

延伸 및 熱處理 條件이 PET Film의 微細構造에 미치는 影響

朴鍾範 · 崔錫哲* · 趙顯或

釜山大學校 工科大學 纖維工學科

*釜山大學校 家政大學 衣類學科

(1991. 3. 4 접수)

The Effect of Drawing and Annealing Condition on the Fine Structure of PET Film

Park Jong Bum, Choi Suk Chul* and Cho Hyun Hok

*Department of Textile Engineering, College of Engineering, Pusan National University,
Pusan, 609-735, Korea*

**Department of Clothing and Textiles, College of Home Economics, Pusan National University,
Pusan, 609-735, Korea*

(Received March 4, 1991)

Abstract—In order to investigate the fine structure of PET films, PET films were stretched at various draw ratios (2, 3, 4, 5) below T_g (72°C) and then annealed at various temperatures (125, 150, 175, 200°C) under free-annealed (FA) and taut-annealed (TA) conditions.

Such changes as thermal shrinkage, crystallinity, crystallite size, dynamic viscoelasticity and thermal behaviour were measured in relation to the draw ratio and annealing condition.

The following results were obtained.

1. Thermal shrinkage increased with increasing annealing temperature and draw ratio, but decreased in case of draw ratio 4 (draw ratio 3 at 200°C) and above it.
2. The degree of crystallinity of FA samples were higher than those of TA samples.
3. $\tan \delta$ of TA samples were less than those of FA samples, and storage moduli (E') and loss moduli (E'') of FA samples were less than those of TA samples; moreover, maximum $\tan \delta$ temperature of FA samples were shifted toward higher temperature than those of TA samples.
4. The melting endotherm (T_m) and heat of fusion (ΔH) of the PET film increased with the draw ratio and annealing temperature; in addition, premelting endotherm (T'_m) and heat of fusion ($\Delta'H$) of the local crystallization in the FA samples were larger than those of TA samples.
5. The X-ray diffraction pattern displayed sharp peaks gradually with the draw ratio and annealing temperature.
6. Crystallite sizes of FA samples were larger than those of TA samples.

1. 서 론

결정성 고분자 물질의 구조와 물성은 연신이나 열처리 조건에 따라 달라짐은 잘 알려진 사실이며, 이들 조건에 따른 구조 및 물성의 변화에 대하여 Polyethylene terephthalate(PET)에 관한 많은 연구가 발표되어 있다.¹⁻¹⁴⁾

Dumbleton¹⁾은 연신된 PET 섬유를 여러 온도에

서 열처리하여 이에 따른 구조변화에 관한 보고에서 연신 직후의 extended chain이 열처리에 의해 folded chain으로 생성되어 역학적 성질의 변화를 가져온다고 하였다. N.V. Bhat 등⁷⁾은 연신효과가 PET 섬유의 분자배향과 결정화도에 미치는 영향을 검토하여, 섬유의 연신비는 섬유의 구조를 지배하는 중요한 인자라고 보고하였다. Groeninckx 등^{8,9)}은 등온결정화 시킨 PET의 구조 및 형태에 대하여 조

사하여 고온(200°C) 이상에서 결정화된 PET는 그 이후의 열처리에 의해 그다지 큰 영향을 받지 않는다고 하였으며, 최근 Gupta 등¹⁰⁻¹³⁾은 PET fiber를 긴장 및 무긴장 상태에서 열고정온도 및 시간 등을 달리하였을 때 이들 조건이 미세구조와 역학적 성질에 미치는 영향을 검토하였다. Biangardi 등¹⁴⁾에 의하면 PET film의 연신비 및 연신온도에 따른 역학적 성질은 분자배향과 tie molecule의 수에 관계 있다고 보고하였다. M.V.S. Rao 등¹⁷⁾은 PET 섬유를 연신하여, 시차주사열량장치(DSC)에서 열처리한 후 열적거동을 조사하여, T_g 부근의 흡열전이(endotherm transition)는 nematic type mesophase의 용융에 의하여 나타나며, 예비흡열전이(premelting endotherm transition)는 예비배향(preorientation), 미결정의 크기 및 분포에 의해 영향을 받으며, 보다 크고 완전한 결정 형성 이전의 아주 작은 결정의 용융에 의한다고 하였다.

그리고 崔¹⁸⁾는 PET filament의 연신비 및 연신 온도 등에 따른 물성을 조사하여 결정축의 배향양식이 a축 및 c축의 배향특성을 잘 반영시키는 각 연신섬유의 강·신도 특성에 미치는 측정온도 및 인장속도의 영향을 명확히 했고, 張¹⁹⁾은 무정형 film을 super draw 온도(79°C)와 T_g 온도 부근(72°C)에서 일정비로 습연신한 것을 열처리온도 및 시간을 달리하여 시료의 구조와 물성을 조사하여 결정화도, 미결정의 크기, 결정배향함수 등이 분자쇄의 entanglement가 하나의 segment로 변형하는 79°C에서 연신한 시료가 T_g 부근에서 연신한 것보다 그 값이 작다고 보고하였다.

그러나 본 연구에서는 T_g 보다 약간 낮은 온도에서 무정형 PET film을 연신한 후 긴장 및 무긴장 열처리하여 이들 시료에 대한 열수축, 결정화도, X-ray 회절, 동적 점탄성 및 DSC 분석 등을 통하여 연신 및 열처리조건이 PET film의 미세구조의 변화에 미치는 영향을 검토하였다.

2. 실험

2.1 시료

실험에 사용한 시료는 Toray社(日)에서 제공된 무정형 film을 일축 수동 연신기로 항온 수조내(72 ± 1°C)에서 연신속도 1 cm/min, 연신비 2, 3, 4 및

5배로 연신한 후 silicon oil 내에서 125, 150, 175 및 200°C에서 10분간 긴장(taut annealing) 및 무긴장(free annealing) 상태로 열처리하였다. 그리고 silicon oil의 제거는 n-heptane으로 하였으며, 충분히 수세한 후 진공 데시케이터에 넣어 건조한 것을 시료로 사용하였다.

2.2 열수축 측정

열수축은 silicon oil내에서 열처리한 후 수축 길이를 측정하여 원래 길이와의 비로 구하였으며 다음식으로 계산하였다.

$$\text{열수축율(\%)} = \frac{L - L'}{L} \times 100 \quad (1)$$

여기서, L : 열처리전의 시료길이

L' : 열처리후의 시료길이

2.3 밀도 및 결정화도

밀도는 사염화탄소(CCl₄)와 n-heptane(CH₃(CH₂)₅CH₃)의 혼합액으로 밀도구배관을 이용하여 온도 23°C에서 측정하였으며, 결정화도는 측정한 각 시료의 밀도로부터 아래식에 의하여 계산하였다.

$$X_c(\%) = \frac{d_c(d - d_a)}{d(d_c - d_a)} \times 100 \quad (2)$$

여기서, X_c : 결정화도(%)

d_c : 결정부분의 밀도(g/cm³)

d_a : 비결정부분의 밀도(g/cm³)

d : 측정된 시료의 밀도(g/cm³)

이 때 결정 및 비결정의 밀도는 Bunn 등²⁰⁾이 결정구조로부터 구한 $d_c = 1.455$ (g/cm³), $d_a = 1.335$ (g/cm³)의 값을 사용하였다.

2.4 X-선 회절

X-ray diffractometer system(D/max-A type, Rigaku Co., Japan)을 이용하여 Ni 필터로서 단색화한 CuK α 선으로 X-선 회절곡선을 얻었고, 겉보기 미결정의 크기는 공기산란의 보정을 한 후 다음의 Scherrer 식에서 (100)면의 크기를 계산하였다. 장차함수는 silicon의 (111)면 회절을 이용하여 보정하였으며, 각 회절의 프로파일(profile)을 가우스(Gauss) 형으로 가정하여 계산하였다.

$$t = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3)$$

여기서, t : 미결정의 크기(\AA)

β : 반가폭(radian)

K : Scherrer의 상수

λ : X-선의 파장(1.5418\AA)

θ : peak의 Bragg 각

반가폭 β 는 다음과 같이 Warren의 식²⁷⁾으로 보정을 하였다.

$$\beta^2 = \beta_m^2 - \beta_s^2 \quad (4)$$

여기서, β_m : 실측 반가폭

β_s : silicon의 반가폭

이 때, 측정조건은 다음과 같다.

current; 15 mA

voltage; 30 kV

X-ray photograph은 X-ray diffractometer에 laue camera를 부착하여 아래 조건으로 촬영하였다.

current; 25 mA

voltage; 42.5 kV

exposure time; 50 min

camera distance; 5 cm

2.5 동적 점탄성

동적 점탄성의 변화를 보기 위하여 Rheovibron (DDV-II type, Toyo Baldwin Co., Japan)을 사용하여 다음과 같은 조건에서 측정하였다.

주파수: 110 HZ

승온온도: 2°C/min

온도범위: 20-200°C

시료길이: 30 mm

측정된 동적 손실 $\tan \delta$ 로부터 다음 식들에 의하여 동적탄성률(E') 및 동적 손실탄성률(E'')을 산출하였다.

$$E' = |E^*| \cos\theta \quad (5)$$

$$E'' = |E^*| \sin\theta \quad (6)$$

E^* : 복소탄성계수

여기서 $|E^*|$ 는 다음 식에 의하여 구하였다.

$$|E^*| = \frac{2.0}{A \cdot D - K} \cdot \frac{L}{S} \cdot 10^9 (\text{dyne/cm}^2) \quad (7)$$

A: 비례상수

D: dynamic force dial 값

L: 시료길이

S: 시료의 단면적

K: L=0일 때의 dynamic force 값

2.6 열분석

열분석은 시차주사열량장치(DSC-III type, Perkin-Elmer Co., USA)를 이용하여 N_2 기류 중에서 승온속도 20°C/min로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 열수축의 변화

연신에 의하여 PET film은 분자쇄가 통계학적으로 설명할 수 없는 열역학적으로 높은 energy level의 conformation 상태를 가지나 열처리에 의하여 분자쇄는 random-coiled conformation으로 되돌아가려는 경향이 있고, 따라서 충분한 유동과 높은 entropy level을 얻는 순간 분자들은 변형되고 왜곡되어 원래 크기와 모양으로 되돌아가려는 것이 열수축의 원인이 된다. 즉 열처리에 의해 비정영역의 분자쇄들의 열적운동이 활발해져 구조 이완이나 snap back 현상으로 bending, curling 및 crumpling이 생기는 것이며, 연신비가 증가할수록 열수축도 증가하는 것으로 보고²⁸⁾되고 있다.

Fig. 1은 각 온도에서 열처리된 FA 시료의 열수축거동을 연신비에 따라 나타낸 것이다. 125, 150 및 175°C에서 열처리된 시료는 연신비가 2~4사이에서 약 40-45% (200°C에서는 50%)였으나 연신비가 4(200°C에서는 연신비가 3) 이상에서는 감소하고 있다. 이와 같은 연신비 3 이하의 저 연신비에서는 비정부분의 배향도가 더 크게 영향을 미쳐 열수축이 증가하고 연신비가 4(200°C에서는 연신비가 3) 이상의 연신, 열처리에서는 결정성이 더 크게 영향을 미쳐 수축율이 감소하는 것으로 생각된다. 결국 비정영역의 배향성 및 연신, 열처리에 의해 생성된 결정성의 두 가지 인자가 열수축에 상반된 기여를 하는 것으로 생각된다.

3.2 결정화도의 변화

Fig. 2는 여러 온도에서 열처리된 시료의 연신비

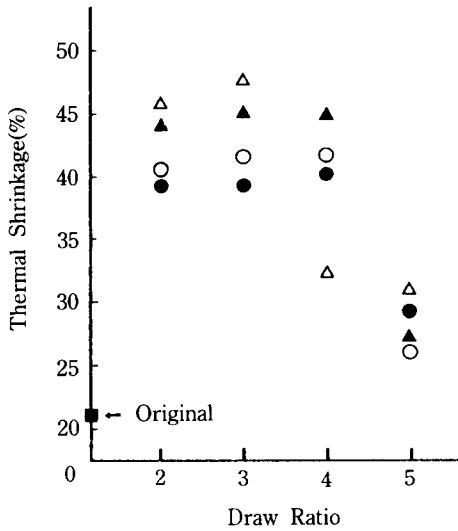


Fig. 1. The variation of the shrinkage with draw ratio and annealing temperature for FA samples. △ : 200°C, ▲ : 175°C, ○ : 150°C, ● : 125°C

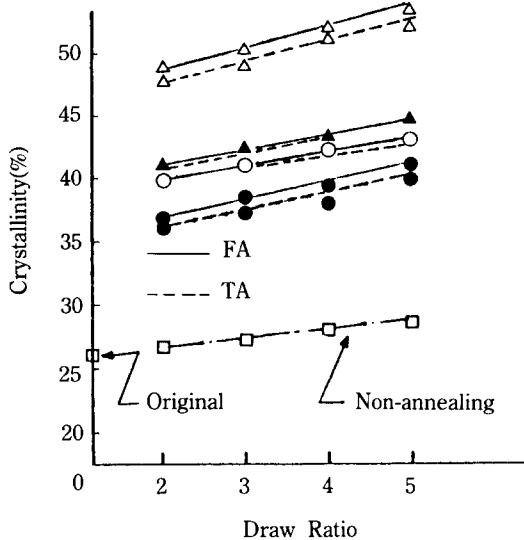


Fig. 2. The variation of the crystallinity with draw ratio and annealing temperature for FA and TA samples. △ : 200°C, ▲ : 175°C, ○ : 150°C, ● : 125°C

변화에 따른 결정화도 변화를 나타낸 것이다. 연신 비가 증가할수록 또 열처리온도가 증가할수록 결정화도가 증가함을 보이고 있다. 이는 고분자물의 일반적인 성질인 연신에 의한 분자쇄의 배향결정화와 열처리에 의한 결정의 성장과 완전도의 증가에 그

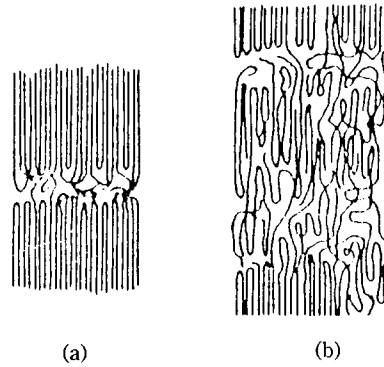


Fig. 3. Schematic representation of the arrangement of ordered and disordered regions in (a) free-annealed and (b) taut-annealed samples.

원인이 있으며, 그림에서 보면 연신에 의한 결정화도의 증가보다는 열처리에 의한 결정화도의 증가가 더 크며, 특히 200°C에서 열처리하였을 때 결정화도는 더욱 크게 나타났다. 또한 FA 시료가 TA 시료보다 결정화도가 다소 크게 나타났다. 이것은 200°C에서 열처리한 시료가 그 이하에서 열처리한 것보다 결정의 성장속도가 빠르기 때문인 것으로 생각할 수 있으며, 이 열처리온도 부근에서 결정의 생성이 급속히 이루어지는 것으로 보아 이 온도 부근이 결정화도 변화의 전환점임을 시사하고 있다.

FA 시료 및 TA 시료를 Fischer 등²⁵⁾이 제시한 model로 나타내보면 Fig. 3과 같은데, FA 시료(Fig. 3a)는 무긴장 상태에서 분자쇄들이 자유로이 결정화가 이루어졌기 때문에 수축에 의한 비정영역의 배향의 감소를 생각할 수 있으며, TA 시료는 긴장 상태로 결정화가 이루어져 분자쇄들의 운동이 원활하지 못하여 표면의 많은 말단쇄 및 결정사이에 많은 tie molecule을 생성하게 되어 결과적으로 FA 시료가 TA 시료보다 결정화도가 큰 것으로 생각된다.

3.3 동적 점탄성

섬유 고분자의 분자운동을 평가하는데, 유용한 역학적 손실 $\tan \delta$ 는 손실 탄성율(E'')과 저장 탄성율(E')의 비로서 정의되며, 이 값으로 섬유고분자의 점탄성적 성질을 평가할 수 있다. Gray 등²⁹⁾에 의하면, $\tan \delta$ 의 크기는 다음식으로 나타낼 수 있다.

$$\tan \delta = X_c (\tan \delta)_c + (1 - X_c) (\tan \delta)_a \quad (8)$$

여기서, X_c : 결정화도

$(\tan \delta)_c$: 결정영역이 기여하는 $\tan \delta$

$(\tan \delta)_a$: 비결정영역이 기여하는 $\tan \delta$

그런데 $\tan \delta$ 는 주로 비결정영역의 영향을 받기 때문에 (8)식은 (9)식으로 할 수 있으며,

$$\tan \delta = (1 - X_c)(\tan \delta)_a \quad (9)$$

따라서 $\tan \delta$ 는 결정화도 및 $(\tan \delta)_a$ 즉, 비결정영역의 양상에 의존한다고 할 수 있다.

Fig.4는 2-5배로 연신된 시료의 $\tan \delta$ 값과 이 peak가 나타나는 극대 온도를 열처리온도에 따라 나타낸 것이다. 연신비와 열처리온도가 증가할수록 $\tan \delta$ 는 감소하고 극대온도는 고온쪽으로 이동하고 있다. 이와 같은 것은 연신비의 증가 및 열처리온도의 증가에 의한 배향결정화의 증가에 기인한 것이다.

Fig.5는 연신비가 4일 때 열처리온도를 달리한 TA 시료의 $\tan \delta$ 거동을 나타낸 것이다. 연신비가 일정할 때 열처리온도의 증가에 따라 $\tan \delta$ 는 감소하고 극대온도는 고온쪽으로 이동하고 있음을 알 수 있다. 이것은 열처리 온도가 증가할 수록 결정화도의 증가 및 비결정부분의 lateral order가 증가

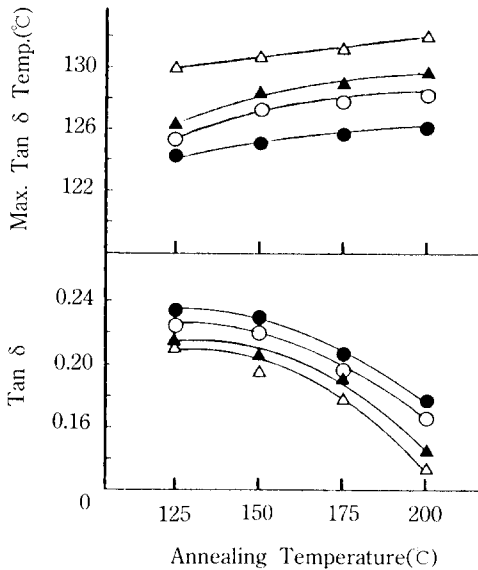


Fig. 4. Dependence of $\tan \delta$ and maximum $\tan \delta$ temperature curves on the draw ratio and annealing temperature for TA samples.
 \triangle : 5-TA, \blacktriangle : 4-TA, \circ : 3-TA, \bullet : 2-TA

하기 때문인 것으로 생각할 수 있다. 이와 같은 현상은 열처리온도가 일정하고 연신비가 증가하는 경우와도 마찬가지로 연신비의 영향보다는 열처리온도의 영향이 결정화도에 더 큰 기여를 하는 것으로 생각할 수 있으며, 이러한 경향은 결정화도 변화의 고찰 내용과 일치함을 알 수 있다. 그리고, 200°C에서 열처리한 시료의 $\tan \delta$ 의 크기가 크게 감소함을 보이는 것은 이 온도 부근에서 결정화도 변화의 전환점이 있음을 입증하고 있다.

Fig. 6은 연신비가 5인 경우 열처리온도를 고정하고 열처리 조건을 달리했을 때의 동적 점탄성 특성치인 E' , E'' , $\tan \delta$ 의 온도 의존성을 나타낸 것이다. $\tan \delta$ 값은 FA 시료가 TA 시료보다 크게 나타나고 저장 탄성률(E'), 손실탄성률(E'')은 TA가 크게 나타났으며, 극대 온도는 TA 시료가 보다 더 고온에서 나타났고 완화 거동은 FA 시료가 broad하게 나타났다. 이것은 FA 시료가 TA 시료보다 결정화도는 다소 높았으나 FA 시료의 $\tan \delta$ 가 TA 시료보다 높게 나타난 것은 그림에서 나타난 것처럼

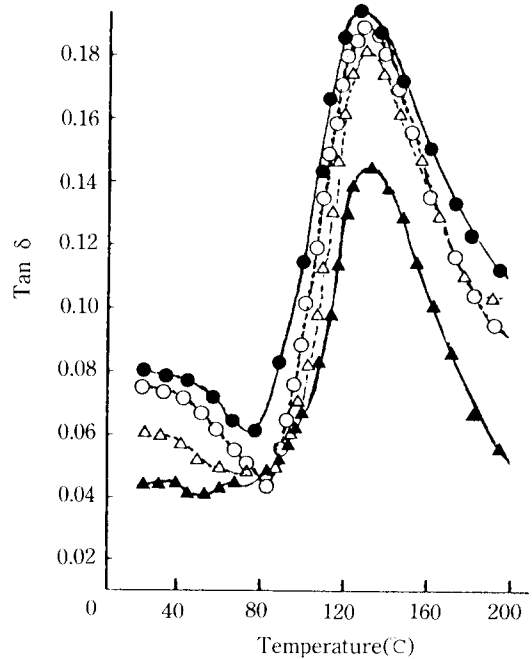


Fig. 5. Dependence of $\tan \delta$ curves on the annealing temperature for TA samples.
 \bullet : 4-125°C-TA (draw ratio ; 4, taut-annealing temp. ; 125°C), \circ : 4-150°C-TA, \triangle : 4-175°C-TA, \blacktriangle : 4-200°C-TA

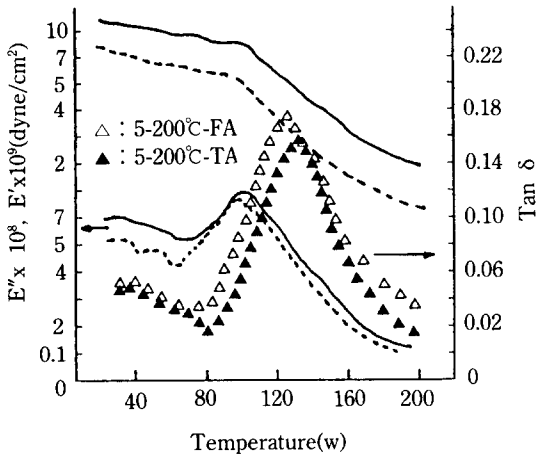


Fig. 6. Temperature dependence of storage modulus, loss modulus and tan δ for TA and FA samples.
 --- : 5-200°C-FA, — : 5-200°C-TA

각 시료의 E'' 값은 그다지 차가 없으나 E' 값은 차이가 크기 때문인 것으로 이것은 TA 시료가 FA 시료보다 연신 열처리에 의해 분자쇄의 구속으로 인하여 결정영역은 물론 비정영역의 분자쇄를 보다 extend시켜 결과적으로 (9)식에서 $(\tan \delta)_a$ 의 기여가 $\tan \delta$ 에 크게 영향을 미치는 것으로 생각할 수 있다. 따라서 TA 시료의 극대온도는 비정영역의 분자쇄의 배향으로 인하여 FA시료보다 고온에서 나타나는 것으로 해석할 수 있다.

또한 FA 시료가 TA 시료보다 완화가동이 broad한 것은 무긴장 열처리에 의하여 Fig. 3에서 나타낸 것처럼 lateral order가 서로 다른 비정구조가 존재함을 암시하고 있다.

3.4 열분석 거동

PET는 제 1차, 제 2차 및 제 3차 DSC 열분석 곡선으로 T_g , T_c 및 T_m 피크를 뚜렷하게 관찰할 수 있기 때문에 다른 섬유와 구별이 가능하다.

Table 1은 연신비 및 열처리온도에 따른 TA 시료의 용점(T_m)과 용해열(ΔH) 그리고 열처리에 의한 예비흡열 peak의 용점(T'_m)과 용해열($\Delta'H$)을 나타낸 것이고, Fig. 7의 하단은 연신비 4일 때 열처리 온도에 따른 TA 시료의 DSC 곡선이고, 상단은 연신비가 5인 시료에 대하여 열처리 온도를 200°C로 고정하였을 때 FA 및 TA 시료의 DSC 곡선을 나타낸 것이다. Table 1에서 보면 연신비 및 열처리 온도가 증가함에 따라 용점(T_m)과 용해열(ΔH)이 증가하고 열처리 과정에서 생긴 예비흡열 peak의 용점(T'_m)과 용해열($\Delta'H$)도 증가하고 있다. 이와 같은 것은 시료의 배향이력(연신비)과 열이력(열처리)에 의하여 미결정의 분포가 넓고 불완전한 결정상태에서 좁고 완전한 결정 상태로의 구조변화가 일어나는 것으로 생각할 수 있다. Fig. 7에서 보면 FA 시료보다 TA시료가 용점(T_m)이 다소 크게 나타나는 것은 무긴장 열처리에 비해 긴장 열처리한 시료가 결정영역 분자쇄의 완전성이 더 크게 용점(T_m)에 기여한 것으로 생각할 수 있으며, 또한 각 시료의 열처리온도보다 약 15°C 정도 높은 위치에서 예비용-용 peak를 관찰할 수 있는데, 이것은 Rao 등¹⁷⁾이 보고한 예비흡열 peak와 유사한 경향을 나타내었다.

3.5 PET의 미세구조 변화

Fig. 8은 연신비(4배)를 고정하고 열처리온도를 달리했을 때의 TA 시료의 X-ray 회절곡선을 나타낸

Table 1. The effect of draw ratio and annealing temperature on melting behaviour for TA samples.

D/R	2				3				4				5			
	T_m	T'_m	ΔH	$\Delta'H$	T_m	T'_m	ΔH	$\Delta'H$	T_m	T'_m	ΔH	$\Delta'H$	T_m	T'_m	ΔH	$\Delta'H$
A/T	(°C)	(°C)	(cal/g)	(cal/g)	(°C)	(°C)	(cal/g)	(cal/g)	(°C)	(°C)	(cal/g)	(cal/g)	(°C)	(°C)	(cal/g)	(cal/g)
nonann.	253.6	-	8.64	-	253.8	-	8.83	-	254.1	-	9.20	-	254.5	-	9.23	-
125°C	254.2	139.3	9.19	0.56	254.4	141.5	9.22	0.57	254.9	143.6	9.36	0.60	255.0	144.5	9.45	0.62
150°C	254.3	167.6	9.58	0.57	254.5	169.4	9.83	0.59	255.1	171.2	10.10	0.62	255.2	171.5	10.45	0.65
175°C	255.1	191.9	10.00	0.58	255.0	192.7	10.01	0.60	255.3	193.4	10.29	0.65	255.5	193.8	11.15	0.71
200°C	255.3	215.3	10.09	0.59	255.4	215.9	10.87	0.63	255.5	217.6	11.60	0.76	255.7	218.2	11.79	0.76

*Note, D/R : draw ratio, A/T : annealing temp., nonann. : non-annealing samples, T/P : thermal properties.

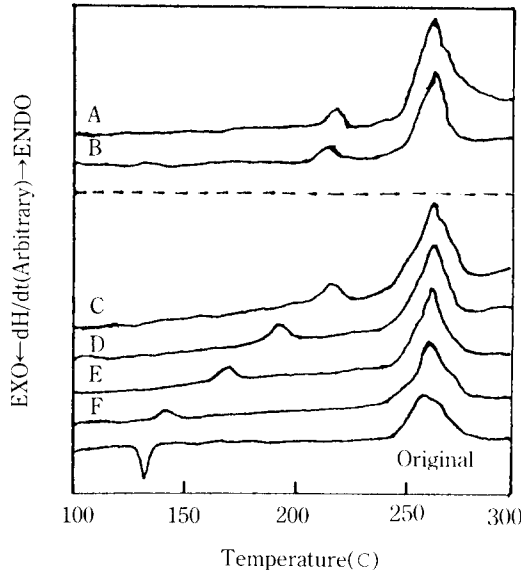


Fig. 7. DSC thermograms of PET film with draw ratio and annealing temperature. A : 5-200°C-FA, B : 5-200°C-TA, C : 4-200°C-TA, D : 4-175°C-TA, E : 4-150°C-TA, F : 4-125°C-TA

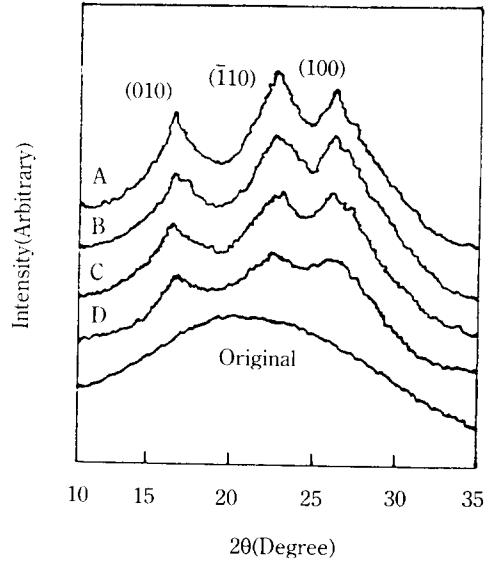


Fig. 8. X-ray diffraction intensity curves along the equator of TA samples. A : 4-200°C-TA, B : 4-175°C-TA, C : 4-150°C-TA, D : 4-125°C-TA

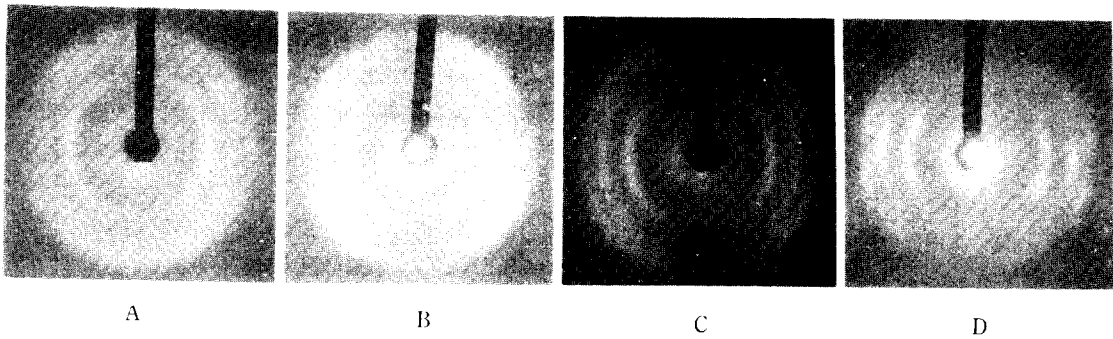


Fig. 9. X-ray diffraction patterns of TA samples at various annealing temperature. A : 4-125°C-TA, B : 4-150°C-TA, C : 4-175°C-TA, D : 4-200°C-TA

것이며, Fig. 9는 이 시료의 회절사진을 나타낸 것이다. 열처리온도가 증가함에 따라 (010), (110), (100)면의 회절 peak가 각각 $2\theta = 16.7, 22.7, 25.6^\circ$ 에서 점점 예리하게 나타나고 있으며, Fig. 9의 회절 사진에서도 열처리온도가 증가함에 따라 배향성이 증가함을 보이고 있다. 이것은 결정화도 변화에서 고찰한 것처럼 연신비가 같더라도 열처리온도가 증가함에 따라 결정의 성장 및 완전화가 일어나는

것에 기인되는 것으로 생각할 수 있다.

Table 2는 연신 및 열처리온도에 따른 FA 시료 및 TA 시료의 (100)면에 대한 겉보기 미결정의 크기 (apparent crystallite size)를 나타낸 것으로 FA 시료가 TA 시료보다 이들 조건에서 ACS가 다소 크게 나타났으며, 두 시료 모두 연신비 및 열처리온도가 증가함에 따라 ACS가 증가하였다. 이것은 FA 시료의 경우 연신 후 열처리시 TA 시료보다

Table 2. Apparent crystallite size of FA and TA samples with draw ratio and annealing condition.

A/T	D/R		2	3	4	5
	A/C					
125°C	TA		22.1	22.7	28.7	29.2
	FA		23.2	27.9	28.7	32.3
150°C	TA		23.5	27.9	31.2	34.2
	FA		23.7	28.1	32.4	34.6
175°C	TA		24.8	29.2	34.1	36.9
	FA		25.2	29.7	34.9	37.5
200°C	TA		34.2	35.7	37.9	41.1
	FA		34.9	36.3	38.6	43.2

*Note, D/R : draw ratio, A/T : annealing temperature, A/C : annealing condition

결정의 성장이 보다 많이 일어났음을 입증하는 것이고, 반면 TA 시료는 TM(tie molecule) 또는 TTM(taut tie molecule)의 배향이 FA 시료보다 증가한 것으로 유추된다.

4. 결 론

PET film을 T_g 보다 약간 낮은 온도에서 2-5배로 연신시켜 긴장 및 무긴장 열처리하였을 때 이들의 영향이 PET film의 미세구조에 미치는 영향을 검토한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 열수축은 연신비 및 열처리온도가 증가함에 따라 증가하였으며, 연신비 4 이상(200°C는 3 이상)에서는 감소하였다.
2. 결정화도는 연신비 및 열처리온도가 증가함에 따라 증가하였으며, FA 시료가 TA 시료보다 다소 크게 나타났다.
3. $\tan \delta$ 는 FA 시료가 TA 시료보다 크게 나타났고, 저장탄성율(E'), 손실탄성율(E'')은 TA 시료가 크게 나타났으며, 극대온도는 TA시료가 더 고온쪽으로 이동하였다.
4. 열적 거동에서 예비흡열 peak의 융점(T_m)과 융해열(ΔH)은 FA 시료가 TA 시료보다 크게 나타났다.
5. X-ray 회절 pattern은 연신비 및 열처리온도가 증가함에 따라 보다 예리하게 나타났다.

6. 미결정의 크기는 FA 시료가 TA 시료보다 크게 나타났다.

참고문헌

1. J.H. Dumbleton and B.B. Bowels, *J. Poly. Sci.*, **A-2**, **4**, 51 (1966).
2. 近田淳雄, 藤野 燈, 我妻直夫, 纖維學會誌(日), **21**, 246 (1965).
3. 栗山 將, 富板知夫, 纖維學會誌(日), **20**, 431 (1964).
4. 山本雄三, 加藤俊夫, 齊藤安史, 纖維學會誌(日), **32**, 279 (1976).
5. Mocherla, J.P. Bell, *J. Poly. Sci. Polym. Physics Ed.*, **11**, 1979 (1973).
6. G.P. Andarianova and B.A. Arutyunor, *J. Poly. Sci. Polym. Physics Ed.*, **16**, 1139 (1978).
7. N.V. Bhat and S.G. Naik, *Textile Res. J.*, **54**, 868 (1984).
8. A. Ribnick, *Tex. Res. J.*, **39**, 428 (1969).
9. G. Groeninckx, H. Reynaers, Berghmans, and G. Smets, *J. Poly. Sci. Polym. Physics Ed.*, **18**, 1311 (1980).
10. G. Groeninckx, H. Reynaers, H. Berghmans, and G. Smets, *J. Poly. Sci. Polym. Physics Ed.*, **18**, 1325 (1980).
11. V.B. Gupta and Satish Kumar, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 1865 (1981).
12. V.B. Gupta and Satish Kumar, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 1878 (1981).
13. V.B. Gupta and Satish Kumar, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 1885 (1981).
14. V.B. Gupta and Satish Kumar, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 1896 (1981).
15. H.J. Biangardi and H.G. Zachmann, *J. Polym. Sci., Polym. Sym.*, **58**, 169 (1977).
16. A.B. Tompson and D.W. Woods, *Trans. Faraday Soci.*, **52**, 1383 (1956).
17. M.V.S. Rao, Rajkumar, and N.E. Dweitz, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 4439 (1986).
18. 石川, 工化誌(日), **63**, 1516 (1960).
19. I.M. Wards, *Trans Faraday Soci.*, **56**, 648 (1960).
20. Y.Y. Choi, *J. Korean Soci. Text. Eng. Chem.*, **14**, 25 (1977).
21. D.H. Chang, *J. Korean Soci. Text. Eng. Chem.*, **20**, 37 (1983).
22. P. Daubeny, C.W. Bunn, and C.J. Brown, *Proc. Soci.*, **A-226**, 513 (1954).
23. T.H. Kook, *J. Korean Soci. Text. Eng. Chem.*, **22**, 17 (1985).

24. R.J. Samuels, "Structured Polymer Properties" (New York: John Wiley & Sons), 219 (1974).
25. E.W. Fischer and S. Fakirov, *J. Matter. Sci.*, **11**, 1041 (1976).
26. G.S.Y. Yeh and D.H. Geil, *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B1**(2), 251 (1967).
27. B.D. Culy, "Element of X-ray diffraction" (London: Addison Wesley Publishing Co. Inc., 1978), p.284
28. B.C. Ji, *J. Korean Soci. Text. Eng. Chem.*, **20**, 35 (1983).
29. R.W. Gray and N.G. McCrum, *J. Polym. Sci.*, **A-2**, **7**, 1329 (1969).
30. T. Kawai, *Sen-I Gakkaishi*, **25**, 5 (1969).
31. G.M. Bhatt and J.P. Bell, *J. Polym. Sci.*, **14**, 575 (1976).
32. R.C. Robert, *Polymer*, **10**(2), 117 (1969).