

Poly(ethylene 2,6-naphthalene dicarboxylate) 섬유의 진동 열처리에 따른 미세구조 형성과 물성

이화경, 김경호, 조현욱

부산대학교 섬유공학과

Fine Structural Formation and Physical Properties of Poly(ethylene 2,6-naphthalene dicarboxylate) Fibers Prepared by Vibrating Annealing

Hwa Kyong Lee, Kyoung Hou Kim and Hyun Hok Cho

Department of Textile Engineering, Pusan National University, Busan, Korea

1. 서 론

Poly(ethylene 2,6-naphthalene dicarboxylate)(PEN)에 관한 연구는 1948년 Cook 등에 의해 처음으로 PET의 benzene ring을 naphthalene ring으로 대체하는 새로운 합성방법이 보고되었다[1]. 그 역사는 비교적 오래 되었지만 1980년대까지 PEN의 구조에 관한 연구는 거의 이루어지지 않았다. 그러나 1980년대 후반이 되면서 소위 "high performance polymers"에 관한 관심의 증가로 매우 좋은 기계적 물성과 열 안정성을 가지고 있는 PEN은 매우 중요한 소재로 인식되었다[2]. PEN 섬유는 열수축률과 탄성률이 가장 레이온 섬유에 근접해 있고 PET와 유사한 고강도를 가지고 있다. 또한 PET보다 높은 유리전이온도를 가지고 있고 가수분해를 촉진하는 비결정 영역으로의 아민 침투가 억제되기 때문에 화학적 안정성도 뛰어나므로 타이어 코드용 재료로 유망한 섬유로 알려져 있다.

열처리는 배향성을 가진 고분자 물질의 결정화 공정에서 매우 중요한 단계 중 하나이다. 그러므로 열처리에 따른 분자 배향성, 결정화 거동 등 구조적인 변화와 기계적 물성 등에 관한 연구가 활발하게 이루어지고 있다. 특히 많은 열처리 방법 중, 진동에 의한 열처리는 비결정 영역의 분자사슬에 영향을 미쳐 좀 더 치밀한 구조를 가지게 만든다[4].

PET섬유에 비해 열적 안정성이 높은 PEN섬유의 열처리에 따른 구조 변화와 기계적 성질에 관한 연구 또한 매우 활발하게 이루어지고 있다[4-7]. 그러나 PEN섬유의 경우 naphthalene ring에 의해 강직한 사슬 구조를 가지기 때문에 분자사슬의 유동성이 불량하여 열연신과 열처리시에 안정되고 조밀한 분자사슬을 얻기 힘든 결점이 있다. 그러므로 열처리와 동시에 진동을 가하면 열처리만 행한 것에 비해 더 나은 분자 packing성을 가질 수 있을 것이라 생각되어 무진동 열처리와 진동 열처리의 두 가지 다른 방법으로 열처리를 하여 그에 따른 구조적 변화를 알아보았다.

2. 실험

2.1 방사

고상 중합에 의해 I.V가 0.91(dl/g)인 PEN pellet을 사용하여 진공건조기로 130℃에서 8시간 동안 예비 건조 한 후 210℃에서 2시간 결정화처리를 하였고 방사직전까지 130℃로 감압상태를 유지하였다. 방사장치는 내경이 25mm인 extruder와 gear pump로 구성된 장치이고 직경이 1mm인 노즐을 통해서 토출량을 5g/min으로 고정하여 방사하였고 이때 방사온도는 317℃이었다. 토출된 폴리머는 방사구금 아래 330cm에 위치한 고속권취장치에 의해 권취되었다.

2.2 열처리

열처리에 사용된 시료는 방사속도가 3km/min인 섬유로, 진동 열처리와 무진동 열처리 행하였으며, 열처리 조건은 다음과 같다.

Table 1. Optimum conditions for different annealing methods

	Frequency (Hz)	Amplitude (db)	Time (min)	Length (cm)
Vibration	110	300	10	7
None	-	-	10	7

2.3 섬유의 구조 및 물성

적도선 방향의 광각 X-선 회절 강도 분포 곡선은 Rigaku사의 X선발생장치를 이용하여 구하였다. Ni필터를 이용하여 단색화한 CuK α 선을 광원으로 하고 측정조건은 40kV, 20mA이었다.

복굴절률의 측정은 Carl Zeiss사의 편광 현미경에 의해 측정하였고 GIF green 필터를 사용하였다.

밀도는 사염화탄소와 n-헥탄의 혼합액을 사용한 밀도구배관을 이용하여 측정하였으며, 측정온도는 23℃로 하였다.

3. 결과 및 고찰

Figure 1(a)는 무진동 열처리에 따른 PEN섬유의 적도선 방향 광각 X선 회절 강도 분포 곡선을 나타낸 것이다. 유리전이온도보다 낮은 온도(30℃, 80℃, 110℃)에서 열처리 한 시료는 $2\theta = 18.6^\circ$, 26.9° 에서 β 형 결정에 해당하는 (020)면과 (200)면의 회절 피크가 나타난다. 그리고 열처리 온도가 유리전이온도(140℃, 170℃, 200℃)이상이 되면 β 형 결정 뿐 아니라 $2\theta = 15.7^\circ$, 23.3° , 26.9° 에서 α 형 결정에 해당하는 (010)면, (100)면, ($\bar{1}10$)면의 회절 피크가 나타난다. 이것으로 열처리 온도가 증가하면

β 형 결정구조에서 α 형 결정으로의 부분적인 전이가 일어남을 알 수 있다. 진동 열처리에 의한 PEN섬유의 광각 회절 강도 분포 곡선은 *Figure 1(b)*에 나타내었다. *Figure 1(a)*와 비교하여 뚜렷한 차이점은 발견할 수 없었다. 이것으로 진동에 의한 효과는 결정 구조에는 영향을 미치지 않는다고 생각된다.

*Figure 2*는 두 가지 다른 방법에 의해 열처리한 시료의 열처리 온도에 따른 복굴절률의 변화를 나타낸 것이다. 열처리 온도가 증가할수록 복굴절률은 점차 증가하는 것을 알 수 있다. 열처리 온도 170°C에서는 복굴절률이 급격히 증가하는데, 이는 PEN섬유 특유의 결정구조에서 기인하는 것으로 생각된다. PEN섬유의 결정 구조는 코일형의 β 형 결정구조와 펼쳐진 사슬형의 α 형 결정구조로 나뉘어 진다. 그런데 *Figure 1*의 광각 X선 회절 강도 분포 곡선에서도 알 수 있듯이 열처리 온도 170°C에서 PEN섬유는 β 형 결정구조에서 α 형 결정구조로의 부분적인 전이가 일어난다. 그러므로 섬유 축 방향으로의 배향을 알아보는 복굴절률 또한 증가하는 것으로 생각된다. 열처리 방법에 따른 복굴절률의 변화는 진동 열처리의 경우가 무진동 열처리에 비해 조금 더 높은 값을 나타내었다. 그러므로 진동의 효과는 결정 구조에는 영향을 미치지 않았지만 비결정 영역에서 사슬의 섬유축 방향 배향에는 영향을 미치는 것으로 생각할 수 있다.

진동 열처리와 무진동 열처리에 따른 PEN섬유의 밀도를 열처리 온도에 따라 *Figure 3*에 나타내었다. 열처리 온도가 증가함에 따라 밀도는 증가하였고 복굴절률과 마찬가지로 진동 열처리에 의한 밀도가 무진동 열처리에 비해 조금 더 높은 밀도값을 가지는 것을 알 수 있다.

열처리 방법에 따른 결정 영역의 변화는 발견할 수 없었지만 복굴절률 및 밀도는 진동 열처리시 더 높은 값을 가지는 것으로 보아 진동은 비결정 영역의 사슬구조에는 약간의 영향을 미치는 것을 알 수 있다. 따라서 분자사슬의 유동성이 좋지 않은 PEN섬유의 경우 열처리와 동시에 진동을 가해 줌으로써 분자사슬의 충전 밀도를 증가시킬 수 있는 것으로 생각된다.

4. 참고문헌

1. J. G. Cook, H. P. W. Huggill and A. R. Lowe, GB 604073(1748).
2. S. Z. D. Cheng and B. Wunderlich, *Macromolecules*, **21**, 789-797(1988).
3. 조현욱 외, "산업섬유신소재", pp124, 전남대학교 출판부, 1999.
4. T. Kunugi, K. Chida and A. Susuki, *J. Appl. Polym. Sci.*, **67**, 1993-2000(1998).
5. A. Susuki, Y. Nakamura and T. Kunugi, *Polymer*, **40**, 5043-5049(1999).
6. A. Susuki and C. Koide *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **38**, 61-67(2000).
7. G. Wu, M. Liu, X. Li and J. A. Cuculo, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **38**, 1424-1435(2000).

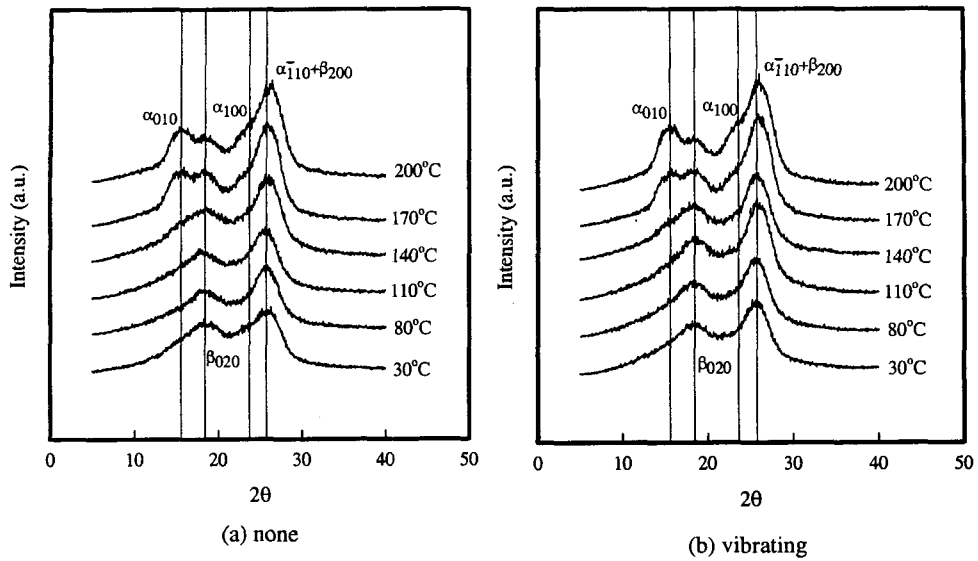
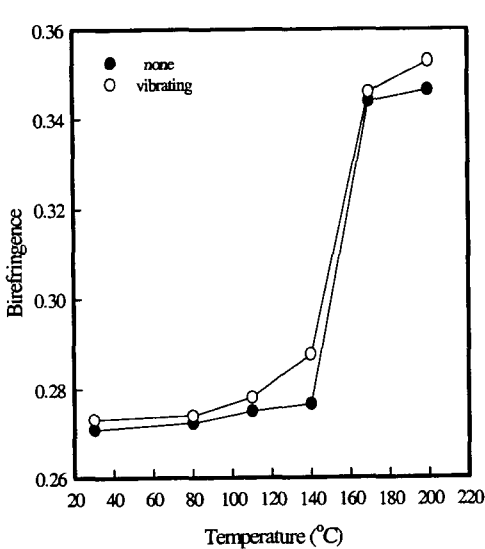


Figure 1. WAXD diagrams with various annealing temperatures for different annealing methods.



2D Graph 1

Figure 2. Birefringence at various annealing temperatures for different annealing methods.

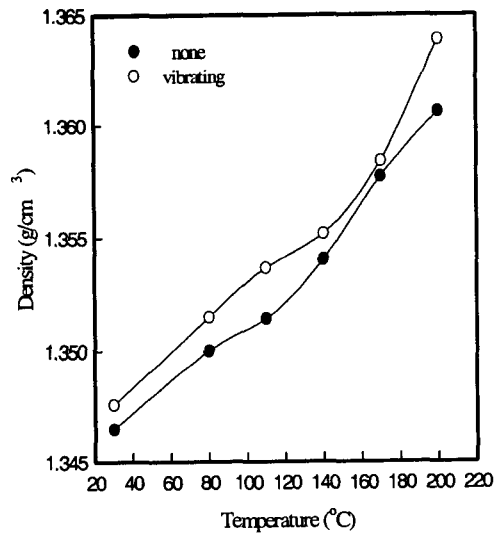


Figure. Changes in the density with annealing temperature for PEN fibers.

Figure 3. Density with various annealing temperatures for different annealing methods.