30E03

연신 조건이 PBT Film의 구조에 미치는 영향
: Effect of Drawing Conditions on the Structure of Poly(butylene terephthalate) Film

김응수, 김상용
서울대학교 섬유고분자공학과

1. 서론

Poly(butylene terephthalate) (이하 PBT)는 두 종류의 결정형태를 가지는 고분자로 널리 알려져 있다. 이 두 가지 결정형태를 각각 α상 결정과 β상 결정이라고 하는데, 이 두 결정형은 방사나 연신 또는 열처리 등의 공정에 의하여 생성되기도 하고 α-β상 간 전이를 일으키기도 한다[1],[2]. 흔히 알려진 바에 따르면 α상은 주로 열에 의하여 성장하게 되는 접혀진(folded)구조이며 β상은 주로 신장에 의하여 성장하게 되는 펼쳐진(extended)구조로서 α상은 aliphatic part가 gauche-trans-gauche 형태를 하고 있으며 β상은 aliphatic part가 all trans 형태를 하고 있다. 이러한 α상과 β상은 연신이나 열처리에 의하여 분자들이 펴지거나 접혀지면서 서로 전이를 할 수 있다. 방사시에는 방사속도가 α-β상 함량에 큰 영향을 주게 되는데, 일반적으로 방사속도가 높을수록 α상 함량이 β상 함량에 비해 상대적으로 많아지게 된다[3]. 연신시에는 연신비가 높을수록 β상 함량이 α상 함량에 비해 상대적으로 더 많아지는데, 이는 $\alpha \rightleftarrows \beta$ phase transition 때문이다. 연신비가 높아지면 응력이 높아지면서 α상이 β상으로 전이하게 되고, 연신비가 다시 낮아지면 응력도 낮아져서 이번에는 β상이 α상으로 전이하게 된다. 일반적으로 이러한 $\alpha \rightleftarrows \beta$ phase transition은 연신 도중 critical stress에 도달하게 되면 급격하게 일어난다고 알려져 있다[4],[5]. 열처리시에는 일반적으로 이미 연신된 시료의 경우라면 α상과 β상이 같이 증가하나, 연신되지 않았던 시료라면 α상만 증가하게 된다[6]. 본 연구에서는 PBT 시료를 무배향의 필름형태로 제조한 후 연신시켜 연신 조건에 따른 구조(복굴절률과 결정화도)의 변화를 보았는데, 이때 연신 조건으로는 연신비와 변형률 속도, 온도를 고려하였다. 한편 연신된 PBT 시료에는 α상과 β상 두 종류의 결정이 동시에 존재하므로 α상과 β상의 함량을 알기 위해서는 먼저 X-ray 분석으로 α상과 β상의 상대적 함량을 구한 후 밀도를 측정하여 각각 α상과 β상의 함량을 구하는 방법을 사용하였다.

2. 실험

2. 1. PBT film의 제조

Melt Film Tester (모델명 : MFT-A330, 제작사 : Fuji)를 사용하여 필름을 만들었다[7].

2. 2. Instron 실험

30mm×10mm×0.85mm 크기의 시료를 Instron machine으로 인장실험을 하였다. 이때 연신비는 1.7, 2.4, 3.7로 하였고, Crosshead speed는 12 mm/min, 40 mm/min, 120 mm/min, 200 mm/min, 280 mm/min으로 하였으며, 온도는 40℃, 55℃, 80℃로 하였다.

2. 3. 복굴절률의 측정

복굴절률은 편광현미경으로 측정하였다.

2. 4. 밀도의 측정

1.300g/cm^{3}부터 1.330g/cm^{3}까지 밀도구배관을 제작하여 시료의 밀도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

제작한 시료의 복굴절률은 0.001정도로 완전 무배향의 시료라고 보아도 무방하였다. 그러나 밀도는 무정형의 밀도 1.281 g/cm^{3}보다 더 높은 1.312 g/cm^{3}이었으므로 이미 어느 정도로 결정화가 진행된 상태라고 보아야만 했다.

Fig. 1.은 각 온도에서 연신하면서 얻은 응력-변형률 곡선을 몇 가지 초기 변형률 속도에 따라 나타낸 것이다. 40℃에서는 초기 변형률 속도가 증가할수록 plateau 구간이 길어지고 최종 응력은 감소하였으며, 50℃와 80℃에서는 초기 변형률 속도가 증가할수록 초기 부분의 응력이 증가하고 최종 응력은 거의 비슷하였다.

Fig. 2.는 각 온도에서 연신한 시료의 밀도를 나타낸 것이다. 모든 시료들이 연신비가 증가할수록 밀도가 감소하였는데, 이는 결정화도가 비교적 큰 시료를 연신하였으므로 밀도가 높은 α상이 더 밀도가 낮은 β상으로 전이하였기 때문이다[3]. 또한 같은 연신비, 같은 초기 변형률 속도에서는 온도가 높을수록 밀도가 커졌는데 이는 온도 상승으로 인하여 α상 함량이 많아졌기 때문이다. 40℃ 경우를 보면 초기 변형률 속도가 증가할수록 밀도가 조금 증가하거나 거의 변하지 않는다는 것을 알 수 있다. 초기 변형률 속도가 낮으면 같은 연신비에 도달하기 위해 더 많은 시간이 걸린다. 즉 α상이 많이 생성되어 밀도

는 증가하여야 한다. 그러나 최종 연신비에 도달한 시료의 밀도가 모두 비슷하므로 초기 변형률 속도가 낮은 경우에 더 많은 β상이 생성되었다는 것을 알 수 있다. 이러한 사실을 Fig. 1.에서 초기 변형률 속도가 낮을수록 최종 응력이 컸다는 사실과 결부시켜, $\alpha \rightleftarrows \beta$ phase transition은 응력-변형률 그래프의 plateau 구간보다는 응력의 크기와 더 관련이 깊다고 말할 수 있다. 55℃ 경우를 보면 낮은 연신비에서는 초기 변형률 속도가 클수록 밀도가 크게 낮아지고 높은 연신비에서는 초기 변형률 속도에 상관없이 밀도가 거의 비슷하다. 80℃ 경우도 이와 비슷하나 낮은 연신비에서 초기 변형률 속도가 클수록 밀도가 낮아지는 정도가 덜 심하다. 낮은 연신비에서 초기 변형률 속도에 따라 밀도차가 크게 나타나는 것은 응력의 차가 심했기 때문이며[8], 계속 연신하여 높은 연신비에 도달했을 때 밀도차가 거의 나지 않는 이유는 초기 변형률 속도가 낮을수록 최종 응력이 높아졌기 때문이다. 80℃ 경우도 연신비가 낮을 때에는 초기 변형률 속도가 클수록 응력이 증가하는 경향이 있지만 50℃ 경우보다는 덜 하기 때문에 밀도차가 그리 심하진 않다. 마찬가지로 높은 연신비에 도달했을 때 초기 변형률 속도가 낮아질수록 최종 응력은 증가하므로 밀도는 거의 비슷하게 된다.

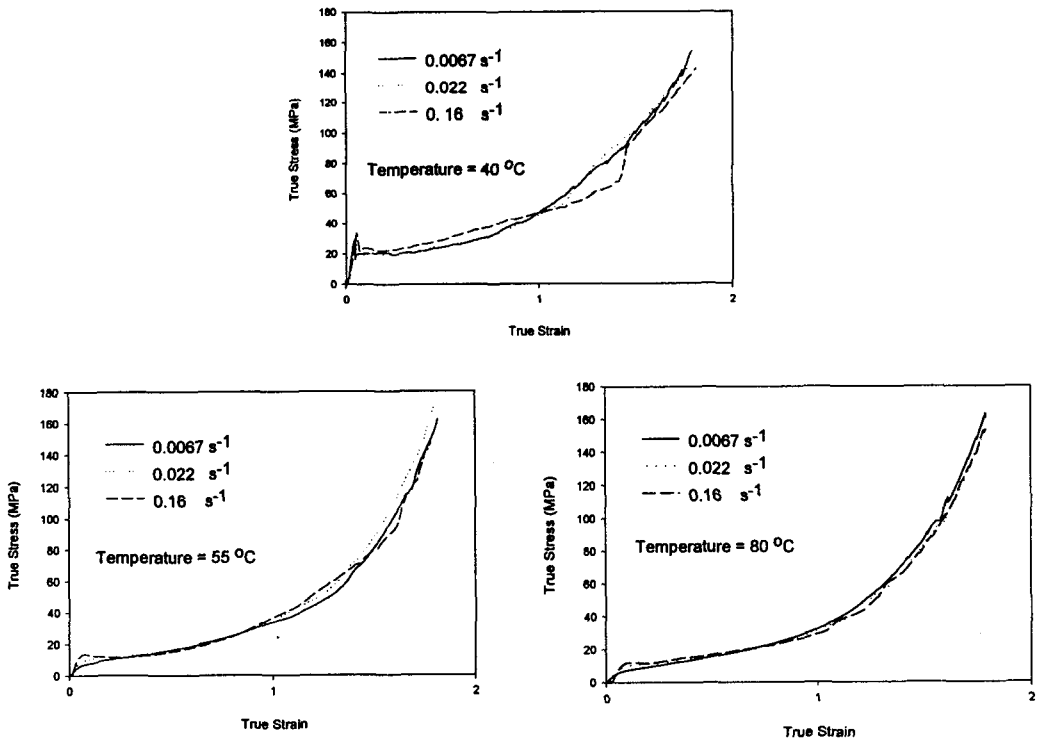

Fig. 1. Stress-Strain curve at various temperature and initial strain rate

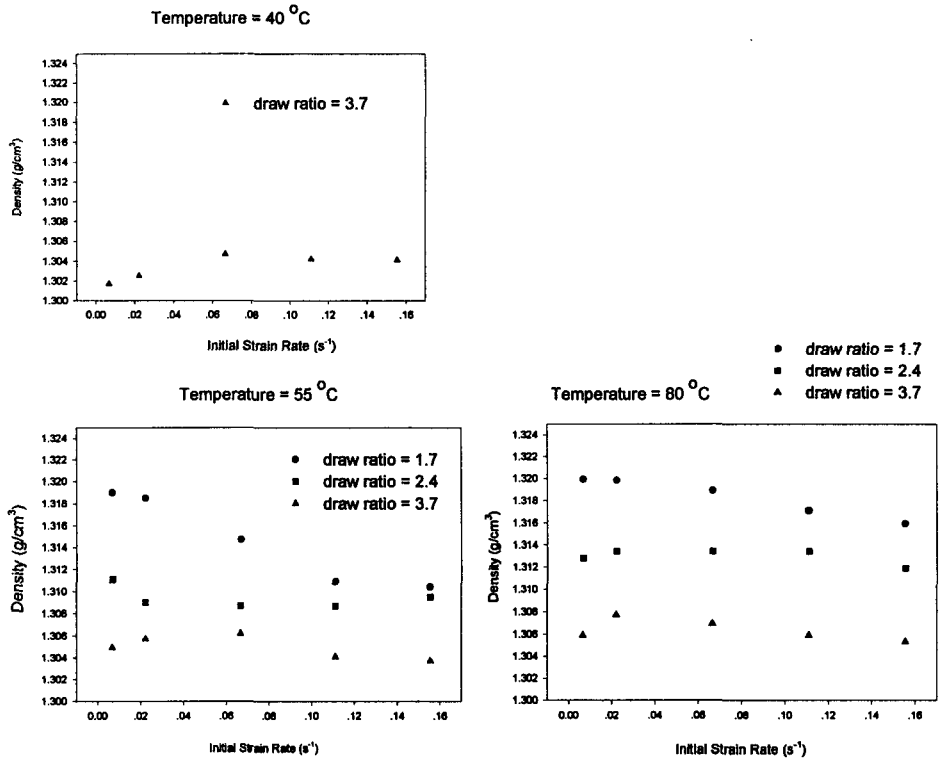

Fig. 2. Density vs. initial strain rate for various draw ratio

4. 참고문헌

[1] K. Nakamae, M. Kameyama, M. Yoshikawa and T. Matsumoto, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **20**, 319 (1982)

[2] V. K. Datye and P. L. Taylor, *Macromolecules*, **18**, 671 (1985)

[3] P. L. Carr, R. Jakeways, J. L. Klein and I. M. Ward, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **35**, 2465 (1997)

[4] K. Tashiro, Y. Nakai, M. Kobayashi and H. Tadokoro, *Macromolecules*, **13**, 137 (1980)

[5] F. M. Lu and J. E. Spruiell, *J. Appl. Polym. Sci.*, **31**, 1595 (1986)

[6] J. Roebuck, R. Jakeways and I. M. Ward, *Polymer*, **33**, 227 (1992)

[7] K. J. Song and James L. White, *Polym. Eng. Sci.*, **38**, 505 (1998)

[8] D. R. Salem, *Polymer*, **33**, 3182 (1992)