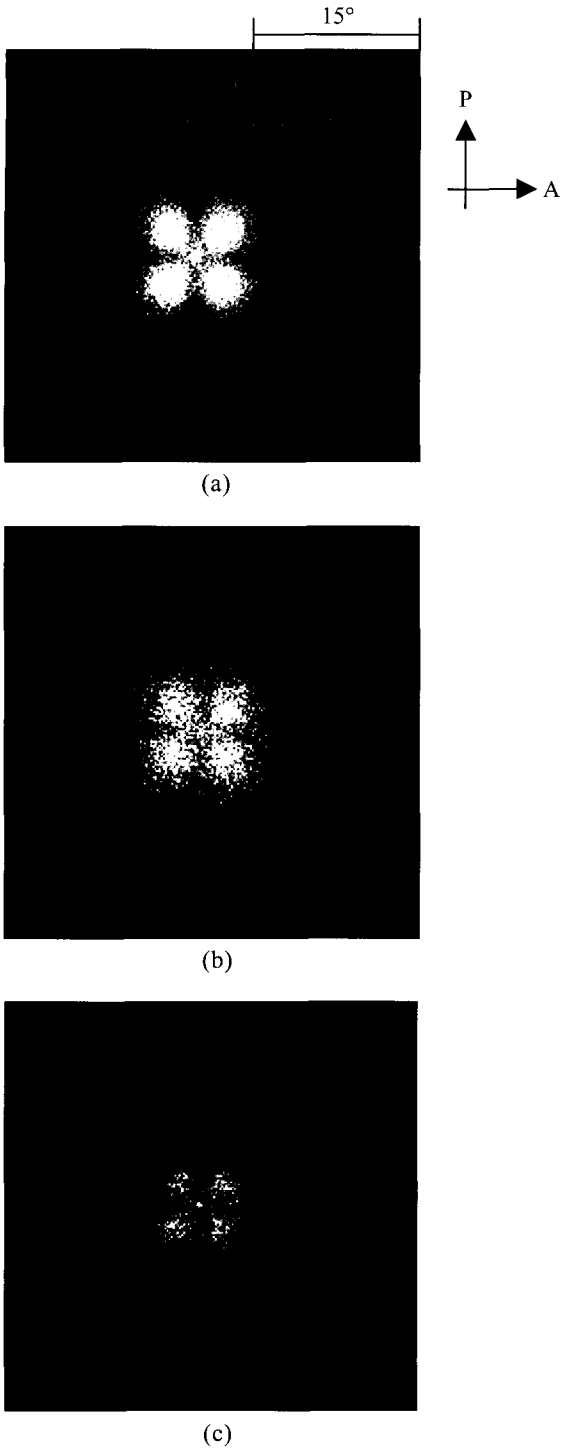


Figure 11. Change in Hv light scattering patterns for various blends : (a) PM15 ; (b) PMT3 ; (c) PMA3.

따라서는 단순 감소한다. 즉, 용어 면에서 약간의 혼동을 야기할 수 있으나, 막대 패턴이란 봉 상의 패턴이 아니라 $\theta = 0°$에서 산란강도가 최대이며 네잎크로바 패턴에 비하여 상대적으로 diffuse한 산란 패턴을 지칭한다. Figure 11은 Figure 10에 대응하는 H_v 광 산란 패턴이다. 모든 시편에서 뚜렷한 네잎크로바 패턴을 볼 수 있다. 이것은 비록 결정화보다 선행된 상분리 현상으로 인하여 광학현미경 하에서는 구정을 명확하게 관찰할 수 없었지만, 실제적으로는 규칙적인 라멜라 집합 구조를 가지는 결정이 형성되었다는 것을 시사한다. 여기서 한 가지 주목할 것은 PET/MXD-6 단순 블렌드계 (Figure 11 (a))에서 네잎크로바 패턴과 함께 방위각 0°와 90°에서 diffuse된 +-type의 산란 패턴을 볼 수 있다는 점이다. 앞서 설명한 바와 같이 구정은 중심부에서 반경 방향으로 배열한 라멜라의 집합체이며, 라멜라 내의 분자 사슬의 방향은 일반적으로 라멜라 표면에 수직하다. 이러한 경우에는 방위각 ±45°에서 산란강도가 최대인 x-type의 산란 패턴이 나타난다. 따라서 x-type 산란 패턴과 함께 +-type의 산란 패턴이 나타난다는 것은 라멜라의 배열 상태나 라멜라 내의 분자 사슬 방향이 다른 또 다른 형태의 결정이 존재한다는 것을 시사한다. +-type의 산란 패턴을 설명하고자 제안된 모델로는 첫째, 라멜라는 구정의 반경 방향으로 성장하나 분자 사슬이 라멜라 표면에 45°로 기울어져 접힘이 일어났다는 모델과, 둘째, 사슬은 라멜라 표면에 수직한 방향으로 접혀지나 라멜라 결정이 구정 반경 방향에 대하여 45° 기울어져 배치되었다는 모델이 있다.[15] 그러나 현재까지는 두 모델 모두 이론적 설명이 부족한 상태이다. +-type의 산란 패턴이 PET와 MXD-6 결정 중 어느 것에 기인한 것인가를 확인하기 위해 시료를 상온에서부터 280 ℃까지 5 ℃/min으로 가열하면서 실시간 광 산란 실험을 하였다. 그 결과, +-type의 산란 패턴이 MXD-6 융점 (T_m=240 ℃) 근처에서 소멸됨을 관찰할 수 있었다. 그러나 PET 결정 중 일부 (특히 2차 결정화에 의해 형성된 두께가 얇은 라멜라와 등온 결정화 마지막 단계에서 형성된 불완전한 결정)는 같은 온도 영역에서 용융되기 때문에 +-type의 산란 패턴이 MXD-6에 의한 것이라 판단하기는 어렵다.

연신 시료의 결정 구조. H_v 광 산란을 이용하여 연신비와 블렌드 종류 따른 결정 고차구조의 변화를 조사하였다. 연신비에 따른 PET/MXD-6 단순 블렌드의 H_v 광 산란 패턴은 Figure 12와 같다. 적도선 상에 두개의 줄무늬 패턴 (streak pattern) (화살표로 표시)과 변형된 막대 패턴이 함께 공존하는 것을 볼 수 있다. 여기서는 다음의 두 가지 관점 하에서 각각의 산란 패턴을 해석하고자 한다. 첫째, PET/ XD-6 블렌드의 경우에는 연신에 따른 응력유도 결정화가 연속상과 분산상에서 동시에 일어나기 때문에, 연신 시료에서 얻어지는 H_v 광산란 패턴은 PET와 MDX-6 두 구성 성분 모두의 산란 현상을 포함한다.

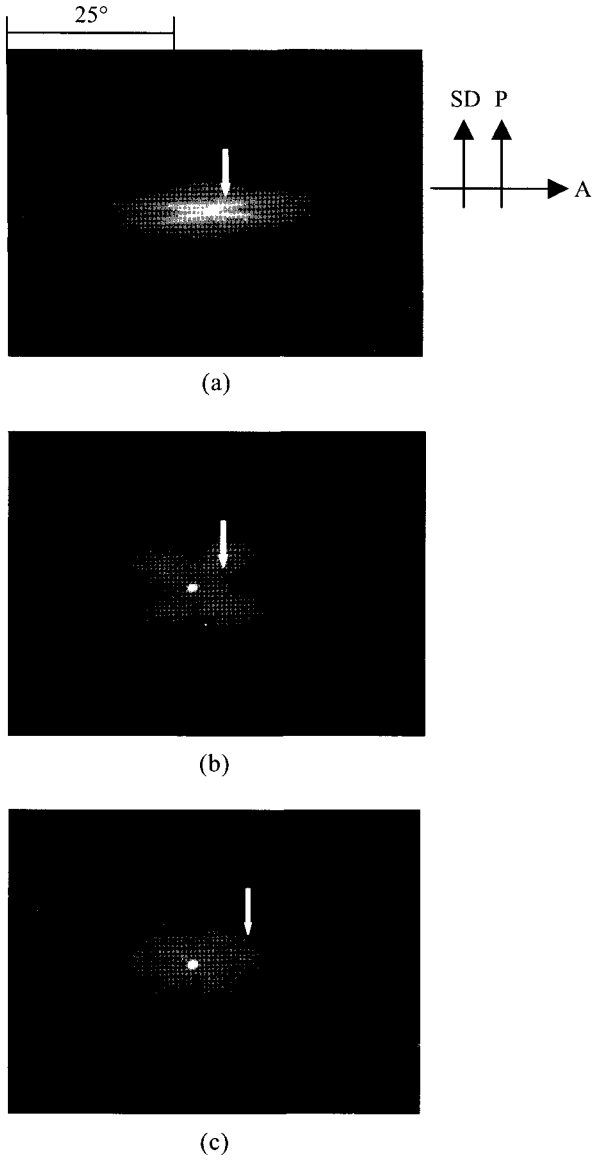


Figure 12. Change in H_v light scattering patterns for PM15 films stretched at DR = 3 (a), DR = 5 (b), and DR = 6 (c).

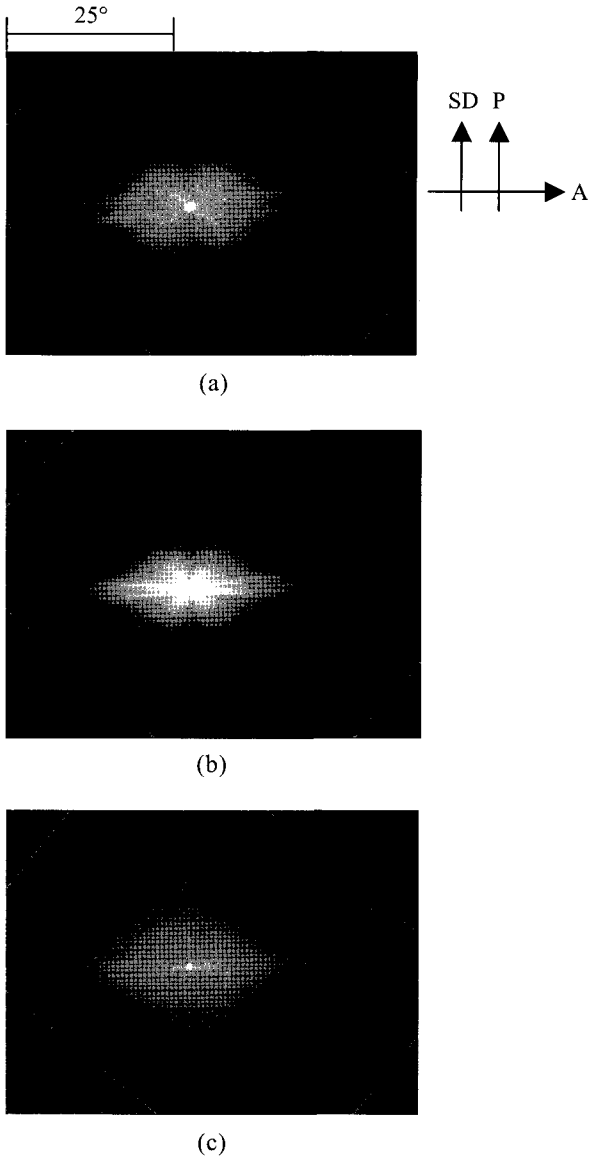


Figure 13. Changes in H_v light scattering patterns for various blend films stretched at DR = 6 : (a) PM15 ; (b) PMT3 ; (c) PMA3.

둘째, 막대 패턴은 전반적인 결정화 정도와 결정 집합 구조의 규칙성에 대한 정보를 제공하며, 줄무늬 패턴은 응력 유도된 개개의 결정들에 대한 연신 방향으로의 배향 수준을 알려준다.[16,17] 연신비 증가에 따라 나타나는 막대 패턴의 형상 변화는 응력 수준에 따른 결정 집합 구조의 차이를 반영한 것이라 생각된다. 그러나 이러한 차이를 구체적으로 해석하기 위해서는 막대 패턴의 변화를 이에 상응하는 이론적 산란 모형과 상호 비교 검토해야 할 것이다. 다만 분명한 것은 H_v 광 산란에서 적도선 상에 나타나는 두개의 줄무늬 패턴 간의 교차각이 연신 비에 따라 큰 변화가 없다는 사실이다. 이는 낮은 연신비에서 형성된 결정과 높은 연신비에서 형성된 결정의 배향 수준은 서로 유사하며, 비록 결정화도의 차이로 인하여 시료 전체의 배향 수준은 연신비에 따라 증가하지만, 응력 유도된 개개의 결정들의 배향 수준은 연신 비에 크게 영향을 받지 않는다는 것을 의미한다. 즉, 응력 유도로 기 형성된 결정은 계속되는 연신 과정 중에서 가해지는 추가적인 응력에 의해서는 변형되지 않는다는 것을 말한다. 따라서 연신에 따른 미세 결정의 분자 배향 수준은 연신비보다는 연신 온도나 연

신속도에 주로 지배를 받는다고 생각된다.

Figure 13은 6배로 연신한 블렌드 시료의 H_v 광산란 패턴이다. 줄무늬 패턴 모두가 적도선과 낮은 각도를 이루고 있다. 이를 통하여 첨가제의 유무에 관계없이 높은 연신비에서는 분산상과 연속상의 결정들이 높은 배향성을 가진다는 것을 알 수 있다. AX8920을 첨가한 경우에 전체적으로 diffuse한 산란 패턴을 볼 수 있는데, 이는 연신비 6.0에서 피브릴이 파괴되어 불규칙 산란이 일어나기 때문이다 (Figure 6 (c) 참조).

4. 결론

교환반응 촉진제와 상용화제 도입 및 연신에 따른 PET/XD-6 블렌드의 형태구조와 결정 고차구조를 비교 검토한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) p-TSA 첨가는 에스터-아미드 교환반응보다 PET 자체의 분자량 감소를 유도 하였다. 또한 상용화제로 첨가한 AX8920은 구성 성분 간의 그라프트 반응속도 차이에 의해 연속상 한쪽에 편중되어 존재하였다. 따라서 교환반응 촉진제나 상용화제의 첨가는 계면 접착력 향상에 기여하기보다는 분산상과 연속상 간에 결함을 야기함으로써 시료의 연신성을 감소시켰다.

2) MXD-6 함량이 많아짐에 따라 연신 후의 피브릴 두께는 증가하였다. 연신비에 따라서는 피브릴 두께는 감소하고, 길이는 증가하였다. 따라서 높은 가스 차단성을 가지는 층상구조형 제품을 제조하기 위하여서는 초기 분산 상태가 양호하여 적절한 분산상 크기를 가지는 블렌드를 높은 연신비로 성형해야 할 것이다.

3) PET/MXD-6 블렌드는 결정화보다 선행된 상분리 현상으로 인하여 광학 현미경 하에서는 구정을 명확하게 관찰할 수 없었다. 그러나 네잎크로바 패턴이 뚜렷하게 나타나는 H_v 광산란 결과를 볼때, 실제적으로는 규칙적인 라멜라 집합 구조를 가지는 결정이 형성되었다고 생각된다.

4) 응력 유도로 기 형성된 결정은 계속되는 연신 과정 중에서도 변형되지 않았다. 따라서 단위 결정의 분자 배향 수준은 연신비보다는 연신온도나 연신속도에 주로 영향을 받을 것으로 판단된다.

감사의 글 : 본 연구는 인하대학교의 교내연구비지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다 (Inha-22097).

References

1. W. J. Koros, *Barrier Polymers and Structure*, ACS Symposium Series 423, Washington D.C., 1990.
2. L. B. Ryder, *Plast. Eng.*, May, p 15 (1983).
3. R. A. L. Eidman and F. G. Maros, *Plast. Eng.*, March, p 57 (1986).
4. P. M. Subramanian, *Polym. Eng. Sci.*, **25**, 483 (1985).
5. P. M. Subramanian and V. Mehra, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 663 (1987).
6. C. David and M. Trojan, *Polymer*, **32**, 510 (1991).
7. C. David, M. Getlichermann, and M. Trojan, *Polym. Eng. Sci.*, **32**, 6 (1991).
8. M. Getlichermann and C. David, *Polymer*, **33**, 1404 (1993).
9. C. A. Finch, *Polyvinyl Alcohol*, Jonh Wiley & Sons, New York, 1992.
10. S.Fakirov, *Transreactions in Condensation Polymers*, Wiley-VCH, New York, 1999.
11. L. Z. Pillon and L. A. Utracki, *Polym. Eng. Sci.*, **24**, 130 (1984).
12. L. Z. Pillon, L. A. Utracki, and D. W. Pillon, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 562 (1987).
13. L. Z. Pillon, J. Lara, and D. W. Pillon, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 984 (1987).
14. N. K. Kalfoglou, D. S. Skafidas, J. K. Kallitsis, J. C. Lambert, and L. V. Stappen, *Polymer*, **36**, 4453 (1995).
15. A. Lilaonitkul, J. J. Van Artsen, and W. Prims, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 3167 (1968)
16. M. Matsuo, M. Tamada, T. Terada, C. Sawatari, and M. Niwa, *Macromolecules*, **15**, 985 (1982).
17. C. Sawatari, M. Iida, and M. Matsuo, *Macromolecules*, **17**, 1765 (1984).