

# 방사속도가 Poly (Ethylene 2,6-Naphthalene-dicarboxylate) 섬유의 결정화거동에 미치는 영향

김격현,\*김상용

코오롱그룹 중앙연구소,\*서울대학교 섬유고분자공학과

**요약;** 방사속도를 500~5,500 m/min까지 변화시켜 만든 Poly (Ethylene 2,6-Naphthalenedicarboxylate)(PEN) 섬유의 Morphology 및 결정화거동을 DSC, XRD 및 Synchrotron Radiation을 이용하여 조사하였다. 밀도 및 복굴절률을 측정하여 방사속도가 증가함에 따라서 as-spun fiber의 구조를 살펴보았다. 또 DSC의 1차 승온과정으로부터 미연신사의 승온결정화 개시온도를 관찰하였으며 등온결정화과정으로부터 결정화속도를 측정하였다. XRD 및 광가속기를 이용하여 방사속도에 따른 섬유의 미세구조를 관찰하였으며 온도가 올라감에 따라 결정형태 및 결정화거동이 어떻게 달라지는지 확인하였다.

## 1.서론

현재 공업적으로 제조되고 있는 폴리에스테르, 특히 Poly(ethylene terephthalate)(PET)는 1940년대 영국의 Whinfield가 처음으로 그 제조방법과 섬유형성능력을 보고한 이래 ICI(1949년)와 DuPont(1953년)에 의해서 본격적인 공업화가 이루어졌다. PET의 주쇄내 벤젠고리 대신 강직한 naphthalene계 폴리에스테르인 Poly(Ethylene 2,6-Naphthalenedicarboxylate) (PEN)중합물은 ICI에서 최초로 개발되어 Teijin(1973년)에서 내열성전기절연재로 시판되었다. PET의 역학적 성질을 향상시키고 형태안정성을 높이는 방법에 대한 연구는 꾸준히 진행되어 왔고 이러한 연구결과는 산업용 섬유분야에서 적용되고 있다. 그러나, 형태안정성을 Rayon 수준까지 올리기 위해서는 꾸준한 연구가 필요하며 아직까지 상업적으로 rayon 수준의 PET 산업용 섬유가 상품화된 것이 없다. 그러나, PEN 섬유는 나프탈렌환으로 인한 강직한 분자쇄로 인해 역학적 성질이나 열적안정성이 뛰어나며 이러한 특성은 산업용섬유로의 용도를 가능하게 한다. 본연구에서는 방사속도를 변화시켜 제조한 PEN섬유의 미세구조를 살펴보고 처리온도에 따라서 결정화거동 및 결정구조의 변화를 살펴보았다.

## 2.실험

### 2.1 시료

코오롱 기술연구소 산자 pilot를 이용하여 고유점도 0.91인 PET는 용융온도 295℃, 0.68인 PEN은 용융온도 310℃로 하여 방사속도를 500-5,500 m/min으로 권취하였다. Gear pump 회전수를 일정하게 하여 토출량은 일정하게 하여 방사속도 500 m/min일 때 1,300 denier가 되게 하였으며 냉각풍의 속도는 4 m/sec, 냉각풍의 온도는 21℃로 하였다. 토출공의 개수는 250개(직경이 0.6 mm, 길이가 1.2 mm)로 하였으며 shroud의 온도는 395℃로 하

였다.

## 2.2 측정

### 2.2.1 고유점도

Phenol/TCE=60/40을 용매로하여 130℃에서 용해한 후, Ubbelohde 점도계를 이용하여 30℃에서 측정하여 고유점도 $[\eta]$ 를 아래의 식으로부터 계산하였다.

$$[\eta] = [2(\eta_{sp} - \ln \eta_r)]^{1/2}/c$$

### 2.2.2 점도

점도측정기를 이용하여 filament를 90m 잘라, 그 중량으로부터 계산하였다.

### 2.2.3 밀도법 결정화도

가벼운 액체로서 n-heptane, 무거운 액체로서 사염화탄소를 사용한 밀도구배관으로부터 25℃에서 측정하였다. 결정의 밀도( $\rho_c$ )와 무정형의 밀도( $\rho_a$ )는 각각 1.407g/cm<sup>3</sup>, 1.325g/cm<sup>3</sup>로하여 아래의 식을 이용하여 계산하였다.

$$1/\rho_a = X/\rho_c + (1-X)/\rho_a$$

### 2.2.4 복굴절률( $\Delta n$ )

### 2.2.5 시차주사열량계

질소분위기하에서 승온속도 10℃/min으로하여 1차 승온하였으며 등온결정화 실험은 상온에서 보고자 하는 온도까지 300℃/min로 올려서 시간에 따른 열량변화를 관찰하였다.

### 2.2.6 X선회절

Rigaku사에서 만든 X선 발생장치를 이용하여 CuK $\alpha$  선을 source로하여 섬유축방향의 직각방향으로 X선을 입사하여 적도방향으로 주사하여 회절곡선을 얻었다.

### 2.2.7 광가속기

포항공대 광가속기를 이용하여 파장이 1.6082 Å인 X선을 주사하여 회절곡선을 얻었다. Goniometer위에 hot stage를 장착하여 승온하여 가면서 scanning하였다.

Table.1 The  $2\theta$  values of the main intensity peaks of XRD for two kinds of crystals

PEN $\alpha$ -	16.3	24.6	28.1
PEN $\beta$ -	12.1 16.3 17.3	24.4 27.2	28.2

### 3. 결과 및 고찰

그림1로부터 방사속도가 증가할수록 결정화도가 증가하며 방사속도가 5,500 m/min일 때 결정화도는 34% 가까이 됨을 알 수 있다. 2,000 m/min이하에서는 거의 무정형에 가깝고 2,500에서 3,500 m/min사이에서 급격하게 결정화가 일어남을 알 수 있다. Polyester인 경우 3,500이상, 4,000 m/min에서 결정화가 급격히 일어나고 따라서 복굴절률도 증가하는데 PEN의 경우에는 좀더 저속으로 이동하고 있음을 알 수 있다. 이것은 PEN의 전단 및 신장시 용융점도가 PET보다 더 높기 때문에 spinline중 고화점에서의 용력이 더 크고 따라서 PET에 비하여 저속에서도 구조형성이 잘 되는 것으로 판단된다.

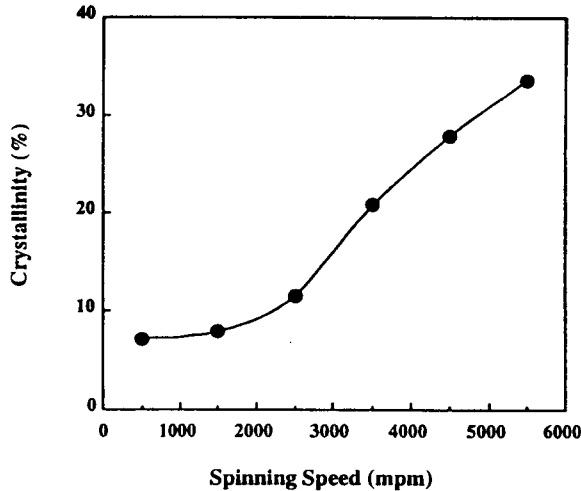


Fig.1. Variation of crystallinity as a function of spinning speed

그림 2는 방사속도를 변화시켰을 때의 DSC thermogram인데 방사속도가 증가함에 따라 결정화온도가 저온측으로 이동하고 exotherm peak의 면적도 남아있게 된다. 또한 결정의 용융온도도 방사속도가 증가함에 따라 증가하며 고속방사로 갈수록 용융 피크가 sharp해짐을 알 수 있다. PEN에 있어서 방사속도가 증가함에 따라 용융온도의 증가폭과 sharpness가 PET에 비해 큰 이유는 분자쇄의 rigidity, 즉 naphthalene 환의 액정적 특성이 남아있어 쉽게 적층하는 것이라고 판단할 수 있다.

그림 3은 그림 2의 DSC thermogram에서 결정화온도를 방사속도에 따라 plot한 것이다. 방사속도가 2,500에서 3,500 m/min로 변하면서 결정화온도가 급격하게 감소함을 알 수 있고 그림 1에서의 결정화도가 갑자기 증가하는 현상과 일맥상통함을 알 수 있다. 그림 4에서 용융온도의 증가폭은 5,500 m/min에서 6°C 이상됨을 알 수 있고, PET에 비하여 큼을 알 수 있다.

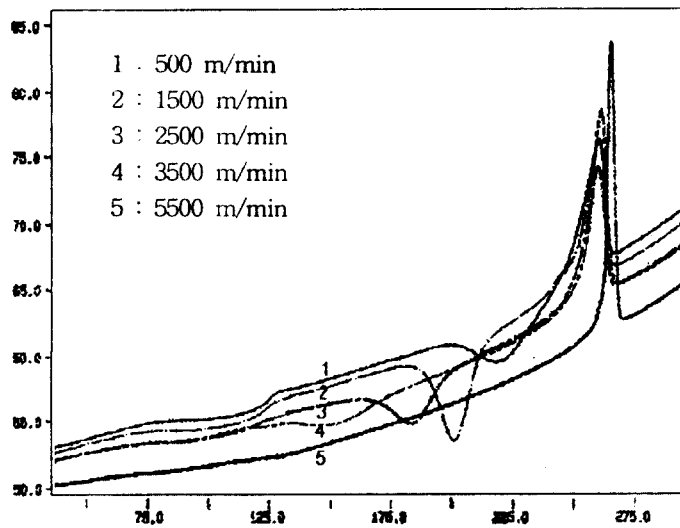


Fig. 2 DSC thermogram at various spinning speeds

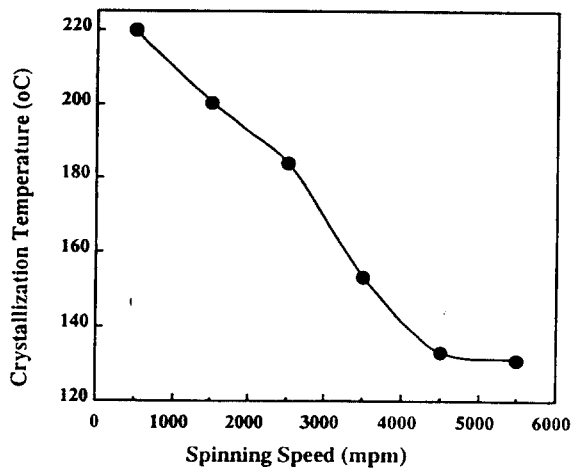


Fig.3. Variation of  $T_c$  as a function of spinning speed

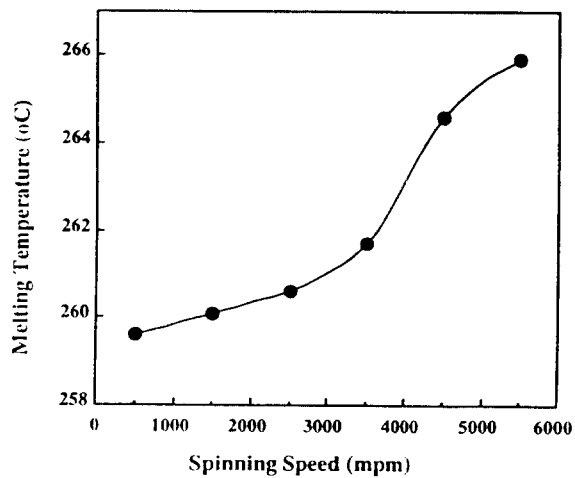


Fig.4. Variation of  $T_m$  as a function of spinning speed

그림 5는 결정화온도와 결정화시간 사이의 관계를 보여주는 그림으로서 등온결정화온도가 200~210℃ 사이에서 결정화속도가 가장 빠른 것을 알 수 있고 PET에 비해 결정화속도는 상대적으로 느림을 알 수 있다. 방사속도가 증가할수록 결정화속도는 빠르며 방사속도가 3,500 m/min이상에서는 미연신사의 구조가 어느 정도 형성되어 있어 측정이 사실상 불가능하였다.

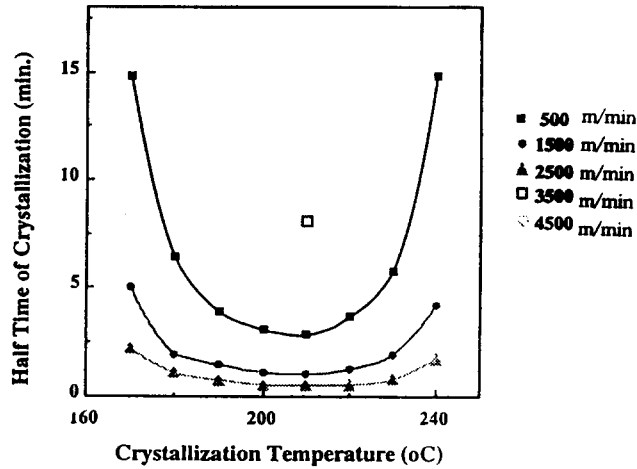


Fig.5. Half time of crystallization of PEN as a function of the crystallization Temperature

그림 6은 광속기로 분석한 미연신사의 방사속도에 따른 X-선 회절도이다. 방사속도가 3,500 m/min부터 결정구조가 형성되고 4,500 m/min이상에서부터 β-형태의 결정이 형성됨을 알 수 있다.

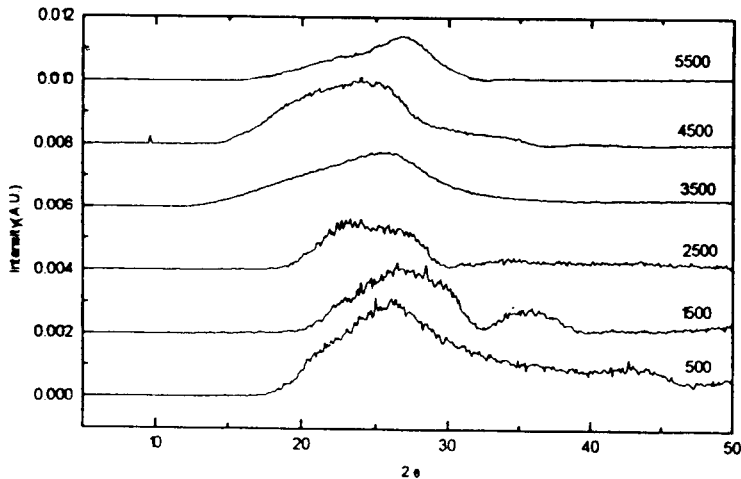


Figure6 Wide Angle X-ray diffractogram of the PEN Fiber Spun at Various Speed at 25 °C

그림 7은 속도 5,500 m/min으로 방사한 미연신사를 승온하면서 scanning한 X-선 회절도로써 미연신상태에서 27° 부근의 피크로 보아  $\beta$ -형태의 결정이 형성되어 있는 것으로 판단된다. 온도가 올라감에 따라  $\alpha$ -형태의 결정으로 바뀌어 가며 170°C 이상에서 전형적인  $\alpha$ -형태의 결정 피크로 변한 것을 알 수 있다.

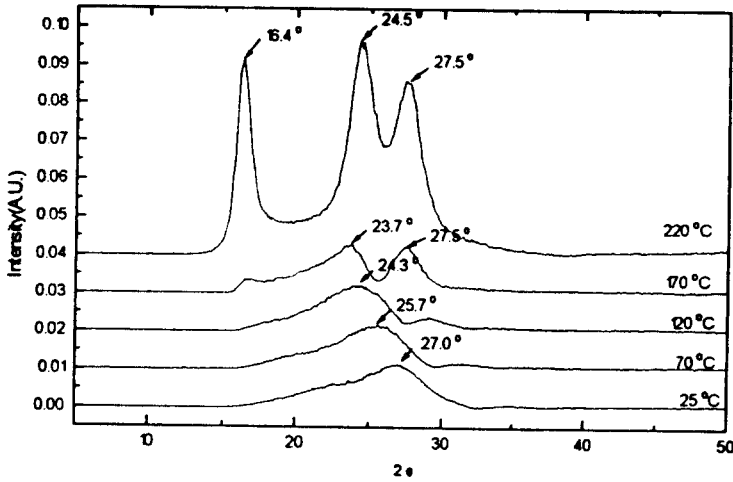


Figure7. Wide Angle X-ray diffractogram of the PEN Fiber Spun at 5,500 rpm

#### 4. 결론

방사속도가 증가함에 따라서 미연신사의 승온결정화 개시온도가 저온측으로 이동하였으며 용융온도는 고온측으로 이동하였다. 미연신사의 결정화속도는 방사속도와 관계없이 200°C~210°C 사이에서 가장 빨랐으며 방사속도가 증가할수록 결정화속도가 빨랐다. 방사속도의 변화에 따라 두가지 형태의 결정이 얻어졌으며 방사속도가 증가함에 따라 미연신섬유에서는  $\beta$ -형태의 결정이 형성되었으며 일정한 길이로 고정된 시료를 승온시켜가면서 구조 조사를 해본 결과  $\beta$ -형태의 결정은 서서히  $\alpha$ -형태의 결정으로 전이하였다.

#### 참고 문헌

1. H. G. Zachmann, et al, *Makro. Chem. Supp.*, **12**, 175 (1985).
2. Stephin Z. D. Cheng, B. Wunderlich, *Macromolecules*, **21**, 789 (1988).
3. Stephin Z. D. Cheng, B. Wunderlich, *Macromolecules*, **19**, 1868 (1986).
4. 永井, 明彦 *纖維學會誌*, **51**, 478 (1995).
5. 松井享景, et al, *高分子論文集*, **53**, 294 (1996).