

에틸렌-테트라플루오르에틸렌 공중합체의 비등온 결정화 거동

이재훈 · 김효갑 · 강호종[†]

광 에너지 소재 연구센터, 단국대학교 고분자시스템공학과
(2012년 7월 11일 접수, 2012년 8월 1일 수정, 2012년 8월 6일 채택)

Non-isothermal Crystallization Behaviors of Ethylene-Tetrafluoroethylene Copolymer

Jaehun Lee, Hyokap Kim, and Ho-Jong Kang[†]

Center for Photofunctional Energy Materials, Dept. of Polymer Science and Engineering, Dankook University,
126 Jukjeon-dong, Sugi-ku, Yongin-si, Gyeonggi-do 448-160, Korea

(Received July 11, 2012; Revised August 1, 2012; Accepted August 6, 2012)

초록: 에틸렌-테트라플루오르에틸렌(ETFE) 공중합체의 비등온 결정화 거동을 DSC와 imaging FTIR을 이용하여 살펴 보았다. 변형 비등온 Avrami 분석 결과, DSC에 의한 열분석의 경우 상대적으로 적은 결정화 엔탈피 변화로 인하여 Avrami 식에 의한 $\ln[-\ln(1-X(t))]$ vs. $\ln(t)$ 곡선이 선형을 이루지 못하는 반면, 결정화에 의한 IR 흡수 강도 image의 변화에 의한 분석 방법인 imaging FTIR의 경우보다 선형적인 결과를 얻음에 따라 imaging FTIR이 ETFE 비등온 결정화 연구에 보다 효과적임을 알 수 있었다. 이와 함께 비등온 결정화에 의한 ETFE의 광학특성을 살펴본 결과, 서냉에 의하여 형성된 ETFE 결정의 빛 산란에 의하여 haze가 증가하며 따라서 투명도가 감소함을 알 수 있으며 비등온 결정화에 의하여 최대 8%의 투과도 감소가 일어남을 확인할 수 있었다. 이상의 결과로부터 결정화를 조절하는 냉각속도가 유리 대체 소재로 사용되고 있는 ETFE 필름의 광투과도 조절에 주요한 가공 변수임을 확인할 수 있었다.

Abstract: The non-isothermal crystallization behavior of ethylene-tetrafluoroethylene (ETFE) copolymer was investigated by DSC and imaging FTIR analysis. Modified non-isothermal Avrami analysis was applied to interpret the crystallization behavior of ETFE. It was found that the less linearity in $\ln[-\ln(1-X(t))]$ vs. $\ln(t)$ plot was obtained in thermal analysis comparison with imaging FTIR due to relatively small crystallization enthalpy change in ETFE. It means that imaging FTIR measured by overall IR absorption intensity change due to the crystallization was found to be effective to understand the non-isothermal crystallization kinetics of ETFE. In addition, the optical transmittance of ETFE was studied. The crystallite developed by slow cooling caused the light scattering and resulted in the increase of haze and the lowering of transmittance up to 8%. From our results, it was confirmed that cooling rate is an important processing parameter for maintaining optical transmittance of ETFE as a replacement material for glass.

Keywords: ethylene-tetrafluoroethylene copolymer, non-isothermal crystallization, imaging FTIR, transmittance.

서 론

Ethylene-tetrafluoroethylene(ETFE) 공중합체는 polyethylene(PE)의 우수한 가공성을 가지고 있으며 동시에 불소 고분자가¹ 갖는 내열성, 투명성, 내후성 등 우수한 물성을 가지고 있어 차세대 산업소재로서 각광받고 있다.²⁻⁵ 특히 유리와 비교하여 손색이 없을 정도로 뛰어난 광투과성과 내후성을 보이는 ETFE 필름은 현재 중국 베이징 올림픽 경기장, 영국 에덴 프로젝트 등 유리 대체 소재로⁶ 사용되고 있으며 최근, 태

양전지와 같은 광전소자의 모듈 패키징 필름⁷ 및 유연기관 소재로서 사용영역을 확장하고 있다.

유리 대체 소재로서의 ETFE 필름의 우수성은 95% 이상되는 광투과 특성에 있다. 필름의 광투과 특성은 고분자 표면 및 형태학적 구조에 따른 빛의 투과 및 산란에 의하여 결정된다.⁸ 따라서 결정성 고분자인 ETFE의 orthorhombic과 hexagonal 결정의⁹⁻¹¹ 크기 및 밀도 그리고 결정화도에 따라 광투과 특성이 현저히 달라질 것으로 예측되며 다양한 열이력에 의한 용융거동 및 결정화 거동에¹²⁻¹⁴ 의하여 이들 거시구조가 조절되어질 수 있다. 필름 가공 시, 결정성 고분자에서 발생하는 비등온 결정화(non-isothermal) 거동에 관한 이론 및 실험적 연구는 지속적으로 진행되어 왔다. 대표적인 비

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: hjkang@dankook.ac.kr

등은 결정화 이론으로서는 Avrami 등은 결정화 이론을¹⁵ 변형시킨 Ziabicki 이론,¹⁶ Ozawa 이론,¹⁷ Liu 이론,¹⁸ Jeziorny 이론¹⁹ 등이 있으며 이러한 이론은 열분석(DSC) 및 FTIR 등에²⁰ 의하여 실험적으로 적용될 수 있다. 일반적인 FTIR에 의한 결정화 연구는 결정화 과정에서 일어나는 결정 사슬 conformation 변화에 따른 흡수 피크 변화를 측정하여 이를 다양한 결정화 이론에¹⁵⁻²⁰ 적용시킴으로 이루어진다. 이와 함께 imaging FTIR은 focal plane array detector와 infrared microscope가 결합되어 900-3850 cm⁻¹ 범위의 파장에서 O-H, N-H, C-H, S-H 등의 stretching과 bending vibrations로부터 얻어지는 spatial과 spectral 정보를 동시에 영상화시킴에 따라 기존의 spatially resolved infrared spectroscopic 기술에 비하여 정보 처리 속도가 빨라 블렌드의 계면 및 응집 그리고 확산 등과 같은 고분자 물질에 대한 연구와,²¹⁻²⁴ 바이오 및 제약 관련 연구에^{25,26} 적용되고 있다. 대부분의 imaging FTIR은 투과 및 반사에 의하여 정보를 측정하는 반면, 최근 개발된 attenuated total reflection(ATR)을 이용한 측정방법(macro imaging FTIR)은^{27,28} 상대적으로 보다 넓은 면적(16 mm²)을 scanning에 의하여 영상화할 수 있어 통계학적인 방법¹⁵ 근거를 두는 Avrami 결정화 이론에 적용할 수 있을 것으로 판단된다.

본 연구에서는 상대적으로 결정화 엔탈피 변화가 작아 열분석에 의한 비등온 결정화 거동의 정확성이 떨어지는 alternating ETFE 공중합체의 비등온 결정화 거동을 macro imaging FTIR로 측정 가능한가를 확인하여 보았으며 결과를 열분석에 의한 비등온 결정화 거동과 비교하였다. 이와 함께 ETFE의 결정화에 의한 광투과 특성 변화를 함께 고찰하여 보았다.

실 험

본 연구에서 ethylene과 tetrafluoroethylene의 mol%가 80/20인 3M사의 ETFE(ET 6235)를 hot press를 사용하여 100 µm 두께의 필름으로 제작하였다. 비등온 결정화 거동은 Mettler사의 DSC 822e를 사용하여 질소 기류 하에서 시료의 무게를 5-10 mg으로 하여 25 °C에서 300 °C까지 20 °C/min으로 가열한 후 열 이력을 제거하기 위해 300 °C에서 5분간 유지한 후 5, 10, 20, 30 °C/min으로 냉각속도를 달리하여 결정화 엔탈피를 측정하여 Liu와 Jeziorny의 이론을^{18,19} 적용하여 Avrami 상수(*n*) 및 결정화 속도 상수(*Z*)를 계산하였다.

Macro imaging FTIR 이용한 결정화 거동 실험을 위하여 Perkin Elmer사 FTIR spotlight 400을 사용하여 550-4000 cm⁻¹ 파장에서의 결정화에 의한 흡수피크를 scanning하여 이미지화하였다. 이때 사용한 ETFE 시료는 위의 열분석과 같은 냉각 속도로 냉각하여 시료의 온도(onset quenching temperature)가 260, 240, 220, 200, 180 °C에 도달하면 시료를 액체 질소

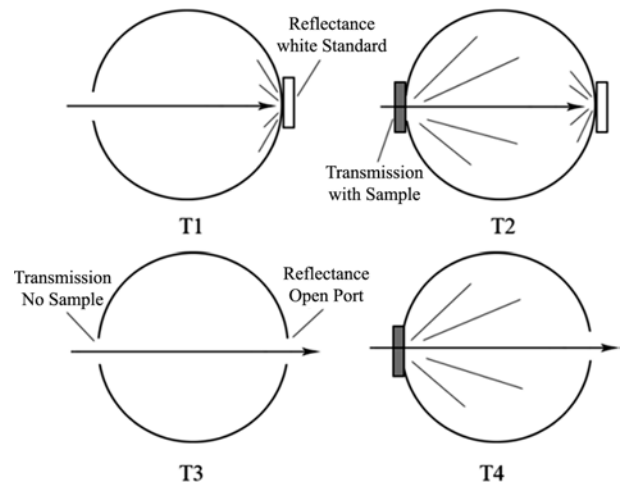


Figure 1. Transmission scans of ETFE films with different configurations using the integrating sphere to measure the haze.

로 급랭시켜 제조하였다. 각 온도 및 냉각속도에서 얻어진 FTIR image는 열분석과 같은 결정화 이론을 적용하여 Avrami 상수 및 결정화 속도 상수를 계산하여 함께 나타내었다.

위의 다양한 냉각조건에서 얻어진 ETFE 필름의 광투과도는 Perkin Elmer 사의 UV-Vis인 Lambda 950으로 250-800 nm의 파장영역 transmittance를 측정하고 이때 기준 파장인 550 nm에서의 광투과도를 측정하였다. ETFE의 haze를 측정하기 위해서 UV-Vis 장비에 Figure 1과 같은 적분구 액세서리를 사용하여 380-780 nm 파장영역에서 네 가지 패턴을 측정하고 식 (1)로부터 haze를 계산하였다.

$$\text{Haze}(\%) = [T_4/T_2 - T_3/T_1] \times 100\% \quad (1)$$

결과 및 토론

Figure 2에 ETFE의 비등온 DSC thermogram을 나타내었다. 본 연구에서 사용한 ETFE는 80/20의 조성비를 갖는 에틸렌과 테트라플로로에틸렌의 alternating 공중합체로 폴리에틸렌과는 달리 보다 높은 온도인 220-259 °C 근방에서의 테트라플로로에틸렌에 기인되는 하나의 용융 결정화 피크를 보이며 냉각속도에 따라 최대 결정화 온도가 달라지며 용융 결정화 엔탈피 또한 변화됨을 알 수 있다.

Figure 3에 냉각속도에 따른 용융 엔탈피 변화, 용융 결정화 온도 변화를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 서냉의 경우 상대적으로 높은 온도에서 결정화 온도 및 큰 용융 결정화 엔탈피를 보이는 것으로 보아 급랭에 비하여 결정화가 더 잘 발현됨을 알 수 있으나 본 연구에서 사용한 냉각속도 구간에서 엔탈피의 차이가 최대 2 J/g으로 냉각속도에 따른 변화가 크지 않음에 따라 이를 이용한 변형 Avrami식에 의한 비등온 결정화 거동 연구에는¹⁷⁻¹⁹ 제한성이 있을 것으로

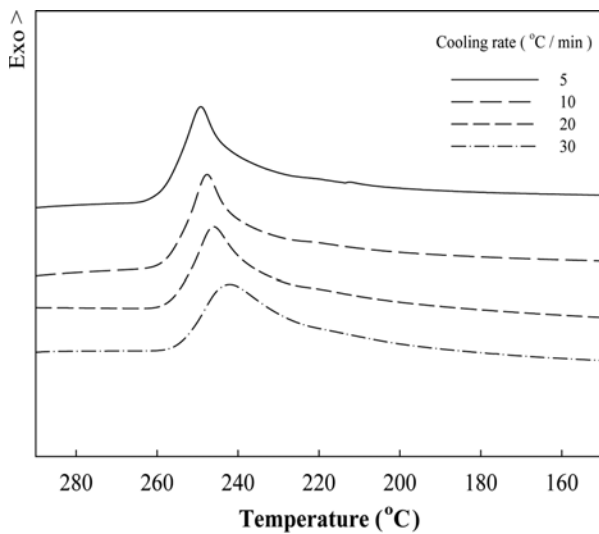


Figure 2. Non-isothermal DSC thermogram of ETFE.

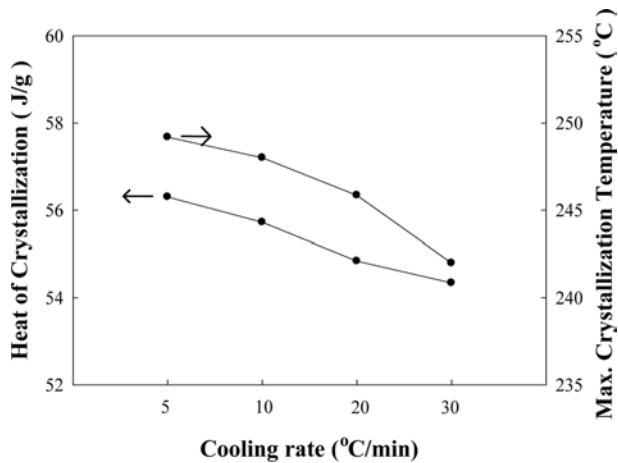


Figure 3. Melt crystallization enthalpy and maximum melt crystallization temperature in non-isothermal crystallization of ETFE.

판단된다.

Figure 4에 ETFE 필름을 300 °C부터 분당 5 °C로 냉각하면서 각각 260, 240, 210, 180 °C에 도달시켜 액체 질소로 급랭한 시료의 imaging FTIR 사진을 나타내었다. Figure 5는 필름을 300 °C에서 각각 5-30 °C/min로 냉각하여 180 °C까지 냉각시킨 후 급랭한 시료의 imaging FTIR을 함께 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 냉각이 진행됨에 따라 ETFE의 결정화에 의한 C-H stretching과 bending vibrations에 의한 IR 흡수강도의 변화에 의하여 FTIR image의 강도가 점차 밝은 색으로 변화됨을 알 수 있으며 특히 낮은 냉각속도에서 충분한 시간을 가지고 냉각된 필름의 imaging FTIR의 흡수강도의 세기가 가장 큼을 알 수 있다. 이러한 흡수강도의 변화는 시간이 무한대일 때의 흡수강도를 1로 하여 온도 및 시간에 따른 이들 흡수강도의 변화, 전환율 $X(t)$ 혹은 $X(T)$ 를 도식하

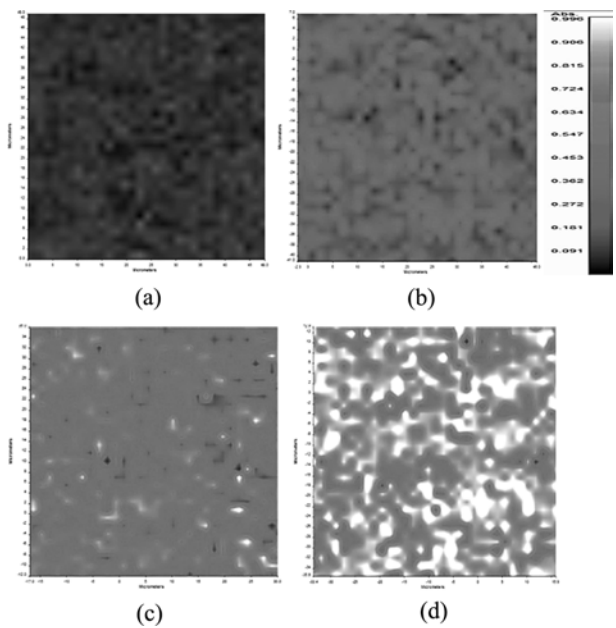


Figure 4. Imaging FTIR of crystallization behavior of ETFE (cooling rate 5 °C/min) as a function of onset quenching temperature: (a) 260 °C; (b) 240 °C; (c) 210 °C; (d) 180 °C.

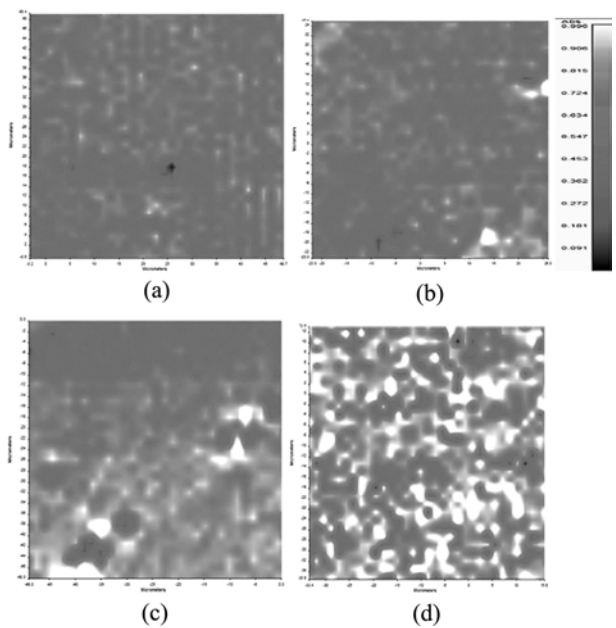


Figure 5. Imaging FTIR of crystallization behavior of ETFE as a function of cooling rate at 180 °C: (a) 30 °C/min; (b) 20 °C/min; (c) 10 °C/min; (d) 5 °C/min.

면 열분석에 의하여 얻어진 시간 및 온도에 따른 엔탈피 전환율 변화를 도식한 결과와 같이 변형 Avrami 비등온 결정화 거동의 확인이 가능할 것으로 판단된다.

Figure 2, Figure 4 그리고 Figure 5로부터 얻어진 온도에

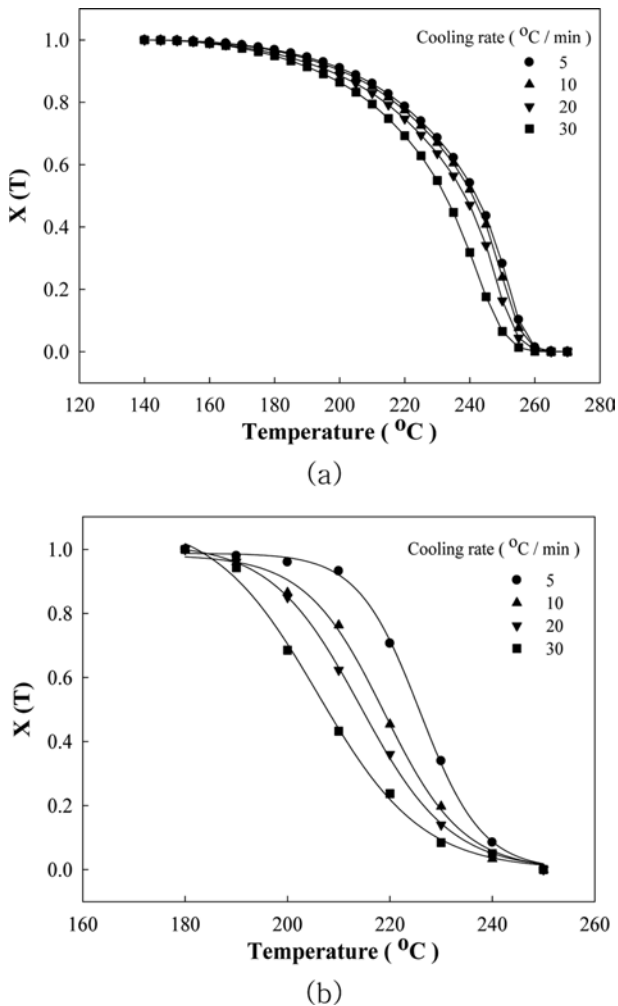


Figure 6. Plot of $X(T)$ vs. temperature for non-isothermal crystallization of ETFE: (a) by thermal enthalpy; (b) by FTIR absorption image.

따른 엔탈피 및 FTIR 흡수강도의 변화로부터 상대결정화도인 전환율 $X(T)$ 를 아래 식 (2)로 계산하여 Figure 6에 나타내었다.

$$X(T) = \frac{\int_{T_0}^T \left(\frac{dY}{dT} \right) dT}{\int_{T_0}^{T_\infty} \left(\frac{dY}{dT} \right) dT} \quad (2)$$

여기서 Y 는 DSC 엔탈피(H) 혹은 FTIR 흡수강도(A)이다.

Figure 6에서 보는 바와 같이 온도가 감소됨에 따라 전환율이 증가됨을 알 수 있으며 같은 전환율에서 냉각속도가 빠를수록 결정화 온도가 낮음을 알 수 있다. 이러한 엔탈피와 IR 흡수강도에 의한 전환율 변화는 냉각과정에서 ETFE의 결정 형성이 시작될 수 있는 핵이 성장 에너지를 갖게 되면 embryo가 형성되며 이러한 embryo의 크기가 결정 성장이 가

능한 크기가 되면 결정화를 시작하여 구정을 형성하며 일정 시간이 지나면 생성된 구정과 구정이 impinging 되면서 결정 성장이 완료되는 현상을 의미한다. 이러한 결정 형성과정은 냉각속도와 밀접한 관계가 있으며 냉각속도가 느릴수록 결정화할 수 있는 충분한 시간을 가지게 되어 결정화 속도는 느려지게 되는 반면 보다 완벽한 결정형성이 이루어지게 된다. Figure 6(a)의 열분석에 의한 엔탈피 변화로 나타낸 전환율 결과와 Figure 6(b)에 imaging FTIR의 흡수강도 변화로부터 나타낸 전환율을 비교하여 보면 imaging FTIR 결과의 경우, 열분석 결과에 비하여 결정화의 시작온도가 낮으며 결정화 완료 온도 또한 높음을 알 수 있다. 이는 imaging FTIR 장치에서 ATR을 사용함으로 필름을 연속적으로 냉각시키면서 흡수강도를 각 온도에서 측정할 수 없기 때문이다. 또 하나의 큰 차이점은 imaging FTIR의 경우 냉각속도에 따른 전환율 변화가 열분석에 비하여 현저히 차이가 남을 알 수 있다. 즉, 열분석의 경우 본 연구에서 사용된 냉각속도 범위 내에서 엔탈피의 변화가 2 J/g으로 작은 반면 imaging FTIR의 경우 각 냉각속도에서 ETFE의 conformation 변화에 의한 IR 흡수강도의 변화가 커 냉각속도에 따른 전환율 변화가 큼을 알 수 있다. 이러한 현상으로 미루어 열분석보다는 imaging FTIR의 경우 변형 비등온 Avrami 식의 적용이 더 용이할 것으로 판단된다.

Figure 6의 non-isothermal 전환율 곡선으로부터 비등온 변형 Avrami 이론을¹⁷⁻¹⁹ 적용시키기 위하여 x 축의 온도 T 를 냉각속도(ϕ)로 나누어 주면 (식 (3)) 온도의 축을 시간(t)으로 변화시킬 수 있고 식 (4)와 식 (5)로부터 $\ln[-\ln(1-X(t))]$ vs. $\ln(t)$ plot을 그려 Figure 7에 나타내었다. 이로부터 기울기와 절편을 구하여 비등온 결정화 상수 값 n 과 결정화 속도 상수 $\ln Z_c$ 를 구하고 $\ln Z_c$ 는 식 (6)에 의하여 결정화 속도 상수 값 $\ln Z_c$ 를 구할 수 있다. 여기서, T_0 는 초기 온도, ϕ 는 냉각속도를 의미한다.

$$t = (T_0 - T) / \phi \quad (3)$$

$$X(t) = 1 - e^{-Z_c t^n} \quad (4)$$

$$\ln[-\ln(1-X(t))] = \ln Z_c + n \ln t \quad (5)$$

$$\ln Z_c = \ln Z_c / \phi \quad (6)$$

Figure 7에서 보는 바와 같이 열분석에 의하여 얻어진 $\ln[-\ln(1-X(t))]$ vs. $\ln(t)$ plot이 선형을 갖지 못함을 알 수 있다. 이는 ETFE의 tetrafluoroethylene의 양이 20% 정도이며 ETFE의 공중합체가 alternating 공중합체임에 따라 비등온 결정화 과정에서의 결정화에 의한 엔탈피의 변화가 매우 작아 이에 따른 Avrami 이론 적용에 정확성이 낮음에 기인한다. Figure

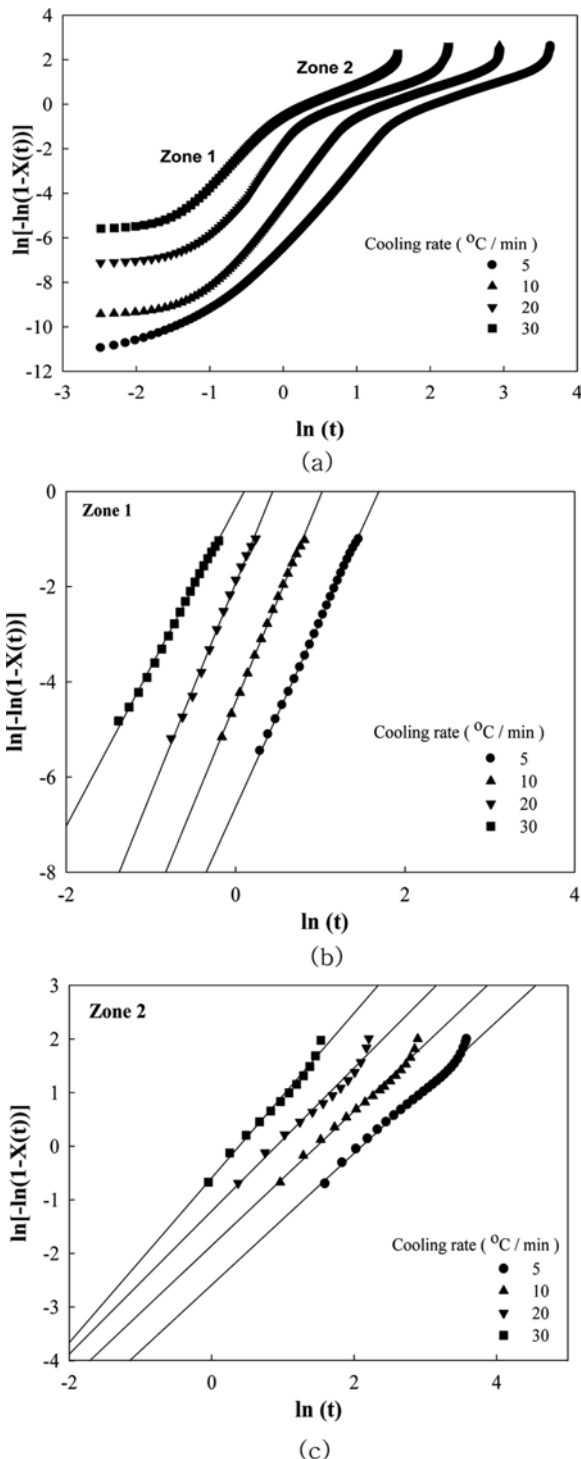


Figure 7. Plots of $\ln[-\ln(1-X(t))]$ vs. $\ln(t)$ for non-isothermal ETFE crystallization by DSC analysis: (a) $-2.5 < \ln(t) < 3.7$; (b) $-1.56 < \ln(t) < 1.48$; (c) $-0.04 < \ln(t) < 3.56$.

8에 Figure 6(b)의 imaging FTIR로부터 얻은 전환율 $X(T)$ 를 이용하여 열분석과 같은 방법에 의하여 $\ln[-\ln(1-X(t))]$ vs. $\ln(t)$ plot을 도시하여 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 열분

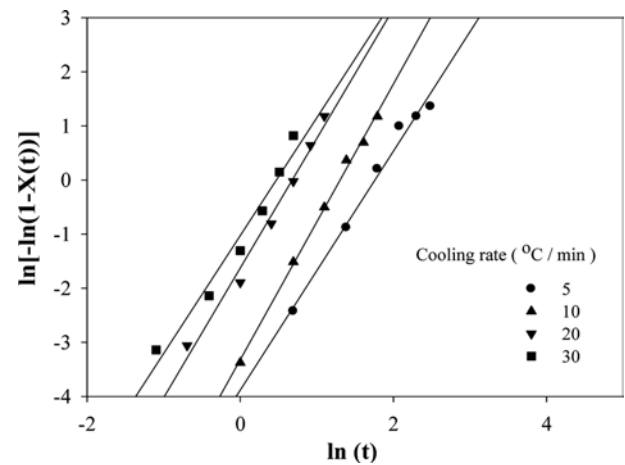


Figure 8. Plots of $\ln[-\ln(1-X(t))]$ vs. $\ln(t)$ for non-isothermal ETFE crystallization by imaging FTIR.

석에 의하여 얻어진 plot에 비하여 전체의 $\ln(t)$ 구간에서 다소 개선된 선형성을 가짐을 알 수 있다. Imaging FTIR의 경우, 결정과 관계되는 C-H의 stretching and bending vibrations에 의하여 흡수강도가 변함에 따라 열분석에서의 거시적인 분자의 열용량 변화보다 정확하게 결정화에 의한 conformation 에너지 변화를 확인할 수 있음에 따라 $\ln[-\ln(1-X(t))]$ vs. $\ln(t)$ 곡선의 선형성이 유지되는 것으로 판단된다.

열분석에 의하여 얻어진 $\ln[-\ln(1-X(t))]$ vs. $\ln(t)$ plot이 선형성을 갖지 못함에 따라 Avrami 결정화 거동을 적용하기 위하여 $\ln(t)$ 구간이 선형성을 가지는 두 구간으로 나누어 Figure 7(a)와 7(b)에 함께 도시하고 얻어진 $\ln[-\ln(1-X(t))]$ vs. $\ln(t)$ plot의 기울기와 절편으로 각각 결정화 상수 값인 n 과 $\ln Z_c$ 를 구하고 $\ln Z_c$ 는 냉각속도로 나누어 주어 이를 보정하여 Z_c 를 구해 Figure 9에 나타내었다. 이와 함께 Figure 8의 imaging FTIR로부터 얻어진 $\ln[-\ln(1-X(t))]$ vs. $\ln(t)$ plot으로부터 n 과 Z_c 를 같은 방법에 의하여 구하여 함께 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 열분석의 결과로부터 얻어진 zone 1의 선형 영역에서의 기울기에 의하여 구해진 n 값은 냉각속도 5 °C/min에서 4.0의 값을 가지며 냉각속도가 증가할수록 증가하며 30 °C/min에서 다시 감소하는 경향을 보인다. 이러한 결과로부터 ETFE가 zone 1에서는 heterogeneous 결정을 형성함을 알 수 있다. Zone 2의 경우, 냉각속도가 감소함에 따라 n 값이 1.45에서 1.2로 감소하는 rod 형태의 결정을 형성하는 경향을 보인다. 일반적으로 Avrami 상수 n 값은 결정의 크기 및 모양을 의미하며 냉각속도가 증가할수록 즉, 결정화가 상대적으로 용이하지 않는 조건에서 n 값은 감소하는 것이 일반적인 Avrami 이론이나 본 연구의 경우 $\ln[-\ln(1-X(t))]$ vs. $\ln(t)$ plot이 선형성을 갖지 못함에 따라 선택적으로 정해진 영역에서 구해진 결정화 상수 n 값은 Avrami 이론과 잘 맞지 않음을 알 수 있다. 반면, imaging FTIR로부터 구한 n 값은

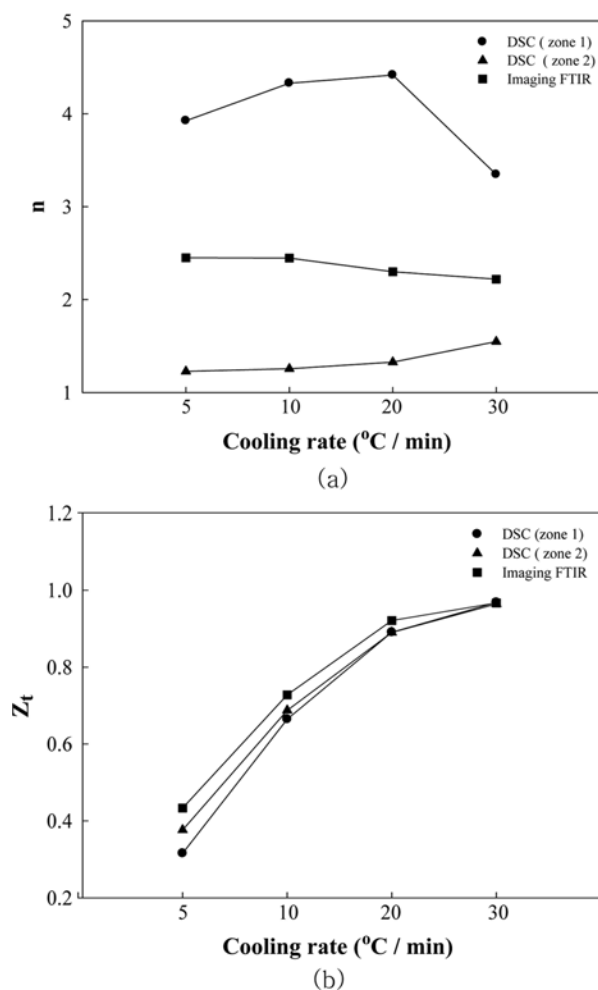


Figure 9. Non-isothermal crystallization kinetics parameters of ETFE: (a) n ; (b) Z_t .

냉각속도가 감소함에 따라 2.22에서부터 2.45로 증가됨을 확인할 수 있으며 이는 ETFE의 결정이 냉각속도가 감소함에 따라 즉, 충분한 결정화 시간을 가질 경우 2차원에서 3차원적인 결정성장이 일어남을 확인할 수 있다. 이러한 결과로부터 냉각속도의 증가에 의하여 결정화 상수 n 값이 감소되는 경향을 보이는 imaging FTIR에 의한 방법이 열분석에 의한 방법보다 ETFE의 비등온 결정화에 더 정확하게 적용될 수 있음을 알 수 있다. 냉각속도가 증가됨에 따라 결정속도를 의미하는 Z_t 값은 두 분석 방법 모두 증가함 즉, 결정화 속도가 빨라짐을 보이며 imaging FTIR에 의하여 얻어진 결과가 열분석으로부터 얻어진 결과보다 다소 큰 값을 가짐을 알 수 있다.

ETFE의 결정화 거동은 ETFE의 투명성에 밀접한 관계를 가질 것으로 예측된다. Figure 10에 ETFE 필름의 냉각속도에 따른 UV-Vis부터 얻은 spectra의 550 nm에서의 광투과도 및 haze를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 단파장 영

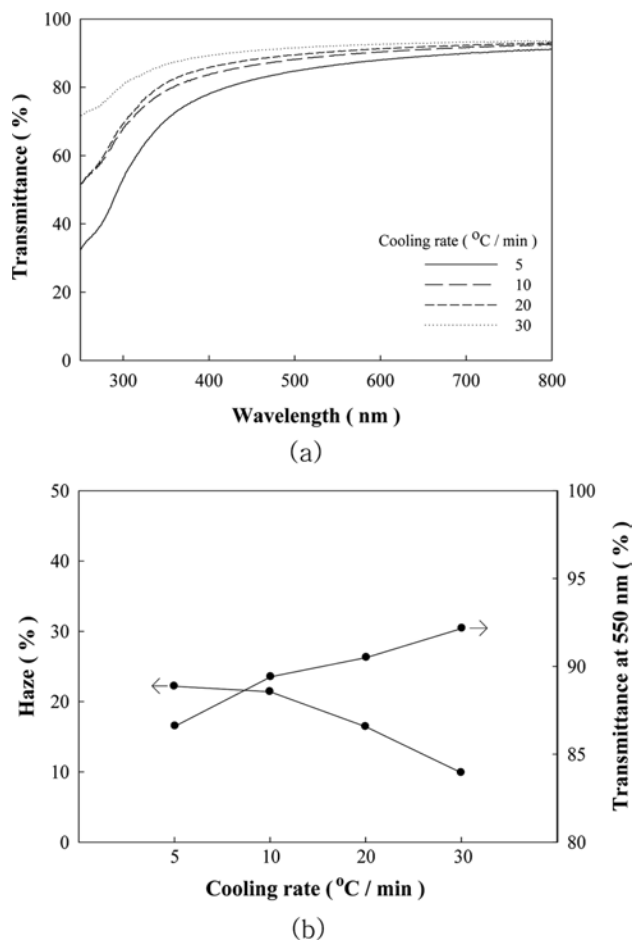


Figure 10. Effect of crystallization on the optical properties of ETFE: (a) UV-Vis spectra of ETFE; (b) haze and optical transmittance of ETFE at 550 nm.

역으로 갈수록 광투과도가 감소됨을 알 수 있으며 냉각속도가 증가될수록 광투과도가 증가됨을 알 수 있다. 고분자 필름의 광투과도는 필름의 표면 거칠기와 필름의 형태학적 구조 즉, 결정의 크기 및 양에 의하여 달라진다. 필름의 거칠기 및 결정에 의하여 빛의 산란현상에 의하여 빛 손실이 발생하며 따라서 표면이 거칠수록 결정의 양이 많을수록 결정의 크기가 클수록 산란이 증가되며 결과적으로 광투과도 감소 및 haze의 증가를 초래하게 된다. 본 연구에서 같은 조건에서 필름이 제조됨에 따라 표면 거칠기는 일정하나 가해진 냉각조건에 따라 결정의 양과 크기가 달라진다. 즉, 냉각속도가 빠를수록 결정의 양과 크기가 작아져 광산란이 최소화 되어 광투과도가 증가된다. 아울러 이러한 결정 형성은 표면 거칠기를 변화시켜 광학특성이 달라지게 된다. 그림에서 보는 바와 같이 냉각속도가 느릴수록 앞의 결정화 거동 결과의 n 값의 변화에서 알 수 있듯이 결정 형성이 증가되고 따라서 광투과도의 감소 및 haze가 발현하게 된다. 이상의 결과로부터 Figure 10(b)에서 확인한 바와 같이 ETFE 필름 가공 시 5-30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$

범위의 냉각속도의 조절에 의하여 유리 대체소재로서 ETFE의 가장 중요한 물성 중에 하나인 광투과도를 최대 8% 정도 조절이 가능하여 따라서 필름의 냉각속도는 ETFE의 필름 가공 공정 변수 중 가장 중요한 역할을 차지 할 것으로 예측된다.

결 론

본 연구에서는 유리 대체용으로 사용 가능한 에틸렌-테트라플루오르에틸렌(ETFE) 공중합체의 비등온 결정화 거동을 DSC 열분석과 imaging FTIR로 살펴보고 결정화에 의한 이들의 광학특성을 확인하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다. 열분석에 의한 비등온 결정화 거동 연구 결과, 공중합체의 구조에 따른 분자의 거시적인 열적 움직임에 의한 엔탈피 변화가 상대적으로 적어 정확한 비등온 결정화 거동 연구에는 한계가 있음을 확인하였다.

ATR를 이용한 imaging FTIR을 비등온 결정화에 적용시킨 결과, 결정화에 의한 C-H bond 움직임에 영향을 받는 IR 흡수 피크에 의한 imaging 형상으로 통계학적 결정화 분석인 변형 비등온 Avrami 결정화 거동 분석이 가능함을 확인하였다.

ETFE의 imaging FTIR 결정화 거동 분석 결과 냉각속도가 감소함에 따라 n 값은 2.22에서 2.45으로 변화되어 결정의 형성이 2차원적으로 일어나며 냉각속도의 감소에 의하여 보다 3차원적으로 진행되며 결정화 속도는 감소함을 알 수 있다.

ETFE 필름의 광투과도는 5-30 °C/min 범위 내에서 결정화 속도를 증가시킴에 따라 550 nm 영역에서 최대 8% 정도 조절 가능하여 우수한 광투과 특성을 갖는 ETFE 필름을 얻기 위해서는 필름 가공 시 냉각속도를 최대한 빨리 하는 것이 매우 중요함을 알 수 있었다.

감사의 글: 본 연구는 2010년도 단국대학교 교내 연구비에 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. E. Giannetti, *Polym. Int.*, **50**, 10(2001).
2. B. Hans, *Kunststoffberater*, **20**, 360(1975).
3. A. Dobrev, A. Nikolov, and G. Kostov, *Cryst. Res. Tech.*, **27**, 903 (1992).
4. S. Radce, N. Del Fanti, C. Castiglioni, M. Del Zoppo, and G. Zerbi, *Macromolecules*, **27**, 2194 (1994).
5. T. Pieper, B. Heise, and W. Wilke, *Polymer*, **30**, 1768 (1989).
6. A. Wilson, *Interface*, January, 4 (2009).
7. M. DeBergalis, *J. Fluor. Chem.*, **125**, 1255 (2004).
8. H. Ashizawa, J. E. Spruiell, and J. L. White, *Polym. Eng. Sci.*, **24**, 1035 (1984).
9. F. Wilson and H. Starkweather, *J. Polym. Sci. Part: A-2*, **11**, 919 (1973).
10. S. Ebsenajjad, "Fluoropolymer : Properties and Structure", in *Fluoroplastics*, William Andrew Pub., New York, Chap 2, p 18 (2002).
11. S. Phongtamrug, K. Tashiro, A. Funaki, K. Arai, and S. Aida, *Polymer*, **49**, 561 (2008).
12. G. Kostov, B. Bogdanov, and Al. Nikolov, *J. Thermal Analysis*, **41**, 925 (1994).
13. R. Pucciariello, *J. Appl. Polym. Sci.*, **59**, 1227 (1996).
14. R. Pucciariello and V. Villani, *Polymer*, **45**, 2031 (2004).
15. M. Avrami, *J. Chem. Phys.*, **7**, 1103 (1939).
16. A. Ziabicki, *Appl. Polym. Symp.*, **6**, 1 (1967).
17. T. Ozawa, *Polymer*, **12**, 150 (1971).
18. T. Liu, Z. Mo, S. Wang, and H. Zhang, *Polym. Eng. Sci.*, **37**, 568 (1997).
19. A. Jeziorny, *Polymer*, **19**, 1142 (1978).
20. M. L. Di Lorenzo and C. Silvestre, *Prog. Polym. Sci.*, **24**, 917 (1999).
21. J. L. Koenig, *Microscopic Imaging of Polymers*, ACS, Washington, DC, 1998.
22. C. M. Snively and J. L. Koenig, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **37**, 2353 (1999).
23. R. Bhargava, S.-Q. Wang, and J. L. Koenig, *Adv. Polym. Sci.*, **163**, 13 (2003).
24. A. Gupper and S. G. Kazarian, *Macromolecules*, **38**, 232 (2005).
25. Y. Roggo, A. Edmond, P. Chalus, and M. Ulmschneider, *Anal. Chim. Acta*, **535**, 79 (2005).
26. K. L. A. Chan, S. V. Hammond, and S. G. Kazarian, *Anal. Chem.*, **75**, 2140 (2003).
27. K. L. A. Chan and S. G. Kazarian, *Vibrational Spectroscopy*, **42**, 130 (2006).
28. S. G. Kazarian and K. L. A. Chan, *Macromolecules*, **36**, 9866 (2003).