

인자분석과 Least-squares curve-fitting을 이용한 열처리 Poly(ethylene naphthalate) 시료의 새로운 결정화도 측정법

김갑진, 김상호

경희대학교 공과대학 섬유공학과

1. 서론

에틸렌글리콜(EG)과 테레프탈산(TPA)의 중합으로 얻어지는 poly(ethylene terephthalate)[이하 PET로 약기]는 섬유형성능과 기계적인 우수한 특성으로 대표되는 합성섬유, 타이어코드, 사진인화지 및 자기기록매체의 base필름, PET병, 엔지니어링플라스틱의 재료로서 대단히 널리 쓰이고 있다. 그런데, PET합성시 사용되는 TPA대신에, 2,6-naphthalene dicarboxylic acid를 사용하여 중합함으로써, 기계적인 물성이 매우 뛰어난 poly(ethylene 2,6-naphthalate)[이하 PEN으로 약기]가 얻어진다. 이러한 PEN은 PET의 주쇄내에 있는 벤젠고리 대신에 나프탈렌기가 치환됨으로써 나타나는 강직성 때문에 PET보다 약 50°C정도 높은 $T_g(=117^\circ\text{C})$ 와 10°C정도 높은 $T_m(=265^\circ\text{C})$ 을 가지기 때문에 열적 안정성과 열 저항력이 좋고, 고강도와 저신도를 갖는 것으로 알려져 있다. 그러나, 이러한 장점에도 불구하고, 원료로 사용되는 2,6-naphthalene dicarboxylic acid의 가격이 워낙 비싸서 PET와의 가격경쟁력이 떨어지는 이유로 상품화에 어려움이 있었다. 하지만, 최근들어 몇몇 회사들이 이의 제조를 늘리는데 주력하고 있어, 필름, 섬유, 또는 엔지니어링 플라스틱으로의 급격한 용도 확대가 기대되고 있다.^{1~4}

그러나, 60년 이상의 생산 역사를 가지고 있는 PET에 비하여 기본적인 분자구조에 대한 연구의 부족으로 인해, PEN의 상업화에 장애를 주고 있다. 그렇기 때문에 다성분 혼합물에서 순수성분 스펙트럼의 정성분석과 정량분석에 가장 널리 이용되는 기기분석 방법중의 하나인 적외선분광분석을 통하여, PEN 필름을 인자분석함으로써, 순수 결정영역과 순수 비결정영역의 적외선 스펙트럼을 분리해 내고, 각각의 피크들을 characterization하고, 이렇게 구한 순수결정과 순수비결정의 스펙트럼을 이용하여 least-squares curve-fitting법으로 구한 결정화도와 실제로 밀도를 측정하여 구해진 밀도결정화도와의 상관관계를 살펴 보고자 한다.

2. 실험

2-1 미연신 시료의 제조

시료는 국내 K社에서 생산한 PEN chip을 사용하였고, 이를 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol(HFIP)에 용해시켜 2 wt.%의 solution을 제조하였다. 이렇게 만들어진 solution을

slide glass위에 casting하여 상온에서 24시간 건조한 후에 이를 증류수에 담그어 필름을 떼어낸다. 하지만, 필름내에 존재할 수도 있을 solvent를 제거하기 위해, 진공오븐에서 100℃의 온도로 10일간 진공 건조하였다.

2-2 미연신 시료의 열처리

PEN의 결정화온도구간으로 알려져 있는 160~220℃ 사이에서 20℃간격으로 1, 5, 10, 15분 간 각각 열처리하였다.

2-3 연신시료 제조 및 열처리

미연신시료를 PEN의 T_g 보다 약간 높은 120℃에서 300% 연신후 미연신 시료에서와 동일한 조건으로 taut상으로 열처리하였다.

2-4 FT-IR의 측정

위와 같이 준비된 시료는 Bruker社의 IFS66V Spectrometer를 사용하여 분해능 2cm^{-1} 으로 32 scan하여 흡수 스펙트럼을 얻었다. 보다 정확한 인자분석을 위해, 적외선 흡수스펙트럼에서 최대흡광도가 1이상이 되어 Lambert-Beer's Law에서 농도와 흡광도의 선형관계에서 다소 벗어나는 스펙트럼을 제외시켰다. 연신 시료의 경우는 연신방향과 나란한 편광적외선과 수직인 편광적외선을 사용하여 흡수스펙트럼 A_{\parallel} 과 A_{\perp} 을 각각 측정하였다.

2-5 밀도 결정화도의 측정

carbon tetrachloride(CCl_4 , $\rho=1.584\text{g/cm}^3$)와 *n*-heptane($\rho=0.68\text{g/cm}^3$)의 혼합액으로 채워진 밀도구배관(DMD 687/303, DAVENTEST, England)을 사용하여 25℃에서 측정하였다. 각각의 시료의 밀도는 밀도구배관에 시료를 넣은지 24시간이 지난 후에 측정하였으며, 이렇게 구해진 밀도는 다음의 식으로부터 무게분율 결정화도(%)로 환산하였다.

$$X_c = \frac{\rho_c}{\rho} \left(\frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a} \right) \times 100 (\%)$$

여기서, X_c : 무게 결정화도 (%)

ρ : 열처리시료의 측정밀도 (g/cm^3)

ρ_c : PEN의 결정영역의 밀도 (1.4007g/cm^3)⁵

ρ_a : PEN의 비결정영역의 밀도 (1.3250g/cm^3)⁵

2-6 인자분석과 least-squares curve-fitting

전보^{6,7}에 따라서 행하였다.

3. 결과 및 고찰

solution casting에 의해 얻은 미연신 시료의 스펙트럼과 이를 220℃에서 15분간 열처리하여 얻은 적외선 흡수스펙트럼을 Fig.1에 나타내었다.

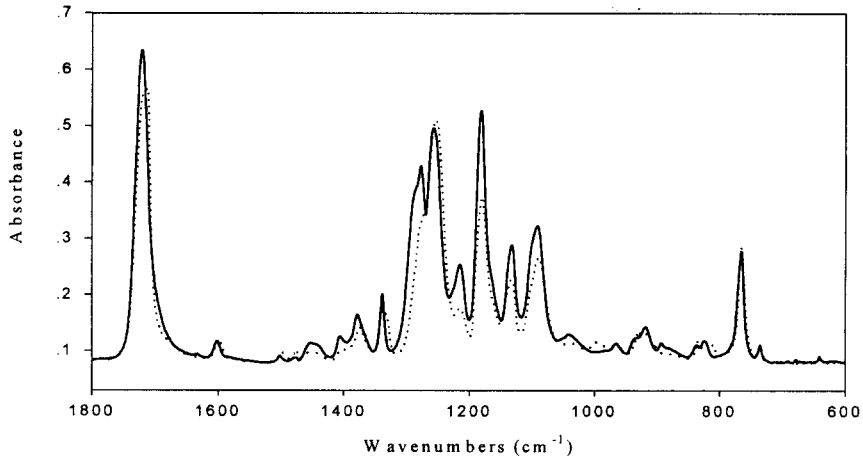


Fig. 1. Infrared spectra of PEN films before and after annealing at 220℃ for 15min. (1800~600cm⁻¹). ——— before annealing; - - - after annealing

열처리에 의해서 흡광도가 증가하는 1712, 1502, 1476, 1377, 1332, 1193, 1106, 982, 931, 838, 812 cm⁻¹밴드와 반대로 흡광도가 감소하는 1720, 1453, 1404, 1289, 1276, 1182, 1131, 1089, 964, 917, 822cm⁻¹밴드가 뚜렷하게 구별되며, 또한 열처리에 의해 새로이 생겨나는 1331, 1144, 1004, 904, 837, 812 cm⁻¹ 밴드가 구별된다. 이러한 흡광도의 변화는 열처리에 의해 결정화가 일어남에 따라, 분자쇄의 입체배좌에 변화가 있었다는 것을 의미한다. 이처럼, 결정과 비결정의 특성밴드들이 서로 중첩되어 있는 까닭에 각각의 특성밴드들을 규정하기가 실제로는 용이하지가 않다. 이런 경우에는 인자분석을 통하여 순수결정성과 순수비결정성의 특성 스펙트럼을 분리해 낼 수가 있다. 인자분석을 하기 위하여 solution casting된 PEN 필름을 여러 가지 다양한 온도와 시간으로 열처리하여 서로 다른 결정화도를 갖는 시료의 적외선 흡수 스펙트럼을 측정 사용하였다. 이때 측정된 적외선 흡수스펙트럼은 제조된 필름의 표면이 매우 평활한데서 기인하는 주기적인 정현파 형태의 interference fringe를 가지므로 이를 제거하기 위하여 기준선(baseline)을 polynomial curve fitting방법으로 수정하였다. 이렇게 기준선이 수정된 흡수 스펙트럼으로 인자분석하여 나온 결과를 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Factor analysis of FT-IR spectra of PEN annealed at various conditions in the region of 1800 to 600 cm^{-1} .

comp.	Annealing Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	Annealing Time (min)	eigenvalue	IND $\times 10^4$
1	160	1	7.8663	0.7145
2	180	1	0.1018	0.5118
3	200	1	0.0187	0.5155
4	220	1	0.0088	0.5871
5	160	15	0.0020	0.7406
6	180	15	0.0011	1.3313
7	200	15	0.0006	3.8246
8	220	15	0.0002	

여러 가지 성분이 혼재되어있는 시스템내에서 상호독립적으로 존재하는 순수성분의 개수는 인자분석의 결과에서 non-zero eigenvalue의 개수와 동일하다. 그러나 실제로는 여러 가지 오차로 인해 zero eigenvalue가 존재하지 않는데, 이러한 오차를 검정하고 non-zero eigenvalue의 개수를 결정하기 위해서 IND(factor indicator function)값을 사용한다. Table 1의 마지막 열에 있는 IND값에서 처음으로 최소가 되는 값이 나오는 부분의 행이 non-zero eigenvalue의 개수에 해당하는데, 본 연구의 경우에는 2번째 행에서 최소값을 가지므로, 이 시스템 내에는 결정과 비결정의 두가지 종류의 순수성분이 있음을 알 수 있다.

이렇게 해서 두 개의 고유스펙트럼(eigenspectrum)을 구하고, 이렇게 구한 두 특성피크중에서 결정성과 비결정성에 영향을 미치는 1004 cm^{-1} 와 1453 cm^{-1} 의 피크를 각각 선정하여 지수함수 최소화 판단기준(exponential minimization criterion)⁸을 근거로 두 고유 스펙트럼간에 디지털 뺄셈(digital peak subtraction)⁸을 함으로써 순수 결정성분과 순수비결정성분의 흡수 스펙트럼을 구할 수 있었다. 이를 Fig. 2a와 2b에 각각 나타내었다.

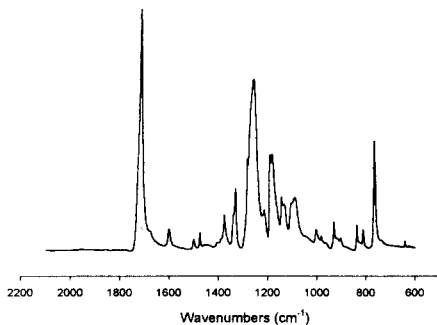


Fig. 2a. Extracted pure crystalline spectrum.

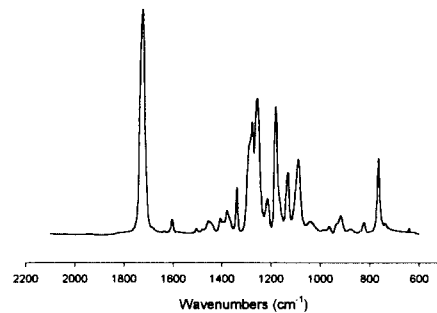


Fig. 2b. Extracted pure amorphous spectrum.

이렇게 인자분석으로 구한 결정영역과 비결정영역의 순수성분 스펙트럼을 사용하여 모든 열처리 시료내에 존재하는 결정의 무게백분율을 least-squares curve-fitting법⁷으로 구하였다. 이것을 밀도로부터 계산된 무게결정화도와와의 상관관계를 Fig.3에 나타내었다. 밀도로부터 구한 결정화도와 계산에 의한 결정화도에는 그림에서 보는 바와 같이 높은 상관관계를 가지고 있음을 알 수 있다.

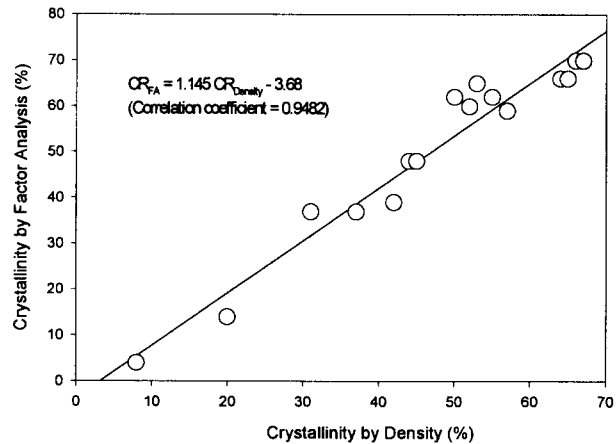


Fig. 3. Correlation curve between crystallinity by factor analysis and crystallinity by density.

그런데 실제 PEN섬유생산업체에서는 PEN을 미연신상태로 쓰는 일이 없고 일축으로 연신을 하기 때문에 적외선스펙트럼은 시료의 결정화도의 변화 뿐만 아니라 분자쇄의 배향도에 따라서 바뀌기 때문에 분자의 배향도가 적외선 스펙트럼에 주는 기여도는 배제하여야 한다. 이를 위하여, 일축 연신 열처리한 시료의 적외선 스펙트럼을 얻을 때는 연신방향과 나란한 편광적외선과 수직인 편광적외선을 사용하여 측정된 각각의 흡수스펙트럼 $A_{||}$ 와 A_{\perp} 을 다음 식에 대입하여 시료의 분자배향도의 기여가 제외된 흡수 form spectrum(A_{form})⁹으로 인자분석하였다.

$$A_{form} = (A_{||} + 2A_{\perp})/3$$

그 결과 미연신시료의 경우와 동일한 결과를 얻을 수 있었고, 이로부터 계산된 결정화도 밀도결정화도와 좋은 상관관계를 갖고있음을 보였다.

참고문헌

1. K.Hoyama, K.Hotta, and T.Monami, *Jap.Patent*, 86/78863 (1986).
2. J.Jager, J.A.Juijin, C.J.M. Van Den Heuvel, and R.A.Huijts, *J.Appl.Polym.Sci.*, 57, 1429 (1995).

3. M. Camak and S.W.Lee, *Polymer*, **36**, 4039 (1995).
4. I.Ouchi, M.Hosoi, S.Shimotsuma, *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 3445 (1977).
5. H.Zhang, A.Rankin and I.M.Ward, *Polymer*, **37**, 1079 (1996).
6. K.J.Kim, N.M.Reynolds, and S.L.Hsu, *Macromolecules*, **22**, 4395 (1989).
7. 김갑진, 이기훈, *한국섬유공학회지*, **27**, 104 (1990).
8. 김갑진, 배준형, *한국섬유공학회지*, **33**, 1058 (1996).
9. K.J.Kim and S.L.Hsu, *Polymer*, **35**, 3612 (1994).