

고분자의 결정화 속도함수를 구하는 실험적 방법: 비등온 결정화 실험과 등온 결정화 실험

방보현, 백두현, 박연흠*

충남대학교 섬유공학과, *성균관대학교 섬유공학과

Predicting Crystallization Rate Function of a Polymer: Nonisothermal vs Isothermal experiments

Bo Hyun Bang, Doo Hyun Baik, and Yun Heum Park*

Dept. of Textile Eng., Chungnam National University

**Department of Textile Engineering, Sungkyunkwan University*

1. 서 론

실제 공정상에서 발생하는 고분자의 결정화는 일정한 온도하에서 일어나는 등온 결정화 과정이 아니고 온도가 계속해서 변화하는 상태에서 일어나는 비등온 결정화이며 또한 분자가 배향된 채로 결정화가 일어나므로 그 거동을 실험적으로 해석하기란 쉽지 않다.

실제 섬유 제조 공정상에서의 결정화 거동을 해석하기 위해서는 냉각영역 분석(quenching zone analysis)을 필요로 하게 되는데 이를 위해서는 온도에 따른 결정화 속도의 연구가 필수적으로 따르게 된다.¹ 섬유 고분자의 결정화 속도를 실험적으로 구하는 방법은 여러 가지가 보고 되고 있다. 접근 방법으로는 크게 등온 결정화 실험과 비등온 결정화 실험이 있는데 등온 결정화 실험에 대한 접근은 이전 연구^{2,3}에서 이미 보고하였고 본 연구에서는 Ziabicki의 최근의 비등온 결정화 연구^{4,5,6}를 기본으로하여 PBT의 비등온 결정화 속도를 실험에 의하여 구하고 이를 이전 연구에 의한 data와 비교 분석 하였다. 또한 그에 따른 Ziabicki의 방법에 대한 실험적인 문제점을 제기하였다.

2. 실험

본 연구에 사용된 시료는 poly(butylene terephthalate)(PBT, SK케미칼 제품, IV=0.807)를 사용하였으며 열분석 장치는 TA-Instrument DSC 2910을 사용하였다. 모든 시료는 250℃에서 일정시간 용융하여 열이력(thermal history)을 제거한 후 각각 2, 5, 7, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40℃/min의 냉각속도로 결정화 피크를 얻었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 비등온 결정화 방법

이 연구에서 상변환(phase transition)에 대한 일반적인 개념은 수정되어진 Kolmogoroff-Avrami-Evans의 이론^{7,8,9}이 사용되어진다. 비등온 결정화시는 대부분 선형성에서 벗어나므로 Avrami식을 그대로 적용하기가 어렵고 비선형성을 고려하여 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$P(t) = [-\ln(1 - x(t))]^{1/m} \in (0, \infty) \quad (1)$$

여기서 $P(t)$ 는 변환도(degree of transformation), 즉 결정화도를 나타내고 x 는 v_{cr}/v_{tot} 로써 시료 전체의 부피중에 결정이 차지하는 부피의 분률이며 m 은 등온조건에서 얻어지는 Avrami 지수로써 상수가 된다. 이때, 냉각속도(cooling rate) \dot{T} 이 0이 아닌 상수일 때 결정화도와 cooling rate, 그리고 결정화 속도사이의 관계는 다음과 같은 온도에 대한 적분으로 표현되어진다.

$$\begin{aligned} P(t) \rightarrow P[T(t)] &= \frac{1}{\dot{T}} \int_{T(0)}^{T(t)} K(T) dT \\ &= \frac{1}{\dot{T}} \int_{T(0)}^{T(t)} K_{st}(T) \{1 + [A_1(T) + B_1(T)]\dot{T} \\ &\quad + [A_2(T) + B_2(T) + A_1(T)B_1(T)]\dot{T} + \dots\} dT \quad (2) \end{aligned}$$

여기에서 K_{st} 는 steady state의 결정화 속도이고 A 와 B 는 각각 relaxational 함수와 athermal 함수이다. 만일 steady state를 가정한다면 식(2)는 다음과 같이 표현되어 냉각속도와 결정화도를 이용하여 결정화 속도를 구할 수 있게 된다.

$$K_{st}(T) = -\frac{d}{dT} \lim_{\dot{T} \rightarrow 0} (-\dot{T} \cdot P) \quad (3)$$

Fig. 1은 결정화도와 냉각속도의 product를 냉각속도에 대하여 플롯한 PBT의 실험 data이다. data는 Indium으로 calibration된 DSC 2910을 이용하여 얻어졌다.

Fig. 2는 최종온도(end temp.) T 의 함수로써 나타내어진 Fig. 1의 절편(intercept)이다. 이때 Fig. 2는 Fig. 1의 비선형성을 고려하여 2차 polynomial을 이용하여 냉각속도 2~15°C/min사이의 data를 외삽(extrapolation)하여 얻었다.

Fig. 3은 각각의 온도에 대한 절편의 미분에 의하여 얻어진 결정화 속도를 나타낸다. 실험 결과 결정화 속도가 최대값을 나타내는 온도 T_{max} 는 191.52°C로 나타났다.

3.2. 등온 결정화 방법

등온 결정화 실험의 방법은 전보³에서 사용된 Hoffman-Lauritzen 이론의 전체 결정화 속도식 상에서 분자이동 활성화 에너지 항을 WLF관계식으로 사용한 다음의 식

고분자의 결정화 속도함수를 구하는 실험적 방법 : 비등온 결정화 실험과 등온 결정화 실험

이 사용되었다.

$$\ln(t_{1/2}^{-1}) = \ln(t_{1/2}^{-1})_0 - 2.3C_1C_2/(C_2 + T - T_g) - C_3T_m^0/T(T_m^0 - T) \quad (4)$$

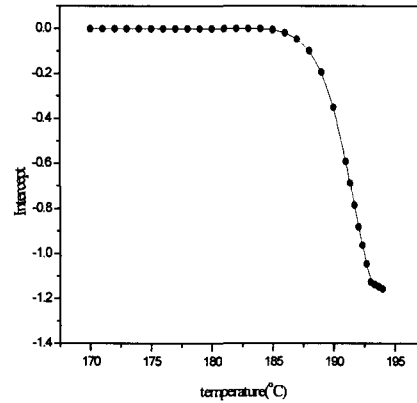
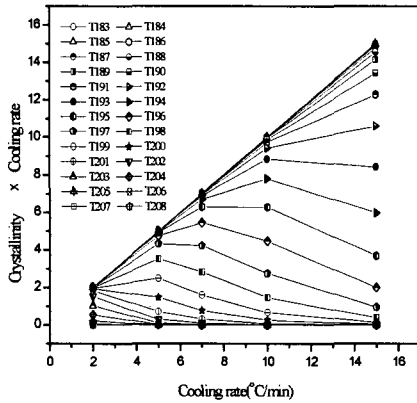


Fig. 1 PBT의 T에 대한 P · T의 실험 데이터의 플롯. T : end temp. Fig. 2 end temp.에 대한 PBT의 절편의 플롯

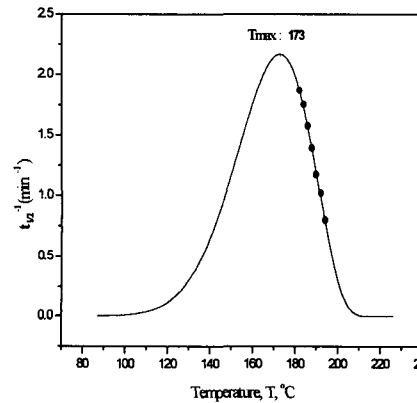
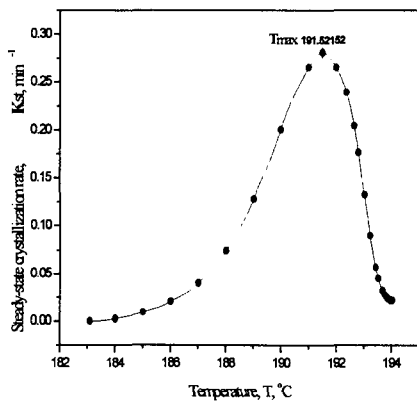


Fig. 3 Fig. 1, 2로부터 유도된 PBT의 정상 상태의 결정화 속도 Fig. 4 등온 결정화 실험으로부터 얻어진 PBT의 결정화 속도 곡선

3.3. 비등온 결정화 실험과 등온 결정화 실험의 비교

Fig. 3에서 나타난 것처럼 비등온 결정화 실험에 의한 최대 결정화 속도의 온도 T_{max} 는 이전에 연구되었던 등온 결정화 실험의 173°C에 비교하여 상당히 큰 값인 191.52°C로 나타났다. 따라서 이 두 방법에 의한 결정화 속도의 신뢰성을 비교하기 위

하여 Okui의 연구보고¹⁰를 이용하였다. Okui는 몇몇 고분자에서 T_{max}/T_m^0 의 비가 0.76과 0.86사이에 존재함을 발견하였는데 이 식에 이 값들을 대입한 결과 이전의 등온 결정화 연구의 결과에서는 그 비가 0.89로 나타남에 반해 이 실험의 결과는 0.93으로 상대적으로 그 신뢰성이 낮은 것으로 보여진다. 그러나 이것은 어떤 이론상의 문제가 아닌 실험상의 난점, 즉, 냉각속도에 따른 결정화 피크의 면적 계산시 baseline 선택의 차이에서 기인하는 것으로 보여진다. 따라서 상대적으로 baseline의 설정이 아주 중요한 것으로 생각되어 진다. 또한 Ziabicki의 연구 보고에서는 절편의 계산시 3차 polynomial을 사용한 것으로 보고하였는데 실제 실험과정에서 데이터를 플롯해 본 결과 3차 polynomial의 결과보다는 2차 polynomial의 결과가 보다 신뢰할 만한 데이터를 얻게 되는 것으로 나타났다.(Fig. 5)

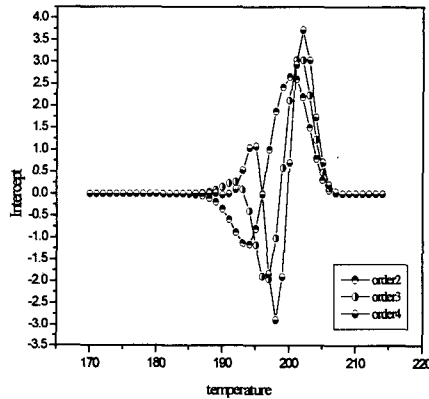


Fig. 5 2차, 3차, 4차 polynomial로 계산된 Fig. 1의 절편

5. 참고문헌

- 1) A. Ziabicki, "Fundamentals of Fiber Formation", Chap. 2, Interscience, New York, 1976.
- 2) D. H. Baik and H. G. Kim, Proceedings of "The 2nd Asian Textile Conference", Vol. 1, p. 232, 1993.
- 3) D. H. Baik and Y. K. Jeong, *J. Korean Fiber Soc.*, Vol. 33, No. 1, p. 67, (1996)
- 4) A. Ziabicki, *Colloid Polym. Sci.*, **274**, 209 (1996)
- 5) A. Ziabicki, *Colloid Polym. Sci.*, **274**, 705 (1996)
- 6) A. Ziabicki and P. Sajkiewicz, *Colloid Polym. Sci.*, **276**, 680 (1998)
- 7) A. N. Kolmogoroff and A. N. Izvestiya, *Ser Math*, **3**, 335 (1937)
- 8) M. Avrami, *J. Chem. Phys.*, **7**, 1103 (1939)
- 9) U. R. Evans, *Trans. Faraday Soc.*, **41**, 365 (1945)
- 10) N. Okui, *Polymer J.*, **19**, 1309 (1987)