

입자 형성제가 PET의 열적 특성과 morphology에 미치는 영향

이혜수, 김환철, 박제기, 최선호, 박병기
전북대학교 공과대학 섬유공학과

1. 서론

일반적으로 폴리에스테르 섬유로 불리워지는 PET(polyethylene terephthalate)는 모든 섬유소재중에서 가장 널리 사용되고 있다. 또한 성형 가공용 수지, 필름, 쉬트 등의 형태로 자동차 및 전기, 전자 분야 등의 산업용 소재로도 사용 범위가 넓혀지고 있으며 수퍼 엔지니어링 플라스틱에 속하는 고기능, 고성능의 각종 폴리머가 개발되어 지고 있다. 폴리에스테르 섬유는 1980년대 후반 일본의 신타섬(Shin-Gosen) 개발로 새로운 외관 및 촉감, 신질감을 추구하는 고기능, 고감성의 소재 개발이 이루어졌다.^{1,2} 즉 다양한 차별화 기술로 소재의 다양화 및 고급화는 섬유의 가공기술의 조합과 폴리머의 개질 등을 접목시켜 이루어지고 있다.

본 연구는 섬유 소재로서 PET는 분자구조의 치밀한 고결정성과 표면에서의 높은 광 반사율로 인해 염색물의 선명, 심색적 효과가 저하되므로 이런 단점을 보완하고 가공제와의 물리적 결합을 할 수 있도록 표면에 미세공(micro-crater)을 형성시키는 방법을 이용하였다.³ 실험에 사용할 PET의 제조 과정은 축중합 단계에서 micro-crater 형성제로서 인과 금속화합물을 첨가 중합하여 주사슬에 알칼리 가용성 입자인 배위착물이 형성된 PET를 합성시킨다. 이를 알칼리 감량 공정을 통해 제거함으로써 섬유 표면에 미세공을 형성시킨다. 본 연구에서는 형성된 미세공의 크기와 분포의 조절 및 고분자 결정화 거동에 미치는 영향을 파악하기 위해 입자 형성제의 첨가 효과를 조사하였다.

2. 실험

2.1 시료

본 연구에 사용한 PET oligomer는 중합도가 약 9정도인 (주)삼양사 제품이고, 입자 형성제로서 인화합물은 trimethylphosphate(TMP), 금속화합물은 calcium acetate(CA)를 사용하였다. 용매로 ethylene glycol(EG)과 중합 촉매로 antimony oxide(Sb_2O_3)가 사용되었다.

2.2 중축합 반응

본 실험에서는 PET oligomer를 중합 촉매인 Sb_2O_3 와 입자 형성제인 TMP와 CA를 반응 초기 단계에서 동시에 첨가하여 중축합 반응만을 시켜 PET를 얻었다. PET 저중합체의 첨가량은 30g, 촉매인 Sb_2O_3 농도는 2.0×10^{-4} mole/mole PET oligomer를 기준으로 사용하였다. 반응은 반응기 온도가 250°C에 도달하면 교반과 진공을 동시에 걸어주어 시작한다. 최종 반응 온도가 280°C에 도달할 때까지 40분에 걸쳐 서서히 진공도를 조절하여 최종 진공도가 1mmHg이 되게 유지하고 2.5시간 반응 시켰다.

2.3 제조된 PET의 열적특성

2.3.1. 비등온 결정화(Nonisothermal crystallization)

비등온 결정화 거동은 시차 주사 열량기(differential scanning calorimeter : DSC, TA 2010)를 이용하여 조사 분석하였다. 시료는 9 ± 0.5 mg 범위에서 취하여 질소 분위기 하에서 300°C까지 승온시켜 완전 무정형 상태에서 5분간 등온 상태로 유지시킨 후에 냉각 속도를 달리하여 100°C까지 냉각 시켜 결정화의 발열 특성을 조사하였다. 냉각속도(5, 10, 15, 20 °C/min)를 달리한 조건에서 비등온 결정화의 발열량을 측정하였다.

2.3.2. 전이온도(T_g , T_m , T_{cc} , T_{mc})

TA 2010 DSC기를 이용하여 조사하였다. 시료는 약 9mg을 취하여 질소 분위기 하에서 10°C/min.의 속도로 25°C에서 300°C까지 승온 시킨 후 액화 질소를 이용하여 급냉시킨다. 유리전이 온도(glass transition temp. : T_g), 냉결정화 온도(cold crystallization temp. : T_{cc}), 용융온도(melting transition temp. : T_m)를 측정하기 위하여 다시 10°C/min.의 속도로 300°C까지 승온 시키고 용융결정화 온도(melting crystallization temp. : T_{mc})를 측정하기 위해 300°C에서 5분간 등온상태를 유지한 후에 5°C/min.의 속도로 냉각시킨다.

2.4 Morphology

PET 필라멘트 표면에 형성된 micro-crater 구조를 관찰하기 위해 주사 전자 현미경(scanning electron microscope : SEM)을 이용하였다. PET 필라멘트는 melt flowing indexer(M.F.I)기를 이용하여 제조하고 알칼리 감량처리 하였다. 얻어진 시료에 금을 증착시켜 표면에 전자빔을 주사하였을 때 발생하는 2차 전자상을 통해 시료의 표면현상을 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 모폴로지 특성

TMP 일정비에 대한 CA의 조성비 증가에 따라 micro-crater의 크기가 증가하였다. PET 저중합체에 대한 일정비 CA/TMP의 첨가량을 증가시키면 조밀한 분포의 micro-crater를 형성됨이 관찰 되었다.

3.2 비등온 결정화 거동

결정화 온도(T_c)를 나타낸 DSC thermogram (Fig.1.)의 결과는 입자 형성제인 CA와 TMP의 첨가량비가 증가함에 따라 T_{cc} 가 저온으로 이동이 관찰되었다. 이는 CA와 TMP가 기핵제의 역할도 수반하여 재결정화를 촉진한데 기인한 것으로 판단된다.

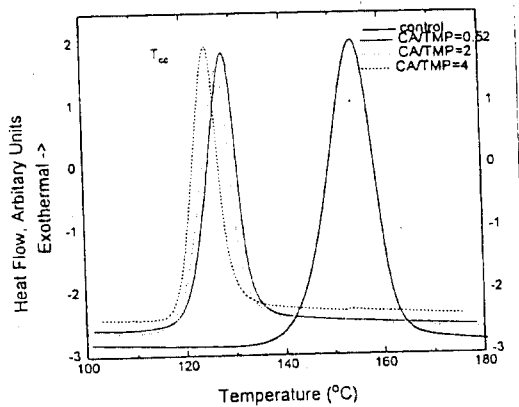


Figure 1. DSC crystallization exotherms of PET sample

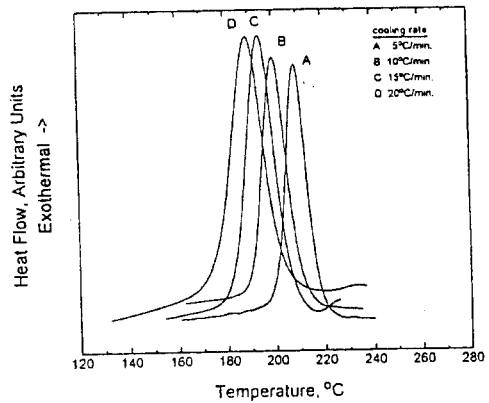


Figure 2. DSC crystallization exotherms of PET sample at different cooling rates

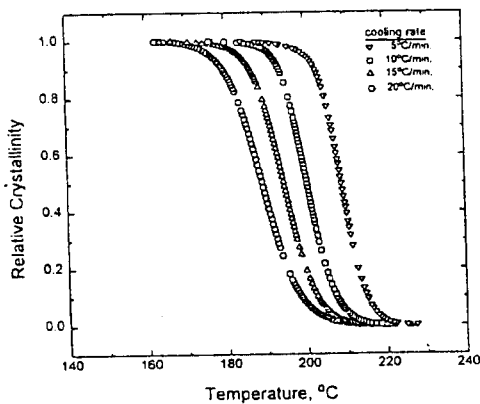


Figure 3. Plot of relative crystallinity of PET sample at different cooling rates

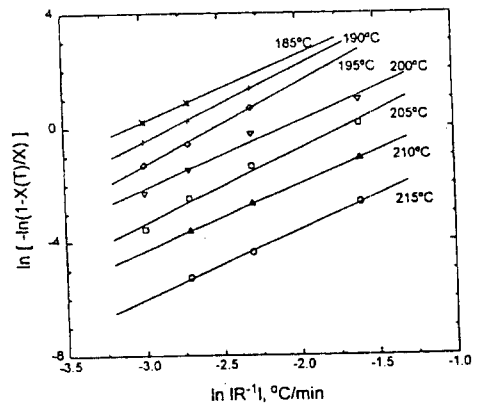


Figure 4. Ozawa plot of PET sample

Fig.2, 3, 4는 각각 일정한 냉각속도의 가정하에서 비등온 결정화 거동의 해석 이론인 Ozawa이론을 적용 분석한 결과들이다. 등온결정화의 속도론적 해석을 제시하고 있는 Avrami식을^{4,5} 비등온 결정화로 확대 적용시킨 Ozawa식은^{6,8} 다음의 (1)의 식과 같다.

$$\frac{X(T)}{X_{\infty}} = 1 - \exp\left(\frac{-K(T)}{|\lambda|^n}\right) \quad (1)$$

X_{∞} : 결정화가 종결되었을 때 결정화도

$X(T)$: 온도 T에서 결정화도

$K(T)$: 온도 T에서 비등온 결정화의 냉각함수

n : Ozawa 지수 또는 Avrami 지수

위의 식(1)의 Avrami 식을 대수식으로 변환시키면 :

$$\ln\left[-\ln\left(1 - \frac{X(T)}{X_{\infty}}\right)\right] = \ln[K(T)] + n \ln|\lambda^{-1}| \quad (2)$$

이 식에서 $\ln\left[-\ln\left(1 - \frac{X(T)}{X_{\infty}}\right)\right]$ 을 $\ln|\lambda^{-1}|$ 에 대한 플롯을 하여 기울기와 절편으로부터 n , $K(T)$ 를 구한다.

Fig.2.는 냉각속도를 달리하였을 때의 결정화 발열피크들이다. 아래의 식(3)을 이용하여 온도의 함수로 상대적 결정화도를 측정하여 Fig.3. 나타내었다. 이 각각의 그래프는 동일한 형태를 보여주며, 단지 냉각 속도의 차이에서 오는 온도에 따른 결정화도의 차이만이 관찰된다.

$$x(t) = \int_0^t (dH/dt)dt / \int_0^{\infty} (dH/dt)dt \quad (3)$$

$t=0$: 열평형의 상태

$t=\infty$: 완전결정 상태

Fig.4.은 식(2)에 따라 플롯한 것이다. 비등온 결정화 데이터들의 직선성은 Ozawa 플롯과 일치하는 결과를 보여주고 있다. 위의 결과 n 이 정수가 아닌 2.8-3.4 범위의 값으로 측정되었다. 이는 불균일 기핵(heterogenous nucleation)에 의해 결정화 초기에 형성된 핵이 표 면에서 이차 결정화를 형성하였기 때문으로 추정된다. 결정화 속도 상수 K 는 온도가 낮아 짐에 따라 커지는 값을 나타내었다. 이로서 결정화온도가 낮아질수록 결정화 속도가 빨라 짐을 알 수 있다.

4.결론

PET 주쇄에 형성되는 알칼리 수용액에 가용성 금속-인 화합물 복합체는 PET 표면에 micro-crater를 형성시킬 뿐 아니라, 기핵제로서 역할을 하여 제조된 PET의 결정화를 촉진시키는 것으로 관찰되었다.

5.참고문헌

1. 고분자 과학과 기술, Vol. 7, No. 1, 1996
2. 한국 섬유 공학회지, 28(11), 14, 1991
3. 平野, 纖維學會誌(日), 37, 102, 1988
4. L. Mandelkern, "Crystallization of Polymers", McGraw-Hill, New York, 1964
5. P.C.Vilanova and S.M.Ribas, *Polymer*, 26, 3, 1985
6. A.Hammami and J.E.Spruiell, *Polym. Eng. Sci.*, 35(10), 5, 1995
7. C.Y.Kim and Y.C.Kim, *Polym. Eng. Sci.*, 33(1447), 1993
8. S.A.Jabarin, *J. Appl. Polym. Sci.*, 34(97), 1987