

<研究論文(學術)>

Poly(ethylene 2,6-naphthalate) 필름의 연신에 따른 동적 점탄성 거동 해석

강영아 · 김경호 · 조현욱

부산대학교 공과대학 섬유공학과
(1999년 9월 25일 접수)

Analysis of Dynamic Viscoelasticity Behavior on Drawing of Poly(ethylene 2,6-naphthalate) Film

Young Ah Kang, Kyoung Hou Kim, and Hyun Hok Cho

Young Ah Kang, Kyoung Hou Kim, and Hyun Hok Cho
Dept. of Textile Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea
(Received September 25, 1999)

Abstract—Poly(ethylene 2,6-naphthalate), PEN, is a relatively well-known polymer used for engineering purposes. Naphthalene ring provides rigidity to the polymer backbone, thus, it elevated the glass transition temperature and enhanced mechanical properties. The structure and properties of PEN affect a processing conditions severely, and the high-thermal stability have been had a poor thermal processibility. Hence, the basic mechanism of solvent drawing, is very much the same as that of thermal drawing from glassy state since both involve the inducement of segmental mobility. The former achieves the goal by use of chemical energy, and the latter does so by use of thermal energy. Generally, the sorption of the solvent by the polymer has a plasticizing effect, and leads to a lowering of the glass transition temperature, T_g . In this paper, the dynamic viscoelasticity behavior in liquid-drawing process of an unoriented amorphous PEN films were investigated using Rheovibron. The results are as follows: (1) For the drawing in silicone oil, the drawing below T_g , had α_2 -dispersion due to an inhomogeneous taut structure. (2) For the drawing in water, the inhomogeneous taut structure reduced by the effect of plasticization even below T_g . (3) For the drawing in butanol, the only aliphatic segment in PEN have some molecular mobility but the mobility of the aromatic segment having naphthalene ring is nearly impossible. (4) For the drawing in dioxane/water mixing solvent, the solvent effect is complementary each other and accordingly the entire molecular conformation have stable state. (5) For the drawing in dioxane/butanol mixing solvent, the inhomogeneity of the taut structure and the aromatic segment increase with increasing the temperature and this tendencies correspond with that of the draw ratio.

1. 서 론

섬유고분자에 있어서 비결정 영역 내의 분자 사슬의 응집상태를 정량적으로 평가하는 것은, 섬유 혹은 필름의 성형 및 가공 공정 중에 형성되는 구조와 물성 간의 관계를 해명하는데 매우 중요하다. 그러나 섬유의 미세구조에 관한 연구는 주로 결정 영역에 제한되어 있으며, 섬유의 가공 특성을 지배하는 비결정 영역에 대해서는 그다지 정량적으로 연구된 것이 그다지 많지 않다. 비결정 영역의 미세구조의 평가는 흡습성, 흡착성, 염색성, 화학적 반응성 등을 이용하여 간접적으로 이루어질 수 있으나, 이러한 방법들은 미세구조보다도 화학구조의 특성을 주로 이용한 것으로 평가과정에서 미세구조가 변화하는 것을 고려하지 않을 수 없다. 한편 고분자 물질은 탄성과 점성을 모두 가진 점탄성체이므로 정현파적인 변형(sinusoidal deformation)을 가하면 응력과 변형률 간의 위상차가 발생하며, 이로부터 역학적인 점성 손실을 예측할 수 있다. 따라서 비결정 영역 내 고분자 사슬의 세그먼트의 마이크로브라운 운동에 대한 역학적 흡수(α -흡수)가 나타나는 온도 영역에 있어서 역학적 손실계수($\tan \delta$)-온도(T) 곡선은 미세구조를 민감하게 반영하므로 내부구조의 예측이 가능하다.

Poly(ethylene 2,6-naphthalene dicarboxylate) (PEN)는 PET의 벤젠 고리 대신에 나프탈렌 고리를 갖는 구조로서, 주사슬의 강직성 때문에 유리전이 온도(T_g)가 높고 기계적 물성이 우수하며 열수축이 적고 치수안정성이 우수하여 산업용 자재로서 주목되고 있음은 잘 알려진 사실이다¹⁾. 이러한 주사슬의 강직성 때문에 용융물을 빠르게 급랭시킴으로써 비결정성 고분자를 얻을 수 있으며, 기계적 용력이나 열적 효과 혹은 그 두 가지의 조합에 의해서 결정화가 가능하다. 그러나 내열성과 치수안정성이 우수한 점들은 성형·가공 공정상의 어려움을 제공하며, 연신에 의해서 치밀한 고차구조를 갖게 하기 어렵다. 이러한 이유로 PEN 필름의 연신에 관한 연구가 일축신장법 및 이축신장법²⁻⁵⁾, 고상압출법⁶⁾, 그리고 고상압출법과 일축신장법의 2단계 연신⁷⁾ 등으로 이루어진 바가 있으나, 기계적 물성을 크게 향상시키지는 못했다.

따라서 본 연구에서는 주사슬의 강직성을 반영하는 화학구조적인 면과 성형·가공 후에 형성되는 미세구조적인 면에 있어서 모두 흥미가 있는 PEN에 대하여 열, 수분, 용매 등의 매체를 이용하여 다양한 온도와 속도의 조건하에서 연신 가공을 하여 형성되는 미세구조적인 양상을 검토하고자 하였으며, 특히 다양한 조건에서 연신된 PEN 필름의 $\tan \delta$ -온도 특성을 면밀히 살펴보고자 하였다.

2. 실 험

2.1 필름의 제조

실험에 사용된 폴리머는 Teijin Co. Ltd.에서 제공된 pellet상의 것을 이용하였으며 그 기본적인 특성은 Table 1과 같다. 이 pellet을 120°C 이상에서 24시간 충분히 진공 건조시킨 후, 295°C의 고온 plate에서 5분간 가압하여 성형하고 얼음물에 급랭시켜 두께 0.1mm의 평판상 필름을 제조하였다.

Table 1. Intrinsic characteristics of PEN

Intrinsic viscosity (I.V.)	0.62 dl/g
Melt viscosity	17,000 poise (290°C)
Molecular weight (\overline{M}_n)	17,500
Glass transition temperature (T_g)	113°C
Melting point (T_m)	272°C

2.2 용매의 선택

고분자와 용매의 상호작용은 분자 사슬들의 극성 인력의 효과를 측정하는 것이 가장 일반적인 방법이다. 즉 같은 극성을 갖는 비슷한 분자들은 서로 비슷한 인력을 갖게 되며, 따라서 폴리머 분자와 용매 분자의 극성이 서로 비슷하다면 서로 상용성을 갖는다.

용해도 파라미터(δ)는 사용되는 폴리머의 화학구조로부터 계산할 수 있다. Fig. 1은 PEN의 화학구조식을 나타낸 것으로, 각각의 관능기에 대한

몰인력 상수(G)를 구하여 식(1)로 부터 용해도 파라미터를 계산할 수 있다.

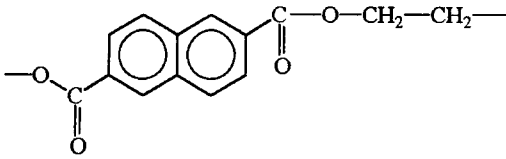


Fig. 1 The chemical structure of PEN.

$$\delta = \frac{\rho \sum G}{M} \quad (1)$$

여기서, ρ 는 밀도를 나타내며, M 은 분자량을 나타내는데 고분자의 경우에는 mer 분자량이 이에 해당한다. 몰인력 상수 G 는 Small⁸⁾과 Hoy⁹⁾에 의해 이미 계산된 것을 이용하였으며, PEN에 포함된 관능기들에 대한 G 값은 Table 2에 나타내었다.

Table 2. Group molar attraction constants at 25°C

Group	G
-CH ₂ - (single-bonded)	133
-COO-	310
Naphthyl	1146

식(1)에 의해 계산된 PEN의 용해도 파라미터 (δ)는 11.13 (cal/cm³)^{1/2}이었다. 따라서 이를 기준으로 δ 값이 비슷한 good-solvent로서 1,4-dioxane과 1-butanol을 용매 연신을 위하여 선택하였으며, 또한 poor-solvent로서 water를 연신에 이용하였다. PEN에 대하여 good-solvent인 1,4-dioxane과 1-butanol은 화학구조적으로 차가 있는데, 즉 1,4-dioxane은 고리구조이고 비극성인 반면에 1-butanol은 선형구조이고 극성이다. 한편 water는 매우 상용성이 낮은 poor-solvent이며 극성이다. 따라서 이들 용매에 의한 연신이 PEN의 주사슬 내의 나프탈렌 고리가 포함된 aromatic 부분과 나머지 선형의 aliphatic 부분에 어떻게 영향을 미치는지 검토해 볼 수 있다. 그러나 1,4-dioxane은 PEN의 결정화 용매로서 이용된 바 있으며^{10,11)}, 단일용매로는 상온에서조차 결정화와 부분적인 용해가 발생하여 연신에 이용할 수 없어 water 혹은 1-butanol과의 혼합용매로 적용하였다. Table 3은 1,4-dioxane과 1-butanol 그리고 water의 용해도 파라미터를 비롯한 그 특성들을 나타낸 것이다.

2.3 연 신

제조한 비결정성 필름의 연신은 모두 네킹이 충분히 진행된 후 파단이 발생하기 전의 신장률까지 수동 연신기를 이용하여 일축 자유폭 연신

Table 3. Solubility parameter and other characteristics of selected solvents¹²⁾

Name	Solvent				δ (cal/cm ³) ^{1/2}
	S.F. ¹	M.F. ²	B.P. ³	M.W. ⁴	
1,4-Dioxane		C ₄ H ₈ O ₂	101.5	88.11	10.01
1-Butanol		C ₄ H ₁₀ O	117.7	74.12	11.32
Water		H ₂ O	100.0	18	23.40

¹ Structural Formula, ² Molecular Formula,

³ Normal boiling point in °C. This is the temperature at which the liquid phase is in equilibrium with the vapor at pressure of 760 mmHg,

⁴ Molecular weight (relative molar mass) as calculated with the 1993 IUPAC Standard Atomic Weight.

(uniaxial free width drawing)을 하였으며, 이와 같이 각 연신 온도 및 연신 속도에 있어서 네킹 현상이 시료 전체에 균일하게 이루어지는 시점까지 연신하여 주어진 연신 조건하에서 분자 사슬이 최대한 펼쳐질 수 있는 경우에 대하여 그 미세 구조의 형성 및 물성을 검토하였다. 용매 연신의 경우에는 연신이 끝난 후에 사용된 용매의 제거를 위하여 methanol을 이용하였다. 연신에 이용된 매체의 특성에 따라서 연신 가능한 온도의 범위는 다양하게 나타났는데, 이것은 각각의 온도에서의 용매 확산의 정도가 다르기 때문이라 생각된다. 본 실험에 적용된 연신 조건은 Table 4에 나타내었으며, 연신 매체로서 사용된 유체들의 특성은 다음과 같이 정리하였다.

첫째, silicone oil은 시료와의 화학적 작용이 전혀 없고 단순한 열매체로서 사용된 것이다.

둘째, water는 PEN에 대하여 매우 poor-solvent에 해당하므로 화학적 작용은 전혀 없으나, 극성을 띠므로 분자간의 극성 인력에 영향을 미쳐 가소화 작용을 한다.

셋째, 1-butanol은 용해도 파라미터로 볼 때 good-solvent에 해당하나, 선형구조를 가지며 가시적으로 PEN을 용해시키거나 결정화시키지는 않는다.

넷째, 1,4-dioxane은 PEN에 대하여 good-solvent이며 상온에서도 결정화시키는 용매로서^{10,11)}, 단일용매로 연신에 적용하기 곤란하다. 따라서 본 실험에서는 good-solvent인 1-butanol과 poor-solvent인 water와의 혼합용매로서 활용하였다.

2.4 동적 점탄성 측정

연신된 PEN 필름은 Toyo Baldwin사의 DDV-II-C형의 Rheovibron을 이용하여 주파수는 110Hz, 승온 속도는 2°C/min로 온도 20~250°C의 범위에서 동적 점탄성 거동을 측정하였으며, 이로부터 다양한 조건하에서 연신된 PEN 필름의 비결정 영역을 비롯한 분자 사슬의 온도에 따른 역학적 완화 특성을 검토하고자 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 PEN 필름의 연신성

3.1.1 Silicone Oil 계 열연신

Fig. 2는 silicone oil 내에서 비결정성 PEN 필름을 연신 온도와 속도를 변화시켜 가면서 연신시켜 연신비를 나타낸 것이다. 100°C의 연신에서는 속도 100%/min가 200%/min 보다 연신비가 더 크게 나타났으나, 그 이상의 속도인 300과 600%/min에서는 네킹이 시료 전체에 진행되기 이전에 파단이 발생하여 연신에 의하여 균일한(homogeneous) 필름을 얻을 수가 없었으며 연신성(drawability)을 측정하기 곤란하였다. 120°C 연신에서는 연신 속도 200%/min까지는 연신비가 증가하다가 그 이상에서는 다시 감소하는 경향을 나타내며, 반면 150°C 연신에서는 연신 속도가 증가할수록 연신비는 점차 증가하는 경향을 나타내었다. 그러므로 $T_g(113^\circ\text{C})$ 보다 낮은 온도인 100°C 연신에서는 비결정 필름 내의 분자 사슬에 열에너지에 의한 운동성(mobility)이 거의 주어지지 못할

Table 4. Drawing conditions of PEN films

	Temperature (°C)	Rate (%/min)
Silicone Oil	100, 120, 150	100, 200, 300, 600
Water	50, 60, 70, 80, 90, 100	100
1-Butanol	60, 70, 80	100
Water/1,4-Dioxane (80/20, v/v %)	60, 70, 80	100
1-Butanol/1,4-Dioxane (80/20, v/v %)	50, 60, 70	100

것으로 생각되므로, 연신에 의해 주어진 응력에 대하여 완화(relaxation)가 가능한, 즉 연신 속도가 낮을수록 연신성은 좋으며, 일정 이상의 연신 속도에 의해서는 균일한 시편을 얻기 곤란하였다. 한편 Tg보다 높은 온도에서 연신하는 경우에는 비결정 필름 내에 분자 사슬의 운동성이 증가할 것으로 생각된다. 그러나 120°C 연신에서는 분자 사슬의 운동성과 연신 응력에 대한 완화 거동의 상쇄 작용에 의해서 속도 200%/min에서 가장 연신성이 좋았으며 그 이상의 속도에서는 점차 감소하는 경향을 나타내었다. 이것은 120°C의 온도 역시 분자 사슬에 충분한 운동성을 부여하기 못함으로써 속도 200%/min에서 연신성에 있어서의 임계점을 가진 것으로 생각된다. 반면에 열에 의한 분자 사슬의 운동성이 좋은 150°C 연신에서는 연신 속도가 증가할수록 연신성도 증가하는 경향을 나타내었다.

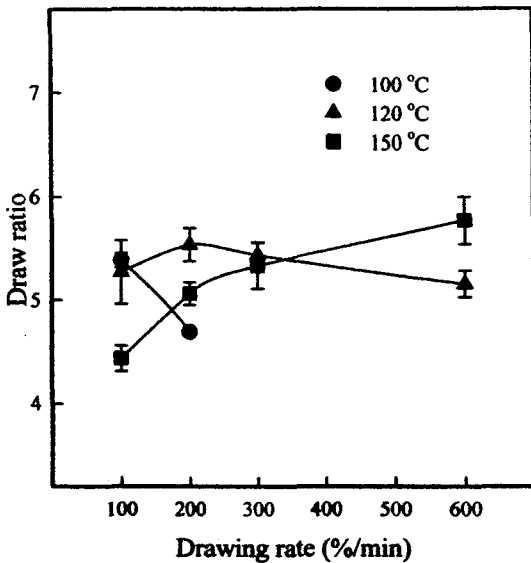


Fig. 2 Draw ratio of PEN films drawn in silicone oil.

3.1.2 Water 계 연신

Fig. 3은 water 내에서 연신한 비결정성 PEN 필름의 온도에 따른 연신비를 나타낸 것으로, 연신 온도가 증가할수록 연신비는 점차 증가하는 경향을 나타낸다. 즉 PEN과의 상용성이 매우 낮은 water의 경우에는 온도의 증가에 따라서 연신비

도 비교적 선형적으로 증가하여 온도가 증가할수록 감소화 효과가 증가하는 것으로 생각되어지며, 따라서 고분자와 상용성이 거의 없는 poor-solvent의 경우에는 온도의 영향을 많이 받는 것으로 생각된다. Table 4에 나타내었던 바와 같이 water계 연신은 50°C부터 연신이 가능하였으며 다른 매체 내에서의 연신에 비하여 연신 가능한 온도 영역이 가장 넓은 것으로 나타났는데, 이것은 water가 매우 poor-solvent인 동시에 가장 분자량이 적기 때문에 고분자 내부로의 침투성이 가장 우수하기 때문이라 생각된다. 이러한 특성은 고분자에 대하여 용매가 국부적인 화학작용을 하는 것을 막음과 동시에 짧은 시간 내에 깊이 확산될 수 있게 하는 것으로 생각된다.

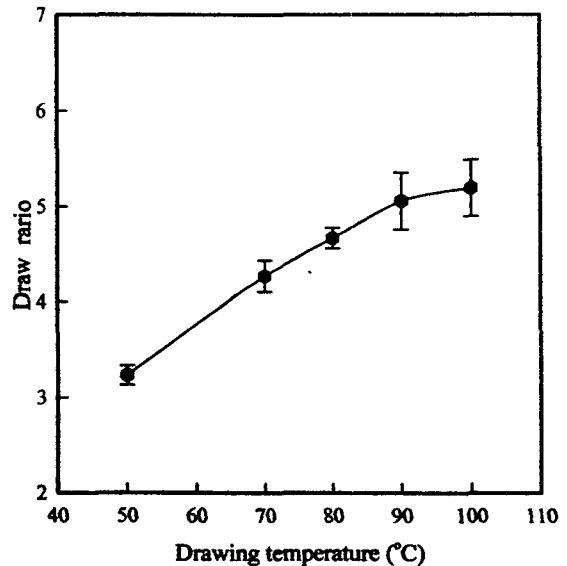


Fig. 3 Draw ratio of PEN films drawn in water(at drawing rate 100%/mm).

3.1.3 Butanol 계 연신

Fig. 4는 good-solvent인 1-butanol 계에서 연신한 비결정 PEN 필름의 연신 온도에 따른 연신비를 나타낸 것이다. 1-butanol 용매의 경우에는 연신 가능한 온도 범위가 60~80°C이었으며, 연신비는 중간 영역에서 약간 감소하였다가 증가하는 경향을 나타내었다.

3.1.4 Dioxane 혼합용매 계 연신

Fig. 5는 1,4-dioxane/1-butanol과 1,4-dioxane/

water 혼합 용매계에서 연신한 PEN 필름의 연신 온도에 따른 연신비를 나타낸 것이다. Good-solvent인 1-butanol과의 혼합 용매계에서 연신가능한 온도영역은 50~70°C이었으며, water와의 혼합 용매계에서는 60~80°C이었다. 연신 온도에 따른 연신비의 경향은 1-butanol과의 혼합 용매계에

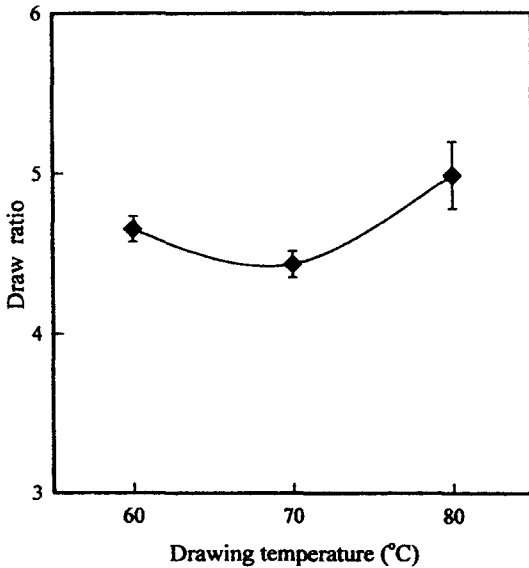


Fig. 4 Draw ratio of PEN films drawn in butanol(at drawing rate 100%/mm).

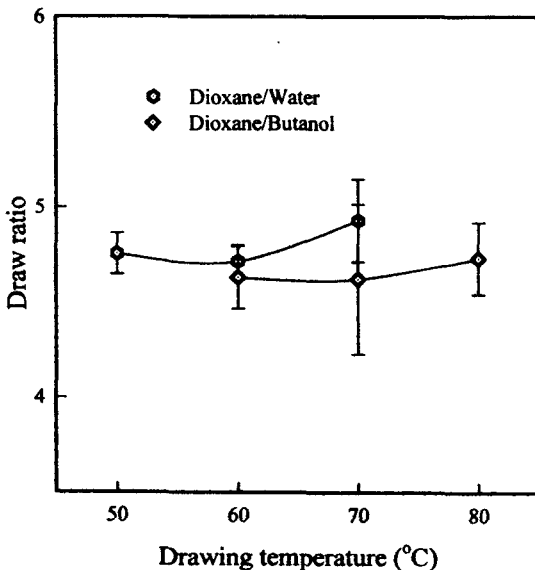


Fig. 5 Draw ratio of PEN films drawn in mixing solvent with dioxane.

서는 연신 온도가 증가함에 따라 연신비는 중간 영역에서 약간 감소하였다가 증가하는 경향을 나타내었으며, water와의 혼합 용매계 연신에서는 연신 온도에 따른 연신비의 변화는 거의 없었다.

3.2. 동적 점탄성 거동의 해석

고분자 고체 물질에는 1차구조라고 하는 고분자 사슬 자체의 화학구조 혹은 분자구조와 그것이 응집하여 구성하는 2차구조라고 부르는 고차구조 혹은 미세구조가 있다. 고분자 사슬의 역학적 완화 현상에는 분자사슬의 국부적인 conformation 변화에 따라서 동적 인장 탄성률 E'의 감소(분산)와 동적 손실 탄성률 E''의 극대(흡수)가 저온 영역에서 나타난다. 저온 영역에서는 주로 분자의 1차구조를 반영하는 것이며, 분자사슬의 열운동 규모와 완화시간의 증가에 따라 점점 고온측으로 가면서 2차구조 효과가 지배적으로 나타난다. 이러한 역학적 완화 특성은 분자운동의 역학 스펙트럼이라 할 수 있으며, 동시에 구조를 반영하는 중요한 특성이다.

PEN의 점탄성 완화(분산) 거동에 관한 선행 연구보고들에 있어서, Nagai 등^{14,15)}은 PEN 섬유에서 나타나는 두 개의 완화 피크 중 170°C 부근의 것을 주분산(α -분산), 60°C 부근의 분산을 부분산(β -분산)이라 하였으며, Blundell¹⁶⁾은 PEN의 β -분산을 나프탈렌 고리와 그에 연결된 카르보닐기의 회전운동에 의한 것이라고 하였다. 일반적으로 주분산(α -분산)은 T_g 부근에서 나타나며 비결정 영역의 분자 내 주사슬의 마이크로브라운 운동을 반영하며, 부분산(β -분산)은 T_g 이하에서 나타나며 결정 및 비결정 영역에 있어서의 주사슬의 국소적인 진동 운동에 의한 것으로 알려져 있다¹⁷⁾. 그러나 PEN의 점탄성 완화 거동에 관한 연구는 분자사슬의 conformation을 파악하는데 중요한 역할을 함에도 불구하고 그다지 많은 연구가 이루어지지 못한 실정이다.

3.2.1 Silicone Oil 계 열연신에 따른 점탄성 거동

Fig. 6은 silicone oil 내에서 연신한 필름의 온도-탄성률(E')의 곡선을 나타낸 것으로, 이 탄성률 곡선은 각 연신 온도에서 연신 속도별

로 가장 연신성이 좋았던 100°C-100%/min, 120°C-200%/min, 150°C-600%/min의 것을 나타낸 것이다. 100°C와 120°C 연신의 경우는 100~150°C에서 고무상 편평 영역(rubbery plateau region)이 나타났으나, 150°C 연신에서는 이 영역이 나타나지 않았으며, 120°C 연신의 경우는 100°C 연신의 결과에 비해 고무상 편평 영역이 감소함을 확인할 수 있다. 일반적으로 선형 고분자 물질의 점탄성 거동에 있어서 고무상 편평 영역은 충분히 배향되지 않은 분자사슬의 entanglement와 같은 것이 존재함을 나타내며, 이 영역을 지나면서 일부 segment의 재배열(reorient)이 이루어지는 것으로 알려져 있다¹³⁾. 그러므로 연신온도가 증가할수록 분자사슬 내에서 배향되지 못한 불균일한 영역(heterogeneous portion)이 감소하여 연신에 의해 분자 사슬의 배향성은 전체적으로 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

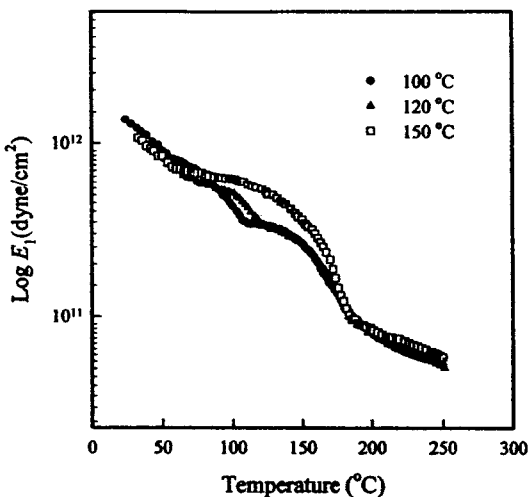


Fig. 6 Relation between modulus and temperature of PEN films having the most drawability in silicone oil system.

Fig. 7은 100°C에서 연신한 필름의 온도-tan δ 곡선을 나타낸 것이다. 분산 피크는 60°C 부근과 120°C 부근, 그리고 170°C 부근에서 나타났는데, Nagai 등^{14,15)}의 보고를 근거로 하여 볼 때, 170°C 부근의 것을 α -분산(주분산), 60°C 부근의 것을 β -분산(부분산)이라 할 수 있을 것이다. 그러나 PEN의 경우에 α -분산이 T_g 보다 약 50~60°C 정

도 높은 온도에서 나타나는 것을 볼 수 있는데, 이것은 PET의 경우¹⁸⁾와 마찬가지로 비결정 영역 내 분자 사슬들의 배향이 충분히 이루어졌기 때문이라 생각된다. 한편 선행연구^{14~17)}의 결과에서는 볼 수 없었던 α -분산과 β -분산 외에 120°C에서 또 하나의 분산이 α -분산의 shoulder와 같은 형상으로 나타났는데, 이것은 PEN의 특성인 주사슬의 강직성과 T_g 이하의 온도에서의 낮은 운동성 때문에 연신에 의하여 충분히 배향이 이루어지지 못하고 불균일하게 긴장된(taut) 구조가 일부 형성되었기 때문이라 생각된다. 따라서 본 연구에서는 이것을 " α_2 -분산"이라 하였으며 상대적으로 170°C 부근의 분산을 α_1 -분산이라 하였다. 이 α_2 -분산은 Fig. 6의 온도-탄성을 곡선에서의 고무상 편평 영역의 존재를 반영하는 것이다.

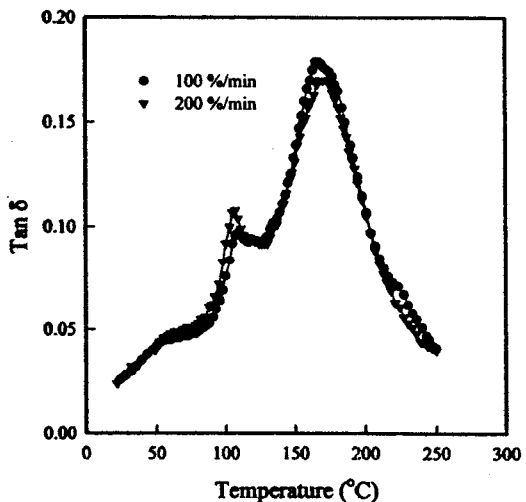


Fig. 7 Tan δ values of PEN films drawn in silicone oil of 100°C.

Fig. 8은 120°C에서 연신한 필름의 온도-tan δ 곡선을 나타낸 것이다. 분산은 100°C에서의 연신에 비하여 전반적으로 강도가 감소하였으며, 특히 α_2 -분산의 강도가 감소함을 확인할 수 있었다. 이것은 T_g 이하에서 연신한 경우보다 비결정 영역 내 분자 사슬의 전반적인 배향성이 증가하였으며 동시에 엔트로피가 높은 entanglement나 불균일하게 긴장된 구조와 같은 영역은 크게 감소한 것으로 생각된다.

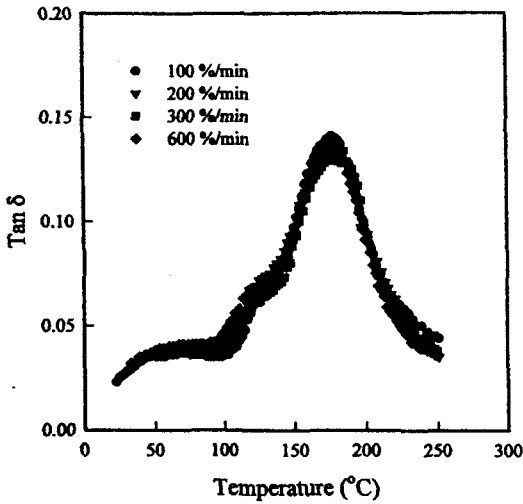


Fig. 8 Tan δ values of PEN films drawn in silicone oil of 120 $^{\circ}$ C.

Fig. 9는 150 $^{\circ}$ C에서 연신한 필름의 온도-tan δ 곡선을 나타낸 것으로, α_2 -분산은 완전히 사라졌음을 확인할 수 있다. 한편 α_1 -분산 피크는 연신 속도의 증가에 따라 고온쪽으로 이동하였는데, 150 $^{\circ}$ C 연신은 연신 속도의 증가가 연신비의 증가와 그 경향을 같이 하므로 연신비가 증가할수록 분자 사슬이 안정하게 배향된 상태를 가진다고 할 수 있다. 따라서 150 $^{\circ}$ C에서의 연신의 경우가 분

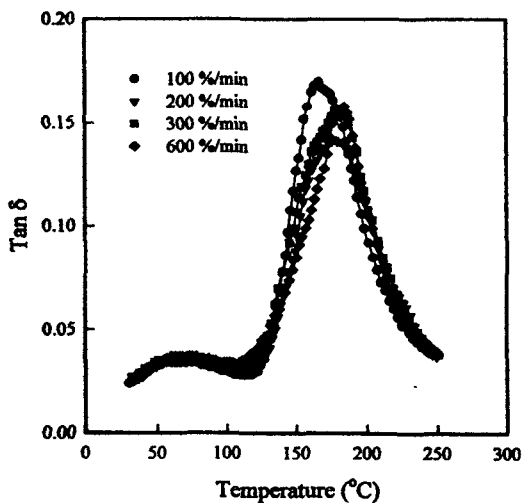


Fig. 9 Tan δ values of PEN films drawn in silicone oil of 150 $^{\circ}$ C.

자사슬이 가장 안정한 배치로 연신되었음을 알 수 있다.

3.2.2 Water 계 연신에 따른 점탄성 거동의 해석

Fig. 10에는 water 계 연신에 따른 PEN 필름의 온도-tan δ 곡선을 나타낸 것이다. α -분산과 β -분산이 모두 나타났으며, 특히 80 $^{\circ}$ C 이하의 온도에서는 α_2 -분산이 silicone oil계 열연신의 경우보다 현저히 높게 나타났다. 이것은 water의 가소화 효과가 80 $^{\circ}$ C 이하의 온도에서는 그다지 원활하지 못함을 의미한다. 그러나 물의 온도가 증가함에 따라서 α_2 -분산이 현저히 감소하는데, 이는 water의 온도가 증가함에 따라 가소화 작용이 증가함을 알 수 있다. 90 $^{\circ}$ C 연신에서는 T_g 이하의 온도임에도 불구하고 불완전한 분자사슬의 배열에 의해 나타나는 α_2 -분산이 거의 사라짐을 확인할 수 있다. 따라서 water의 가소화 효과에 의해서 T_g 이하의 온도에서도 연신에 의해 분자사슬의 불완전한 배열은 현저히 감소시킬 수 있었으며, 주 분산인 α_1 -분산은 연신 온도의 증가에 따라 점진적으로 감소하고 있음을 확인할 수 있었다.

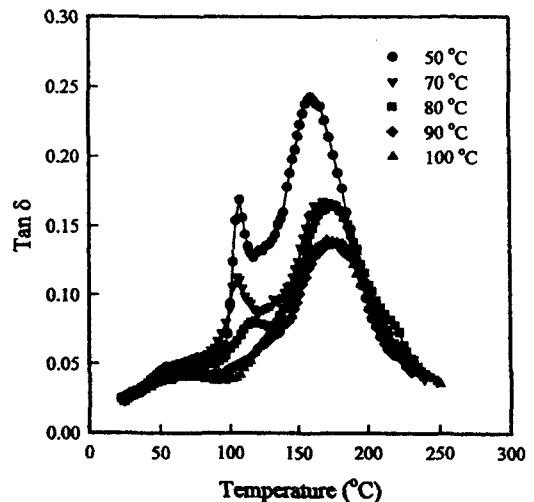


Fig. 10 Tan δ values of PEN films drawn in water.

3.2.3 Butanol 계 연신에 따른 점탄성 거동의 해석

Fig. 11은 1-butanol계 연신에 따른 PEN 필름

의 온도-tan δ 곡선을 나타낸 것으로, silicone oil 과 water계 연신과는 아주 다른 분산 거동을 확인할 수 있었다. 앞의 두 경우에서 불완전한 분자사슬의 배열 결과로 인정한 α₂-분산이 확연히 나타나고 있으며, 반면에 α₁-분산이 shoulder의 형태로 나타났다. 즉 1-butanol은 PEN에 대하여 good-solvent이나, 연신에 따른 분자사슬의 배열은 불완전 conformation을 반영하는 α₂-분산이 크게 나타났다. 이것은 1-butanol의 선형적인 화학구조가 나프탈렌 고리를 포함하는 aromatic 부분에는 충분한 분자 운동성을 부여하지 못함으로써, 전체적인 PEN 분자사슬을 충분히 배향시키지는 못한 것으로 생각된다. 따라서 나프탈렌 고리에 의하여 화학구조적으로 주사슬의 강직성을 갖는 PEN에 있어서, 1-butanol은 PEN 내 선형구조인 aliphatic 부분의 분자사슬 운동성은 어느 정도 가능하지만 aromatic 부분의 운동성을 부여할 수 없으므로 전반적인 분자사슬의 배향성은 나빠짐을 알 수 있었다.

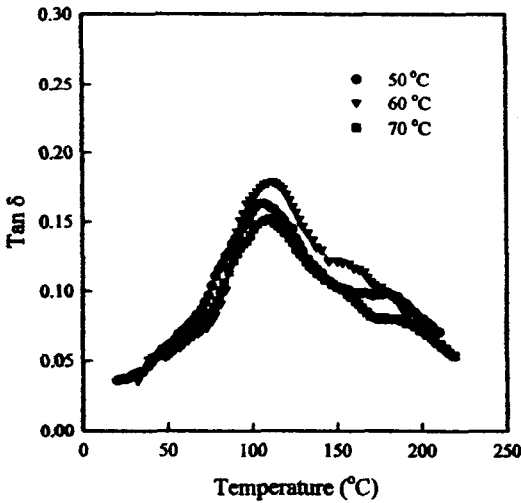


Fig. 11 Tan δ values of PEN films drawn in butanol.

3.2.4 Dioxane 혼합용매 계 연신에 따른 점탄성 거동의 해석

Fig. 12와 13은 1,4-dioxane/water(20/80, v/v %)와 1,4-dioxane/1-butanol(20/80, v/v %) 혼합용매 내에서 연신한 PEN 필름의 연신 온도에 따

른 온도-tan δ 곡선을 나타낸 것이다. Fig. 12의 경우는 good-solvent와 poor-solvent의 혼합용매 내에서의 연신으로, β-분산, α₂-분산, 그리고 α₁-분산이 모두 나타났다. 온도가 증가할수록 β 분산과 α₂-분산은 점차 감소하며 반대로 α₁-분산은 강도가 증가하였다. 온도가 증가할수록 α₁-분산은 고온쪽으로 이동함과 동시에 강도는 증가하며, 따라서 연신에 의한 분자사슬의 배향은 온도가 증가할수록 충분히 이루어지는 것으로 생각된다. 그러나 β-분산과 α₂-분산 피크는 60°C 연신에서는 강도가 매우 크게 나타나나 연신 온도가 증가할수록 강도는 감소하며, 피크의 온도는 고온쪽으로 이동하였다. 온도 증가에 따른 α₂-분산의 양상은 PEN 분자사슬 내 불균일한 배향을 갖는 영역이 감소함으로써 전체적으로 점차 안정한 conformation을 갖게 되는 것을 나타낸다. β-분산은 Blundell¹⁶⁾에 의하면 나프탈렌 고리에 연결된 카르복시기의 회전운동을 반영하는 것으로, 온도가 증가할수록 PEN의 aromatic 부분도 안정한 conformation을 갖는 것으로 생각된다. 따라서 water와 1,4-dioxane의 용매 효과가 연신 온도에 따라서 상호 보완적으로 작용하여, 온도가 증가할수록 나프탈렌 고리를 갖는 aromatic 부분뿐만 아니라 전체적인 분자사슬의 conformation은 안정한 배향 상태를 가짐을 알 수 있었다.

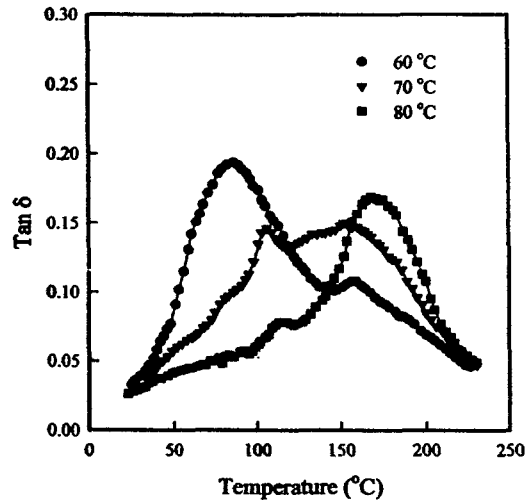


Fig. 12 Tan δ values of PEN films drawn in water/dioxane.

Fig. 13은 good-solvent의 혼합용매 내에서의 연신으로, Fig. 12와 반대로 온도가 증가할수록 β -분산과 α_2 -분산 피크는 점차 증가하는 경향을 나타내며 α_1 -분산은 점차 고온쪽으로 이동하며 피크의 강도는 $60 > 50 > 70$ °C의 순으로 나타났다. 즉 1-butanol과 1,4-dioxane의 혼합용매는 모두 good-solvent로 낮은 온도에서도 효과를 가지나 그 화학구조적인 특성의 차이로 상호 상쇄 및 보완 작용을 함으로써 분자사슬의 conformation은 Fig. 5의 연신비의 결과에 잘 부합된다. 따라서 1-butanol과 1,4-dioxane의 혼합용매 내에서 연신한 경우에는 온도가 증가할수록 aromatic segment와 분자사슬의 국부적인 불균일 영역이 증가하며, 전반적인 분자사슬의 배열 상태는 연신비의 증가 경향과 일치함을 알 수 있었다.

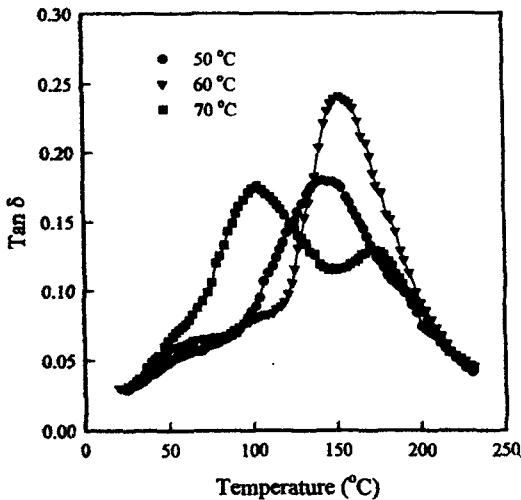


Fig. 13 Tan δ values of PEN films drawn in dioxane/butanol.

4. 결 론

비결정 PEN 필름을 제조하여 여러 가지 유체 내에서 연신을 한 후, 이에 따른 미세 구조의 형성에 의한 동적 점탄성 거동을 검토한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Silicone oil 계 연신의 경우, T_g 보다 낮은 온도에서 연신한 결과 α_2 -분산을 확인할 수 있었으며, 이 α_2 -분산은 분자 내 불균일하게

긴장된 구조를 반영함을 알 수 있었다.

2. Water 계 연신의 경우, 가소화 효과에 의해서 T_g 이하의 온도에서도 연신에 의해 분자사슬의 불완전한 배열은 현저히 감소시킬 수 있었으며 온도를 증가시키에 따라서 안정한 분자사슬의 배열을 실현할 수 있었다.
3. Butanol 계 연신의 경우, PEN 분자 내 선형 구조인 aliphatic 부분의 분자사슬의 운동성 부여는 어느 정도 가능하지만 aromatic 부분의 운동성은 거의 불가능하여 전반적인 분자사슬의 배향성은 나빠짐을 알 수 있었다.
4. Dioxane/Water 혼합용매 계 연신의 경우, 용매 효과가 연신 온도에 따라서 상호 보완적으로 작용하여 온도가 증가할수록 나프탈렌 고리를 갖는 aromatic 부분뿐만 아니라 전체적인 분자사슬의 conformation은 안정한 배향 상태를 가짐을 알 수 있었다.
5. Dioxane/Water 혼합용매 계 연신의 경우, 온도가 증가할수록 aromatic segment와 분자사슬의 국부적인 불균일 영역이 증가하며, 전반적인 분자사슬의 배열 상태는 연신비의 증가 경향과 일치함을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. I. Oucki and H. Noda, *Sen-i Gakkaishi*, **29**, P405 (1973).
2. S. Murakami, M. Yamakawa, M. Tsuji, and S. Kohjiya, *Polymer*, **37**(17), 3945 (1996).
3. S. Murakami and A. Kawaguchi, *Kobunshi Robunshu*, **54**(4), 183 (1997).
4. M. Cakmak, Y. D. Wang, and M. Simhambhatla, *Polym. Eng. Sci.*, **30**(12), 721 (1990).
5. S. Murakami, Y. Nishikawa, M. Tsuji, A. Kawaguchi, S. Kohjiya, and M. Cakmak, *Polymer*, **36**(2), 291 (1995).
6. A. M. Ghanem and R. S. Porter, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, **27**, 2587 (1989).
7. M. Ito, K. Honda, and T. Kanamoto, *J. Appl. Polym. Sci.*, **46**, 1013 (1992).
8. P. A. Small, *J. Appl. Chem.*, **3**, 71 (1970).

9. K. L. Hoy, *J. Paint Technol.*, **46**, 76 (1942).
10. A. B. Desai and G. L. Wilkes, *J. Polym. Sci.: Symp.*, **46**, 291 (1974).
11. P. J. Makarewicz and G. L. Wilkes, *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 3347 (1978).
12. David R. Lide, "Handbook of Organic Solvents", CRC Press, Boca Raton, 1995.
13. J. J. Aklonis and W. J. Macknight, "Introduction to polymer viscoelasticity", chap.3, John Wiley & Sons, N. Y., 1983.
14. A. Nagai, Y. Murase, T. Kurada, M. Matsui, Y. Mitsuishi, and T. Miyamoto, *Sen-i Gakkaishi*, **51**, (10), 470 (1995).
15. A. Nagai, Y. Murase, T. Kurada, M. Matsui, Y. Mitsuishi, and T. Miyamoto, *Sen-i Gakkaishi*, **51**(10), 478 (1995).
16. D. J. Blundell and K. A. Buckingham, *Polymer*, **26**, 1623 (1985).
17. 梶山 千里, "講座 レオロジー"(日本レオロジー學會編), pp. 96~98(第3章), 1992.
18. K. Kamide, T. Kuriki, S. Manabe, and M. Iwata, *Sen'i Kikai Gakkaishi*, **38**(5), T85 (1985).