

The Study for the characteristics of mechanically and thermally treated PET films

Jong Young Lee, Ji Young Ro* and Seong Soo Park*†

Research Institute of Industrial Technology, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

*Department of Polymer Engineering, Pukyong National University, Pusan 608-739, Korea

(Received May 14, 2001)

Abstract The influence of thermal treatment and cold drawing was investigated for poly(ethylene terephthalate) films fabricated with various experimental conditions. Samples were elongated at room temperature under stepwise-drawing condition with the cross-head speed from 0.5 to 500 mm/min in an universal tester. Stress oscillation was observed in the stress-strain curve of the samples heat-treated at 50, 72 and 129°C for 30 min, but it was not observed in the samples heat-treated at 83°C for 30 min. Thermal analyses of the samples were carried out in differential scanning calorimeter at the heating rate of 10°C/min, and the glass transition temperature, crystallization peak, enthalpy of fusion and degree of crystallinity were measured. The dynamic mechanical analyses of the samples were also carried out in a multiple-function internal friction pendulum at 1 Hz with the heating rate of 1.5°C/min, and it was found that the elastic modulus increases in the order of non-treated, heat-treated, and elongated samples.

Key words PET, Stress oscillation, Elongation, Heat treatment, Crystallization, Enthalpy, Glass transition temperature, Modulus

기계적 및 열적 처리된 PET 필름의 특성에 관한 연구

이종영, 노지영*, 박성수*†

부산대학교 생산기술연구소, 부산, 609-735

*부경대학교 고분자공학과, 부산, 608-739

(2001년 5월 14일 접수)

요 약 여러 조건에서 제조된 poly(ethylene terephthalate) 필름 시편들로부터 열처리 및 냉연신 조건이 시편의 물성에 미치는 영향을 조사하였다. 상온에서 반응시험기를 사용하여 미열처리 및 열처리된 시편들을 0.5에서 500 mm/min의 cross-head 속도로 단계적 연신을 행한 결과, 약 50, 72 및 129°C에서 열처리된 시편들의 응력-변형 곡선에서는 응력 진동이 발생되지만, 약 83°C에서 30분 동안 열처리된 시편의 응력-변형 곡선에서는 응력 진동이 발생되지 않음을 알 수 있었다. 시차 주사 열량기를 사용하여 10°C/min의 승온 속도에서 열분석을 행하였고, 시편들의 유리전이온도, 결정화 피크, 용융 잠열, 결정화도를 측정하였다. 1 Hz의 주파수대에서 1.5°C/min의 승온 속도로 multiple-function internal friction pendulum으로 시편들의 동적 기계 분석도 수행하였으며, 미열처리, 열처리 및 연신 시편들의 순서대로 탄성계수 값이 증가함을 알 수 있었다.

1. 서 론

Polyethylene terephthalate(PET) 재료를 이용하여 투명한 PET 제품을 냉연신법으로 제조하는 공정에서 초기

PET 시트가 연신되는 공정 조건에 따라 PET 시트의 결정화 및 배향화 정도가 상대적으로 변하여 불투명성을 제 공하므로 투명 PET 원제품의 제조에 나쁜 영향을 미치고 있다. 따라서, 온도, 압력, 연신을 및 변형률 등의 변화가 PET의 물리적 성질, 광학적 성질, 배향성 및 결정화 정도에 미치는 영향에 대하여 많은 연구들이 진행되고 있다[1, 2].

PET는 생각에 따른 결정화 속도가 매우 느린 특성을

†Corresponding author

Tel: 82-51-620-1688

Fax: 82-51-620-1680

E-mail: sspark@pknu.ac.kr

가지므로 용융액을 급냉시키면 핵 생성 및 결정 성장 과정을 통해 결정화가 진행되는 시간이 부족하여 무정형 고분자가 얻어지고, 급냉시킨 PET를 열처리하면 결정화를 유도할 수 있다[3, 4]. 일반적으로 PET의 열처리는 PET의 유리전이온도 부근인 약 40~115°C 정도에서 행해지고, 급냉시킨 PET 시편의 X선 회절 패턴은 뚜렷하지 않지만, 열처리된 PET 시편의 회절 패턴은 뚜렷하다. 열처리 조건에 따라 상이한 결정화 경향을 갖고 있는 시편들은 열 분석에서도 상이한 열적 거동 및 결정화 피크를 나타낸다[5]. PET 제품의 제조 공정에서 낮은 공정 온도는 작업성을 저하시키지만 고분자 사슬들의 배향성을 증가시켜서 탄성율을 증가시키고, 높은 공정 온도는 작업성을 향상시키지만 고분자 사슬들의 배향성을 감소시켜서 탄성율을 감소시킨다[6].

Polyethylene(PE), polypropylene(PP), PET, nylon 6 등과 같은 준결정성 고분자 재료들은 연신하는 과정에서 응력 진동(stress oscillation) 현상을 나타낸다[7]. PET 시편을 냉연신법으로 응력 변형시키면, 무정형의 엉켜진 고분자 사슬들이 응력 방향으로 퍼지고 퍼진 고분자 사슬들이 이동함에 따라 ethylene glycol 단위에서 gauche-trans 이성화가 발생하여 핵이 생성되고 높은 변형-유도 결정화가 일어난다[8]. 한편, 넥킹 현상(necking effect)이 일어나는 동안에 PET의 응력-변형 곡선에서 응력 진동이 발생하는 이유는 변형기구, 넥킹 현상, 결정화에 의해 미세 구조가 변화되었기 때문이다[9].

따라서, 본 연구에서는 부정형 PET 필름 시편들을 일정한 온도 영역에서 열처리하거나 인장 시험기에서 일정한 속도로 실온 변형을 행한 후, 이들 시편들의 결정화 정도, 열적 거동 및 응력-변형 거동을 비교 검토함으로써 PET 필름을 냉연신시킬 때 응력 진동이 발생되지 않는 열처리 또는 연신 조건을 조사하고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1. 시편 제작

본 실험에서는 독일 Hoechst사로부터 공급받은 130 μm 두께의 PET 필름(Hoechst AG., Fa.Kalle)을 초기 시편으로 사용하였다. 초기 시편을 X선 회절 분석을 행한 결과, 완전한 부정형 상임을 확인할 수 있었다. 초기 시편으로부터 길이가 80 mm, 폭이 5 mm인 직사각형 형태로 절단한 후[10], 진공 오븐을 사용하여 5개의 절단된 시편들을 약 50~129°C의 온도 영역에서 약 30분 동안 열처리하는 방법으로 Table 1에 표시된 열처리 시편들을 제작하였다. 시편들을 열처리할 때, 시편들의 수축을 방지하기 위

Table 1
The samples prepared at various condition

Conditions	Samples						
	I	II	III	IV	V	VI	VII
Hcat-treatment temperature (°C)	None	50	72	83	129	None	None
Strain (ϵ)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	3.9	4.9
State	Tp	Tp	Tp	Tp	Tl	Tl	Op

*Tp, Tl, and Op indicate transparent, translucent, and opaque, respectively.

하여 10 N의 하중을 시편의 상부에 가하였다. 진공 오븐에서 열처리를 행한 이유는 시편에 함유될 수 있는 수분을 제거하기 위한 목적이었다. 또한, Table 1에 표시된 연신 시편들은 연신 장치에서 초기 시편을 ϵ (변형 값) = 3.9 및 4.9까지 단계적으로 연신시켜서 제작하였고, $\epsilon = 3.9$ 까지 연신된 시편은 반투명하였고, $\epsilon = 4.9$ 까지 연신된 시편은 불투명하였다. 변형 값의 계산은 $\epsilon = (L_t - L_0)/L_0$ 를 이용하였고, L_t 는 연신된 시편의 길이이고, L_0 는 초기 시편의 길이를 나타낸다.

2.2. 연신 장치

연신 속도 변화에 따라 시편들의 응력 특성을 동적으로 측정하기 위하여 미세 연신 장치(Zwick 1122)를 사용하였다. 상온에서 시편을 지그에 물린 후, 초기에 약 0.5 mm/min의 속도로 연신시킬 때 시편에 넥(neck)이 형성되면, 약 5~500 mm/min의 속도로 시편을 단계적으로 연신시키면서 시편에 가해지는 응력을 1 ms마다 측정하였다. 특히, 초기에 빠른 속도로 시편을 연신시키면 시편이 연신점과 동시에 파괴가 일어나므로 본 실험에서는 연신 속도를 단계적으로 증가시키면서 시편들을 연신시켰다. 측정된 결과를 부착된 컴퓨터에 저장하였고, 이로부터 연신 속도 변화에 따른 연신된 시편들의 응력-변형 곡선을 얻었다.

2.3. DSC 열분석

시편들의 열적 거동을 비교 조사하기 위하여 시차 주사 열량기(DSC, TA Instrument 2910)를 사용하였다. 측정 시편의 무게는 약 8 mg 정도를 취하여 승온 및 냉각 속도를 약 10°C/min로 약 50°C에서 약 300°C까지 가열 냉각하면서 얻어진 DTA 곡선으로부터 시편의 유리 전이 온도, 결정화 온도 및 용융 온도 및 결정화 열량 및 용융 열량 등을 측정하였다. 고순도 인디움을 표준 시료로 사용하여 DSC의 측정 온도 및 용융 열량 값을 보정하였다. DSC 열분석 데이터 중에서 용융 잠열로부터 고분자의 결정화 정도를 예측할 수 있으므로 시편들의 결정화 정도는

아래에 주어진 식(1)을 사용하여 계산하였다[11].

$$\text{Percent crystallinity} = (\Delta H_{\text{exp}}/\Delta H_{\text{std}}) \times 100 \quad (1)$$

여기서 ΔH_{exp} 와 ΔH_{std} 는 측정된 시료 및 100% 결정성 PET의 용융잠열을 각각 나타내었고, 본 실험에서는 $\Delta H_{\text{std}} = 118 \text{ J/g}$ 을 표준치로 이용하였다[12].

2.4. DMA 분석

시편들의 탄성계수를 측정하기 위하여 multiple-function internal friction pendulum(MFIFP; TA 983, Vertriebsgesellschaft GmbH)을 사용하여 동적 기계 분석(DMA)을 행하였다. 측정용 시편들은 $20 \times 3.5 \text{ mm}$ 의 크기로 제작

하였고, 약 $1.5^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도로 약 $-150 \sim 70^\circ\text{C}$ 의 온도 범위에서 1 Hz의 주파수대로 측정하였다. 시편들의 탄성계수(E)는 얻어진 응력(δ)-변형(ϵ) 곡선에서 $E = \Delta\delta/\Delta\epsilon$ 를 이용하여 구하였고, 상기 측정된 탄성율의 오차 범위는 약 $\pm 10\%$ 이내 이었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 열적 특성

PET 시편에 미치는 열처리 및 연신 효과를 조사하기 위하여 DSC 분석을 행한 결과, 미열처리, 열처리 및 연신

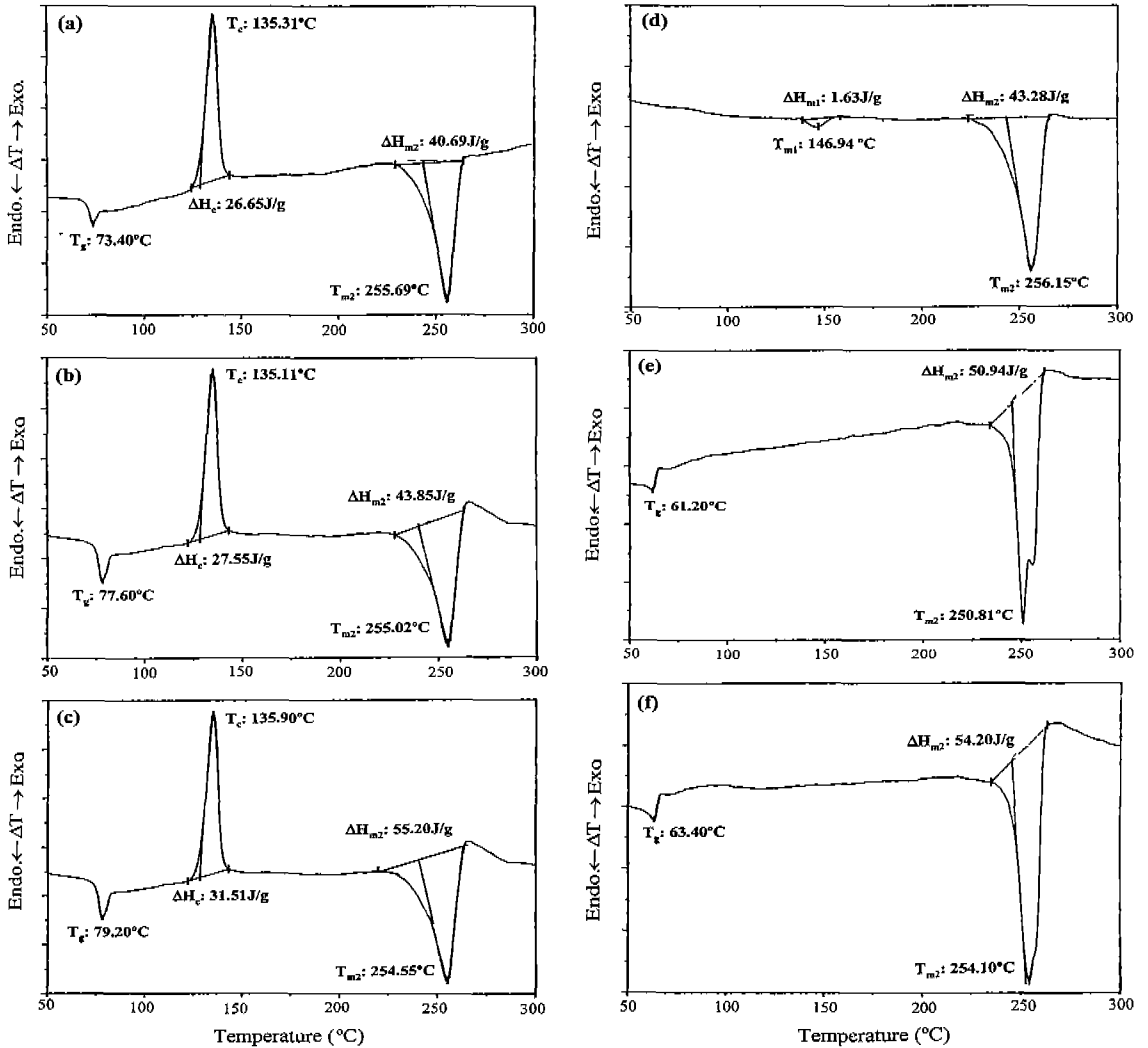


Fig. 1. DSC curves of the samples; (a) I, (b) II, (c) IV, (d) V, (e) VI, and (f) VII.

Table 2
DSC results of various samples

Thermal properties	Specimen						
	I	II	III	IV	V	VI	VII
Glass transition temperature (°C)	73.40	77.60	79.20	79.20	-	61.20	63.40
Crystallization temperature (°C)	124~144	122~143	121~145	121~147	-	-	-
Enthalpy of crystallization (J/g)	26.65	27.55	26.71	31.51	-	-	-
1st fusion temperature (°C)	-	-	-	-	139~158	-	-
Enthalpy of 1st fusion (J/g)	-	-	-	-	1.63	-	-
2nd fusion temperature (°C)	229~264	228~263	227~265	222~265	224~265	234~262	235~263
Enthalpy of 2nd fusion (J/g)	40.69	43.85	44.4	55.2	43.28	50.94	54.2
Calculated crystallinity (%)	12	13	15	20	38	43	46
Apparent crystallinity (%)	0	1	3	8	26	31	34

시편들의 DSC 곡선들을 Fig. 1에 나타내었고, 이들 DSC 곡선들로부터 분석한 열적 특성을 Table 2에 나타내었다. 주어진 Fig. 1과 Table 2를 살펴보면, 미열처리, 열처리 및 연신 시편들의 유리전이온도는 각각 약 73°C, 77~79°C 및 61~63°C이었다. 미열처리 및 약 50~83°C에서 열처리된 시편들에서는 결정화 피크가 뚜렷하게 나타났지만, 약 129°C에서 열처리된 시편과 연신 시편들에서는 결정화 피크가 나타나지 않았다. 미열처리 및 약 50~83°C에서 열처리된 시편들의 결정화 피크의 온도 범위는 거의 동일한 약 121~147°C 이었지만, 높은 온도에서 열처리된 시편일수록 결정화 열량은 증가하였다.

유리전이온도보다 높은 온도에서 열처리된 시편은 열처리 온도보다 약 20°C 정도 높은 온도 영역에서 새로운 제1 용융 피크가 생긴다는 Quintanilla 등[13]의 보고와 같이 약 129°C에서 열처리된 시편에서만 제1 용융 피크가 약 139~158°C에서 나타났다. 한편, 제2 용융 피크는 모든 시편들에서 나타났고, 제2 용융 피크의 온도 범위는 거의 비슷하게 약 229~265°C 정도 이었다. 용융 잠열 및 결정화 정도는 미열처리, 열처리 및 연신 시편들의 순서대로 증가하는 경향을 나타내었고, DSC 결과로부터 구한 겉보기 결정화도 값이 Dumbleton이 X선 회절 분석법으로 구한 결정화도 값과 매우 잘 일치하였다[14].

열처리 시편들에서는 열처리 온도가 높을수록 느슨한 상태에서 고분자 사슬들의 재배열이 용이하여 결정 성장이 활발해짐에 따라 유리전이온도 및 결정화도가 증가되었고, 연신 시편들에서는 일축 변형이 많을수록 고분자 사슬들이 연신 방향으로 잘 배향됨에 따라 결정화도 값이 증가되었다고 말할 수 있다. 일반적으로 고분자 사슬들이 배향되면 고분자 사슬들의 이동은 감소시켜서 유리전이온도를 상승시키는 효과를 제공하지만, 본 실험에서는 연신 시편의 유리전이온도가 감소되는 상반된 결과를 나타내고 있다. 이는 시편이 연신될 때 고분자 사슬들이 배향되면서 발생된 국소적인 마찰열에 의해 미세 결정생성 및 전이 운동 현상이

일어나서 고분자 사슬들이 절단되므로 무정형 고분자 사슬들의 평균 길이가 짧아졌기 때문이라고 사료된다. 한편, 약 129°C에서 열처리된 시편에서만 제1 용융 피크가 존재하는 것은 약 120~140°C의 온도 범위에서는 결정화 영역을 형성하는 결정에 비하여 크기가 작은 미세 결정들로 성장하기 때문이라고 사료된다[4].

3.2. 변형 특성

약 0.5, 5, 20, 50, 100, 200 및 500 mm/min의 속도로 단계적으로 증가시키면서 미열처리 및 열처리 시편들을 연신시켰을 때, 얻어진 응력-변형 곡선들을 Fig. 2(a)-(d)에 나타내었고, 응력-변형 곡선들로부터 응력의 진동 상태를 종합하여 Table 3에 나타내었다. Fig. 2(a)에 주어진 미열처리 시편의 응력-변형 곡선을 살펴보면, 약 20~100 mm/min의 연신 속도에서 응력 진동이 크게 발생하였고, 약 200 mm/min 이상의 연신 속도에서는 응력 진동이 거의 사라졌다. 즉, 연신 속도의 변화에 따라 연신 정도 및 응력 진동의 정도가 변하므로 시편 내부에 존재하는 고분자 사슬들의 결정화 거동 또는 배향 거동이 상이하게 일어났다고 말할 수 있다.

유리 전이 온도보다 조금 낮은 약 50 및 72°C에서 열처리된 시편의 응력-변형 곡선을 나타내는 Fig. 2(b)에서는 약 50 mm/min의 연신 속도에서 응력 진동이 크게 발생하는 것을 볼 수 있다. 유리 전이 온도보다 조금 높은 약 83°C에서 열처리된 시편의 응력-변형 곡선을 나타내는 Fig. 2(c)에서는 어떤 연신 속도에서도 응력 진동이 전혀 발생되지 않는다는 것을 볼 수 있다. 유리 전이 온도보다 매우 높은 약 129°C에서 열처리된 시편의 응력-변형 곡선을 나타내는 Fig. 2(d)에서는 약 50~100 mm/min의 연신 속도에서 응력 진동이 높게 발생하는 것을 볼 수 있다.

시편들의 응력 진동의 상태가 열처리 온도에 따라 변하

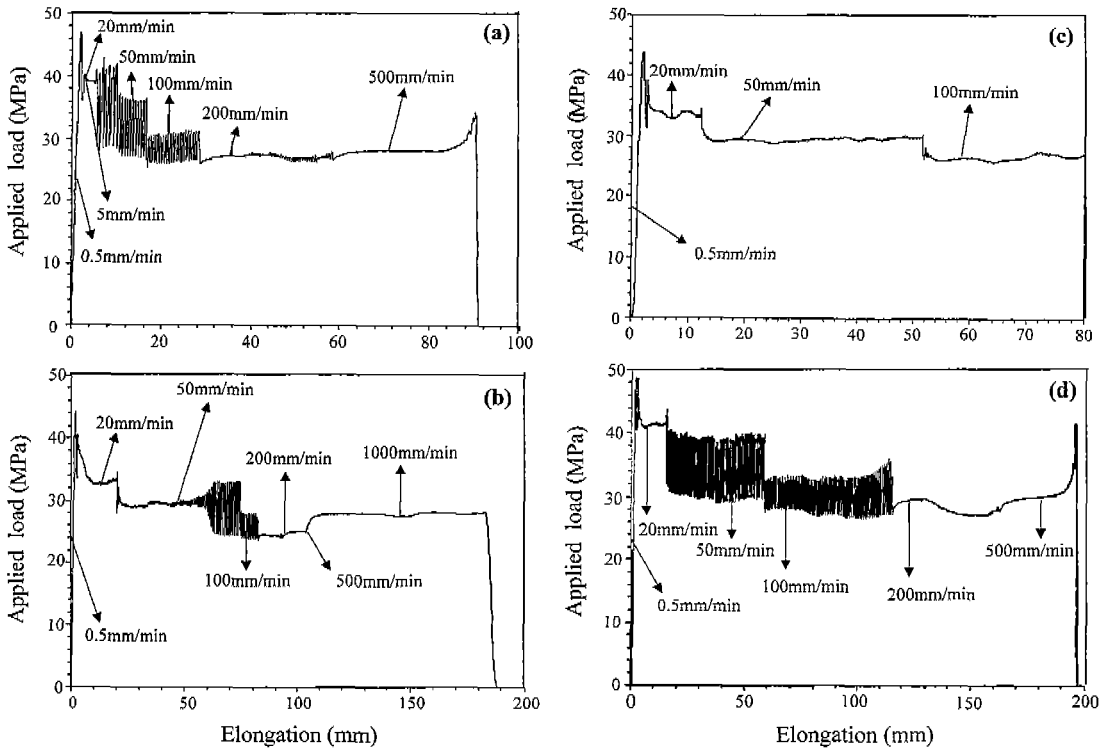


Fig. 2. Stress-strain curves of the samples; (a) I, (b) III, (c) IV, and (d) V.

Table 3
The state of oscillation in the stress-strain curve of various samples

Sample No.	Cross-head speed (mm/min)				
	20	50	100	200	500
I	high	high	medium	low	none
II, III	none	none	medium	none	none
IV	none	none	none	-	-
V	none	high	medium	nonc	none

는 것은 DSC 결과에서 보여준 것과 같이 열처리 온도에 따라 고분자 사슬들의 재배열이 상이하여 결정화 정도가 상이하였기 때문이라고 사료된다. 한편, 약 83°C에서 열처리된 시편에서 응력 진동이 발생하지 않는다는 것은 연신 과정에서 배향되는 고분자 사슬들이 재배열하면서 발생시키는 마찰열이 효율적으로 방출되어서 시편 내에 미세 결정들은 생성되지만, 전이 이동을 일으키는 결정화 영역이 형성되지 않고, 결정화 영역의 부재는 slip 방향으로 전이 이동 현상이 발생되지 않았기 때문이라고 사료된다[6]. 또한, 시편이 연신될 때, 넥킹 존의 온도는 유리전이온도 이상이라고 판단되어진다. 왜냐하면, 유리전이온도 이상에서 결정화가 이루어지고, XRD 분석 결과 응력 진동이 발생

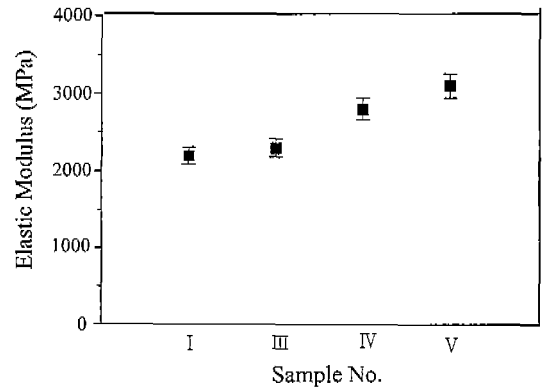


Fig. 3. Elastic modulus of the samples; I, III, IV, and V.

된 존은 결정상으로 판명되었기 때문이다[15]. 이 결과는 약 83°C에서 PET 재료를 열처리하고 냉연시키면, 응력 진동이 발생되지 않으므로 투명한 냉연 PET 제품을 만들 수 있다는 가능성을 보여준다.

3.3. 기계적 특성

열처리 및 연신 효과가 시편의 물성에 미치는 영향을

조사하기 위하여 DMA를 통하여 각 시편들의 탄성계수를 측정된 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 주어진 Fig. 3을 살펴보면, 미열처리, 열처리, 연신 시편의 순서대로 탄성계수 값이 증가되는 것을 볼 수 있고, 이 결과는 DSC 분석 결과인 결정화도 값의 증가하는 경향과 일치하였다. 즉, 열처리에 의한 탄성계수 값의 증가는 밀도 값의 증가를 의미하고, 이는 시편의 열 전도도가 증가된다는 것을 의미한다. 따라서, 약 83°C에서 열처리된 시편이 연신될 때, 응력-변형 곡선에서 응력 진동이 발생하지 않는 것은 시편이 연신될 때 증가된 열전도도 특성에 기인하여 고분자 사슬들의 재배열에 의해 발생하는 국소적인 마찰열을 상대적으로 넉넉한 상태에서 신속히 방출시키므로 결정 성장이 억제되는 효과에 기인되었다고 판단되어진다.

4. 결 론

투명한 냉연신 PET 제품을 만들기 위한 기초 연구로서 무정형 PET 필름 시편의 응력-변형 거동, 연신 및 열처리 효과에 관하여 조사한 결과, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 미열처리, 열처리 및 연신 시편들의 유리전이온도는 각각 약 73°C, 77~79°C 및 61~63°C이었다. 미열처리 및 약 50~83°C에서 열처리된 시편들에서는 결정화 피크가 뚜렷하게 나타났지만, 약 129°C에서 열처리된 시편과 연신 시편들에서는 결정화 피크가 나타나지 않았다. 제2 용융 피크의 온도 범위는 모든 시편들에서 거의 비슷하게 약 229~265°C 정도이었다. 용융 잠열 및 결정화 정도는 미열처리, 열처리 및 연신 시편들의 순서대로 증가하는 경향을 나타내었다.

2) 약 52, 72 및 129°C에서 열처리된 시편들에서는 상이한 형태로 응력 진동이 발생하였지만, 약 83°C에서 열처리된 시편에서는 응력 진동이 전혀 발생하지 않았다.

3) 미열처리, 열처리 및 연신 시편들의 순서대로 탄성계수 값이 증가하였다.

참 고 문 헌

[1] M. Yokouchi, J. Mori and Y. Kobayashi, Effect of Tensile Strain Rate on the Mechanical Properties of Constrained-Uniaxially and Simultaneous-Biaxially Drawn

- Poly(Ethylene Terephthalate) Sheets, *J. Appl. Polym. Sci.* 26 (1981) 3435.
- [2] M.R. Tant and G.L. Wilkes, Physical Aging Studies of Semicrystalline Poly(Ethylene Terephthalate), *Ibid.* 26 (1981) 2613.
- [3] T. Kunugi, C. Ichinose and A. Suzuki, Preparation of High-Modulus and High-Strength Poly(Ethylene Terephthalate) Film by Zone-Annealing Method, *Ibid.* 31 (1986) 429.
- [4] J.C.R. Cabello, J. Santos, J.C. Merino and J.M. Pastor, Thermally Induced Structural Change in Low-Shrinkage Poly(Ethylene Terephthalate) Fiber, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* 34 (1996) 1243.
- [5] K.C. Cole, D. Noel and J.J. Hechler, Crystallinity in PPS-Carbon Composites : A Study Using Diffuse Reflection FT-IR Spectroscopy and Differential Scanning Calorimetry, *J. Appl. Polym. Sci.* 39 (1990) 1887.
- [6] J.R.C. Pereira and R.S. Porter, Solid-State Coextrusion of Poly(Ethylene Terephthalate). I. Drawing of Amorphous PET, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* 21 (1983) 1133.
- [7] G.P. Andrianova, A.S. Kecheqyan and V.A. Kargin, Self-Oscillation Mechanism of Necking on Extension of Polymers, *J. Polym. Sci. A-2* 9 (1971) 1919.
- [8] Y. Wang, D. Shen and R. Qian, Subglass-Transition-Temperature Annealing of Poly(Ethylene Terephthalate) Studied by FTIR, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* 36 (1998) 783.
- [9] T. Pakula and E.W. Fischer, Instabilities of the Deformation Process in Cold Drawing of Poly(Ethylene Terephthalate) and Other Polymers, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* 19 (1981) 1705.
- [10] DIN 53455 (1981).
- [11] T. Hatakeyama and Z. Liu, Handbook of Thermal Analysis (John Wiley & Sons Ltd., England, 1998) p. 83.
- [12] A. Mehta, U. Gaur and B. Wunderlich, Equilibrium Melting Parameters of Poly(Ethylene Terephthalate), *J. Polym. Phys.* 16 (1978) 289.
- [13] L. Quintanilla, J.C. Rodriguez-Caballo, T. Jawhari and J.M. Pastor, Structural Analysis of Injection-Moulded Semicrystalline Polymers by Fourier Transform Infrared Spectroscopy with Photoacoustic Detection and Differential Scanning Calorimeter, *Polymer* 34 (1993) 3787.
- [14] J.H. Dumbleton, Chain Folding in Oriented Poly(Ethylene Terephthalate), *J. Polym. Sci. A-2* 7 (1969) 667.
- [15] J.Y. Lee and S.S. Park, Annealing Effect in the Cold-plastic Deformation of Amorphous PET Material, *Polymer (Korea)* 25 (2001) 56.