

充填 폴리에스테르의結晶化動力學에 관한研究

任承淳·崔榮燁·鄭元教

漢陽大學校 工科學 纖維工學科

(1983년 11월 8일 접수, 1983년 11월 15일 심사완료)

요약 : 現在 纖維로서 널리 使用되고 있는 polyester를 molding用 내지는 纖維強化 PET의 開發에 必要한 기초 data를 얻기 위하여 充填劑를 포함하는 polyester의 結晶化 舉動을 1) 等溫結晶化의 動力學, 2) 形態學의 두가지 立場에서 검토하고자 하였다. 試料로는 PET의 필름用 칩을 使用하였고, 充填劑로는 유리纖維와 最近 複合材料 素材로서 각광을 받고 있는 Kevlar纖維(poly-*p*-phenylene terephthalamide)를 0.5~1mm의 길이로 잘라 使用하였다. 等溫 結晶化 및 形態學의 立場에서 檢討한 結果, 다음과 같은 結論을 얻었다. 等溫 結晶化의 速度는 유리纖維 및 Kevlar纖維를 添加함에 따라 현저하게 增加하였다. 이들 複合物的 結晶化 舉動은 1) 充填劑의 表面을 核으로 하는 結晶成長과 2) 均一核 生成에 依한 結晶成長의 두가지 다른 기구의 혼합에 의한 것이라고 規定짓고, 等溫 結晶化의 動力學에 對한 定式化를 행하였으며, 이들의 結果로 부터 유리纖維 및 Kevlar 纖維 表面으로 부터의 PET結晶의 成長은 一次元的으로 成長함을 確認하였다. 또한, Kevlar纖維를 添加한 試料를 偏光顯微鏡으로 검토한 結果, PET의 分子鎖가 Kevlar纖維의 纖維軸 方向에 거의 平行임을 確認하고 充填劑의 表面으로 부터 transcrystallinity가 발생하였음을 알 수 있었다.

1. 序 論

高分子에 있어서 結晶化 舉動은 構造材料로서의 要求特性인 透明性¹, 耐衝擊性², 및 破斷強伸度³ 등의 特性을 決定짓는 重要한 因子로 알려져 왔다. 그리하여 熱力學的인 立場에서의 結晶化 舉動과 結晶化도의 測定 및 여러 高分子系의 規則性 등에 관한 많은 研究가 보고되었다.

結晶化 過程은 核의 形成과 그 核의 成長으로부터 進行되는데⁴, 高分子의 結晶化 舉動에 큰 영향을 미치는 核形成 樣式은 순수한 溶融 高分子鎖의 熱的인 random한 요동에 依한 均一核生成과 其他 異物質의 添加로 미리 決定된 site를 포함시켜 結晶化시키는 不均一核生成으로 나누어 생각할 수 있다. 前者의 경우 分子鎖의 熱的인 요동에 의해서만 結晶核이 發生하는 가는 의문시

되고 있으나, 核形成 및 成長, 結晶構造, 結晶化度, 形態學 등에 對하여 Binsbergen⁵, Price⁶ 등의 報告가 있으며, Wunderlich⁷가 最近 종합 整理하였다. 後者の 경우는 Newman^{8,9} 등에 의하여 여러가지 核劑에 의한 PP 등의 不均一核生成에 대한 研究가 행하여져 그 結果, 活性인 核에서는 核劑의 表面으로 부터 結晶이 成長하는 것이라고 하고 있다.

또한, 核形成은 結晶化하기 前의 溶融처리, glass 전이온도 부근에서의 熱前처리¹⁰ 또는 異物質의 添加 등^{11,12}과 같은 여러 因子의 영향을 받는데, 처음 두 因子의 영향은 熱처리 條件을 조절함으로써 觀察할 수 있으며, 異物質의 核形成 能力은 全結晶化速度에 미치는 영향^{13,14} 및 高分子의 構造를 顯微鏡的인 觀察¹¹ 등으로 알 수 있다.

一般的으로 高分子은 立體規則性和 그 化學構造에 따라 結晶化 舉動에 많은 差異가 있는데, 예를 들어 線形 polyethylene은 모든 條件에서 상당히 빠른 速度로 結晶化하는 反面, polyethylene terephthalate(PET)와 같이 stiff한 分子鎖나 bulky한 측쇄가 存在하는 高分子은 結晶化速度가 매우 작아서 急冷하면 融體에서 結晶化하는 일 없이 非晶形으로 되기도 한다.

그러므로 最近에는 우수한 物性에 반하여 위에서 거론한 바와 같이 結晶化速度는 늦다는 缺點을 改善하고자 PET의 結晶化에 관한 많은 研究가 행하여지고 있다¹⁵⁻¹⁸. Jackson과 Longman은 여러 條件에서 添加劑가 結晶化速度에 미치는 영향을 研究하였고, Groenickx¹⁹ 등은 添加劑의 種類가 結晶化에 미치는 영향을 熱的 舉動으로 解析하였으며, Ibbotson²⁰ 등은 스크류押出方式의 混合方法에 의한 PET複合材料의 結晶化 舉動을 熱的 性質로 窺明하였다. 그러나 이들의 研究는 대부분 核劑, 즉 添加劑로서 粒子形態의 것을 使用하였으며, 結晶化 溫度도 낮은 溫度範圍에서만 取扱하고 있다.

따라서 本 研究에서는 添加劑로 유리纖維 및 poly-*p*-phenylene terephthalamide(상품명; Kevlar 49)纖維를 混入한 PET의 結晶化 過程을 높은 溫度範圍(130~210°C)에서 研究하였다.

2. 實 驗

2-1. 原 料

充填劑로 유리纖維를 使用한 경우, 25°C의 phenol-o-dichlorobenzene 混合液(60/40)에서 固有粘度 0.71인 선경 Co.製 필름用 PET 칩을 Matrix樹脂로 使用하였고, 充填劑로 Kevlar纖維를 使用한 경우에는 같은 混合液에서 固有粘度 0.68인 日本, 帝人製 필름用 PET칩을 使用하였다.

한편 充填劑는 平均密度 1,580g/cm³인 유리纖維(OWENS-CORNING, Type 3531, 직경 약 50 μ)와 平均密度 1,453g/cm³인 poly-*p*-phenylene terephthalamide (Du Pont. 상품명; Kevlar 49, 直徑 約 10μ)를 0.5~1mm로 잘라서 使用하였다.

2-2. 試料製作

PET칩을 熱프레스 위에 놓고 290°C에서 溶融하고, 여기에 길이가 0.5~1mm인 充填劑를 重量 %로, 유리纖維인 경우 1%, 2%, 3%, 5%를, Kevlar纖維인 경우 1%를 各各 混入하여 약 3,000psi의 壓力下에서 필름狀으로 成形하였다. 이때 Kevlar纖維인 경우에는 170°C의 結晶化試料에 限하여 4%의 試料를 製作하였다. 이것을 室溫까지 冷却하여 약 5mm平方의 크기로 잘라 結晶化의 試料로 使用하였다. 한편 無充填 PET 필름에 관하여서도 充填試料와 同一한 條件에서 製作하였다.

2-3. 等溫結晶化

위의 各 試料를 280°C로 維持시킨 silicone oil bath속에 5分間 浸漬한 후, 즉시 所定の 結晶化 溫度(유리纖維; 130°C, 150°C, 170°C, 190°C, kevlar 纖維; 130°C, 150°C, 170°C, 190°C, 210°C)로 維持시킨 silicone oil bath속에서 所定の 結晶化時間(0~60秒까지는 3秒간격으로, 그 後에는 3分, 5分, 10分, 20分, 30分, 45分, 1時間, 1.5時間, 2時間)동안 結晶化시킨 다음 즉시 methanol-dry ice系の 混合液(-40°C)으로 옮겨 急冷하였다.

2-4. 密度測定

等溫 結晶化시킨 試料를 CCl₄로 silicone oil을 닦아낸 후 CCl₄-n-Heptane系(25°C)의 密度勾配管으로 密度를 測定하였다.

2-5. 偏光顯微鏡

充填劑로 Kevlar纖維를 使用하였을 경우에 한하여, 顯微鏡用 cover glass 사이에 PET칩 및 Kevlar 纖維를 놓고 290°C에서 溶融하여 各 溫度(130°C~240°C)에서 等溫 結晶化시켰다. 이들 試料에 관하여 顯微鏡 觀察로부터 Kevlar纖維에서 成長한 結晶의 길이를 測定하고 分子鎖의 配向方向을 調査하기 위하여 偏光 test plate에 의한 顯微鏡 寫眞을 撮影하였다.

3. 結果 및 考察

3-1. 動力學

密度勾配管으로 부터 測定된 各各의 溫度에서 의 密度값을 logt에 대하여 plot하여 보면 Fig.1

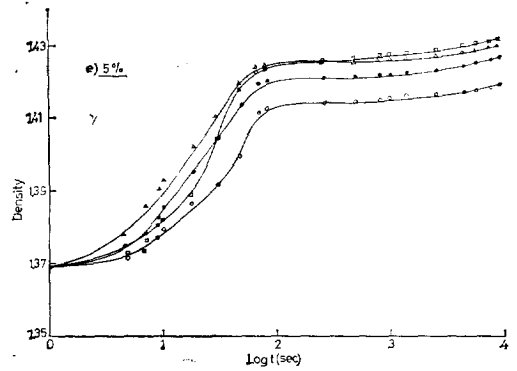
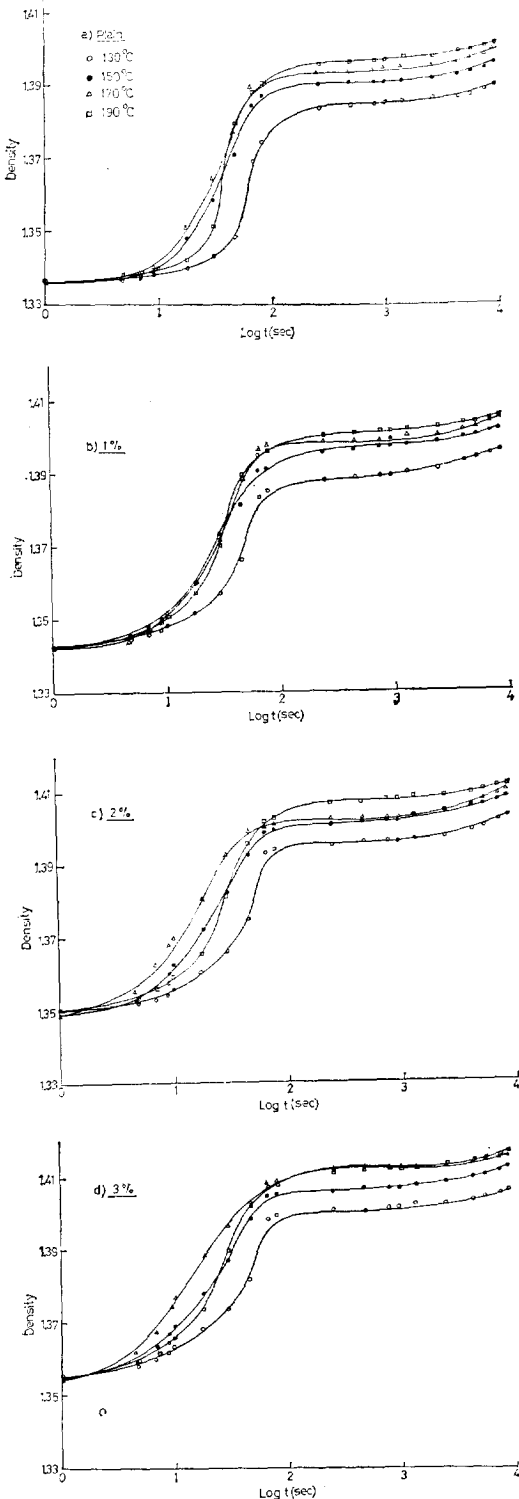


Fig. 1. Relation of density and $\log t$ (glass fiber + PET).

과 같이 나타났다. 이 등온結晶化曲線의 처음 S字形部分은 1次結晶化를 나타내는데, 이때의核形成 및結晶의成長은 상호충돌에 의해 정지된다. 또한 그 후時間에 따라 서서히增加하는部分은 2次結晶化를 나타내며, 이때의結晶化는 fibril사이의 저분자량物質이나, 쉽게結晶化되지 않는物質에 의한 것이라 생각된다²¹⁾. 여기에서密度法으로研究를進기한理由는 dilatometry法에 의한 것은試料가定하여진結晶化溫度에達하는데長時間을必要로 하므로結晶化速度가最大인溫度以下에서는結晶化가미리進行되는傾向이 있기 때문이다.

以上のdata로부터各時間에대한 $(V - V_{\infty}) / (V_0 - V_{\infty})$ 와 $\log t$ 에 대한各溫度에서의graph를 Fig. 2, 3에 나타내었다. 여기에서 V_0 , V_t , V_{∞} 는各各結晶化時間 0, t , ∞ 에 있어서의比容積이다. 단, V_{∞} 는 편의상 2時間結晶化시켰을 때의比容積을 채택하였다.

各溫度에서 거의同形の曲線이 얻어져 있음을 알 수 있으며, 유리纖維 및 Kevlar纖維를充填한試料의結晶化가 순수한 PET의 경우 보다 빠르게 일어나고, 또한 유리纖維를充填한 경우各溫度에서 2%, 3%, 5%, Kevlar纖維인 경우 170°C에서 4%의結晶化에 있어서充填量の增加와 함께結晶化速度가 빨라지고 있음을 알 수 있다(Fig. 4).

一般的으로結晶化에 있어서의動力學的解析에는 Avrami의式²²⁾이適用되고 있다.

$$(1-X) = \exp(-kt^n) \dots \dots \dots \textcircled{1}$$

여기에서 X ; 結晶化度

k ; 核生成 및 成長速度 등을 포함하는 速度定數.

n ; 結晶化의 次元에 關係하는 Avrami 指數.

Fig.5, 6은 유리纖維 및 kevlar纖維를 充填하여

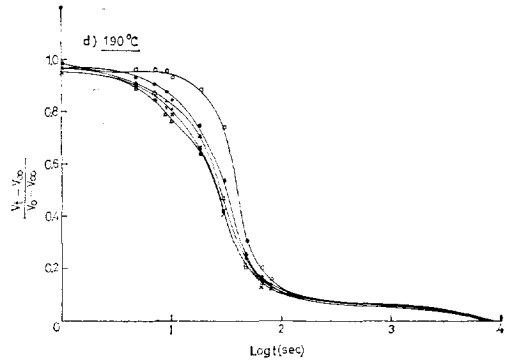
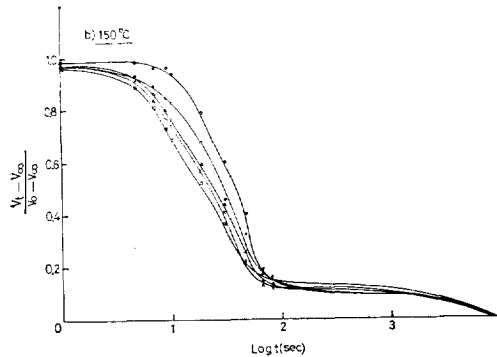
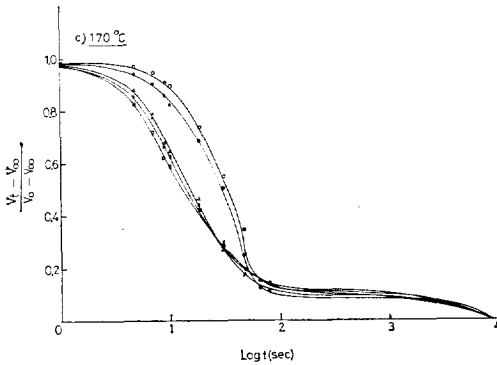
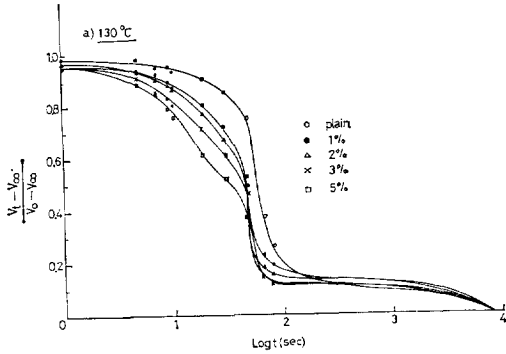


Fig. 2. Relation between $\frac{V_t - V_\infty}{V_0 - V_\infty}$ and $\log t$.

各 溫度에서 結晶化시킨 경우의 Avrami plot로 이 直線의 기울기와 切片에서 overall한 結晶化에 關係한 Avrami指數 n 과 速度定數 k 를 求할 수 있다. 이때 直線에서 벗어난 plot들은 2次 結晶化를 나타내나 本 研究에서는 이에 關係한 討論은 피 하고자 한다.

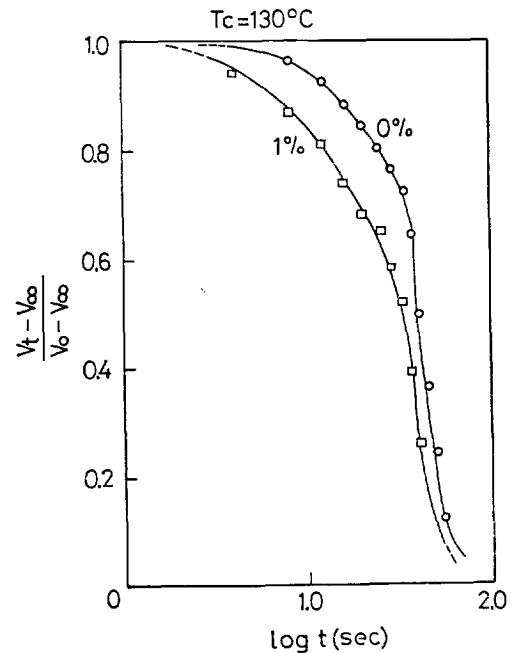


Fig. 3a. Relation between $\frac{V_t - V_\infty}{V_0 - V_\infty}$ and $\log t$.

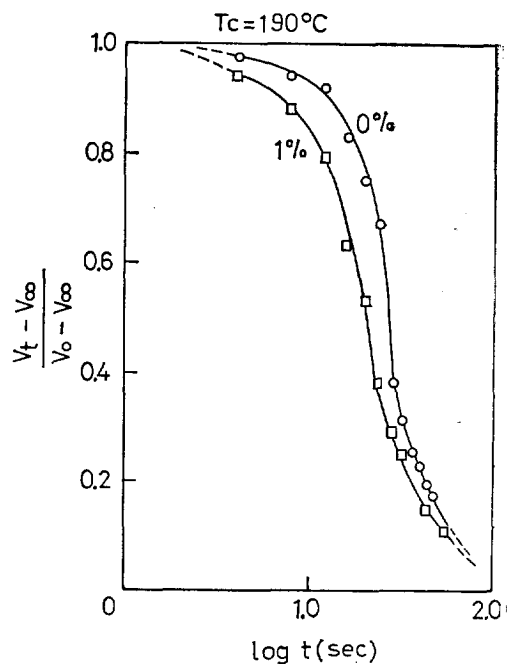
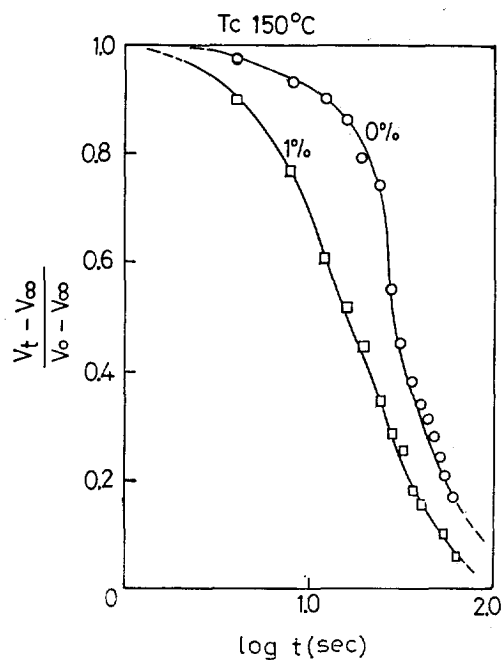


Fig. 3b. Relation between $\frac{V_t - V_\infty}{V_o - V_\infty}$ and $\log t$.

Fig. 3d. Relation between $\frac{V_t - V_\infty}{V_o - V_\infty}$ and $\log t$.

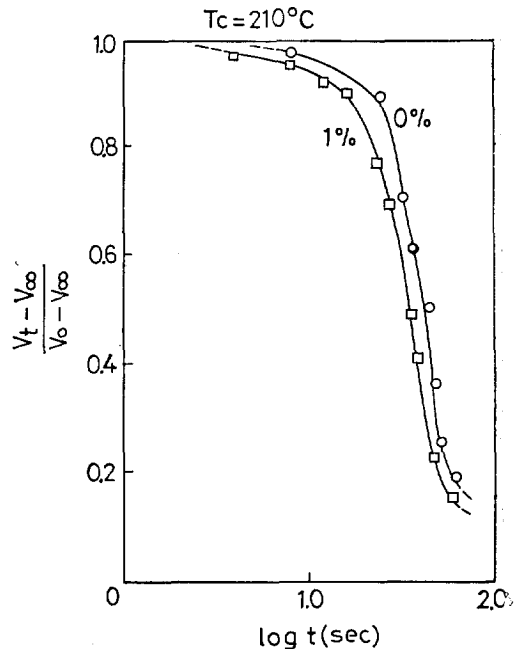
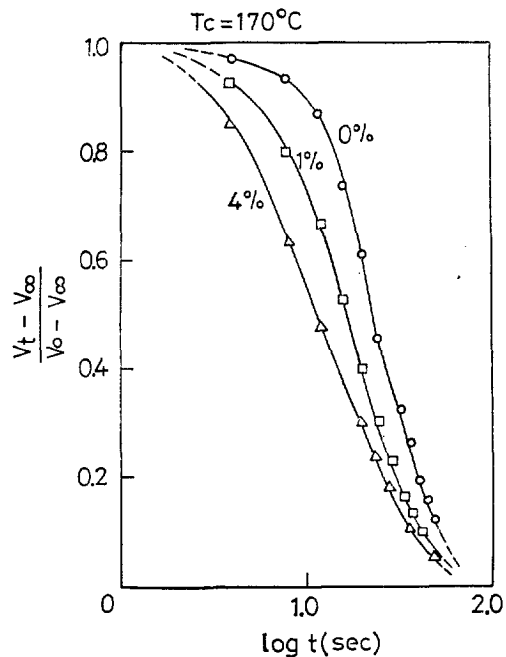


Fig. 3c. Relation between $\frac{V_t - V_\infty}{V_o - V_\infty}$ and $\log t$.

Fig. 3e. Relation between $\frac{V_t - V_\infty}{V_o - V_\infty}$ and $\log t$.

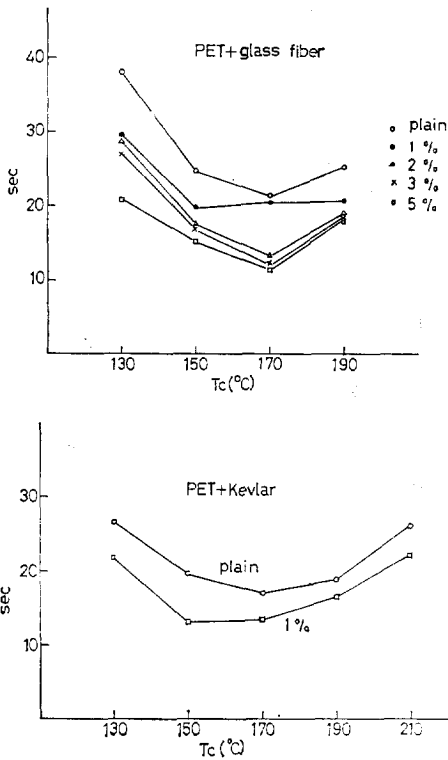


Fig. 4. Crystallization half-times vs. temperature.

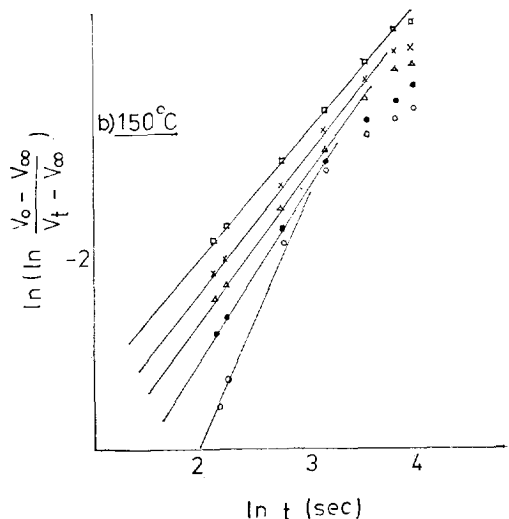
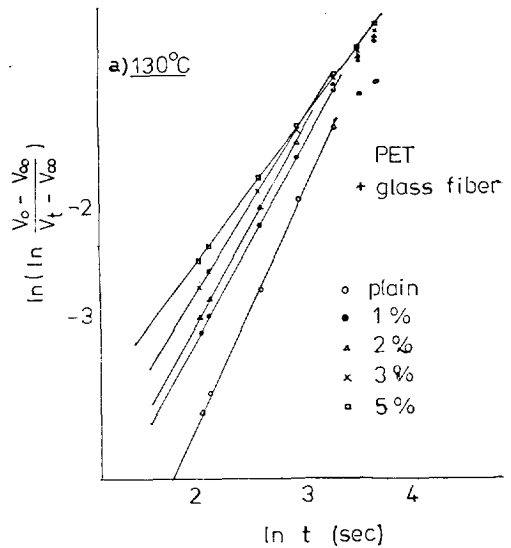
Fig. 7, 8에 유리纖維와 Kevlar纖維를 充填한 경우의 各 溫度에서의 Fig. 5, 6으로 부터 求한 n 과 k 값을 비교하였다.

이와 같은 結果로 부터 유리纖維 및 Kevlar纖維를 充填한 것에서는 結晶成長의 次元을 나타내는 n 값이 1에서 2사이로 감소하고 結晶化速度가 빨라진다는 것을 알 수 있다. 그리고 유리纖維를 1%, 2%, Kevlar纖維를 1% 充填하였을 경우에는 150°C 부근에서 가장 큰 k 값을 나타냈으며, 또한 充填劑로서의 유리纖維와 Kevlar纖維를 비교하여 보면 Kevlar纖維가 PET의 보다 효과적인 nucleating agent로 作用하였는데, 이는 유리纖維 表面보다 Kevlar纖維 表面의 많은 毛羽, 즉 纖維表面의 차이에 기인한다고 생각되어 진다.

그런데 本 實驗에 있어서는 Fig. 12에서 볼 수 있듯이 不均--核生成과 均--核生成이 同時에 일어나 있어 單純한 Avrami plot, 즉 $\ln\{\ln[(V_0 - V_\infty)/(V_t - V_\infty)]\}$ vs. $\ln t$ 로는 그 內容을 充分히

評價할 수 없다고 생각된다. 따라서 充填劑를 混入한 경우의 結晶化度 $X(t)$ 를 不均--核生成과 均--核生成에 의한 것의 合이라고 생각하여 前者를 1次元 成長이라고 하면 다음과 같은 式이 얻어진다²³.

$$X(t) = \int_0^t \frac{\rho_c}{\rho_l} \cdot f \cdot r \cdot G(\tau - t) \bar{N} \cdot v \cdot \exp(-v\tau) \cdot \{1 - X(\tau)\} d\tau + \int_0^t \frac{\rho_c}{\rho_l} v(t, \tau) \dot{N}(\tau) [1 - X(\tau)] d\tau \dots \dots \dots (2)$$



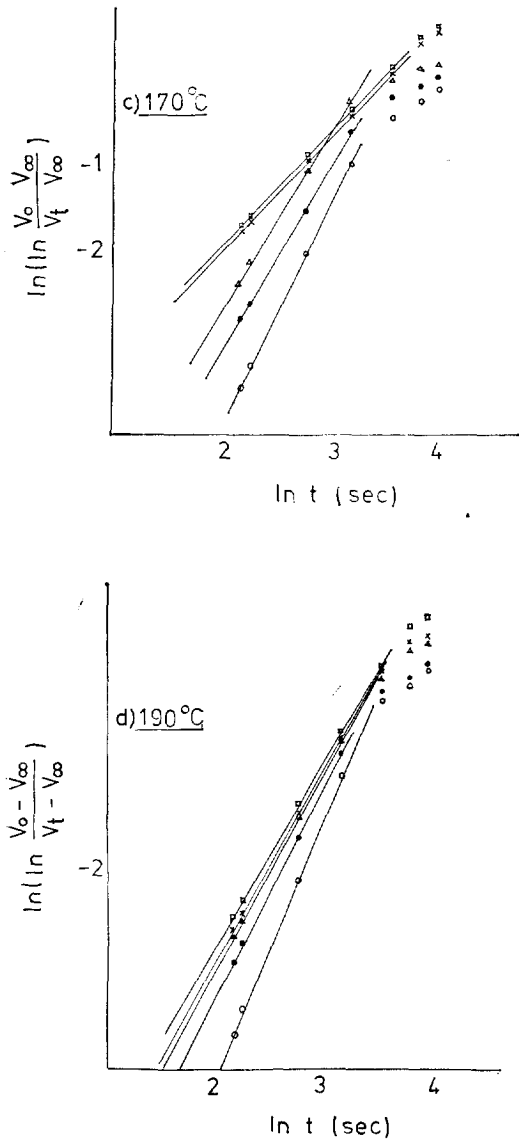


Fig. 5. Avrami plots.

여기에서 ρ_c, ρ_l ; 各各 結晶相, 液相의 密度.
 f ; 形狀因子로 成長中心의 幾何學的
 形狀에 의하여 結定되는 因子.
 r ; 一定하게 유지되는 次數.
 G ; 線所長 vector
 $\dot{N}(\tau)$; 未變換 單位體積當 核生成 頻度
 $v(t, \tau)$; 成長中心에 對應하는 體積
 τ ; $\tau \leq t$ 의 時間
 右邊 第一項에 있어서 $\bar{N} \exp(-v\tau)$ 는 均一核

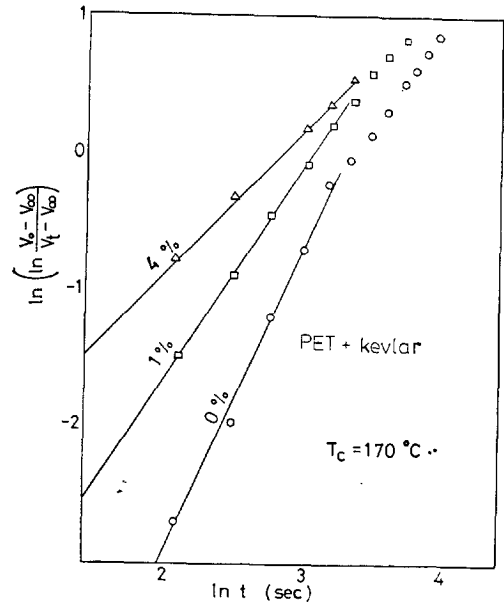


Fig. 6. Avrami plots at $T_c = 170^\circ\text{C}$

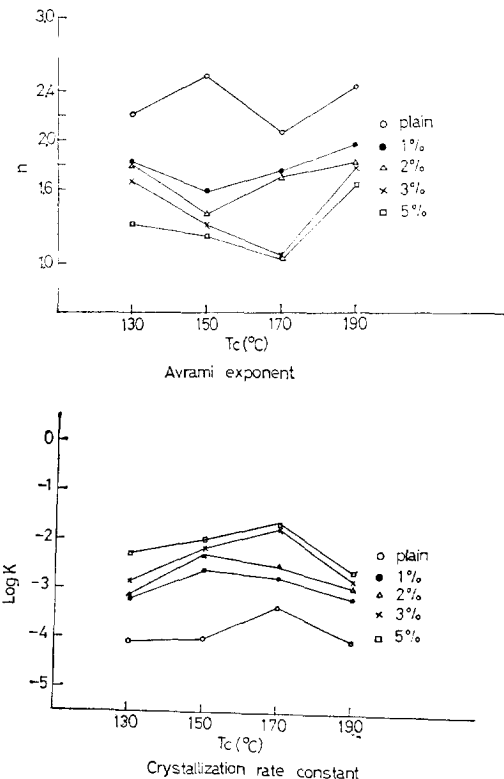


Fig. 7. Plots of n and k against temperature (PET + glass fiber).

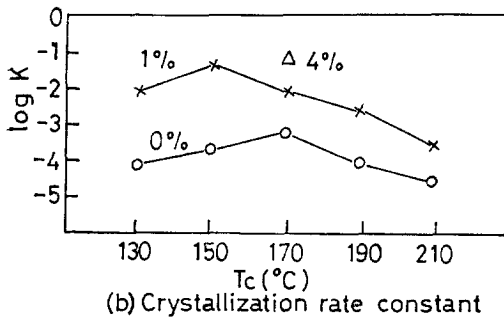
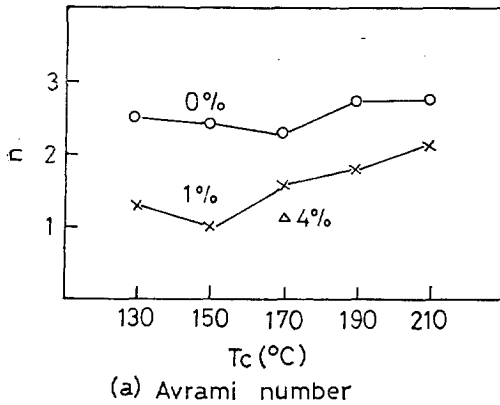


Fig. 8. Plots of n and k against temperature for various filler contents (Kevlar+PET).

生成에 適用되는 것으로 核生成速度가 一定하지 않고, 系중에 一定數 $\bar{N}$ 의 活性點 내지는 不均質點이 미리 存在하고 比確率 ν 로서 核을 生成한다고 생각한다. 즉 t 時間後에 殘存하는 活性點의 數를 $N = \bar{N} \cdot \exp(-\nu t)$ 라고 하면 核生成速度는 $\dot{N} = -\bar{N} \cdot \nu \exp(-\nu t)$ 로서 주어지게 된다. 第一項, 第二項 모두 全體의 不變換量에 比例하는 形으로 表現될 수 있으므로 ②式을 풀면,

$$\ln \frac{1}{1-X} = f \cdot r \cdot G \cdot \bar{N} \cdot \frac{1}{\nu} \cdot \frac{\rho_c}{\rho_l} \{ \exp(-\nu t) - 1 + \nu t \} + \left(-\frac{\rho_c}{\rho_l} \right) \int_0^t v(t, \tau) \dot{N}(\tau) d\tau \quad (3)$$

과 같이 되는데 여기서 右邊 第二項은 均一核生成에 의한 bulk狀態의 結晶化度로서 充填劑를 添加하지 않은 경우의 結晶化도와 거의 一致한다고 생각할 수 있다. 여기에서 $v(t, \tau)$ 는 3次元 成長의 경우 $\frac{4\pi}{3} G^3(t-\tau)^3$ 로서 利用할 수 있다. 그러므

로 ③式은 다음과 같이 表現할 수 있다.

$$\ln \frac{1}{1-X} = f \cdot r \cdot G \cdot \bar{N} \cdot \frac{1}{\nu} \cdot \frac{\rho_c}{\rho_l} \{ \exp(-\nu t) - 1 + \nu t \} + X_0$$

$$\approx f \cdot r \cdot G \cdot \bar{N} \cdot \frac{\rho_c}{\rho_l} t + X_0 \quad (4)$$

여기에서 νt 가 극히 클 때에는, 즉 系에 存在하는 모든 核活性點의 初期成長에 對한 確率이 높을 때에는 $\exp(-\nu t)$ 가 1에 수렴한다.

④式을 다시 整理하면

$$\ln \{ -\ln(1-X) - X_0 \} = \ln(f \cdot r \cdot G \cdot \bar{N} \cdot \frac{\rho_c}{\rho_l}) + \ln t \quad (5)$$

X 및 X_0 는 充填劑를 使用한 경우와 순수한 경우의 各 時間에서의 結晶化度이므로 實際의 測定 값을 代入하여, $\ln \{ -\ln(1-X) - X_0 \}$ 와 $\ln t$ 를 plot 하면 Fig. 9, 10과 같이 各 溫度에 關하여 기울기가 거의 1인 直線이 얻어진다.

즉 ⑤式에 있어서 左邊이 $\ln t$ 에 關하여 기울기가 1인 直線을 이루고 있으므로 ②式의 假定(유

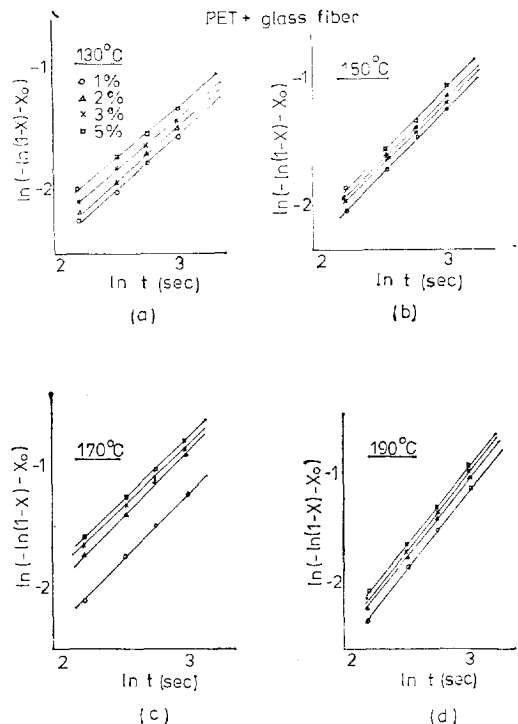


Fig. 9. Relation of $\ln(-\ln(1-X)-X_0)$ and $\ln t$

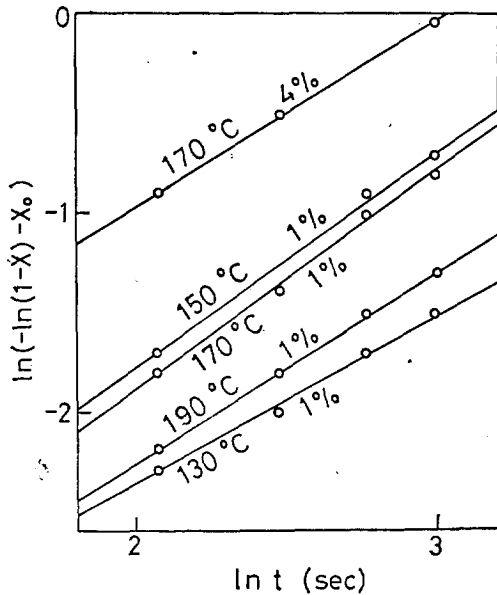


Fig. 10. Relation of $\ln(-\ln(1-X)-X_0)$ and $\ln t$ (PET+kevlar fiber).

리纖維 및 kevlar纖維로 부터의 結晶成長이 一次元)이 無理가 없음을 알 수 있다.

3-2. 形態學

Kevlar纖維를 充填한 試料에 한하여 130°C~240°C에서 等溫結晶化시킨 것에 관하여 偏光顯微鏡에 의하여 kevlar纖維로 부터 成長한 結晶의 길이를 時間의 函數로서 測定하였다. 한편 240°C에서 結晶化시킨 試料의 경우는 1時間 以上 結晶化시키도 結晶의 成長은 보이지 않았다. 그러나 130°C~230°C의 溫度範圍에 있어서는 kevlar纖維로 부터 成長한 結晶의 길이와 時間이 거의 直線을 이루고 一定한 速度로 成長이 일어나고 있음을 알 수 있다. 이로부터 成長速度 $G(\mu/\text{min})$ 를 救하여 plot한 것이 Fig.11이다.

Fig.11에서 나타난 것 같이 180°C에서 peak值를 갖으며 170°C以下에서는 G 의 값이 一定하게 되어 있음을 알 수 있다. 이는 結晶化速度가 最大인 溫度를 通過하는데 時間이 걸려서 그 過程에 있어서 結晶化가 進行되어 있는, 換言하면 嚴密하게는 等溫結晶化가 일어나지 않았음을 示唆하는 것으로 이와 같은 等溫結晶化의 手段이 옳지 못함을 뜻한다고 생각한다.

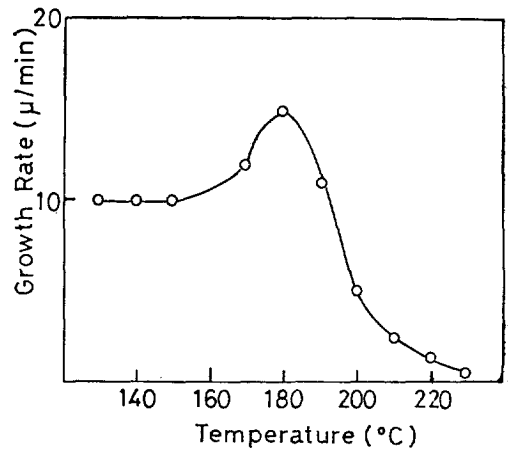


Fig. 11. Growth rate of transcrystalline region.

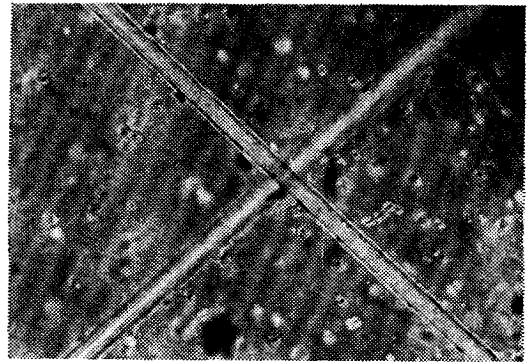


Fig. 12. Photograph of spherulite and crystal grown on the surface of kevlar by polarized microscope ($\times 400$).

다음에 kevlar纖維로 부터 成長한 結晶의 分子配向을 檢討하기 위하여 偏光 test plate에 의한 顯微鏡 寫眞을 撮影하였다. 400倍의 例를 Fig.12에 나타낸다. 여기에서 偏光子의 方向은 kevlar纖維의 方向을 向하고 있다. PET에서는 分子鎖方向의 分極率이 垂直方向의 그것보다도 크기때문에 分子鎖가 偏光子의 方向을 向하고 있으면 複屈折은 分子鎖의 retardation의 合으로 되어 blue로 된다. 또 分子鎖가 偏光子와 垂直으로 되어 있으면 複屈折은 前者와는 反對인 差로 되어 yellow가 된다. 이것을 考慮하면 結晶의 分子鎖方向이 纖維方向과 一致하고 있음을 알 수 있다.

또 球晶에 관하여서도 右上左下가 blue, 左上右下가 yellow로 되어 있는 것으로 부터 分子鎖

가 接線方向을 向하고 있음을 알 수 있다. 또한 Kevlar纖維 表面으로 부터 transcrystallinity가 발생하였는데²⁴ 가장 긴 경우 Kevlar纖維의 直徑의 2배, 즉 約 20 μ 까지 成長한 것이 觀察되었다.

4. 結 果

유리纖維 및 Kevlar纖維를 添加한 PET의 結晶化 舉動을 1) 等溫結晶化의 動力學, 2) 形態學의 2가지 立場에서 檢討하여 다음과 같은 結論을 얻었다.

等溫結晶化의 速度는 유리纖維 및 Kevlar纖維를 混入함에 따라 현저하게 增加한다. 이때의 PET의 結晶化 舉動은 1) 充填劑의 表面을 核으로 하는 結晶成長과 2) 均一核生成에 依한 結晶成長의 2개의 다른 機構의 混合에 의한 것이다. 이를 基本으로 하여 等溫結晶化의 動力學에 對한 定式化를 行하였으며, 이 式을 利用하여 얻어진 實驗結果를 해석해서 유리纖維 및 Kevlar纖維의 表面으로 부터의 PET結晶의 成長은 一次元的으로 成長하였음을 밝혔다.

또한 Kevlar 纖維의 表面으로부터 生成한 PET의 結晶에 있어서, 分子配向을 偏光顯微鏡으로 검토한 結果 PET의 分子鎖가 Kevlar纖維軸方向에 거의 平行임을 確認하였다.

감사의 말씀: 본 연구는 1982년도 문교부 학술 연구비로 이루어진 것이며 문교부에 대하여 깊은 감사를 드리는 바입니다.

References

1. H. N. Beck and H. D. Ledbetter, *J. Appl. Polym. Sci.*, **9**, 2131 (1965).
2. E. R. Dixon and J. B. Jackson, *J. Matter. Sci.*, **3**, 464 (1968).
3. I. M. Hiller, *J. Polym. Sci. Part A*, **3**, 3067 (1965).
4. B. Wunderlich, "Macromolecular physics", Vol.2, New York Academic Press (1976).
5. F. L. Binsbergen, *Polymer*, **11**, 253(1970).
6. F. P. Price, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 311 (1952).
7. B. Wunderlich, "Macromolecular physics" New York Academic Press (1970).
8. D. R. Fitchmun and S. Newman, *J. Polym. Sci., Part 2*, **8**, 1545 (1970).
9. A. M. Chatterjee and F. P. Price and S. Newman, *J. Polym. Sci*, **13**, 2369 (1975).
10. J. Boon, G. Challa, and D. W. Van Krevelen, *J. Polym. Sci. A-2*, **6**, 1835(1968).
11. F. Rybnikar, *J. Appl. Polym. Sci*, **13**, 829 (1969).
12. F. L. Binsbergen, *Polymer*, **11**, 253(1970).
13. K. H. Beck, *J. Appl. Polym. Sci*, **11**, 673 (1967).
14. M. Inoue, *J. Polym. Sci, A*, **1**, 2013 (1963).
15. V. G. Baranov, A. V. Kenarov and T.I. Volknov, *J. Polym. Sci, C*, **30**, 271 (1970).
16. J. B. Jackson and G. W. Longman, *Polymer*, **10**, 873 (1969).
17. I. Gutzow, V. Dochev, E. Pancheva and K. Dimov, *J. Polym. Sci, Polym. Phys*, **16**, 1155 (1978).
18. W. Przygocki and A. Wlochowicz, *J. Appl. Polym. Sci*, **19**, 2683 (1975).
19. G. Groeninckx, H. Berghmans, N. Overbergh and G. Smets, *J. Polym. Sci*, **12**, 303 (1974).
20. C. Ibbotson and R. P. Sheldon, *Brit. Polym. J*, **11**, 146 (1979).
21. H. D. Keith, *Kolloid-Z.Z. Polym*, **231**, 421 (1969).
22. M. Avrami, *J. Chem. Phys*, **7**, 1103 (1939); *ibid.*, **8**, 212 (1940); *ibid.*, **9**, 177 (1941).
23. L. Mandelkern, Crystallization of Polymers, McGraw-Hill New York (1964).
24. A. M. Chatterjee and F. P. Price and S. Newman, *J. Polym. Sci*, **13**, 2385 (1975).

任承淳 · 崔榮煒 · 鄭元教

Effect of Filler on the Crystallization of Polyester

Seung Soon Im, Yong Yup Choi and Won Kyo Chung

Textile Engineering Dept. Hanyang University

(Received November 8, 1983 ; Accepted November 15, 1983)

Abstract: The effects of temperature and filler contents on the isothermal crystallization kinetics and morphology of PET filled with glass fiber and poly-p-phenylene terephthalamide (Kevlar) were studied. It was found that the overall rate of crystallization depended on the volume concentration of fillers and that the crystallization behavior of filled PET contained two different crystallization modes such as; 1) crystal growth from the surface of filler and 2) crystal growth due to the homogeneous nucleation. From the above facts, we modified the Avrami equation on the kinetics of isothermal crystallization for filled polymer system and analyzed experimental data using this equation. It is concluded that PET crystal growth from the surface of filler is one-dimensional crystal growing. And from the observation of the polarized microscope, we can see the occurrence of transcrystallinity at filler surface and the molecular chain of PET crystal is nearly parallel to the direction of fiber-axis of Kevlar.