

제한공간에서의 폴리(트리메틸렌 테레프탈레이트)의 결정화 거동

임정은 · 이종관 · 이광희[†]

인하대학교 화공생명공학부, 기능성고분자신소재연구센터
(2002년 12월 17일 접수, 2003년 5월 20일 채택)

Crystallization Behavior of Poly(trimethylene terephthalate) in a Confined Geometry

Jeong Eun Lim, Jong Kwan Lee, and Kwang Hee Lee[†]

Center for Advanced Functional Polymers, School of Chemical Science and Engineering, Inha University,
#253 Yonghyun-dong, Nam-gu, Incheon 402-751, Korea
[†]e-mail : polylee@inha.ac.kr

(Received December 17, 2002; accepted May 20, 2003)

초록 : 제한공간에서 형성되는 폴리(트리메틸렌 테레프탈레이트) (PTT)의 결정구조를 광학현미경, 소각 광산란 및 X-선 회절로 조사하였다. 인자 δ 로 대표할 수 있는 배제 성분의 이동거리는 폴리(에틸렌 테레프탈레이트) (PET/PTT) 블렌드의 형태구조 패턴을 결정하는데 중요한 역할을 하였다. 단계 결정화할 경우, PTT 결정화는 앞서 성장한 PET 결정의 구정 사이 영역에서 시작되었으며, 구정 사이 영역이 채워질 때까지 진행하였다. PET 구정 표면은 PTT 결정화에 매우 효과적인 핵 생성 작용을 유도함으로써 transcrystalline 구조의 PTT 결정을 유도하였다. 그 결과 PTT가 많은 상에서 전형적인 구정 구조와 함께 transcrystalline 구조가 혼재하는 독특한 형태구조가 관찰되었다. PET 구정의 라멜라 사이나 피브릴 사이의 영역에서는 공간적 제한으로 인하여 PTT 분자들의 형태 자유도가 감소하였으며, 이러한 감소 요인은 PET 구정 내·외부에서의 PTT 결정화와 용융 거동에 차이를 유발하였다.

ABSTRACT : The development of the crystalline structure of poly(trimethylene terephthalate) (PTT) in a confined geometry was investigated with optical microscope, small angle light scattering, and X-ray diffraction. The rejected distance, which was represented in terms of the parameter δ , played an important role in determining the morphological patterns of poly (ethylene terephthalate) (PET/PTT) blend. In case of stepwise crystallization, the crystallization of PTT commenced in the interspherulitic region between the grown PET crystals and proceeded until the interspherulitic space was filled with the PTT crystals. The spherulitic surface of the PET crystals acted as the nucleation sites where the PTT molecules preferentially crystallized, leading to the formation of transcrystalline structure. As a result, a mixed morphological pattern was observed in the PTT-rich phase: one was a typical spherulitic texture and the other was a transcrystalline texture. Some of the molecular conformations of PTT, which could adopt in the absence of the space limitation, were probably forbidden in the interlamellar and/or interfibrillar regions of the PET spherulite. This constraint was responsible for difference in the crystallization and melting behavior of PTT between the intra and interspherulitic regions of PET.

Keywords : crystallization, morphology, PTT, blend.

1. 서론

결정성 (A)/무정형 (B) 이성분 고분자 블렌드에 있어서 중요한 관심 사항의 하나는 B 성분의 공간적 배치이다. 분자 B는 구정 사이 영역, 피브릴사이 영역, 라멜

라 사이 영역, 또는 이들의 조합된 영역에 존재하며,^{1,4} 이러한 존재 영역을 결정하는 인자로 $\delta = D/G$ 를 고려할 수 있다.⁵ 여기서 D 는 비결정 성분의 확산 속도이며, G 는 결정의 선성장 속도 (linear growth rate)이다. δ 는 길이 차원을 가지며, 결정화 동안에 배제 성분 (rejected com-

ponent)의 이동 거리를 나타낸다. δ 가 라멜라 사이 거리에 상응한다면 배제 성분은 라멜라와 라멜라 사이에 존재한다. 그러나 D 가 크거나 G 가 작아 δ 가 구정 차원에 접근하게 되면 배제 성분이 구정 외곽에 존재할 가능성이 높아진다.

이성분 고분자 블렌드의 각 성분들이 같이 결정화하는 경우에는 보다 복잡한 형태구조가 얻어진다.^{6,8} 두 성분의 라멜라 결정이 무정형 기지에 산재할 수 있으며, 한 성분 또는 두 성분 모두가 구정과 같은 고차구조(superstructure)를 보일 수 있다. 각 성분 라멜라 결정들은 독립적으로 개개의 구정을 이룰 수 있으며, 혼재하여 하나의 구정을 형성할 수도 있다. 물론 구정보다 질서도가 낮은 고차구조를 보이기도 한다. 이러한 형태구조의 차이는 블렌드의 물성에 직접적으로 영향을 주기 때문에 최적의 블렌드 형태구조를 찾기 위해서는 결정구조 형성과정에 대한 심도 깊은 이해가 필요하다.

본 연구에서는 폴리(에틸렌 테레프탈레이트) (PET)/폴리(트리메틸렌 테레프탈레이트) (PTT)를 모델 시스템으로 선정하여, 결정화 온도에 따른 고차구조 형성과정을 광학 현미경 (OM)과 광산란 (LS)으로 조사하였다. 특히 PTT 성분을 PET 구정 밖으로 배제시킨 후, 배제된 제한공간 하에서 진행되는 PTT 결정화에 초점을 맞추어 연구를 수행하였다.

2. 실험

재료. 수평균 분자량 23000인 PET와 250 °C 용융지수 (ASTM D-1238) 60 g/10 min인 PTT를 SKC로부터 제공받아 사용하였다. 무게 비 50/50의 PET/PTT 블렌드를 용액 블렌딩하여 제조하였다. 페놀/테트라클로로에탄 (6/4

v/v)에 2 g/100 mL 농도로 용해시킨 PET/PTT 블렌드를 메탄올에 침전시킨 후, 세척과 진공 건조과정을 거쳐 시료를 준비하였다.

분석. 시료를 280 °C에서 일정 시간 (t_s) 유지시킨 후, 원하는 결정화 온도로 설정된 hot stage로 빠르게 옮겨 OM과 LS 실험을 하였다. LS 실험 시, 광학계는 편광기와 감광기가 서로 수직인 H_v 광학계를 사용하였다. 용융거동과 미세결정 구조는 시차주사열량계 (DSC) 및 X-선 회절 (XRD)로 조사하였다.

3. 결과 및 토론

PET/폴리(에틸렌 나프탈레이트) (PEN) 블렌드를 비롯한 대부분의 폴리에스터 블렌드계는 일반적으로 초기 혼화성은 없으나, 용융 상태에서 구성 성분간의 에스터 교환 반응을 유도하면 상용성이 증가하여 최종적으로는 단일상을 이룬다. 반면에 PET/PTT 블렌드는 근원적으로 혼화성이 있으며, 단일 유리 전이 거동을 보인다.⁹ 따라서 PET/PTT 블렌드의 형태구조를 해석할 때에는 PET와 PTT 사슬들이 무정형 상태에서 분자 수준으로 혼재한다는 점을 고려해야 한다.

Figure 1은 시료를 280 °C에서 30분간 유지한 후 200, 205, 210 °C에서 2~10 시간 동안 충분히 결정화시킨 시료의 OM 사진이다 (충분한 결정화 시간이란 OM 상에서 더 이상의 변화를 찾아볼 수 없는 시간을 의미한다). 200~210 °C는 PTT 결정화는 일어나지 않고 PET 결정화만 일어나는 온도 영역이기 때문에 결정 형태구조 형성과정은 결정성/무정형 블렌드계를 따른다. 200 °C OM 사진을 보면, 시료 전체가 구정으로 채워져 있다. 205 °C에서는 구정이 채워지지 않은 공간이 나타나며, 이와

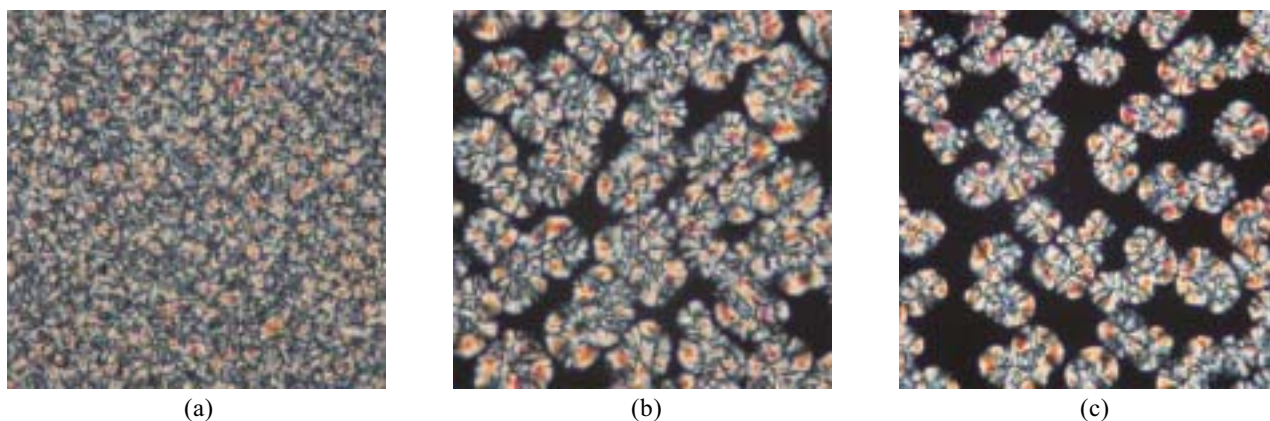


Figure 1. Optical micrographs of the PET/PTT blend crystallized after annealing at 280 °C for 30 min. Crystallization temperature : (a) 200 °C, (b) 205 °C, and (c) 210 °C.

같은 빈 공간은 결정화 온도가 높아짐에 따라 점차 넓어진다. 즉 결정화 온도가 높아지면 분자 사슬의 확산 속도 (D)는 증가하는데 반하여 과냉각 정도가 감소하여 결정 성장 속도 (G)는 느려진다. 따라서 배제 성분의 이동 거리를 나타내는 δ 값이 커지며, 결정화에 참여하지 못하는 성분들은 라멜라 사이 또는 피브릴 사이의 영역보다는 구정 사이 영역에 존재할 가능성이 증가한다. 본 연구에서와 같이 280 °C에서 30분간 에스터 교환반응을 유도하여 분자 사슬의 규칙성을 떨어뜨림으로써 PET 결정화를 크게 지연시킨 경우에는 보다 많은 양의 PTT 성분이 구정 사이 영역으로 배제되어 PTT가 많은 상을 형성하는 것이다. 280 °C에서 단시간 유지하여 에스터 교환반응을 억제시킨 시료에서도 결정화 온도에 따라서 PTT가 많은 상을 관찰할 수 있었으나, 상대적으로 빠른 PET 결정화 속도로 인하여 명확한 구별은 어려웠다.

선행한 PET 결정화에 의해 만들어진 PTT가 많은 상에서의 결정화 거동을 보다 효과적으로 관찰하기 위하여 시료를 280 °C에서 1시간 유지한 후, 다음과 같은

열이력을 가하였다. 먼저 시료를 190 °C에서 12시간 두어 PET를 결정화시켰다. Figure 2 (a)에서 상당히 넓은 PTT가 많은 상을 볼 수 있다. PET만 결정화시킨 시료를 160 °C로 급냉하여 PTT를 결정화시켰다. 결정화 전반부에서는 PET 구정 표면에서 성장하는 transcrystalline 형태의 PTT 결정을 관찰할 수 있다 (Figure 2 (b)). 이는 PET 구정 표면이 PTT 결정화에 매우 효과적으로 기핵 작용을 한다는 것을 의미한다. 이후로는 transcrystalline 형태의 결정성장과 함께 PTT가 많은 상 내에서 일반적인 PTT 구정이 성장하는 것을 볼 수 있다 (Figure 2 (c)). PTT 성분을 충분히 결정화시킨 시료를 10 °C/min으로 승온하면서 용융 현상을 살펴보았다. 형성 순서와 관계없이 PTT 결정들이 175~195 °C 온도 영역에서 유사한 용융 거동을 보여주었다 (Figure 2 (d)와 (e)). 이는 transcrystalline 결정과 구정 결정이 라멜라 수준에서는 구조적 차이가 없다는 것을 시사한다. 여기서 한가지 흥미로운 결과는 PET 구정의 용융 현상이다 (Figure 2(f)). 용융은 PET 구정의 점진적인 크기 변화에 앞서, 구정 내부의 복굴절 감

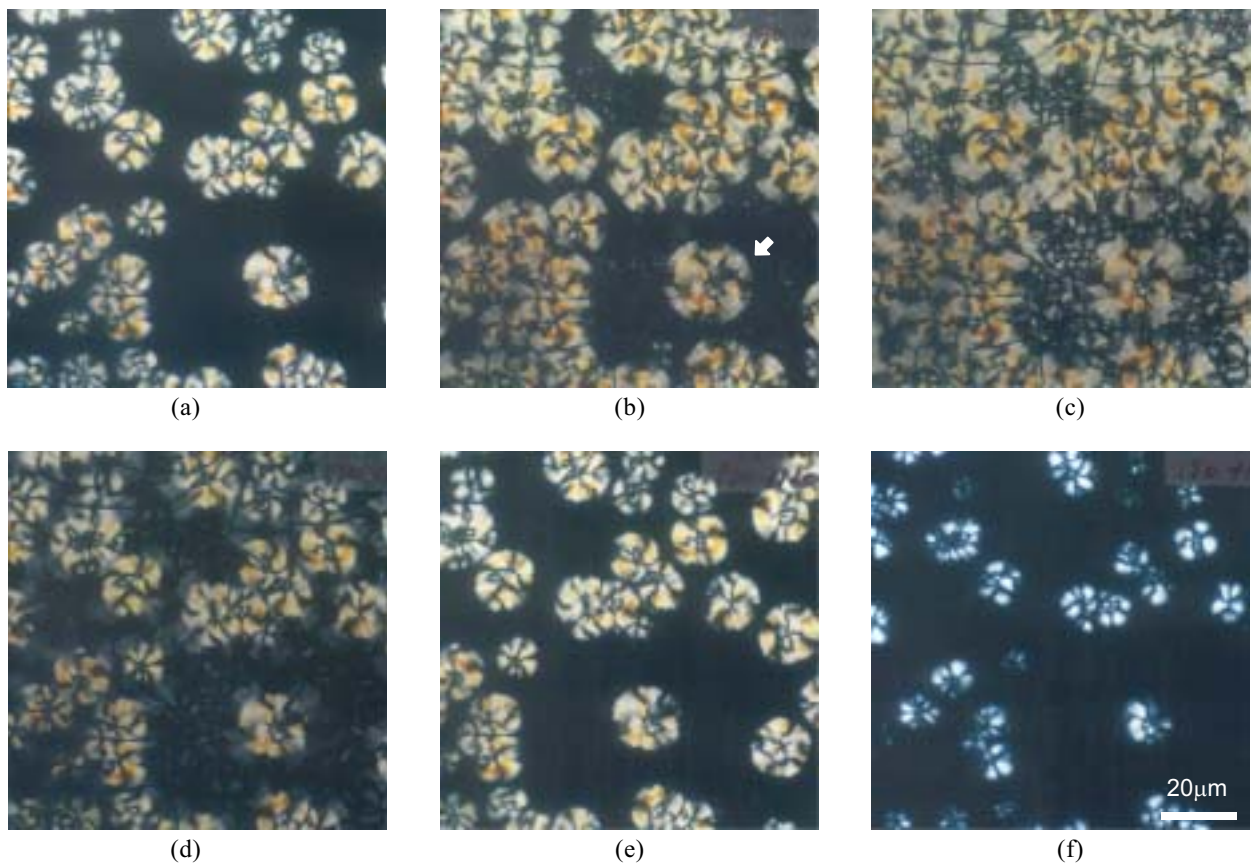


Figure 2. Change in the morphological patterns of the PET/PTT blend. The sample was first stepwise-crystallized and was then heated at a rate of 10 °C/min. Crystallization condition : (a) 190 °C, 12 hr, (b) 160 °C, 10 min, (c) 160 °C, 4 hr. Heating temperature : (d) 175 °C, (e) 185 °C, and (f) 195 °C.

소에 따른 간섭색의 변화를 보여준다. PET 구정은 일반적으로 검광자와 편광자 광축방향에서 암부가 나타나는 전형적인 흑백의 Maltese Cross 패턴을 보여준다. 반면에 PTT는 구정 복굴절이 0.065로 PET에 비하여 대단히 크기 때문에 예민색판 (sensitive tint plate)을 삽입하지 않은 광학계에서도 청색이나 녹색 등의 간섭색을 관찰할 수 있다.¹⁰ 따라서 Figure 2(a)에서 관찰되는 황색 간섭색은 구정 내부에 있는 PTT가 PET와는 별도로 어느 정도 질서도를 가지는 라멜라 결정을 형성함으로써 PET 구정의 복굴절을 증가시켰기 때문이며, 용융 시 간섭색의 변화가 구정 크기 감소에 앞서 나타나는 것은 PET와 PTT 결정의 용점 차이에 의해 구정 내 PTT 결정이 먼저 녹으면서 구정 복굴절이 작아졌기 때문이다. 이상의 결과에서 두 가지 의문점을 생각할 수 있다. 첫 번째 의문점은 PET 구정 내의 PTT 성분은 무슨 이유로 PTT가 많은 상보다 먼저 결정화가 일어나며, 그 결정은 왜 PTT가 많은 상의 결정보다 높은 온도에서 녹는가 하는 점이다. 열역학적 관점에서 용점 (T_m)은 엔탈피 (ΔH_m)와 엔트로피 (ΔS_m)의 변화 비 ($T_m = \Delta H_m / \Delta S_m$)로 나타낼 수 있다. ΔH_m 은 분자 사슬간의 인력에 지배 받는 항으로 분자 수준에서 결정구조의 차이가 없는 경우에는 변화가 없다. 한편, ΔS_m 은 용융 상태와 결정 상태의 분자 형태 자유도의 차이로 주로 용융 상태의 분자 형태 자유도에 의해 결정되는 항이다. 본 블렌드 시스템에서 PTT 성분은 PET의 라멜라 사이 영역, 피브릴 사이 영역, 구정 사이 영역에 존재한다. 라멜라 사이 영역이나 피브릴 사이 영역에 존재하는 PTT 분자 사슬은 구정 사이 영역의 분자 사슬에 비하여 많은 공간적 제약을 받기 때문에 낮은 분자 형태 자유도를 가지며, 결정화에 따른 ΔS_m 도 상대적으로 작다. 작은 ΔS_m 은 결과적으로 가시적인 PTT 용점의 상승과 함께 일정 결정화 온도에서의 과냉각 정도 (degree of supercooling)를 심화시킴으로써 PET 구정 내·외부에서의 결정화 거동에 차이를 유발한 것이다. 즉 단계결정화의 첫 단계인 190 °C에서는 PTT가 과냉각 정도가 큰 PET 구정 내에서만 결정화하고, 상대적으로 과냉각 정도가 작은 PTT가 많은 상에서는 주어진 시간 동안에 결정화가 일어나지 못한 것이다. 형성된 결정의 용점은 일차적으로 결정화 온도의 함수이다. 따라서 2단계인 160 °C에서 형성된 PTT가 많은 상의 PTT 결정은 190 °C에서 형성된 PET 구정 내의 PTT 결정보다 용점이 낮을 것이며, 그 결과로 승온 시 PTT가 많은 상의 결정이 PET 구정 내의 PTT 결정보다 먼저 용융한 것이다. 두 번째 의문점은 homo-PTT 및 Figure 2(a)에서 관찰할 수 있었던 간섭색을 블렌드의 PTT가 많은 상에서는 찾아볼 수 없는 이유는 무엇인가 하는 점이다. 간섭색

은 구정 내부의 라멜라 집합구조와 밀접한 관계가 있다. 따라서 PTT가 많은 상에서의 high order 간섭색의 소멸은 에스터 교환반응에 의한 PTT 분자 사슬의 규칙성 감소나, 비결정성 (noncrystallizable) PET 성분의 증가로 인해 PTT 결정이 낮은 질서도의 라멜라 집합구조를 형성한다는 것을 의미한다. 여기서 한 가지 고려해야 할 점은 190 °C에서 12시간 동안 결정화하는 과정에서 추가로 에스터 교환반응이 진행될 수 있다는 사실이다. 에스터 교환반응이 190 °C에서 일정 이상으로 진행된다면, PET 구정 밖으로 배제된 PTT 성분의 사슬 규칙성은 PET 구정 내에서 선결정화한 PTT 성분에 비하여 좀 더 낮을 것이다. 그 결과로 PTT가 많은 상의 결정은 PET 구정 내의 PTT 결정에 비하여 낮은 용점과 보다 불규칙적인 라멜라 집합구조를 가질 것이다. 이러한 용점 및 라멜라 배열 질서도 감소가 PTT가 많은 상에서 형성된 결정의 간섭색 소멸과 용융 거동 차이에 주요 원인으로 작용한 것으로 판단된다.

Figure 3은 280 °C에서 1시간 유지한 후, 190 °C에서 12시간 및 160 °C에서 4시간 단계 결정화시킨 시료의 DSC 용융 곡선이다. 다섯 개 이상의 용융 피크들이 중첩하여 매우 복잡한 형상을 보여주는데, 이는 시료 내에 다양한 결정 형태나 결정화 모드가 있다는 것을 암시한다. 서로 다른 결정 형태는 앞서 설명한 바와 같이 분자 성분이나 사슬 규칙성 또는 결정성장 공간의 차이에 기인할 것이며, 용융-재결정 (melt and recrystallization) 현상도 다중 용융 피크가 나타나는 한 원인으로 생각할 수 있다. 그러나 다중 피크 각각에 대한 명확한 설명은 보다 많은 실험 데이터를 요구하기 때문에 여기서는 더 이상 논의하지 않고자 한다.

Figure 4는 Figure 2(a)와 (c)에 상응하는 H_v 광산란 패

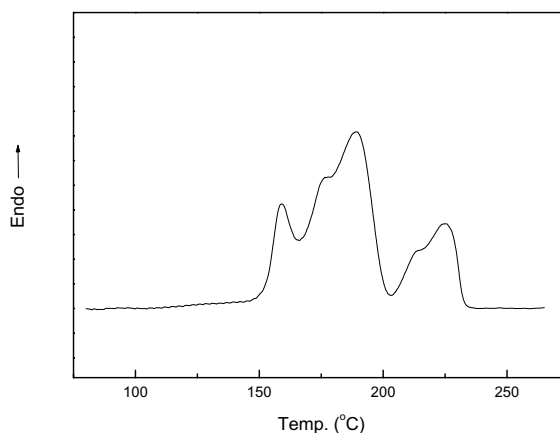
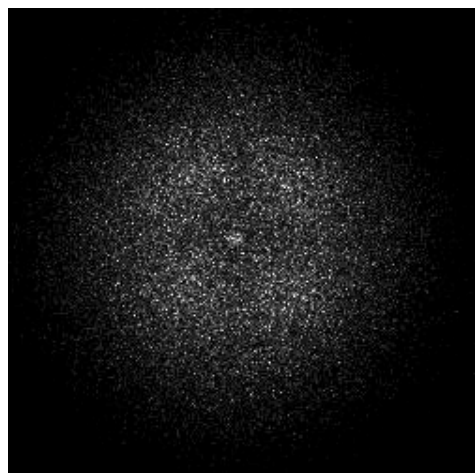
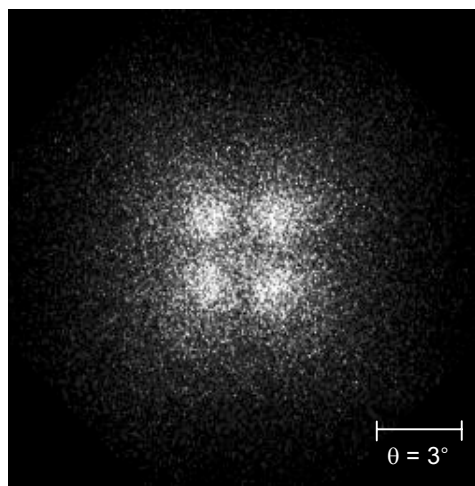


Figure 3. DSC heating thermogram of the stepwise-crystallized sample.



(a)



(b)

Figure 4. H_v patterns of the stepwise-crystallized sample. Crystallization condition : (a) 190 °C, 12 hr and (b) 160 °C, 4 hr.

턴이다. 편광 방향의 45°에 lobe가 있는 전형적인 four-leaf clover 패턴을 볼 수 있는데, 이는 광축이 구정 반경에 대하여 수직 또는 평행하다는 것을 말해준다. 복굴절 값이 큰 PTT가 결정화함에 따라 H_v 패턴은 매우 강하게 나타났다. Figure 5는 방위각 (μ) 45°에서의 H_v 산란강도의 변화이다. PET만 결정화하는 190 °C에서는 단일 피이크를 보이지만, 160 °C에서는 두 개의 피이크가 중첩하여 나타난다. 피이크 위치는 구정 반경 (R_s)와 다음의 관계가 있다.¹¹

$$R_s = 4.1 / q_m \quad (1)$$

$$q_m = (4\pi/\lambda)\sin(\theta_m/2) \quad (2)$$

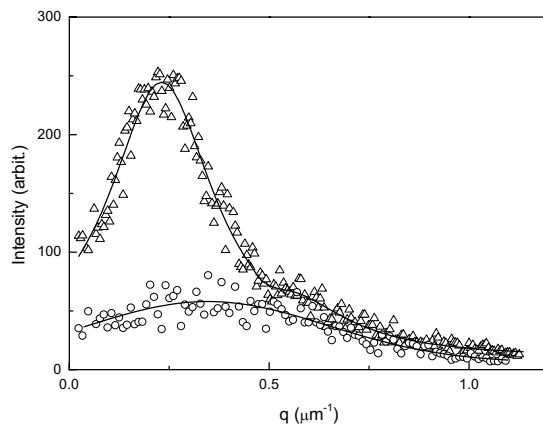


Figure 5. Corresponding H_v profiles of the Figure 4 at $\mu = 45^\circ$: (○) 190 °C, 12 hr, (△) 160 °C, 4 hr.

여기서 q_m 은 산란벡터, λ 는 빛의 파장, θ_m 은 최대 산란각도이다. 따라서 두 개의 중첩된 피이크는 서로 다른 크기의 구정 존재한다는 것을 의미하며, Figure 2의 OM 결과를 뒷받침하는 것이다. 즉 광각에서 나타난 피이크는 PTT가 많은 상 내에서 성장한 작은 크기의 PTT 구정에 의한 것이며, 소각에서 나타난 강한 산란 피이크는 PET 구정과 그 표면에서 성장한 transcrystalline 구조의 PTT 결정으로 구성된 복합 구정에 의한 것이다.

Figure 6은 homo-PET, homo-PTT 및 단계 결정화시킨 블렌드 시료의 XRD 결과이다. 190 °C에서 PET만 결정화시킨 블렌드 시료의 XRD profile을 homo-PET와 비교하여 보면, amorphous halo는 크게 증가하나, 회절 위치와 피이크 폭에는 거의 차이가 없다. 따라서 에스터 교환반응은 PET의 결정화도는 떨어뜨리지만 결정구조에는 영향을 주지 않는다는 알 수 있다. PTT가 160 °C에서 후차적으로 결정화함에 따라 PTT 고유의 XRD 피이크를 관찰할 수 있다. 이는 PTT가 PET와는 별도로 독립적인 결정구조를 이루며, PET와 PTT간의 공결정화는 일어나지 않는다는 것을 시사한다.

4. 결론

PET 구정 밖으로 배제된 PTT의 결정화 거동을 조사한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 결정화에 참여하지 못하는 성분의 이동 거리를 나타내는 δ 값이 증가함에 따라 보다 많은 양의 PTT 성분이 PET 구정 사이 영역으로 배제되어 PTT가 많은 상을 형성하였다.

2) PET 구정 표면은 PTT 결정화에 매우 효과적인 핵생성 작용을 유도하여 transcrystalline 형태의 PTT 결정

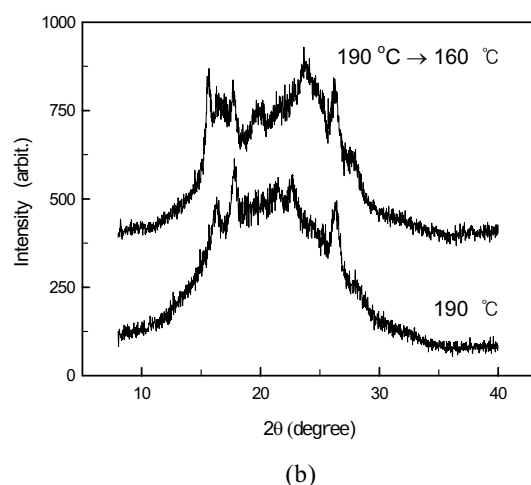
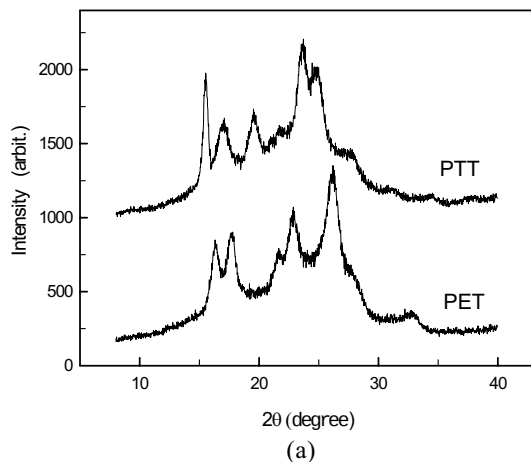


Figure 6. XRD profiles : (a) homo-PET and homo-PTT and (b) stepwise-crystallized sample.

성장을 유도하였다.

3) 공간적 제약이 큰 라멜라 사이 영역이나 피브릴 사이 영역의 PTT 분자 사슬은 결정화 시 엔트로피 변화 (ΔS_m)가 구정 사이 영역의 분자 사슬에 비하여 작다. ΔS_m

의 감소는 PTT 용점 상승 효과를 유발하여 PET 구정 내·외부에서의 PTT 결정화와 이의 용융 거동에 변화를 초래하였다.

4) 후차적으로 결정화하는 PTT는 PET와는 별도로 독립적인 결정구조를 이루었으며, PET와 PTT간의 공결정화는 일어나지 않았다.

감사의 글 : 본 연구는 한국학술진흥재단 선도연구자 지원사업 (2001-041-E00334)의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

References

1. S. Talibuddin, L. Wu, J. Runt, and J. S. Lin, *Macromolecules*, **29**, 7527 (1996).
2. H. L. Chen, L. J. Li, and T. L. Lim, *Macromolecules*, **31**, 2255 (1998).
3. H. L. Chen and M. S. Hsiao, *Macromolecules*, **31**, 6579 (1998).
4. F. Yeh, B. S. Hsiao, B. Chu, B. B. Sauer, and E. A. Flexman, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **37**, 3115 (1999).
5. H. L. Chen, J. C. Hwang, J. M. Yang, and R. C. Wang, *Polymer*, **39**, 6983 (1998).
6. R. S. Stein, F. B. Khambatta, F. P. Warner, T. Russell, A. Escala, and E. Balizer, *J. Polym. Sci., Polym. Symposium*, **63**, 313 (1978).
7. L. Z. Liu, B. Chu, J. P. Penning, and R. St. J. Manley, *Macromolecules*, **30**, 4398 (1997).
8. L. Z. Liu, B. Chu, J. P. Penning, and R. St. J. Manley, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **38**, 2296 (2000).
9. J. K. Lee, "Controlled Morphology of Crystalline Polymer Blends", *Ph.D. Thesis*, Inha University, Korea, 2002.
10. J. B. An, H. Saito, T. Inoue, T. Ougizawa, and B. S. Kim, *Kobunshi Nonbunshu*, **56**, 635 (1999).
11. R. S. Stein and M. B. Rhodes, *J. Appl. Phys.*, **31**, 1873 (1960).