

4GT/PTMGT의 비등온 결정화

방보현, 백두현

충남대학교 섬유공학과

Non-isothermal crystallization kinetics of 4GT/PTMGT

Bo Hyun Bang and Doo Hyun Baik

Department of Textile Engineering, Chungnam National University

1. 서 론

열가소성 고무탄성체인 폴리에테르에스테르계 고분자는 결정에 의한 물리적 가교를 형성할 수 있는 하드세그먼트 블록과 비결정성의 소프트세그먼트 블록으로 구성되어 탄성을 발현하는 성질을 갖는다. 이때 하드세그먼트의 함량의 변화는 고분자의 결정화 특성을 변화시켜 최종단계에서의 물성에 큰 영향을 미친다. 본 연구에서는 하드세그먼트가 PBT 구조로 이루어지고 소프트세그먼트는 PTMGT 구조를 갖는 4GT/PTMGT 고분자의 결정화 거동을 분석하였다.

실제 섬유제조공정 상에서의 결정화 거동은 비등온(non-isothermal)상태에서 일어나며 따라서 보다 정확한 결정화 거동을 해석하기 위해서는 비등온 상태에서의 결정화 분석 방법을 필요로 하게 된다. 여기서는 비등온 결정화에 대한 Ozawa 방법^{1,2}과 Modified-Avrami 방법^{3,4}, 그리고 Kissinger 방법^{5,6}과 마지막으로 최근에 Ziabicki^{7,8}에 의해 제안된 이론을 바탕으로 하여 결정화 거동을 분석하였다.

2. 실험

2.1. 시료

본 연구에 사용된 공중합체는 PBT homopolymer와 하드세그먼트로 PBT구조를 갖고 소프트세그먼트로 poly(tetramethylene ether)glycol terephthalate(PTMGT)를 갖는 4GT/PTMGT 공중합체를 직접 중합하여 사용하였다. 중합시 하드세그먼트의 함량을 PTMG의 분자량에 대하여 35, 50 wt%의 조성으로 하여 용융 상태에서 t-butyl titanate(TBT) 촉매 하에 2단계 반응으로 중합하여 준비하였다.

2.2. 비등온 결정화 실험

모든 시료는 TA-Instrument DSC 2910을 이용하여 질소 기류 하에서 비등온 결정화 실험을 수행하였다. 이때 시료는 $T_m + 30^\circ\text{C}$ 의 온도에서 5분간 유지하여 열이력을 제거한 뒤 각각 2, 5, 7.5, 10, 12.5, 15, 20 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 냉각속도로 결정화 발열곡선

을 얻었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Ozawa 방법

Ozawa는 시료가 용융상태에서 일정한 속도로 냉각된다는 가정하에서 Avrami의 등은 결정화 이론⁹을 비등온으로 확장하였다. 이때 Avrami식의 시간변수 t 는 냉각속도 C 로 대체되어 다음과 같이 표현된다.

$$X(t) = 1 - \exp\left(\frac{-K(T)}{C^m}\right) \quad (1)$$

여기서 $X(t)$ 는 상대결정화도(relative crystallinity)이고 C 는 냉각속도, $K(T)$ 는 온도 T 에서의 cooling function이며 m 은 Avrami 지수와 유사한 Ozawa 지수이다. 식(1)의 double logarithm에 의해 식(2)가 얻어진다.

$$\log[-\ln[1-X(t)]] = \log K(T) + m \log C \quad (2)$$

위 식에 의하여 모든 시료를 $\log C$ 에 대하여 $\log[-\ln[1-X(t)]]$ 를 플롯하였고 그때의 기울기와 절편으로부터 Ozawa 지수 m 과 cooling function $K(T)$ 가 결정이 되고 이것을 Figure 1과 2에 나타내었다. PBT homopolymer에서 PTMG의 함량이 증가함에 따라 m 값은 감소하는데 이것은 공중합된 PTMG unit이 하드세그먼트의 결정화에 영향을 미쳐 결정 성장 메카니즘 상에 영향을 주는 것으로 보여진다. $K(T)$ 의 경우 PTMG의 함량이 증가함에 따라 cooling function의 증가 정도가 감소하는 경향을 나타내는데 이것은 공중합된 PTMG unit으로 인한 주쇄의 불규칙성이 결정화를 방해하기 때문에 결정화를 수행하기 위하여 소요되는 시간이 길어지는 것으로 생각된다.

3.2 Modified-Avrami 방법

등온 결정화에 대한 Avrami 이론은 비등온 결정화로 확대될 수 있다. 이때 결정화 온도 T 는 다음의 관계식에 의하여 결정화 시간 t 로 전환되어진다.

$$t = \frac{T_0 - T}{C} \quad (3)$$

여기서 T_0 는 결정화 시작온도, T 는 결정화 온도이다.

각각의 시료는 식(4)에 의하여 플롯되고 그때의 기울기와 절편에 의해 modified-Avrami 지수(n)와 비등온 결정화 속도상수(k)를 얻었다.

$$\log[-\ln[1-X(t)]] = \log k + n \log t \quad (4)$$

이때 속도상수 k 는 냉각속도에 의존하는 값이므로 다음과 같이 적절히 수정되어진다.

$$\log k' = \frac{\log k}{C} \quad (5)$$

수정된 결정화 속도상수 k' 으로부터 식(6)에 의해 반결정화 시간이 구하여진다.

$$t_{1/2} = \left(\frac{\ln 2}{k'} \right) \quad (6)$$

이렇게 하여 얻어진 modified-Avrami 지수와 반결정화 시간을 *Figure 1*과 *3*에 나타내었다. 앞의 Ozawa 분석결과와 같이 PTMG의 함량증가에 따라 Avrami 지수가 감소하며 또한 결정화 시간은 증가하는 것을 알 수 있다.

3.3 Kissinger 방법

결정화 가능한 세그먼트가 결정화하는 표면으로 이동하는데 요구되는 activation energy는 Kissinger method에 의해 구할 수 있다.

$$\frac{d(\ln(C/T_p^2))}{d(1/T_p)} = -\frac{E_a}{R} \quad (7)$$

여기서 T_p 는 냉각속도에 따른 결정화 피크의 온도이고 R 은 기체상수이다. *Figure 4*는 Kissinger 플롯으로부터 얻어진 activation energy를 나타낸 것이다. 앞의 분석과 일치하게 PTMG의 함량이 증가함에 따라 activation energy가 증가하여 결정화 속도의 감소를 가져오는 것을 알 수 있다.

3.4 Ziabicki 방법

Ziabicki는 일정한 냉각속도와 steady state를 가정하여 Avrami의 이론으로부터 다음과 같은 관계식을 유도하였다.

$$K_{sf}(T) = -\frac{d}{dT} \lim_{C \rightarrow 0} (-C \cdot X(T)) \quad (8)$$

*Figure 5*는 위 식에 의하여 계산되어진 모든 시료의 결정화 속도 함수이다. 결정화 속도는 PBT homopolymer, 4GT/PTMGT HSC 50%, 4GT/PTMGT HSC 35%의 순으로써 앞의 다른 분석결과와 동일하게 나타났다.

4. 참고문헌

- 1) T. Ozawa, *Polymer* **12**, 150(1971)
- 2) T. Ozawa, *Polymer* **19**, 1142(1978)
- 3) A. Jeziorny, *Polymer* **19**, 1142(1978)
- 4) R. de Juana, A. Jauregui, E. Calahorra, M. Cortazar, *Polymer* **37**, 3399(1996)
- 5) H. E. Kissinger, *J. Res. Natl. Stds.* **57**, 217(1956)
- 6) H. E. Kissinger, *Anal. Chem.* **29**, 1702(1957)
- 7) A. Ziabicki, *Colloid Polym. Sci.*, **274**, 209(1996)
- 8) A. Ziabicki, *Colloid Polym. Sci.*, **274**, 705(1996)
- 9) M. Avrami, *J. Chem. Phys.*, **7**, 1103(1939)

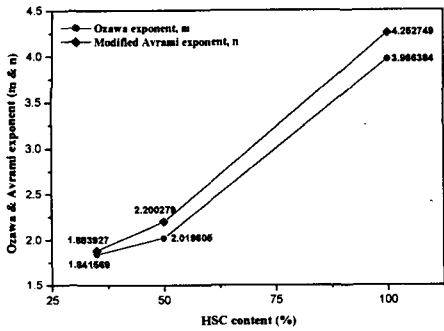


Figure 1. Ozawa & Avrami exponents for non-isothermal crystallization

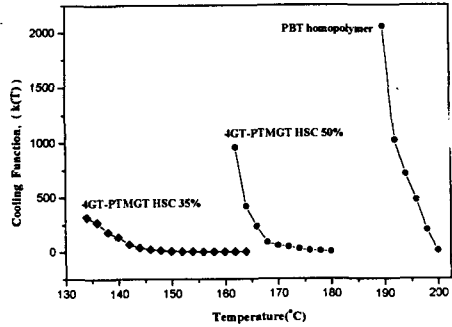


Figure 2. Variations of cooling function vs crystallization temp. by Ozawa analysis

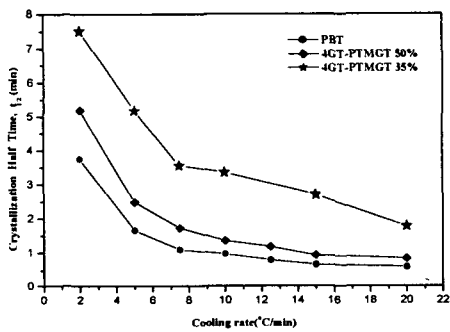


Figure 3. Crystallization half time calculated by Modified-Avrami method

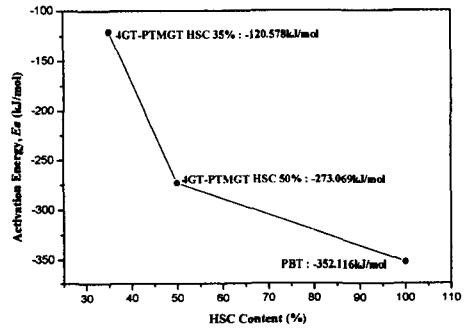


Figure 4. Variations of activation energy E_a

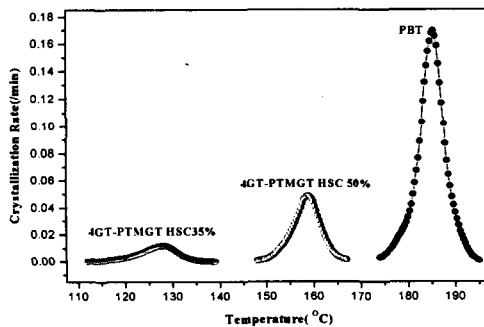


Figure 5. Crystallization rate functions calculated by Ziabicki method