

Polyester의 개질에 관한 연구 (제 8 보). 유연한 디올 Unit로 개질된 Poly(ethylene terephthalate)의 결정화 거동

安泰玩·金楨浩·鄭漢謨^{*†}

서울대학교 공과대학 공업화학과

*울산대학교 자연과학대학 화학과

(1988. 2. 1 접수)

Copolyester Studies VIII. Crystallization Behaviours of Poly(ethylene terephthalate) Modified by the Flexible Diol Unit

Tae Oan Ahn, Jung Ho Kim, and Han Mo Jeong^{*†}

Department of Chemical Technology, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

*Department of Chemistry, University of Ulsan, Ulsan 680-749, Korea

(Received February 1, 1988)

요약. 1,3-propanediol, 1,5-pentane diol, 1,6-hexane diol, 분자량이 300인 poly(ethylene glycol) 등을 제 3의 디올로 사용하여 poly(ethylene terephthalate)를 개질하여 개질된 copolyester의 결정화 거동을 비교하였다. 개질된 copolyester 중 제 3의 디올 함량이 약 4 몰%인 경우 유리전이온도 부근에서 승온시키면서 유리전이온도로 부터 일정 온도 위에서의 결정화 속도를 비교하거나, 녹는점 부근에서 등온 결정화시켜 동일 과냉각 상태에서의 결정화 속도를 비교하면 가해진 디올의 길이가 짧을수록 결정화 속도가 크게 촉진되었다. 이에 반해 녹는점 부근에서 강온 시키면서 동일 과냉각 상태에서의 결정화 속도를 비교하면 가해진 디올의 길이가 길수록 결정화 속도가 크게 촉진되었다.

ABSTRACT. The crystallization behaviours of poly(ethylene terephthalate) modified by 1,3-propane diol, 1,5-pentane diol, 1,6-hexane diol, or poly(ethylene glycol) of molecular weight 300 as a third component were studied by isothermal and nonisothermal crystallization. When the content of the third diol was about 4mol%, the isothermal crystallization rate at the same supercooling below the melting temperature and the nonisothermal crystallization rate at the same overheating above the glass transition temperature were increased more by the shorter flexible diol unit. On the contrary the nonisothermal crystallization rate at the same supercooling below the melting temperature was increased more by the longer flexible diol unit.

서 론

열가소성 플라스틱 중 poly(ethylene terephthalate)¹(PET), poly(etheretherketone)² 등은 비교적 결정화 속도가 느린 고분자들로 용융가공 시 가공 조건에 따라 결정화도, 결정형태 등이

크게 변하며, 이에 수반되는 물성이 큰 차이를 나타내므로 이들 고분자에 대한 결정화 동역학 혹은 열역학은 관심이 큰 분야 중의 하나이다. PET의 결정화 동역학에 관한 연구는 기핵제의 영향³, 분자량의 변화에 의한 영향³, 제 3의 단량체⁴ 혹은 블록⁵으로 개질된 copolyester에서 고

분자 구조의 변화에 의한 영향 등 여러 관점에서 많은 연구 결과가 보고되고 있는데, 특히 분자량이 300인 poly(ethylene glycol) (PEG-300)을 제 3의 디올로 사용하여 PET를 개질한 copolyester에서 PEG-300의 함량에 따른 copolyester의 결정화 거동은 전번 논문에서 상세히 기술한 바 있다⁶.

전번 논문⁷에서 PET를 1, 5-pentane diol(1, 5-PD)로 개질한 copolyester(PET/(1, 5-PD)T) 혹은 PET를 1, 6-hexane diol(1, 6-HD)로 개질한 copolyester(PET/(1, 6-HD)T)의 열적 성질에 관하여 기술하였는데 본 논문에서는 이들 copolyester의 결정화 거동을 PET를 1, 3-propene diol(1, 3-PD)로 개질한 copolyester(PET/(1, 3-PD)T)⁸ 혹은 PET를 PEG-300으로 개질한 copolyester(PET/(PEG-300)T)⁶의 결정화 거동과 비교 기술함으로써 쇄의 유연성을 증대시키는 제 3의 디올의 길이의 차이가 결정화 거동에 미치는 영향을 조사하였다.

실험

사용한 copolyester 합성 및 분석 방법은 전번 논문^{6~8}에서 기술하였으며 제 3의 디올로 1, 3-PD, 1, 5-PD, 1, 6-HD, PEG-300을 사용한 경우 copolyester의 분석 결과를 각각 Table 1~4에 나타내었다.

유리전이온도(T_g), 저온결정화온도(T_{cc}), 녹는점(T_m), 강온결정화온도(T_{mc})의 측정과 동온결정화 실험도 전번 논문⁶과 동일한 방법으로 행하였다.

결과 및 고찰

비등온 결정화. 용융 후 액체질소 속에서 급냉시켜 비결정성 상태로 만든 copolyester 시료를 10°C/min 속도로 승온시킬 때 결정화가 일어나는 저온 결정화 온도(T_{cc})의 변화를 Fig. 1에 도시하였는데, T_{cc} 는 1, 5-PD 혹은 1, 6-HD의 함량이 증가함에 따라 감소하였다 증가하는 양상을 보이고 있으며, T_{cc} 의 감소 정도는 1, 3-PD 혹은 PEG-300에서 훨씬 크게 나타남을 볼 수 있다. 이와 같은 T_{cc} 의 변화는 ethylene glycol

Table 1. PET/(1, 3-PD)T copolymers

Sample	Polymer Composition		Reduced Viscosity η_{sp}/c (dl/g)
	EG Unit (mol %)	1, 3-PD Unit (mol %)	
P- 1	100.0	0.0	0.66
P- 2	96.2	3.8	0.61
P- 3	86.8	13.2	0.61
P- 4	78.0	22.0	0.59
P- 5	68.6	31.4	0.58

Table 2. PET/(1, 5-PD)T copolymers

Sample	Polymer Composition		Reduced Viscosity η_{sp}/c (dl/g)
	EG Unit (mol %)	1, 5-PD Unit (mol %)	
P- 6	96.1	3.9	0.62
P- 7	91.3	8.7	0.65
P- 8	86.5	13.5	0.66
P- 9	82.0	18.0	0.65
P-10	77.5	22.5	0.65
P-11	71.7	28.3	0.66

Table 3. PET/(1, 6-HD)T copolymers

Sample	Polymer Composition		Reduced Viscosity η_{sp}/c (dl/g)
	EG Unit (mol %)	1, 6-HD Unit (mol %)	
P-12	96.1	3.9	0.63
P-13	91.7	8.3	0.65
P-14	86.4	13.6	0.64
P-15	81.8	18.2	0.65
P-16	77.8	22.2	0.68
P-17	72.2	27.8	0.67

Table 4. PET/(PEG-300)T copolymers

Sample	Polymer Composition		Reduced Viscosity η_{sp}/c (dl/g)
	EG Unit (mol %)	PEG-300 Unit (mol %)	
P-18	98.2	1.8	0.65
P-19	96.0	4.0	0.73
P-20	94.3	5.7	0.68
P-21	89.5	10.5	0.65

(EG)보다 길이가 긴 제 3의 디올 성분이 첨가되어 고분자 쇄의 유연성이 증가하여 copolyester의 결정화 속도가 증가되는 효과와 결정화 할 수 없는 제 3의 디올 성분에 의하여 결정화 속도가

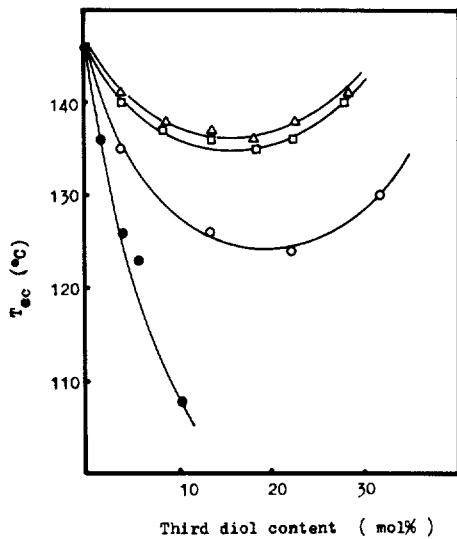


Fig. 1. Effect of the third diol unit on the T_{cc} of copolyester: (○) PET/(1,3-PD)T, (△) PET/(1,5-PD)T, (□) PET/(1,6-HD)T, (●) PET/(PEG-300)T.

감소되는 효과가 복합적으로 나타난 것으로 생각되며, 이는 결정화 동역학 이론으로부터 다음과 같이 설명할 수 있다.

결정의 성장속도 G 는 고분자 결정화에 관한 동역학 이론으로부터 다음 식 (1)과 같이 나타낼 수 있다^{9~10}.

$$G = G_0 \exp\left(-\frac{\Delta F^*}{RT_c}\right) \exp\left(-\frac{\Delta \phi^*}{RT_c}\right) \quad (1)$$

여기서 ΔF^* 는 고분자 쇄가 성장하고 있는 결정표면으로 확산 이동하는데 필요한 활성화 에너지이고, $\Delta \phi^*$ 는 임계크기의 결정핵이 형성되는데 소요되는 결정화 에너지이고, T_c 는 결정화 온도이다. 또 R 은 기체상수, G_0 는 고분자 쇄의 확산이동과 기핵형성 이외의 고분자 구조가 결정화에 미치는 영향을 포함하는 항으로 보통 온도와 무관한 것으로 생각한다¹¹. 이중 ΔF^* 는 WLF time-temperature superposition principle로 부터 다음 식 (2)로 표현할 수 있고¹², $\Delta \phi^*$ 는 다음 식 (3)으로 표현할 수 있다¹³,

$$\Delta F^* = \frac{4120 T_c}{51.6 + T_c - T_g} \quad (2)$$

$$\Delta \phi^* = \frac{4b_0 \sigma_n \sigma_e T_m}{\Delta H(T_m - T_c)} \quad (3)$$

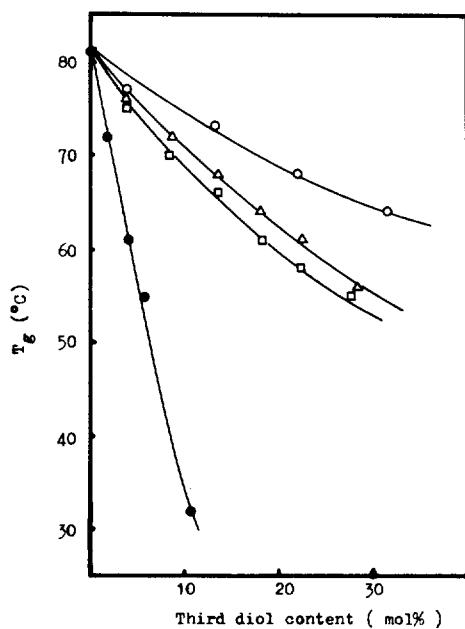


Fig. 2. Effect of the third diol unit on the T_g of copolyester: (○) PET/(1,3-PD)T, (△) PET/(1,5-PD)T, (□) PET/(1,6-HD)T, (●) PET/(PEG-300)T.

위 식에서 σ_n 과 σ_e 는 각각 쇄와 평행, 수직 방향의 결정표면의 단위 면적 당 자유에너지이고, b_0 는 두 fold plane 사이의 거리이며, ΔH 는 결정성분의 단위 부피 당 녹음열이다.

식 (1), (2), (3)으로 부터 T_g 부근에서 승온시키면서 결정화 시키는 경우는 $T_m - T_c$ 가 크므로, 즉 과냉각 정도가 크므로 $\Delta \phi^*$ 는 결정화 속도에 큰 인자가 되지 못하는 반면 $T_c - T_g$ 가 작으므로 ΔF^* 가 결정화 속도에 큰 인자가 됨을 알 수 있다. 따라서 Fig. 1에서 소량의 제 3의 디올이 첨가된 경우 T_{cc} 가 감소, 즉 결정화 속도가 증가하는 것은 T_g 의 감소로 ΔF^* 가 감소한 것이 중요 원인으로 생각할 수 있으나, Fig. 2에서 T_g 의 감소 정도는 가해진 디올의 길이가 길수록 큰데 반해 T_{cc} 는 이와 순서가 일치하지 않음을 볼 수 있다. 이와 같은 차이는 가해진 디올의 길이가 길수록 T_g 가 크게 감소하여 ΔF^* 의 감소에 크게 기여하지만, 디올 자체가 결정화 할 수 없는 부분으로 작용하여 결정화 속도를 지연시키는 효과는 디올의 길이가 길수록 크게 나타나므로 이 영향이 함께 나타난 결과로 생

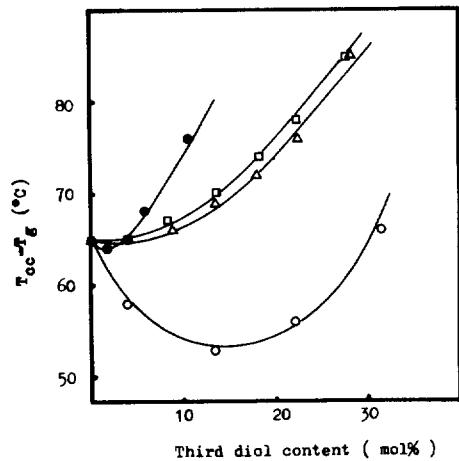


Fig. 3. Effect of the third diol unit on the $T_{cc}-T_g$ values of copolyester: (○)PET/(1,3-PD)T, (△)PET/(1,5-PD)T, (□)PET/(1,6-HD)T, (●)PET/(PEG-300)T.

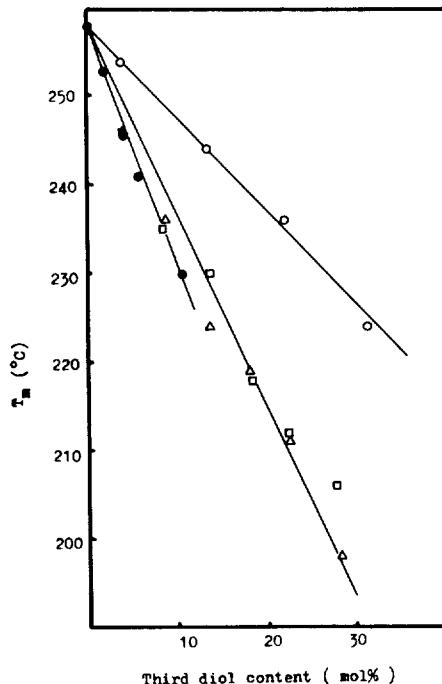


Fig. 5. Effect of the third diol unit on the T_m of copolyester: (○)PET/(1,3-PD)T, (△)PET/(1,5-PD)T, (□)PET/(1,6-HD)T, (●)PET/(PEC-300)T.

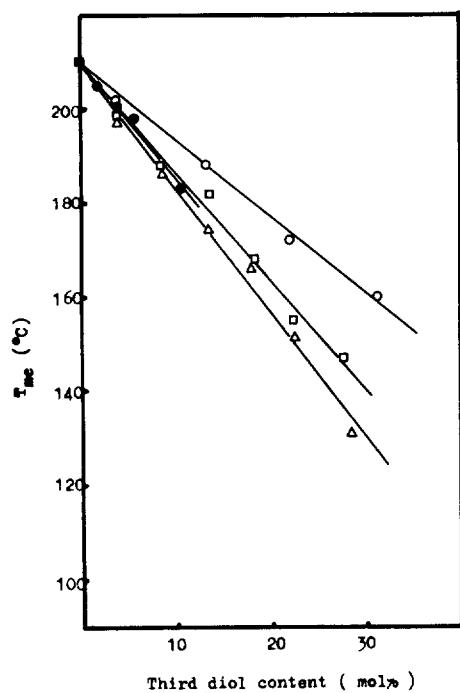


Fig. 4. Effect of the third diol unit on the T_{mc} of copolyester: (○)PET/(1,3-PD)T, (△)PET/(1,5-PD)T, (□)PET/(1,6-HD)T, (●)PET/(PEG-300)T.

각 할 수 있다.

따라서 가해진 디올에 의한 T_g 의 변화에 따른 ΔF^* 의 변화의 영향을 최소로 하고 고분자 쇄

의 구조에 의한 결정화 속도의 변화를 비교하기 위하여¹⁴ $T_{cc}-T_g$ 값을 Fig. 3에 도시하였는데 가해진 디올의 길이가 길수록 $T_{cc}-T_g$ 값이 증가, 즉 결정화 속도가 감소하고 있음을 볼 수 있다.

한편 Fig. 4에는 녹는점 이상에서 충분히 용융시킨 copolyester를 강온시킬 때 결정화가 일어나는 강온 결정화온도 T_{mc} 의 변화를 도시하였는데, 공통적으로 제 3의 디올 성분이 증가함에 따라 T_{mc} 가 감소하는 경향을 보이고 있으나 디올의 길이에 따른 어떤 규칙성을 관찰할 수는 없다. 이와같은 T_{mc} 의 감소는 식 (3)에서 보는 바와 같이 T_m 부근에서 결정화하는 경우는 $\Delta\phi^*$ 가 결정화 속도에 큰 영향을 미치며, T_m-T_c 값이 작아지면 $\Delta\phi^*$ 가 커지므로 해당 copolyester 와 T_m 이 감소하는 경우 충분한 결정화 속도를 갖기 위해서는 T_{mc} 가 감소하여야 함에 의한 것임을 알 수 있다. 그러나 Fig. 4의 T_{mc} 의 감소 순서는 Fig. 5의 T_m 의 감소 순서와 일치하

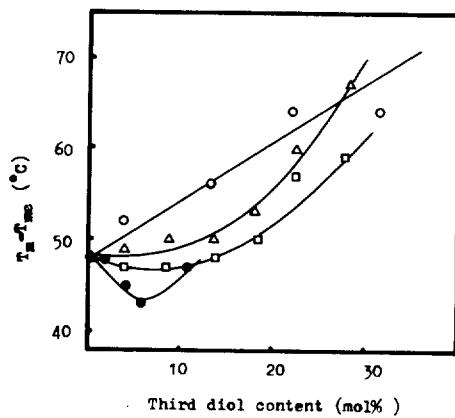


Fig. 6. Effect of the third diol unit on the $T_m - T_{mc}$ value of copolyester: (○)PET/(1,3-PD)T, (△)PET/(1,5-PD)T, (□)PET/(1,6-HD)T, (●)PET/(PEG-300)T.

지는 않는데 이는 T_{mc} 의 감소는 $\Delta\phi^*$ 의 영향이 외에 G_0 , ΔF^* 의 변화에 의한 영향이 복합적으로 나타남에 의한 것으로 생각된다.

T_m 부근에서 결정화 하는 경우 결정화에 미치는 $\Delta\phi^*$ 의 영향을 최소로 하고 고분자 쇄의 구조 변화에 의한 결정화 속도의 변화를 보기 위하여 $T_m - T_{mc}$ 값을 Fig. 6에 도시하였는데, 가해진 디올의 양의 증가함에 따라 $T_m - T_{mc}$ 가 감소하였다. 증가, 즉 결정화 속도가 증가하였다 감소하는 경향을 보이고 있으며, 가해진 제 3의 디올에 의한 $T_m - T_{mc}$ 의 증가, 즉 결정화 속도의 지연효과는 길이가 짧은 디올 일수록 적은 조성에서부터 나타남을 볼 수 있다. 이러한 변화는 가해진 제 3의 디올이 쇄의 유연성을 증대시키고 ΔF^* 를 감소시켜 결정화를 촉진시키는 역할을 함과 동시에 결정화 할 수 없는 성분으로 작용하여 결정화를 지연시키는 역할이 복합적으로 나타난 결과로 생각되며, 가해진 디올에 의한 결정화속도의 촉진 효과는 긴 쇄의 디올이 소량 첨가된 경우 우선적으로 나타나며, 결정화 할 수 없는 성분으로 결정화를 방해하는 작용은 함량이 증가함에 따라 점차 커짐을 알 수 있다.

이상의 비등은 결정화에서 얻은 결과에서 PET 중의 EG 를 EG 보다 길이가 긴 유연한 디올로 치환시키는 경우 가해진 디올의 길이가 길수록 쇄의 유연성이 증가하고 ΔF^* 가 감소하여 결정화

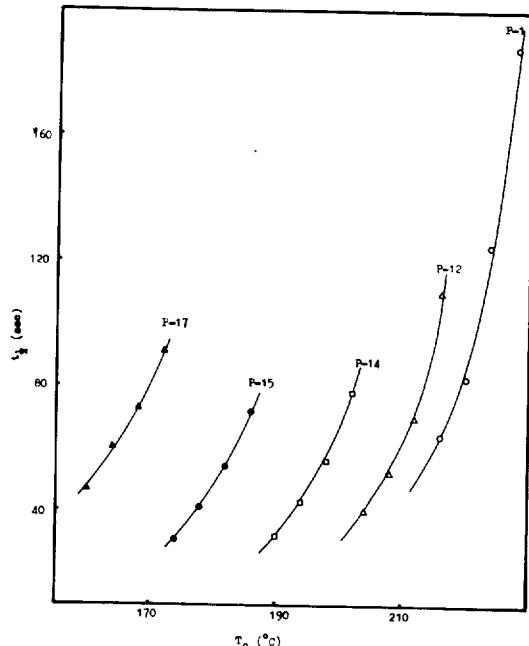


Fig. 7. Crystallization half time versus crystallization temperature in isothermal crystallization of PET/(1,6-HD)T.

속도를 증가시키나, 결정화 할 수 없는 성분으로 결정화 속도를 저연시키는 효과도 길이가 길수록 크게 나타나 전체적인 결정화 거동에서는 이러한 효과가 복합적으로 나타남을 알 수 있는데, 비교적 쇄의 큰 이동이 없이 결정화가 진행될 것으로 생각되는 T_g 부근에서의 비등온 결정화 속도를 일정 $T_c - T_g$ 에서 비교하면 Fig. 3에서 가해진 디올의 쇄가 짧을수록 결정화 촉진 효과가 크게 나타나고, 쇄의 큰 이동이 비교적 용이한 T_m 부근에서의 비등온 결정화 속도를 일정 $T_m - T_c$, 즉 일정 과냉각 상태에서 비교하면 Fig. 6에서 가해진 디올의 쇄가 길수록 결정화 촉진 효과가 크게 나타남을 볼 수 있다.

Crystallization Half Time($t_{1/2}$). 일정 온도를 유지시키면서 등온 결정 시킨 경우 가해진 제 3의 디올이 copolyester의 결정화에 미치는 영향을 보기 위하여 제 3의 디올 성분으로 1,6-HD 가 가해진 경우 copolyester의 결정 가능한 부분 중 $\frac{1}{2}$ 이 결정화하는데 필요한 시간, $t_{1/2}$ 의 변화를 Fig. 7에 도시하였는데 T_c 와 1,6-HD의 함

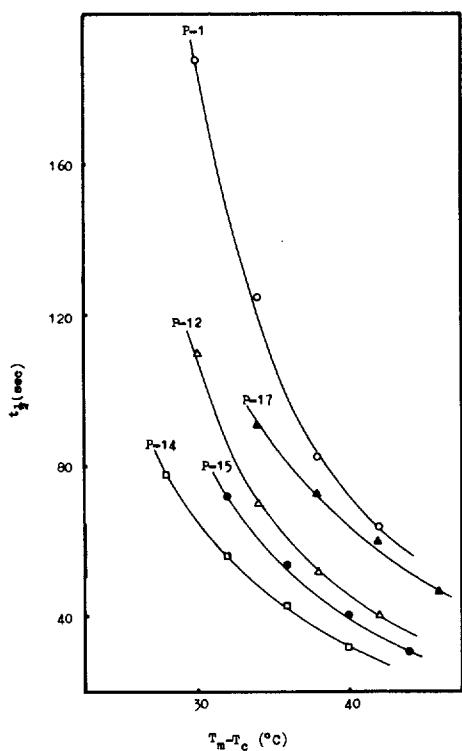


Fig. 8. Crystallization half time versus degree of supercooling in isothermal crystallization of PET/(1,6-HD)T.

량이 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 (3)에서 T_c 가 증가하는 경우 $T_m - T_c$ 가 감소하여 $\Delta\phi^*$ 가 증가하므로 기핵 형성이 어려워 결정화가 크게 지연되며, 1,6-HD의 함량이 증가하는 경우 T_m 이 감소하므로 역시 동일 T_c 에서 결정화하는 경우 $T_m - T_c$ 가 감소하여 결정화가 크게 지연됨에 의한 것임을 알 수 있다.

한편 Fig. 8에는 $\Delta\phi^*$ 값이 거의 같은 동일한 과냉각 상태에서의 copolyester의 결정화 속도를 비교해 보기 위하여 각 copolyester의 $t_{1/2}$ 값을 $T_m - T_c$ 값에 대해 도시하였는데, 이 경우 1,6-HD의 함량이 증가함에 따라 $t_{1/2}$ 이 감소하다가 과량의 1,6-HD 이 도입된 경우 $t_{1/2}$ 이 다시 증가하는 양상을 보이고 있다. 이러한 경향은 소

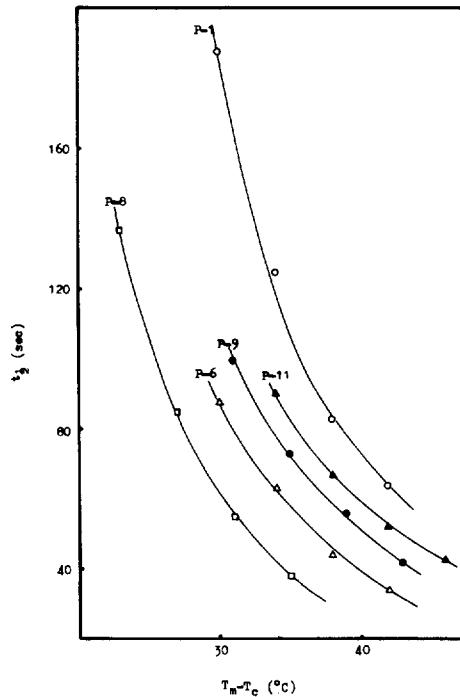


Fig. 9. Crystallization half time versus degree of supercooling in isothermal crystallization of PET/(1,5-PD)T.

량의 1,6-HD 이 도입된 경우는 쇄의 유연성이 증가하여 결정화 속도가 증가하는 현상이 우선적으로 나타나나, 과량의 1,6-HD 이 도입된 경우는 결정화할 수 없는 쇄의 부분이 들어남에 따라 도입된 1,6-HD에 의해 결정화 속도가 지연됨에 따른 것으로 생각된다. 한편 Fig. 9와 Fig. 10에는 PET/(1,5-HD)T 와 PET/(1,3-PD)T 의 $T_m - T_c$ 에 대한 $t_{1/2}$ 의 변화를 도시하였는데 모두 가해진 제 3의 디올 성분이 증가함에 따라 $t_{1/2}$ 이 감소하였다 증가하는 양상을 보이고 있으며, 이러한 경향은 전번 논문⁶에서 PET/(PEG-300)T 에서의 경향과도 동일하며, 네 가지 copolyester에서 모두 가해진 디올 함량이 10 몰% 부근에서 $t_{1/2}$ 이 다시 증가하는 양상을 보이고 있다.

Fig. 11에는 가해진 제 3의 디올의 함량이 3.8~4.0 몰%로 거의 동일한 경우 디올의 종류에 따른 결정화 속도의 변화를 $T_m - T_c$ 에 대해 도시하였는데, 디올의 질이가 증가함에 따라 결정

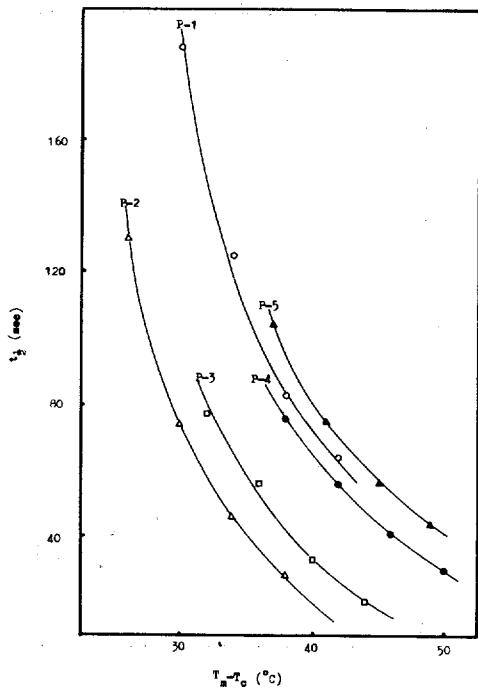


Fig. 10. Crystallization half time versus degree of supercooling in isothermal crystallization of PET/(1,3-PD)T.

화 속도의 증가 효과가 감소하고 있음을 볼 수 있다. 이 결과는 T_m 부근에서의 비등온 결정화 결과인 Fig. 6 과는 그 경향이 반대로 오히려 T_g 부근에서의 비등온 결정화 결과인 Fig. 3의 결과와 동일한 경향을 나타내고 있다. 이러한 상반된 결과는 본 연구자의 생각으로는 결정화 온도에 도달하는 방법이 비등온 결정화인 경우는 강온이 비교적 서서히 진행되므로 장거리에 걸친 쇄의 재배열이 가능하여 긴 쇄의 유연성이 유리하게 작용할 수 있으나, 등온결정화의 경우는 짧은 시간에 급냉시켜 결정화 시키므로 쇄의 큰 재배열이 없이 결정화가 진행되므로 산재하는 긴 쇄가 오히려 결정의 방해 요인으로 작용하며 단거리에 걸친 재배열에는 오히려 짧은 쇄에 의한 부분적 유연성의 증대가 유리하게 작용할 수 있기 때문에 생각되나 정확한 메카니즘적인 설명은 아직 부족하다.

결정화 동역학. 앞에서 관찰한 제 3의 디올의 함량 및 T_c 의 변화에 따른 $t_{1/2}$ 의 변화를 Avrami

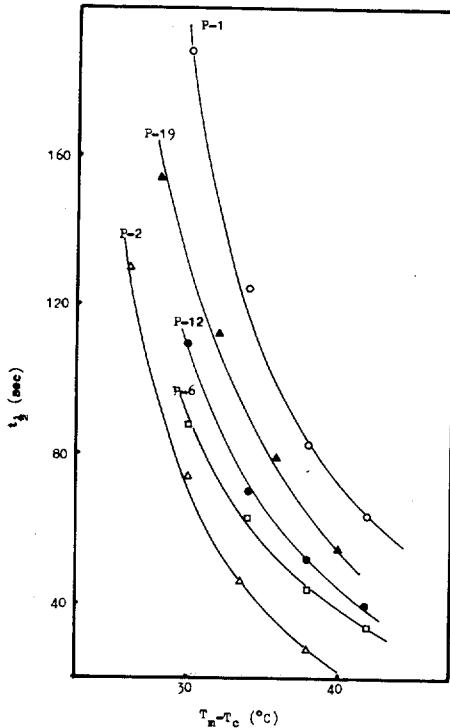


Fig. 11. Crystallization half time versus degree of supercooling in isothermal crystallization.

equation [식 (4)]를 이용하여 해석 하였다¹⁵.

$$\log(-\ln(1-X_t)) = \log k_n + n \log t \quad (4)$$

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

1,6-HD를 포함하는 copolyester를 등온 결정화시켜 $\log(-\ln(1-X_t))$ 값을 $\log t$ 값에 대해 도시하여 Fig. 12에 나타내었는데 전면 논문⁶의 PEG-300을 제 3의 디올로 사용한 경우에서와 같이 초기의 primary crystallization과 후반부의 secondary crystallization이 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. 등온 결정화에서 T_c 가 증가함에 따라 n 값이 감소하는 것은 일반적으로 고분자의 결정화에서 관찰할 수 있는 경향이

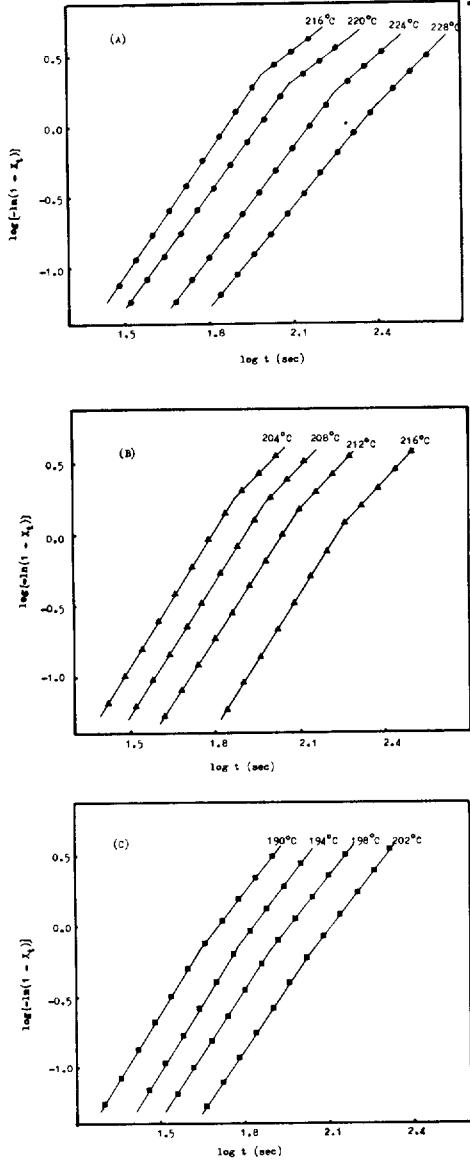


Fig. 12. Avrami plots of PET/(1,6-HD) T containing (A) 0 mol%, (B) 3.9 mol%, (C) 13.6 mol% 1,6-HD unit.

며¹⁶, T_c 가 증가할수록 n' 이 증가하는 것은 높은 온도에서 결정화 할 수 있는 부분의 양이 작아지므로 primary crystallization과 secondary crystallization이 그 성장기구에 큰 차이를 갖지 않음에 기인하는 것으로 생각된다. 또 1,6-HD의 함량이 증가함에 따라 secondary crystallization이 결정화 초기에 나타남을 관찰할 수 있는

Table 5. $t_{1/2}$, n , and k_n values of copolymers

Sample	T_c (°C)	$ T_m - T_c $ (°C)	$t_{1/2}$ (sec)	n	k_n (sec $^{-n}$)
P- 1	216	42	64	2.80	6.07×10^{-6}
	220	38	83	2.70	4.56×10^{-6}
	224	34	125	2.56	2.97×10^{-6}
	228	30	188	2.38	2.68×10^{-6}
P- 2	216	38	28	3.74	2.68×10^{-6}
	220	34	46	3.45	1.27×10^{-6}
	224	30	74	3.14	9.36×10^{-7}
	228	26	130	2.88	5.66×10^{-7}
P- 3	200	44	20	3.65	1.24×10^{-5}
	204	40	33	3.31	6.52×10^{-6}
	208	36	56	3.04	3.36×10^{-6}
	212	32	77	2.84	3.04×10^{-6}
P- 4	186	50	30	2.53	1.27×10^{-4}
	190	46	41	2.50	6.44×10^{-5}
	194	42	56	2.40	4.42×10^{-5}
	198	38	76	2.36	2.52×10^{-5}
P- 5	175	49	44	2.40	7.88×10^{-5}
	179	45	56	2.39	4.60×10^{-5}
	183	41	75	2.33	2.96×10^{-5}
	187	37	104	2.31	1.52×10^{-5}
P- 6	204	42	34	3.30	6.12×10^{-6}
	208	38	44	3.22	3.54×10^{-6}
	212	34	63	3.14	1.55×10^{-6}
	216	30	88	3.14	5.43×10^{-7}
P- 8	189	35	38	2.97	1.41×10^{-5}
	193	31	56	3.02	3.64×10^{-6}
	197	27	85	2.97	1.29×10^{-6}
	201	23	137	2.82	6.54×10^{-7}
P- 9	176	43	42	2.88	1.47×10^{-5}
	180	39	56	2.74	1.12×10^{-5}
	184	35	73	2.68	7.03×10^{-6}
	188	31	100	2.60	4.37×10^{-6}
P-11	152	46	43	2.49	5.94×10^{-5}
	156	42	52	2.38	5.71×10^{-5}
	160	38	67	2.42	2.64×10^{-5}
	164	34	90	2.38	1.55×10^{-5}
P-12	204	42	40	3.20	5.18×10^{-6}
	208	38	52	3.16	2.62×10^{-6}
	212	34	70	3.06	1.57×10^{-6}
	216	30	110	3.06	3.93×10^{-7}
P-14	190	40	32	3.27	8.30×10^{-6}
	194	36	43	3.24	3.53×10^{-6}
	198	32	56	3.10	2.64×10^{-6}
	202	28	78	3.00	1.46×10^{-6}

P-15	174	44	31	3.13	1.49×10^{-5}
	178	40	41	2.92	1.35×10^{-5}
	182	36	54	2.92	6.06×10^{-6}
	186	32	72	2.74	5.65×10^{-6}
P-17	160	46	47	3.00	6.68×10^{-6}
	164	42	60	2.94	4.10×10^{-6}
	168	38	73	2.82	3.86×10^{-6}
	172	34	91	2.69	3.72×10^{-6}

데 이것은 결정화 할 수 없는 제 3의 성분이 도입됨에 따라 primary crystallization에 기여할 수 있는 영역이 감소함에 기인하는 것으로 생각되며 이러한 현상은 공중합체에서 일반적으로 관찰되며^{4, 16} 본 논문의 1,3-PD, 1,5-PD, 그리고 전번 논⁶문의 PEG-300이 제 3의 디올로 사용된 경우 모두에서 공통적으로 관찰 할 수 있었다.

Table 5에 $t_{1/2}$, n 값과 함께 식 (5)로부터 k_n 값을 계산하여 나타내었는데, 3.8~4.0 몰%의 1,3-PD를 가한 경우 PET에 비해 동일 과냉각 상태에서 n 값이 증가하나 가해진 디올의 길이가 길어질수록 n 의 증가 정도가 감소하여 전번 논⁶문에서 PEG-300의 경우는 PET와 거의 동일한 값을 가짐을 볼 수 있었다.

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

이러한 결과는 n 값이 결정성장의 차원과 관련이 있는 상수이므로 소량의 유연한 1,3-PD가 가해진 경우 3 차원 공간으로의 결정성장이 촉진되나 가해진 양이 증가하거나 가해진 디올의 길이가 길어질수록 3 차원 공간으로의 결정 성장이 제한됨을 보여주며 이는 Fig. 11에서 등온 결정화에서 가해진 디올의 길이가 짧을수록 결정화 촉진효과가 효과적인 한 원인으로 생각된다.

연 용 문 헌

- D. Garcia, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **22**, 2063 (1984).
- C. N. Velisaris and J. C. Seferis, *Polym. Eng. Sci.*, **26**, 1574 (1986).
- P. C. Vilanova, S. M. Ribas, and G. M. Guzman, *Polymer*, **26**, 423 (1985).
- T. Yu, H. Bu, and J. Chen, *Makromol. Chem.*, **187**, 2697 (1986).
- A. Misra and S. N. Garg, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **24**, 983 (1986).
- T. O. Ahn, O. Y. Kim, and H. M. Jeong, *Polymer(Korea)*, **11**, 540 (1987).
- T. O. Ahn, S. W. Lee, and J. H. Kim, *Polymer (Korea)*, submitted.
- T. O. Ahn, T. W. Hwang, J. H. Kim, and H. M. Jeong, *Polymer(Korea)*, **11**, 361 (1987).
- D. Turnbull and J. C. Fisher, *J. Chem. Phys.*, **17**, 71 (1949).
- E. Martuscelli, *Polym. Eng. Sci.*, **24**, 563 (1984).
- A. J. Kovacs, C. Straupe, and A. Gonthier, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, **59**, 31 (1976).
- M. L. Williams, R. F. Landel, and J. D. Ferry, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 3701 (1955).
- N. A. Peppas and P. J. Hansen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 4787 (1982).
- E. A. Turi, Y. P. Khanna and J. A. Bander, "Thermal Analysis in Polymer Characterization (E. A. Turi, editor)", Heydin & Son, Philadelphia, 1981, p. 60.
- L. Mandelkern, "Crystallization of Polymer", McGraw-Hill, 1964.
- E. Martuscelli, M. Pracella, and L. Crispino, *Polymer*, **24**, 693 (1983).