

## 배향된 Poly(trimethylene 2,6-naphthalate)(PTN) 필름의 미시적/거시적 구조

양영일, 김영호\*, 이한섭

인하대학교 섬유공학과, \*송실대학교 섬유공학과

### Micro- and Macroscopic Structures of Oriented Poly(trimethylene 2,6-naphthalate)(PTN) films

Yong Ri Liang, Young Ho Kim\*, Han Sup Lee

Department of Textile Engineering, Inha University, Incheon, Korea

\*Department of Textile Engineering, Soongsil University, Seoul, Korea

#### 1. 서 론

Poly(trimethylene 2,6-naphthalate)(PTN)은 dimethyl-2,6-naphthalene dicarboxylate(NDC)와 1,3-propanediol(PDO)로 합성된 polyester이다. 비록 PTN은 아직 상업화된 resin은 아니지만 Poly(trimethylene terephthalate)(PTT)와 비슷한 화학적 구조를 가지며 PTT 보다 높은 유리전이 온도 (72°C)를 나타내고 있으므로 다양한 분야에 응용될 수 있다. 특히 최근에 1,3-propanediol based polyester는 가스 차단 특성이 우수하다는 것이 보고되었으며 PTN의 산소, 이산화탄소 등 가스 차단 특성은 poly(ethylene 2,6-naphthalate)(PEN)보다 우수한 것으로 보고되었다. 이로부터 PTN은 필름과 포장재료의 응용 분야에 매우 큰 전망을 보일 것으로 예측된다. 결정성 고분자는 공정에서 연신과 열처리 등 과정이 동반되며 형성되는 구조는 고분자 물질의 최종 물성에 매우 큰 영향을 미친다. 따라서 공정의 주요한 과정으로 진행되는 연신에 의한 구조 형성 및 특성에 관한 연구는 고분자물질의 구조와 물성사이의 상관관계를 이해하는 데 매우 중요하며 필수적이다.

본 연구에서는 연신 및 연신에 의한 결정화 과정이 PTN필름의 미시적/거시적 구조에 미치는 영향을 refractometer, FTIR spectrometer, synchrotron wide angle x-ray scattering(WAXS)등을 이용하여 관찰하였다.

#### 2. 실험

##### 2.1. 시료 준비

본 실험에서는 PDO와 NDC로 중합된 PTN 칩(IV=0.48dl/g)을 사용하였다. 칩을 235°C에서 용융 압축시킨 후 얼음물에 급냉시켜 amorphous 필름을 제작하였으며 heating chamber가 부착된 Instron을 이용하여 95°C에서 10%/sec속도로 연신시켜 다양한 연신비(DR)로 연신된 시료를 준비하였다.

##### 2.2. FTIR 스펙트럼 측정

FTIR Spectrometer(Bruker IFS 66v/s)와 편광자를 이용하여 연신축에 평행된 방향과 수직된 방향에서 흡수 스펙트럼을 측정하였으며 두 방향에서의 흡수 피크로부터 dichroism( $D=A_{\parallel}/A_{\perp}$ )를 계산하였다.

##### 2.3. 복굴절을 측정

Abbe Refractometer(Type 4T)를 이용하여 연신된 필름의 연신방향(MD), 연신축에 수직방향(TD), 두께 방향(ND)의 굴절률  $n_x$ ,  $n_y$ ,  $n_z$ 를 각각 측정하였으며 복굴절률( $\Delta n_{xy}=n_x-n_y$ )를 계산하였다.

##### 2.4 synchrotron wide-angle x-ray scattering (WAXS)

포항가속기연구소 4C1 beam line의 synchrotron x-ray 빔을 (wavelength,  $\lambda=1.608 \text{ \AA}$ )이용하여 WAXS 실험을 진행하였으며 two-dimensional(2D) CCD detector(1242×1152pixels, 128.5×119.2mm, Princeton Instrument Inc.)를 사용하여 intensity를 기록하였다.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 1에 다양한 연신비로 연신된 시료의 2D WAXS 패턴을 나타내었다. 연신비의 증가에 따라 WAXS 패턴은 원형 모양의 isotropic 상태에서 arc 모양의 anisotropic 상태로 변화되는 것이 관찰되었

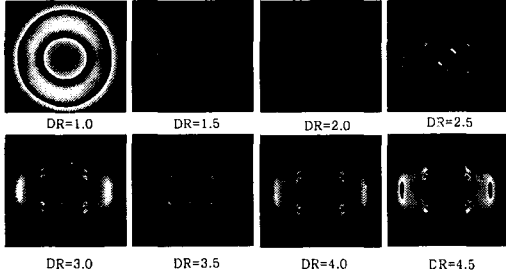


Fig. 1 WAXD pattern at various draw ratios

PTN필름의 사슬의 평균적인 배향은 연신비 2.5이하에서는 연신비의 증가에 따라 급격히 증가되지만 연신비 2.5이상에서는 포화상태에 도달되어 연신에 의한 배향이 더 이상 진행되지 않는다는 것을 알 수 있다. Fig. 3은 연신비에 따른 결정의 배향함수(Hermans 배향함수  $f=1/2(3\langle\cos^2(\theta)\rangle-1)$ )를 나타내었다. 결정의 배향은 2θ 약 7.9°부근에서 관찰되는 (002)면의 방위각을 이용하여 계산하였다. 결정 배향함수는 연신비의 증가에 따라 연신비 약 3.0까지는 급격히 증가되지만 그 이상에서는 서서히 증가되는 것을 관찰할 수 있다. Fig. 4에 연신비에 따른 1503cm<sup>-1</sup> band의 dichroic ratio를 나타내었다. 1503cm<sup>-1</sup> band는 ring vibration에 의한 parallel 흡수 band로서 amorphous 피크이다. 따라서 1503cm<sup>-1</sup> band의 dichroic ratio로부터 amorphous상의 사슬 segment 배향 정도를 알 수 있다. 연신비의 증가에 따라 dichroism은 연신비 약 2.5까지 급속히 증가하다가 연신비 약 2.5이상에서는 거의 변화가 없는 것을 알 수 있다. 이로부터 연신비의 증가에 따라 PTN 필름은 연신비 약 2.5까지 주로 연신에 의한 amorphous의 사슬 배향이 진행되지만 연신비 2.5이상에서는 연신에 의한 결정화가 진행되고 연신에 의하여 결정배향이 진행된다는 것을 알 수 있다. 또한 전체사슬의 배향, amorphous segment 배향은 연신비 약 3.0이상에서 거의 포화상태에 도달한다는 것을 알 수 있다. PTN의 최종적인 결정배향이나 복굴절률 값은 비슷한 조건의 PTT나 PET에 비하여 작게 나타나고 있는데 그 원인에 관하여서는 좀 더 구체적인 연구가 필요하다.

었으며 DR=2.0이상부터는 결정에 의한 회절 패턴이 관찰되었다. 이로부터 PTN필름은 연신에 의하여 고분자 사슬의 배향이 진행되고 DR=2.0이상에서는 연신에 의한 배향된 결정이 생성된다는 것을 확인할 수 있다. Fig. 2에 연신비에 따른 복굴절률 ( $\Delta n_{xy}$ )를 나타내었다. 연신비의 증가에 따라 연신비 약 2.5까지 복굴절률이 급격히 증가되다가 그 이상 연신비에서는 복굴절이 거의 변하지 않은 것을 관찰할 수 있다. 복굴절률은 고분자사슬의 분극도의 이방성 때문에 나타나는 현상이므로 복굴절의 변화로부터 고분자사슬의 평균적인 배향 정도를 알 수 있다. 따라서

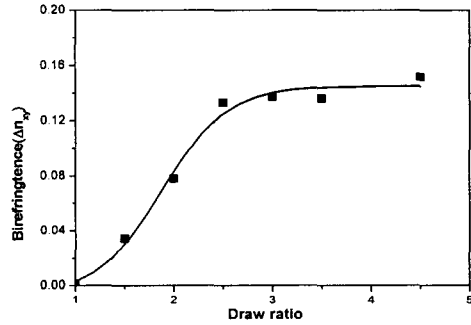


Fig. 2 Birefringence as a function of DR

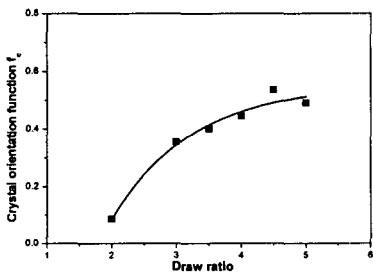


Fig. 3 Crystal orientation function of vs DR

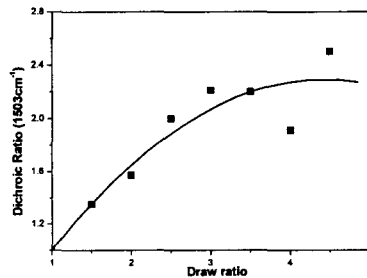


Fig. 4 Dichroic ratio of 1503cm<sup>-1</sup> band vs DR