

폴리(에틸렌 테레프탈레이트)의 결정화 속도에 대한 용융 전단의 효과

조수정 · 김경문 · 이광희[†] 

인하대학교 고분자공학과

(2018년 2월 27일 접수, 2018년 4월 8일 수정, 2018년 4월 13일 채택)

Effect of Melt Shearing on the Crystallization Rate of Poly(ethylene terephthalate)

Su Jung Cho, Kyeong Mun Kim, and Kwang Hee Lee[†] 

Department of Polymer Science and Engineering, Inha University, 100 Inha-ro, Nam-gu, Incheon 22212, Korea

(Received February 27, 2018; Revised April 8, 2018; Accepted April 13, 2018)

초록: 폴리(에틸렌 테레프탈레이트)(PET)의 사출 성형을 효과적으로 수행하기 위해서는 결정화 속도를 증대시키는 것이 필수적이다. 본 연구에서는 PET의 결정화 속도에 대한 용융 전단의 효과를 사출 전후로 나누어 조사하였다. 사출 전 시료의 경우에는 용융 전단의 효과가 핵제의 효과보다 우세한 것으로 관찰되었다. 반면에, 사출 시편의 경우에는 용융 전단의 효과가 뚜렷하게 나타나지 않았다.

Abstract: In order to enhance the molding efficiency for poly(ethylene terephthalate) (PET) resins in injection molding, the increased crystallization rate of PET should be required. In this study, we investigated the effect of melt shearing on the crystallization rate of PET before and after injection molding. For the samples before injection molding, the effect of melt shearing on the crystallization rate was superior to that of nucleating agent. On the contrary, the effect of melt shearing was not significant for the samples after injection molding.

Keywords: poly(ethylene terephthalate), injection molding, crystallization rate, melt shearing.

서 론

대표적인 결정성 고분자인 폴리(에틸렌 테레프탈레이트)(PET)는 물성이 우수하여 산업 전반에 널리 사용되고 있다.¹⁻⁵ 그러나 PET는 느린 결정화 속도로 인해 짧은 사이클 내에 사출품을 제조하기 어려운 단점을 가진다. 빠른 결정화를 유도하기 위해서는 높은 금형 온도가 필요하나, 상업적인 측면에 있어서 제한이 있다. PET의 결정화 속도에 영향을 주는 인자로는 분자량, 핵제 첨가 유무, 용융 상태에서의 에스테르 교환반응에 의한 분자 구조의 변화 등이 있으며, 이와 관련하여 많은 연구 결과가 보고되었다.⁶⁻¹³ Medellin-Rodriguez 등은⁸ 유기 핵제가 PET의 1차 핵 형성 에너지 장벽을 낮출 뿐만 아니라 사출 절단에 의한 분자 운동성 향상을 통하여 빠른 결정화를 유도함을 보고하였다. Chun 등은¹⁴ 상호에스테르 교환반응을 통해 야기되는 이종소재간 상용성의 증가가 도메인의 크기를 감소시켜 결정화 거동에 큰 영향을 미친다는 연구결과를 발표하였다. 반면에, PET의 결정화 속도에 대

한 용융 전단(melt shearing) 효과에 대하여서는 별반 보고된 바가 없다. 본 연구에서는 PET의 결정화 속도에 대한 용융 전단 효과를 조사하였다. 또한 용융 전단 효과로 결정화 속도가 대폭적으로 증가한 PET 시료를 대상으로 사출 특성을 조사하였다.

실 험

PET(SKYPET-BB8055, IV=0.80)는 SK Chemical로부터 제공받았다. 핵제는 PET에 매우 효과적인 것으로 알려진 sodium benzoate(TCI)를 사용하였으며, Brabender Mixer를 사용하여 용융 혼련 방식으로 핵제를 첨가하였다. 혼련온도, 속도, 시간 및 핵제 첨가량은 각각 275 °C, 60 rpm, 5 min, 0.5 wt%이다. 믹서기(신일산업, SMX-4000DY)에 PET 펠릿과 드라이 아이스를 함께 넣고 freeze-grinding한 후에 100 mesh sieve로 걸러서 분말 시료를 제조하였다. 분말 시료에 대해 물을 1:1.5(g/ml)의 비율로 첨가한 후, 170 °C와 220 bar의 초임계 CO₂ 분위기 하에서 1시간부터 4시간까지 가수분해를 유도함으로써 분자량이 서로 다른 PET 시료를 제조하였다.¹⁵ PET 사출 시편은 시편 성형 사출기(lab companion)로 제조하였다. 140 °C 오븐에서 12시간 동안 건조한 시료를

[†]To whom correspondence should be addressed.
polylee@inha.ac.kr, ORCID[®]0000-0002-1303-2066
©2018 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

280 °C에서 10분간 용융시킨 후, 가열블록에 의해 일정온도로 유지된 금형 내로 사출시켰다. 금형 타입은 ASTM D638 인장시편(타입 V)이며, 사용한 금형 온도는 80, 90, 100 °C이다. 사출 시료는 금형 내에서 50, 70, 90초 동안 유지시킨 후 액체질소에 넣어 급랭시켰다. 사출 시료의 경우 두께 방향에서의 위치에 따라 유도되는 결정화 거동에 차이가 있으며, 본 연구에서는 코어 부분을 이용하였다.

Perkin Elmer사의 Jade DSC를 이용하여 비등온 결정화 실험을 하였다. 용융 결정화의 경우에는 시료를 280 °C에서 5분간 용융한 후 10 °C/min으로 냉각하여 측정하였다. 냉 결정화의 경우에는 시료를 상온에서 300 °C까지 10 °C/min으로 승온하여 측정하였다. 구경 크기를 조사하기 위해서는 소각 광 산란을 이용하였다. 편광기와 검광기의 광축이 수직을 이루는 H_v 광학계를 이용하였으며, 파장이 632.8 nm인 편광 He-Ne 레이저 광원을 사용하였다. 시료를 hot plate 위에서 필름 상으로 용융 압착시킨 후에 140, 160, 180 °C의 핫 스테이지에서 10분 동안 결정화하여 소각 광 산란 측정에 사용하였다. 각종 시료의 고유 점도는 25 °C의 항온 수조 하에서 페놀(OCI)과 tetrachloroethane(Sigma Aldrich)를 혼합한 용매(60:40 (w/w))를 사용하여 측정하였으며, 다음의 Mark-Houwink 방정식을 이용하여 분자량을 계산하였다.¹⁵⁻¹⁷

$$[\eta] = 3.72 \times 10^{-4} (\overline{M}_n)^{0.73} \quad (1)$$

$$[\eta] = 4.68 \times 10^{-4} (\overline{M}_w)^{0.68} \quad (2)$$

결과 및 토론

Figure 1은 neat PET와 핵제 첨가 없이 핵제 첨가 시와 동일한 조건으로 용융 혼련한 PET 및 핵제 첨가 PET 시료의 DSC cooling thermogram이다. 고유 점도 측정으로부터 구한 시료들의 분자량은 Table 1과 같다. 시료들의 용융 결정화 피크 온도는 각각 178, 220, 227 °C로써 neat PET와 대비하여 핵제 첨가 없이 단순히 용융 혼련한 PET는 42 °C, 핵제 첨가 PET는 49 °C 더 높은 온도에서 피크가 관찰되었다. 시료의 용융 결정화 피크 온도와 그에 해당하는 분자량의 관계를 살펴보면, 고온의 혼련 과정에서 일어난 사슬 절단에 의한 분자량 감소가 사슬의 운동성을 향상시켜 결정 성장을 보다 용이하게 유도하였다고 볼 수 있다. 더불어 핵제 첨가 PET의 결과를 보면 용융 과정에서 도입된 핵제가 사슬의 절단을 유도하여 분자량 감소를 초래한다는 것을 확인할 수 있다. 특이한 점은 neat PET에 핵제를 첨가하지 않고 단순히 용융 혼련만 하였을 때에도 용융 결정화 피크 온도가 대폭적으로 상승하였다는 것이다. 이로부터 본 연구에서는 PET의 결정화 거동에 영향을 주는 또 다른 인자가 존재함을 추정하고 이를 규명하고자 하였다.

분자량은 사슬의 운동성을 좌우하는 인자로 결정 성장에

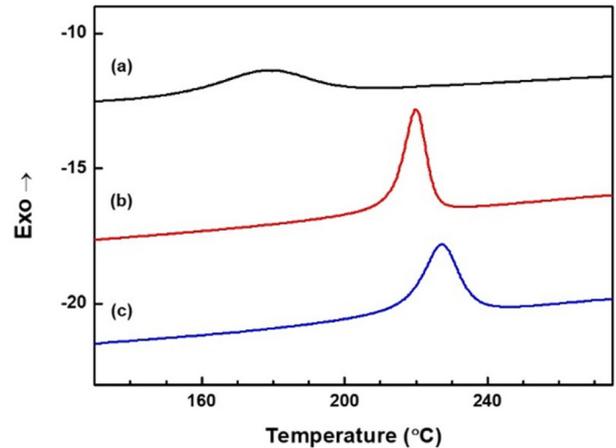


Figure 1. DSC thermograms of the PET samples measured at a cooling rate of -10 °C/min: (a) neat PET; (b) melt-mixed PET; (c) nucleated PET.

Table 1. Intrinsic Viscosity and Molecular Weights of (a) Neat PET, (b) Melt-mixed PET and (c) Nucleated PET

	(a)	(b)	(c)
$[\eta]$	0.83	0.67	0.59
M_w	6.0×10^4	4.3×10^4	3.6×10^4
M_n	3.9×10^4	2.9×10^4	2.4×10^4

영향을 준다. 고분자 말단의 분자 운동성은 사슬 중심부보다 좋으며 저분자량일수록 분자 전체의 운동성이 크기 때문에 상대적으로 빠른 결정화가 유도된다. 본 연구에서는 가수분해 반응을 이용하여 분자량이 낮은 PET 시료를 제조하고, 이로부터 분자량에 따른 결정화 거동의 변화를 조사하였다.

Figure 2는 반응 시간을 다르게 하여 제조한 PET 시료의 DSC 냉각 thermogram이며, Table 2는 해당 시료의 분자량 정보이다. 반응 시간이 길어짐에 따라서 분자량이 감소하고, 그 결과로 분자의 운동성이 향상됨으로써 예상한 바와 같이 결정화 속도가 증가하였다. 하지만, 반응 시간이 4시간인 시료의 경우, 분자량이 10000 이하 수준으로 감소함에도 불구하고 용융 결정화 피크 온도는 핵제 첨가 없이 단순 용융 혼련한 시료에 비하여 8 °C 낮은 212 °C이었다. 이는 분자량 감소 이외에 또 다른 요인이 PET 결정화에 영향을 미치고 있음을 시사하는 결과이다.

고온의 혼련 과정에서 수반되는 전단력은 용융 하에서 사슬 얽힘 정도를 감소시키며 보다 정돈된 분자 배열(ordered molecular arrangement)을 유도한다. 올레핀계 고분자에 비하여 nylon 6나 PET 같은 축중합형 고분자는 분자량이 작아 melt shearing에 의한 사슬 풀림(disentanglement) 현상이 상대적으로 약하게 나타난다. 반면에, 분자간의 상호인력은 비극성 고분자에 비하여 크기 때문에 혼련 과정에서 형성된 비평형 상태(non-equilibrium state), 다시 말해 정돈된 배열을

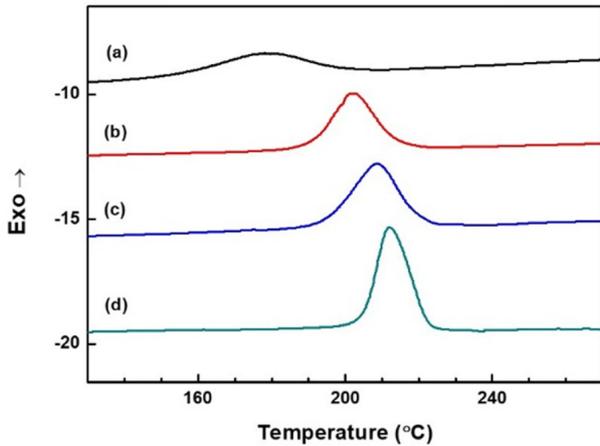


Figure 2. DSC thermograms of the PET samples reacted for various times: (a) 0 h; (b) 1 h; (c) 2 h; (d) 4 h. The cooling rate was $-10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Table 2. Intrinsic Viscosity and Molecular Weights of the PET Samples Reacted for Various Times: (a) 0 h; (b) 1 h; (c) 2 h; (d) 4 h

	(a)	(b)	(c)	(d)
$[\eta]$	0.83	0.56	0.36	0.24
M_w	6.0×10^4	3.4×10^4	1.7×10^4	9.7×10^3
M_n	3.9×10^4	2.3×10^4	1.2×10^4	7.0×10^3

가지는 상태는 전단력이 제거된 이후에도 한동안 유지된다. 이를 일반적으로 공정 이력 효과(processing history effect)라 부른다. Rault는 비록 구체적으로 증거를 제시하지 않았지만, 고분자 용융물은 비평형 상태에서 평형 상태로 돌아가는데 종종 수 시간이 걸린다고 보고하였다.¹⁸ 이렇게 긴 이완 시간(relaxation time)은 고분자 사슬의 reptation theory로 예측되지 않음에도 불구하고 용융 상태에서의 강한 기억 효과(memory effect)를 설명하는 데에 적용되어 왔다.^{19,20} 혼련 속도와 온도를 조절하여 전단력에 차이를 주었을 때 나타나는 결정화 거동의 변화는 Figure 3과 Figure 4와 같다. Table 3과 4는 해당 시료의 분자량 정보이다. 비록 그 차이가 크지 않았지만 혼련 속도가 빨라지고 온도가 낮아질수록 혼련 시에 가해지는 전단력이 증가되고, 이로 인하여 분자 배열 상태가 보다 정돈됨으로써 용융 결정화 피크 온도가 높아졌다. 전체적으로 PET 사슬간의 극성-극성 상호인력이 주변 사슬 구조를 안정화시키고, 그 결과로 용융 상태에서 전단력에 의해 형성된 배열 구조가 재가열이 이루어지더라도 분래의 얽힘 상태로 돌아가지 않고 지속적으로 유지됨으로써 빠른 결정화가 유도된 것으로 추정된다.

소각 광 산란은 고분자 시료 내 발현되는 결정 구조에 대한 정보를 제공한다. H_v 산란 패턴으로부터 얻어지는 최대 산란 벡터(q_m)와 구멍의 반지름(R) 사이에는 $R=4.1/q_m$ 관계가

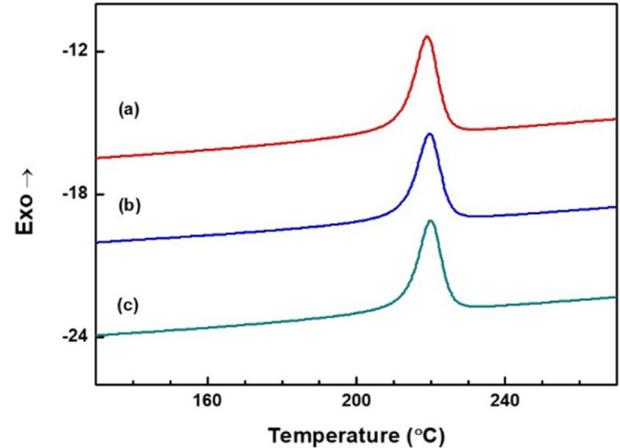


Figure 3. DSC thermograms of the PET samples melt-mixed with a different rpm: (a) 40 rpm; (b) 60 rpm; (c) 80 rpm. The cooling rate was $-10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

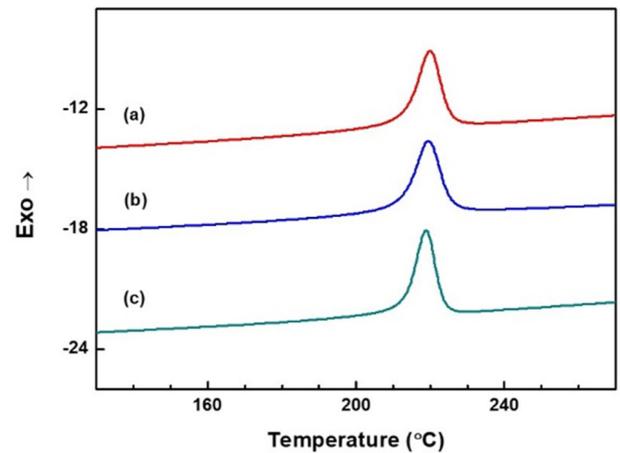


Figure 4. DSC thermograms of the PET samples melt-mixed at various temperatures: (a) $265\text{ }^{\circ}\text{C}$; (b) $275\text{ }^{\circ}\text{C}$; (c) $285\text{ }^{\circ}\text{C}$. The cooling rate was $-10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

있다.²¹ 여기서, $q_m=(4\pi/\lambda)\sin(\theta_m/2)$ 이며, λ 는 빛의 파장이고 θ_m 은 최대 산란 강도가 나타나는 산란 각도이다. Figure 5는 140, 160, 180 $^{\circ}\text{C}$ 에서 등온 결정화시킨 시료들의 구멍 크기를 보여준다. 단순히 용융 혼련한 시료의 구멍 크기가 neat PET에 비하여 훨씬 작았다. 이러한 사실은 비평형 상태로 존재하는 정돈된 분자 사슬들이 기핵 밀도를 증대시킨다는 것을 의미하며, 그 효과는 기핵 능력이 증시되는 고온 영역에서 두드러지게 나타남을 확인할 수 있다.

결정화 속도계수(crystallization rate coefficient, CRC)는 Khanna에 의해 제시된 매개변수로 여러 종류의 고분자의 결정화 속도를 하나의 기준 지표로 비교하기 위해 도입된 개념이다.²² CRC는 용융 결정화 피크 온도(T_{cc})에 대해 냉각 속도($\beta\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$)를 플롯할 때의 기울기($\Delta\beta/\Delta T_{cc}$)를 말한다. 냉각 속

Table 3. Intrinsic Viscosity and Molecular Weights of the PET Samples Melt-mixed with a Different rpm: (a) 40 rpm; (b) 60 rpm; (c) 80 rpm

	(a)	(b)	(c)
T_c (°C)	218	219	220
$[\eta]$	0.69	0.64	0.63
M_w	4.6×10^4	4.1×10^4	4.0×10^4
M_n	3.0×10^4	2.7×10^4	2.6×10^4

Table 4. Intrinsic Viscosity and Molecular Weights of the PET Samples Melt-mixed at Various Temperatures: (a) 265 °C; (b) 275 °C; (c) 285 °C

	(a)	(b)	(c)
T_c (°C)	219	219	218
$[\eta]$	0.67	0.64	0.60
M_w	4.3×10^4	4.1×10^4	3.7×10^4
M_n	2.9×10^4	2.7×10^4	2.5×10^4

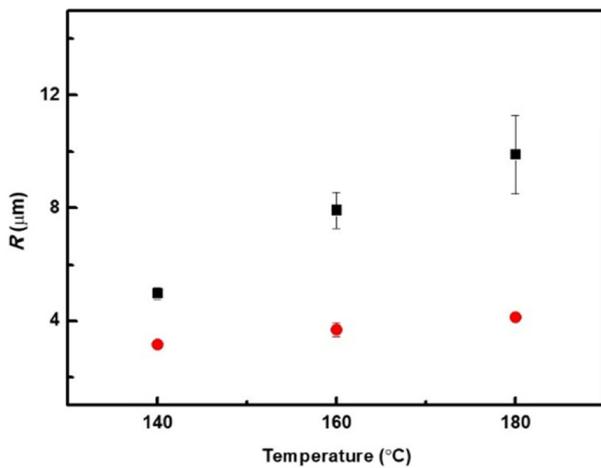


Figure 5. Plot of the spherulite radius R as a function of the isothermal crystallization temperatures: (■) neat PET; (●) melt-mixed PET.

도를 5, 10, 20 °C/min으로 하여 neat PET와 단순히 용융 혼련한 PET 및 핵제를 첨가한 PET 시료의 CRC를 구하였다 (Figure 6). 대표적인 폴리에스테르계 고분자 중에서 사출 성형

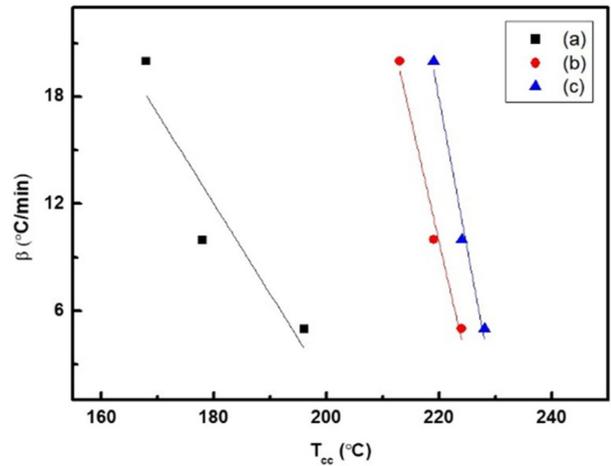


Figure 6. Plot of cooling rate β versus melt crystallization peak temperature T_{cc} for (a) neat PET; (b) melt-mixed PET; (c) nucleated PET. The slope is the crystallization rate coefficient (CRC).

이 가능한 폴리(부틸렌 테레프탈레이트)(PBT)의 CRC(81 h^{-1} , 데이터 생략)를 기준으로 하여 비교해보면 neat PET(CRC= 31 h^{-1})와는 다르게 단순 혼련의 경우(CRC= 82 h^{-1})나 핵제를 첨가한 경우(CRC= 101 h^{-1})에는 CRC 값이 neat PBT와 대등한 수준으로 효율적인 사출 성형이 가능하리라 예상해볼 수 있다. 본 연구에서는 단순 혼련한 시료와 핵제를 첨가한 시료를 대상으로 사출 특성을 비교 조사하였다.

시료를 280 °C에서 10분간 용융시킨 후, 일정 온도의 금형 내로 사출하고 특정 시간이 지나면 액체질소로 급랭하였다. Table 5는 사출 시편의 중앙 부위에서 채취한 시료의 미결정화 분율(non-crystallized fraction)을 나타낸 것이다. 여기서, 미결정화 분율이란 상온에서 300 °C까지 10 °C/min으로 DSC 승온 thermogram을 얻고, 승온과정 중에 미결정 부분이 결정화하면서 발생하는 발열(heat of exotherm)을 PET의 용해열(heat of fusion)로 나누어 %로 표기한 값이다.²³ 모든 시료의 미결정 분율은 금형 온도와 사출 후 탈형까지의 유지시간이 증가함에 따라서 감소하는 경향을 보였다. 앞서의 CRC 수치 상으로는 용융 전단 효과로 결정화 속도가 대폭적으로 증가된 PET가 PBT와 유사한 사출 특성을 보일 것으로 기대되었으나 미결정화 분율의 수치는 그러한 기대에 크게 미치지 못

Table 5. Non-crystallized Fraction of the Injection-molded Samples: (a) Neat PET; (b) Melt-mixed PET; (c) Nucleated PET

Mold temp.	Holding time	50 s			70 s			90 s		
		(a)	(b)	(c)	(a)	(b)	(c)	(a)	(b)	(c)
80 °C		24.90	21.96	6.87	21.96	19.47	5.14	19.38	16.71	4.07
90 °C		21.26	19.53	5.83	19.53	17.45	4.78	17.99	15.77	3.90
100 °C		19.83	18.20	4.16	18.20	16.21	4.52	16.58	14.89	2.38

하였다. 결정성 고분자는 구정 성장 속도가 최대가 되는 온도를 기준으로 낮은 온도 구간과 높은 구간에 따라서 결정화 속도를 지배하는 인자에 차이가 있다. 낮은 온도 영역에서는 사슬의 확산 과정이 결정화 거동을 지배하며 이때에는 사슬의 기핵 능력보다는 분자 운동성이 중요해진다. 반면에, 온도가 높은 영역에서의 결정화 거동은 nucleation process에 주도적으로 영향을 받기 때문에 분자 운동성보다는 사슬의 기핵 능력이 중시된다. 사출 시 금형 내에서의 결정화는 대부분 낮은 온도 영역에서 진행되는 관계로 용융 전단에 의한 기핵 능력의 향상이 미결정화 분율을 감소시키는 데에 뚜렷하게 기여하지 못한 것으로 판단된다.

결 론

PET의 결정화 속도에 대한 용융 전단 효과를 조사하였다. PET의 경우에 용융 전단에 의해 향상된 배열 구조가 사슬간의 상호인력으로 오랫동안 유지됨으로써 빠른 용융 결정화가 유도되었다. 용융 전단 효과로 용융 결정화 속도가 대폭적으로 증가한 PET 시료를 대상으로 사출 특성을 평가하였다. 사출 시 금형 내에서의 결정화는 대부분 낮은 온도 영역에서 진행되는 관계로 용융 전단에 의한 기핵 능력의 향상은 PET의 사출 특성을 개선하는데 제한적 효과만을 보였다.

감사의 글: 본 연구는 인하대학교 교내 일반교수연구비 지원사업으로 수행되었으며 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. S. A. Jabarin, *Polym. Eng. Sci.*, **29**, 1259 (1989).
2. E. J. Hyun, S. H. Lee, K. Y. Kim, Y. S. Gal, S. H. Jang, H. K. Choi, and B. S. Kim, *Polym. Korea*, **26**, 335 (2002).
3. M. H. Rahman and A. K. Nandi, *Polymer*, **43**, 6863 (2002).
4. J. Bian, S. R. Ye, and L. X. Feng, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **41**, 2135 (2003).
5. L. A. Baldeñegro-Perez, D. Navarro-Rodríguez, F. J. Medellín-Rodríguez, B. Hsiao, C. A. Avila-Orta, and I. Sics, *Polymers*, **6**, 583 (2014).
6. S. A. Jabarin, *Polym. Eng. Sci.*, **32**, 1341 (1992).
7. L. W. Barrett, L. H. Sperling, J. Gilmer, and S. G. Mylonakis, *J. Appl. Polym. Sci.*, **48**, 1035 (1993).
8. F. J. Medellín-Rodríguez, P. J. Phillips, J. S. Lin, and R. Campos, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **35**, 1757 (1997).
9. V. E. Reinsch and L. Rebenfeld, *J. Appl. Polym. Sci.*, **52**, 649 (1994).
10. J. P. Jog, *J. Macromol. Sci. Part C*, **35**, 531 (1995).
11. M. Ye, X. Wang, W. Huang, J. Hu, and H. Bu, *J. Therm. Anal.*, **46**, 905 (1996).
12. X. F. Lu and J. N. Hay, *Polymer*, **42**, 9423 (2001).
13. X. L. Jiang, S. J. Luo, K. Sun, and X. D. Chen, *EXPRESS Polym. Lett.*, **1**, 245 (2007).
14. S. W. Chun, J. O. Pack, and H. J. Kang, *Polym. Korea*, **22**, 943 (1998).
15. W. R. Moore and D. Sanderson, *Polymer*, **9**, 153 (1968).
16. I. Pillin, S. Pimbert, J. F. Feller, and G. Levesque, *Polym. Eng. Sci.*, **41**, 178 (2001).
17. S. A. Jabarin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **34**, 85 (1987).
18. J. Rault, *Crit. Rev. Sol. St. Mat. Sci.*, **13**, 57 (1986).
19. J. D. Hoffman, *Polym. Eng. Sci.*, **4**, 315 (1964).
20. Y. P. Khanna, R. Kumar, and A. C. Reimschuessel, *Polym. Eng. Sci.*, **28**, 1607 (1988).
21. R. S. Stein and M. B. Rhodes, *J. Appl. Phys.*, **31**, 1873 (1960).
22. Y. P. Khanna, *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 1615 (1990).
23. S. Jose, P. S. Thomas, S. Thomas, and J. Karger-Kocsis, *Polymer*, **47**, 6328 (2006).