

PET 필름 중의 DMF 확산과 용매유도 결정화

이 영 목[†] · 임 승 순^{*}

부천전문대학 섬유과, *한양대학교 공과대학 섬유공학과
(1997년 3월 6일 접수)

The Solvent Induced Crystallization and Diffusion Behavior of DMF in Poly(ethylene terephthalate) Film

Young Mok Lee[†] and Seung Soon Im^{*}

Department of Textile, Bucheon Tech. College, Bucheon-City, Kyunggi-Do, Korea

*Department of Textile Eng., College of Eng., Hanyang Univ., Seoul, Korea

(Received March 6, 1997)

요약: PET의 용매에 의한 결정화(solvent induced crystallization, SINC) 거동을 규명하기 위하여 PET와 DMF의 상용성 및 확산거동의 변화로부터 결정화를 발생케 하는 주원인을 살펴보았다. 확산거동은 Kelley-Bueche식과 Alfrey와 Vrentas가 제안한 확산거동 기구의 해석을 사용하여 지금까지는 용매에 의한 결정화에서 용매의 확산거동을 단순한 apparent-Fickian 거동으로만 설명하던 것을 세분하여 설명할 수 있었다. 상용성이 강한 DMF의 확산은 대부분 유리전이온도 이상에서 농도에 의존하는 Fickian 거동을 보였으나 처리온도 25 °C 이하에서 고연신 PET 필름의 경우 DMF의 확산은 non-Fickian 확산거동을 보였다. Moving boundary가 관찰되었는데 이는 Fickian 거동에서 나타나는 특성과는 다른 것으로 이는 결정화시 수반되는 기공에 의한 것이라는 것을 확인하였다. 이런 결과에 따라 용매에 의한 결정화는 고분자와 용매의 상용성과 확산거동에 의해 좌우됨을 알 수 있었다. 즉 DMF의 경우는 용매가 PET 필름에서 확산됨에 따라 PET의 결정화가 진행됨이 관찰되었다.

ABSTRACT: The solvent induced crystallization (SINC) behavior of poly(ethylene terephthalate)(PET) films is investigated by monitoring the diffusion behavior of DMF in PET films. The diffusion behavior of DMF in PET films can be interpreted in more detail, which has been simply regarded as an apparent Fickian behavior so far. Using the Kelly-Buche equation and adopting classification scheme of Alfrey and Vrentas, diffusion of DMF shows the concentration dependent Fickian behavior over the whole temperature range investigated except for the highly drawn film in which the non-Fickian process is observed at low temperature. The moving boundary observed in the DMF diffusion process, which is in conflict with the Fickian behavior, is confirmed to be due to the void formation at the solvent front. According to the above results, the crystallization behavior is found to be strongly dependent on the solvent quality and diffusion process. The crystallization proceeds readily in DMF with the solvent diffusion into PET films.

Keywords: SINC, Fickian, moving boundary, void formation.

서 론

고분자내로 유기용매가 확산될 때 일어나는 현상은 학문적, 공업적인 연구의 관심이 되어왔다.¹⁻³ 고분자 시료를 유기용매에 침지하면 용매분자는 고분자를 팽윤시키면서 확산되어 들어간다. 특히 고분자 시료내에 고분자와 상용성이 있는 용매가 확산될 경우, 침투된 용매에 의하여 고분자 사슬이 가소화되어 에너지적으로 더욱 안정한 상태인 결정구조로 재배열되어 결정화가 발생한다.^{4,5} 이러한 현상을 용매에 의한 결정화(solvent-induced crystallization, SINC)라 하며, 시료에 cavitation과 기공이 발생하는 것으로 알려져 있다.⁶⁻¹²

고분자 내부로의 유기용매의 확산거동은¹³ 일반적으로 시간에 따른 흡착량으로 표시되는 아래와 같은 식을 이용하여 분류하고 있다.^{1,14}

$$M_t = K t^n \quad (1)$$

이때 M_t 는 흡착량을 나타내고, K 와 n 은 상수, t 는 시간이다. $n=1/2$ 인 경우가 Fickian 확산이고, $n=1$ 인 경우가 Case II, $1/2 < n < 1$ 인 경우가 변칙확산이다. Vrentas 등은 점탄성 유체의 흐름거동에 대한 무차원 상수인 Deborah number를 변형하여 확산의 무차원 상수인 diffusion Deborah number를 도입하고 effective T_g 를 기준하여 Alfrey가 분류한 확산거동을 세분하여 분류하였고, 특히 Fickian 거동을 용매확산시 일어나는 현상학적 거동을 관찰하여 설명하였다.^{15,16} Sarti 등과^{17,18} Thomas 등은^{19,20} 용매가 확산될 때 고분자 시료에 변화를 주는 임계농도에 의해 확산거동을 분류하고 특히 Case II 확산거동을 용매확산에 따른 고분자 내부에서의 국부적인 응력 차이에 기인한다고 가정하여 Case II 거동에서 나타나는 moving boundary 이동현상을 Flory-Huggins 식에 의한 chemical potential 차이로 나타내고 이를 삼투압으로 표현하였다. 그러나 이들 등은 모두 고분자에서 용매의 확산개념을 연구하였고 이를 용매에 의한 결정화 현상에 대하여는 연계하지는 않았다. 그리고 Durning 등은²¹ Sarti와 Alfrey 개념을 사용하여 polycarbonate의 결정화 거동에서 발생하는 현상을 연구하였다. 그러나 이들은 용매에 의한

결정화에서 발생하는 현상만을 설명하고 확산거동을 apparent-Fickian으로만 분류하였다.

본 연구에서는 용매에 의한 결정화시 처리조건에 따른 PET와 DMF의 상용성 변화를 Flory interaction parameter와 Kelley-Bueche 식을 사용하여 고찰하고 Alfrey와 Vrentas의 확산개념과 Sarti와 Thomas의 확산에 대한 현상학적 고찰을 사용하여 DMF의 확산거동을 연구하였다. 그리고 이런 결과를 사용하여 PET에 상용성이 큰 DMF를 처리하였을 때 기존에 apparent-Fickian 확산으로만 분류하던 것을 세분하여 분류하고 확산거동에 연계하여 용매에 의한 결정화 현상을 설명하였다.

실 험

시료 및 시약. 실험에 사용한 시료는 SKC(주)에서 제공한 무배향, 무정형 poly(ethylene terephthalate) (PET) 필름을 사용하였다. 흡착과 탈착 실험시 무연신 시료는 두께 200 μm 필름을 사용하였고, 연신 시료는 두께 370 μm 의 필름에 일정 간격으로 기준선을 표시한 후 항온이 유지되는 chamber 내에서 TENSILON UTM-4-100 (Toyo Baldwin 사)로 80 $^{\circ}\text{C}$ 에서 cross head speed를 20 mm/min로 하여 연신하였다. 2배 및 4배로 연신한 후 즉시 chamber에서 꺼내어 균일 연신부위를 선택하여 시료로 사용하였다. 모든 시료는 $2 \times 4 \text{ cm}^2$ 크기로 잘라서 용매에 침지하였다. 용매로는 PET와 상용성이 좋은 것으로 알려져 있는 *N,N*-dimethylformamide (DMF, $\delta=12.1$)를 사용하였다.

흡착 실험. 흡착 실험은 일정 온도 (15, 25, 40, 60 $^{\circ}\text{C}$)로 유지된 항온 수조에서 행했다. 각 용매에 침지된 시료를 일정 시간 간격별로 꺼내어 시료 표면에 묻어 있는 용매를 제거하기 위해 거름종이로 시료 표면을 닦아낸 후, 밀폐된 용기 안에 넣어서 balance (mettler balance, sensitivity $\pm 0.0001 \text{ g}$)로 무게 변화량을 측정하였다. 또한, 용매가 시료 안으로 침투됨에 따라 변화하는 시료의 두께를 측정하기 위하여 용매에 침지된 시료를 주기적으로 꺼내 dial gauge comparator (standard, sensitivity $\pm 1 \mu\text{m}$)를 사용하여 두께의 변화를 측정하였다.

침투 깊이 측정. 용매 침투 거동을 관찰하기 위해

용매 100 mL에 iodine 4 g을 섞은 용액에 시료를 침지시키고 일정 시간 간격별로 꺼낸 후 microtome (Broma사)을 이용하여 10 μ m 정도의 두께로 잘랐다. 그리고 시료안으로 침투된 용매에 의해 발생하는 moving boundary를 광학 현미경 (Nicon HFX-II A)으로 관찰하였다. 용매가 침투된 부분은 용매와 함께 흡수된 iodine의 색으로 확인하였고, 시료 표면으로부터 침투된 용매의 전단까지의 거리를 광학 현미경에 장착된 마이크로미터를 사용하여 측정하였다. 또한 용매 침투시 시료내부에서 발생하는 기공을 관찰하기 위해 scanning electron microscope (AKASHI alpha-25A-type)를 사용하여 시료의 단면을 관찰하였다.

탈착 실험. 위의 흡착 실험에서 용매가 포화 흡착량에 도달하는 시간 이상으로 시료를 용매에 침지한 후 꺼내서 시료 표면에 묻어 있는 용매를 filter paper로 닦아내고 흡착 실험온도와 같은 온도로 맞춘 데시게이터 안에 넣고 시간별로 꺼내어 시료 표면으로 밀려나온 용매를 다시 filter paper로 닦고 밀폐 용기 내에서 balance로 시료의 무게감량을 측정하였다.

유리전이온도 측정. 주파수 110 Hz, 측정 온도 범위를 25에서 200 $^{\circ}$ C로 하여 Rheovibron (Toyo Baldwin 사)으로부터 얻은 $\tan \delta$ 피크로부터 무연신, 무정형 및 연신된 PET 필름의 유리전이온도를 측정하였다.

Wide-angle X-ray Scattering (WAXS) 측정. 연신과 용매의 침투시 PET의 미세구조 변화를 $\text{CuK}\alpha$, Ni-filtered X-선 회절기 (Rigaku, RAD-C)를 사용하여 40 KV, 40 mA에서 WAXD 패턴을 관찰하였다. 2θ 는 5° 부터 35° 까지 주사속도를 $5^{\circ}/\text{min}$ 로 하여 측정하였다.

결과 및 고찰

DMF의 확산거동. PET와 사용된 용매와의 상용성이 흡착거동에 미치는 영향을 비교하기 위하여 Flory-Huggins 식의 고분자와 용매의 interaction parameter (χ)를 다음 식으로 구하였다.²²

$$\chi = 0.35 + \frac{v_1}{RT} (\delta_2 - \delta_1)^2 \quad (2)$$

여기서 v_1 은 용매의 몰 부피이고 R , T 는 기체상수와 온도이다. δ_2 , δ_1 은 각각 고분자와 용매의 용해도 파라미터이다. 일반적으로 χ 의 값이 0.5일 때가 고분자와 용매간의 상용성이 매우 좋은 상태라 알려져 있다.

용매가 PET에 포화치로 흡착되었을 때 PET의 유리전이온도 (effective T_g)의 저하치를 구하기 위하여 WLF식에 free volume 이론을 도입한 Kelley-Bueche 식에 의하여 구하였다.^{23,24}

$$T_g = \frac{\Delta\alpha_p T_{g,p}^0 \phi_p + \alpha_s T_{g,s}^0 \phi_s}{\Delta\alpha_p \phi_p + \alpha_s \phi_s} \quad (3)$$

$T_{g,p}^0$ 와 $T_{g,s}^0$ 는 순수한 고분자와 용매의 유리전이온도이고, ϕ_s 와 ϕ_p 는 용매와 고분자의 부피분율이며, $\Delta\alpha_p$ 는 유리전이온도에서 고분자의 열팽창 계수의 변화, α_s 는 용매의 열팽창 계수이다.^{25,26}

$$\phi_p = 1 - \phi_s \quad (4)$$

$$\phi_s = \frac{M_{\infty}}{(\rho_s/\rho_p + M_{\infty})} \quad (5)$$

M_{∞} 는 평형 흡착량이고, ρ_s 와 ρ_p 는 용매와 고분자의 밀도이다. 또한 Sarti 등이 설명한 용매 확산시 고분자 구조에 물리적 변화를 주기 시작하는 농도인 critical 농도를 식 (3)에서 좌측의 T_g 를 각각의 용매 처리온도로 놓고 그때의 ϕ_s 값을 구하여 얻었다.^{17,18}

PET와 DMF의 온도에 따른 상용성의 변화, DMF 확산시 PET의 유리전이온도 저하 등을 Table 1의 값들과 식 (2), (3)을 이용하여 Table 2에 나타내었다. 낮은 처리온도에서도 상용성이 매우 좋음을 나타내고 있고, 식 (2)에 따르면 처리온도가 높아지면 χ 값이 감소하지만 처리온도와 관계없이 근본적으로 상용성이 좋음을 알 수 있다. 그리고 각각의 연신비 (λ)에서 처리온도가 높아짐에 따라 PET에 흡착된 DMF의 포화 흡착농도가 증가함을 알 수 있고 포화 흡착농도와 critical 농도를 비교하여 보면, 연신비가 4배이면서 처리온도가 25 $^{\circ}$ C 이하인 경우만 제외하고는 결정화가 발생하리라 생각된다.^{9,10}

Fig. 1과 2는 처리온도별로 무정형, 미연신 PET

Table 1. Physical Constants of PET and DMF

	DMF	PET		
		$\lambda=1$	$\lambda=2$	$\lambda=4$
T_g (°C)	-111	96	117	136
δ (cal/cm ²)	12.1	10.75		
ρ (g/cm ³)	0.947	1.358	1.368	1.377
α (°C ⁻¹)	1.2×10^{-3}	0.239×10^{-3}		
ν (cm ² /mol)	77.4	-	-	-

λ : Draw ratio, T_g : glass transition temperature,²⁶ δ : solubility parameter, ρ : density, α : thermal expansion coefficient, ν : molar volume.

Table 2. Physical Data of PET Immersed in DMF

λ	Flory parameter (χ)	saturation concentration (g/g polymer)			critical concentration (g/g polymer)			effective T_g (°C)		
		1	2	4	1	2	4	1	2	4
15	0.61	0.361	0.276	0.120	0.101	0.139	0.160	-56	-35	20
25	0.60	0.356	0.253	0.131	0.080	0.117	0.138	-56	-31	15
40	0.59	0.314	0.243	0.132	0.057	0.092	0.112	-51	-28	15
60	0.58	0.286	0.216	0.150	0.029	0.062	0.081	-47	-22	7

λ : Draw ratio.

필름과 2배로 연신된 PET 필름에서 DMF 확산거동을 $t^{1/2}$ 에 대하여 각각 나타낸 것이다. Fig. 1과 2에서 알 수 있듯이 처리온도가 높아질수록 포화 흡착량에 도달하는 시간은 빨라지나 포화 흡착량 값은 감소하는 경향을 보이고 있다. 흡착곡선의 형태는 Vrentas가 관찰한 Fickian 확산거동의 현상학적 거동과 일치한다.^{15,16} 일반적으로는 상용성이 낮은 용매의 확산시, 처리온도가 높아짐에 따라 상용성의 증가에 따른 포화 흡착량이 증가하고 평형에 도달하는 시간이 빨라진다.²⁷ 그러나 DMF를 처리할 때에는 포화 흡착량은 처리온도가 높아짐에 따라 오히려 감소하는 경향을 보이고 있는데 이는 DMF같이 상용성이 좋은 용매가 결정화를 할 수 있는 PET에 확산될 때 처리온도가 높아짐에 따라 더 많은 결정화를 이루기 때문에 상대적으로 용매가 확산될 수 있는 무정형 영역의 분율이 감소함에 따라 포화 흡착량이 감소하는 것으로 생각된다.^{12,27} 그리고 상용성이 낮은 용매의 경우, 처리온도가 높아짐에 따라 포화 흡착량이 증가하고 포화 흡착량에 이르러 흡착량이 증가하다 감소하는 경향과는 구별되는 현상이다. 또한 Fig. 1에서 보이

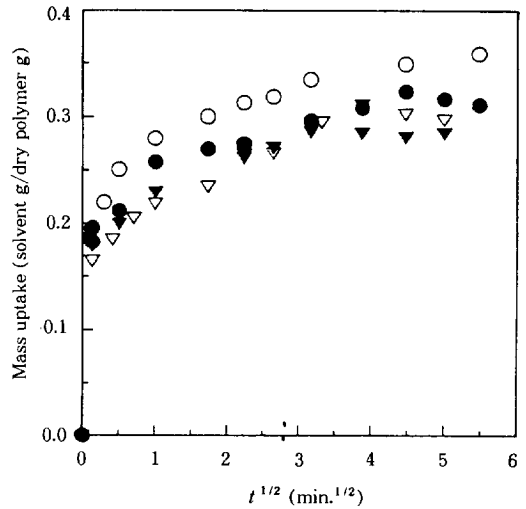


Figure 1. Mass uptake per mass of dry polymer vs. $t^{1/2}$ for DMF sorption in amorphous PET films at 15 °C (○), 25 °C (●), 40 °C (▽), 60 °C (▼).

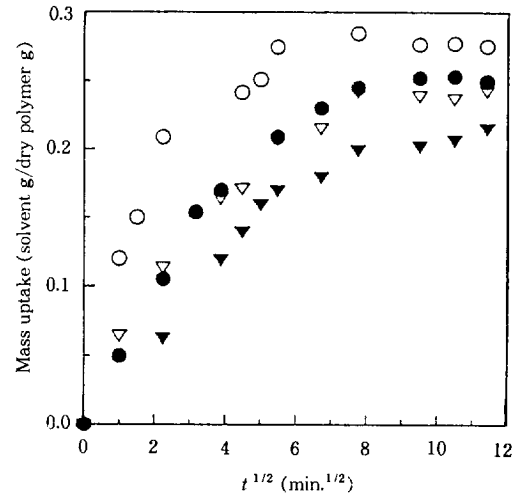


Figure 2. Mass uptake per mass of dry polymer vs. $t^{1/2}$ for DMF sorption in PET films (draw ratio 2.0x) at 15 °C (○), 25 °C (●), 40 °C (▽), 60 °C (▼).

듯이 초기시간에서 흡착량이 급격히 상승하는데 이는 상용성이 좋은 용매가 확산될 때 결정화가 급속히 일어나서 시료표면에 결정화에 의하여 야기되는 roughness나 기공이 발생하기 때문이라고 알려져 있다.¹³ 그러나 Fig. 2에 보이듯이 2배 연신된 PET 필름의

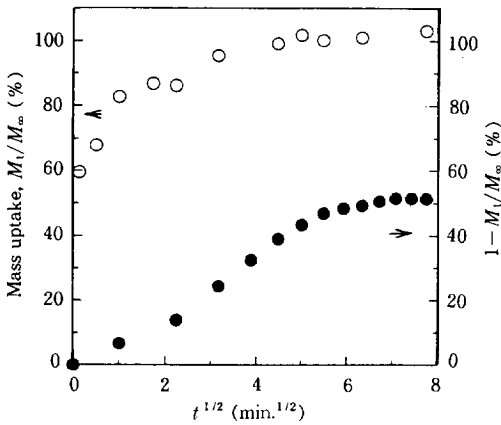


Figure 3. Relative mass changes vs. $t^{1/2}$ for DMF sorption in amorphous PET film and desorption from the fully swollen PET film at 25 °C: Sorption (○) and desorption (●).

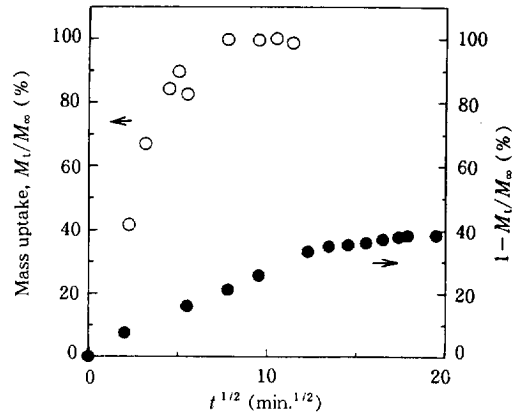
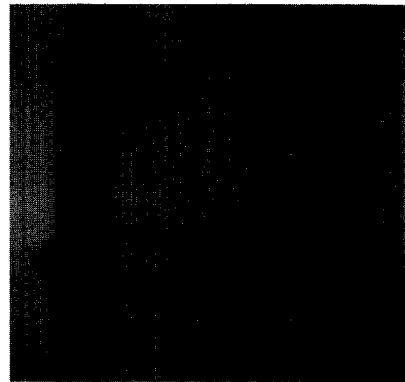
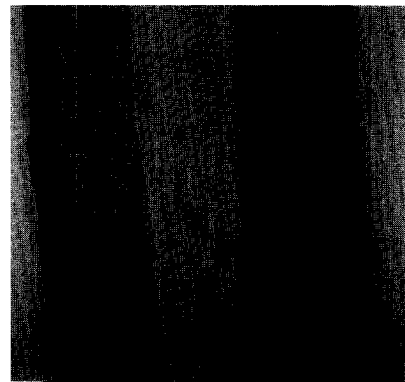


Figure 4. Relative mass changes vs. $t^{1/2}$ for DMF sorption in PET film and desorption from the fully swollen PET film at 25 °C (draw ratio 2.0×): Sorption (○) and desorption (●).

경우, Fig. 1에서 나타난 초기에 급격한 흡착량의 증가를 나타내지 않았다. 이는 연신의 효과에 의해 시료표면에서 급격한 결정화가 일어나지 않은데 기인하는 것으로 생각된다.^{9,27} 순수한 포화 흡착량은 아니지만 Fig. 1과 2의 포화 흡착량으로부터 구한 Table 2의 저하된 유리전이온도는 무정형, 미연신 PET인 경우 거의 -50 °C 부근에 분포하는 것을 알 수 있고, 2배 연신된 PET인 경우는 -30 °C 정도를 나타내고 있다. 따라서 Fig. 1과 2의 흡착거동 곡선에서 알 수 있듯이 처리온도에 관계없이 PET 필름 내로 DMF의 확산은 유리전이온도 이상에서의 Fickian 확산거동이라 생각된다. Fig. 3, 4는 처리온도 25 °C에서 무연신과 2배 연신 PET 필름에서의 DMF 흡착곡선과 탈착곡선을 나타낸 것으로 탈착곡선이 변곡점을 있거나, $t^{1/2}$ 에 직선적인 증가에서 약간 벗어나며 흡착곡선보다 낮은 영역에서 탈착곡선이 나타나고 있으므로 농도에 의존하는 확산계수를 갖는 Fickian 확산거동임을 나타내고 있다. 그러나 Fig. 5는 처리온도 25 °C에서 DMF에 iodine을 섞어 미연신, 2배 연신 PET 필름내로 확산시켜서 광학 현미경으로부터 얻은 PET 필름의 단면사진인데, 미연신 PET 필름은 물론 2배 연신된 PET 필름의 사진에서 볼 수 있듯이 Case II 확산거동과 같이 날카로운 moving boundary를 나타내고 있는데, 이는 위의 Fickian 확산거동에서 예상되는 거동과는 다른 현상이다. 이와

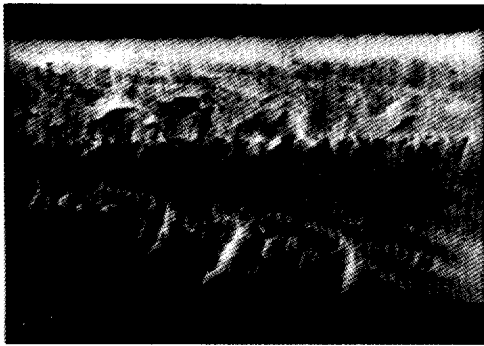


(a)

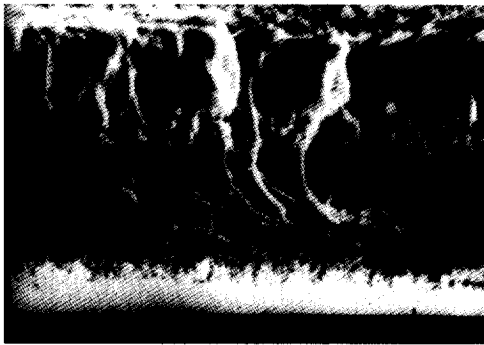


(b)

Figure 5. Optical micrographs of microtomed cross-section of PET films immersed in DMF coloured with iodine at 25 °C. (a) draw ratio=1 and (b) draw ratio=2.



(a)



(b)

Figure 6. SEM micrographs of fracture surface of PET films treated with DMF at 25 °C. Treating time: (a) 30 sec. and (b) 5 min.

같은 현상은 Case II 확산거동과 달리 PET 필름내로 DMF가 확산될 때 수반되는 결정화 현상에 기인하는 것으로 용매의 침투가 일어나면 그 바로 뒤에서 결정화가 일어나고 기공이 형성되는데¹⁰ 이때 발생한 기공에 iodine이 과량으로 도입되어 시각적으로 Case II에서 나타나는 moving boundary처럼 보이는 것이라 생각된다. 이는 처리온도 25 °C에서 DMF의 흡착시 시간별로 PET 필름의 단면을 SEM으로 관찰한 사진인 Fig. 6에서 보이듯이 단면에 기공이 형성되어 있음을 확인할 수 있다. Fig. 7은 미연신 PET에 시간별로 DMF를 처리한 필름의 WAXD의 강도곡선인데 처리시간이 증가함에 따라 결정화가 발생함을 나타내고 있고 DMF가 시료의 양쪽에서 확산되어 중앙에서 만나는 약 5분 이후에서는 강도곡선이 거의 변화가 없다. 그러므로 용매가 포화 흡착량에 도달하여야 결정화가 일어나는 methanol과 같은

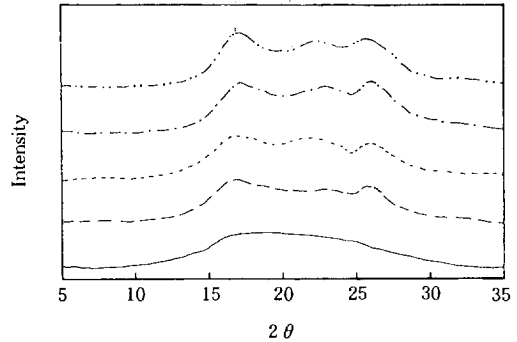


Figure 7. X-ray diffraction curves of PET films treated with DMF at various treating times. Original (—), 1 min.(---), 2 min.(....), 5 min.(- · - ·), 1 hr (- - - -).

PET에 상용성이 작은 용매와는²⁷ 달리 DMF는 PET내로 확산이 일어남에 따라 결정화가 발생하여 시료중앙에서 DMF가 만나는 시간 이후에는 DMF가 더 확산되어 포화치에 도달하여도 결정화를 발생시키는 데는 큰 역할을 못하는 것으로 생각된다. Fig. 8은 Fig. 5의 단면 사진에서 얻은 침투속도를 나타낸 것이다. 이는 SEM 사진에서 얻은 기공이 움직이는 속도와 거의 같은 속도를 나타냈고, 시료 중앙에서 DMF가 서로 만나도 흡착량은 계속 증가하므로 확산시 필름내에 농도의 구배가 형성되어 필름 양쪽에서 침투된 면이 만난 후에도 필름 중앙에서는 아직 포화값까지 흡착이 이루어지지 않았다는 것을 의미하는 것으로 Thomas 등이 설명한 농도에 의해 확산이 결정되는 Fickian 거동과 일치하는 것이다.²⁸ 따라서 위의 결과를 종합하면, 미연신과 2배 연신된 PET 필름에서 DMF 확산은 농도에 의존적인 확산 계수를 갖는 유리전이온도 이상에서의 Fickian 확산거동을 나타내고, DMF가 PET 내부로 확산됨에 따라 결정화가 발생하고 있음을 알 수 있다.

Fig. 9는 4배 연신된 PET 필름에서 DMF 확산 거동과 두께의 변화를 온도별로 $t^{1/2}$ 에 대하여 나타낸 그림이다. 위의 경우와 달리, 온도가 높아짐에 따라 평형 흡착에 도달하는 시간은 빠르나 포화 흡착량은 증가함을 보이고 있다. 처리온도 60 °C에서는 흡착 거동이 앞의 Fickian 확산거동과 유사하고 용매가 흡착됨에 따라 시료의 두께가 증가하는 등방성 두께 변화를 보이므로 이는 앞서 설명한 Fickian 확산거

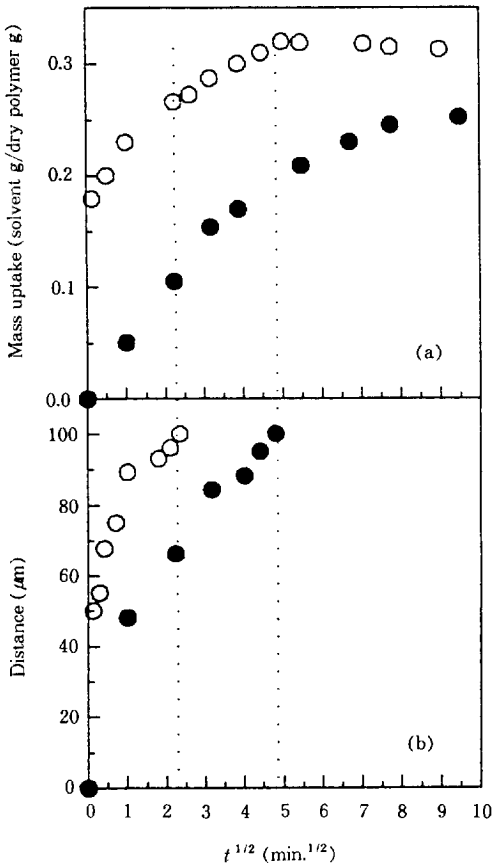


Figure 8. (a) Mass uptake per mass of dry polymer vs. $t^{1/2}$ for DMF sorption in PET films at 25 °C. (○: draw ratio=1, ●: draw ratio=2), (b) penetration distance vs. $t^{1/2}$ for sorption of DMF-iodine mixture in PET films at 25 °C (○: draw ratio=1, ●: draw ratio=2).

등을 보이고 있다고 생각된다. 그러나 처리온도 15 °C와 25 °C에서의 확산거동 곡선은 초기에 약간의 유도 시간이 있는 후, 흡착량이 $t^{1/2}$ 에 직선적으로 비례하다가 어떤 특성값에서 변곡점을 보인 후 포화 흡착량에 도달하므로 Fickian 확산거동과 다른 변칙 확산거동을 보이고 있다. 또한 변곡점을 나타내는 부분에서 시료의 두께가 최고치에 다다른 후 약간 감소하는 비등방성 변형을 나타내고 있는데 이는 non-Fickian의 전형적인 거동으로 Thomas 등에 의해 관찰된 거동과 유사한 것이다.^{19,20,28} Fig. 10은 처리온도 25 °C에서 4배 연신된 PET 필름에서 DMF의 흡착곡선과 탈착곡선을 $t^{1/2}$ 에 대하여 나타낸 그림인데

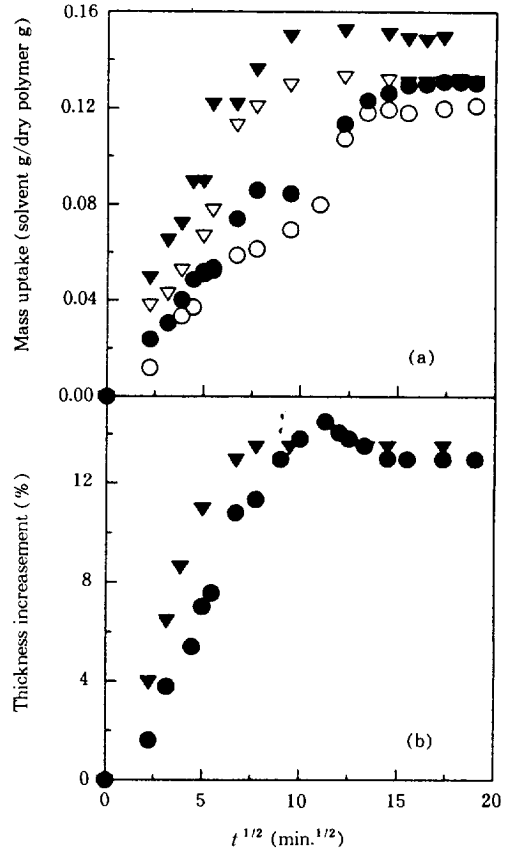


Figure 9. (a) Mass uptake per mass of dry polymer vs. $t^{1/2}$ for DMF sorption in PET films (draw ratio 4.0 ×) at 15 °C (○), 25 °C (●), 40 °C (▽), 60 °C (▼), (b) thickness change of PET films (draw ratio 4.0 ×) vs. $t^{1/2}$ for DMF sorption at 25 °C (●), 60 °C (▼).

흡착곡선보다 탈착곡선이 높은 영역에서 나타나고 평형값에 이를 때까지 $t^{1/2}$ 에 비례함을 보이고 있다. 이는 전형적인 non-Fickian 거동을 나타내는 것으로 Joshi 등에 의한 탈착기구에 부합되는 것이다.²⁹ Fig. 11은 처리 온도별로 4배 연신된 PET 필름에 DMF에 iodine을 섞어서 확산시켜 얻은 단면 그림이다. Fig. 11의 (c)와 (d)는 처리온도 40 °C와 60 °C에서의 그림으로 moving boundary가 없는 Fickian 확산의 전형적인 그림을 보이고 있다. 앞의 미연신, 2배 연신된 PET 필름에서는 기공에 의한 경계면이 있는데 이 경우는 경계면이 보이지 않고 있다. 이는 연신에 의해 분자사슬이 고배향되어 용매에 의한 결

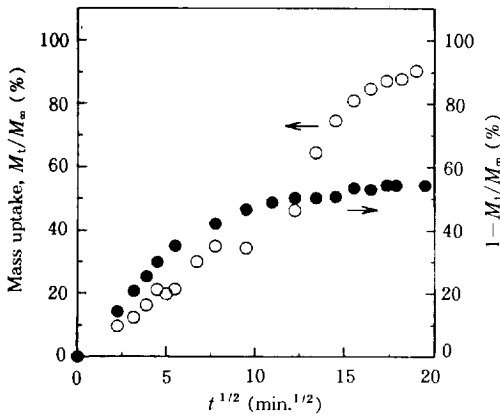
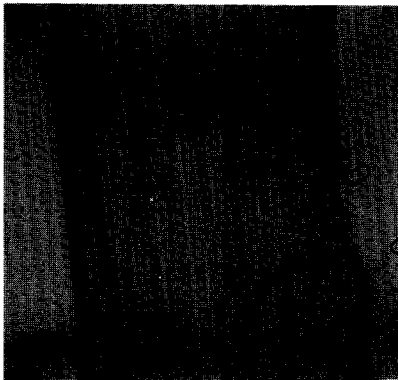
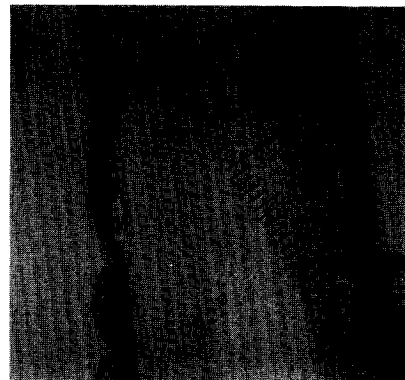


Figure 10. Relative mass changes vs. $t^{1/2}$ for DMF sorption in PET film and desorption from the fully swollen PET film at 25 °C (draw ratio 4.0×): Sorption (○) and desorption (●).

정화가 발생하여도 기공이 거의 형성되지 않고 이미 연신에 의해 결정화도도 높아져서 결정화가 거의 발생하지 않은데 기인하는 것으로 생각된다.⁹ Fig. 11의 (a)와 (b)는 처리온도 15 °C와 25 °C에서의 그림으로 경계면이 일정치는 않으나 moving boundary의 경계를 보이고 있다. 이런 경계면이 결정화에 따른 기공에 의한 것이 아니라는 것은 처리온도가 더 높은 경우에서 이미 확인된 것이므로 이것은 시료 내부에서 DMF의 non-Fickian 확산거동에 의해 발생된 moving boundary의 경계임을 알 수 있다. 그러나 그림 (a), (b)에서 moving boundary의 경계면이 일정치 않은 것은 연신시 고분자 사슬이 완전하게 배향되지 않아 용매가 확산될 때 용매에 의해 완화현상이 일어나기 쉬운 부분이 먼저 완화현상을 보이기



(a)



(b)



(c)



(d)

Figure 11. Optical micrographs of microtomed cross-section of PET films (draw ratio 4.0×) immersed at 15 °C (a), 25 °C (b), 40 °C (c), and 60 °C (d), in DMF coloured with iodine.

때문이라 생각된다. 따라서 4배 연신된 PET 필름에서 DMF의 확산은 처리온도가 증가함에 따라 non-Fickian에서 Fickian 확산거동으로 변화하고 연신의 효과에 의해 용매가 확산되어도 결정화는 발생하지 않음을 알 수 있다.

결 론

미연신 그리고 연신된 PET 필름을 사용하여 상용성이 좋은 DMF에서의 흡착거동과 결정화거동을 살펴본 실험에서 아래와 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 미연신과, 2배 연신된 PET 필름에서 DMF 확산은 위의 결과에 따라 농도에 의존적인 확산계수를 갖는 유리전이온도 이상에서의 Fickian 확산거동을 나타냄을 알 수 있고, 상용성이 좋은 DMF의 경우는 PET 내부로 확산됨에 따라 결정화가 발생하고 있음을 알 수 있다. 또한 Case II 확산거동같이 날카로운 moving boundary를 나타내고 있는데, 이는 Case II 확산거동과 달리 PET 필름에서 DMF가 확산될 때 수반되는 결정화 현상에 기인한 기공에 의한 것을 확인할 수 있었다.

2. 4배 연신된 PET 필름에서 DMF 확산은 처리온도가 높은 40 °C 이상에서는 유리전이온도 이상에서의 Fickian 확산거동을 나타냈다. 처리온도 25 °C 이하에서는 non-Fickian 확산거동을 나타냄을 알 수 있었고 moving boundary를 관찰할 수 있었으나 경계면이 일정치 않았고 이는 연신의 효과라 생각된다.

참 고 문 헌

1. T. Alfrey, Jr., E. F. Gurnee, and W. G. Lloyd, *J. Polym. Sci. Part C*, **12**, 249 (1966).
2. H. L. Frisch, *J. Polym. Sci. Part A*, **2**, 7 (1969).
3. A. Sfirakis and C. E. Rogers, *Polym. Eng. Sci.*, **21**, 542 (1981).
4. S. Ribnick, H. D. Weigmann, and L. Rebenfeld, *Text. Res. J.*, **42**, 720 (1972).
5. A. B. Desai and G. L. Wilkes, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, **46**, 291 (1974).
6. J. H. Hildebrand and R. L. Scott, "The Solubility of Nonelectrolytes", ed. by Reinhold Publ. Corp., 3rd ed., 1949.

7. B. H. Knox, H. D. Weigmann, and M. G. Scott, *Text. Res. J.*, **45**, 203 (1975).
8. P. J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry", ed. by George Banta, Inc., p. 495, Ithaca, New York, 1971.
9. Y. M. Lee, K. H. Kim, and S. S. Im, *Polymer(Korea)*, **17**, 275 (1993).
10. Y. M. Lee, H. D. Kim, S. S. Im, and J. W. Kim, *Polymer(Korea)*, **17**, 4 (1993).
11. Y. M. Lee, S. H. Lee, S. S. Im, and J. W. Kim, *Polymer(Korea)*, **17**, 5 (1993).
12. Y. M. Lee, K. W. Lee, and S. S. Im, *J. Korean Fiber Soc.*, **33**, 5 (1996).
13. P. J. Makarewicz and G. L. Wilkes, *J. Polym. Sci.*, **16**, 1529 (1978).
14. J. Crank, "The Mathematics of Diffusion", ed. by Oxford University Press, 2nd ed., p. 105, Bristol, England, 1975.
15. J. S. Vrentas, C. M. Jarzebski, and J. L. Duda, *ALCHE Journal*, **21**, 894 (1975).
16. J. S. Vrentas and J. L. Duda, *Macromolecules*, **9**, 785 (1976).
17. G. Astarita and G. C. Sarti, *Polym. Eng. Sci.*, **18**, 388 (1978).
18. C. Gostoli and G. C. Sarti, *Polym. Eng. Sci.*, **22**, 1018 (1982).
19. N. L. Thomas and A. H. Windle, *Polymer*, **21**, 613 (1980).
20. N. L. Thomas and A. H. Windle, *Polymer*, **23**, 529 (1982).
21. C. J. Durning, L. Rebenfeld, W. B. Russel, and H. D. Weigmann, *J. Polym. Sci. Part B*, **24**, 1341 (1986).
22. J. Biros, L. Zemand, and D. Patterson, *Macromolecules*, **4**, 30 (1971).
23. F. N. Kelley and F. Bueche, *J. Polym. Sci.*, **1**, 549 (1961).
24. W. J. Macknight, "Introduction to Polymer Viscoelasticity", ed. by John Wiley & Sons, 2nd ed., p. 65, 1983.
25. R. P. Kambour, C. L. Gruner, and E. E. Ramagosa, *Macromolecules*, **7**, 248 (1974).
26. R. A. Ware, S. Tirtowidjojo, and C. Cohen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 2975 (1981).
27. Y. M. Lee and S. S. Im, *J. Korean Fiber Soc.*, **33**, 5 (1996).
28. N. L. Thomas and A. H. Windle, *Polymer*, **19**, 255 (1978).
29. S. Joshi and G. Astarita, *Polymer*, **20**, 1217 (1979).