

PEG-Diamine으로 아민분해된 PET의 결정화속도 및 용융거동

김 갑 진 · 고 석 원*

경희대학교 공과대학 섬유공학과 · *서울대학교 공과대학 섬유공학과

(1989년 12월 26일 접수)

Crystallization Kinetics and Melting Behavior of PET Aminolyzed by PEG-Diamine

Kap Jin Kim and Sohk Won Ko*

Department of Textile Engineering, Kyunghee University, Kyungki-do 449-701, Korea.

*Department of Textile Engineering, Seoul National University, Seoul, Korea.

(Received December 26, 1989)

요 약 : PET를 PEG-diamine으로 아민분해하여 제조된 PET-PEG 블록중합체/PET 블렌드(PET-b-PEG)의 결정화 및 용융 거동을 DSC결과로 해석하였다. 결정화속도는 등온 및 비등온 결정화에 관한 몇 개의 결정화속도 parameter로 평가하였다. PEG함량이 4%까지는 PEG함량이 증가에 따라 결정화 속도는 증가하였으나 그 이상의 함량에서는 조금씩 감소하는 경향을 보였다. 14°C/min 이상의 냉각속도로 용융상태로 부터 비등온 결정화한 시료의 용융곡선은 이중용융 특성을 나타냈다. 여기서의 이중용융피크의 기원은 초기 결정의 용융과 함께 일어나는 재결정화에 의한 결정의 재용융으로 해석가능하였다. PEG함량에 따른 PET-b-PEG의 crystallizability 변화와 이중용융 거동과는 상당히 좋은 상관관계를 보였다.

Abstract : The blends of PET/PET-PEG block copolymer with various PEG content(PET-b-PEG) were obtained by aminolyzing PET with PEG-diamine. The crystallization and melting behaviors of PET-b-PEG were investigated with DSC. The rate of crystallization was evaluated by some crystallization rate parameters for both isothermal and non-isothermal crystallizations. The rate of crystallization of PET-b-PEG increases with PEG content upto about 4 wt% due to the ease of nucleation, but the rate decreases steadily with PEG content in the case of more than 4 wt%. PET-b-PEG crystallized from melt with the rate of cooling higher than 14°C/min shows double melting transition. The origin of double melting can be explained as the melting of the original crystal formed from melt and subsequent recrystallization followed by remelting. There is a very good correlation between crystallizability and melting of PET-b-PEG as a function of PEG content.

서 론

소수성 PET에 친수성을 부여하여 대전방지성, 흡습성, 방오성을 동시에 갖게하는 여러가지 방법중에서 내구성까지 부여하기 위해서는 친수성 약제와 PET 분자쇄가 화학결합하도록 하는 것이 가장 바람직하다. 그런데 PET는 특별한 반응성기를 갖지 않고 분자구조가 치밀하여 일반 친수성 약제와의 화학반응에 의한 결합이 상당히 어렵기 때문에 친수성 비닐단량체에 의한 라디칼 그래프트 중합법에 의한 개질에 대한 연구가 많이 이루어져 왔다.^{1~3} 한편 PET 분자쇄는 에스테르 결합으로 되어 있어 에스테르 결합은 아민류에 의해 아민분해 되어 아마이드화 할 수 있는 화학반응을 이용하여, 주쇄를 PEG로 하는 일급 아민인 PEG-diamine으로 PET를 아민분해시켜 PET-PEG 블록중합체를 형성하게 함으로써 PET 필름이나 직물에 영구 친수성을 부여하는 방법과 그것의 친수성 평가에 대한 보고⁴와 PET가 PEG-diamine으로 분해될 때의 아민분해기구 및 아민분해 동안에 수반되는 결정 및 비결정 영역의 morphology변화에 대한 보고⁵를 최근에 한 바 있다.

PEG-diamine에 의한 PET의 아민분해 동안에 일어나는 결정과 비결정의 morphology연구⁵의 결과에서 PET 말단에 아마이드 결합으로 연결된 PEG 분자쇄의 활발한 분자움직임 때문에 diffusion controlled cold crystallization에서는 PET 보다 PET-PEG 블

록중합체의 결정화속도가 보다 빠르고 많은 결정을 형성한다고 예견되었다. 그러나 nucleation controlled melt crystallization에서의 결정화 거동은 PEG의 mobility만으로 예측하기가 매우 어렵다. 그래서 본 보고에서는 PET를 전보^{4,5,9}에서 사용한 분자량 600인 PEG-diamine으로 아민분해하여 얻은 PET-PEG 블록중합체(이하 PET-b-PEG로 略: 실제로는 PET호모 중합체도 혼재되어 있음)의 등온 및 비등온의 용융결정화거동 및 결정화 후의 용융거동으로 부터 블록중합된 PEG함량에 따른 이 혼합물의 결정화 속도, 결정 morphology등의 변화를 고찰하고자 한다.

실 험

전보^{4,5}에서 PET(두께 24 μ m)를 130 $^{\circ}$ C에서 PEG-diamine으로 시간별 처리하여 얻은 블록중합된 PEG 함량을 달리하는 시료를 그대로 사용했다. Sample code는 J-t로 나타냈으며 여기에서 t는 처리시간(hr.)을 의미한다. 이 시료의 물성은 Table 1에 나타낸 바와 같다. 등온 결정화 온도는 DSC 상에서 각 시료를 용융상태에서 분당 20 $^{\circ}$ C 속도로 냉각하면서 얻은 용융결정화 peak 온도(Table 1)와 유사한 210, 205, 200 및 195 $^{\circ}$ C로 선정했다. 등온 결정화는 시료를 270 $^{\circ}$ C에서 5분간 용융시킨 후 정해진 등온 결정화 온도까지 분당 320 $^{\circ}$ C로 급냉하여 열평형상태를 지시하는 램프에 불이 켜질 때를 등온 결정화 개시점으로

Table 1. The Properties of Specimens Used Here

Sample Code	PEG Content (%)	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$	$T_g(^{\circ}\text{C})$	Melt-Crystallization Temperature($T_{cm},^{\circ}\text{C}$)	$T_m - T_{cm}(^{\circ}\text{C})$
Control	0.00	19,251	41,529	81.7	196.3	47.7
J-1	2.00	15,942	34,392	82.2	208.0	36.5
J-3	3.60	9,455	18,842	79.1	211.7	32.5
J-5	4.60	8,017	14,865	75.2	211.2	32.2
J-7	5.21	7,385	13,311	73.8	215.5	26.9
J-10	6.42	6,642	11,695	72.4	208.3	31.4
J-15	7.41	6,317	10,835	72.3	209.0	31.6
J-24	8.40	5,876	10,334	67.0	205.1	32.4

* T_m is the 'form 2' melting peak temperature for samples crystallized at the cooling rate of 20 $^{\circ}$ C/min.

하여 시간에 따른 발열곡선을 Perkin Elmer DSC-IIC를 사용하여 얻었다. 한편 용융상태에서 서로 다른 냉각속도(-8, -14 및 -20°C/min)로 상온까지 냉각하면서 비등은 결정화 발열 곡선을 얻었다. 그후 다시 270°C까지 분당 20°C로 승온하면서 용융 흡열 곡선도 얻었다. 이때 사용된 열분석기는 Perkin Elmer DSC-IV였다.

결과 및 고찰

등온 결정화 거동

등온 결정화 속도에 관한 특성은 식(1)로 표시되는 Avrami 방정식을 이용해서 정량적으로 검토를 했다.

$$1 - X_t/X_e = \exp(-Z_1 t^n) \quad (1)$$

여기에서 X_e 는 등온 결정화가 완전히 끝난후의 결정성분의 무게분율, X_t 는 t 시간후의 결정성분의 무게분율, Z_1 는 결정화 속도상수, n 은 Avrami지수이다. X_t/X_e 는 식(2)로 계산하였다.

$$X_t/X_e = \int_0^t \frac{dH}{dt} dt / \int_0^{t_e} \frac{dH}{dt} dt \quad (2)$$

여기에서 t_e 는 결정화 종결 시간이며 dH/dt 는 DSC상에서 측정되는 t 시간에서의 heat flow이다. 식(1)은 식(3)의 전형적인 Avrami식으로 변형가능하다.

$$\log [-\ln(1 - X_t/X_e)] = n \log t + \log Z_1 \quad (3)$$

따라서 n 은 식(3)의 $\log t$ 에 대한 plot에서 기울기로 부터 구하였으며 Z_1 은 X_t 가 $X_e/2$ 이 될 때까지 걸리는 시간, 즉, 반결정화 시간($t_{1/2}$) 및 n 을 사용하여 식(4)로부터 구하였다.

$$Z_1 = \ln 2 / (t_{1/2})^n \quad (4)$$

그런데 결정화속도의 평가는 Z_1 에 의한 절대적 평가보다는 $(t_{1/2})^{-1}$ 에 의한 결정화 overall rate(결정의 핵 생성속도 및 성장속도의 함수)의 상대적 평가가

널리 사용되고 있다.

Fig. 1은 PEG함량에 따른 $(t_{1/2})^{-1}$ 의 변화를 결정화 온도별로 나타낸 것이다. 모든 시료에 대하여 결정화 속도는 온도의 증가에 따라 감소함을 보이고 있다. 이는 본 실험에서 채택된 최저 등온 결정화 온도가 최대의 결정화 overall rate를 나타내는 온도($T_{c,max}$)보다는 최소한 크다는 것을 의미한다. 모든 등온 결정화 온도에서 PEG함량이 4~5%가 될 때까지는 PEG 함량이 증가할수록 결정화 속도는 급격히 증가하다가 그 이후로는 완만한 감소를 보이고 있다. 하여간 PET-b-PEG의 용융 결정화 속도가 PET 호모중합체 보다는 월등히 빠르게 나타났다.

Turnbull-Fisher의 nucleation rate⁶ 및 linear crystal growth rate⁷에 관한 식과 기본 Avrami식⁸을 조합함으로써 $(t_{1/2})^{-1}$ 를 다음 일반식으로 표시 가능하다.⁹

$$(t_{1/2})^{-1} = C \times \exp(-\frac{\Delta G_f + \Delta G^*}{kT}) \quad (5)$$

여기에서 C 는 상수이고 ΔG_f 는 비결정상에 있는 chain segment가 결정상으로 옮겨가기 위한 활성화

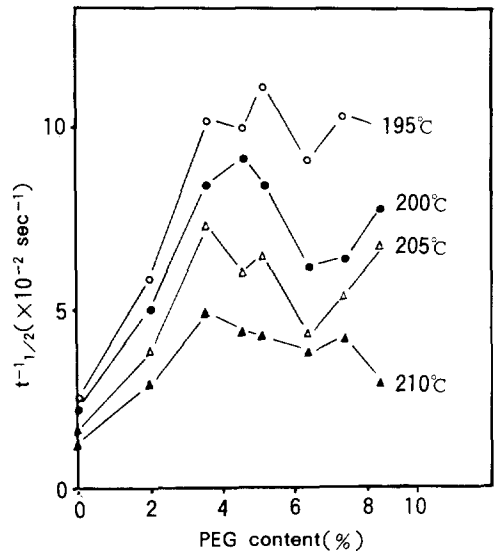


Fig. 1. Variation of $(t_{1/2})^{-1}$ with PEG content at varying crystallization temperatures.

자유 에너지이며 ΔG^* 는 결정핵으로 작용할 수 있는 임계크기의 핵을 형성하기 위한 자유 에너지이다. $\Delta G_f/kT$ 는 WLF형태의 식, $C_1/(C_2+T-T_g)$, 으로 표시 가능하여¹⁰ 결정화 온도가 높을수록 그 값은 감소한다. ΔG^* 는 heterogeneous nucleation인 경우가 homogeneous nucleation 경우 보다 작은 값을 가지며 $\Delta G^*/kT$ 는 결정화 온도가 높을수록 급격히 증가하게 된다. Fig. 2에 온도에 따른 $\Delta G_f/kT$ 및 $\Delta G^*/kT$ 와 이들의 합의 변화를 나타냈다. 식(5)에 따르면 동일시료에 대하여 결정화 속도가 가장 빠른 등온 결정화온도, $T_{c,max}$ 는 $\Delta G_f/kT$ 와 $\Delta G^*/kT$ 의 합이 최소로 되는 온도가 된다. 동일 결정화 온도에서 서로 다른 시료인 경우에는 ΔG_f 와 ΔG^* 의 합이 최소가 되는 시료가 가장 빠른 결정화 속도를 보이게 된다.

PET-b-PEG가 PET보다 결정화 속도가 월등히 크게 나온 것은 동일 결정화 온도에서 PET-b-PEG의

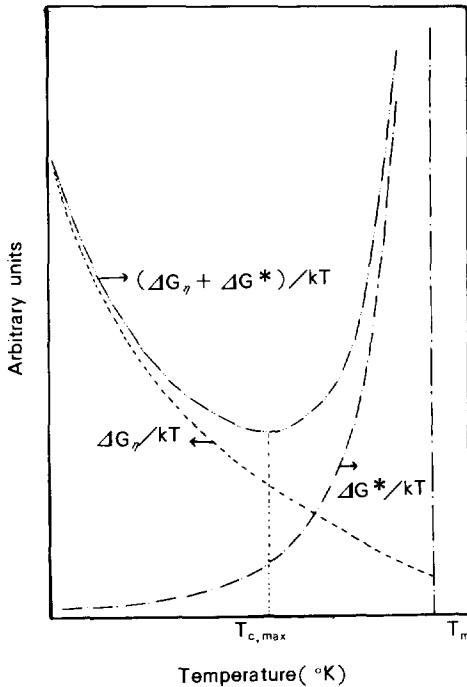


Fig. 2. Typical changes in $\Delta G_f/kT$, $\Delta G^*/kT$, and $(\Delta G_f + \Delta G^*)/kT$ as a function of crystallization temperature.

ΔG_f 와 ΔG^* 의 합이 PET 경우에서 보다 훨씬 작다는 것을 의미한다. 이것은 말단에 block된 PEG의 우수한 chain mobility의 영향에 의한 T_g 의 감소 그리고/또는 PEG함량의 증가에 따른 분자량 감소(Table 1)로 인하여 PET-b-PEG chain segment 전체의 mobility가 증가하여 결정상으로의 diffusion이 용이하게 되어 PET-b-PEG의 ΔG_f 가 PET에서 보다 작은 값을 갖기 때문으로 해석된다.

결정의 성장기구 및 생성결정의 morphology를 이해하는데 Avrami exponent(n)가 널리 사용되고 있다. 일반적으로 n 값이 클수록 결정은 3차원적인 구상형태에 가까워진다. 동일 morphology를 가질지라도 결정화시 어떤 종류의 nucleation을 하느냐에 따라 서로 다른 n 값을 나타내기 때문에 n 값에 의해 PET와 PET-b-PEG의 생성 결정의 morphology를 직접 비교하기는 어렵지만, Fig. 3에서 보면 대체적으로 결정화 온도가 높을수록 n 값은 큰 것으로 나타났다으며 PEG함량이 증가함에 따라 3~4%까지는 n은 감소하고 그 이후로는 다시 증가하며 결정화 온도가 높을수록 증가폭이 크게 나타났다.

비등온 결정화 거동

실제 고분자 공정은 정적 등온 결정화 상태가 아니라 동적 비등온 결정화 상태이기 때문에 고분자의

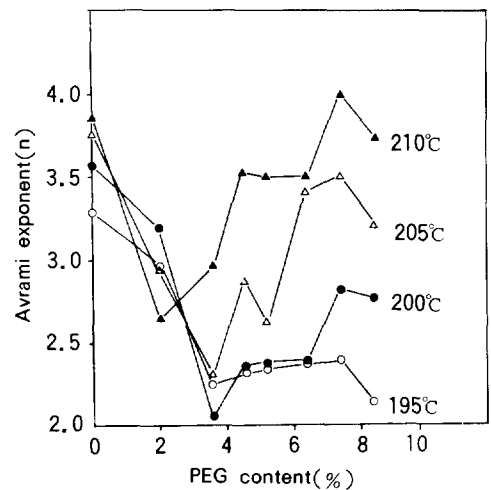


Fig. 3. Variation of Avrami exponent(n) with PEG content.

열적 결정화의 거동을 고찰하는 데는 동적 비등온 결정화 과정이 더 중요시 되고 있다. 그러나 등온 결정화 이론을 비등온 결정화 현상에 적용하기 위해서는 많은 수식적 수정이 필요하며, 이렇게 얻어진 복잡한 수식을 풀기 위해서는 많은 가정을 도입하여야만 하기 때문에 비등온 결정화에 대한 연구는 그다지 많지 않다. 그래서 본 연구에서는 식(6)으로 표시되는 Ziabicki이론¹¹을 적용하였다.

$$\frac{dX_t}{dt} = K(T) (1 - X_t) \quad (6)$$

여기서 어떤 시간 t 에서의 결정화속도는 그 시간에 남아 있는 비결정성분의 양에 1차적으로 비례한다고 가정한 것으로 Avrami식을 아주 간단히 한 것으로 볼 수 있다. $K(T)$ 는 결정화 속도 상수로서 온도, T ,의 함수로서 주어진 온도에서의 평균 결정화 속도 상수로 간주된다. 이 식은 결정화 과정에서의 모든 비정상 상태에 기인되는 효과에 의하여 등온 정상 상태 조건 하에서의 결정화 속도 상수와는 상당한 차이를 보일 수 있다는 것을 전혀 무시한다는 가정 하에서 성립된 것이어서 실제의 결정화 거동과는 많은 차이가 있을 수 있지만 시료간의 crystallizability를 정성적으로 비교 · 고찰하는 데는 대단히 유용하다고 볼 수 있다.

실제로 X_t 는 전보¹²에서 처럼 식(7)을 이용하여 구하였다.

$$X_t = \frac{\int_0^t (H(t)/dt)dt}{30(1-W)} = \frac{\int_{T_m}^T (H(T)/dT)dT}{30(1-W)} \quad (7)$$

여기서 $H(t)$ (또는 $H(T)$)는 어떤 시간, t , (또는 온도, T)에서 시료의 단위 gr당 발열량이다. 숫자 30은 PET가 이론적으로 완전히 결정화될 때의 결정화열(cal/gr) 또는 그것의 용융열을 의미한다. W 는 PET-b-PEG내의 PEG의 무게분율이다.

dX_t/dt 는 식(8)에 의해서 계산되었다.

$$dX_t/dt \cong \Delta X_t/\Delta t =$$

$$\frac{\int_{T_m}^{T+\Delta T} (H(T)/dT)dT - \int_{T_m}^T (H(T)/dT)dT}{30(1-W) \cdot (\Delta T/\xi)} \quad (8)$$

여기서 ξ 는 냉각속도($^{\circ}\text{C}/\text{sec}$)이다.

따라서 식(7)과 (8)로부터 구한 X_t 와 dX_t/dt 를 식(6)에 대입함으로써 각 온도에서의 결정화 속도 상수 $K(T)$ 와 이의 최대값 $K_{\max}$ 를 구했다. 앞에서 언급했듯이 비등온 결정화는 등온 결정화에서와는 달리 비정상상태(unsteady state)에서 진행되기 때문에 동일시료일지라도 비등온 결정화시에 채택된 냉각속도에 따라 $K(T)$ 분포곡선과 $K_{\max}$ 는 달리 나타난다. 그러나 동일조건으로 비등온 결정화한 경우에는 시료간의 $K(T)$ 와 $K_{\max}$ 의 차이는 시료의 결정화 특성에만 기인한다고 볼 수 있으므로 $K_{\max}$ 는 시료의 crystallizability를 상대평가할 수 있는 좋은 파라미터가 된다.

식(6)을 적분하면 식(9)와 같이 되므로 X_t 는 식(10)으로 표시 가능하다.

$$-\ln(1 - X_t) = \int_{T_m}^T K(T)\xi^{-1}dT \quad (9)$$

$$X_t = 1 - \text{EXP}\left(-\int_{T_m}^T K(T)\xi^{-1}dT\right) \quad (10)$$

식(10)으로부터 비등온 결정화가 완전히 끝난 후의 결정화도 X_e 는 식(11)로 쓸 수 있다.

$$X_e = 1 - \text{EXP}\left(-\int_{T_m}^{T_k} K(T)\xi^{-1}dT\right) \quad (11a)$$

$$= 1 - \text{EXP}(-G/\xi) \quad (11b)$$

여기서

$$G = \int_{T_m}^{T_k} K(T)dT \quad (12)$$

이 때 G 를 kinetic crystallizability parameter라고 하며 G 값이 클수록 X_e 도 큰 값을 갖는다는 것을 식(11)로부터 쉽게 알 수 있다. $K(T)$ 나 $K_{\max}$ 에서 처

럼 동일 시료라 할지라도 냉각속도에 따라 G 값이 달라지므로 G 값으로는 시료의 고유한 crystallizability를 나타낼 수는 없고 동일 냉각 속도 조건에서 상대적인 비교는 가능하다. 한편 X_e 는 식(13)과 같이 결정화과정에서 발생된 시료의 단위 gr당 총 열량(ΔH)으로도 나타낼 수 있으므로 식(11)과 (13)의 관계로 부터 G 를 직접 계산해낼 수도 있다.

$$X_e = \frac{\Delta H}{30(1-W)} \quad (13)$$

$$G = -\xi \cdot \ln(1 - \frac{\Delta H}{30(1-W)}) \quad (14)$$

Jeziorny¹³는 비등온 결정화시 냉각속도의 차이가 그다지 크지 않은 경우에는 G 값을 냉각속도로 나눈 값 즉 $G_c (=G/\xi)$ 는 동일 시료인 경우는 냉각속도에 관계없이 일정한 값을 갖는다고 하여 G_c 를 어떤 고분자물질의 고유한 crystallizability를 나타내는 파라미터로 사용하는 것이 바람직하다고 제안한 바 있다. 본 실험에서는 각 냉각속도에서 구한 과정에서 발생된 총 열량과 관계되므로 시료의 결정화 속도와

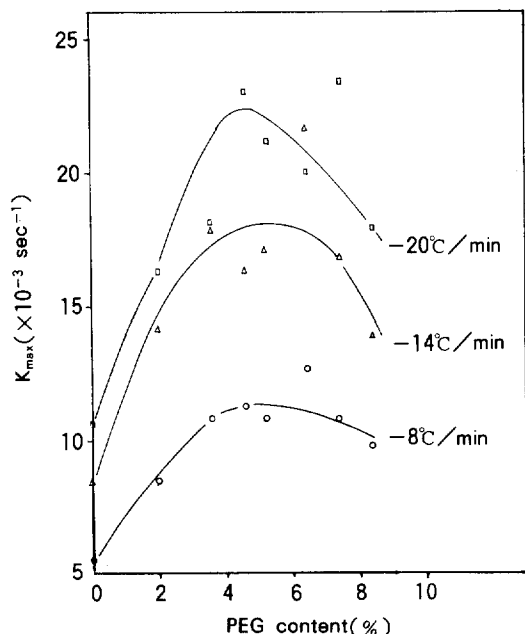


Fig. 4. Changes in K_{max} as a function of PEG content for three different crystallization conditions.

직접관계되는 K_{max} 와는 반드시 일치한 결과를 기대할 수는 없다. 그러나 대부분 K_{max} 와 G 파라미터는 양의 상관관계를 보인다.^{12,13}

Fig. 4와 5는 K_{max} 와 G 의 PEG함량에 따른 변화를 냉각속도 별로 각각 나타낸 것이다. 동일 시료인 경우 냉각속도가 감소함에 따라 두 파라미터는 모두 감소하는 것으로 나타났다. 이는 냉각속도의 감소가 결정화거동에 미치는 효과는 $T_{c,max}$ 이상에서 등온 결

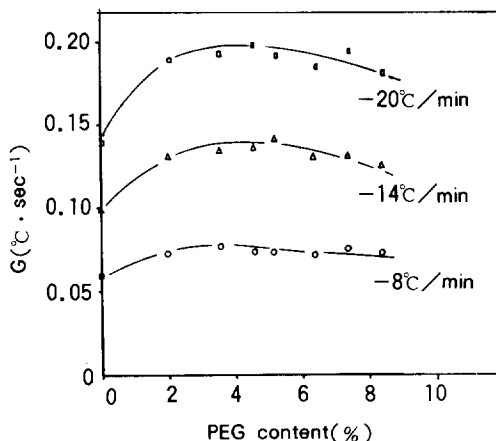


Fig. 5. Changes in kinetic crystallizability parameter (G) as a function of PEG content for three different crystallization conditions.

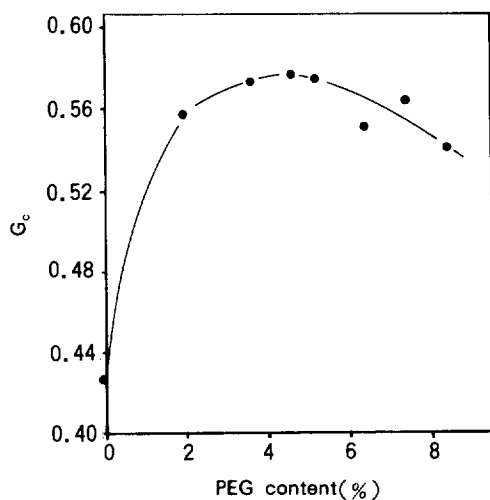


Fig. 6. Changes in corrected kinetic crystallizability parameter(G_c) as a function of PEG content.

정화 온도를 증가시킬 때 일어나는 효과와 같은데 기인하는 것이다. 등온 결정화에서 결정화 온도가 $T_{c,max}$ 이상에서는 nucleation controlled crystallization이므로 등온 결정화 온도가 증가함에 따라 결정화 속도가 감소한다는 것을 앞절에서 관찰하였다. 이와같이 비등온 결정화에서도 냉각속도가 느려지면 degree of undercooling이 작아지는 효과때문에 냉각속도의 감소에 따라 K_{max} 와 G 가 작아진다는 것은 당연한 것으로 볼 수 있다. 같은 냉각 속도인 경우에는 PEG함량이 증가할수록 K_{max} 와 G 는 증가하다가 4~5% 이후에서는 약간 감소하는 경향을 보이거나 PET경우에서 보다는 월등히 큰 값을 나타내고 있다. Fig. 6은 냉각 속도와는 무관한 파라미터인 G_c 의 변화를 나타낸 것으로서 Fig. 4와 5의 결과와 유사한 경향을 보인다.

한편 용융점이나 화학구조를 달리하는 고분자간의 crystallizability를 정성적으로 상대 비교하는 경우에는 동일 조건으로 비등온 결정화할 때 얻은 용융결정화 온도(T_{cm})와 이들의 용융점과(T_m)의 차이, 즉, $(T_m - T_{cm})$ 을 이용하는 것이 바람직하다. $(T_m - T_{cm})$ 가 작은 값을 나타낼수록 crystallizability가 우수하다. Table 1에 그 결과를 나타냈다. 여기서 T_{cm} 은 용융상태로부터 상온까지 20°C/min로 냉각하면서 얻은 값이며, T_m 은 이 시료를 동일속도로 승온하여 얻은 용융점이다. 다음 절에서 자세히 언급된 바와 같이 모든 시료가 2개의 용융점을 가지기 때문에 초기결정의 용융점에 해당되는 낮은쪽 용융점을 T_m 으로 하였다. PEG 함량이 5.2%까지 증가할수록 $(T_m - T_{cm})$ 은 감소하다가 그 이후로 약간 증가하는 경향을 보이고 있다. 이 결과 역시 앞에서 검토된 crystallizability에 관련된 다른 parameter의 결과와 거의 일치하고 있다.

용융거동

결정화가 끝난 후 그 시료의 용융거동을 조사함으로써 결정화 과정에서 생성된 결정의 morphology를 보다 잘 이해할 수 있다. 동일 시료일지라도 열처리 조건을 달리하면 용융점 및 용융열은 서로 달라진다. 이런 차이로써 다른 조건에서의 열처리과정에서 생

성된 결정의 완전성, 결정의 크기, 라멜라 두께, 결정의 양을 상대 비교할 수 있다. PET, PBT, 또는 nylon등은 종종 두개의 용융점을 보인다.^{14~16} 보통 고온쪽 용융피크를 'form 1' 용융피크라 하고 저온쪽 용융피크를 'form 2' 용융피크라 한다. 그런데 이 두 용융점의 위치와 상대적 크기는 시료의 결정 상태 뿐만 아니라 DSC상에서의 승온속도에도 의존하기 때문에 이중 용융피크의 기원을 알아내는데 많은 어려움을 준다.

Fig. 7의 a-c는 비등온 결정화한 시료의 DSC 용융곡선을 비등온 결정화 과정에서의 냉각속도별로 나타낸 것이다. 냉각속도 8°C/min로 결정화한 경우에는 모든 시료가 'form 2' 용융피크만 나타내고 있고, 그 이상의 냉각속도에서는 'form 1' 용융피크도 뚜렷이 관찰되는 이중용융피크가 나타나고 냉각속도가 감소할수록 'form 2' 용융피크는 고온쪽으로 이동되면서 그 피크의 크기도 증가하고 'form 1' 용융피크는 위치의 이동이 없이 크기만 감소하다가 냉각속도 8°C/min에서는 'form 1' 용융피크는 사라지고 'form 2' 용융피크만 나타나게 되었다. PEG함량이 2%까지는 결정화 냉각속도에 관계없이 'form 2' 용융점은 증가하나 그 이후로는 다시 감소하는 경향을 보인다. 용융점의 증가는 결정화 속도가 크고 T_{cm} 이 높은 PET-b-PEG 쪽이 동일 비등온 결정화 조건일지라도 PET control보다 높은 온도에서 결정화가 진행되었다고 볼 수 있으므로 PET-b-PEG의 결정 라멜라가 PET control에서 보다 크고, 두껍고, 보다 완전하기 때문이며, 그 이후의 PEG함량에서 용융점이 다시 감소하는 것은 PET-b-PEG의 분자량 감소 및 다량의 PEG에 의한 결정 라멜라의 defect 증가에 기인한다고 보여진다. 그런데 PET와 PEG는 용융상태에서 miscibility가 없는 것으로 알려져 있기 때문에 PET/PEG간의 interaction parameter(χ)에 기인되는 용점강하로는 볼 수 없다. 14 및 20°C/min 냉각속도에 의한 결정화에서는 PEG함량이 약 4%까지 증가함에 따라 'form 2' 용융피크의 크기가 증가하다가 그 이후로는 크게 변화가 없다.

이중용융피크의 중요 원인^{14~17}으로서는 1) 결정의

morphology가 다른 두 종류의 결정의 혼재, 2)시료의 초기 결정의 용융(저온피크) 및 DSC상에서 재결정화된 결정의 용융(고온피크), 3)morphology는 동일하나 결정의 크기나 완전성이 뚜렷하게 다른 결정의 혼재, 4)DSC상의 승온과정중 morphology가 다른 결정간의 전이효과나 이것과 전기 항들의 복합적 효과등을 들 수 있다. 1)의 경우는 승온속도를 달리

하여 용융피크를 얻으더라도 승온속도에 관계없이 두 용융피크의 상대적 크기는 일정하게 나온다. 이런 경우는 결정구조를 여러가지 갖는 PVDF의 결정 용융에서 종종 관찰된다.^{18,19} 또 연신 PET나 nylon 6·6의 결정용융피크에서 chain folded lamella와 chain extended crystal의 용융으로 종종 이중용융피크로 관찰된다.^{20,21} 2)의 경우는 승온속도가 증가할수록 고온용융피크의 크기는 감소하고 저온용융피크의 크기는 증가한다. 이는 무배향 PET 및 PBT의 결정용융거동에서 자주 관찰된다.^{16,22} 3)의 경우는 승온속도가 느릴수록 DSC상에서의 annealing효과가 상대적으로 커져서 보다 완전하고 큰 결정의 증가로 고온용융피크는 커지고 저온용융피크는 작아진다. 그렇지만 대부분의 고분자 결정화 거동에서 결정의 크기나 완전성이 뚜렷이 다른 두 결정이 생성되기 보다는 실체는 크기와 완전성이 다른 결정들이 넓게 연속적인 분포를 이루고 있기 때문에 특별한 경우를 제외하고는 관찰될 수 없다. 그런데 4)의 경우의 예^{14,15}로서 PET의 완전배향사와 nylon 6의 부분배향

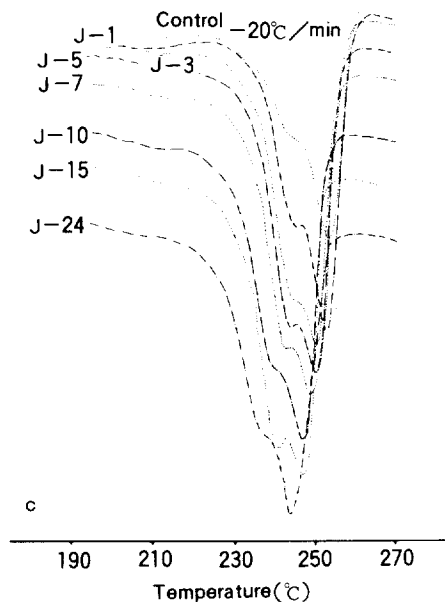
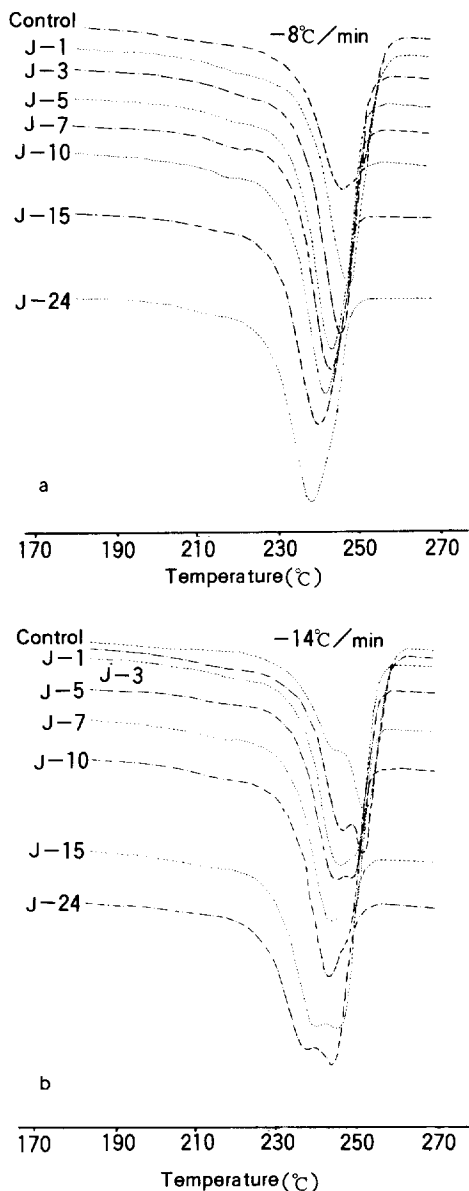


Fig. 7. Melting transition curves of PET-b-PEG's crystallized nonisothermally from melt at differing rates of cooling. a) -8 ; b) -14 ; c) -20°C/min.

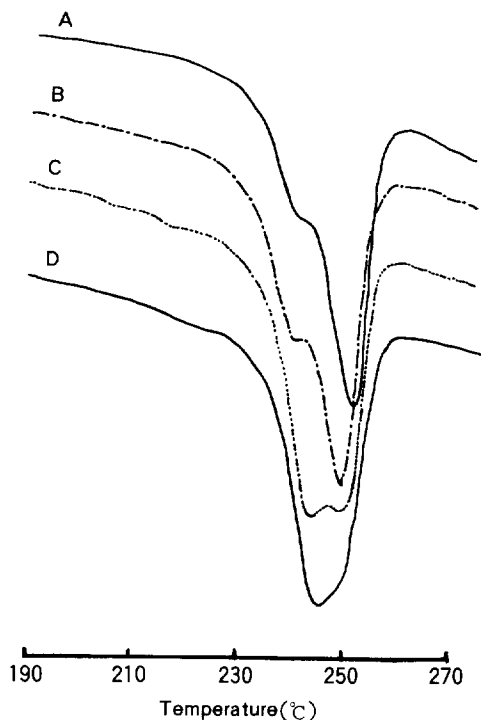


Fig. 8. Melting transition curves of J-5 sample crystallized from melt at a rate of $-14^{\circ}\text{C}/\text{min}$ for differing heating rates. A, 5 ; B, 10 ; C, 20 ; D, $40^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

사를 등은 열처리한 후 승온속도에 따른 용융거동에서 승온속도의 감소에 따라 저온용융피크의 크기는 증가하고 고온용융피크의 크기는 감소하는 경우이다. 이 때는 승온과정중 고온용융피크에 해당하는 결정이 저온용융피크에 해당하는 결정으로 전이되기 때문에 승온속도가 느릴수록 전이량이 많아지고 결정의 크기와 완전성이 증가하여 저온용융피크가 고온쪽으로 이동하면서 크기가 증가하나 고온용융피크는 위치의 이동이 거의 없이 크기만 감소하게 된다. 그런데 냉각속도 $14^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 로 비등온 결정화한 J-5 시료를 승온속도를 달리하면서 용융곡선을 얻은 결과 승온속도가 감소함에 따라 고온용융피크는 커지고 저온용융피크는 작아지는 것으로 나타났다(Fig. 8). 따라서 본 연구에서의 이중용융 피크의 기원은 주로 2)의 경우로 설명 가능하다고 볼 수 있다. 즉 'form 2' 용융피크는 시료내의 초기결정의 용융에

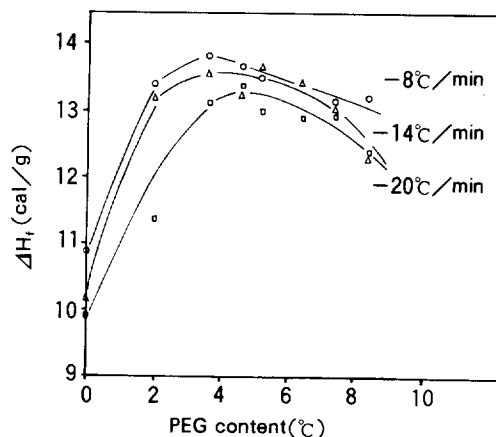


Fig. 9. Heat of fusion versus PEG content for the nonisothermally crystallized PET-b-PEG samples.

해당하며 'form 1' 용융피크는 재결정화된 결정의 용융에 해당한다.

냉각속도를 느리게 하여 결정화한 시료의 용융거동에서 'form 2' 용융피크가 'form 1' 용융피크보다 크게 나온 것과 냉각속도가 느릴수록 'form 2' 용융피크가 고온으로 이동하는 것은 냉각속도가 느릴수록 결정화 시간 및 열처리 시간이 길어지고 고온 열처리 효과로 보다 안정된 초기 결정의 생성량이 증가하기 때문으로 해석된다. 14 및 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 냉각속도에 의한 결정화 후의 용융거동에서 전 범위의 PEG함량에서 PET-b-PEG가 PET control 보다 'form 2' 용융피크의 크기가 상대적으로 크게 나온 것은 결정화속도가 빠른 PET-b-PEG쪽이 동일한 비등온 결정화 조건에서는 보다 고온에서 결정화가 진행된 결과로 초기 생성 결정 라멜라가 PET control에서 보다는 크고, 두껍고, 보다 완전하게 되어 DSC상 승온과정중 재결정화가 될 수 있는 부분이 상대적으로 감소하였기 때문으로 볼 수 있다.

용융거동은 결정화 거동의 역 현상으로서 crystallizability와 결정화후의 초기 생성 결정의 양을 용융열로써 상대적 평가가 가능하다. 그런데 승온과정중 재결정화가 일어나서 용융열이 결정화열 보다는 항상 크게 나오므로 crystallizability와 초기 결정 생성량을 절대적으로 평가하기는 어렵지만 일반적으로

crystallizability가 좋을수록, 초기 결정의 양이 많을수록 재결정화가 일어난다고 하여도 최종 용융열은 크게 나온다. Fig. 9는 각 시료의 용융열을 냉각속도 별로 나타낸 것이다. 냉각속도가 빠를수록 용융열은 감소하는데 이는 등은 결정화나 열처리에서 적용온도가 증가할수록 용융열이 증가한다는 결과에 대한 고찰로써 설명 가능하다. crystallizability parameter중 하나인 G_c 는 앞에서 언급했던 것처럼 시료의 결정화열과 직접 관계가 있었으므로 용융열의 PEG 함량에 따른 변화경향은 G_c 의 변화 경향(Fig. 6)과 동일하게 나타났다.

결 론

PET를 PEG-diamine으로 아민분해하여 제조한 PET/PET-PEG 블록중합체 혼합물을 등은 및 비등온 결정화거동과 그들의 용융 거동을 실험·고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다. 등은이나 비등온 결정화에서 PEG함량이 약 4%까지 증가할 때까지는 PEG함량의 증가에 따라 결정화속도를 나타내는 모든 파라미터의 값이 증가하였으며 그 이후로는 감소하였지만 PET호모 중합체 보다는 훨씬 빠른 것으로 나타났다. PET-b-PEG의 용융거동에서 냉각속도가 14°C/min 이상에서는 이중용융피크를 나타내며 이는 초기결정의 용융과 DSC승온과정에서 재결정화된 결정의 용융에 의한 것이며 PEG함량에 따른 이중용융 피크의 상대적 크기변화와 용융열의 변화는 crystallizability변화 거동과 일치했다.

감사의 글 : 본 연구는 1987년도 경희대학교 교내 연구비 지원하에 수행되었음을 알리며 이에 깊은 감사를 표한다(KJK).

참 고 문 헌

1. M. Ohguchi, I. Igeta, and T. Yasumura, *Sen-i Gakkaishi*, **35**, T28 (1979).
2. M. Ohguchi, I. Igeta, and T. Yasumura, *Sen-i*

- Gakkaishi*, **36**, T435 (1979).
3. M. Ohguchi and T. Yasumura, *Sen-i Gakkaishi*, **37**, T354 (1981).
4. K. J. Kim and S. W. Ko, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 6017 (1986).
5. K. J. Kim and S. W. Ko, *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, 2855 (1989).
6. B. Wunderlich, "Macromolecular Physics. Vol. 2", p.8, Academic Press, 1976.
7. *ibid*, p. 161.
8. *ibid*, p. 133.
9. K. J. Kim, Ph. D. dissertation, Seoul National Univ., Korea, 1985.
10. B. Wunderlich, "Macromolecular Physics. Vol.2", p.162, Academic Press, 1976.
11. A. Ziabicki, *Appl. Polym. Symp.*, **6**, 1 (1967).
12. K. J. Kim and S. W. Ko, *J. Korean Soc. Text. Eng. Chem.*, **22**, 338 (1985).
13. A. Jeziorny, *Polymer*, **19**, 1142 (1978).
14. J. J. Lee, G. S. Cho, and K. J. Kim, *J. Korean Soc. Text. Eng. Chem.*, **24**, 504 (1987).
15. J. M. Choi, G. S. Cho, and K. J. Kim, *J. Korean Soc. Cloth. Text.*, **11**(3), 1 (1987).
16. Y. T. Kim, Y. J. Jo, and K. J. Kim, unpublished data.
17. References 11-19 in reference 15.
18. B. S. Morra and R. S. Stein, *J. Polym. Sci. : Polym. Phys. Ed.*, **20**, 2243 (1982).
19. H. L. Marand, R. S. Stein, and G. M. Stack, *J. Polym. Sci. : Polym. Phys. Ed.*, **26**, 1361 (1988).
20. J. P. Bell, P. E. Slade, and J. H. Dumbleton, *J. Polym. Sci. : A-2*, **7**, 1033 (1969).
21. D. L. Nealy, T. G. Davis, and C. J. Kibler, *J. Polym. Sci. : A-2*, **8**, 2141 (1970).
22. G. Groeninckx, H. Reynaers, H. Berghmans, and G. Smets, *J. Polym. Sci. : Polym. Phys. Ed.*, **18**, 1311 (1980).