

PEN 필름 중의 유기용매 확산과 용매유도 결정화

김성중 · 이영목* · 남주영 · 임승순†

한양대학교 섬유공학과, *부천대학 섬유과

(1998년 9월 25일 접수)

The Solvent Induced Crystallization and Diffusion Behavior of Solvents in Poly(ethylene 2,6-naphthalate) Film

Sung Jung Kim, Young Mok Lee*, Joo Young Nam, and Seung Soon Im†

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

*Department of Textile, Bucheon college, Bucheon-city, Kyunggi-do, Korea

†e-mail : imss007@e-mail.hanyang.ac.kr

(Received September 25, 1998)

요약: Poly(ethylene 2,6-naphthalate) (PEN)의 용매에 의한 결정화 거동을 규명하기 위하여 PEN과 dioxane 그리고 DMF의 상용성 및 확산거동의 변화로부터 결정화를 발생케 하는 주원인을 살펴보았다. 40 °C에서 dioxane의 확산거동은 Fickian거동을 나타내었으며, 20 °C와 30 °C에서의 확산거동은 Case II 거동을 나타내었다. 그러나 이런 확산들은 결정화에 의해 지배되는 겉보기 Fickian, Case II 확산이었다. 40 °C의 dioxane에서 처리된 시료는 α -crystal에서 나타나는 구정조직을 형성하였으며, Case II 거동을 나타내는 20 °C에서 처리된 시료는 결정구조가 β -crystal 이고 morphology는 amoeba 형태를 보였다. DMF의 확산거동은 dioxane의 확산거동과 유사한 거동을 나타내었으나 PEN과의 상용성은 dioxane보다 더 좋았다. 그러나 DMF와 혼합용매에서 처리된 시료는 모두 α -crystal을 형성하므로, 용매유도 결정화에서 결정형태의 차이는 온도에 따른 확산거동의 차이와 용매의 특성에 기인한다고 생각된다.

ABSTRACT: The solvent induced crystallization (SINC) behavior of poly(ethylene 2,6-naphthalate) (PEN) films is investigated by monitoring the diffusion behavior of dioxane and DMF in PEN films. The diffusion behavior of dioxane at 40 °C is not pure Fickian but apparent Fickian at which diffusion is controlled by crystallization. The diffusion behavior at 20 °C and 30 °C is not pure Case II. The samples treated in dioxane at 40 °C, which show the Fickian diffusion behavior, exhibits α -crystal and spherulitic texture. The sample treated in dioxane 20 °C, which shows Case II diffusion behavior, exhibits β -crystal and the amoeba structure. The diffusion behavior of DMF is similar to that of dioxane. However, the samples treated with DMF only show the α -crystal irrespective of treatment temperature. And then, the compatibility of DMF to PEN is better than that of dioxane to PEN. According to the above results, we think that the difference of crystalline structure in solvent induced crystallization is caused to the difference of diffusion behavior according to treatment temperature and the characteristic of solvent.

Keywords: poly(ethylene 2,6-naphthalate) (PEN), SINC, case II, β -crystal.

서 론

고분자 내로 유기용매가 확산될 때 일어나는 현상은 학문적, 공업적인 연구의 관심이 되어왔다. 특히 공업적으로는 용제염색 및 섬유용의 texturing 가공 등에 적용하였다.¹⁻³ 고분자 시료를 상용성이 좋은 유기용매에 침지하면 고분자의 유효 유리전이온도가 낮아지게 되어, 고분자 사슬을 에너지적으로 더욱 안정한 상태로 재배열시킴으로 결정화가 발생하게 된다. 이러한 현상을 용매에 의한 결정화(solvent-induced crystallization, SINC)라고 한다.⁴⁻⁷ 이러한 용매유도 결정화 거동은 용매의 상용성과 고분자 내로 용매의 확산거동에 의존한다.

고분자와 용매간의 상용성은 열역학적 이론을 근거한 용해도파라미터 개념으로 예측할 수 있다. 용해도파라미터 개념은 Hildebrand의⁸ 전 용해도파라미터 개념과 Hildebrand의 전 용해도파라미터 개념을 δ_d (dispersion solubility parameter), δ_p (polar solubility parameter), δ_h (hydrogen bonding solubility parameter)와 같은 3성분의 분자간력으로 표현한 Hansen의⁹ 3성분 용해도파라미터 개념으로 크게 나눌 수 있다. 따라서 고분자와 용매간의 상용성은 식 (1)과 같이 three dimensional difference term, 즉 두 용해도파라미터간 거리 (Δ)로 나타낼 수 있다.

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

여기서 첨자 1, 2는 각각 고분자와 용매를 나타낸다. 따라서 3성분 용해도파라미터 개념에 의해 고분자와 용매의 상용성을 예측하여 용매유도 결정화 거동의 변화를 설명할 수 있다.

고분자 내부로의 유기용매의 확산거동은 일반적으로 시간에 따른 흡착량으로 표시되는 아래와 같은 식을 이용하여 분류하고 있다.^{1,10}

$$Mt = K t^n \quad (2)$$

이때 Mt 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^{11,12} effective T_g 를 기준하여

Alfrey가 분류한 확산거동을 세분하여 분류하였고, 특히 Fickian 거동을 용매확산 시 일어나는 현상학적 거동을 관찰하여 설명하였다. 또한 Sarti 등과^{13,14} Thomas 등은^{15,16} 용매가 확산될 때 고분자 시료에 변화를 주는 임계농도와 삼투압의 변화로 확산거동을 분류하였다. 그러나 이들은 모두 고분자에서 용매의 확산개념만을 연구하였고 이를 용매에 의한 결정화 현상과는 연계하지는 않았다. 게다가 용매의 확산과 연계하지 않고 단지 용매유도 결정화에 대한 연구는 대부분 poly(ethylene terephthalate) (PET)에 대하여 연구되어져 왔다.¹⁷⁻²⁵

그러나 현재는 PET 주쇄의 benzene ring 대신 naphthalene ring을 포함한 poly(ethylene 2,6-naphthalate) (PEN)이 PET보다 우수한 물성과 열적 성질로 인하여 각광받고 있는 실정이다. 최근 PEN에 대한 대부분의 연구들은 광화학적 특성에 대해 집중되어져 왔다.²⁶ 열 결정화 연구에서 결정화온도에 따라 PEN의 결정구조는 triclinic를 갖으나 그 결정은 α -form과²⁷ β -form으로^{28,29} 분류됨을 보고하였다. 그러나 PEN의 용매유도 결정화에 대한 연구에서 유기용매 하에서 결정화가 이루어지나 α -form만이 관찰되었고 형태적으로는 구정의 형태를 나타냈다고 보고하였다.^{30,31} 그러나 이들 역시 용매유도 결정화 현상만을 관찰하였고 유기용매와 PEN의 상용성이나, 용매특성, 용매의 흡착거동과 연계하여 결정화 거동을 연구한 경우는 미흡한 상태이다.

따라서 본 연구에서는 PEN의 용해도파라미터를 구하였고 또한 PEN과 상용성이 우수한 용매들을 선택하여 용매의 확산거동을 관찰하고 그에 따른 차이로 용매유도 결정화 현상을 고찰하였다.

실 험

시료 및 시약. 시료로는 두께 170 μm 의 무배향 무정형 PEN 필름 (KOLON Co. Ltd.)을 사용하였다. 모든 시료는 2×4 cm² 크기로 잘라서 용매에 침지하였다. 확산 실험은 1,4-dioxane과 *N,N*-dimethylformamide (DMF)를 용매로 사용하였고, 또한 DMF와 dioxane의 비가 20 : 80, 50 : 50, 80 : 20 (v : v)인 혼합용매를 사용하였다. 사용한 용매는 모두 1급 시약을 사용하였으며 흡착실험 후 흡착된 용

매의 제거를 위해 methyl alcohol을 사용하였다.

흡착실험. 흡착실험은 일정온도 (0, 10, 30, 40 °C)로 유지된 항은 수조에서 행했다. 각 용매에 침지된 시료를 일정시간 간격별로 꺼내어 시료 표면에 묻어 있는 용매를 제거하기 위해 거름종이로 시료 표면을 닦아낸 후, 밀폐된 용기 안에 넣어서 전자저울 (Sartorius ISO 9001)로 무게변화량을 측정하였다.

Wide-Angle X-ray Scattering (WAXS) 측정.

용매의 흡착 후, 필름 내부에 잔존하는 용매를 제거하기 위하여 methyl alcohol에 24시간동안 침지시켜 용매를 추출하고 진공오븐에서 72시간 건조시킨 PEN 필름을 Ni-filtered $Cu\alpha$ X-선 회절기 (Rigaku Denki RAD-C)를 사용하여 40 KV, 40 mA에서 $2\theta=5^\circ$ 부터 35° 까지 $5^\circ/\text{min}$ 으로 equatorial scanning하여 X-ray 회절 강도 곡선을 얻었다.

유리전이온도 측정. Differential scanning calorimeter (DSC, Mettler DSC 30)를 사용하여 측정 온도 범위를 30 °C에서 300 °C로 하고 scan speed를 $10^\circ/\text{min}$ 으로 하여 무정형 무처리 PEN 필름의 유리전이온도를 측정하였다.

편광현미경 관찰. Hot stage가 장착된 Leitz 편광현미경 (Leitz Laborlux 12 POLS)을 이용하여 용매유도 결정화 시료와 열 결정화 시료의 morphology를 관찰하였다. 용매유도 결정화에 사용한 시료는 PEN을 300 °C의 hot press에서 용융 압착하고 급냉하여, 12-20 μm 두께의 무정형 필름을 제조하여 얻었다. 제조된 필름을 hot stage에서 일정온도 (20 °C와 40 °C)로 유지된 용매에 침지시켜 morphology를 편광현미경으로 관찰하였다. 또한 열 결정화 시료는 위와 같은 방법으로 제조하여, 200 °C와 260 °C로 유지된 hot stage 위에서 열 결정화시켜 morphology를 관찰하였다.

결과 및 고찰

Table 1에는 Hoy의 법칙을³² 사용하여 계산한 PEN의 용해도파라미터 (δ), 2가지 단일용매의 δ 그리고 PEN과 용매와의 용해도파라미터 거리 (Δ)를 식 (1)로 계산하여 나타내었다 PEN의 aliphatic 부분의 용해도파라미터 값이 12.1이고, aromatic 부

Table 1. Solubility Parameters of Solvents and Their Distances from PEN

	δ_d	δ_p	δ_h	δ	Δ
dimethyl formamide (DMF)	8.52	6.70	5.50	12.15	1.67
dioxane	9.30	0.90	3.60	10.01	5.46
PEN	7.46	5.97	4.44	10.54	-

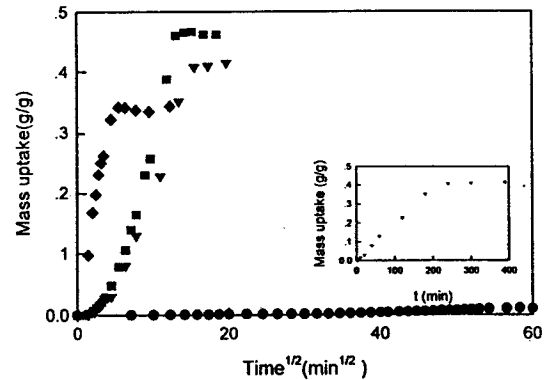


Figure 1. Mass uptake per mass of dry polymer versus $t^{1/2}$ for dioxane sorption in amorphous PEN films at 10 °C (●), 20 °C (▼), 30 °C (■), and 40 °C (◆).

분의 용해도파라미터 값이 9.75이므로 DMF와 dioxane은 각각 PEN의 aliphatic 부분과 aromatic 부분에 상용성이 더 좋을 것을 알 수 있다. 그러나 δ 로 생각하면 dioxane이 PEN과 상용성이 더 좋을 것을 알 수 있다. 그러나 Δ 로 보았을 때, dioxane ($\Delta=5.46$)보다 DMF ($\Delta=1.67$)가 PEN과의 용해도파라미터 거리 (Δ)가 가깝다는 것을 알 수 있다.

Fig. 1은 처리온도별로 무정형 PEN 필름에서 dioxane의 확산거동을 시간의 제곱근에 대하여 각각 나타낸 것이다.

40 °C의 경우, 초기의 흡착량은 시간의 제곱근에 비례하여 증가하다가 포화 흡착량에 이르기까지는 concave하게 증가하는 것을 볼 수 있다. 20 °C와 30 °C의 흡착곡선을 보면 초기에 유도시간이 있으며 시간의 제곱근에 비례하지 않고 positive curvature를 보이고 있다. 이것을 시간에 대하여 다시 plot하면 흡착량이 시간에 대하여 직선적인 경향을 나타내고 있음을 알 수 있다.

Alfrey 등과¹ Thomas 등^{15,16} 그리고 Vrentas에¹¹

따르면 Fickian 거동은 용매가 고분자에 대하여 상용성이 좋아 확산이 용매의 농도에 의존하고, 용매 확산 시 고분자 사슬의 완화속도보다 용매의 mobility가 큰 경우에 일어나는 확산형태라고 설명하였다. 그리고 확산의 현상학적인 관찰에 의해 흡착량이 시간의 제곱근에 비례하여 증가하다 포화치에 이르기 전에 concave한 흡착거동을 보인다고 보고하였다. 또한 Case II 거동은 용매가 고분자에 대하여 상용성이 낮고, 고분자 사슬의 완화속도가 용매의 mobility를 제어하는 확산형태이며 흡착량이 포화 흡착량에 이르기 까지 시간에 비례하여 증가한다고 보고하였다. 그리고 같은 용매를 사용할 경우도, 처리온도가 높아짐에 따라 용매와 고분자의 상용성이 증가하고 온도의 영향으로 고분자 사슬의 완화속도가 빨라짐에 따라 확산의 거동은 변화할 수 있음을 보고한 바 있다.

따라서 40 °C에서 dioxane의 흡착곡선의 형태는 Fickian 거동을 나타내고, 20 °C와 30 °C에서의 dioxane의 흡착곡선의 형태는 Case II 거동임을 알 수 있다.²²⁻²⁴ 이는 처리온도의 영향에 의해 확산거동이 변화됨을 나타내는 것으로 생각한다. 처리온도 10 °C 이하에서는 흡착이 일어나지 않았다.

Fig. 2는 무정형 PEN에 시간별로 40 °C의 dioxane을 처리한 필름의 WAXD의 강도곡선을 나타내었는데, Fig. 1과 비교하여 보면 용매의 흡착초기부터 결정화가 발생하며, 포화 흡착량에 도달하는 흡착시간 이하인 30분이 되면 결정화가 거의 다 이루어지는 것을 볼 수 있었다. 그 이후에는 결정화가 일어나지 않았다.

Fig. 3은 20 °C의 dioxane 처리시간에 따른 WAXD의 강도곡선을 나타내었다.

그림에 나타나듯이 용매흡착 초기에는 결정화가 발생하지 않고 처리시간이 30분에 이르러서 결정화가 발생하며 그 이후에는 포화 흡착량에 도달할 때까지 결정화가 발생됨을 알 수 있다.

용매의 확산거동과 용매유도 결정화의 관계를 알아보기 위하여 용매가 시료 내부로 침투했을 때 저하된 유리전이온도(effective T_g)와 용매확산 시 고분자 구조에 물리적인 변화가 생기기 시작하는 임계농도분율을 아래의 Kelley-Bueche식을 이용하여 구하였다.³³

$$T_g = \frac{(\Delta\alpha_p T_{g,p}^\circ(1-\phi_s) + \alpha_s T_{g,s}^\circ \phi_s)}{(\Delta\alpha_p(1-\phi_s) + \alpha_s \phi_s)} \quad (3)$$

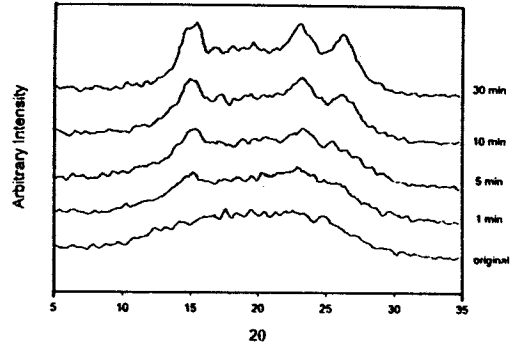


Figure 2. X-ray diffraction curves of PEN films treated with dioxane at 40 °C.

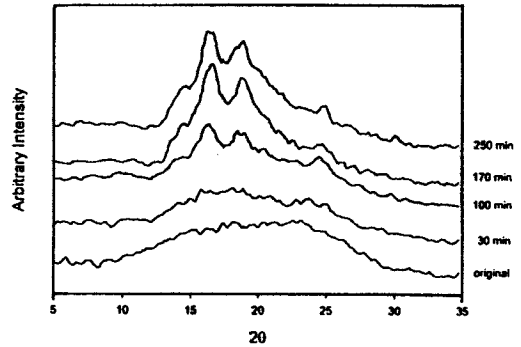


Figure 3. X-ray diffraction curves of PEN films treated with dioxane at 20 °C.

$$\phi_s = \frac{M_\infty}{\rho_s/\rho_p + M_\infty} \quad (4)$$

여기서 $T_{g,p}^\circ$, $T_{g,s}^\circ$ 는 순수한 고분자와 용매의 유리전이온도, ϕ_s 는 용매의 부피분율, $\Delta\alpha_p$ 는 유리전이온도에서 고분자의 열팽창 계수의 변화, α_s 는 용매의 열팽창 계수, M_∞ 는 평형 흡착량, ρ_s , ρ_p 는 용매와 고분자의 밀도를 나타낸다.²²⁻²⁴

임계농도분율은 식 (3)에서 좌측의 T_g 를 용매 처리온도로 놓고 그때의 ϕ_s 를 구하여 얻었다.^{4,22-24} 이렇게 하여 얻은 유효 유리전이온도 값과 임계농도분율을 Table 2에 나타내었다.

포화 흡착량을 가지고 식 (3)으로 계산한 dioxane을 함유한 PEN의 유효 유리전이온도가 bulk상태의 PEN의 유리전이온도(121.3 °C)보다 낮고 처리온도 10 °C인 경우를 제외하고는 용매의 처리온도보다 낮

Table 2. Physical Data of PEN Immersed in Dioxane and DMF

	saturation concentration, M_{∞} (g/g polymer)	critical concentration, C^* (g/g polymer)	effective T_g (°C)
dioxane	10 °C	0.01	114
	20 °C	0.41	20
	30 °C	0.46	16
	40 °C	0.36	25
DMF	0 °C	0.04	81
	10 °C	0.26	-7
	30 °C	0.28	-10
	40 °C	0.27	-8

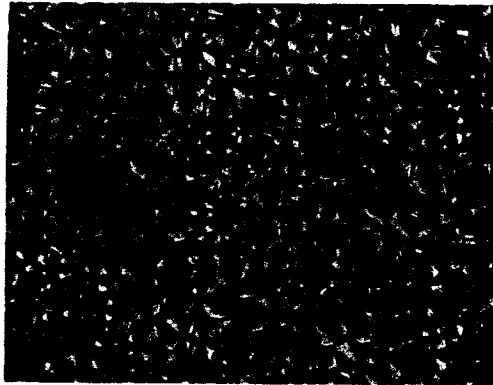
거나 같음을 알 수 있다. 그리고 식 (3)의 좌측에 처리온도를 넣고 계산한 PEN의 구조에 변화를 주기 시작하는 농도분율인 임계농도분율은 처리온도가 높아짐에 따라 감소함을 보이고 있다. 이는 처리온도도 미세구조의 변화에 영향을 미치는 인자이므로, 처리온도가 높아짐에 따라 임계농도분율이 감소하고 따라서 용매가 미세구조에 영향을 미치기가 더욱 용이해져 결정화가 쉽게 발생됨을 계산된 값으로 예상할 수 있다.

Fig. 1에서 포화 흡착량을 보면 처리온도가 증가함에 따라 흡착량이 증가하나, 처리온도 40 °C에서의 흡착량은 20 °C와 30 °C의 것보다 오히려 감소함을 나타내고 있다. 일반적으로 용매의 흡착량은 용매가 침투할 수 있는 무정형 부분의 부피와 고분자와 용매의 상용성에 의존하는 것으로 알려져 있다.²⁵ 그러므로 40 °C에서 포화 흡착량의 감소는 처리온도의 증가에 따라 상용성이 증가함으로 용매의 침투에 따라 흡착초기부터 결정화가 발생하고 같은 처리시간에서 20 °C와 30 °C에서 처리된 필름보다 더 많은 결정화가 발생하여, 고분자의 결정화한 영역에서 더 많은 용매가 밀려나게 되어 포화 흡착량이 20 °C와 30 °C의 것보다 감소하는 것으로 생각된다.^{4,22} 또한 Fig. 1과 2에서 보는 바와 같이 40 °C에서 흡착초기부터 결정화가 발생하고 포화 흡착량에 도달하기 이전에 결정화가 거의 다 이루어지는 것을 볼 수 있다. Fickian확산은 용매의 농도에 의존하는 확산임으로 필름 내부에서 농도의 구배가 형성된다. 따라서 미량의 용매가 확산되면 즉시 결정화가 발생하고 흡착곡

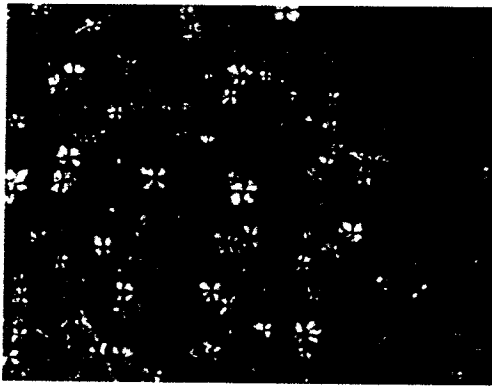
선이 concave한 부분 이후, 즉 필름의 양끝 단에서 확산된 용매가 필름의 중앙에서 만나는 시간 이후에는 흡착량의 증가에 관계없이 결정화는 거의 발생하지 않는 것으로 생각된다. 또한 40 °C의 경우는 낮은 처리온도의 경우보다 상용성이 높아서, 용매에 의해 결정화가 일어나지 않는 고분자의 경우에는 포화 흡착량이 더 많아야 하나 오히려 더 적은 흡착량을 나타낸다. 따라서 이경우의 Fickian확산은 Alfrey 등의¹ 정의에 의한 순수한 Fickian이 아니고 용매의 확산과 더불어 결정화가 발생하고 포화 흡착량에 도달하기 전에 결정화는 이미 거의 다 발생하여 용매의 확산을 제어하게 되어 나타난 즉 결정화에 의해 용매의 확산이 지배되어 나타나는 겉보기 Fickian확산 거동이라 생각된다.

처리온도가 40 °C보다 낮은 경우는 Fig. 1, 3과 Table 2를 비교하여 보면, 흡착량이 유도시간을 거쳐 고분자의 구조에 영향을 미치는 임계농도분율에 도달하기 전까지는 용매유도 결정화가 발생하지 않음을 알 수 있으며, 이후 포화 흡착량에 이르기까지 결정화가 발생함을 알 수 있다. Case II 거동은 용매의 확산에 의하여 팽윤된 부분과 용매가 아직 확산하지 못한 부분이 선명하게 나누어지는 diffusion front가 나타나며, 이러한 front는 시간에 비례하여 전진하고 front가 만나는 시점이 포화 흡착량에 도달하는 것으로 알려져 있다.²²⁻²⁵ 따라서 용매의 농도가 임계농도에 이르면 front가 전진하고 front뒤쪽의 팽윤된 부분에서 용매농도가 임계농도 이상이 되면 결정화가 발생하므로 front가 전진함에 따라 결정화가 순차적으로 일어나는 것을 알 수 있다. 따라서 이경우의 확산거동도 Thomas 등이^{15,16} 관찰한 순수한 Case II 확산거동이 아님을 알 수 있다.

PEN의 열 결정화에 대한 연구는 주로 Zachmann 등에^{28,29} 의해 연구되어져 왔는데, 이들에 의하면 PEN은 용융온도와 결정화온도에 따라 결정구조는 triclinic으로 동일하나 α -form과 β -form의 두 가지 결정형태를 보인다고 보고하였다. 이들은 PEN을 280 °C에서 용융시킨 후, 210 °C이하에서 등온결정화 시키면 α -form을, 210 °C 이상에서 등온결정화 시키면 β -form을 형성하며, 용융온도를 300 °C로 한 후, 240 °C이하에서 등온결정화 시키면 α -form을, 240 °C 이상에서 등온결정화 시키면 β -form을 형성



(a)



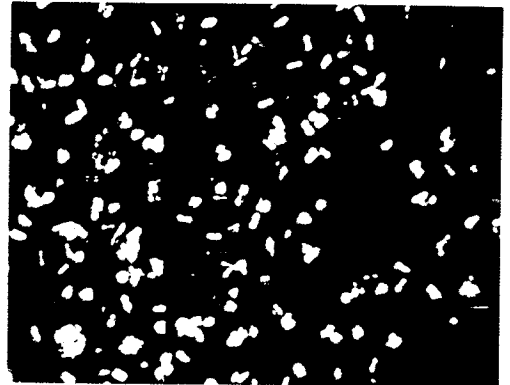
(b)

Figure 4. Morphological change of crystal structure according to the crystallization process. bar: 25 μm . (a) Annealing at 200 $^{\circ}\text{C}$ and (b) SINC at 40 $^{\circ}\text{C}$.

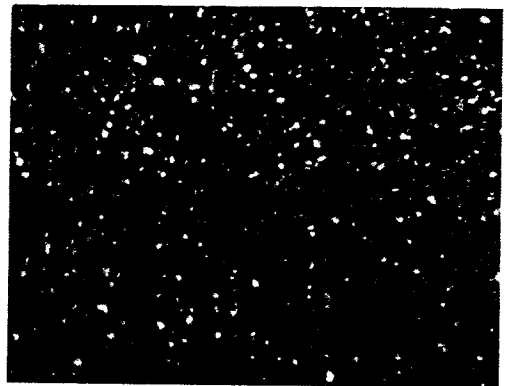
함을 관측하였다. 또한 α -form은 한 unit cell 내에 한 개의 chain이 통과하며, α -form보다 열역학적으로 안정한 β -form은 한 unit cell 내에 4개의 chain이 통과하는 것으로 보고하였다.

Fig. 2는 처리온도 40 $^{\circ}\text{C}$ 의 경우로 $2\theta=15.63$, 23.31과 26.98 $^{\circ}$ 에서 α -form의 (010), (100) 그리고 ($\bar{1}10$)의 회절피크를 보이고 있고, 20 $^{\circ}\text{C}$ 의 경우인 Fig. 3을 보면 $2\theta=6.44$ 과 18.54, 25.52 $^{\circ}$ 에서 β -form의 ($\bar{1}\bar{1}1$)과 (020), (242)에 해당하는 결정 반사가 발생함을 알 수 있다.

Fig. 4의 (a)와 (b)에 각각 40 $^{\circ}\text{C}$ 의 dioxane에서 용매유도 결정화한 시료와 200 $^{\circ}\text{C}$ 에서 열 결정화한 시료의 편광현미경 사진을 나타내었다. 그리고 Fig. 5는 각각 20 $^{\circ}\text{C}$ 의 dioxane에서 용매유도 결정화한



(a)



(b)

Figure 5. Morphological change of crystal structure according to the crystallization process. bar: 25 μm . (a) Annealing at 260 $^{\circ}\text{C}$ and (b) SINC at 20 $^{\circ}\text{C}$.

시료와 260 $^{\circ}\text{C}$ 에서 열 결정화 시료의 사진이다.

Kim 등은³⁴ 열 결정화에 대한 morphology의 연구에서 α -form의 결정은 구정만을 형성하고, β -form은 amoeba type의 결정을 형성함을 보고한 바 있다.

40 $^{\circ}\text{C}$ 의 dioxane에서 처리된 시료는 200 $^{\circ}\text{C}$ 에서 열 결정화에서 보이는 것과 같이 전형적인 구정의 형태를 보이고 있고 20 $^{\circ}\text{C}$ 의 dioxane에서 처리된 시료는 260 $^{\circ}\text{C}$ 에서 열 결정화시킨 시료보다 크기는 작으나 amoeba 형태를 보이고 있다.

Fig. 2, 3 그리고 4, 5에서 알 수 있듯이 dioxane으로 용매유도 결정화할 경우 처리온도에 따라 PEN의 결정형태가 바뀔 수 있음을 관찰할 수 있다. 그러나 그림에는 나타내지 않았지만 같은 Case II 거동을 나타내는 30 $^{\circ}\text{C}$ 의 dioxane 경우에는 α -form을 형성

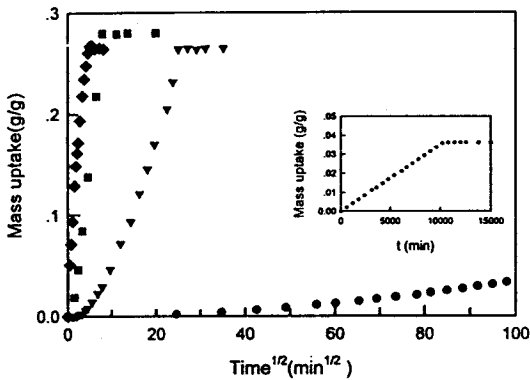


Figure 6. Mass uptake per mass of dry polymer versus $t^{1/2}$ for DMF sorption in amorphous PEN films at 0 °C (●), 10 °C (▼), 30 °C (■), and 40 °C (◆).

하였다.

Fig. 6은 DMF의 처리온도에 따른 PEN 필름에 대한 흡착량을 시간의 제곱근으로 나타내었다.

0 °C와 10 °C의 경우에는, 20 °C의 dioxane에서의 확산거동과 같은 Case II 확산거동을 보이고 있으며, 30 °C에서는 흡착곡선이 시간의 제곱근에 비례하여 증가하는 거동을 보이나 Fickian거동의 또 하나의 특징인 concave한 거동을 보이지 않으므로 이는 비정상적 거동을 나타내고 있다.^{15,16} 또한 40 °C의 경우, 40 °C의 dioxane에서의 확산거동과 같은 Fickian거동을 보임을 알 수 있었다. 또한 처리온도의 증가에 따라 포화 흡착량에 도달하는 시간은 감소하고 포화 흡착량은 증가하나, 처리온도 40 °C에서의 포화 흡착량은 10 °C와 30 °C의 것보다 상대적으로 감소함을 나타내고 있다. 이러한 확산거동은 dioxane과 유사한 경향을 보이고 있다.

Fig. 7은 10 °C의 DMF에서 처리시간에 따른 X-ray 회절곡선을 나타내었다.

피크의 형태는 Fig. 2의 α -form과 같았으나 용매에 침지한 후 바로 결정화가 발생하지 않고 일정시간이 지난 후부터 결정화가 이루어지는 형태는 Fig. 3과 유사함을 알 수 있다. PEN에 DMF를 처리한 경우는 처리온도에 상관없이 β -form이 생성되지 않았다. 0 °C에서 DMF를 처리한 경우에는 미량의 흡착은 이루어지나 결정화는 발생하지 않았다. 또한 PEN에 dioxane과 aniline 등을 60 °C이상에서 처리한 용매유도 결정화에 관한 다른 연구에 의하면 구

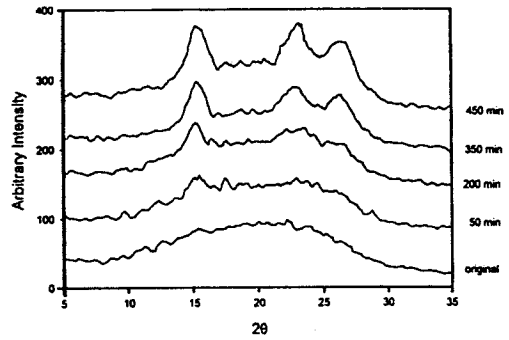


Figure 7. X-ray diffraction curves of PEN films treated with DMF at 10 °C.

정의 형태를 가지는 결정만이 즉 α -form만이 생성됨을 보고하였다.^{30,31}

따라서 dioxane과 DMF로 PEN에 용매유도 결정화를 할 경우, 결정화 거동이 차이가 나는 원인을 종합하여 보면 용매의 상용성 및 특성 그리고 처리온도와 확산거동의 차이 등에 기인하는 것으로 생각할 수 있다.

우선 용매의 상용성의 측면을 보면, dioxane이 10 °C이하에서는 흡착이 일어나지 않는 것과 달리 이보다 저온인 0 °C에서도 DMF는 확산이 일어나는 것을 볼 수 있고, 흡착곡선들을 비교하면 DMF가 흡착속도가 빠르고 포화 흡착량은 낮다. 또한 Table 2에서 볼 수 있듯이 계산된 임계농도분율도 훨씬 작다. 즉 DMF가 dioxane에 비해 PEN에 대하여 상용성이 좋음을 나타낸다. 그러므로 상용성의 척도는 전 용해도파라미터에 의한 수치보다도 용해도파라미터 거리 (Δ)에 의해 상용성을 판단하는 것이 타당하다는 것을 알 수 있다. 그리고 같은 처리온도에서 dioxane보다 DMF가 훨씬 PEN 필름의 미세구조에 영향을 미치기가 용이함을 의미하는 것이다. 즉 같은 양의 용매가 흡착되더라도 결정화 속도가 빠름을 알 수 있다.

처리온도도 용매유도 결정화에 큰 영향을 미치는 인자이다. Dioxane의 경우, 40 °C에서의 확산거동은 Fickian거동을 보이고, 이 이하의 온도에서는 Case II 거동을 보이므로 처리온도에 따라 확산거동이 변함을 확인할 수 있는데 이것은 주요 원인이 상용성이 증가에 기인하는 것이다. 따라서 처리온도의 변화에 확산거동이 변화하고 이는 결정화에 영향을 준다. 그

러므로 Fickian 확산 같이 용매가 확산과 동시에 결정화가 발생할 때는 β -form의 형성이 일어나지 않고, Case II 거동을 보여야 β -form이 발생하는 것으로 생각한다. 그러나 처리온도가 30 °C인 경우는 같은 Case II 거동을 보여도 β -form이 발생되지 않았다. 따라서 Case II 확산이면서 확산속도가 느릴 경우, 결정화 시에 고분자 사슬의 packing이 안정적으로 일어나서 에너지적으로 더 안정한 구조인 β -form이 생성되는 것으로 생각된다.

그러나 같은 Case II 거동을 보이고 dioxane의 처리온도보다 낮아도 DMF는 β -form이 형성되지 않았으므로 상용성, 처리온도와 더불어 용매의 특성도 결정화 차이의 원인임을 알 수 있다. DMF의 경우는 dioxane와 달리 PEN의 aliphatic 부분과 상용성이 좋다. 그리고 Fig. 2와 Fig. 7을 비교하여 보면, 같은 α -form을 형성하고 있으나 DMF에서 처리된 시료의 경우 a축에 수직방향의 결정입자 폭에 해당하는 (010)의 회절피크가 naphthalene ring과 평행한 ($\bar{1}$ 10)보다 우세하게 성장함을 알 수 있다. 이는 DMF가 PEN의 aliphatic 부분에 상호작용을 일으켜 naphthalene ring의 packing보다는 aliphatic 부분의 packing에 영향을 더 미치기 때문으로 사료된다. 따라서 PEN의 용매유도 결정화에서 β -form의 형성조건은 PEN과 상용성이 있어 결정화가 일어날 수 있고 PEN의 aromatic 부분과 상용성이 있는 용매를 선정하여야 하며, 용매의 확산이 Case II 거동이 되게 조절하고 이 확산거동에서 처리온도를 적절히 선택하여야 할 것으로 생각된다.

따라서 용매의 특성이 변화함에 따라 PEN의 결정구조가 변화되는지를 알아보기 위하여, DMF에 dioxane을 첨가한 혼합용매를 만들어 확산거동과 결정화 거동을 고찰하였다.

Fig. 8은 DMF와 dioxane의 비가 80:20인 혼합용매에 PEN을 처리온도에 따라 침지시켜 시간의 제곱근에 대해 흡착량을 나타낸 그림이고, Fig. 9는 혼합용매의 처리온도에 따른 X-ray 회절곡선을 나타내었다.

이 처리온도 범위에서는 처리온도에 관계없이 Case II 거동을 보이고 있다. 같은 처리온도에서 순수한 DMF로 처리하여 포화 흡착량에 도달하는 시간과 포화 흡착량을 비교하면 혼합용매를 사용한 경우

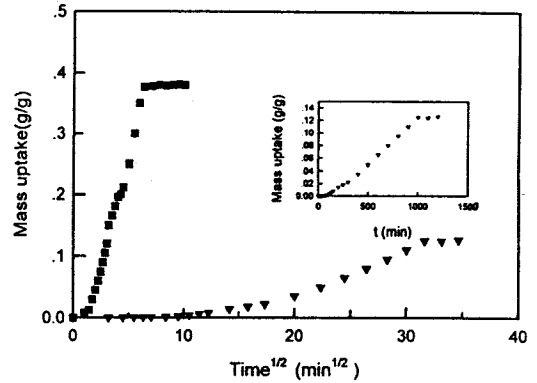


Figure 8. Solvent uptakes of PEN films treated with DMF/dioxane(80/20) at 10 °C (▼) and 20 °C (■).

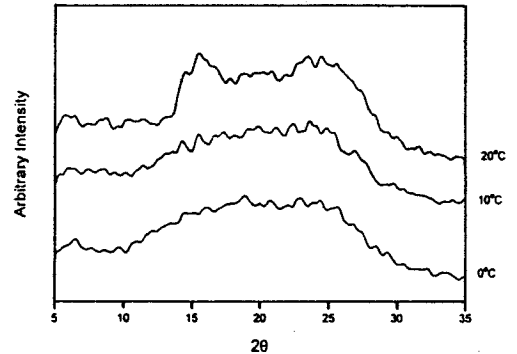


Figure 9. X-ray diffraction curves of PEN films treated with DMF/dioxane(80/20) at various temperature.

가 포화 흡착량에 도달하는 시간은 더 느렸으며 포화 흡착량은 20 °C의 경우는 더 많았고 10 °C의 경우는 적었다. 20 °C의 경우 회절곡선은 앞의 DMF의 경우와 같은 α -form을 형성하였으나 그 회절강도는 낮았다. 그리고 10 °C의 경우는 결정에 의한 회절이 거의 보이지 않았다. 따라서 20 °C의 경우, 포화 흡착량이 증가한 것은 상용성의 증가에 의한 것이 아니라 결정화가 적게 일어남에 따라 발생하는 것으로 생각할 수 있다. 그리고 dioxane은 처리온도 10 °C에서는 흡착과 결정화가 발생하지 않았다. 따라서 10 °C에서 혼합용매를 사용할 경우 dioxane이 흡착이 일어나지 않고 DMF의 흡착도 방해해서 결정화가 일어나지 않은 것으로 생각된다.

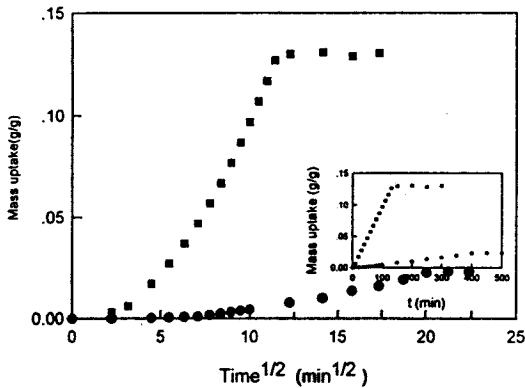


Figure 10. Solvent uptakes of PEN films treated with DMF/dioxane at 20 °C. DMF/dioxane=50/50 (■) and 20/80 (●).

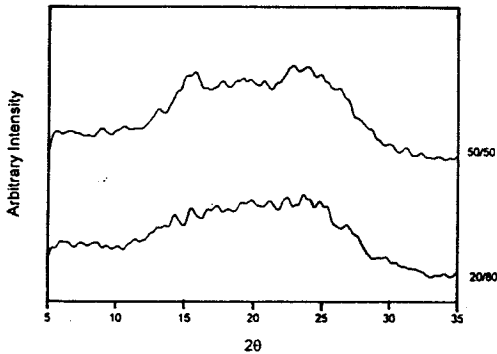


Figure 11. X-ray diffraction curves of PEN films treated with DMF/dioxane (50/50 and 20/80) at 20 °C.

Fig. 10과 11에 각각 20 °C의 혼합용매들 (DMF : dioxane=50 : 50, 20 : 80)에서의 흡착곡선과 용매유도 결정화된 시료의 X-ray 회절곡선을 나타내었다.

확산거동은 모두 전형적인 Case II 거동을 보이고 있고, 또한 포화 흡착량은 50 : 50보다 20 : 80이 현격하게 감소함을 볼 수 있다. 그리고 50 : 50인 경우 α -form을 형성하였으나 더욱 diffuse한 결정반사를 보였다. 20 : 80인 경우에는 결정화가 발생되지 않았다. 따라서 DMF에 dioxane이 혼합되었고 처리온도도 낮아서 용매의 확산이 늦어지고 그에 따라 결정이 생성되는 시간도 더욱 길어지므로 β -form이 생성될 가능성이 있다고 생각하였으나, 용매들에 의해 오히려 결정화가 방해되고 결정구조의 변화에 영향을

주지 못하는 것으로 사료된다. 따라서 dioxane이외의 용매를 사용한 용매유도 결정화에서 β -form을 얻기 위해서는 dioxane과 유사한 특성을 갖는 PEN의 aromatic 부분과 상호작용이 있으나 상용성이 크지 않은 단일용매를 선정하여야 할 것으로 생각된다.

결론

이상과 같은 실험으로 비교 분석하여 본 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. Dioxane과 DMF의 흡착거동은 유사한 경향을 나타내었으나 DMF는 PEN에 대하여 dioxane보다 상용성이 더 좋아 더 낮은 처리온도에서도 흡착이 일어났다. 흡착곡선과 X-ray 회절곡선을 비교하여 본 결과, 두 용매의 확산은 순수한 Fickian이 아니고 용매의 확산이 결정화에 지배되어 나타나는 겉보기 Fickian 확산 거동이라 생각되며 Case II 확산거동도 Thomas 등이 관찰한 순수한 Case II 확산거동이 아님을 알 수 있다.

2. 열 결정화에서만 생성되던 PEN의 β -form을 처리온도 20 °C의 dioxane에서 PEN을 용매유도 결정화하여 얻을 수 있었다. 그러나 그 이외의 처리온도나 DMF를 사용한 경우는 α -form만이 형성됨을 확인하였다.

3. 혼합용매의 경우에는 β -form이 생성되지 않고 모두 α -form을 형성하고 오히려 결정형성을 방해함을 알 수 있었다. 따라서 PEN에 용매유도 결정화를 하여 β -form을 형성하기 위해서는 PEN의 aromatic 부분과 상호작용은 있으나 상용성이 크지 않은 단일용매를 선정해야 하고 확산거동은 Case II 거동이 되도록 하여야 할 것으로 생각된다.

참고 문헌

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. H. B. Hopfenberg, V. T. Stannett, and G. M. Folk, *Polym. Eng. Sci.*, **15**, 261 (1975).
4. R. A. Ware, S. Tirtowidyjojo, and C. Cohen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 2975 (1981).
5. J. Crank and G. S. Park, "Diffusion in Polymers", Aca-

- demic Press, New York, 1975.
6. C. J. Durning, L. Rebenfeld, W. D. Russel, and H. D. Weigmann, *J. Polym. Sci. : Polymer Physics*, **24**, 1321 (1986).
 7. A. B. Desai and G. L. Wilkes, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, **46**, 29 (1974).
 8. J. H. Hildebrand and R. L. Scott, "The Solubility of Non-Electrolytes", 3rd Ed., Dover, New York, 1949.
 9. C. M. Hansen, *J. Paint Technol.*, **39**, 104 (1967).
 10. J. Crank, "The Mathematics of Diffusion", 2nd Ed., p. 105, Oxford University Press, Bristol, England, 1975.
 11. J. S. Vrentas, C. M. Jarzelski, and J. L. Duda, *AIChE Journal*, **21**, 894 (1975).
 12. J. S. Vrentas and J. L. Duda, *Macromolecules*, **9**, 785 (1976).
 13. G. Astarita and G. C. Sarti, *Polym. Eng. Sci.*, **18**, 388 (1978).
 14. C. Gostoli and G. C. Sarti, *Polym. Eng. Sci.*, **22**, 1018 (1982).
 15. N. L. Thomas and A. H. Windle, *Polymer*, **21**, 613 (1980).
 16. N. L. Thomas and A. H. Windle, *Polymer*, **23**, 529 (1982).
 17. H. Jameel, J. Waleman, and L. Rebenfeld, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 1795 (1981).
 18. H. Jameel, H. D. Noether, and L. Rebenfeld, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 773 (1982).
 19. S. S. Im and H. S. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, 1801 (1989).
 20. Y. M. Lee, K. H. Kim, and S. S. Im, *Polymer(Korea)*, **17**, 275 (1993).
 21. Y. M. Lee, S. H. Lee, S. S. Im, and J. W. Kim, *Polymer(Korea)*, **17**, 569 (1993).
 22. Y. M. Lee and S. S. Im, *J. Korean Fiber Soc.*, **32**, 697 (1995).
 23. Y. M. Lee, K. W. Lee, and S. S. Im, *J. Korean Fiber Soc.*, **33**, 412 (1996).
 24. Y. M. Lee and S. S. Im, *Polymer(Korea)*, **21**, 605 (1997).
 25. P. J. Makarewicz and G. L. Wilkes, *J. Polym. Sci.*, **16**, 1529 (1978).
 26. V. L. Bell and G. F. Pezdirtz, *J. Polym. Sci. : Polym. Chem. Ed.*, **21**, 3083 (1983).
 27. Z. Mencik, *Chem. Prim.*, **17**(2), 78 (1967).
 28. H. G. Zachmann, D. Wiswe, R. Gehrke, and C. Riekel, *Makromol. Chem. Suppl.*, **12**, 175 (1985).
 29. S. Buchner, D. Chen, R. Gehrke, and H. G. Zachmann, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **155**, 357, (1988).
 30. P. J. Markarewicz and G. L. Wilkes, *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 3347 (1978).
 31. A. B. Desai and G. L. Wilkes, *J. Polym. Sci. Polym. Symp.*, **46**, 291 (1974).
 32. D. W. van Krevelen, "Properties of Polymers", p. 219, Elsevier, Inc., Amsterdam, 1990.
 33. F. N. Kelley and F. Bueche, *J. Polym. Sci.*, **1**, 549 (1961).
 34. J. C. Kim, Ph. D. Thesis, Univ. of Akron, 1995.