

용해도 파라미터 개념에 의한 폴리에틸렌 테레프탈레이트의 용매 유도 결정화 해석

이 영 목 · 이 송 훈 · 임 승 순 · 김 진 우

한양대학교 섬유공학과

(1993년 6월 4일 접수)

Analysis on the Solvent-induced Crystallization of Poly(ethylene terephthalate) by Solubility Parameter Concept

Young Mook Lee, Song Hun Lee, Seung Soon Im, and Jin Woo Kim

Department of Textile Engineering, College of Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

(Received June 4, 1993)

요 약 : 3성분 용해도 파라미터 개념을 적용하여 여러 가지 용매들에 의한 poly(ethylene terephthalate)(PET)의 결정화 거동을 분석해 보았다. 실험 결과 결정면은 용매 종류에 관계없이 (010)면으로부터 우세하게 성장하나, PET와 용해도 파라미터 거리(Δ)가 가까운 용매로 처리한 필름일수록 짧은 시간에 결정면들이 성장하는 것을 확인할 수 있었다. 그리고 용해도 파라미터 거리(Δ)가 가까운 용매일수록 같은 시간에 처리했음에도 불구하고 높은 결정화도를 나타내었고, 필름 내부에 형성된 void의 이동속도도 빨랐으며, PET 사슬의 ethylene moiety가 gauche에서 trans 형태로 더 많이 바뀌었음을 알 수 있었다. 위의 결과는 PET와 용해도 파라미터 거리(Δ)가 짧은 용매일수록 PET와 높은 상용성을 가져서 내부로 침투가 용이해지기 때문이라 생각된다.

Abstract : The crystallization behavior of poly(ethylene terephthalate) in various solvents was analyzed by the concept of three-component solubility parameter. The growth of crystallite size of perpendicular to (010) plane was prevalent, which was independent of the kinds of solvent. It was ascertained that the nearer the solubility parameter distance(S.P.D) between PET and solvents was, the shorter the growth time of crystallite planes were. The nearer the S.P.D was, the higher the crystallinity of PET films was and the faster the transport velocity of void formed by penetration of solvent into the inner part of PET film. IR-spectra, also, showed that transformation from gauche to trans conformation of ethylene moiety in PET by solvent induced crystallization(SINC) was larger, when solvent had a short S.P.D. The above results may be caused by the fact that, in the case of solvent having short S.P.D, solvent penetrated easily into the PET film because of high compatibility between polymer and solvent.

서 론

용매유도결정화는 초기에 cellulose triacetate¹와 cellulose tributyrat²에서 시작하여 poly carbonate^{3,4}와 범용성 고분자인 PET^{5~8}에 관한 많은 연구가 있었고, 최근에는 polymer blend⁹와 aromatic polyimide¹⁰ 그리고 syndiotactic polystyrene¹¹에 관한 연구도 보고되고 있다. 그런데 이들 연구는 주로 용매의 확산계수나 용매에 의한 고분자의 형태 변화, 물성변화 등을 살펴본 것으로 사용 용매들에 대한 구체적인 연구는 거의 없었다. 고분자의 용매유도결정화는 고분자에 침투된 용매가 고분자 사슬의 분자간력을 방해하여 고분자 사슬을 열역학적으로 안정한 상태로 재배열시킴으로써 결정화가 이루어짐으로 고분자와 용매간의 상용성이 매우 중요한 인자가 된다. 이러한 상용성은 열역학적 이론을 근거한 용해도 파라미터 개념으로 예측할 수 있다.

용해도 파라미터 개념은 Hildebrand¹²의 전 용해도 파라미터 개념과 Hildebrand의 전 용해도 파라미터 개념을 3성분의 분자간력으로 표현한 Hansen¹³의 3성분 용해도 파라미터 개념으로 크게 나눌 수 있다. 전자의 경우는 분자간력도 고려하지 않고 단지 증발열만을 고려한 것이어서 액체나 저 분자량의 물질일 경우에는 비교적 정확한 적용이 가능하나 분자간력이 크게 작용하는 고분자 계에서는 다소 부정확한 경향을 보인다. 이러한 전 용해도 파라미터 개념에 근거할 때 PET의 경우 용해도 파라미터 값이 9.8인 방향족부분과 12.1인 지방족부분으로 이루어지므로 이들에 가까운 용해도 파라미터 값을 갖는 용매들에 의해 쉽게 용매유도결정화가 일어난다고 알려져 있고 특히 12.1보다 9.8에 가까운 용해도 파라미터 값을 갖는 용매를 사용할 경우가 T_g 강하, 수축률, 결정화도에 더 큰 영향을 준다고 보고되어 있다.^{14,15} 후자의 경우는 용해도 파라미터를 3성분의 분자간력으로 분리하여 표현하였고, 또한 용해도 파라미터 거리(Δ) 개념을 도입하였다. 따라서 전자의 경우보다 더욱 정확하게 상용성을 예측할 수 있고, 특히 2가지 이상의 용매로 혼합 용매를 만들어 용해도 파

라미터 거리(Δ)를 조절할 수 있어 고분자와의 용해도 파라미터 거리를 최소화하여 상용성을 더욱 높일 수 있는 이점을 가지고 있다. 그러나 혼합 용매의 제조시 각각의 용매가 서로 상호작용이 없어야 한다는 제약이 따르며, 또한 용해도 파라미터의 3성분중 하나의 성분 값이 불확실할 경우도 계산된 용해도 파라미터 값은 실제 용해도 파라미터 값과 큰 차이를 나타낼 수 있다는 단점을 가지고 있다.^{16,17} 그러나 고분자의 용매유도결정화에 있어서 혼합 용매를 제조하여 용해도 파라미터 차이를 최소화시킴으로써 고분자와 용매의 상용성이 증진되어 용매가 고분자 내부로 잘 침투되며 그로 인해 결정화가 쉽게 일어날 수 있으므로 3성분 용해도 파라미터 개념을 적용하면 여러 가지 용매들의 용매유도결정화 거동 차이를 설명할 수 있으리라 생각된다.

전 보에서는 PET 필름을 DMF의 혼합 용매로 처리함에 따른 구조 및 형태 변화를 DMF의 농도와 온도의 함수로 관찰하였는데, 혼합 용매의 용해도 파라미터는 고려하지 않았다. 따라서 본 실험에서는 PET의 방향족 부분의 용해도 파라미터 값인 9.8에 근사한 용해도 파라미터 값을 갖고 용해도 파라미터 거리가 비교적 가까운 용매들과 몇 가지 혼합 용매들로 결정화를 시킨 경우의 결정화 거동을 고찰하였다. 그리고 PET의 지방족부분의 용해도 파라미터 값인 12.1에 가깝지만 용해도 파라미터 거리는 상대적으로 먼 용매들로 결정화시킨 경우의 결과를 비교 고찰하였다.

혼합 용매의 용해도 파라미터

Hansen¹³은 Hildebrand의 전 용해도 파라미터(δ)를 다음과 같은 세성분의 벡터 합으로서 표현되는 식으로 제안하였다.

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad (1)$$

δ_d = dispersion solubility parameter

δ_p = polar solubility parameter

δ_h = hydrogen bonding solubility parameter

따라서 고분자와 용매간의 상용성은 식(2)와 같이 three dimensional difference term, 즉 두 용해도 파라미터 간 거리(Δ)로 나타낼 수 있다.

$$\Delta = [(\delta_1 - \delta_2)_d^2 + (\delta_1 - \delta_2)_p^2 + (\delta_1 - \delta_2)_h^2]^{1/2} \quad (2)$$

여기서 점자 1, 2는 각각 고분자와 용매를 나타낸다. 이 관계를 3차원 δ 공간에서 표현하면 Fig. 1과 같이 나타낼 수 있는데, 한가지 흥미로운 점은 A와 B를 용매의 용해도 파라미터, P를 고분자의 용해도 파라미터라고 가정할 때 A와 B를 일정 분을 섞음으로써 고분자와의 거리 Δ 를 더욱 가깝게 조절할 수 있다는 점이다. 즉, 고분자와 더 큰 상용성을 갖는 혼합 용매로 만들 수 있다.¹⁶

혼합 용매 M의 조성과 용해도 파라미터 각 성분 값은 다음과 같이 벡터 개념을 적용하여 쉽게 계산할 수 있다.

Fig. 1에서 $MP \perp AB$ 이므로 $MP \cdot AB = 0$ 즉

$$\begin{aligned} & [(p_d - m_d)i + (p_p - m_p)j + (p_h - m_h)k] \cdot [(b_d - a_d)i \\ & + (b_p - a_p)j + (b_h - a_h)k] \\ & = (p_d - m_d) \cdot (b_d - a_d) + (p_p - m_p) \cdot (b_p - a_p) + \\ & (p_h - m_h) \cdot (b_h - a_h) \\ & = 0 \end{aligned} \quad (3)$$

또한 AB와 AM에서 각 성분의 비는 일정하므로

$$\frac{m_d - a_d}{b_d - a_d} = \frac{m_p - a_p}{b_p - a_p} = \frac{m_h - a_h}{b_h - a_h} \quad (4)$$

식(3)과 식(4)를 결합하면 혼합 용매 M의 dispersion 용해도 파라미터, m_d 는

$$m_d = a_d + \frac{(p_d - a_d)(b_d - a_d)(p_p - a_p)(b_p - a_p)(p_h - a_h)(b_h - a_h)}{(b_d - a_d)^2 + (b_p - a_p)^2 + (b_h - a_h)^2} (b_d - a_d) \quad (5)$$

그리고 혼합 용매의 용해도 파라미터(δ)는

$$(\delta_i)_m = \phi_a(\delta_i)_a + \phi_b(\delta_i)_b ; i = p, d, h \quad (6)$$

이므로, 식(5)와 식(6)으로부터 용매 A의 volume

fraction ϕ_a 는

$$\phi_a = 1 - \frac{(p_d - a_d)(b_d - a_d) + (p_p - a_p)(b_p - a_p) + (p_h - a_h)(b_h - a_h)}{(b_d - a_d)^2 + (b_p - a_p)^2 + (b_h - a_h)^2} \quad (7)$$

마지막으로 식(4)와 (5)로부터 m_p 와 m_h 를 구할 수 있다.

$$\begin{aligned} m_p &= \frac{(m_d - a_d)(b_p - a_p)}{(b_d - a_d)} + a_p, \\ m_h &= \frac{(m_d - a_d)(b_h - a_h)}{(b_d - a_d)} + a_h \end{aligned} \quad (8)$$

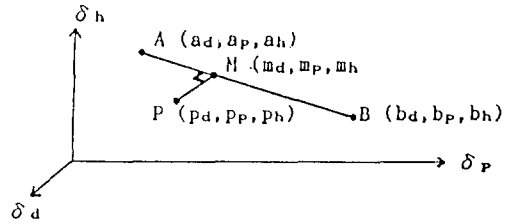


Fig. 1. Spatial representation of solvent-polymer interaction.

실 험

시 료. 시료로는 두께 220 μm 의 무배향 무정형 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 필름(SKC)을 사용하였으며 X-선 회절 강도 곡선으로부터 무정형 필름임을 확인하였다.

시 약. PET의 aromatic 부분($\delta=9.8$) 값에 가까운 용해도 파라미터값을 갖는 dioxane, benzaldehyde와 aliphatic 부분의 용해도 파라미터($\delta=12.1$)에 가까운 값을 갖는 N,N-dimethyl formamide, formic acid가 단일 용매로 사용되었고 혼합 용매로는 dioxane + water(95 : 5, v/v), dioxane + methyl alcohol(90 : 10, v/v) 그리고 dioxane + DMF(85 : 15, v/v)를 사용하였다. 사용한 용매는 모두 1급 시약을 사용하였으며 용매의 제거를 위한 methyl alcohol은 시약 급을 사용하였다.

용매유도결정화 및 구조 관찰. 26°C에서 부긴장 상태의 PET 필름을 각 용매에 시간별로 침지시켜 결정화 시킨 후, 필름 내부에 잔존하는 용매를 제거하기 위하여 methyl alcohol에 24시간 동안 침지시켰고, 용매를 추출한 필름은 진공 oven에서 72시간 건조시켜 실험에 사용하였다. 밀도 측정은 밀도구배관(Tecam TE-7)을 사용하여 23°C에서 측정하였고, Ni-filtered CuK α X-선 회절기(Rigaku Denki CT3B 55A)를 사용하여 $2\theta=5^\circ$ 부터 35° 까지 equatorial scanning하여 X-선 회절 강도 곡선을 얻었다. 또한 PET의 (100) 결정면과 (010) 결정면에 의한 회절 피크는 각각의 피크 형태를 Gaussian form으로 가정하여 분리하였다. 이와 같이 분리된 회절 강도 곡선의 반가폭으로부터 Scherrer식을 사용하여 각 결정면에 수직 방향의 결정 크기를 산출하였다.^{18,19} 또한 Scanning electron microscope(AKASHI alpha-25A-type)를 이용하여 단면의 구조를 관찰하였으며, FT-IR spectrometer(Nicolet DX system)를 이용하여 용매 처리 필름의 사슬 구조의 conformation 변화를 살펴보았다.

결과 및 고찰

용매들의 PET와의 용해도 파라미터 거리(Δ), 실험에 사용된 4가지 단일 용매와 3가지 혼합 용매

Table 1. Solubility parameters of solvents and their distances from PET

	δ_d	δ_p	δ_h	δ	Δ
PET	9.54	1.71	4.20	10.56	
Dioxane	9.30	0.90	3.60	10.01	1.04
Benzaldehyde	8.90	4.30	2.60	10.22	3.11
Dimethyl formamide	8.52	6.70	5.50	12.15	5.26
Formic acid	7.40	4.50	8.50	12.14	5.5
Methanol	7.42	6.00	10.90	14.49	8.23
Water	6.00	15.30	16.70	23.43	18.80
Dioxane + Water(95 : 5)	9.14	1.59	4.23	10.20	0.42
Dioxane + DMF(85 : 15)	9.18	1.77	3.88	10.13	0.48
Dioxane + Methanol(95 : 10)	9.12	1.40	4.31	10.18	0.54

들의 PET와의 용해도 파라미터 거리(Δ)를 계산하여 Table 1에 나타내었다.

PET의 aromatic 부분의 용해도 파라미터 값인 9.8에 가까운 용매들이 aliphatic 부분의 값인 12.1에 가까운 용매들에 비하여 PET와의 용해도 파라미터 거리(Δ)가 가깝다는 것을 알 수 있었으며, dioxane ($\Delta=1.04$)을 주용매로 하여 제조된 3가지 혼합 용매는 용해도 파라미터 값이 9.8에 가깝고 주용매인 dioxane 보다는 더 가까운 용해도 파라미터 거리(Δ)를 갖도록 제조되었음을 알 수 있다.

X-선 회절 분석. PET 단위격자는 삼사결정(triclinic)구조를 갖고 있고, 분자간의 상호작용은 a축에서 benzene ring간의 aromatic π -electrons으로, b축에서는 dipole-dipole 상호작용으로 이루어져 있다. X-ray 회절 곡선의 (010) 피크의 반가폭은 a축에 수직 방향의 결정 입자 폭을 의미하고 (100) 피크의 반가폭은 b축에 수직 방향의 결정 입자 폭을 나타낸다.²⁰ Fig. 2~Fig. 4에는 각각 dioxane 및 DMF 단일 용매와 dioxane-DMF 혼합 용매를 사용하여 침지시간 변화에 따른 PET 필름의 X-선 회절 곡선을 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 dioxane에 침지했던 PET 필름은 모든 처리 시간에서 (010)면의 회절 강도가 크게 나타나며 DMF에 침지했을 경우에는 10분까지는 (010)면의 회절 강도가 크게 나타나지만 그 이후부터는 (100)면의 회절 곡선이 형태는 broad하나 회절 강도가 상대적으로 다른 면에서 비

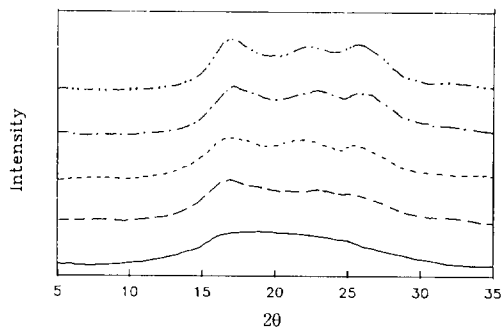


Fig. 2. X-ray diffraction curves of PET films treated with dioxane at various times : Original(—), 30 sec. (---), 1 min.(....), 10 min.(- · - ·), 1 hr.(- - - -).

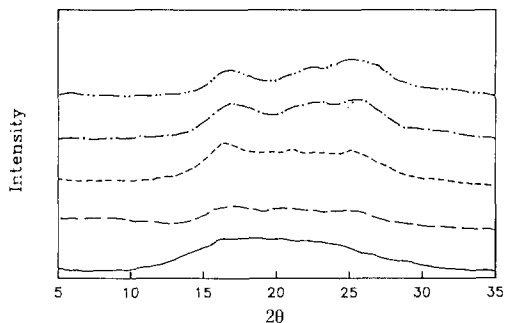


Fig. 3. X-ray diffraction curves of PET films treated with N,N-dimethyl formamide at various times : Original(—), 30 sec.(--), 1 min.(-.-), 10 min.(-.-.-), 1 hr.(-.-.-), 1 hr.(-.-.-).

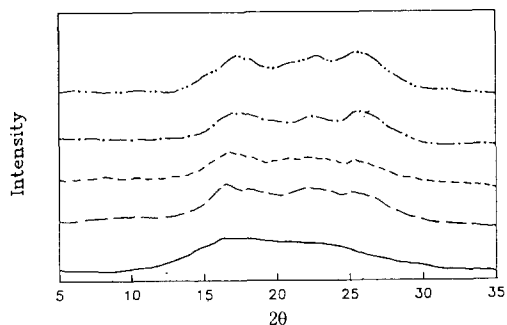


Fig. 4. X-ray diffraction curves of PET films treated with dioxane-DMF(85 : 5) at various times : Original(—), 30 sec.(--), 1 min.(-.-), 10 min.(-.-.-), 1 hr.(-.-.-), 1 hr.(-.-.-).

해 크게 나타났으며 dioxane-DMF 혼합 용매의 경우는 (010)면과 (100)면이 거의 비슷한 회절 강도를 가진 특징적인 형태들을 보이고 있다. 그림에 나타내지는 않았지만 benzaldehyde에 침지하였던 PET 필름의 회절 곡선 형태는 dioxane에 의한 회절곡선 형태와 비슷하였고 formic acid는 DMF에 의한 회절 곡선 형태와 dioxane-water, dioxane-methanol 혼합 용매는 dioxane-DMF 혼합 용매에 의한 회절 곡선과 비슷한 회절 곡선 형태를 나타냈다. Fig. 5와 Fig. 6에는 PET가 각각의 단일 용매와 혼합 용매들에 침지되어 용매유도결정화가 일어날 때의 결정면들의 성장 형태를 알아보기 위하여 PET의 (010) 및 (100)면에 수직인 결정 입자 폭의 변화를 나타내었

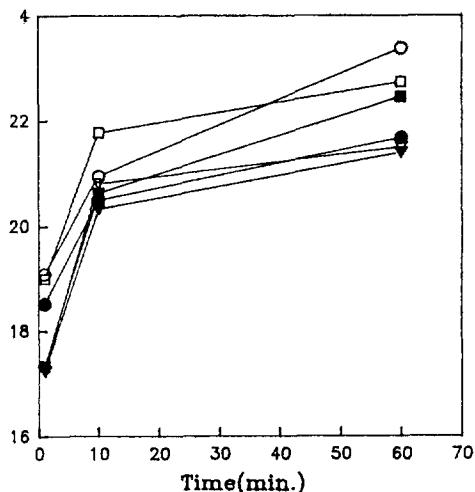


Fig. 5. Crystallite size perpendicular to the (010), (100) planes of PET films treated in various solvents as a function of time. ○, ● : (010), (100) plane ; dioxane, □, ■ : (010), (100) plane ; dioxane-DMF, ▽, ▼ : (010), (100) plane ; DMF.

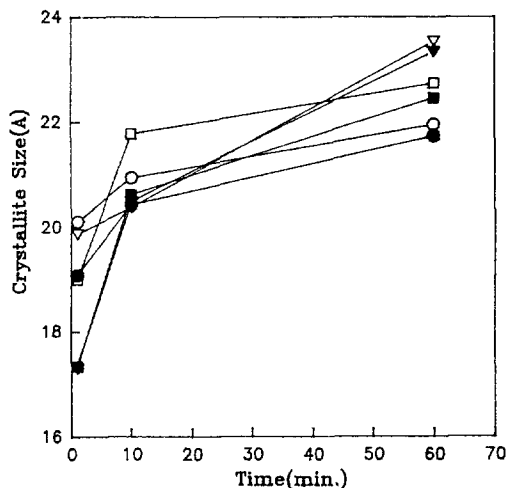


Fig. 6. Crystallite size perpendicular to the (010), (100) planes of PET films treated in various solvent mixture as a function of time. ▽, ▼ : (010), (100) plane ; dioxane-water, □, ■ : (010), (100) plane ; dioxane-DMF, ○, ● : (010), (100) plane ; dioxane-methanol.

다. Fig. 5에서 dioxane에 침지한 PET 필름인 경우는 (100)면에 비해 (010)면이 우세하게 성장함을 알 수 있다. 이는 PET의 aromatic 부분의 용해도 따라

미터(9.8)값에 가까운 용매인 dioxane을 사용하였는데 dioxane이 오히려 PET의 aliphatic 부분(dipole-dipole 상호작용)과의 상호작용이 우세하게 작용하였기 때문이라 생각된다. 이는 용해도 파라미터 값이 9.8에 가까워서 PET의 aromatic 부분과 상용성이 클지라도 PET와의 용해도 파라미터 거리(Δ)가 상당히 가까운 dioxane의 경우는 PET의 강직한 aromatic 부분과도 상호작용이 크지만, 상대적으로 유연한 aliphatic 부분과 상호작용이 주로 일어나서 (010)면이 우세하게 성장하기 때문이라 생각된다. 그리고 용해도 파라미터 값이 12.1인 DMF가 주로 PET의 aliphatic 부분과 상호작용을 일으켜 나타나는 PET의 (010)면의 결정 입자 폭과 비교할 때 (100)면의 결정 입자 폭도 더 큰 값을 나타내므로 dioxane에 의해 PET의 benzene ring간의 aromatic- π electrons의 상호작용도 상당히 큰 것으로 생각된다.

DMF에 침지한 PET 필름인 경우도 (100)면에 비해 (010)면이 우세하게 성장하고 있는 것을 알 수 있는데 이는 PET의 aliphatic 용해도 파라미터 값에 가까운 DMF를 사용하였으므로 PET의 aliphatic 부분과의 상호작용이 우세하게 작용하였으리라 생각된다. 또한 Dioxan-DMF의 혼합 용매에 침지한 PET 필름인 경우도 (010)면이 우세하게 성장하고 있다. 또한 (100)면의 경우는 dioxane에 의한 (100)면은 물론 DMF에 의한 (010), (100)면 보다도 우세한 성장을 보이고 있으므로 dioxane-DMF의 혼합 용매의 경우는 용해도 파라미터 거리(Δ)가 극히 가까우므로 PET의 강직한 aromatic 부분과도 상당한 상호작용이 있음을 알 수 있다. 그러나 dioxane 단일 용매에 의한 PET 필름의 (010)면 보다 dioxane-DMF의 혼합 용매의 경우 (010), (100)면의 결정 입자 폭의 값이 낮으나 두 결정면 모두 상대적으로 높은 값을 나타내고 있는데, 이는 dioxane-DMF 혼합 용매의 경우는 앞서 언급한 것과 마찬가지로 용해도 파라미터 거리(Δ)가 극히 가까우므로 다른 단일 용매에 비해 상용성이 극히 좋아서 (010)면과 (100)면이 똑같이 우세하여 성장했기 때문이라 생각한다. 또한 Fig. 6에서 볼 수 있듯이 용해도 파라미터 거리

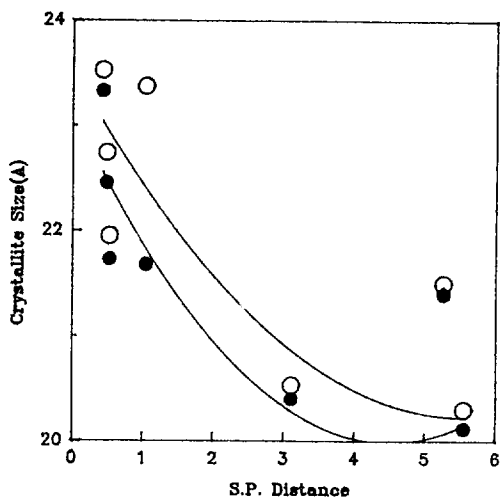


Fig. 7. The relation between crystallite size perpendicular to the (010), (100) of PET films treated with various solvents for 1 hr. and their solubility parameter distances(Δ); ○ : (010) plane, ● : (100) plane.

(Δ)가 0.42인 dioxane-water의 혼합 용매인 경우는 dioxane의 (010)면보다 (010), (100)면이 모두 우세한 성장을 보임을 알 수 있다. Fig. 6에서는 3가지 혼합 용매인 경우의 그림으로서 용해도 파라미터 거리(Δ) 순서대로 각각의 (010), (100)면이 비슷하게 성장하고 있음을 확인할 수 있었다. Fig. 7은 용해도 파라미터 거리(Δ)에 따라 여러 가지 용매로 1시간 동안 침지한 PET 필름의 (010), (100)면의 변화를 plot한 것으로 DMF의 경우를 제외하고는 용해도 파라미터 거리가 증가함에 따라 각각의 결정입자폭이 감소하는 경향을 보이고 있다.

밀도 및 결정화도. 비침투성 매체인 carbon tetrachloride와 n-heptane의 혼합 용액으로 만든 밀도 구배관을 사용하여 용매유도결정화 시킨 PET 필름의 밀도를 측정하였고, 이로부터 결정화도를 계산하여 Table 2에 나타냈다. Lowton과 Cates²¹등은 용매유도결정화시킨 PET 필름 내부에 형성되는 void로 인하여 부정형 필름보다도 더 낮은 밀도를 나타낸다고 보고한 바 있다. 그런데 본 실험에서는 전자현미경에 의한 단면관찰사진에서 볼 수 있듯이 void가 형성되었음에도 불구하고 그런 비정상적인 밀도

Table 2. Crystallinity of PET films treated with various solvents

Solvent	Treated time (unit : %)			
	30 sec.	3 min.	10 min.	1 hr.
Dioxane	12.2	18.9	21.8	35.5
Benzaldehyde	15.6	17.9	24.7	30.3
Dimethylformamide	15.5	18.5	24.5	31.5
Formic acid	3.5	7.1	13.5	22.0
Dioxane + Water	14.8	20.9	25.9	39.2
Dioxane + DMF	15.8	24.5	25.6	37.1
Dioxane + MeOH	15.9	22.3	24.1	35.8

Original PET film : 1.36%

는 나타나지 않았다. 이는 실험에 사용된 필름의 두께가 두껍고 (220 μ m), 결정화도가 높아 void가 밀도에 끼치는 영향은 극히 적기 때문이다.

Table 2에서 알 수 있듯이 용해도 파라미터 거리(Δ)에 따라 혼합 용매, dioxane, DMF 그리고 benzaldehyde 순으로 결정화도의 차이를 보이고 있다. 용해도 파라미터 거리(Δ)가 큰 formic acid의 경우는 낮은 결정화도를 나타냈다. 반면 용해도 파라미터 값은 formic acid와 비슷하나 formic acid에 비해 용해도 파라미터 거리가 작은 DMF의 경우는 오히려 용해도 파라미터 거리가 더 작은 benzaldehyde보다 다소 높은 결정화도 값을 나타내고 있다. 이로서 용매유도결정화에서는 용해도 파라미터 거리(Δ)는 물론 용해도 파라미터 값도 주요 인자로 작용한다고 볼 수 있다. 즉 용해도 파라미터 거리(Δ)가 다소 작아도 9.8과 12.1의 용해도 파라미터 값에 다소 차이를 보이거나, 비슷한 파라미터 값을 가져도 용해도 파라미터 거리(Δ)가 먼 경우는 상대적으로 낮은 결정화도를 나타내는 것으로 생각된다. 따라서 DMF의 경우 높은 결정화도를 나타내는 원인은 용해도 파라미터 거리는 작지만 용해도 파라미터 값(9.8)과는 다소 차이가 있는 benzaldehyde보다는 용해도 파라미터 거리는 상대적으로 커도 용해도 파라미터 값이 PET의 aliphatic 용해도 파라미터 값과 거의 유사하기 때문이라 생각하며 용해도 파라미터 값은 유사하나 용해도 파라미터 거리(Δ)가 상대적으로 큰 formic acid보다 작은 용해도 파라미터 거리(Δ)를 갖고 있기 때문이라고 생각한다. Fig. 8은 용해도 파라미터

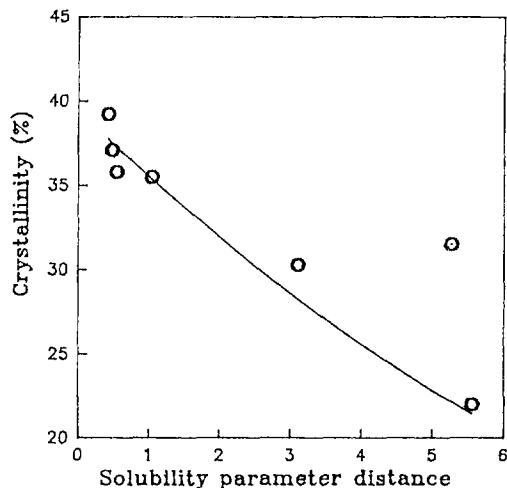


Fig. 8. The relation between crystallinity of PET films treated with various solvents for 1 hr. and their solubility parameter distances(Δ).

거리(Δ)에 따라 결정화도에 대해 plot한 것으로 DMF의 경우를 제외하고는 용해도 파라미터 거리가 증가함에 따라 감소하는 경향을 보였다.

전자 현미경 관찰. 용매가 필름의 표면과 접촉하면 고분자의 변형과 함께 필름의 내부로 용매가 확산해 들어가면서 결정화가 진행되는데 용매가 침투한 필름 내부에는 swelling stress에 의한 일련의 void가 형성되어 용매의 확산 면을 따라 이동하게 된다.²¹⁻²²

몇 가지 용매 처리한 필름의 단면을 전자현미경으로 관찰한 사진을 Fig. 9~Fig. 11에 나타내었다. 그림에서 나타나듯이 internal void가 처리시간이 길어짐에 따라 필름의 양쪽 표면으로부터 중심부로 이동하고 있음을 보여준다. 특히 각 그림의 (C)는 이동된 internal void들이 필름 중심 부분에서 만남을 보여준다. 이 사진들을 근거로 Fig. 12에 각 용매 처리 시간에 따른 internal void의 이동 거리를 나타냈다. 이들 void의 이동 거리는 용매처리시간의 제곱근에 비례함을 보이는데 이는 Fickian 거동을 의미한다. 또한 void가 필름 중앙에 도달하는 데는 PET와 용해도 파라미터거리(Δ)가 작은 용매일수록 짧은 시간이 걸렸으며, void의 이동 거리에 대한 직선의 원점을 지나지 않는데 이는 급속한 초기 확산을

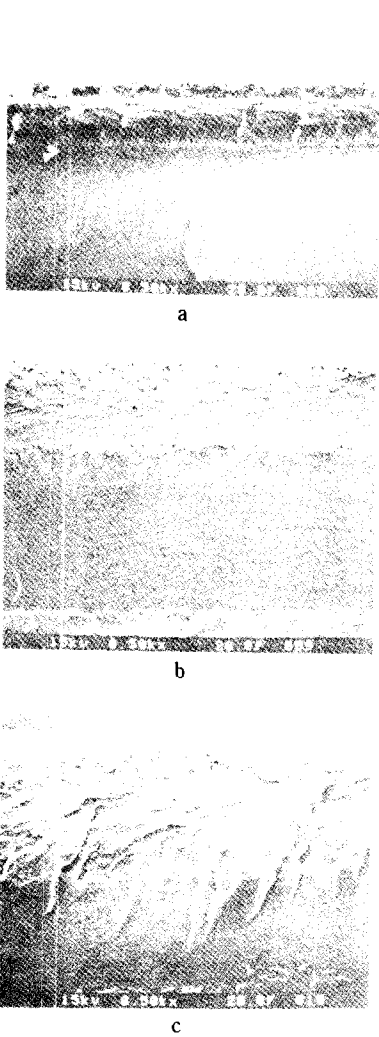


Fig. 9. SEM micrographs of fracture surface of PET films treated with DMF. Treatment time ; a) 30 sec, b) 1 min. c) 6.5 min.

의미한다. Desai와 Wilkes에 의하면 이러한 용매들의 급속한 초기 확산은 용매 처리에 의해 필름 표면에 형성되는 cavitation이나 roughness때문이라고 알려져 있다.²³ Fig. 12에서 보듯이 용매의 확산 속도도 혼합 용매, dioxane DMF 등의 순으로 나타났는데, 이는 X-선 회절 분석과 결정화도 측정으로부터 얻은 결과와 일치했다.

FT-IR Spectroscopy. PET는 결정화도가 진행

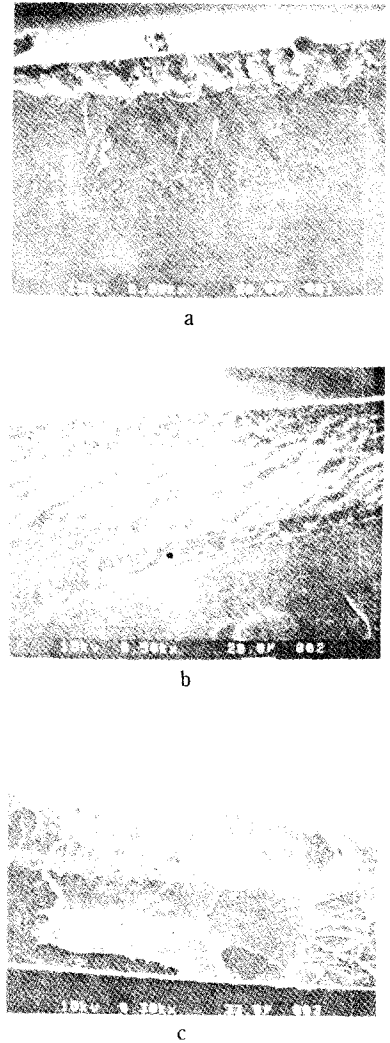


Fig. 10. SEM micrographs of fracture surface of PET films treated with dioxane. Treatment time ; a) 30 sec, b) 1 min. c) 5.5 min.

됨에 따라 분자 사슬의 ethylene moiety가 gauche 구조에서 열역학적으로 안정한 trans구조로 바뀌게 되는데 이를 FT-IR을 이용하여 확인해 보았다.²⁴

Fig. 13은 original PET 필름과 용매로 처리한 PET 필름의 FT-IR spectra이다. 1473 cm^{-1} , 973 cm^{-1} , 그리고 846 cm^{-1} band는 trans구조의 흡수 band이고, 1370 cm^{-1} band는 gauche구조의 흡수 band로 용매 처리를 함으로써 trans band의 강도가 증가되고

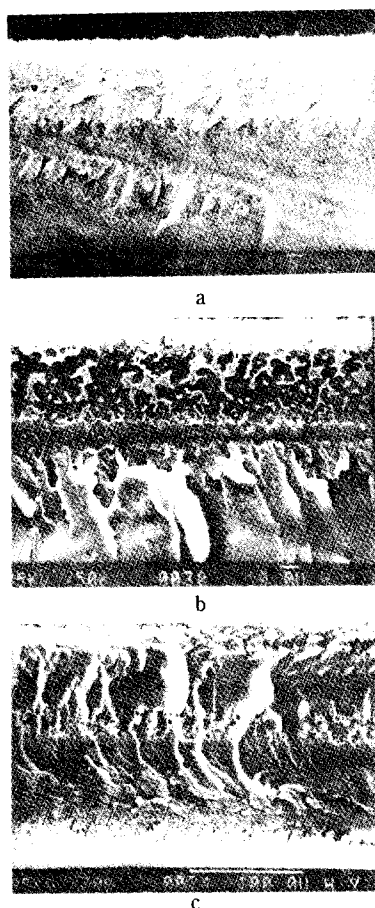


Fig. 11. SEM micrographs of fracture surface of PET films treated with dioxane/DMF mix. Treatment time ; a) 30 sec, b) 1 min. c) 4.5 min.

gauche band의 강도는 감소됨을 알 수 있다. PET 필름에 각각의 용매로 처리한 경우에 용매의 종류에 따라 각 흡수 band의 강도가 변화를 나타내는데, 이를 759 cm^{-1} band를 기준으로 각 흡수 band의 상대 강도를 계산하여 Fig. 14에 나타내었다.

Fig. 14에서 용해도 파라미터 거리(Δ)가 작은 용매일수록 같은 시간 처리를 했음에도 불구하고 PET의 사슬이 gauche 구조에서 trans구조로 더 많이 바뀌었음을 알 수가 있는데, 이는 앞의 실험과 동일한 결과로서 결정화가 빠른 시간에 일어났음을 반영하는 것이다. 또한 DMF에 침지했던 PET 필름의 경우 앞의 결과와 일치하고 있다.

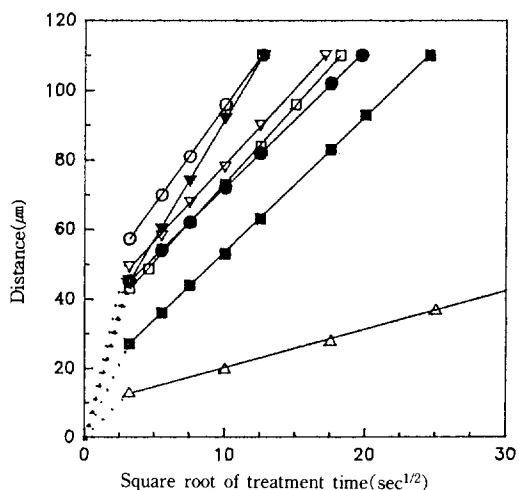


Fig. 12. Movement of void formation face from film surface as a function of square root treatment time ; \circ : dioxane-water, ∇ : dioxane-DMF, \blacktriangledown : dioxane-methanol, \square : dioxane, \bullet : DMF, \blacksquare : benzaldehyde, \triangle : formic acid.

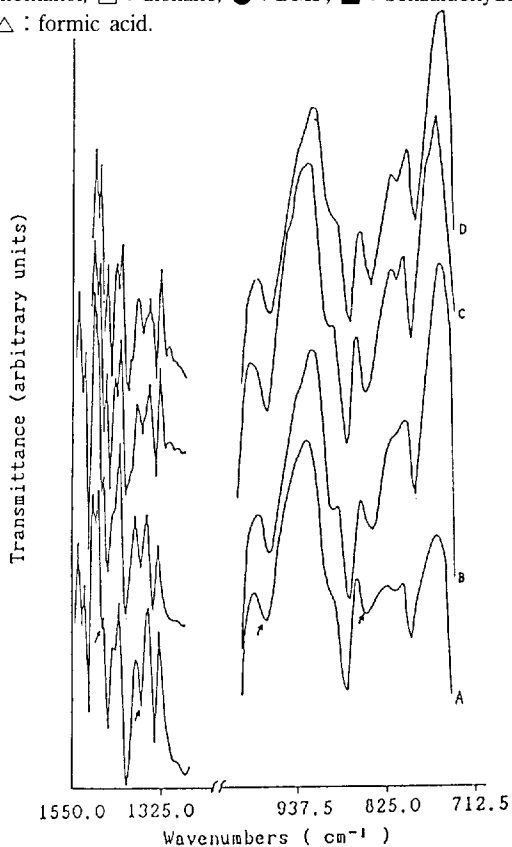


Fig. 13. FT-IR spectra of PET films ; (A) untreated, (B) DMF (C) dioxane (D) dioxane-DMF (for 1 min.).

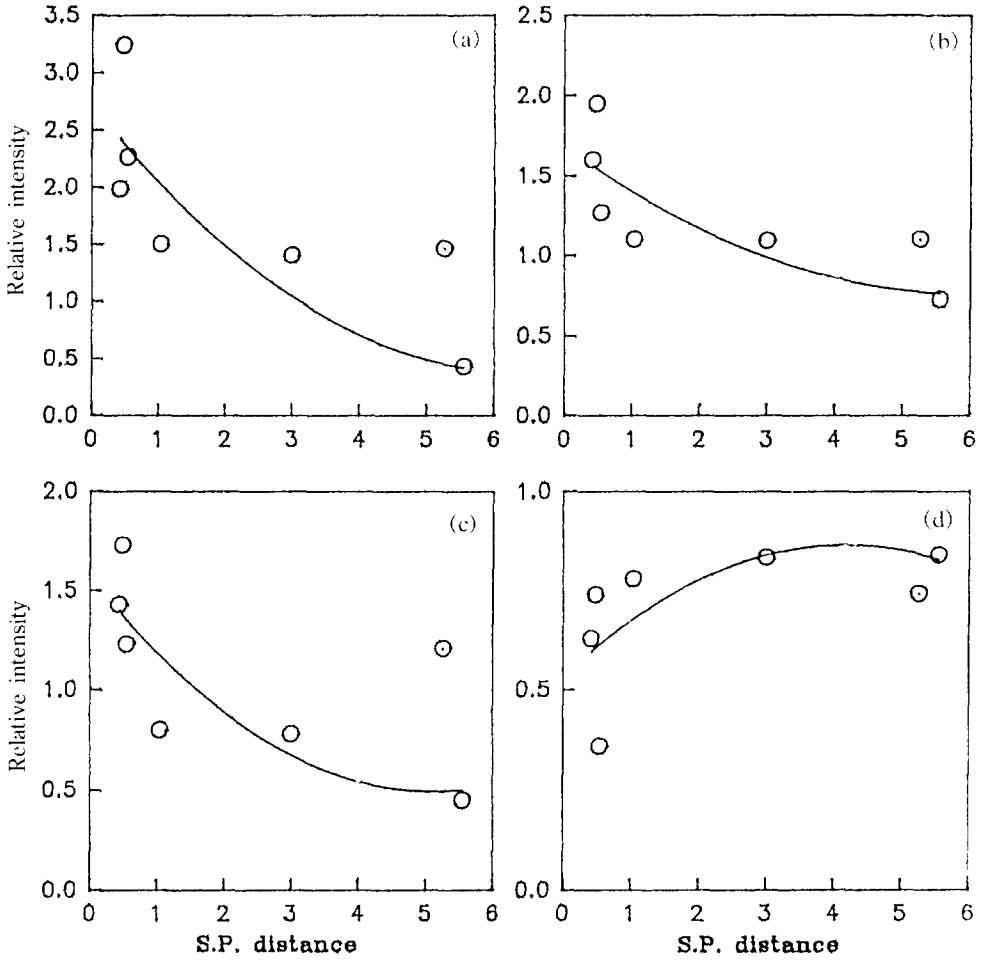


Fig. 14. Relative intensity of absorption bands of PET films treated with various solvents for 1 min. : (a) 1473 cm^{-1} , (b) 973 cm^{-1} , (c) 846 cm^{-1} , (d) 1370 cm^{-1} .

결론

이상과 같은 실험으로 PET의 결정화 거동을 용해도 파라미터 거리(Δ) 개념을 적용하여 비교 분석해 본 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. X-ray 회절 분석을 통하여 용매 처리된 PET 필름은 용매 종류에 관계없이 (010)면부터 우세하게 성장함을 확인하였다.

2. 용매 처리된 필름의 내부에는 일련의 void가 형성되는데, 이때 표면으로부터 void 형성층까지의 거리는 용매 처리 시간의 제곱근에 비례하였다.

3. 3성분 용해도 파라미터 개념을 근거로 제조된 혼합 용매들은 단일 용매보다 PET의 용매유도결정화에 더욱 효과적임을 알 수 있었다.

4. DMF를 제외한 모든 용매에서 PET와 용해도 파라미터 거리(Δ)가 작을수록 결정화 속도가 빠름을 알 수 있었는데, 이는 용해도 파라미터 거리(Δ)가 가까운 용매일수록 PET와 더 큰 상용성을 갖기 때문이라고 생각되며 용해도 파라미터 거리와 함께 PET의 aliphatic, aromatic 부분의 용해도 파라미터 값도 상용성에 영향을 미치는 인자로 작용함을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. J. Spence, *J. Phys. Chem.*, **45**, 401 (1941).
2. W. Baker, C. Fuller, and N. Pape, *J. Amer. Chem. Soc.*, **64**, 766 (1942).
3. G. L. Wilkeand and J. Parlapiano, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.*, **17**, 937 (1976).
4. R. A. Ware, S. Tirtowidjojo, and C. Cohen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 2975 (1981).
5. H. Jameel, J. Waleman and L. Rebenfeld, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 1795 (1981).
6. H. Jameel, H. D. Noether and L. Rebenfeld, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 773 (1982).
7. C. J. During, L. Rebenfeld, W. B. Russel and H. D. Weigmann, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **24**, 1321 (1986).
8. S. S. Im and H. S. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, 1801 (1989).
9. W. J. Waywood and C. J. During, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 1265 (1987).
10. J. Wang, A. T. Dibenedetto, J. F. Johnson, S. J. Huang and J. L. Cercena, *Polymer*, **30**, 718 (1989).
11. A. Immirzi, F. de Candia, P. Iannelli, A. Zambelli, and V. Vittoria, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **9**, 761 (1961).
12. J. H. Hildebrand and R. L. Scott, *The Solubility of Non-Electrolytes*, 3rd ed., Dover, New York, 1949.
13. C. M. Hansen, *J. Paint Technol.*, **39**, 104 (1967).
14. W. R. Moore and R. P. Sheldon, *Polymer*, **2**, 315 (1961).
15. B. H. Knox, H. D. Weigmann, and M. G. Scott, *Text. Res. J.*, **45**, 203 (1975).
16. Z. Rigbi, *Polymer*, **19**, 1229 (1987).
17. P. E. Froehling, D. M. Koenhen, A. Bantjes and C. A. Smolders, *Polymer*, **17**, 835 (1976).
18. L. E. Alexander "X-ray Diffraction Methods in Polymer Science", p. 423, John Wiley & Sons, Inc, 1969.
19. A. M. Hindeleh, D. J. Johnson, *Polymer*, **13**, 423 (1972).
20. 한상규, 한국섬유공학회 1988년도 하계 세미나, p. 156 (1988).
21. E. L. Lawton and D. M. Cates, *J. Appl. Polm. Sci.*, **13**, 899 (1969).
22. C. J. Durning, L. Rebenfeld, W. B. Russel, and H. D. Weigmann, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **24**, 1341 (1986).
23. A. B. Desai and G. L. Wilkes, *J. Polym. Sci. Polym. Symp.*, **46**, 291 (1974).
24. A. H. Khan and G. M. Venkatesh, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **19**, 589 (1981).