

Poly(trimethylene terephthalate)의 등은 결정화 거동 및 물리화학적 파라미터 결정

이경민 · 김갑진* · 김영호 †

승실대학교 섬유공학과, *경희대학교 섬유공학과
(1998년 8월 19일 접수)

Isothermal Crystallization Behavior and Some Physical Parameters of Poly(trimethylene terephthalate)

Kyung Min Lee, Kap Jin Kim*, and Young Ho Kim †

Department of Textile Eng., Soong-Sil University, Seoul 156-743, Korea

*Department of Textile Engineering, Kyung-Hee University, Yong-in 449-701, Korea

†e-mail : ssyhkim@saint.soongsil.ac.kr

(Received August 19, 1998)

요약: 1,3-Propanediol과 terephthalic acid의 중합에 의해서 얻어진 poly(trimethylene terephthalate) (PTMT)의 등은 결정화 거동을 DSC를 이용하여 분석하였고, 이에 따른 여러 물리화학적 파라미터들을 구하였다. PTMT의 등은 결정화에 의한 Avrami 지수는 결정화 온도에 따라 2.8~3.2 사이의 값을 나타내었다. 180~210 °C에서 결정화시키는 경우 regime transition은 일어나지 않았으며 Lauritzen Z-test 결과 regime 거동은 regime (II) kinetics를 따랐다. 결정화시 측면 표면자유에너지 (σ) 값은 10.37 erg/cm²이었고 말단 표면자유에너지 (σ_e) 값은 101.20 erg/cm²이었으며 분자쇄의 굽힘에 필요한 일인 q 값은 33.03 kJ/mol이었다.

ABSTRACT: The isothermal crystallization behavior of poly(trimethylene terephthalate) (PTMT), which was obtained from the polymerization of terephthalic acid and 1,3-propanediol, was analyzed by DSC and some physical parameters were calculated. The Avrami exponents for isothermal crystallization were 2.8~3.2 at various crystallization temperatures. The regime transition of PTMT was not found at the range of 180~200 °C and the Lauritzen Z-test showed that the isothermal crystallization of PTMT followed regime (II) kinetics. The surface free energy of side surface (σ) of PTMT was 10.37 erg/cm² and that of end surface (σ_e) was 101.20 erg/cm², and the work required to form a fold, q , was 33.03 kJ/mol.

Keywords: poly(trimethylene terephthalate), isothermal crystallization, regime transition, Lauritzen Z-test, surface free energy.

서 론

폴리(트리메틸렌 테레프탈레이트) (PTMT)는 폴리(메틸렌 테레프탈레이트) 폴리에스테르 계열에서 주쇄에 메틸렌기가 3개 있는 결정성 고분자로 우수한 탄성회복성과 내화학적, UV 안정성을 지니고 있으며,¹ 염색시에도 폴리(에틸렌 테레프탈레이트)

(PET) 섬유의 경우에는 고온고압에서 염색이 이루어지는 반면 PTMT 섬유는 캐리어를 사용하지 않고 분산염료로 저온염색이 가능한 것으로 알려져 있다.²

PET나 폴리(부틸렌 테레프탈레이트) (PBT)의 결정에서 분자구조는 메틸렌기가 각각 trans-trans 구조와 gauche-trans-gauche 구조를 지녀 분자쇄의 형태가 fully extended chain으로 1개의 단량체 단

실 험

위가 1개의 단위 격자를 형성한다. 그러나 PTMT는 메틸렌기가 trans-gauche-gauche-trans 구조를 지니 분자쇄는 extended zigzag 형태로 2개의 단량체 단위가 1개의 결정 단위격자를 형성하여³ 메틸렌기가 짝수인 PET나 PBT와는 다른 특성을 나타낸다.

이러한 PTMT는 사용하는 원료(1,3-propanediol)의 높은 가격 때문에 그동안 널리 사용되지 못하였고 연구도 많지 않았다. 그러나 폴리(메틸렌 테레프탈레이트) 계열에서 PET와 PBT 외에 섬유로 사용될 수 있을 것으로 기대되는 것은 PTMT 뿐이기 때문에 이에 대한 관심이 커지고 있으며 최근 이를 합성하는 원료 값의 하락으로 국내에서도 이를 섬유화하여 의류용으로 사용하려는 개발이 진행되고 있다. 특히 우수한 탄성회복성을 이용한 카펫 용으로의 연구도 활발히 이루어지고 있으며, 그 밖에 다른 섬유제품의 용도로도 이용될 수 있을 것으로 기대되고 있다.

그러나 아직까지 PTMT에 대해서는 많은 연구가 되어 있지 않다. 특히 국내에서는 저자 등을 제외하고는 거의 발표된 내용이 없는 실정이다. 저자들은 전보에서⁴ PTMT를 증합한 후 기본적인 특성인 유리전이온도, 냉결정화 및 비등온 결정화 거동, 평형 용점, 서로 다른 조건에서 결정화시킨 시료들의 용융 거동 등에 대해서 보고한 바 있다.

어떤 고분자의 열적 성질을 이해하기 위해서는 비등온 결정화 뿐만 아니라 등온 결정화 거동에 대해서도 정확한 해석이 필요하다. 이는 시료를 비등온 결정화시키는 경우 온도가 변화하면서 결정화가 일어나는 동적 결정화(dynamic crystallization)로 인하여 온도에 따라서 결정 생성 메커니즘이 달라지는 등 여러가지 요인이 작용하여 훨씬 복잡해지기 때문이다. 본 연구에서는 전보에⁴ 이어서 PTMT를 등온 결정화시킬 때의 거동에 대해서 분석하였고, 이를 이용하여 아직까지 보고되고 있지 않은 여러가지 물리화학적 파라미터들을 구하였다. 특히 등온 결정화가 일어날 때 regime transition이 일어나는지 여부와 결정핵의 side surface와 end surface의 단위면적당 표면에너지, chain-folded lamella 결정 생성시 분자쇄의 굽힘(folding)에 필요한 에너지 등을 구하였고 이들 값들을 널리 사용되는 섬유인 PET의 경우와 비교 검토하였다.

시 료. PTMT 시료는 테레프탈산과 1,3-propanediol (Degussa 계, 독일)을 사용하여 국내 S사에서 중합한 후 chip으로 만들었다. 이 PTMT chip을 dichloroacetic acid에 녹인 뒤 30 °C에서 Ubbelohde 점도계를 사용하여 고유점도를 구한 결과 0.794 dL/g이었다.

DSC 분석. Perkin-Elmer DSC7을 사용하여 질소 기류 하에서 온도를 250 °C로 올리고 30분간 유지하여 시료를 완전히 용융시킨 뒤 DSC에서 허용되는 최대 냉각속도(200 °C/min)로 원하는 온도(180, 185, 190, 195, 200, 205, 210 °C)까지 급랭시켰다. 이 온도에서 원하는 시간동안(5분, 30분, 1, 2, 4, 6, 8, 10시간) 등은 결정화시키면서 발열곡선을 얻었다. 원하는 온도에서 원하는 시간동안 등은 결정화시킨 시료는 온도를 50 °C까지 낮춘 후 다시 10 °C/min의 속도로 승온시키면서 용융 거동을 분석하였다.

결정화 곡선의 분석. 고분자를 용융시킨 뒤 DSC 상에서 등온결정화를 시키는 경우, 특히 결정화 속도가 빠르고 용융온도와 결정화 온도의 차이가 많은 경우에는 원하는 결정화 온도로 내리는 냉각 과정에서 결정화가 일어난다. 또한 결정화시키는 온도에 도달한 후에도 바로 안정된 상태에 도달하지 않아 발열곡선이 변형되어 정확한 곡선의 모양을 알 수 없다. 이러한 변형된 곡선을 해석하기 위하여 지금까지는 발열 곡선의 변곡점에서 접선을 그어 baseline과 만나는 점을 결정화 유도시간으로 하고 발열곡선을 재생하는 방법을 사용하여 왔는데 이 경우 초기의 곡선을 직선화해 버림으로써 초기 결정화 거동을 왜곡시키고 잘못된 결정화 유도시간을 나타내게 된다. 따라서 어떤 방법에 의해서 변형된 결정화 초기의 발열 곡선을 정확히 재생시킬 수 있으면 좀 더 정확한 결정화 거동을 이해하는데 도움이 될 것이다.

한편, 고분자를 DSC에서 등온 결정화시키는 경우 결정화 발열 곡선은 Avrami 식을 이용하여 다음 식(1)과 같이 나타낼 수 있다.

여기서 n 은 Avrami 지수, ΔH_c 는 결정화가 완전히 끝난 후의 총 발열량, t_{max} 는 가장 많은 결정화열이 발열하는 시간(곡선의 꼭지점), θ 는 결정화 유도 시간이다.

$$\frac{dH(t)}{dt} = \Delta H_e \frac{n-1}{(t_{\max} - \theta)^n} (t - \theta)^{n-1} \exp \left[-\frac{n-1}{n(t_{\max} - \theta)^n} (t - \theta)^n \right] \quad (1)$$

이 식에서 t_{\max} 는 바로 측정할 수 있지만 n , ΔH_e , θ 와 같은 3개의 미지수가 존재한다. 이들을 구하기 위하여 본 연구에서는 여러개의 변수를 서로 변화시키면서 실제로 얻은 값과 가장 일치하는 해를 구하는 방법인 nonlinear least-squares curve-fitting 방법을 이용한 프로그램을 작성하여 분석에 사용하였다. 이를 구하는 방법에 대해서는 저자들의 다른 논문에서⁵ 자세히 소개한 바 있다.

그런데 고분자 시료가 결정화되는 경우 1차 결정화에 이어서 2차 및 3차 결정화가 일어난다. 이같이 결정화가 동시에 진행된다면 발열 곡선은 이들의 합으로 나타나므로 Avrami 식에서 벗어나게 된다. 따라서 본 연구에서 curve fitting을 하는 부분은 1차 결정화가 일어나는 부분으로 한정하여 초기의 데이터가 안정화되고 난 후인 변곡점 부분에서 2차 결정화가 시작되지 않고 1차 결정화만 진행된다고 알려진 t_{\max} 를 조금 지난 부분까지만을 사용하였다. 이와 같은 방법을 사용하여 실험에서 얻은 곡선과 가장 잘 일치하는 초기 데이터를 재생하였고, 이들 초기 데이터와 원래 데이터를 이용하여 Avrami 플롯을 함으로써 n , ΔH_e , θ 와 Avrami 식에서의 결정화 속도상수 K 를 구하였다. 또한 curve-fitting 데이터에서 구한 1차 결정화열 ($\Delta H_{e, pri}$)과 전체 결정화열 ($\Delta H_{e, tot}$)을 비교하여 전체 결정화에서 1차결정화가 차지하는 비율을 계산하였다.

결과 및 고찰

Fig. 1은 PTMT 시료를 용융한 후 등온 결정화시킬 때의 결정화 발열 곡선을 나타낸 것으로 다른 결정성 고분자와 같이 결정화시키는 온도가 높을수록 결정화 속도가 느려지나 전체적으로 보면 205 °C의 높은 온도에서도 불과 5분 정도에 결정화가 거의 완료되어 매우 빠르게 결정화가 진행됨을 알 수 있다.

Table 1은 실험에서 설명한 방법에 의해 구한 θ 값

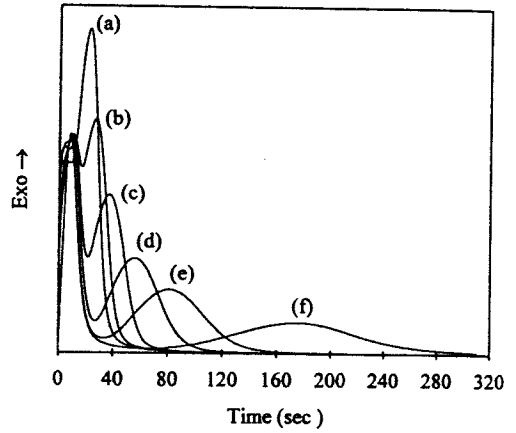


Figure 1. Isothermal crystallization curves of PTMT at various crystallization temperature; (a) 180, (b) 185, (c) 190, (d) 195, (e) 200, and (f) 205 °C.

및 1차 결정화열, Avrami 플롯으로부터 구한 1차 결정화에 해당하는 n 및 K 값과 전체 결정화열, 전체 결정화의 반이 진행되는 데 걸리는 시간 ($[t_{1/2}]_{tot}$), 전체 결정화열에서 1차 결정화가 차지하는 비율 등을 나타낸 것이다.

등온 결정화에 의해 생긴 결정의 형태는 생성된 핵의 수와 관련이 있는데 과냉각이 클수록 생성되는 핵의 수가 많아지게 되고 작고 불완전한 핵이 만들어지는 반면, 과냉각이 작을수록 생성된 핵의 수가 작고 결정성장이 우수하여 더 완전한 형태의 결정이 만들어지게 된다. Table 1을 보면 결정의 형태를 나타내는 Avrami 지수 n 은 결정화 온도가 증가함에 따라 약간씩 증가하고 있으나 2.8~3.2 사이의 값을 가져 큰 차이는 없다고 볼 수 있다. PTMT 시료를 DSC에서 등온 결정화시키는 경우 균일계 핵생성 (homogeneous nucleation)보다는 불균일계 핵생성 (heterogeneous nucleation)에 의해서 결정화가 진행될 것으로 예상된다. 그런데 본 연구에서 구한 n 값이 2.8~3.2 정도의 값이기 때문에 DSC 상에서 생성되는 결정은 구형 결정에 가깝다고 볼 수 있다.

결정화 속도를 나타내는 K 는 핵의 수와 결정성장 속도와 관련이 있는 상수로 결정화온도가 증가함에 따라 크게 감소하였다. 또, 전체 결정화열은 결정화 온도가 높아질수록 감소하였다. 1차 결정화열도 전체 결정화열과 비슷한 거동을 보이지만 전체 결정화열에서 1차 결정화가 차지하는 비율은 약 80% 정도로

Table 1. The Results of Isothermal Crystallization

crystallization temperature (°C)	<i>n</i>	<i>K</i>	$\Delta H_{e, tot}^a$ (J/g)	$\Delta H_{e, pri}^b$ (J/g)	$\Delta H_{e, pri} / \Delta H_{e, tot}$	$[t_{1/2}]_{tot}$ (sec)	θ (sec)
180	2.83	3.23×10^{-3}	68.3	55.2	0.807	8.4	8.6
185	2.88	1.31×10^{-3}	66.6	56.5	0.849	10.5	8.7
190	3.07	4.10×10^{-4}	59.2	43.1	0.811	14.9	10.9
195	3.18	1.17×10^{-4}	45.7	34.6	0.756	18.0	12.9
200	3.17	2.27×10^{-5}	46.0	36.9	0.803	26.6	20.0
205	3.07	3.52×10^{-6}	39.6	32.0	0.807	45.1	29.3
210	3.21	8.62×10^{-8}	33.4	25.9	0.775	141.4	56.1

^a Heat of total crystallization. ^b Heat of primary crystallization.

결정화시키는 온도와 관계없이 거의 비슷한 비율을 나타내었다.

한편, Avrami 식에서 구한 속도상수 *K*가 1차 결정화에 해당하여 전체의 결정화 속도를 나타내지 못하기 때문 전체 결정화 속도를 나타내는데 전체 반결정화 시간의 역수 ($t_{1/2}^{-1}$)가 많이 사용된다. Fig. 2는 이를 알아보기 위하여 결정화 온도에 따른 $t_{1/2}^{-1}$ 의 변화를 나타낸 것이다. 결정화 온도가 증가함에 따라 반결정화 시간 ($[t_{1/2}]_{tot}$)이 점차 증가하기 때문에 $t_{1/2}^{-1}$ 은 점차 감소한다. 고분자의 전체 결정화 속도는 결정핵의 생성속도와 결정이 성장하는 속도에 영향을 받는다. 이 두 가지 인자 중 결정핵의 생성에 미치는 결정화 온도의 영향을 간접적으로 알아보기 위한 것 중 결정화 유도시간 (θ)이 있다. Table 1을 보면 결정화 온도가 180 °C일 때 9초 정도이던 결정화 유도시간이 210 °C일 때는 56초 정도로 증가하여 결정화 온도가 높아질수록 결정이 생성되는데 걸리는 유도시간이 점차 길어지고 있다. 따라서 일단 결정화 온도의 증가는 결정핵의 생성을 방해하여 결정화 속도를 늦춘다고 생각할 수 있다. PTMT의 결정화 속도에 영향을 미치는 핵 생성과 확산에 대해서는 아래에서 자세히 검토하기로 한다.

Fig. 3은 PTMT 시료를 200 °C의 일정 온도에서 서로 다른 시간동안 등은 결정화시킨 시료들의 용융곡선을 나타낸 것이다. 이 결과를 보면 200 °C의 동일온도에서 결정화시키더라도 결정화시키는 시간에 따라 시료들의 용융거동이 아주 다르게 나타남을 알 수 있다. 즉, 결정화 시간이 아주 짧은 경우에는 3개 나타나던 용융피크들이 결정화 시간이 길어짐에 따라 점차 2개의 피크로 되다가 결정화 시간이 아주 길어

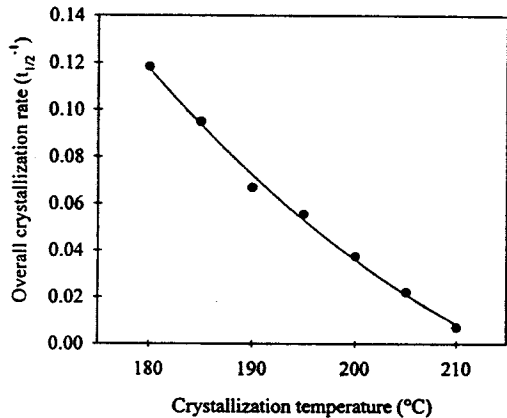


Figure 2. Change of the overall crystallization rate ($t_{1/2}^{-1}$) of PTMT with crystallization temperature.

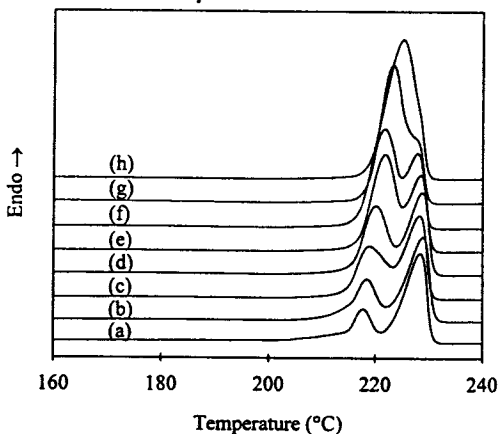


Figure 3. Melting curves of PTMT crystallized isothermally at 200 °C for various times; (a) 5 min, (b) 30 min, (c) 1 hr, (d) 2 hrs, (e) 4 hrs, (f) 6 hrs, (g) 8 hrs, and (h) 10 hrs.

지는 경우 (200 °C인 경우에는 10시간) 하나의 용융 피크만이 나타난다. 이러한 현상은 결정화 시간이 길어짐에 따라 불완전한 결정이 보다 완전한 결정으로 전환되기 때문이다.⁶ 그러나 이같이 보다 불완전한 결정이 완전한 결정으로 전이되는데 걸리는 시간은 결정화 온도에 따라서 크게 차이가 난다. 즉, 결정화 온도가 낮은 경우에는 보다 빠른 시간에 이런 현상이 완결되고, 결정화 온도가 아주 낮은 경우에는 아무리 장시간 결정화시켜도 전환현상 없이 3개의 용융피크가 모두 나타나기도 한다. Fig. 3인 경우는 결정화 온도가 200 °C로 상대적으로 높은 온도에서의 결정화시킨 시료들의 용융 거동을 보인 것이다. 실제로 시간에 따른 결정화열을 나타낸 Fig. 1에서 보면 200 °C인 경우에도 5분 정도의 시간에 발열이 거의 완료되고 그 이후의 시간에서는 발열량을 감지하기 어려웠다. 이는 결정화 자체는 빠른 시간에 이루어지고 그 후의 시간에서는 열처리 효과에 의해서 결정이 보다 완전해 진다는 것을 뜻한다. 비등은 결정화와 같이 서로 다른 조건에서 결정화시킨 PTMT 시료의 용융 거동에 대해서는 전보에서⁴ 자세히 설명한 바 있다.

일반적으로 고분자가 구형 결정으로 성장하는 경우 방사상 방향으로의 성장속도는 시간에 대해서 일정하며 Turnbull과 Fisher에 의하면 이같이 구형 결정의 방사상 방향으로의 성장속도식은 다음과 같이 표시된다.⁷

$$G = G_0 \exp\left[-\frac{\Delta G_v}{RT}\right] \exp\left[-\frac{\Delta G^*}{kT}\right] \quad (2)$$

여기서 G 는 선형 성장속도 (linear growth rate)이고, G_0 는 상수, ΔG_v 는 비결정 영역에 있던 분자쇄가 계면에서 결정 영역으로 확산(diffusion)되는데 필요한 활성화 에너지이고, ΔG^* 는 임계 크기의 결정핵이 생성 (nucleation)되는데 필요한 자유에너지이며, R 은 기체상수, k 는 Boltzmann 상수이다. 이 식은 구형 결정인 경우 선형 성장속도가 핵생성과 확산의 두 가지 효과에 의해서 영향을 받는 것을 나타낸다.

한편, Lauritzen과 Hoffman (LH)은 homopolymer의 결정화에서 결정 성장에 영향을 미치는 확산과 핵생성에 대한 활성화 에너지를 다음과 같이 나타낼

수 있다고 제안하였다.⁸

$$\frac{\Delta G_v}{RT} = \frac{C_1}{R(C_2 + T - T_g)} = \frac{U^*}{R(T - T_\infty)} \quad (3)$$

$$\frac{\Delta G^*}{kT} = \frac{ib_0\sigma\sigma_e T_m^0}{kT(\Delta T)\Delta H_f} = \frac{K_g}{T\Delta T f} \quad (4)$$

$$f = \frac{2T}{T_m^0 + T} \quad (5)$$

$$K_g = \frac{ib_0\sigma\sigma_e T_m^0}{k\Delta H_f} \quad (6)$$

확산에 의한 활성화 에너지를 나타낸 (3)식에서 C_1 과 C_2 는 WLF 식의 universal constant로 $C_1 = 17.2$ kJ/mol (4120 cal/mol), $C_2 = 51.6$ K이다. U^* 는 용융상에서 결정화될 수 있는 분자쇄의 이동에 대한 활성화 에너지로 $U^* = C_1$ (17.2 kJ/mol)이다. $T_\infty = T_g - C_2$ 인데 이는 분자쇄의 운동이 멈추는 온도이다. 즉, LH는 분자쇄의 이동과 관련된 확산항은 WLF 식의 형태로 나타낼 수 있다고 제안하였다. 일반 WLF 식의 적용과 마찬가지로 U^* (즉, C_1)와 C_2 의 선택에 있어서 $U^* = 17.2$ kJ/mol, $C_2 = 51.6$ K인 universal constant를 많이 이용하지만, $U^* = 6.276$ kJ/mol (1500 cal/mol), $C_2 = 30$ K와 같이 다른 조합의 값을 사용하기도 하는데⁹ 특정한 새로운 값들은 각 고분자에 따라 달라질 수 있다. 핵 생성에 대한 활성화 에너지를 나타내는 (4)식에서 σ 와 σ_e 는 각각 결정핵의 side surface와 end surface의 단위 면적당 표면자유에너지이고, b_0 는 결정 성장면의 두께, T 는 결정화 온도, T_m^0 는 평형용점 (PTMT인 경우 517.2 K)⁴, ΔT 는 degree of undercooling ($T_m^0 - T$)이고, ΔH_f 는 단위 부피당 용융열로 PTMT인 경우 199.2×10^7 erg/cm³이다.¹⁰ f 는 (5)식과 같이 표시되며 과냉각된 고분자 액체 (supercooled liquid)와 결정 사이의 bulk 자유에너지를 보정하기 위한 인자로 결정화 온도 (T)가 높으면 $f \rightarrow 1$ 이지만 undercooling (ΔT)이 커지면 1에서 많이 벗어나게 되어 중요하게 된다. i 는 crystallization regime kinetics에 따르는 상수로 regime (I)과 regime (III)에서는 4이고, regime (II)에서는 2인데

이에 대해서는 뒤에서 검토할 예정이다. K_g 는 (4)식에서 온도와 보정항 이외의 상수를 한꺼번에 나타내는 것으로 (6)식과 같다. 따라서 고분자의 구형 결정에서 방사상 방향으로의 성장속도 (이것은 구형결정을 구성하는 라멜라 결정의 성장속도와 같다.)를 나타내는 LH 식은⁸ 다음과 같다. 여기서, G_0 는 pre-exponential factor로 온도와 무관하게 될 수 있도록 모든 항을 포함하는 상수이다.

$$G = G_0 \exp \left[-\frac{U^*}{R(T-T_\infty)} \right] \exp \left[-\frac{K_g}{T\Delta T f} \right] \quad (7)$$

그런데 (7)식은 구형 결정에 대한 방사상 방향으로의 선형 성장속도에 해당하기 때문에 이를 적용하기 위해서는 편광현미경 등을 이용해서 시간에 따른 구정의 성장속도를 측정하여야 한다. 그러나 PTMT의 경우 편광현미경에서 결정화시킬 때 구형결정으로 잘 성장되지 않아 G 를 측정하기 곤란하였다.

한편, DSC에서 구한 Avrami 속도상수 K 는 1차 결정화에 대한 전체 결정화 속도 (overall crystallization rate)를 나타낸다. 고분자의 구형결정에서 선형 성장속도 G 는 구정이 커지더라도 일정하므로, 결정이 구형으로 성장하는 경우 전체 결정화 속도는 G 의 3승에 비례하고, 판상 결정인 경우 G 의 2승에 비례하게 된다. 불균일계 결정 핵생성에 의한 결정화에서 Avrami 지수 n 은 결정 성장 형태와 관계가 있기 때문에, 전체 결정 성장속도 K 는 선형 성장속도 G 의 n 승에 비례한다고 할 수 있다.^{11,12}

$$K \propto G^n, \quad (8)$$

(8)식을 (7)식에 대입하면

$$K^{\frac{1}{n}} = G = G_0 \exp \left[-\frac{U^*}{R(T-T_\infty)} \right] \exp \left[-\frac{K_g}{T\Delta T f} \right] \quad (9)$$

양변에 로그를 취하고 정리하면,

$$\frac{1}{n} \log K + \frac{U^*}{2.303R(T-T_\infty)} =$$

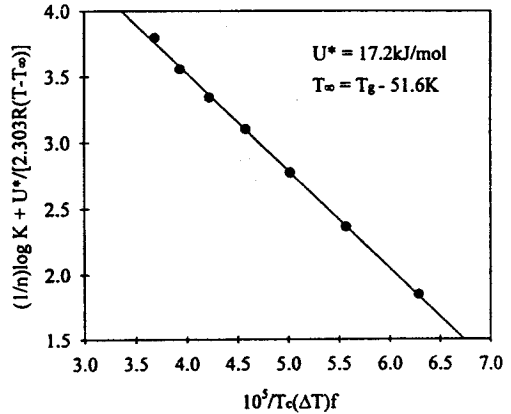


Figure 4. Kinetic analysis of the growth rate data.

$$\log G_0 - \frac{K_g}{2.303T(\Delta T)f} \quad (10)$$

되고 $(1/n)\log K + U^*/2.303R(T-T_\infty)$ 에 대하여 $1/T(\Delta T)f$ 를 플롯하면 이 직선의 기울기로부터 K_g 를 구할 수 있다.

U^* 와 T_∞ 값을 일반적으로 사용하는 universal constant인 $U^*=17.2$ kJ/mol과 $T_\infty=T_g-51.6$ (PTMT의 $T_g=312.6$ K)를 사용하여 (10)식에 대해서 플롯한 것이 Fig. 4이다. Fig. 4를 보면 전 실험범위 내에서 직선이 매우 잘 성립하고 있으며 이 직선의 기울기로부터 구한 K_g 는 1.707×10^5 (K²)이었다.

이렇게 구한 K_g 로부터 (6)식에 의해 σ 와 σ_c 값을 구하기 위해서는 b_0 와 i 값을 알아야 한다. 먼저 결정 성장면의 두께 b_0 값을 알기 위해서는 PTMT의 결정 성장면을 알아야 한다. Plays와 Phillips는¹³ PET에 대해서 연구한 결과 PET 결정이 성장할 때 (010)면인 long dimension과 (100)면인 short dimension 중에서 short dimension으로의 결정성장이 더 용이하므로 (100)면을 결정 성장면으로 잡았다. PTMT는 PET와 마찬가지로 triclinic 결정구조를 갖는데 단위격자는 $a=4.637$ Å, $b=6.266$ Å, $c=18.64$ Å, $\alpha=98.4^\circ$, $\beta=93.0^\circ$, $\gamma=111.1^\circ$ 이다.¹⁴ Dandurand 등은¹⁴ PTMT에 대해서 X-선 회절과 electron diffraction으로 연구한 결과 결정의 성장면은 (010)면 이라고 하였다. PTMT인 경우 triclinic 결정구조이지만 $\alpha=98.4^\circ$, $\beta=93^\circ$ 이기 때문에 90°

에서 크게 벗어나지 않아 pseudomonoclinic이라고 생각할 수 있다. 따라서 PTMT인 경우 결정 성장면의 두께 b_0 는 4.326 \AA ($4.637 \text{ \AA} \times \sin 111.1^\circ$)이고 결정의 성장 폭 a_0 는 단위격자의 b축에 해당하는 6.266 \AA 이다.

한편 i 는 다음과 같이 구하였다. 용융상태로부터 고분자를 결정화시킬 때 라멜라 결정의 표면에 흡착된 분자의 결정 성장 메커니즘은 결정화시키는 온도에 따라서 달라지는데 이런 것을 regime 거동이라 한다.^{9,15} 결정화시키는 온도가 높은 경우 결정핵의 생성속도가 충분히 느리기 때문에 표면에 흡착된 분자는 새로운 핵이 생성되기 전에 라멜라 substrate의 폭 방향으로 chain folding에 의해 자유롭게 확장된다. 결정핵의 생성속도보다 핵으로부터의 결정 성장이 빠르게 되어 일단 임계 크기의 핵이 생성되기만 하면 빠르게 결정으로 성장하게 되는 이런 경우를 regime (I)이라고 한다. 이 경우 전체 성장속도는 핵 생성속도에 비례하게 되고 (6)식에서 $i=4$ 가 된다. 반대로 결정화 온도가 아주 낮은 경우(즉, undercooling이 큰 경우)에는 핵 생성속도가 아주 빠르기 때문에 결정화는 핵 생성 자체에 의해서만 진행되게 되는데 이 경우가 regime (III)에 해당하며, 전체 성장속도는 역시 핵 생성속도에 비례하게 되고 $i=4$ 가 된다. Regime (I)과 regime (III)의 중간 정도의 온도 범위가 regime (II)인데, 핵 생성은 regime (I) 보다는 빠르게 일어난다. 따라서 인접 핵은 결정 substrate 위에서 측면으로 성장하는데 서로 경쟁하게 되지만, 핵 생성이 이러한 측면 성장을 방해할 정도인 regime (III)에서 처럼 밀집되지는 않는다. 즉, 핵 생성속도와 결정의 성장속도가 비슷하여 먼저 생긴 임계 크기의 결정 핵이 생성된 면에서의 결정 성장이 완료되기 전에 새롭게 생성된 결정면에서 또 다른 핵이 생성되고 결정성장이 일어난다. 이 경우 전체 결정 성장속도는 핵 생성속도의 1/2승에 비례하게 되고 $i=2$ 가 된다. 그런데 고분자를 결정화시키는 온도가 넓은 범위에서 변하면 regime transition이 일어나게 되는데 이 경우 i 값이 변하기 때문에 (10)식의 플롯에서 기울기가 변하게 된다. 이를 개략적으로 나타낸 것이 Fig. 5이다. 그러나 Fig. 4를 보면 PTMT인 경우 결정화 온도 180°C 에서 210°C 범위에서는 직선의 기울기가 2배 정도 변하는 전이

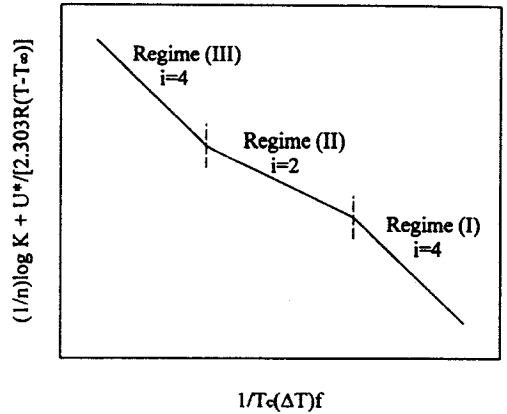


Figure 5. Kinetic analysis of the illustrative growth rate curve showing regime transitions.

점이 나타나지 않고 전체적으로 직선성이 매우 잘 성립되고 있다. 따라서 본 실험 범위 내에서는 regime 전이 현상은 나타나지 않는다고 결론지을 수 있다.

PTMT는 $180\sim 210^\circ\text{C}$ 의 온도에서 결정화시킬 때 regime 전이 현상은 나타나지는 않지만 어떤 메커니즘에 의해 결정화가 진행되는지 알기 위해서는 regime (I), (II), (III) 중에서 어느 것에 해당하는지를 알아야 한다. 어떤 고분자가 결정화될 때 어느 regime에 해당하는지를 알아보기 위해서는 다음과 같은 Lauritzen Z-test를⁸ 한다.

$$Z \approx 10^3 \left(\frac{L}{2a_0} \right)^2 \exp \left[- \frac{X}{T\Delta T} \right] \quad (11)$$

여기서 L 은 결정화가 일어날 때의 라멜라 폭이고, a_0 는 결정성장 폭(PTMT인 경우 6.266 \AA)이다.¹⁴ (11)식에서 만약 X 대신 K_g 를 넣어서 $Z \leq 0.01$ 을 만족하면 regime (I) kinetics이고, X 대신 $2K_g$ 를 넣어서 $Z \geq 1$ 이면 regime (II) kinetics이며, $Z \leq 0.1$ 을 만족하면 regime (III) kinetics이다. 그러나 실제로는 Lauritzen과 Hoffman이 언급했듯이 알고 있는 K_g 값을 Z-test에 대입하여 구한 L 값의 범위로부터 어느 것이 더 실제적인지를 판단하는 방법이 더 편리하다.

(11)식을 이용하고 이와 같은 방법에 의해서 Z-test한 결과를 Table 2에 나타내었다. 200°C 이하의 온도에서 살펴보면 regime (I) kinetics를 하

Table 2. The Results of Lauritzen Z-Test

crystallization temperature (°C)	regime (I) $L(\text{Å}) \leq$	regime (II) $L(\text{Å}) \geq$	regime(III) $L(\text{Å}) \leq$
180	0.79	149.7	47.35
185	0.98	229.7	72.63
190	1.27	381.9	120.76
195	1.72	705.5	223.09
200	2.51	1500.7	474.56
205	4.03	3880.0	1226.97
210	7.46	13284.9	4201.00

$X = K_g$, for test of regime (I), $Z \leq 0.01$.

$X = 2K_g$, for test of regime (II), $Z \geq 1$.

$X = 2K_g$, for test of regime (III), $Z \leq 0.1$.

기 위해서는 라멜라의 폭이 0.79~2.51 Å 보다 작아야 하며, regime (III) kinetics를 하기 위해서는 라멜라의 폭이 47~475 Å 보다 작아야 하는데 이들은 모두 적절치 못하다고 할 수 있다. 한편, regime (II) kinetics를 하기 위해서는 라멜라의 폭이 150~1500 Å 이상이면 되기 때문에 적절하다고 판단할 수 있다. 보통 라멜라가 수백~수천 Å 범위에 있으면 적절하기 때문이다. 결정화 온도가 205, 210 °C 인 경우 Z-test한 값들이 위에서 설명한 경우보다 약간 커지지만 Fig. 4의 결과에서 regime transition이 일어나지 않는다는 사실을 알았고, regime (I) 이나 regime (III)라고 생각하는 경우에는 regime (II)라고 생각하는 경우보다 훨씬 라멜라 폭에 대한 현실성이 없다. 따라서 PTMT인 경우 regime (II) kinetics에 의해서 결정화가 이루어지며 (6)식에서의 i 값은 2라고 할 수 있다.

(6)식에서 $i=2$ 인 경우, K_g 값으로부터 σ_e 값을 계산할 수 있는데 이렇게 구한 PTMT의 σ_e 값은 1049.4 erg/cm²이었다. 그런데 side surface의 단위 면적당 계면에너지인 σ 는 다음 식에 의해 구할 수 있다.¹⁴

$$\sigma = 0.1(\Delta H_f) (a_o b_o)^{1/2} \quad (12)$$

위 식으로부터 계산한 PTMT의 σ 값은 10.37 erg/cm²이었고, σ_e 로부터 계산한 σ_e 값은 101.20 erg/cm²이었다.

일단 σ_e 값을 알면 결정 생성시 분자쇄의 굽힘(folding)에 필요한 에너지 q 를 다음 식으로부터 구

할 수 있다.¹⁵

$$q = 2a_o b_o \sigma_e \quad (13)$$

이 값의 크기로 분자쇄의 회전에 따른 에너지 장벽의 크기를 예상할 수 있는데 q 값이 작으면 회전이 용이함을 의미한다. q 값은 σ_e 보다도 분자쇄 구조와 관련이 있는데 q 값에 영향을 주는 가장 큰 인자는 분자쇄 고유의 stiffness이고 분자쇄가 꺾일 때까지의 길이 등이 있다.¹⁵ (13)식으로부터 구한 PTMT의 q 값은 약 33.03 kJ/mol (7.89 kcal/mol)이었다. Lovinger 등¹⁶ 의하면 polyether와 같이 매우 유연한 쇠를 가진 고분자의 q 값은 약 12.6 kJ/mol (3 kcal/mol) 근방이며, polystyrene이나 poly(tetrafluoroethylene)과 같은 stiff한 고분자의 q 값은 약 29.3~33.5 kJ/mol (7~8 kcal/mol)이며, polyethylene과 같은 중간 고분자의 q 값은 약 20.9 kJ/mol (5 kcal/mol) 정도이다. PET는 약 54.8 kJ/mol (13.1 kcal/mol) 정도의 q 값을¹³ 갖는데 비해, PTMT는 33.03 kJ/mol로 PET에 비해 약 40% 정도 작은 q 값을 나타내 PET보다 분자쇄가 유연하며, 따라서 결정이 빠르게 생성됨을 알 수 있다.

Fig. 6은 PTMT에 대해서 결정화 속도에 관여하는 두 가지 요인인 확산 효과와 핵생성 효과를 실험에서 구한 값들과 (3), (4)식을 이용하여 결정화 온도에 대하여 나타낸 것이다. 그림에서 보면 결정화 온도가 증가함에 따라 PTMT의 $\Delta G_n/RT$ 값은 점차 감소하는데 이는 결정화 온도가 증가할수록 확산이 쉽게 일어나게 됨을 의미한다. 반면에 결정화 온도의 증가에 따라 $\Delta G^*/kT$ 의 값은 약간씩 증가하다가 200 °C를 넘어서면서 급격한 증가를 보이고 있는데 이것은 결정화 온도가 증가할수록 임계 크기의 핵생성에 필요한 에너지가 커지게 되어 핵생성이 어려워지게 됨을 의미한다. 그런데 실제 결정화 속도에 영향을 주는 요인은 이 둘을 합친 $(\Delta G_n/RT + \Delta G^*/kT)$ 값으로 그림에서 보면 결정화 온도가 증가함에 따라 $\Delta G_n/RT$ 의 감소에 의해 $(\Delta G_n/RT + \Delta G^*/kT)$ 값은 감소하다가 175 °C 근처에서 $\Delta G^*/kT$ 의 증가로 다시 증가하는 것을 볼 수 있다. 이때 $(\Delta G_n/RT + \Delta G^*/kT)$ 값이 최소가 되는 곳에서 결정화 속도가 가장 빨라지게 되고 $(\Delta G_n/RT + \Delta G^*/kT)$ 값

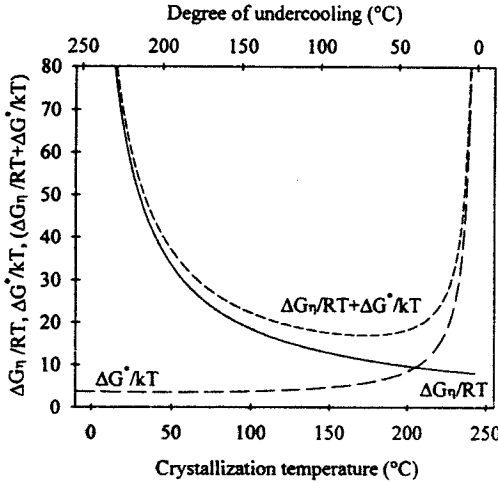


Figure 6. Changes of $\Delta G_n/RT$, G^*/kT , and $(\Delta G_n/RT + \Delta G^*/kT)$ as a function of crystallization temperature of PTMT.

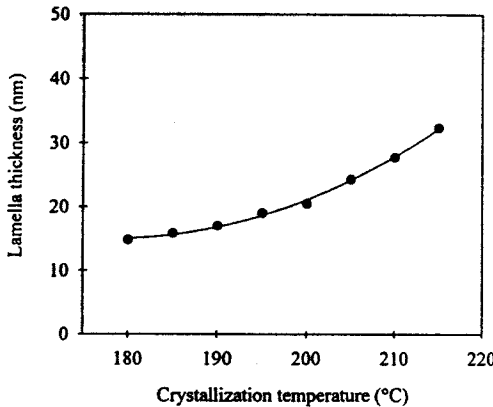


Figure 7. Dependence of lamella thickness in PTMT on the crystallization temperature.

이 클수록 결정화 속도가 늦어지게 된다. 본 실험에서는 결정화 온도를 180 °C에서 210 °C 사이의 온도 구간에서 하였는데 이것은 degree of undercooling 이 34~64 °C 사이의 구간이고 모든 실험은 결정화 온도가 증가할수록 ($\Delta G_n/RT + \Delta G^*/kT$) 값이 증가하는 부분에서 행하여졌으므로 본 실험 구간에서 결정화 온도의 증가에 따라 결정화 속도가 감소하였음을 알 수 있다.

한편, 결정성 고분자의 용융온도 (T_m)와 라멜라

두께 (l) 사이에는 다음과 같은 Thomson 식이 적용된다.¹⁷

$$T_m = T_m^o \left(1 - \frac{2\sigma_e}{l \Delta H_F} \right) \quad (14)$$

원래 이 식은 라멜라 두께 변화에 따른 용점 변화를 보기 위한 식이지만, T_m^o , ΔH_F , σ_e 값을 알고 있으므로 DSC 용융곡선으로부터 다음과 같이 라멜라 두께를 계산하는데 이용될 수 있다.

$$\frac{1}{l} = \frac{\Delta H_F}{2\sigma_e} \left(1 - \frac{T_m}{T_m^o} \right) \quad (15)$$

(15)식으로부터 구한 각 결정화 온도 변화에 따른 라멜라 두께 변화를 Fig. 7에 나타내었는데 결정화 온도가 증가함에 따라 라멜라 두께는 150 Å에서 320 Å 정도로 증가하였다.

결 론

새로운 폴리에스테르계 섬유로 사용될 수 있는 poly(trimethylene terephthalate) (PTMT)를 테레프탈산과 1,3-propanediol로부터 축중합시켜 얻은 후 이의 등은 결정화 거동을 DSC로 분석하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

전체적으로 보면 PTMT의 등은 결정화 속도는 매우 빠르게 나타났으며, 등은 결정화에 의한 Avrami 지수는 결정화 온도에 따라 2.8~3.2 사이의 값을 나타내었다. 전체 결정화에서 1차 결정화가 차지하는 비율은 결정화 온도에 관계없이 80% 정도로 일정하였다.

Lauritzen-Hoffman 식을 이용하여 분자쇄의 확산과 핵 생성이 결정화에 미치는 영향을 검토하였다. PTMT인 경우 180~210 °C 범위에서 결정화 시키는 경우 결정 성장 메카니즘이 달라지는 regime transition은 일어나지 않았으며, Lauritzen Z-test에 의한 결과 regime 거동은 regime (II) kinetics를 따랐다. PTMT의 결정화시 측면 표면자유에너지 (σ) 값은 10.37 erg/cm²이었고, 말단 표면자유에너지 (σ_e) 값은 101.20 erg/cm²이었으며, 유연성을 나

타내는 q 값은 33.03 kJ/mol이었다.

감사의 글: 본 연구는 한국과학재단의 연구비지원 (과제번호 961-1101-002-2)에 의해 수행되었으며 연구비를 지원해준 한국과학재단에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. Shell Chemical, *Plastic Technology*, June, 13 (1995).
2. H. L. Traub, P. Hirt, and H. Herlinger, *Melliand Textilber.*, **76**, 702 (1995).
3. I. J. Desborough, I. H. Hall, and J. Z. Neisseer, *Polymer*, **20**, 545 (1979).
4. Y. H. Kim, K. J. Kim, and K. M. Lee, *J. Korean Fiber Soc.*, **34**, 860 (1997).
5. Y. H. Kim and J. S. Jang, *J. Korean Fiber Soc.*, **34**, 784 (1997).
6. F. J. Hybart and J. D. Platt, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2**, 1449 (1967).
7. B. Wunderlich, "Macromolecular Physics", vol. 2, p. 161, Academic Press, 1976.
8. J. I. Lauritzen, Jr. and J. D. Hoffman, *J. Appl. Phys.*, **44**, 4340 (1973).
9. J. D. Hoffman, G. T. Davis, and J. I. Lauritzen, Jr., "Treatise on Solid State Chemistry", Ed. by N. B. Hannay, vol. 3, p. 569, Plenum Press, N.Y., 1976.
10. C. C. Gonzalez, J. M. Perena, and A. Bello, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, **26**, 1397 (1988).
11. R. S. Barnum, J. W. Barlow, and D. R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 4065 (1982).
12. B. D. Carvalho and R. E. S. Bretas, *J. Appl. Polym. Sci.*, **55**, 233 (1995).
13. L. H. Plays and P. J. Phillips, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, **18**, 829 (1980).
14. S. Poulin-Dandurant, S. Perez, J. F. Revol, and F. Brisse, *Polymer*, **20**, 419 (1979).
15. J. D. Hoffman, L. J. Frolen, G. S. Loss, and J. I. Lauritzen, Jr., *J. Res. Natl. Bur. Stand., Sect. A*, **79**, 671 (1975).
16. A. J. Lovinger, D. D. Davis, and F. J. Padden, Jr., *Polymer*, **26**, 1595 (1985).
17. G. Bodor, "Structural Investigation of Polymers", p. 227, Ellis Horwood, Hungary, 1982.