

폴리(트리메틸렌 테레프탈레이트) 섬유의 결정영역과 비결정영역의 고유 복굴절률 측정

김갑진, 배준형, 김영호*, 윤기종**

경희대학교 섬유공학과, *승실대학교 섬유공학과, **단국대학교 섬유공학과

1. 서론

최근 많은 관심을 모으고 있는 폴리(트리메틸렌 테레프탈레이트)(PTMT) 섬유는 동족계열의 다른 폴리에스테르 섬유와 마찬가지로 결정과 비결정영역이 혼재된 반결정(semi-crystalline) 구조로 되어 있으며, 최종 물성은 결정의 미세구조(결정화도, 결정 배향도 등)와 비결정영역의 미세구조(비결정 배향도 등)의 내부구조에 의존하기 때문에 이들 두 영역의 내부구조에 관한 정보는 대단히 중요하다[1,2]. 즉, PTMT의 역학적 강도나 모듈러스는 결정화도나 결정의 배향도에만 의존하는 것이 아니라 비결정영역의 배향도에도 많이 의존하게 되며, 염색성이나 가공성 역시 비결정영역의 배향도와 밀접한 관계를 갖는다. 따라서 PTMT 섬유의 물리적 특성을 분석하는 경우에는 밀도, 결정화도, 복굴절률, 결정배향도 이외에 비결정의 배향도를 반드시 측정하여야 한다. 일반적으로 섬유의 비결정 배향도를 분석하기 위해서는 밀도 측정에 의한 결정화도, 편광현미경에 의한 복굴절률, X-ray 회절에 의한 결정 배향도 값만 구하여 지면 쉽게 비결정영역의 배향도를 계산할 수 있다. 그러나 이 경우에는 PTMT의 고유 복굴절률(Δ_c^0 :완전배향 결정영역의 고유 복굴절률, Δ_{am}^0 :완전배향 비결정영역의 고유 복굴절률) 값을 알고 있는 경우에만 계산이 가능한데, PTMT에 대한 기초 연구가 부족하여 아직까지 이에 대한 보고가 전혀 없다. 따라서 본 연구에서는 PTMT의 고유 물성치 중의 하나인 완전배향 결정영역과 완전배향 비결정영역의 고유 복굴절률을 구하였다.

2. 실험

2.1 시료

PTMT as-spun사(UDY)와 이를 여러가지 비율로 연신한 시료를 100, 120, 140, 160, 180, 200°C의 진공 오븐에서 각각 30분, 60분, 120분 동안 열처리하여 사용하였다. 이때 수축이 자유롭게 일어나도록 방치한 상태(free)와 수축을 강제로 억제시킨 상태(taut)로 구분하여 처리하였다.

2.2 복굴절률 및 밀도 결정화도 측정

PTMT 각 시료들의 복굴절률을 편광현미경으로 측정하였으며, 이들의 밀도를 측정하여 무게분율 결정화도(%)로 환산하였다.

2.3 결정 및 비결정 배향도 측정

X-ray를 이용하여 PTMT 시료 결정면의 적도축 방향으로 5°에서 90°까지의 회절각(2θ)에 대한 회절피크를 얻고, 측정 결정면의 회절피크에 대한 회절각 2θ 를 고정하고 시료를 회전시키면서 0°부터 360°까지 방위각 ϕ 에 따른 산란 X-ray의 강도분포 ($I(\phi)$)를 얻어 이를 결정 배향도의 계산에 사용하였다. 또 Dynamic Modulus Tester에 의해 초음파 전달속도(sonic

velocity)를 측정하여 sonic modulus를 계산하였고 이를 이용해 시료의 비결정 배향도를 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 연신과 열처리에 의한 복굴절률 및 결정화도의 변화

PTMT 열처리 시료들의 연신비에 따른 복굴절률을 측정한 결과 전체적으로 연신비가 증가함에 따라 시료의 복굴절률은 열처리 온도, 열처리 시간에 비례하여 증가하는 경향을 보였으며, 열처리시 시료의 수축을 억제시킨 taut상태가 수축이 자유롭게 일어나도록 방치한 free상태에 비해 다소 높은 복굴절률을 가지는 경향을 나타내었다. 이는 열처리시 시료의 수축 억제로 인해 분자쇄의 자유로운 운동이 방해를 받아 섬유축 방향으로의 배열이 좋아졌기 때문이다.

한편, 시료의 측정 밀도로부터 계산된 결정화도는 전반적으로 free 또는 taut의 열처리 조건에 상관없이 열처리 온도가 증가할수록 결정화도도 증가하는 것으로 나타났다. 열처리 온도가 높아질수록 재결정이 촉진되며 열처리 시간이 길어질수록 이러한 결정의 성장이 지속적으로 일어날 수 있으므로 열처리 온도의 상승과 시간이 증가함에 따라서 기존의 비결정 영역 등에 있는 분자쇄나 결정을 제대로 형성하지 못했던 작은 결정들이 성장할 수 있었기 때문이다.

3.2 연신과 열처리에 의한 결정 배향도의 변화

일축 배향된 섬유의 결정배향도를 측정하는 방법은 Stein과 Wilchinsky 등[3-5]에 의해 잘 확립되어 있고, 본 연구에서도 결정고분자의 배향성을 잘 묘사하고 있는 Wilchinsky의 일반모형을 이용하였다.

결정성 고분자의 단위 결정격자의 어떤 회절면(hkl)에 수직인 단위 벡터 N_{hkl} 이 시료의 연신 방향과 나란한 Z축과 이루는 각을 $\phi_{hkl,z}$ 로 정의하면, N_{hkl} 이 그때의 단위 결정격자의 직교좌표축과 이루는 세 개의 방향 코사인값을 알고, 고분자쇄의 섬유축에 대한 각도인 $\phi_{hkl,z}$ 에 대한 코사인 제곱의 평균값 $\langle \cos^2 \phi_{hkl,z} \rangle$ 를 X-ray 회절을 이용하여 구할 수 있으면 식 (1)로 표시되는 Hermans 등[6]이 제시한 배향 함수(orientation function)로부터 섬유의 결정 배향함수 f_c 를 구할 수 있다.

$$f_c = (3 \langle \cos^2 \phi_{c,z} \rangle - 1) / 2 \quad (1)$$

PTMT 섬유를 열처리한 후 적도 방향의 X-ray 회절곡선을 얻고, (001)면에 해당하는 $2\theta=15.6^\circ$ 의 위치[7]에서 섬유 시료를 회전시키면서 회전각도 ϕ 에 따른 회절강도 $I(\phi)$ 를 측정하였다. 이때 공기 산란에 의한 기여를 제거하여 순수 시료만의 $I(\phi)$ 를 얻어 결정 배향도의 계산에 사용하였다. 이 $I(\phi)$ 를 다음 식 (2)에 대입하여 $\langle \cos^2 \phi_{010,z} \rangle$ 를 구하였다.

$$\langle \cos^2 \phi_{010,z} \rangle = \frac{\int_0^\pi I(\phi) \sin \phi \cos^2 \phi d\phi}{\int_0^\pi I(\phi) \sin \phi d\phi} \quad (2)$$

Fig.1은 3배 연신한 PTMT 시료의 $I(\phi)$ 를 ϕ 에 대하여 플롯한 것으로, (2)식을 이용하여

$\langle \cos^2 \phi_{010,z} \rangle$ 를 구한 결과 0.0613이었고, 이렇게 구한 결정의 배향도 f_c 는 0.8161이었다.

연신비가 서로 다른 PTMT 섬유를 160°C에서 1시간 동안 열처리한 시료들의 f_c 를 같은 방법으로 구한 뒤 그 결과를 Fig.2에 나타내었다. 이를 보면 연신비가 증가할수록 결정의 배향도도 증가하고 있으며, taut상태에서 열처리한 시료가 free상태에서 열처리한 시료보다 더 높은 배향도를 나타내었다. 이는 위에서 설명한 복굴절률의 결과와 일치하는 것이다.

3.3 연신과 열처리에 의한 비결정 배향도의 변화

열처리 조건을 달리하여 다양한 결정화도를 갖게한 UDY의 sonic velocity와 그들의 밀도로부터 구한 sonic modulus(E_u)를 Fig.3에 나타내었는데, 열처리 온도가 높을수록 sonic modulus는 증가하는 것으로 나타났다.

이들 결정화도가 서로 다른 무배향사의 sonic modulus값은 순수 결정영역의 intrinsic sonic lateral modulus($E_{i,c}^o$)와 순수 비결정영역의 intrinsic sonic lateral modulus($E_{i,am}^o$) 및 결정화도(β)에 의해 식 (3)과 같이 나타낼 수 있다[2]. 따라서 이 식에서 $3/(2E_u\beta)$ 를 $(1-\beta)/\beta$ 에 대해서 플롯하면 직선의 기울기와 절편으로부터 $E_{i,c}^o$ 와 $E_{i,am}^o$ 을 구할 수 있다. Fig.4는 열처리한 무배향 PTMT사에 대해서 (3)식에 의해 플롯한 결과를 나타낸 것이며, 이 직선으로부터 구한 $E_{i,c}^o$ 와 $E_{i,am}^o$ 은 각각 13.35과 1.44였다.

$$\frac{3}{2E_u\beta} = \frac{1}{E_{i,c}^o} + \frac{1}{E_{i,am}^o} \left(\frac{1-\beta}{\beta} \right) \quad (3)$$

한편, 연신한 시료(연신후 열처리까지 포함한 시료)의 sonic modulus(E_{or})는 다음과 같은 관계식으로 표시된다[2].

$$\frac{3}{2} \left(\frac{1}{E_{or}} \right) = \left(\frac{\beta}{E_{i,c}^o} \right) (1-f_c) + \left(\frac{1-\beta}{E_{i,am}^o} \right) (1-f_{am}) \quad (4)$$

따라서 연신 열처리시료의 sonic modulus와 밀도에 의한 결정화도, X-ray 회절에 의한 결정의 배향도 f_c 를 알면 위에서 구한 $E_{i,c}^o$ 와 $E_{i,am}^o$ 를 식 (4)에 대입함으로써 연신 열처리시료의 비결정영역의 배향도 f_{am} 을 구할 수 있다.

이렇게 하여 구한 시료들의 비결정 배향도(f_{am})를 Fig.5에 나타내었는데, 연신비가 커질수록 비결정영역의 배향도 역시 증가하고 있다. 그러나 결정 배향도(f_c)의 경우와는 달리 비결정 배향도의 경우는 열처리 온도나 열처리 상태에 상관없이 거의 비슷한 값을 보여주고 있으며, 낮은 연신비에서는 비결정 배향도가 음(-)의 값을 가지는데 이것은 비결정영역의 분자쇄가 연신 방향에 대해 수직인 방향의 배열을 하고 있다는 것을 의미한다. 시료의 연신비가 높아질수록 이 비결정영역의 분자쇄는 연신방향과 평행한 방향으로 배향이 바뀌게 되어 비결정영역의 배향도는 양(+의 값을 갖게 된다.

3.4 고유 복굴절률의 계산

일반적으로 결정영역과 비결정영역이 혼재된 반결정 구조에서 결정영역의 배향뿐 아니라 비결정영역의 배향까지 포함하여 전반적인 분자쇄의 배향정도를 나타내는 복굴절률은 식 (5)와 같이 나타낼 수 있다.

$$\Delta n = \beta \Delta_c^\circ f_c + (1 - \beta) \Delta_{am}^\circ f_{am} \quad (5)$$

여기서 Δn 은 복굴절률, Δ_c° 는 100% 배향된 결정영역의 고유 복굴절률, Δ_{am}° 은 100% 배향된 비결정영역의 고유 복굴절률이다. (5)식은 (6)식과 같이 변형시킬 수 있다.

$$\frac{\Delta n}{\beta f_c} = \Delta_c^\circ + \Delta_{am}^\circ \left(\frac{1 - \beta}{\beta} \right) \frac{f_{am}}{f_c} \quad (6)$$

따라서 각 시료의 β , f_c , f_{am} 을 알면 $(\Delta n / \beta f_c)$ 를 $[(1 - \beta) / \beta](f_{am} / f_c)$ 에 대해서 플롯하여 절편과 기울기에서 각각 Δ_c° 와 Δ_{am}° 를 구할 수 있다. Fig.6은 이렇게 플롯한 결과를 나타낸 것으로, 여기서 PTMT 섬유에 대한 고유 복굴절률인 Δ_c° 와 Δ_{am}° 를 구한 결과 그 값은 각각 0.236과 0.273으로 계산되었다. 따라서 앞으로는 이들 값들을 이용하면 PTMT 섬유에 대해서 밀도 측정에 의한 결정화도와 편광현미경상에서 측정되는 복굴절률 및 X-ray 회절에서 구해지는 결정영역의 배향도로부터 그 시료의 비결정영역의 배향도를 계산할 수 있다.

참고 문헌

1. L.E.Alexander, "X-ray diffraction methods in Polymer Science", Wiley-Interscience, N.Y., 1969.
2. R.J.Samuels, "Structured Polymer Properties", Wiley-Interscience, New York, 1973.
3. R.S.Stein, *J. Polym. Sci.*, **31**, 327(1958).
4. Z.W.Wilchinsky, *J. Appl. Phys.*, **30**, 792(1959).
5. Z.W.Wilchinsky, "Advances in X-ray Analysis", Vol.6, p.231, Plenum Press, N.Y., 1963.
6. J.J.Hermans, P.H.Hermans, D.Vermaas, and A. Weidinger, *Rec. Trav. Chim.*, **65**, 427(1946).
7. J.Desbrough, I.H.Hall, and J.Z.Neisser, *Polymer*, **20**, 545(1979).

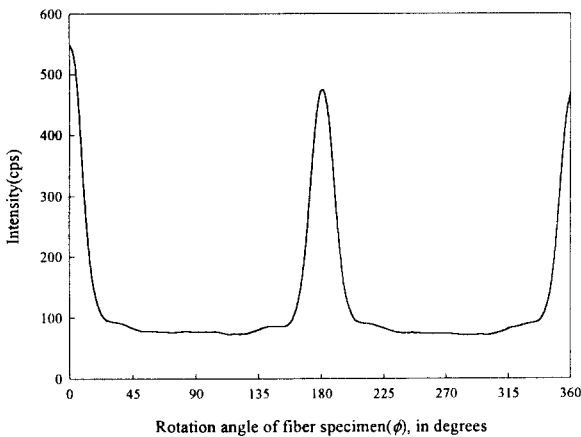


Fig. 1. Azimuthal intensity tracing of the (010) arc of PTMT sample (D/R=3.0) annealed freely at 200°C for 60min.

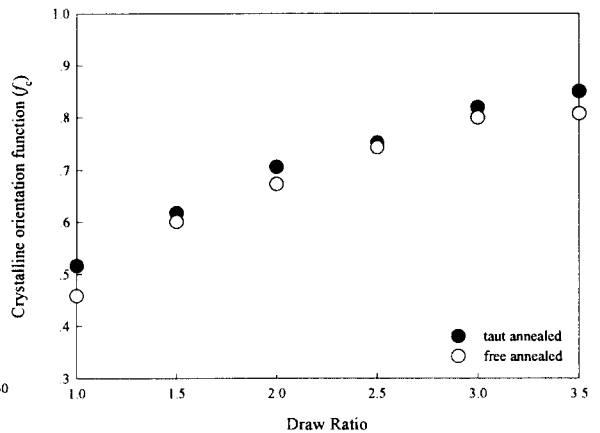


Fig. 2. Crystalline orientation function (f_c) of PTMT filaments annealed at 160°C for 60min.

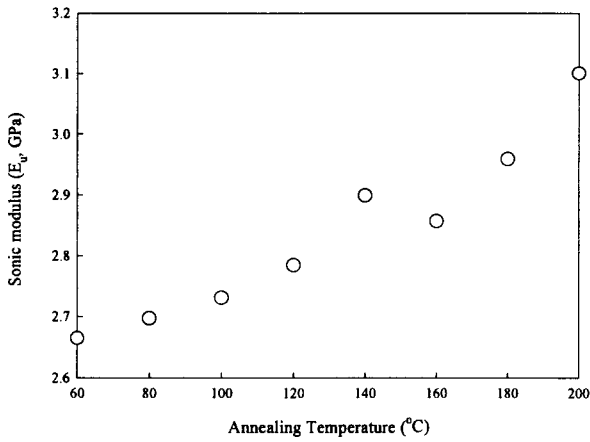


Fig. 3. Sonic modulus (E_u) of PTMT filaments (UDY) annealed at various temperatures for 60min.

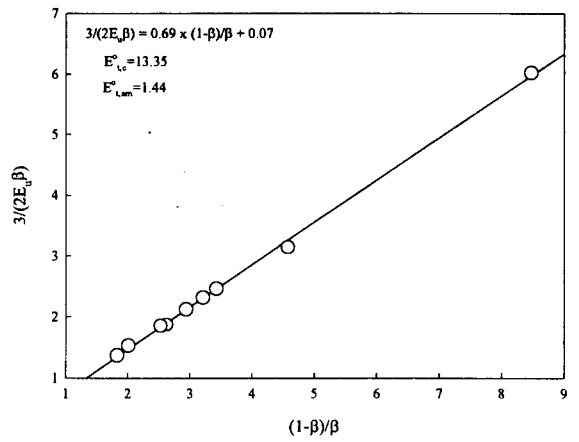


Fig. 4. Plot of $3/(2E_u\beta)$ versus $(1-\beta)/\beta$ for the calculation of intrinsic lateral moduli of crystalline and amorphous regions.

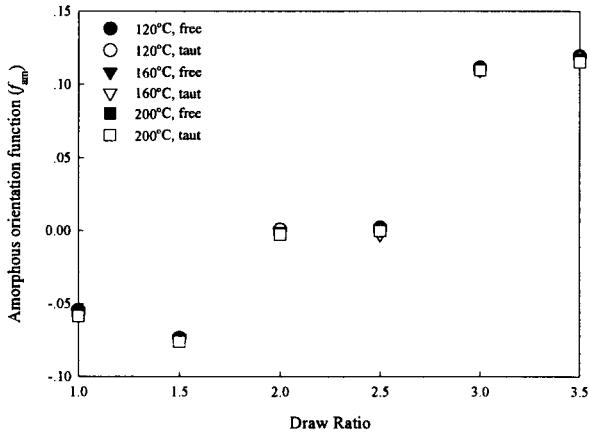


Fig. 5. Amorphous orientation function (f_{am}) of PTMT filaments annealed under various conditions.

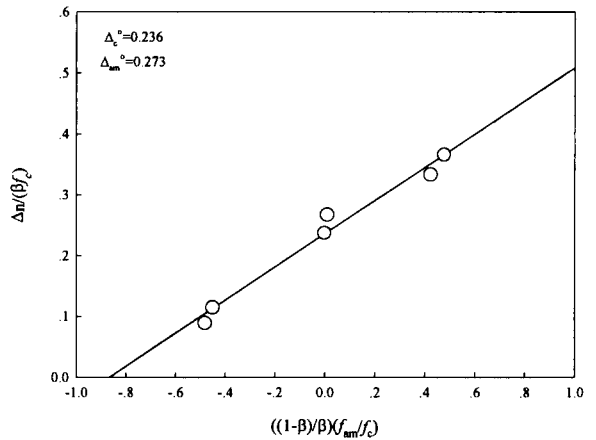


Fig. 6. Plot of $\Delta n/(\beta f_c)$ versus $((1-\beta)/\beta)(f_{am}/f_c)$ for the calculation of intrinsic birefringences of the crystalline and amorphous regions.