

고분자수지의 등은 결정화거동에 미치는 전단응력의 영향

김정곤 · 박현진* · 이재욱

서강대학교 공과대학 화학공학과, *선경인더스트리 중앙연구소
(1997년 8월 30일 접수)

Shear Stress Effect on Isothermal Crystallization Behavior of Semicrystalline Polymer

Jung Gon Kim, Hern-Jin Park* and Jae Wook Lee

Department of Chemical Engineering, Sogang University, Seoul 121-742, Korea

*Sunkyoung Industries, Corporate R & D Center, Suwon 440-745, Korea

(Received August 30, 1997)

요 약

결정성 고분자수지는 가공조건에 의해 결정되는 미세구조의 변화에 따라 최종 물성이 현저히 달라지므로, 최종 성형품의 물성을 극대화하기 위해서는 성형가공 중에 필연적으로 부가되는 열이력 뿐만 아니라 전단이력이 결정화 거동에 미치는 영향을 규명하고, 가공조건을 최적화를 통하여 미세구조를 적절히 제어하는 것이 요구된다. 따라서 본 연구에서는 in-situ 상태로 전단유도 결정화 거동을 조사할 수 있는 rheo-kinetic 실험 방법을 개발하고 결정화 거동에 미치는 열이력과 전단이력의 영향을 규명하고자 하였다. 이를 위해 비교적 결정화 속도가 빠른 폴리 부틸렌 테레프탈레이트 수지를 대상으로 냉각조건, 전단부가시간, 전단속도 등을 다양하게 변화시키면서 plate-plate 레오미터로 시간에 따른 전단응력의 변화를 조사하는 rheo-kinetic 연구를 수행하였다. 아울러 실험 중에 액체 질소로 급냉하여 얻은 시료를 대상으로 등은 및 비등온의 열분석 실험을 수행하고 JMA식과 Hoffman-Lauritzen식을 사용하여 분석한 다음, 그 결과를 rheo-kinetic 해석 결과와 비교함으로써 결정화 거동에 미치는 전단응력의 영향을 규명하였다. 일정 전단속도하에서 수행한 rheo-kinetic 실험 결과, 시간에 따른 전단응력의 증가와 용융열이 증가하는 경향이 매우 유사한 거동을 보이므로 전단응력의 증가는 결정화가 일어남에 기인한 결과임을 확인할 수 있었으며, 고분자수지가 전단이력을 받게 되면 분자배향의 결과로 결정화 유도시간이 짧아지고, 결정화속도가 증가할 뿐만 아니라 보다 더 높은 온도에서 결정화가 일어나게 됨을 알 수 있었다. 또 결정화 반감기시간과 Hoffman-Lauritzen식의 매개변수들이 전단속도, 전단부가시간, 결정화 온도 등의 이력에 무관하게 전단응력에 따라 선형적으로 변하고 있으므로, 전단유도 결정화거동은 수지에 부가되는 전단응력에 직접적인 영향을 받음을 알 수 있었다. 이상과 같은 전단 유도 결정화 거동에 관한 결과를 가공공정상의 열전달 현상과 결합하여 해석하면 성형품 내부의 모폴로지 예측이 가능하므로 성형품 물성의 극대화 방안의 수립에 이용될 수 있을 것으로 사료된다.

Abstract—Since the kinetics of crystallization of semicrystalline polymers is mainly influenced by material parameters and processing conditions, micro-structure and properties of the final product can be changed remarkably. To obtain the excellent properties of the final product, not only the effects of thermal history on the crystallization behavior but also the effects of shear history must be defined. In this study, the shear-induced crystallization behavior of PBT were investigated by measuring the change of shear stress with parallel plate rheometer for different conditions of temperature below the melting point, shearing time and shear rate. The crystallization kinetics and degree of crystallinity for the sample quenched in the middle of rheological experiments were studied. We demonstrated many facets of the combined effects of shear stress and temperatures below the melting point on the crystallization kinetics of a semicrystalline polymer. When a constant shear rate was added to the molten polymer, we found that the shear stress increased with time due to the formation of crystal at a given temperature. The isothermal crystallization data from DSC experiments were applied to JMA (Johnson-Mehl-Avrami) analysis, and we obtained the parameters of JMA equation such as rate constant, JMA index and half-time. Also the half time of shear-induced polymer was expressed as a function of applied stress and crystallization temperature by using Hoffman-Lauritzen theory and compared with DSC results. From these results, we found that JMA index decreased, and the rate constant increased with the increase of the induced shear stress. And the half-time was linearly dependent on induced shear stress, regardless of the conditions of the rheo-kinetic experiment.

Keywords: Shear-Induced Crystallization, Rheo-kinetic Analysis, JMA Equation, Hoffman-Lauritzen Theory, Time-Temperature-Transition Diagram

1. 서 론

고분자 제품의 최종 물성은 가공조건에 의해 결정되는 미세 구조에 따라 현저하게 달라지므로, 물성을 극대화하기 위해서는 가공조건을 최적화를 통하여 미세구조를 적절히 제어하는 것이 반드시 필요하게 된다. 특히 결정성수지의 미세구조는 가공중에 보이게 되는 결정화거동에 의해 직접적인 영향을 받게 되는 바, 우수한 물성의 성형품을 얻기 위해서는 결정화거동에 미치는 가공중에 필연적으로 부가되는 열이력과 가공이력의 영향을 규명하는 것이 요구된다.

일반적으로 유동에 의한 응력은 고분자수지의 결정화거동을 가속시키는 것으로 알려져 있는데, 이와 같은 응력의 효과는 지금까지 발표된 문헌[1-4]에 의하면 열역학적, 속도론적, 형태학적인 다양한 관점에서 정성적으로 설명되고 있다. 즉, 열역학적 관점에서는 유동장에 의한 분자 배향의 결과로 용융엔트로피가 감소하게 되고, 이는 수지가 더 높은 용융온도를 갖도록 하여 supercooling을 증가시키는 결과를 초래하기 때문에 응력이 부가되면 결정화가 가속되는 것으로 설명하고 있다. 또 전단속도가 증가할수록 결정화가 일어나기 시작하는 결정화 유도시간이 감소하게 되므로, 결정화 속도론에 대한 응력의 영향을 결정화 유도시간의 변화로 부터 찾고자 하는 속도론적 관점의 해석과, 결정 성장의 모폴로지가 부가되는 응력장의 형태에 따라 영향을 받기는 하지만 응력이 부가되면 결정의 형상이 3차원의 구형형에서 부터 lamella 형태를 거쳐 fibril 형태로 변하기 때문에 결정화가 가속된다는 형태학적인 관점의 해석도 시도되고 있다.

최근에는 전단유도 결정화 거동을 정량화하여 해석하고자 하는 여러 가지 실험적 방법들이 개발되고 있는데, Sherwood 등[5]은 rotational 레오미터를 사용하여 결정화에 의한 부피의 변화를, Eder 등[6,7]과 Wolkowicz[8]는 전단이 부가되는 동안 생성되는 핵의 수를 측정함으로써 전단유도 결정화거동을 정량적으로 해석하고자 시도하였다. 또 Krzystowczyk[9]는 일정 전단속도를 부가할 수 있는 평판 레오미터를 제작·사용하여 syndiotactic 폴리스티렌(sPS) 수지에 전단응력을 부여한 다음 열분석 실험을 통하여 결정화도를 측정한 결과 부가된 전단응력이 증가함에 따라 결정화도가 증가하는 것을 발견하였다. Titomanlio[10]는 모세관 레오미터를 사용하여 모세관의 길이와 지름, 유입각과 유량 등을 다양하게 변화시키면서 고분자수지의 전단유도 결정화 거동에 대한 연구를 수행하였으며, 결정화 온도는 모세관 내에서의 신장흐름과 전단흐름에 크게 영향을 받고 있음을 발견하였다. McHugh 등[11]은 HDPE의 신장유동에 의한 결정화 거동을 복굴절법으로 조사한 결과 결정화 속도가 훨씬 증가하는 것을 발견하였으며, Read와 Lund[12]는 VDC/VC 공중합 수지를 대상으로 1축 신장유동에 의한 결정화 거동을 조사한 다음 결정화 속도상수를 신장응력의 함수로 표현하여 결정화 속도식을 수식화하고 blown film 공정 해석에 적용함으로써 미세구조의 변화를 조사하고자 하였다.

결정성수지 성형품의 물성을 극대화하기 위해서는 결정화

도, 결정의 크기 및 형상 등의 미세구조를 적절히 제어하는 것이 요구되는데, 이를 위해서는 가공조건에 따른 전단유도 결정화거동의 속도론적 정보가 필요하게 된다. 그러나 지금까지 수행된 전단유도 결정화거동에 관한 연구는 일정 전단응력을 부가하여 결정화시킨 시료를 대상으로 열분석 실험을 통한 결정화도의 측정에 주로 국한되어 있으며 전단응력이 부가되는 동안에 일어나고 있는 결정화거동에 대한 속도론적 연구는 거의 발견할 수가 없는데, 이는 결정화거동을 in-situ 상태로 측정할 수 있는 방법의 개발과 함께 열분석 실험을 통하여 실험과정 중에 얻은 시편의 결정화도를 측정하고 이들 결과를 상호 비교하는 해석이 요구되기 때문으로 사료된다.

한편 결정화가 일어나면서 생성된 결정들은 비정질 매체 내에 분산되어 있으므로 마치 고체입자들이 유체 내에 분산되어 있는 현탁계와 같은 거동을 보일 것이며, 결정이 성장하거나 또 새로운 결정이 생성되면 현탁 분산된 고체입자의 부피 비율의 증가와 같은 결과를 보여 일정 전단장 하에서는 점도가 증가하게 될 것으로 예상된다. 그러므로 레오미터를 사용하여 일정 전단속도를 부가하면서 시간에 따른 전단응력의 변화를 조사하면 in-situ 상태로 전단유도 결정화거동을 규명할 수 있을 것으로 사료된다.

따라서 본 연구에서는 비교적 결정화 속도가 빠른 폴리 부틸렌 테레프탈레이트(PBT) 수지를 대상으로 냉각조건, 전단부가시간, 전단속도 등을 다양하게 변화시키면서 plate-plate 레오미터로 시간에 따른 전단응력의 변화를 조사하는 rheo-kinetic 연구를 수행하고, 전단유도 결정화거동에 대한 속도론적 해석을 시도하였다. 아울러 rheo-kinetic 실험 중에 액체 질소로 레오미터를 급냉하여 얻은 시료를 대상으로 등은 및 비등온 열분석 실험을 수행하고, 그 결과를 rheo-kinetic 실험의 전단응력 변화와 비교함으로써 결정화거동에 미치는 전단응력의 영향을 규명하고자 하였다. 아울러 Hoffman-Lauritzen식을 사용하여 전단유도 결정화의 반감기 시간을 수식화하고 시간-온도-전이 곡선을 수립함으로써 성형조건에 따른 미세구조의 변화를 예측할 수 있는 방안을 수립하고자 하였다.

2. 이 론

2.1. 등은 결정화식

결정화거동의 분석에 일반적으로 널리 사용되고 있는 Avrami식[13]은 핵생성 과정을 순간적이고 불균일한(instantaneous heterogeneous) 핵생성과 간헐적이고 균일한(sporadic homogeneous) 핵생성의 메카니즘으로 나누어 해석하고 있지만, 결정성장 과정을 단지 1, 2, 3차원적인 형태로만 해석하고 있기 때문에 모든 수지의 결정화거동을 분석함에 있어 이를 적용하는 것은 한계가 있다. 그러므로 본 연구에서는 결정성장이 분자의 확산속도와 결정 계면에서의 분자의 결합속도에 의해서 지배되고, 이들의 율속단계를 결정함으로써 Avrami식을 개선한 Johnson-Mehl-Avrami(JMA)식[16]을 사용하여 PBT수지의 전단유도 결정화거동을 분석하고자 하였다.

결정으로의 분자 확산이 결정성장의 율속단계이고 또 분자 확산이 Fickian 확산을 따른다고 가정하면, 결정성장속도는

$$R_D = C_1 t^{1/2} \quad (1)$$

로 되고, 또 결정 계면에서의 분자의 결합속도가 율속단계이면 결정은 시간에 따라 선형적으로 성장하게 되므로, 결정성장속도는

$$R_1 = C_2 t \quad (2)$$

로 된다. 따라서 이를 Avrami식에 도입하여 개선한 JMA식은

$$X(t) = 1 - \exp(-kt^m) \quad (3)$$

과 같이 표현되며, 여기서 $X(t)$ 는 상대 결정화도, k 는 결정화 속도상수, m 는 JMA index이다. 식 (3)과 같이 JMA식은 Avrami식과 동일한 형태로 표현되지만 결정성장의 율속단계를 고려하고 있으므로 Avrami식보다는 폭넓게 적용 가능함을 알 수 있다.

2.2. 반감기 시간 분석

PBT수지에 대한 비등온 열분석 실험 결과 유리전이온도 부근에서 재결정화 거동을 거의 발견할 수가 없으므로, 속도론적 연구를 위한 등온 결정화실험은 용융온도 부근의 낮은 과냉각(low undercooling)이 일어나는 온도 영역에서만 가능하게 된다. 그러나 실제 가공공정에서는 냉각온도를 대부분 매우 높은 과냉각(high supercooling)이 일어나는 유리전이온도 이하로 설정하고 있으며, 가공조건에 따른 미세구조의 변화를 예측하기 위해서는 결정화가 일어나는 모든 온도영역에서의 시간-온도-전이(time-temperature-transition) 곡선에 대한 자료를 필요로 하고 있다.

따라서 본 연구에서는 낮은 과냉각이 일어나는 온도 영역에 대한 등온 결정화실험 결과로부터 얻은 반감기시간을 높은 과냉각이 일어나는 영역까지 외삽함으로써 전단유도 결정화거동에 대한 시간-온도-전이 곡선을 수립하고자 하였다.

$$\left(\frac{1}{t_{1/2}}\right) = \left(\frac{1}{t_{1/2}}\right)_{\max} \exp\left[-4 \ln(2) \frac{(T - T_{\max})^2}{D^2}\right] \quad (4)$$

의 매개변수 $(1/t_{1/2})_{\max}$, T_{\max} , D 를 낮은 과냉각이 일어나는 영역의 여러 온도조건에서 수행한 등온 결정화실험 결과를 사용하여 비선형회귀법으로 구한 다음, 높은 과냉각이 일어나는 영역으로 외삽하면 유리전이온도 부근의 반감기시간을 구할 수 있게 된다. 그러나 낮은 과냉각 영역에서의 등온 결정화실험 결과만으로 식 (4)의 매개변수들을 비선형회귀법으로 구하기 위해서는 많은 실험이 요구될 뿐만 아니라 정확성에도 문제가 있게 된다.

한편 결정성장속도의 온도 의존성을 이론적인 관점에서 접근한 Hoffman-Lauritzen식[9]은

$$G = G_0 \exp\left[\frac{-U^*}{R(T - T_{\infty})}\right] \exp\left[\frac{-C_3}{T(\Delta T)f}\right] \quad (5)$$

로 표현되고, 또 결정성장속도(G)와 반감기시간의 역수 $(1/t_{1/2})$ 는 선형적으로 비례하므로 결정화 반감기시간의 온도 의존성에 대한 식은

$$\left(\frac{1}{t_{1/2}}\right) = \left(\frac{1}{t_{1/2}}\right)_0 \exp\left[\frac{-U^*}{R(T - T_{\infty})}\right] \exp\left[\frac{-C_3}{T(\Delta T)f}\right] \quad (6)$$

으로 된다. 여기서 $T_{\infty} = T_g - 30^\circ\text{K}$, U^* 는 고분자 segmental jump rate의 활성화 에너지를 나타내는 만능상수(universal constant)이며, 온도가 낮을 경우 엔탈피 감소를 나타내는 매개변수 f 는 $2T/(T + T_m)$ 과 거의 같은 값을 갖게 된다. 또 T_m 은 평형 용융온도, R 은 기체상수이고, C_3 는 결정이 생성될 때 고분자 사슬의 접힘 효과를 나타내는 값이며, Δ 는 $T_m - T$ 이다.

만능상수 U^* 는 거의 모든 고분자수지에 대해 일정 범위의 값을 가지고 있으므로, 우선 U^* 를 이 범위에 속하는 임의값으로 가정하고 낮은 과냉각 영역의 반감기시간을 이용하여 선형회귀법으로 $(1/t_{1/2})_0$ 와 C_3 값을 구한 다음, 식 (6)을 이용하여 반감기시간을 구하고 실험 결과와 비교하여 반복수렴시킴으로써 만능상수 U^* 값을 구하였다. 이 경우 7~8회의 비교적 적은 횟수의 낮은 과냉각 실험을 통해서도 식 (6)의 매개변수들을 매우 정확하게 구할 수 있으며, 이를 도입한 식 (6)을 이용하면 높은 과냉각영역의 반감기시간을 추정할 수 있어 시간-온도-전이 곡선을 수립할 수 있게 된다.

3. 실험

3.1. 수지

본 연구에서는 비교적 결정화 속도가 빠른 상용시판되고 있는 폴리 부틸렌 테레프탈레이트 수지(PBT: SKYTON 1100A, M.: 60000, SKI)를 선정하여 전단유도 결정화실험을 수행하였다. 실험 전에 수지를 120°C 에서 2시간 진공건조시킨 다음 사용하였으며, 다양한 승온속도로 수행한 열분석 결과를 외삽하여 구한 PBT수지의 유리전이온도는 36°C 이고, 평형용융온도는 227°C 이었다.

3.2. Rheo-kinetic 실험

반지름이 12.5 mm인 평판 사이의 간격을 1.5 mm로 고정된 plate-plate 레오미터(ARES, Rheometrics)를 사용하여 rheo-kinetic 실험을 수행하였다. 질소 분위기하에서 250°C 의 온도로 PBT수지를 용융시킨 다음 10분간 열처리함으로써 수지 내에 잔류할 수 있는 이력을 배제하고 잔존할 수 있는 결정을 완전히 제거하고자 하였다. 그 후 액체 질소를 사용하여 결정이 생성되지 않을 정도의 빠른 냉각속도($50^\circ\text{C}/\text{min}$)로 급냉하고 수지의 온도가 실험하고자 하는 전단유도 결정화온도에 도달되면, 등온을 유지하면서 일정 전단속도를 부가하여 시간에 따른 전단응력의 변화를 조사하였다. 또 임의의 시간동안 rheo-kinetic 실험을 수행한 다음 액체질소로 레오미터를 급냉하여 DSC 열분석 실험을 위한 시료를 채취하였으며, 매번 새로운 수지 시편을 사용하여 전단유도 결정화온도, 전단속도, 전단부

가시간 등을 다양하게 변화시키면서 rheo-kinetic 실험을 수행하였다. PBT수지에 대한 rheo-kinetic 실험조건은 전단유도 결정화온도를 210°C에서부터 230°C 범위까지 5°C 간격으로 변화시켰으며, 전단속도는 0.5~4 s⁻¹의 범위로 설정하였다.

한편 rheo-kinetic 실험에 사용한 plate-plate 레오미터는 실험이 용이할 뿐만 아니라 각속도를 조절하거나 평판 사이의 간격 조절을 통하여 전단속도를 쉽게 변화시킬 수 있는 장점이 있지만, 반경 방향의 위치에 따라 전단속도가 선형적으로 변하므로 겉보기 전단응력에 대한 보정이 반드시 필요하게 된다. 일정 전단속도 하에서 plate-plate 레오미터로 측정된 power-law 유체의 전단응력이 어떤 특정 위치에서 뉴턴성 유체의 전단응력과 같다는 사실에 기초를 둔 single point correction법을 Schummer와 Worthoff[17]가 제시하였는 바, 본 연구에서는 이를 이용하여 전단속도와 전단응력을 보정하였다. 특히 Cross와 Kaye[18], Macosko 등[19]의 결과에 의하면 power-law 유체의 flow behavior index가 0에서부터 1.2까지의 넓은 범위에 걸쳐 변하더라도, 동일한 전단속도를 부가한 경우 power-law 유체와 뉴턴성 유체의 전단응력이 같은 값을 갖게 되므로 DSC 열분석을 위한 시료도 무차원 반지름이 약 0.75인 지점에서 채취하였다.

3.3. 열분석 실험

기계적 냉각장치(MCA, TA)가 부착된 미분주사 열량계(DSC, TA 9900)를 사용하여 질소 분위기하에서 펠렛상의 수지와 레오미터로 전단을 부가한 수지의 결정화 거동에 대한 열분석 실험을 수행하였다. 결정화도를 조사하기 위해서는 10 °C/min의 속도로 승온시키면서 -30°C에서부터 300°C 온도범위까지 비등온 열분석 실험을 수행하고 용융열을 비교함으로써 상대 결정화도를 구하였으며, 결정화 속도론적 연구를 위해서는 등은 결정화 실험을 수행하였다. 열분석 실험에는 10.0±1.0 mg의 시료를 사용하였으며, 인듐(In)의 열분석 결과를 이용하여 온도와 열량을 보정하였다.

4. 결과 및 토의

4.1. Pellet상의 PBT수지 결정화 거동

4.1.1. 등은 결정화거동

Fig. 1에 도시된 바와 같이 등은 결정화 실험을 통하여 얻게 되는 PBT수지의 열분석 곡선으로부터는 결정화 시간을 알 수가 없다. 따라서 발열 피크의 앞부분을 선형적으로 외삽한 다음 기저선과 만나는 점을 결정화 유도시간으로 정의하고, 결정화 유도시간으로부터 기저선을 따라 발열 피크의 끝부분까지 이르는 시간을 결정화 시간으로 정의하여 열분석 곡선을 분석하였다.

여러 등은 결정화조건에서 열분석 실험을 수행하여 얻은 전단을 받지 않은 펠렛상의 PBT수지에 대한 열분석 곡선을 비교하면, 결정화 온도가 증가함에 따라 결정화 유도시간과 결정화시간이 모두 길어짐을 볼 수 있으므로 결정화거동은 결정화

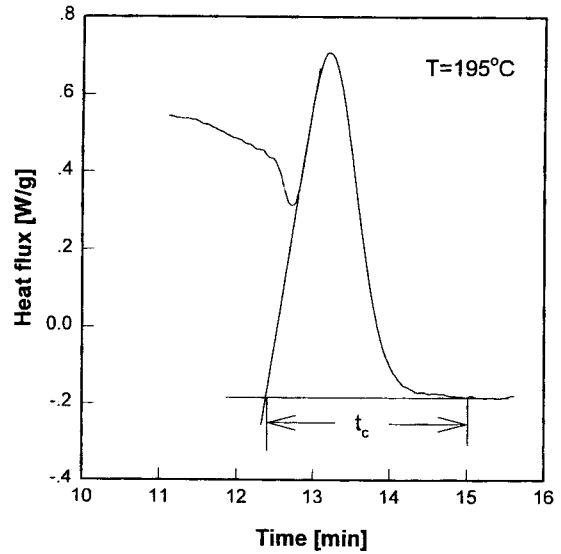


Fig. 1. Typical isothermal crystallization peak of PBT.

온도에 강하게 의존하고 있음을 알 수 있었다. 또 전단을 받지 않은 펠렛상의 PBT수지의 결정화거동은 178°C 이하의 온도에서는 결정화가 너무 빠르게 일어나 측정이 불가능하였으며, 207°C 이상의 온도에서는 결정화가 전혀 일어나지 않음을 알 수 있었다.

한편 Fig. 2에는 각 등은 결정화조건에서의 열분석 결과로부터 얻은 펠렛상의 PBT수지에 대한 20%에서 80% 사이의 상대 결정화도를 사용하여 JMA식에 의한 분석 결과를 도시하였는데, JMA index는 결정화온도에 무관하게 2.6에 근사한 값을 갖게 되며 결정화 속도상수는 결정화온도가 증가함에 따라 감소하는 것을 알 수 있었다. 그러므로 전단의 영향을 받지 않은 펠렛상의 PBT수지의 결정화 거동은 간헐적이고 불균일한 핵생성을 보이고 결정성장은 확산제어에 의하여 지배되며 결정 모양

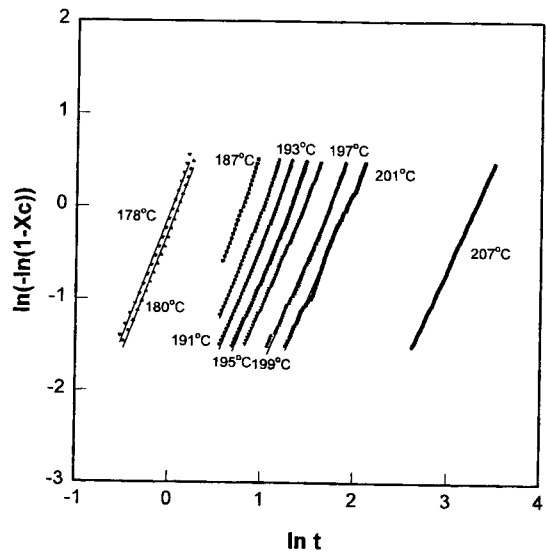


Fig. 2. JMA analysis of isothermal crystallinity data for unsheared PBT.

은 구정의 형상을 가질 것으로 사료된다.

4.1.2. 반감기시간 분석(Half-time Analysis)

펠렛상의 PBT수지에 대한 비등은 열분석 결과 높은 과냉각이 일어나는 영역에서의 재결정화 거동을 발견할 수 없었기 때문에, 낮은 과냉각이 일어나는 온도 범위에서의 등온 결정화 실험을 통하여 구한 반감기 시간을 Hoffman-Lauritzen식을 이용하여 외삽함으로써 높은 과냉각이 일어나는 영역에서의 반감기시간을 구하였다. Hoffman-Lauritzen식의 매개변수인 유리전이온도와 평형용융온도는 승온속도를 5 °C/min에서 부터 20 °C/min까지 다양하게 변화시키면서 측정한 값을 승온속도에 대해 외삽하여 구하였으며, 그 결과 PBT수지의 유리전이온도는 36°C, 평형용융온도는 227°C임을 알 수 있었다. 한편 Hoffman과 Lauritzen에 의하면 U*는 거의 모든 고분자수지에 대하여 일정 범위의 값을 갖는 만능상수이므로, 일차적으로 이 범위에 속하는 임의의 U*값을 선정하고 Fig. 3과 같이 낮은 과냉각 영역의 반감기시간들을 이용하여 구한 $\ln(1/t_{1/2}) + [U^*/R(T - T_\infty)]$ 를 $1/(T(\Delta T)f)$ 에 대하여 도시한 다음 얻은 직선의 절편과 기울기로부터 $(1/t_{1/2})_0$ 와 C_3 값을 구하였다. 이를 Hoffman-Lauritzen식에 도입하여 낮은 과냉각 영역의 반감기시간을 구하고 실험적 결과를 가장 잘 만족하는 U*값을 반복수렴법을 사용하여 다시 구함으로써 Hoffman-Lauritzen식을 완성하였다. 그 결과 전단을 받지 않은 펠렛상의 PBT수지에 대한 U*값은 6066.8 J/mol이었으며, $(1/t_{1/2})_0$ 와 C_3 값은 각각 23.32 min⁻¹과 65090.33 K²임을 알 수 있었다.

이와 같이 수립된 Hoffman-Lauritzen식을 사용하여 높은 과냉각이 일어나는 온도영역의 반감기시간을 구한 다음 결정화가 일어나는 모든 온도영역에서의 시간-온도-전이 곡선을 수립할 수 있었다. 한편 결정화 속도상수는 $k = \ln(2)/(t_{1/2})^m$ 식으로부터 구하였으며, Fig. 4에는 Hoffman-Lauritzen식을 이용하여 구한 결정화 온도에 따른 반감기시간을 실험결과와 비교하였는데 매우 잘 일치하고 있음을 볼 수 있었다.

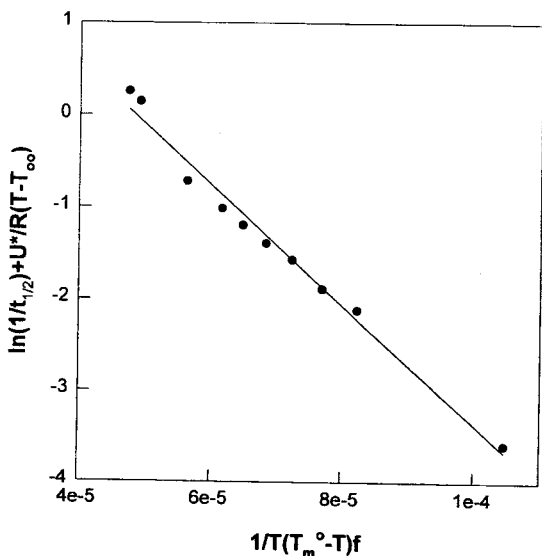


Fig. 3. Plot of linear regression for unsheared PBT isothermal kinetics.

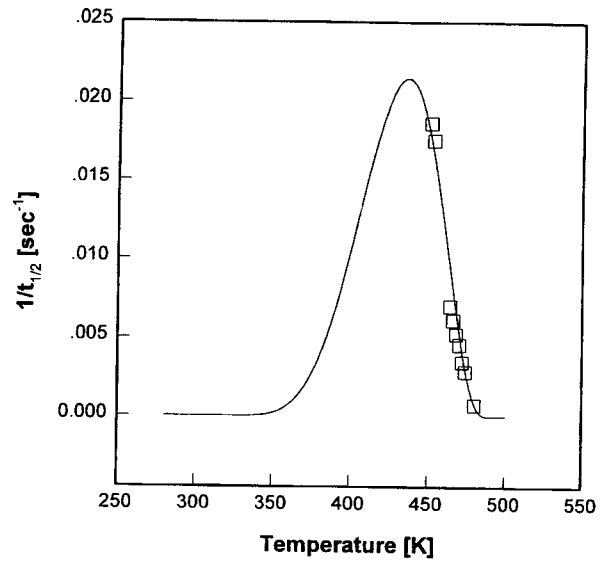


Fig. 4. Plot of extrapolated half-times as a function temperature for unsheared PBT (□ exp. data).

4.2. 전단유도 결정화거동

4.2.1. 유변학적 거동

Fig. 5에는 전단유도 결정화온도를 215°C로 일정하게 유지하면서 조사한 전단속도에 따른 전단응력의 변화를 시간에 따라 도시하고 비교하였는데, 일정한 전단속도가 부가된 조건에서의 전단응력은 초기에는 매우 완만히 증가하는 경향을 보이다가 일정 시간이 지난 후에는 급격히 증가하는 현상을 관찰할 수 있었다. 이와 같이 전단응력이 증가하는 것은 결정화가 일어나면서 생성된 결정들이 비정질의 매체내에 분산되어 있어 현탁계와 같은 거동을 보이게 되며, 또 결정이 성장하면서 현탁 분산된 고체입자의 부피 분율이 증가하는 결과를 보임에 따라 나타나는 점도의 상승에 기인하는 것으로 해

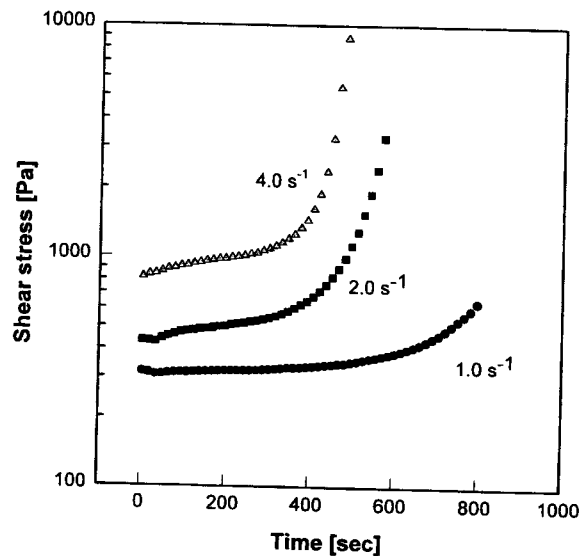


Fig. 5. Time dependent shear stress of PBT at 215°C for various shear rates.

석될 수 있다. 또 전단속도가 증가함에 따라 전단응력이 급격히 증가하기 시작하는 시간 즉 결정화 유도시간이 짧아지는 것을 볼 수 있는데, 이는 전단속도가 증가하게 되면 분자배향이 더욱 잘 일어나게 되어 결정화가 빨리 시작되는 것으로 해석될 수 있다.

한편 Fig. 6에는 전단속도를 1 s^{-1} 로 일정하게 유지하면서 전단유도 결정화온도에 따른 전단응력의 변화를 비교하였는데, 전단유도 결정화온도를 수지의 평형 용융온도에 매우 가까운 225°C 이상으로 설정하였을 때에는 전단응력의 변화를 전혀 발견할 수 없으나 220°C 이하의 등온조건에서는 전단유도 결정화온도가 낮아질수록 전단응력이 급격하게 증가하는 거동을 보이는 시간이 더욱 더 짧아지게 되는 것을 볼 수 있다. 특히 열분석 실험 결과 전단을 부가하지 않은 펠렛상의 PBT수지 경우에는 207°C 이상의 온도에서는 결정이 생성되지 않음을 확인할 수 있었는데 반하여, 전단을 부가하게 되면 훨씬 높은 온도인 220°C 에서도 전단응력이 증가하는 현상을 보임에 미루어 전단을 부가하지 않은 경우보다 더 높은 온도에서 결정이 생성됨을 알 수 있었다.

4.2.2. 전단유도 결정화도

전단속도와 전단유도 결정화온도를 일정하게 유지하면서 임의의 시간동안 rheo-kinetic 실험을 수행하고, 액체 질소로 레오미터를 급냉하여 무차원 반지름이 0.75인 위치에서 채취한 시료의 용융열과 전단응력을 Fig. 7에 상대적으로 비교하였다. Fig. 7에 의하면 시간에 따라 용융열이 증가하는 경향이 전단응력이 증가하는 경향과 매우 유사한 것을 볼 수 있는 바, 전단응력의 증가는 결정화에 의한 결과임을 확인할 수 있었다. 이 때 각 시간에서의 용융열은 새로운 시편을 사용하여 동일한 전단속도와 전단유도 결정화온도를 부가하고 전단부가시간만을 변화시키면서 얻은 시료를 대상으로 측정하였으며, 용융열로부터 상대 결정화도를 결정하였다. 이상의 결과에서 보면

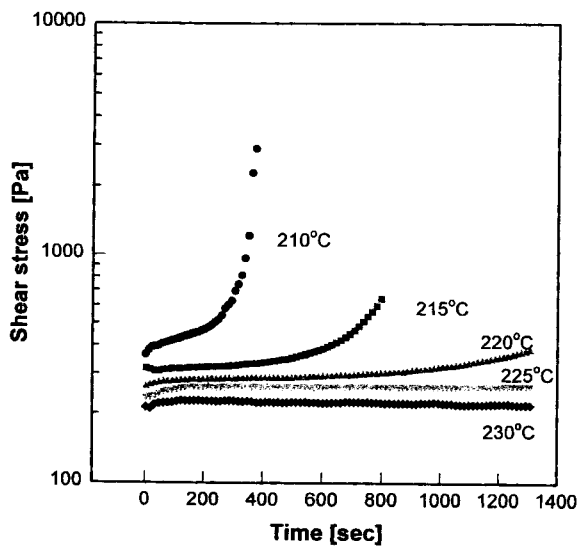


Fig. 6. Time dependent shear stress of PBT at shear rate 1.0 s^{-1} for various temperatures.

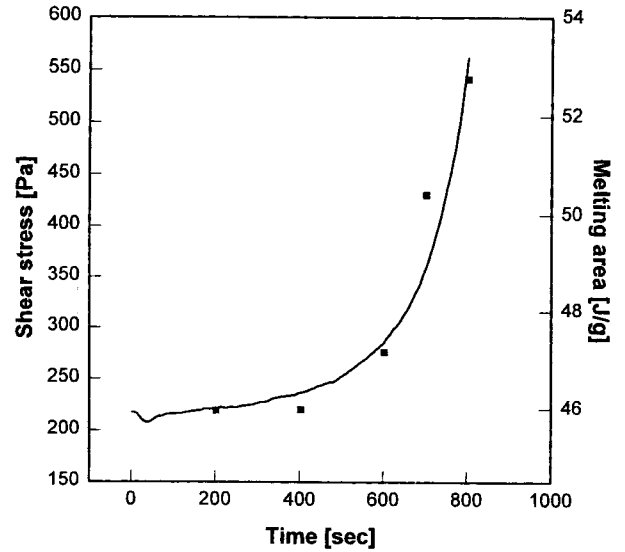


Fig. 7. Plot of DSC melting area and shear stress data for sheared PBT at 215°C .

전단유도 결정화 거동은 전단유도 결정화온도, 전단속도 뿐만 아니라 전단을 부가하는 시간을 변화시킴에 의해서도 제어할 수 있음을 알 수 있었다.

4.2.3. 등은 결정화 거동

전단을 받은 수지의 등은 결정화 실험도 전단을 받지 않은 수지와 동일한 방법으로 수행하였는데, Fig. 8에는 20%에서 80% 사이의 상대 결정화도를 사용하여 JMA식에 의한 분석 결과를 전단응력에 따라 도시하였다. Fig. 8의 기울기로 부터 구할 수 있는 JMA index 값은 전단응력이 부가되지 않은 수지에 대해서는 2.6인데 비하여 3382.6 Pa 의 전단응력이 부가된 경우에는 2.2로 감소하며, 부가된 전단응력이 점차 증가하면서 2에 접근해 가는 것을 볼 수 있었다. 또 hot stage가 부착된

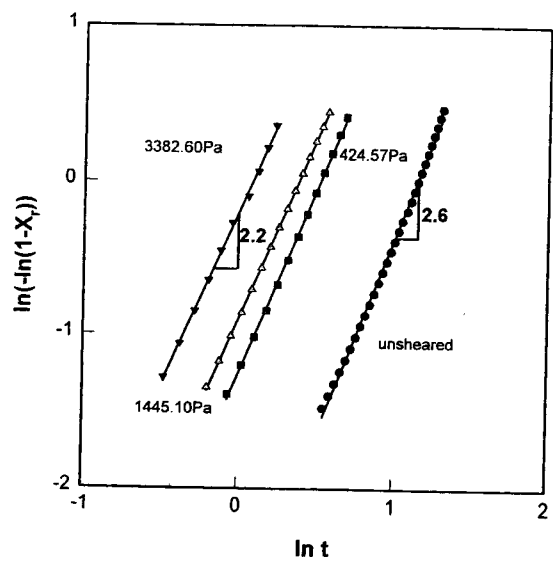


Fig. 8. JMA analysis of sheared PBT isothermal crystallinity data at 193°C .

편광현미경으로 전단응력이 부가된 PBT수지의 결정화 거동을 관찰한 결과 결정이 순간적으로 형성되고 있으므로 JMA index 값의 변화에 의해 결정화 거동의 변화를 추정하면[16] 전단응력이 증가함에 따라 결정의 모양이 구정에서 디스크 형태로 변하고 간헐적이고 균일한 핵생성에서 순간적이고 불균일한 핵생성으로 핵생성 메카니즘이 변하며, 또 결정성장의 윗속단계가 확산제어에서 계면제어에 의해 지배받을 것으로 추정된다.

또 Fig. 8의 절편으로부터 구할 수 있는 결정화 속도상수는 전단응력이 증가함에 따라 급격하게 증가한 다음 점근적으로 증가하는 경향을 볼 수 있었다. 따라서 전단응력의 증가는 결정성장을 빠르게 유도하고 있음을 알 수 있었다.

4.2.4. 반감기시간 분석

Rheo-kinetic 실험에서 주어진 결정화 온도, 전단속도, 전단 부가시간 등 전단유도 결정화 이력이 서로 다른 시료들을 사용하여 DSC로 등온 결정화실험을 수행하고, JMA식을 사용하여 전단응력의 변화에 따른 반감기시간을 구하였다. 그 결과를 Fig. 9에 도시하였는데, DSC로 등온 결정화실험을 수행한 온도가 일정하면 전단유도 결정화 이력에 무관하게 반감기시간이 전단응력에 따라 선형적으로 변하고 있음을 볼 수 있었다. 그러므로 반감기시간은 전단유도 결정화이력에 영향을 받는 것이 아니라 단지 그 시료가 받은 전단응력과 등온 결정화실험 온도에만 영향을 받는 것을 알 수 있다.

한편 앞서 전단을 부가받지 않은 수지에 대하여 수행한 동일한 방법을 사용하여 Hoffman-Lauritzen식의 매개변수 ($1/t_{1/2}$)₀ 와 C₃값을 계산하고, 그 결과를 Figs. 10과 11에 도시하였다. 이들 매개변수들도 결정화 이력에 무관하게 전단응력에 따라 선형적으로 증가하는 것을 볼 수 있는 바, 매개변수들을 전단응력의 함수로 표현하고 Hoffman-Lauritzen식에 의해 의심하여 구한 반감기시간을 Fig. 12에 도시하였다. Fig. 12의 결과로

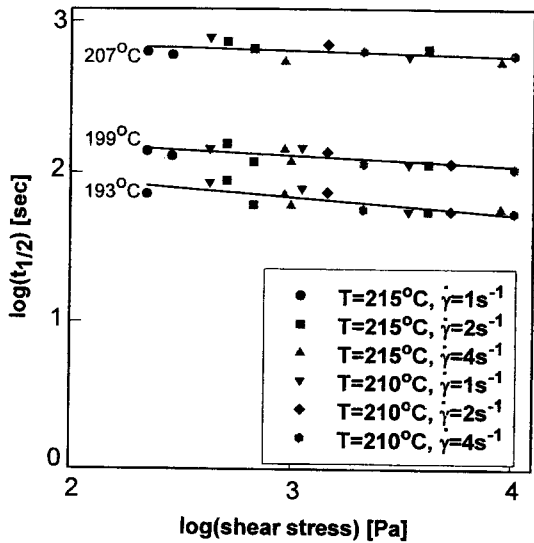


Fig. 9. Plot of shear stress versus half-times for sheared PBT isothermal kinetics.

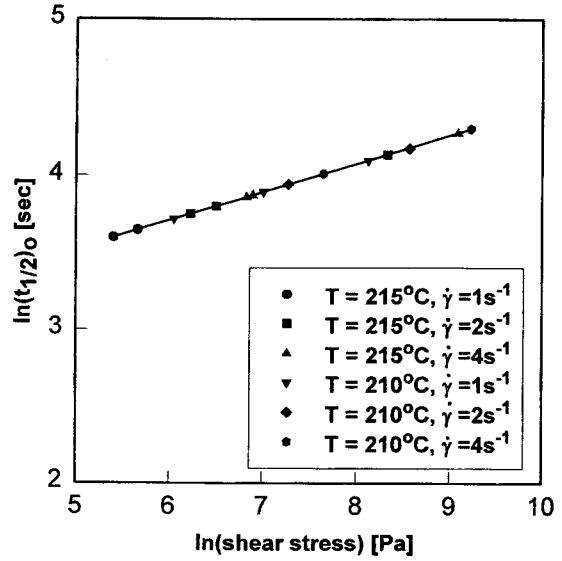


Fig. 10. Plot of shear stress versus $(1/t_{1/2})_0$ for sheared PBT half-time analysis.

부터 전단응력이 증가함에 따라 반감기시간은 짧아지고 결정화가 일어나는 온도 범위가 넓어지는 것을 볼 수 있으며, 열분석 실험을 통하여 구한 낮은 과냉각 영역의 반감기시간의 분포와도 잘 일치하고 있음을 볼 수 있었다. 따라서 이상의 결과를 종합하면 Fig. 13과 같은 시간-온도-전이 곡선(TTT diagram)을 그릴 수 있게 되며, 전단응력에 따라 선형적으로 변하는 매개변수를 실제 사출공정이 일어나는 전단응력의 범위까지 확장하여 표현하고, 전단유도 결정화거동에 대한 TTT diagram을 수립한 다음 유동에 의한 전단응력분포와 냉각과정의 열전달 현상을 결합하여 해석하면 사출성형품 내부의 모폴로지를 예측할 수 있을 것으로 판단된다.

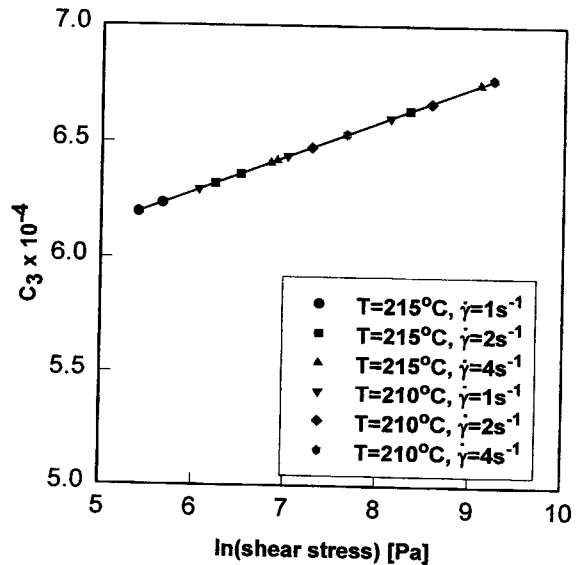


Fig. 11. Plot of shear stress versus C_3 for sheared PBT half-time analysis.

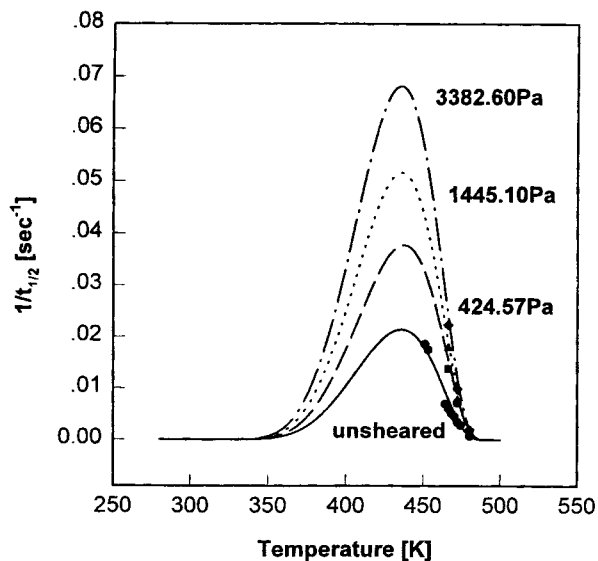


Fig. 12. Plot of extrapolated half-times as a function of temperature for sheared PBT.

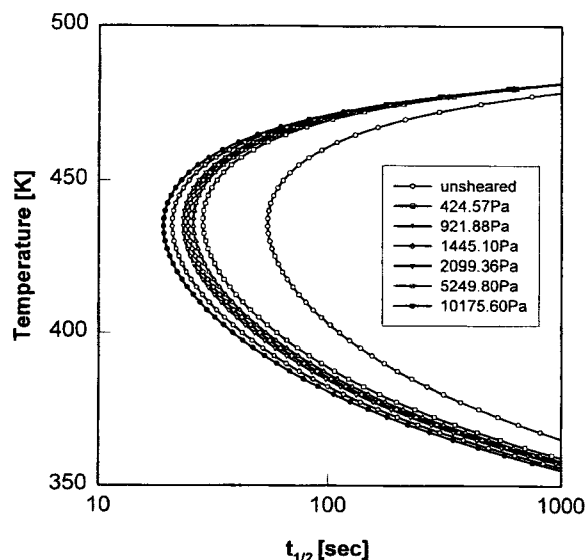


Fig. 13. Envelope of extrapolated half-times as a function of temperature for sheared PBT.

5. 결 론

본 연구에서는 성형가공 중에 필연적으로 부가되는 열이력과 전단이력이 고분자 수지의 결정화 거동에 미치는 영향을 규명하기 위하여 rheo-kinetic 실험을 수행하고, 실험과정 중에 액체 질소로 급냉하여 얻은 시편을 대상으로 수행한 열분석 결과와 상호 비교함으로써 전단유도 결정화거동에 미치는 전단응력의 영향을 조사하였다. 본 연구 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 일정 전단속도하에서 수행한 rheo-kinetic 실험 결과, 시간에 따른 전단응력의 증가는 용융열의 증가와 매우 유사한 경향을 보이고 있으므로 결정화가 일어남에 기인한 결과임을 확

인할 수 있었으며, 레오미터를 이용하여 in-situ 상태로 전단유도 결정화 거동을 정량적으로 조사할 수 있는 방법을 제시할 수 있었다.

2. 고분자 수지가 전단이력을 받게 되면 분자 배향의 결과로 결정화 유도시간이 짧아지고, 부가되는 전단속도가 증가할수록 결정화 속도가 증가할 뿐만 아니라 보다 더 높은 온도에서 결정화가 일어남을 알 수 있었다.

3. JMA 분석 결과와 편광 현미경으로 관찰한 바에 의하면 PBT수지의 전단유도 결정화거동은 전단응력이 증가함에 따라 순간적이고 불균일한 핵생성이 일어나며 결정성장은 계면제어에 의해 지배를 받고 디스크형의 결정이 형성될 것으로 추정된다.

4. 결정화 반감기 시간은 전단유도 결정화 온도, 전단속도, 전단부가시간 등의 이력에는 무관하게 전단응력에 따라 선형적으로 감소하며, Hoffman-Lauritzen식의 매개변수들도 전단응력에 따라 선형적으로 증가하므로, 전단유도 결정화거동은 수지에 부가되는 전단응력에 직접적인 영향을 받는 것으로 해석된다.

감 사

본 연구는 한국과학재단의 지원(94-0502-04-01-3)에 의한 것으로 관계기관에 감사드립니다.

기 호

- C_3 : Constant of the Folding Effect of the Polymer Chain
- f : Correction factor
- G : Growth Rate of Polymer Crystal
- h : Latent Heat of Fusion
- X : Relative Crystallinity
- k : Isothermal Crystallization Rate Constant
- M : Measured Torque of Rheometer
- m : Isothermal JMA Index
- R : Gas Constant (=8.314 J/mol K)
- R_D : Radius of the Diffusion controlled
- R_I : Radius of the Interface controlled
- T_g : Glass Transition Temperature
- T_m^0 : Equilibrium melting Temperature
- $t_{1/2}$: Half-time for Crystallization Kinetics
- U^* : Activation energy for Polymer Segment Jump Rate

참고문헌

1. T.W. Haas and B. Maxwell, *Polym. Eng. Sci.*, **9**, 226 (1969).
2. M.J. Hill and A. Keller, *J. Macromol. Sci.*, **B5**, 591 (1971).
3. R.D. Ulrich and F. P. Price, *J. Appl. Polym. Sci.* **14**, 401 (1976).
4. G. Eder and H. Janwschitz-Kriegl, *Colloid Polym. Sci.*, **266**, 1087 (1988).

5. C.H. Sherwood, F.P. Price and R.S. Stein, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, **63**, 77 (1977).
6. G. Eder, H. Janwschitz-Kriegl and S. Liedauer, *Progr. Polym. Sci.* **15**, 629 (1989).
7. S. Liedauer, G. Eder, H. Janwschitz-Kriegl, P. Jerschow, W. Geymayer and E. Ingolic, *Intern. Polym. Processing*, **8**, 3 (1993).
8. M.D. Wolkowicz, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, **64**, 365 (1978).
9. D.H. Krzystowczyk, R.D. Wesson and J.R. Collier, *Antec '95*, **41**, 1486 (1995).
10. G. Titomanlio and G. Marrucci, *AIChE J.* **36**(1), 13 (1990).
11. A.J. McHugh, R.K. Guy and D.A. Tree, *Colloid Polym. Sci.*, **271**, 629 (1993).
12. M. Read and M. Lund, *Antec '88*, **34**, 661 (1988).
13. M. Avrami, *J. Chem. Phys.*, **7**, 1103 (1939); **8**, 212 (1940); **9**, 177 (1941).
14. J. Schultz, "Polymer Material Science: Chap. 9 Crystallization Kinetics and Mechanism", Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey 1974.
15. A. Ziabicki, "Fundamentals of Fiber Formation", Interscience, N. Y. 1976.
16. J.D. Hoffman, G.T. Davis and J.I. Lauritzen, "Treatise on Solid State Chemistry: Vol. 3 Crystalline and Non-Crystalline Solids", Plenum, N. Y. 1976.
17. P. Schummer and R.H. Worthoff, *Chem. Eng. Sci.*, **33**, 759 (1978).
18. M.M. Cross and A. Kaye, *Polymer*, **28**, 435 (1987).
19. M.S. Carvalho, M. Padmanabhan and C.W. Macosko, *J. Rheology*, **38**, 1925 (1994).