

폴리에테르에터케톤 필름의 용매확산 현상과 용매확산에 의한 결정화

손 경 진* · 강 호 중†

단국대학교 고분자공학과, * 단국대학교 화학공학과

(1993년 11월 19일 접수)

Sorption and Solvent Induced Crystallization of Polyetheretherketone Films

Keung Jin Shon* and Ho Jong Kang†

Dept. of Polymer Science and Eng., Dankook Univ., Seoul 140-714, Korea

*Dept. of Chemical Eng., Dankook Univ., Seoul 140-714, Korea

(Received November 19, 1993)

요 약 : 폴리에테르에터케톤(PEEK) 필름의 용매확산 현상과 이에 따른 구조적 변형에 대하여 살펴 보았다. 용융가공에 의하여 부정형 PEEK 필름을 제조하여 bromobenzene, acetone 그리고 ethylalcohol에 담구어 시간에 따른 필름두께의 변화를 측정함으로써 용매확산 현상을 고찰하였고 용매확산으로 인한 필름의 결정화도 변화를 시차열분석기를 사용하여 측정하여 이를 용매의 확산현상과 연관시켜 해석하였다. PEEK 필름의 확산현상은 사용된 용매에서 순수 Fickian 확산을 보이고 있으며, 용매의 온도 감소는 초기의 확산속도가 느린 sigmoidal non-Fickian 확산을 보이는 25°C acetone에서의 경우를 제외하고 Fickian 확산을 유지하나 확산속도의 감소를 초래함을 확인하였다. 용매확산 시 일어나는 diffusion stress에 의하여 PEEK 분자의 완화 현상을 유발시키고 이러한 움직임은 PEEK 주쇄의 유연성과 보다 적은 steric hindrance restriction을 제공하게 되어 용매에 따라 다소 차이는 있지만 최고 36%의 결정화도의 증가를 보였다. 용매의 확산시간에 따른 결정화도의 증가 경향은 용매의 확산 시 발현되는 mass uptake의 증가현상과 매우 유사하며 따라서 결정화는 용매의 확산능 및 확산현상과 매우 밀접한 관계가 있음을 알 수 있었다.

Abstract : Isothermal solvent diffusion phenomena for bromobenzene, acetone, and ethylalcohol in polyetheretherketone films were studied. Structural rearrangement of swollen PEEK films due to diffusion was also investigated by determination of change of crystallinity. It has been found that diffusion phenomena for applied solvents are purely Fickian from mass uptake vs. sorption time plot except that of acetone at 25°C which is shown as a sigmoidal non-Fickian diffusion. Solvent temperature is found to have strong effect on the diffusion process such as the rate of diffusion and equilibrium mass uptake. From differential scanning calorimetry experiments, it is observed that solvent swollen films have a significant level of crystallinity increase up to 36% dependent upon the state of diffusion. The tendency of crystallinity increase according to the sorption time is quite similar to that of mass uptake increase during the diffusion process.

서 론

폴리에테르에터케톤(PEEK)은 1980년 ICI사에 의하여 개발된 방향족 polyether로 현재 Victrex라는 상품명으로 생산되고 있는 고기능성 엔지니어링 플라

스틱으로써 기계적 강도, 내열성, 내화학성 및 전기적 특성 등이 기존의 범용 열가소성 수지에 비해 우수하여 현재 널리 사용되고 있는 금속 및 세라믹과 같은 재료를 대체할 수 있는 고분자 재료로서 그 영역이 점차 확장되고 있다. 엔지니어링 플라스틱의

이러한 고기능성은 이들 고분자의 구조와 밀접한 관계를 갖고 있으며 특히 이중 가장 밀접한 관계를 갖는 결정화도는 고분자의 가공조건 및 사용환경에 따라 달라질 수 있다. 따라서 엔지니어링 플라스틱의 결정화에 대한 연구가 최근들어 활발하게 진행되고 있다.

PEEK의 결정구조에 대한 연구는 Hay 등^{1,2}과 Dawson³에 의하여 수행되었고 이를 바탕으로 PEEK 용융방사에 의한 결정화에 대한 연구^{3~7}와 PEEK의 crystallization kinetics^{8~11}에 대한 연구가 수행되어져 왔다. 하지만 이러한 연구들은 PEEK를 결정화시킬 수 있는 방법 중 열에 의한 결정화(thermal induced crystallization)와 힘에 의한 결정화(strain induced crystallization)에 대한 연구로 국한되어져 왔고 또 하나의 다른 결정화 방법인 용매확산에 의한 결정화(solvent induced crystallization)에 대한 연구는 전무한 실정이다.

용매에 의한 결정화는 고분자 가공 시의 용매의 사용과 가공 후 용매를 이용한 염색, 표면처리, 인쇄 등의 후처리 공정 등에서 일어날 수 있고 이로 인하여 고분자의 물성에 큰 영향을 미친다. 일반적인 유기 용매의 고분자로의 확산은 확산 시 일어나는 diffusion stress에 의하여 고분자 분자의 완화 움직임을 유발시키고 이러한 움직임은 고분자 주쇄의 유연성과 보다 적은 steric hindrance restriction을 제공하게 된다. 따라서 이러한 상태에서 고분자 주쇄는 열역학적으로 보다 안정화된 상태로 변하는, 즉 결정화 현상이 일어나게 된다.

초기의 용매에 의한 결정화에 관한 연구는 polycarbonate의 열에 의한 결정화 과정 시 발생하는 분해를 막기 위한 연구¹²로 시작되었으나 유기용매의 고분자로의 확산 현상에 대한 Crank¹³와 Alfrey¹⁴의 연구를 시작으로 많은 연구가 수행되어졌다. 현재까지 발표된 논문으로는 액체 혹은 기체 상태의 유기 용매를 사용한 polyethylene terephthalate의 결정화에 대한 연구^{15~19}와 polycarbonate에 대한 연구^{20~22} 그리고 nylon에 대한 연구²³ 등이 있다. 고분자에 있어서 이러한 결정화를 유발시키는 용매의

확산현상은 고분자의 구조에 따라 매우 다르다. 일반적으로 고분자의 주쇄가 경직되어 있고 주쇄사이에 강한 intermolecular force가 작용할 경우 용매의 확산 현상은 낮으며 고분자의 주쇄가 유연할 경우 확산현상이 증가하는 현상을 보인다. 따라서 glassy 상 보다는 rubbery 상에서 결정상 보다는 무결정상에서 용매의 고분자로의 확산이 용이하다. 이러한 확산현상을 크게 분류하면 Fickian 확산과 non-Fickian 확산으로 분류할 수 있고 고분자로의 유기용매의 확산실험에는 Mandelkern과 Long²⁴의 cellulose acetate에 대한 methylene chloride의 확산실험과 Park²⁵의 polystyrene에 대한 methanol의 확산실험 그리고 Cohen 등^{26,27}의 polymethylmethacrylate에 대한 methanol 그리고 polycarbonate에 대한 methanol, carbon tetrachloride, acetone에 의한 확산실험 등이 수행되어졌다.

따라서 본 연구에서는 고기능성 엔지니어링 플라스틱의 일종인 PEEK 필름에 있어서 다종의 용매에 의한 용매확산 시 일어나는 무게의 증가(mass uptake)를 측정함으로써 용매확산 현상을 규명하고 얻어진 결과를 사용하여 각 용매에서의 확산계수 및 activation energy를 계산하여 용매의 온도가 확산에 미치는 영향에 대하여 알아보고자 하였다. 용매확산에 의한 고분자의 구조적 변형을 살펴보기 위하여 시차 열분석기를 사용하여 PEEK의 결정화를 고찰하였고 이를 용매확산 현상과 연관시켜 보고자 하였다.

실 험

재료 및 용매. 본 실험에서 사용한 PEEK 필름은 ICI사의 PEEK인 Victrex 450G를 몰딩 프레스에 의하여 400°C에서 두께가 0.018~0.028 cm인 필름을 제조하였다. 본 실험의 목적이 용매에 의한 필름의 결정화를 살펴보는 데 있으므로 필름가공시의 결정화를 최소화하기 위하여 필름을 프레스에서 꺼낸 후 4°C의 얼음물에 급냉하여 결정화도가 12% 내외의 투명한 필름을 얻었다. 실험에 사용할 용매를 선정하기

위하여 제조된 PEEK 필름에 대한 용매 확산력과 이에 따른 결정화 현상을 우선적으로 검토하기 위하여 30여종의 다양한 용매를 사용하여 용매 확산에 따른 필름무게의 증가(mass uptake)를 측정하였고 이와 동시에 열분석기를 사용한 예비실험을 통하여 이들 용매의 확산에 따른 결정화 여부도 아울러 확인하였다. 이를 바탕으로 용매의 확산능이 아주 미약한 용매로 ethylalcohol을, 상대적으로 확산이 느린 용매로서 acetone을 그리고 확산능이 우수한 용매로는 bromobenzene을 선택하였다. 사용된 모든 용매는 Duksan Pharmaceutical Co.의 특급시약을 정제없이 사용하였다.

용매 확산 실험. 용매의 확산 실험을 수행하기 위하여 제조된 PEEK 필름을 0.5 cm×2 cm로 잘라 사용하였고 필름에 잔존하는 수분의 제거를 목적으로 진공오븐에서 50°C에서 24시간 건조한 후 필름의 무게(M_0)를 측정하고 이를 500~1000 ml의 용매가 담긴 시료병에 담아 온도가 $\pm 2^\circ\text{C}$ 정도로 조절되는 항온조에 넣어 일정한 시간이 지난 후 꺼내어 필름 표면에 잔유하는 과량의 용매를 필터종이를 사용하여 충분히 제거하고 시편의 무게를 측정하여 일정 시간이 지난 뒤의 용매 확산에 따른 무게의 증가(M_t)를 측정하였다. 용매에 담구어 두는 시간은 각 용매에서 필름무게의 증가가 시간이 경과하여도 더 이상 변하지 않는 평형 무게의 증가(M_∞)에 이를 때까지였으며 온도에 따른 확산능의 변화를 살펴보기 위하여 용매의 온도는 25°C와 50°C를 사용하였다.

열분석기를 이용한 필름의 구조적 변형 고찰. Mettler DSC 30 시차 열분석기(Differential Scanning Calorimetry)를 사용하여 각 용매의 확산에 따른 PEEK 필름의 열적성질의 변화와 결정화에 대하여 살펴보았다. 확산 실험에서 얻은 필름은 확산된 용매의 완전 제거를 위하여 80°C의 진공오븐에서 2일간 건조하여 확산된 용매를 완전히 제거한 후 필름의 무게를 다시 측정하여 필름의 무게가 확산 전의 무게와 같음을 확인하여 이를 DSC의 시료로 사용하였다. DSC crucible에 담은 시료의 무게는 10 mg 내외로 하였으며 승온속도는 분당 10°C를 사용하였

다. Scanning 온도의 범위는 50°C에서 400°C였다. 얻어진 DSC thermogram으로부터 용매의 확산시간에 따른 유리전이 온도, cold crystallization 온도 및 용융온도의 변화에 대하여 고찰하였고 아울러 결정화도를 아래의 식에 의하여 계산하였다. 이때 ΔH_0 는 100% 결정의 heat of fusion으로서 PEEK의 경우 130 J/gr을 사용하였다.²

$$X(\%) = [\Delta H / \Delta H_0] \times 100 \quad (1)$$

결과 및 고찰

PEEK 필름에서의 용매 확산 현상. 고분자 필름으로의 용매 확산현상은 non-steady state의 경우 한 방향(x)으로의 확산으로 가정하면 Fick's의 제2법칙에 의하여 다음과 같이 표시할 수 있다.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2)$$

여기서 D는 확산계수, $(\partial C / \partial x)$ 는 농도의 gradient이고 경계조건을 $C(0, t) = C_0$, $C(L, t) = C_1$ 라 하고 위의 편미분방정식을 풀면²⁸ $C_1 = C(t, L)$ 는

$$\frac{C_1}{C_0} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \exp\left\{ \frac{-D(2n+1)^2 \pi^2 t}{L^2} \right\} \cos\left\{ \frac{(2n+1)\pi x}{L} \right\} \quad (3)$$

로 표시할 수 있고 이 식을 다시 적분하면 일정시간의 무게의 증가로 다음과 같이 표시할 수 있다.

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} \exp\left\{ \frac{-D(2n+1)^2 \pi^2 t}{L^2} \right\} \quad (4)$$

여기서 M_t 는 일정시간 후의 무게의 증가, M_∞ 는 평형 상태의 무게의 증가 그리고 L은 필름의 두께를 나타내고 짧은 시간의 용매의 확산의 경우 (4) 식은 다음과 같이 표시할 수 있다.²⁸

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{4}{L} \left\{ \frac{D t}{\pi} \right\}^{1/2} \quad (5)$$

식 (5)는 확산이 Fickian일 경우에 적용되므로 이를 식 (6)과 같이 일반화 시킬 수 있다.

$$\frac{M_t}{M_\infty} = K t^n \quad (6)$$

따라서 상수 K와 n에 따라 고분자 필름의 확산 현상을 구분할 수 있다. n이 1/2 경우를 Case I 혹은 Fickian 확산이라 하며 이 경우 sorption 평형이 빨리 일어나며 고분자 segment의 움직임이 확산속도에 비하여 매우 빠르다. 일반적인 Fickian 확산 성질은 sorption 혹은 desorption 곡선을 시간의 제곱근의 함수로 표시하면, 초기 단계에서는 직선을 유지하나 시간이 경과할수록 평형을 이루는 특성을 갖는다. n≥1인 경우를 Case II(n=1) 혹은 Super Case II라 하며 이때 용매의 확산이 상대적으로 relaxation 과정에 비하여 빠르며 sorption 과정이 swelling kinetics에 의존하는 현상을 보인다. 1/2 < n < 1을 non-Fickian 혹은 anomalous 확산이라 하며 확산과 relaxation이 비슷한 경우를 말한다.

50°C에서 PEEK 필름에 bromobenzene, acetone, ethylalcohol을 확산시킨 결과, Fig. 1과 같이 확산 시간에 따른 mass uptake의 변화로서 확산현상을 고찰할 수 있었다. 다른 용매와 비교하여 ethylalcohol은 그 확산능이 매우 미약하여 평형 mass uptake의 값이 1.0% 정도를 보이고 있으나 bromobenzene의 경우에는 확산능이 우수하여 초기의 확산이 급격하게 일어나고 36% 정도의 평형 mass uptake 값을 보이고 있으며 초기의 M_t vs $t^{1/2}/L$ 의 기울기가 선형적이므로 순수 Fickian 확산 현상임을 보여주고 있다. Acetone의 경우도 이러한 관점에서 Fickian 확산현상을 보여주고 있으나 확산능이 다소 떨어져 bromobenzene에 비하여 확산속도가 느리고 평형 mass uptake의 값은 10%를 보여주고 있다. 이러한 상이한 확산의 차이는 PEEK와 각 용매의 degree of interaction과 밀접한 관계를 갖고 있으며 이는 polymer-solvent interaction parameter(χ)로 표시할 수 있으며 일반적으로 χ 값이 0.5보다 적을 경우에는 고분자와 용매의 interaction이 좋은 것으로 알려져 있다. χ 값은 고분자의 solubility parameter

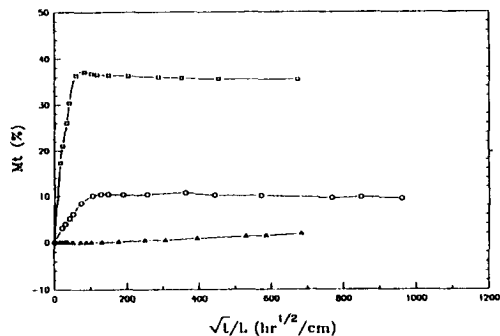


Fig. 1. Mass uptake per mass of PEEK films vs $t^{1/2}/L$ for various solvents at 50°C (□ : bromobenzene, ○ : acetone, △ : ethylalcohol).

ter δ_p 와 각 용매의 δ_s 를 이용하여 아래 식²⁹에 따라 구할 수 있고 본 실험에서 사용한 각 용매와 PEEK와의 χ 값은 Table 1에 나타내었다.

$$\chi = 0.35 + (v_s/RT) (\delta_s - \delta_p)^2 \quad (7)$$

여기서 v_s 는 용매의 molar volume, R는 기체상수를 나타내고 PEEK의 solubility parameter는 Hoftzyer와 Van Krevelen³⁰이 구한 각 structural group의 cohesive energy를 사용하여 $\delta = (E_{coh}/V)^{1/2}$ 로 계산하여 구하였다. 예상한 것과 같이 ethylalcohol이 1.14로 0.5보다 높은 값을 보임으로서 PEEK 필름으로의 확산이 용이하지 않음을 알 수 있고 bromobenzene과 acetone의 경우는 δ_p 와 각 용매의 δ_s 가 유사하여 χ 값이 0.35에 근접하여 상대적으로 용매가 PEEK 필름으로의 확산이 용이함을 할 수 있

Table 1. Physical Properties of Various Solvents and PEEK, and Their Calculated Interaction Parameter χ

	solubility parameter (cal/cm ³) ^{1/2}	molar volume of solvent (cm ³ /mol)	polymer-solvent interaction parameter (25°C)
	δ_s	V_s	χ
Bromobenzene	10.6	104.7	0.39
Acetone	9.75	73.2	0.37
Ethylalcohol	12.95	58.4	1.14
PEEK	10.12	—	—

다. Fig. 2는 25°C에서의 각 용매의 확산현상을 나타내었다. 용매의 온도의 저하는 일반적으로 확산능을 저하시켜 확산속도가 50°C에 비하여 상대적으로 느려짐을 알 수 있으며 평형 mass uptake는 다소 증가함을 보였다. 확산현상은 bromobenzene과 ethylalcohol의 경우에는 Fickian현상을 보임으로서 50°C에서와 차이가 없으나 acetone의 경우에는 얻어진 mass uptake 결과를 $\log M_t$ vs. $\log t$ 로 도시하여 기울기값 n 을 구하면 0.83으로 0.5와 1 사이에 있고 Fig. 2에서 보는 바와 같이 초기의 확산속도가 느린 sigmoidal 현상을 보임으로서 50°C에서와는 달리 non-Fickian 확산임을 확인할 수 있다. 이러한 확산현상을 종합적으로 설명할 수 있는 확산계수(diffusion coefficient)는 식 (5)와 식 (6)을 변형하여 mass uptake 곡선의 초기 선형 기울기와 평형 mass uptake값을 사용하여 Fickian 확산의 경우 식 (7)로써 계산하여 각 용매에서의 PEEK 필름으로의 확산계수를 Table 2에 나타내었다. 확산계수 값의 크기도 앞의 mass uptake 곡선에서 보는 바와 같이 bromobenzene, acetone, ethylalcohol 순임을 확인할 수 있다. 또한 용매온도의 증가는 확산계수를 증가시킴을 알 수 있고 용매의 온도에 대한 의존성은 식 (9)에서 보는 바와 같이 확산계수의 Arrhenius 식에 의하여 25°C와 50°C의 확산계수를 이용하여 activation energy를 구함으로써 확인할 수 있다. Table 2에서 보는 것과 같이 온도의 의존성은 acetone, eth-

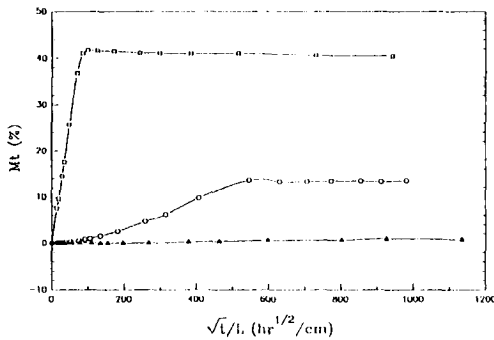


Fig. 2. Mass uptake per mass of PEEK films vs $t^{1/2}/L$ for various solvents at 25°C (□ : bromobenzene, ○ : acetone, △ : ethylalcohol).

ylalcohol 그리고 bromobenzene순이었다. 이러한 전반적인 확산 경향은 폴리카보네이트²⁷와 폴리페닐렌설파이드³¹에 비하여 떨어짐을 알 수 있는데 이는 다른 고분자에 비하여 aromatic group에 의한 PEEK 주쇄의 경직된 구조에 기인하리라 사료된다.

$$D = \pi(k/4M_{\infty})^2 \tag{8}$$

여기서 k 는 M_t vs $t^{1/2}/L$ 의 초기 선형기울기를 나타낸다.

$$D = D_0 \exp(-E_a/RT) \tag{9}$$

용매 확산에 따른 필름의 구조적 변화. 용매의 고분자 필름으로의 확산은 고분자의 steric hindrance를 감소시키고 따라서 고분자 주쇄의 유연성을 증가시켜 부정형 주쇄와 결정성 주쇄 그리고 완전하지 못한 결정성 주쇄의 변화를 초래한다. 즉 고분자 주쇄가 가장 열역학적으로 안정한 상태 즉 결정상태로 변하게 된다. 따라서 이러한 변화는 주쇄의 움직임과 직결되고 이는 DSC 분석을 통하여 부정형 chain의 거동인 유리전이온도, 결정성 주쇄의 거동인 응용온도, 그리고 불완전한 결정성 주쇄의 거동인 cold crystallization 온도를 관찰하여 용매 확산에 의한 필름의 구조적 변형을 유추할 수 있다.

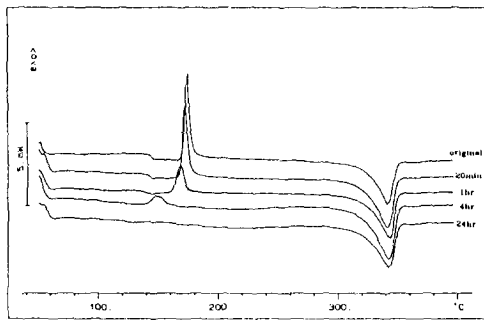
Fig. 3과 4는 acetone과 bromobenzene이 확산된 PEEK 필름의 확산시간에 따른 DSC thermogram이다. Ethylalcohol은 확산의 정도가 미약하여 확산되기 전의 필름의 thermogram과 전혀 차이가 없었다. 이에 반하여 Fig. 3(a)와 Fig. 5(a)에서 보는 바와 같이 50°C acetone에 의하여 확산된 PEEK 필름의 경우 cold crystallization peak의 온도가 감소하고

Table 2. Diffusion Coefficient and Activation Energy for PEEK Films in Various Solvents

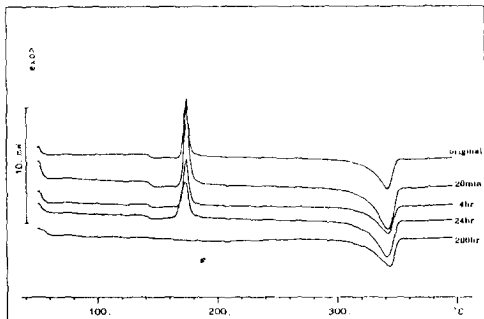
Solvent	Diffusion coefficient (10^{-11} cm ² /s)		Activation energy (E_a) (10^3 J/mol)
	25°C	50°C	
Bromobenzene	8.6439	26.388	3.5727
Acetone	0.1059	7.7663	13.751
Ethylalcohol	1.321×10^{-2}	5.233×10^{-2}	4.4067

크기도 아울러 작아지는 것을 볼 수 있다. 이는 불완전한 결정 즉 결정 가능한 무정형 주쇄들이 용매의 확산에 의하여 생긴 diffusion stress와 steric hindrance의 감소에 기인한 주쇄의 유연성의 증가에 따라 결정화가 되나 cold crystallization 온도의 감소로 미루어 보아 상대적으로 bromobenzene에 비하여 용매의 확산능이 떨어져 일정 확산시간이 경과한 경우 불완전한 결정을 완전한 결정으로 변화시키지 못하고 용매가 확산되기 전에 존재하던 불완전한 결정보다는 낮은 온도에서 결정화가 가능한, 즉 기존의 불완전한 결정보다 에너지 준위가 더 낮은 불완전한 결정으로 변화시켰음을 알 수 있다. 따라서 이러한 결정들이 DSC scanning 시 온도의 증가에 따라 낮은 온도에서 결정화가 되어 cold crystallization peak의 온도저하를 초래하게 되고 peak의 크기의 감소는 용매의 확산시간이 길수록 이러한 결정들의 양이 줄어들음을 의미한다. 용매온도의 감소는 Fig. 3(b)에서 알

수 있듯이 확산능의 저하에 따라 위에서 언급한 과정이 보다 서서히 진행되고 있음을 알 수 있으며 cold crystallization peak 온도의 감소가 상대적으로 적은 것으로보아 25°C에서의 용매확산에 의한 diffusion stress가 불완전한 결정의 에너지준위를 낮추기에는 미흡함을 알 수 있다. Acetone에 비하여 상대적으로 확산능이 우수한 bromobenzene에서의 확산된 필름의 경우에는 cold crystallization peak의 크기가 acetone에서와는 달리 급격히 감소함을 보이고 50°C의 경우에는 확산된 뒤 40분 만에 사라짐을 볼 수 있다. 이와 아울러 cold crystallization 온도의 감소도 Fig. 4와 Fig. 5(b)에서 보는 바와 같이 acetone에 비하여 미약함을 확인할 수 있는데 이는 확산능의 증가에 따라 확산 전에 존재하던 불완전한 결정들이 확산 시 완전한 결정으로 결정화가 이루어져 DSC scanning 시 쉽게 결정화가 가능한 불완전한 결정을 만들지 않음을 의미한다.

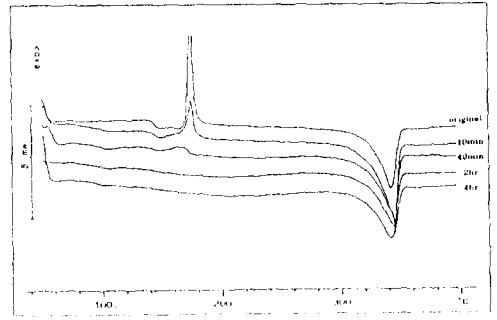


A)

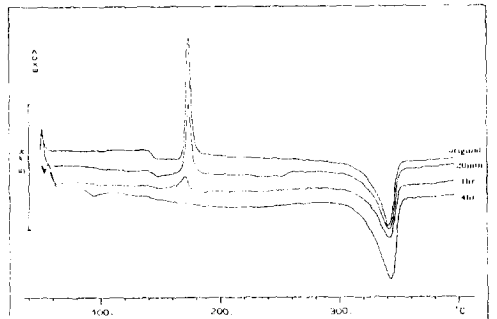


B)

Fig. 3. DSC thermograms of acetone treated PEEK films (a) 50°C (b) 25°C.

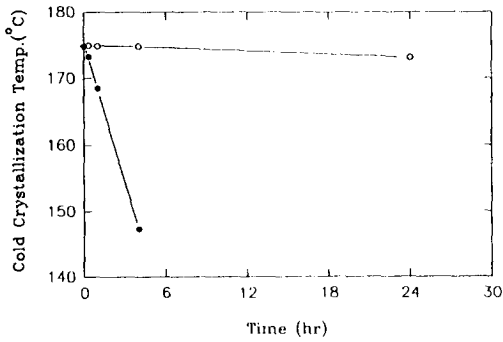


A)

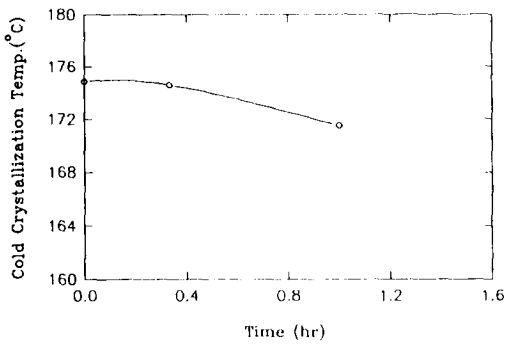


B)

Fig. 4. DSC thermograms of bromobenzene treated PEEK films (a) 50°C (b) 25°C.



A)

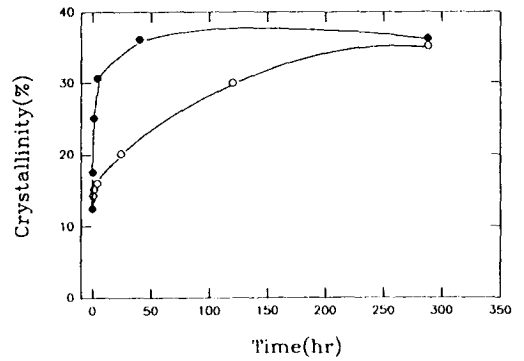


B)

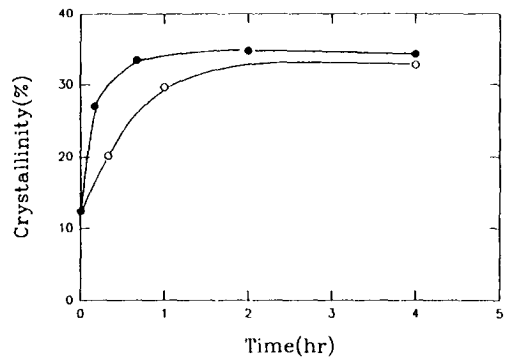
Fig. 5. Cold crystallization temperature of solvent treated PEEK films (a) Acetone(○ : 25°C, ● : 50°C) (b) Bromobenzene(○ : 25°C).

DSC thermogram에서의 유리전이 온도는 무정형 주쇄가 DSC 실험에 의하여 온도가 승온됨에 따라 생기는 에너지의 변화 즉 이들의 움직임에 기인한다. 따라서 용매의 확산에 의한 무정형 주쇄의 변화는 diffusion stress 정도에 따라서 결정화가 가능한 chain의 결정화, 무정형 chain의 재배향(reorientation) 등을 생각할 수 있다. Fig. 3과 4에서 보는 바와 같이 용매에 의하여 확산된 PEEK 필름의 유리전이 온도는 낮아지는 것을 확인하여 이를 뒷받침할 수 있었다. 하지만 결정의 거동을 의미하는 용융온도는 일반적으로 결정화에 의하여 용융온도가 다소 증가하는 것으로 알려져 있으나 본 실험에서는 변화를 확인할 수 없었다.

DSC에서 얻은 cold crystallization의 exothermic peak와 용융의 endothermic peak에 의하여 용매확



A)



B)

Fig. 6. The degree of crystallinity for solvent treated PEEK films (a) Acetone(○ : 25°C, ● : 50°C) (b) Bromobenzene(○ : 25°C, ● : 50°C).

산에 의한 결정화도의 변화를 계산할 수 있고 이를 Fig. 6에 나타내었다. 50°C에서 용매의 확산능이 큰 bromobenzene은 확산초기에 35% 정도의 결정화도를 가지며 이에 도달한 후 확산시간을 길게 하여도 결정화도에는 영향을 미치지 못함을 알 수 있다. 이는 Fig. 1에서의 mass uptake의 곡선과 매우 유사하고 따라서 확산초기에 일어나는 급격한 diffusion stress에 의하여 결정화가 급격히 일어남을 의미한다. 25°C에서도 초기 결정화 속도가 느리기는 하나 4시간 후의 결정화도는 50°C와 거의 유사한 34%를 보이며 결정화 경향도 매우 유사함을 보이고 있으며 따라서 확산능이 큰 용매의 경우에는 용매의 온도변화가 결정화도에는 크게 영향을 미치지 못함을 알 수 있다. 하지만 50°C의 acetone의 경우에는 결정화가 bromobenzene에 비하여 상대적으로 서서히 일어나

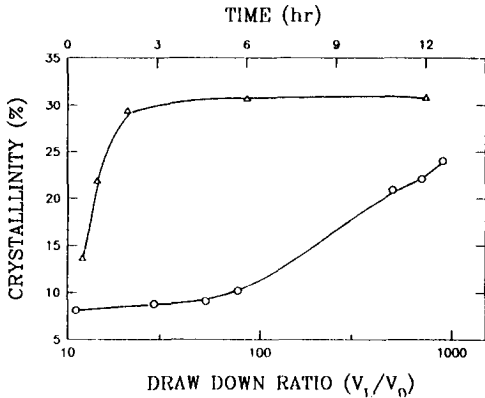


Fig. 7. The degree of crystallinity for heat treated PEEK films and PEEK fibers¹¹(○ : PEEK fibers, △ : PEEK films).

나 장시간 확산 후의 결정화도는 bromobenzene과 유사한 36% 정도의 결정화도를 가짐을 알 수 있으나, 25°C의 경우에는 결정화가 진행되는 속도는 느리고 bromobenzene의 결정화도가 최고가 되는 25시간의 확산 시에 얻어지는 결정화도 역시 20°C로 상대적으로 낮음을 알 수 있고 300시간의 확산에 의하여 35% 정도의 결정화도를 가짐을 알 수 있다. 따라서 확산능이 낮은 용매에서는 상대적으로 용매온도의 영향이 큼을 알 수 있었다. 결론적으로 Fig. 1과 Fig. 2. 그리고 Fig. 6을 비교하여 보면 용매확산에 의한 결정화 과정이 확산에 의한 필름의 무게의 증가 즉, 용매가 PEEK 필름에 확산되는 과정과 매우 유사함을 알 수 있어 용매에 의한 결정화도 증가경향은 용매의 확산능에 따른 확산현상과 밀접한 관계를 갖고 있음을 확인할 수 있었다. Fig. 7은 PEEK 필름의 열에 의한 결정화 및 힘에 의한 결정화를 나타내었다. PEEK 필름을 155°C에서 2시간 열처리한 결과 최고 33%의 결정화도의 증가를 보이고 있으며 Song¹¹에 의한 PEEK 섬유에의 경우 연신비가 520일 때 21% 정도의 결정화도의 증가를 확인할 수 있다. 이를 Fig. 6에서의 용매에 의한 결정화와 비교하여 보면 힘 혹은 열에 의한 결정화 못지 않게 용매에 의한 결정화도 고결정성 PEEK를 얻을 수 있고 따라서 적절한 용매, 확산시간 및 확산온도의 선택으로

원하는 결정화도를 얻을 수 있음을 알 수 있다.

결 론

PEEK 필름의 용매확산 현상과 이에 따른 구조적 변형을 살펴보기 위하여 무정형 PEEK 필름에 bromobenzene, acetone, ethylalcohol을 확산시켜 필름의 무게의 변화를 측정하여 확산현상을 고찰하였고 DSC를 사용하여 결정화도의 변화를 측정하여 확산에 따른 필름의 구조적 변화를 고찰하였다. 본 연구를 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 사용된 용매의 PEEK 필름으로의 확산현상은 Fickian 확산현상을 보이고 있으며 용매의 온도의 감소에 따라 용매의 확산능의 저하로 인하여 확산속도가 저하됨을 알 수 있었고, 특히 acetone의 경우에는 sigmoidal non-Fickian 확산현상을 보임을 알 수 있었다. 이러한 확산현상은 polymer-solvent interaction parameter에 영향을 받음을 확인하였다.
2. 용매의 확산 결과, 최고 36%의 결정화도가 증가함을 알 수 있었고 이러한 결정화도는 사용 용매, 용매의 온도 그리고 확산시간과 밀접한 관계를 가지고 있으며 확산시간에 따른 결정화의 증가는 확산 시 필름의 무게증가와 매우 유사한 경향을 보여 용매확산에 의한 결정화의 경우 확산현상과 결정화과정은 밀접한 관계를 가짐을 알 수 있었다. 이와 아울러 용매에 의한 결정화가 힘 및 열에 의한 결정화와 상응하는 결정화 효과가 있음을 확인하였다.

감사의 글 : 본 연구는 한국과학재단 '91년도 신진 연구비지원(KOSEF 913-1005-004-2)에 의하여 이루어진 것입니다. 연구비를 지원하여 주신 한국과학재단에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. F. N. Hay, P. A. Fitzgerald and M. Wiles, *Polymer*, **17**, 1015 (1976).

2. F. N. Hay, D. J. Kemmish, J. I. Langford, and A. I. M. Rae, *Polym. Commun.*, **25**, 175 (1984).
3. P. C. Dawson and D. J. Blundell, *Polymer*, **21**, 577 (1980).
4. J. Shimizu, T. Kikutani, Y. Ookoshi, and A. Takaku, *Sen-i-Gakkaishi*, **41**, T-141 (1985).
5. J. Shimizu, T. Kikutani, Y. Ookoshi, and A. Takaku, *Sen-i-Gakkaishi*, *ibid.*, **43**, 507 (1987).
6. X. J. Zhen, T. Kitao, Y. Kimura, and I. Taniguchi, *Sen-i-Gakkaishi*, **41**, T-1 (1985).
7. A. V. Fratini, E. M. Cross, R. B. Whitaker, and W. N. Adams, *Polymer*, **27**, 861 (1986).
8. P. Cebe and S. D. Hong, *Polymer*, **27**, 1183 (1986).
9. Y. Lee and R. S. Poter, *Macromolecules*, **21**, 2770 (1988).
10. S. Wellinghoff, F. Rybnikav, and E. Baer, *J. Macromol. Sci.*, **B10**, (1974).
11. S. S. Song, Ph. D. Dissertation, The University of Akron (1989).
12. R. P. Sheldon and P. R. Blaskey, *Nature*, **195**, 172 (1962).
13. J. Crank, *J. Polym. Sci.*, **11**, 151 (1953).
14. T. Alfrey, E. F. Gurnee, and W. G. Lloyd, *J. Polym. Sci.*, **C12**, 249 (1966).
15. A. B. Desai and G. L. Wilkes, *J. Polym. Sci. Polym. Symp.*, **46**, 291 (1974).
16. E. L. Lawton and D. M. Cates, *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 899 (1969).
17. W. R. Moore, D. O. Richards, and R. P. Sheldon, *J. Text. Inst.*, **51**, T438 (1960).
18. W. R. Moore and R. P. Sheldon, *Polymer*, **2**, 315 (1961).
19. A. S. Ribnick and H. D. Weigmann, *Textile Res. J.*, **44**, 165 (1974).
20. J. P. Mercier, G. Groeninckx, and M. Lense., *J. Polym. Sci.*, **26**, 2975 (1981).
21. H. L. Heiss, *Polym. Eng. Sci.*, **19**, 625 (1979).
22. E. Turska and W. Benecki, *J. Appl. Polym. Phys. Ed.*, **20**, 141 (1982).
23. Y. Fujiwara and S. H. Zeronian, *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, 3601 (1979).
24. L. Mandelkern and F. Long, *J. Polym. Sci.*, **6**, 457 (1951).
25. G. S. Park, *J. Polym. Sci.*, **11**, 97 (1953).
26. R. A. Ware and C. Cohen, *J. App. Polym. Sci.*, **25**, 717 (1980).
27. R. A. Ware, S. Tirtowidjojo, and C. Cohen, *J. App. Polym. Sci.*, **26**, 2975 (1981).
28. J. Crank, "The mathematics of Diffusion", 2nd Ed., Clarendon Press, Oxford, 1975.
29. J. Biros, L. Zeman, and D. Patterson, *Macromolecules*, **4**, 30 (1971).
30. P. J. Hoftyzer and Van Krevelen, "Properties of Polymer" Ch. 7, pp.152-155. 2nd Ed., Elsevier Sic. Publ. Co., 1976.
31. K. Shon, Master Thesis. Dankook University (1993).