

Polyester의 개질에 관한 연구 V. Poly(ethylene glycol) Unit로 개질된 Poly(ethylene terephthalate)의 결정화 거동

안 태 완 · 김 오 영 · 정 한 모*

서울대학교 공과대학 공업화학과 · *울산대학교 자연과학대학 화학과
(1987년 5월 20일 접수)

Copolyester Studies V. Crystallization Behaviours of Poly(ethylene terephthalate) Modified by Poly(ethylene glycol) Unit

Tae Oan Ahn, Oh Young Kim, and Han Mo Jeong*

Dept. of Chemical Technology, Seoul National University, Seoul 151, Korea

*Dept. of Chemistry, University of Ulsan, Ulsan 690, Korea

(Received May 20, 1987)

요 약 : PEG-300을 제3의 단량체로 PET를 개질한 copolyester를 비등온 결정화 시킨 경우 PEG-300의 함량이 증가함에 따라 T_{cc} , T_{mc} 가 크게 감소하였으며, 일정온도에서 등온결정화 시킨 경우 PEG-300의 함량이 증가함에 따라 결정화 속도는 크게 지연되었으나, 동일 과냉각 상태에서의 결정화속도는 PEG-300의 함량에 따라 증가하였다 감소하는 경향을 보였다. 이러한 변화는 PEG-300이 쇠의 유연성을 증가시켜 copolyester의 결정화속도를 증가시키는 효과와 결정할 수 없는 타성분으로 작용하여 copolyester의 결정화 속도를 지연시키는 효과가 함께 나타남에 기인하는 것으로 생각된다. 또 동일한 과냉각 상태에서 Avrami index는 PEG-300의 함량에 따라 거의 변화하지 않았는데 이는 copolyester의 결정화기구가 PEG-300의 함량에 무관하게 거의 동일함을 보여준다.

Abstract : The crystallization behaviours of poly(ethylene terephthalate) modified by poly(ethylene glycol) of molecular weight 300(PEG-300) were studied by isothermal and nonisothermal crystallization. When crystallized nonisothermally, the cold crystallization and the melt crystallization temperature were much decreased with the content of PEG-300. In isothermal crystallization, the crystallization rate at a definite temperature was much decreased with the content of PEG-300, but at the same supercooling the rate was increased by the added PEG-300 at the content less than 10 mol % and decreased again at the content more than 10 mol %. The Avrami indices at the same supercooling were almost the same and independent of the content of PEG-300, which shows the crystallization mechanism of copolyesters is almost the same.

서 론

Poly(ethylene glycol)(PEG)을 제 3의 성분으로 사용하여 poly(ethylene terephthalate)(PET)의 물성을 개질하는 경우 염색성, 제전성, 섬유인 신축성 등에 다양한 변화가 수반되므로 PEG를 사용한 PET의 개질에 관한 많은 연구 결과가 보고되고 있으며,^{1,2} 전번 논문³에서 분자량이 400인 poly(ethylene glycol)(PEG-400)을 사용하여 PET를 개질한 경우 PET의 구조와 열적 성질과의 관계에 대해 상세히 보고한 바 있다. PET는 대부분 용융 가공하여 사용하기 때문에 용융 후 가공시 결정화 속도가 가공제품의 물성에 큰 영향을 미치므로 PET의 결정화동역학에 관한 연구는 기핵제의 영향,⁴ 분자량 변화에 의한 영향,⁵ 제 3의 단량체에 의해 개질된 copolyester에서 고분자구조의 변화에 의한 영향⁶ 등 여러 관점에서 많은 연구 결과가 보고 되고 있다.

고분자 쇄에 제 3의 단량체가 도입되거나 입체규칙성에 비규칙성이 도입된 경우 고분자 쇄의 결정화거동은 비규칙성의 정도에 따라 큰 차이를 갖는데,^{6,7} PEG unit에 의해 개질된 copolyester의 결정화거동에 관한 연구는 diethylene glycol (DEG) unit를 갖는 copolyester에 관해서는 비교적 상세히 보고되어 있으나^{8,9} 분자량이 큰 PEG unit에 관한 연구 보고는 아직 없다. 본 논문에서는 분자량이 300으로 비교적 큰 poly(ethylene glycol) (PEG-300)을 제 3의 단량체로 사용하여 개질한 PET(PET / (PEG-300)T)에서 PEG-300 unit의 함량에 따른 copolyester의 결정화거동을 DSC를 사용하여 비등온 결정화, 등온 결정화시켜 조사 하였다.

실 험

Copolyester의 합성 및 분석

Dimethyl terephthalate(DMT)는 메탄올에 재결정하여 사용하였으며, 에틸렌글리콜(EG)은 황

산나트륨으로 수분을 제거한 후 진공 증류하여 사용하였고, 촉매 및 용매는 일급시약을 그대로 사용하였다. 분자량이 300인 poly(ethylene glycol) (PEG-300)은 일본 Hayashi Pure Chemical 사의 일급시약을 40℃, 진공에서 12시간 건조하여 사용하였으며, 공중합반응은 전번 논문에서와 동일한 방법으로 하였다.³

합성된 copolyester의 점성도는 용매로서 페놀과 1,1,2,2-tetrachloroethane을 6:4의 무게비로 혼합한 용액을 사용하여 농도 0.4g/dl 인 시료를 제조하여 30±0.5℃ 조건에서 오스트발트 점성도계를 사용하여 환원점성도를 측정하였다. 합성된 copolyester 중 PEG-300 unit의 함량은 핵자기공명분석을 이용하여 전번 논문¹⁰과 동일한 방법으로 확인하였고, 이때 copolyester 시료는 trifluoroacetic acid에 0.1g/ml 농도로 녹여 사용하였으며 기기는 일본 Jeol 사의 JNM-MH-100 NMR Spectrometer를 사용하였다. 이상의 합성 및 분석 결과는 Table 1에 나타내었다.

열적 성질

Copolyester의 열적성질은 Perkin Elmer 사의 DSC-4를 사용하여 시료 5.0±0.1mg을 알루미늄 팬에 넣고 질소 기류 하에서 측정 하였다. 각 시료는 녹는점(T_m)보다 20℃ 높은 온도에서 5분간 용융시킨 후 액체질소 속에서 급냉시켜 비결정성 시료를 만든 후 10℃/min 속도로 승온시키면서 유리전이온도(T_g), 저온결정화온도(T_{cc}), 녹는점(T_m)을 측정하였으며, 강온 결정화온도(T_{mc})는

Table 1. PET / (PEG-300)T Copolyesters

Sample	Diol Feed		Polymer Composition		Reduced Viscosity sp/c (dl/g)
	EG (mol %)	PEG 300 (mol %)	EG Unit (mol %)	PEG 300 Unit (mol %)	
P-1	100.0	0.0	100.0	0.0	0.66
P-2	98.0	2.0	98.2	1.8	0.65
P-3	95.0	5.0	96.0	4.0	0.73
P-4	93.0	7.0	94.3	5.7	0.68
P-5	87.0	13.0	89.5	10.5	0.65

각 시료의 T_m 보다 20°C 높은 온도에서 5분간 녹인 후 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 속도로 강온시키면서 구하였다. 이때 T_g 는 승온시 열용량변화의 중간지점을, T_{cc} 는 승온시 발열 피크의 최소점을, T_m 은 승온시 흡열피크의 최대점을, 그리고 T_{mc} 는 강온시 발열 피크의 최소점으로 하였다.³ 한편 등온 결정화는 각 시료의 T_m 보다 20°C 높은 온도에서 5분간 용융시킨 후 결정화온도까지 급냉시킨 후 일정 온도를 유지하면서 발생하는 결정화열을 측정하여 시간에 따른 결정화 정도의 변화를 관찰 하였다.¹¹ 이때 t 시간까지의 결정화 분율 X_t 는 등온결정화 중 발생하는 열량(dH/dt)으로부터 다음식(1)과 같이 나타낼 수 있으며 결정 가능한 부분 중 $1/2$ 이 결정화 하는데 필요한 시간 $t_{1/2}$ 은 X_t 가 $1/2$ 에 되는 시간으로 하였다.

$$X_t = \int_0^t (dH/dt) / dt \int_0^\infty (dH/dt) dt \quad (1)$$

식(1)에서 분자는 t 시간까지 결정화하면서 발생한 열량이고 분모는 무한대 시간까지 결정화 하면서 발생한 전체 열량이다.

결과 및 고찰

비등온 결정화

비결정성 copolyester 시료를 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 속도로 승온시킬때 일어나는 열적 변화, 즉 T_g , T_{cc} , T_m 들을 Table 2에 나타내었는데, 여기서 보면 T_{cc} 는 PEG-300 unit 의 함량이 증가함에 따라 감소함을 볼 수 있으며 이러한 변화는 결정화동역학 이론으로부터 다음과 같이 설명할 수 있다. 결정의 성장속도 G 는 고분자 결정화에 관한 동역학 이론으로부터 다음 식(2)와 같이 나타낼 수 있다.^{12,13}

$$G = G_0 \exp\left[-\frac{\Delta F^*}{RT_c}\right] \exp\left[-\frac{\Delta \phi^*}{RT_c}\right] \quad (2)$$

여기서 ΔF^* 는 고분자 쇄가 성장하고 있는 결정 표면으로 확산 이동하는데 필요한 활성화에너지

이고, $\Delta \phi^*$ 는 임계크기의 결정핵이 형성되는데 소요되는 활성화에너지 이고, T_c 는 결정화온도 이다. 또 R 은 기체상수, G_0 는 고분자의 종류에 의해 결정되는 온도와 무관한 상수 이다. 이중 ΔF^* 는 WLF time-temperature superposition principle로 부터 다음 식(3)으로 표현할 수 있고,¹⁴

$$\Delta F^* = \frac{4120T_c}{51.6 + T_c - T_g} \quad (3)$$

$\Delta \phi^*$ 는 다음 식(4)로 표현할 수 있다.¹⁵

$$\Delta \phi^* = \frac{4b_0 \sigma_n \sigma_e T_m}{\Delta H(T_m - T_c)} \quad (4)$$

여기서 σ_n 과 σ_e 는 각각 쇄와 평행, 수직 방향의 결정표면의 단위 면적 당 자유에너지 이고, b_0 는 두 fold plane 사이의 거리이며, ΔH 는 결정성분의 단위 부피 당 녹음열 이다.

식(2), (3), (4)로 부터 T_g 부근에서 결정화 하는 경우는 $T_m - T_c$ 가 크므로, 즉 과냉각 정도가 크므로 $\Delta \phi^*$ 는 결정화속도에 그다지 큰 인자가 되지 못하는 반면 $T_c - T_g$ 가 작으므로 ΔF^* 가 결정화속도에 큰 인자가 됨을 알 수 있다. 따라서 Table 2에서 PEG-300 unit의 함량이 증가함에 따라 T_{cc} 가 감소하는 것은 T_{cc} 가 감소하더라도 해당 copolyester 의 T_g 값이 작으므로 ΔF^* 가 그다지 증가하지 않음에 기인함을 알 수 있다. T_g 부근에서 결정화하는 경우 결정화속도에 미치는 ΔF^* 의 영향을 최소로 하고 고분자 쇄의 구조 변화에 따른 영향만을 보기 위하여 $T_{cc} - T_g$ 값을 제

Table 2. Thermal Properties of Copolyesters

Sample	Transition Temperature($^\circ\text{C}$)					
	T_g	T_{cc}	$T_{cc} - T_g$	T_m	T_{mc}	$T_m - T_{mc}$
P-1	81	146	65	258	210	48
P-2	72	136	64	253	205	48
P-3	61	126	65	246	201	45
P-4	55	123	68	241	198	43
P-5	32	108	76	230	183	47

산한 결과(Table 2), 그 값이 PEG-300 unit의 함량이 증가함에 따라 조금 감소하였다가 증가하는 경향을 보이고 있는데 이러한 변화는 소량의 PEG-300 이 가해진 경우는 쇠의 유연성이 증가하여 결정 표면으로 확산 이동한 고분자 쇠가 결정형태로의 재배열이 용이해져 G_0 가 증가하는데 반해, 다량의 PEG-300 이 가해진 경우는 결정에 참여할 수 없는 타성분의 함량이 증가함에 따라 결정형태로의 재배치가 어려워져 G_0 가 감소한 결과로 생각 된다. 이러한 $T_{cc}-T_g$ 값이 쇠의 유연성이 큰 제3의 성분의 함량이 증가함에 따라 감소하였다가 증가하는 현상은 전번 논문¹⁶에서 1,3-프로판디올을 제3의 단량체로 사용한 경우에서도 뚜렷하게 관찰 할 수 있었다.

한편 녹는점 이상에서 충분히 용융시킨 copolyester를 강온 시킬때 결정화가 일어나는 강온결정화온도, T_{mc} 의 변화를 Table 2에 나타내었는데, PEG-300의 함량이 증가함에 따라 크게 감소함을 볼 수 있다. 이는 식(4)에서 보는 바와 같이 T_m 부근에서 결정화하는 경우는 $\Delta\phi^*$ 가 결정화속도에 큰 영향을 미치며, T_m-T_c 값이 작아지면 $\Delta\phi^*$ 가 커지므로 해당 copolyester의 T_m 이 감소하는 경우 충분한 결정화속도를 갖기 위해서는 T_{mc} 가 감소하여야 함을 알 수 있다.

T_m 부근에서 결정화하는 경우 결정화 속도에 미치는 $\Delta\phi^*$ 의 영향을 최소로 하고 고분자 쇠의 구조변화에 의한 G_0 의 변화 및 ΔF^* 의 변화에 따른 영향을 보기 위해 T_m-T_{mc} 값을 Table 2에 나타내었는데 그 값이 PEG-300 unit의 함량이 증가함에 따라 감소했다가 증가함을 볼 수 있다. 소량의 PEG-300 이 가해진 경우 T_m-T_{mc} 가 감소하는 것은 T_g 의 감소로 ΔF^* 가 감소한 효과와 쇠의 유연성이 증가하여 결정표면으로 확산 이동한 고분자 쇠가 결정 형태로의 재배열이 용이해져 G_0 가 증가한 효과가 함께 나타난 결과로 생각되며, 다량의 PEG-300이 가해진 경우 T_m-T_{mc} 가 다시 증가하는 것은 결정에 참여할 수 없는 타성분의 함량이 증가하여 결정형태로의 재배

치가 어려워져 G_0 가 감소한 결과로 생각 된다. PEG-300 unit의 함량 변화에 따른 T_m-T_{mc} 값의 이러한 변화양상은 DEG를 제3의 단량체로 사용한 경우에서도 관찰 보고 되었다⁸.

이상의 비등온결정화에서 얻은 결과에서 PET/(PEG-300)T가 일정 온도에서 결정화 하는 경우 PEG-300 unit의 함량이 증가함에 따라 ΔF^* 는 감소되고, $\Delta\phi^*$ 는 증가되며, G_0 는 소량 가해진 경우는 증가하나 다량 가해진 경우는 오히려 감소 됨을 알 수 있다.

Crystallization Half Time($t_{1/2}$)

일정 온도를 유지시키며 등온결정화 시킨 경우 결정 가능한 부분 중 1/2이 결정화 하는데 필요한 시간, $t_{1/2}$ 의 변화를 Fig.1에 나타내었는데 T_c 와 PEG-300의 함량에 증가함에 따라 $t_{1/2}$ 이 크게 증가하고 있음을 볼 수 있다. 이러한 현상은 T_m 부근에서 결정화 할 경우 $\Delta\phi^*$ 의 변화가 전체 결정화 속도에 큰 영향을 미치며 식(4)에서 T_c 가 증

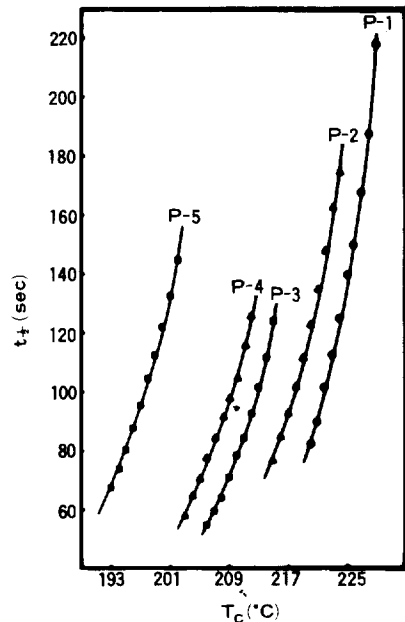


Fig. 1. Crystallization half time versus crystallization temperature in isothermal crystallization of PET/(PEG-300)T.

가하는 경우 $T_m - T_c$ 가 감소하여 ΔF^* 가 증가하므로 기핵형성이 어려워 결정화가 크게 지연됨에 의한 것임을 알 수 있다.

한편 Fig. 2에는 $\Delta\phi^*$ 값이 거의 같은 동일한 과냉각 상태에서의 copolyester의 결정화 속도를 비교해 보기 위하여 각 copolyester의 $t_{1/2}$ 값을 $T_m - T_c$ 값에 대해 도시 하였는데, 이 경우 PEG-300 unit의 함량이 증가함에 따라 $t_{1/2}$ 이 감소하다가 과량의 PEG-300이 도입된 경우 $t_{1/2}$ 이 다시 증가하는 양상을 보이고 있다. 이러한 경향은 앞의 비등온 결정화에서 $T_m - T_{mc}$ 값의 변화양상과 동일하며 소량의 PEG-300이 도입된 경우는 T_g 의 감소로 ΔF^* 가 감소한 효과와 쇄의 유연성이 증가하여 결정표면으로 확산 이동한 고분자 쇄가 결정형태로 재배치 하기가 용이해진 효과, 즉 G_0 가 증가한 효과로 생각되며, 과량의 PEG-300

이 도입된 경우는 결정화 할 수 없는 쇄의 부분이 늘어남에 따라 결정형태로의 재배치가 어려워진 효과, 즉 G_0 가 감소한 효과에 기인하는 것으로 생각된다.

결정화 동역학

앞에서 관찰한 PEG-300 unit의 함량 및 T_c 의 변화에 따른 $t_{1/2}$ 의 변화를 Avrami equation[식 (5)]를 이용하여 해석 하였다.¹⁷

$$\log\{-\ln(1-X_t)\} = \log k_n + n \log t \quad (5)$$

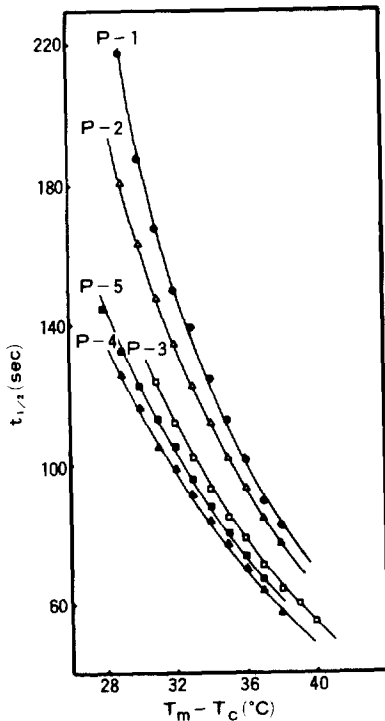


Fig. 2. Crystallization half time versus degree of supercooling in isothermal crystallization of PET / (PEG-300)T.

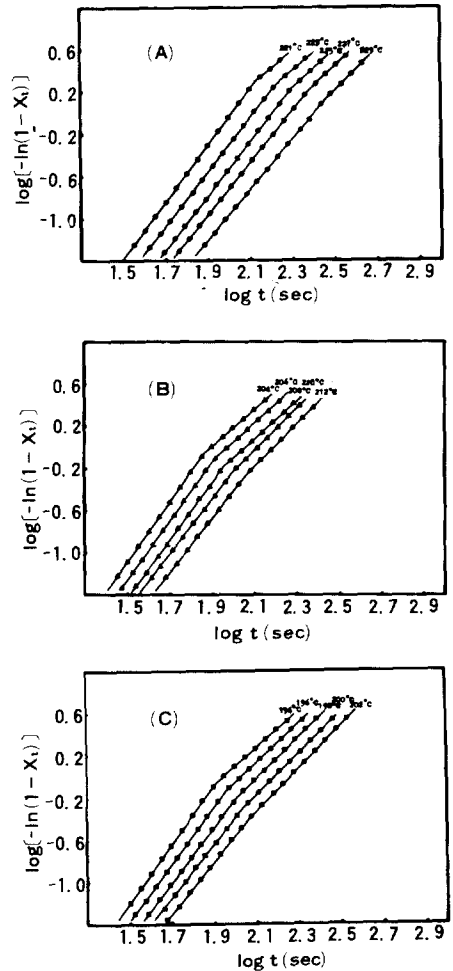


Fig. 3. Avrami plots of PET / (PEG-300)T containing (A) 0 mol %, (B) 5.7 mol %, and (C) 10.5 mol % PEG-300.

여기서 n 는 Avrami index, k_n 은 전체 속도상수 (overall kinetic rate constant), X_t 는 t 시간에서의 결정화 분율이다.

Copolyester를 등은 결정화시켜 $\log[-\ln(1-X_t)]$ 값을 $\log t$ 값에 대해 도시하여 Fig. 3에 나타내었는데 초기의 primary crystallization과 후반부의 secondary crystallization 이 구분되는 좋은 직선성을 볼 수 있으며 T_c 가 증가함에 따라 primary crystallization의 기울기(n)는 감소하는데 반해 secondary crystallization의 기울기(n')는 증가하는 양상을 볼 수 있다. 등온결정화에서 T_c 가 증가함에 따라 n 값이 감소하는 것은 일반적으로 고분자의 결정화에서 관찰할 수 있는 경향이며,⁷ T_c 가 증가할수록 n' 이 증가하는 것은 높은 온도에서는 결정화 할 수 있는 부분의 양이 작아지므로 primary crystallization과 secondary crystallization 이 그 성장기구에 큰 차이를 갖지 않음에 기인하는 것으로 생각 된다. 또 PEG-300 unit의 함량

이 증가함에 따라 secondary crystallization 이 결정화 초기에 나타남을 관찰할 수 있는데 이것은 결정화 할 수 없는 제3의 성분이 도입됨에 따라 primary crystallization에 기여할 수 있는 영역이 감소함에 기인하는 것으로 생각되며 이러한 현상은 공중합체에서 일반적으로 관찰 된다.^{7,8}

Table 3에 식(5)로 부터 k_n 값을 계산하여 $t_{1/2}$, n , n' 값과 함께 나타내었는데, T_c 가 감소함에 따라 k_n 값이 증가하는 양상을 보이고 있는데 이것은 과냉각 정도가 커 결정화 속도가 커짐에 기인하는 것으로 생각된다.

$$k_n = \ln 2 / t_{1/2}^n \quad (5)$$

한편 Fig. 4에는 동일한 과냉각 상태에서의 co-

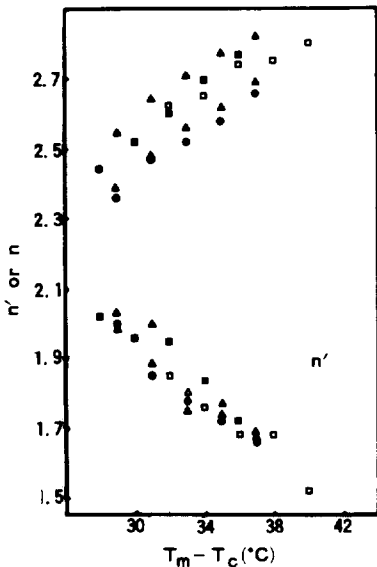


Fig. 4. n or n' values versus degree of supercooling in isothermal crystallization of PET / (PEG-300)T containing (●) 0 mol %, (△) 1.8 mol %, (□) 4.0 mol %, (▲) 5.7 mol %, and (■) 10.5 mol % PEG-300.

Table 3. $t_{1/2}$, k_n , n , and n' Values of PET / (PEG-300)T

Sample	T_c (°C)	$t_{1/2}$ (sec)	k_n (sec ⁻ⁿ)	n	n'
P-1	229	218	2.10×10^{-6}	2.36	2.00
	227	168	2.21×10^{-6}	2.47	1.85
	225	140	2.71×10^{-6}	2.52	1.78
	223	113	3.50×10^{-6}	2.58	1.72
	221	90	4.39×10^{-6}	2.66	1.66
P-2	224	181	2.79×10^{-6}	2.39	1.98
	222	148	2.87×10^{-6}	2.48	1.88
	220	123	3.10×10^{-6}	2.56	1.80
	218	102	3.79×10^{-6}	2.62	1.74
	216	85	4.47×10^{-6}	2.69	1.68
P-3	214	112	2.96×10^{-6}	2.62	1.85
	212	93	4.21×10^{-6}	2.65	1.76
	210	79	4.38×10^{-6}	2.74	1.68
	208	64	7.48×10^{-6}	2.75	1.68
	206	55	9.29×10^{-6}	2.80	1.52
P-4	212	126	3.21×10^{-6}	2.54	2.03
	210	105	3.20×10^{-6}	2.64	2.00
	208	92	3.30×10^{-6}	2.71	1.75
	206	78	3.98×10^{-6}	2.77	1.77
	204	67	4.91×10^{-6}	2.82	1.69
P-5	202	145	3.69×10^{-6}	2.44	2.02
	200	123	3.75×10^{-6}	2.52	1.96
	198	105	3.85×10^{-6}	2.60	1.95
	196	88	3.99×10^{-6}	2.70	1.84
	194	74	4.60×10^{-6}	2.77	1.72

polyester 의 n , n' 값의 변화를 보기 위해 n , n' 값을 T_m - T_c 에 대해 도시하였는데 T_m - T_c 가 증가함에 따라 n 는 증가, n' 는 감소하는 경향을 보이고 있다. 이러한 경향은 과냉각 정도가 클수록 결정화속도가 크며 결정화 할 수 있는 영역이 증가함에 의한 것으로 생각된다. 또, Fig.4 에서 볼 수 있는 바와 같이 n , n' 값이 동일 과냉각 상태에서 PEG-300 unit의 함량에 무관하게 거의 같은 경향으로 변화하는 것은 copolyester의 결정 성장기구가 PEG-300 unit의 함량과 무관하게 거의 동일함을 보여 주는 것으로 생각된다.

참 고 문 헌

1. O. Sengen, T. Okada, T. Ishii, and Y. Yamamoto, *Kobunshi Ronbunshu*, **36**, 783(1979).
2. D. K. Gilding and A. M. Reed, *Polymer*, **20**, 1454(1979).
3. T. O. Ahn, K. W. Cho, and S. W. Lee, *Polymer (Korea)*, **8**, 415(1984).
4. W. Przygocki, *Acta Polymerica*, **33**, 729(1982).
5. P. C. Vilanova, S. M. Ribas, and G. M. Guzman, *Polymer*, **26**, 423(1985).
6. T. Kashima and K. Etoh, *Kobunshi Ronbunshu*, **38**, 85(1981).
7. E. Martuscelli, M. Pracella, and L. Crispino, *Polymer*, **24**, 693(1983).
8. T. Yu, H. Bu, and J. Chen, *Makromol. Chem.*, **187**, 2697(1986).
9. N. Ueda and Y. Nukushina, *Kobunshi Kagaku*, **23**, 327(1966).
10. T. O. Ahn, K. W. Cho, and S. W. Lee, *Polymer (Korea)*, **6**, 205(1982).
11. E. Martuscelli, F. Riva, C. Sellitti, and C. Silvestre, *Polymer*, **26**, 270(1985).
12. D. Turnbull and J. C. Fisher, *J. Chem. Phys.*, **17**, 71(1949).
13. E. Martuscelli, *Polym. Eng. Sci.*, **24**, 563(1984).
14. M. L. Williams, R. F. Landel, and J. D. Ferry, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 3701(1955).
15. N. A. Peppas and P. J. Hansen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 4787(1982).
16. T. O. Ahn, T. W. Hwang, J. H. Kim, and H. M. Jeong, *Polymer(Korea)*, **11**, 361(1987).
17. L. Mandelkern, "Crystallization of Polymer", McGraw-Hill, 1964.