

## 열처리 조건에 따른 폴리(에틸렌 테레프탈레이트)의 열적 특성 및 결정화 거동

류민영<sup>†</sup> · 배유리<sup>\*</sup>

서울산업대학교 금형설계학과 정밀기계기술연구소, \*(주)아담스 테크놀로지  
(2002년 8월 16일 접수, 2003년 2월 17일 채택)

## Thermal Properties and Crystallization Behaviors of Poly(ethylene terephthalate) at Various Annealing Conditions

Min-Young Lyu<sup>†</sup> and Youlee Pae<sup>\*</sup>

Department of Die & Mould Design Institute of Precision Machinery Technology,  
Seoul National Univ. of Technology, 172 Gongreung 2-dong, Nowon-gu, Seoul 139-743, Korea  
\*ADMS-TECH Co., Ltd.

<sup>†</sup>e-mail : mylyu@snut.ac.kr

(Received August 16, 2002; accepted February 17, 2003)

**초록** : 폴리(에틸렌 테레프탈레이트) (PET)의 열처리 조건들 즉, 상대 습도, 온도 그리고 시간 등에 따라 나타나는 PET의 열적 특성과 결정화 거동에 대해서 연구하였다. PET샘플에 열처리를 수행한 후 수분 함유량, 유리 전이온도( $T_g$ ), 그리고 결정화 온도( $T_{cc}$ ) 등의 변화를 조사하였다. 그리고 열처리된 PET시편에 대해서 결정화를 시키고 결정화도에 따른 열변형 온도(HDT)를 측정하였다. 또한 사출 성형으로 제작된 PET샘플의 열처리 후 잔류 응력의 완화를 편광 필름을 통하여 조사하였다. 열처리 시의 상대 습도, 온도, 그리고 시간이 증가함에 따라 PET샘플 내의 수분 함유량은 최대 6000 ppm이상 까지 증가하였다.  $T_g$ 와  $T_{cc}$ 는 시편 내에 수분 함유량이 증가할수록 감소하였다. PET샘플의 결정화도는 수분의 함유량이 증가함에 따라 증가되었다. 그러나 같은 양의 수분 함량에서 결정화도는 열처리의 조건에 따라 다르게 나타났다. PET샘플 내의 잔류 응력의 완화는 열처리 조건에 따라 다르게 나타났으며, PET샘플 내에 잔류 응력이 감소할수록 최대 결정화도는 증가하였다.

**ABSTRACT** : The thermal properties and crystallization behaviors of poly(ethylene terephthalate) (PET) were investigated by controlling the annealing conditions of PET sample, such as relative humidity, temperature, and time. The variations of moisture content, glass transition temperature ( $T_g$ ) and cold crystallization temperature ( $T_{cc}$ ) were examined after annealing the PET sample. Subsequently crystallization process was performed with the annealed PET specimen, and then the degree of crystallinity and heat distortion temperature (HDT) of variously crystallized PET specimen were examined. Residual stress relaxation in the injection molded PET sample after annealing was also observed through polarized films. Moisture content in the PET specimen increased up to 6000 ppm with increasing the relative humidity, temperature, and time of annealing.  $T_g$  and  $T_{cc}$  of the annealed PET specimen decreased with increasing moisture content. The degree of crystallinity increased as increasing moisture content in the PET specimen. However for same moisture content, the degree of crystallinity varied with annealing conditions. The relaxations of residual stress in the PET sample differed from annealing conditions, and the maximum degree of crystallinity increased with decreasing residual stress in the PET sample.

**Keywords** : poly(ethylene terephthalate), moisture content, glass transition temperature, crystallization temperature, degree of crystallinity.

### 1. 서론

음료용 병으로 폴리(에틸렌 테레프탈레이트) (PET) 수지

는 오래 전부터 사용되어 왔다.<sup>1,7</sup> 음료용 병중 과일이나 곡류의 주스를 담기 위한 병이 증대해 가고 있는데 모든 주스는 높은 온도에서 살균을 한 후 그 온도에서 PET

병에 주입된다. 그래서 이러한 용도로 사용되는 병을 내열병 (hot fillable bottle)이라고 칭하며 이 내열병은 높은 온도에서 병의 형상을 잘 유지하는 특성을 갖추어야 한다. 특히 내열병의 주입구 부분은 내용물이 높은 온도에서 주입되므로 변형이 없이 견딜 수 있는 강도를 가지고 있어야 한다. 이러한 이유 때문에 내열 PET병의 주입구 부분은 높은 결정화도를 갖도록 하여 물성을 보강하고 있다. PET의 기계적 물성, 특히 열변형 온도 (HDT)는 결정화도에 비례적으로 증가하고 있기 때문이다.<sup>8,9</sup>

PET 수지의 결정화도를 지배하는 요소로는 온도와 시간과 같은 결정화 조건은 물론 수지에 함유되어 있는 수분과 화학적 원소 등 여러 가지가 있다.<sup>10-18</sup> 결정화 조건 즉, 온도와 시간만을 조절해서는 PET 수지의 최대 결정화도를 높이는 데는 한계가 있으며 결정화도와 결정화 속도는 PET 수지에 함유되어있는 수분의 양에 크게 의존된다는 연구가 있다.<sup>10-13,18</sup> 수지에 함유된 수분은 고분자 사슬을 자르고 가소화제 역할을 한다. 그래서 수분의 함유량이 많을수록 유리 전이온도 (glass transition temperature,  $T_g$ )와 결정화 온도 (cold crystallization temperature,  $T_{cc}$ )가 낮아지고 결정화도와 결정화 속도가 증가된다. PET병을 블로잉 하기 위한 프리폼(pre-form)은 사출 성형으로 제작하는데 병의 투명도를 높이기 위해 급랭하여 무결정상태로 성형한다. 그 후 위와 같은 이유 때문에 내열 PET병을 성형하는 현장에서는 수분이 있는 곳에서 프리폼을 일정한 온도와 상대 습도에서 열처리시킴으로써 병 주입구 부분의 결정화도와 결정화 속도를 증대시키고 있다. 이때 최대 결정화도와 결정화 속도는 수분의 함량뿐만 아니라 PET 프리폼의 물리적 상태 즉 잔류 응력의 정도에도 크게 관련이 있다. 그러나 이러한 소재의 잔류 응력의 정도에 따른 결정화의 거동에 대해서는 연구가 없는 실정이다.

본 연구에서는 PET의 결정화도에 따른 HDT를 알아보고 내열 PET병 주입구에 필요한 결정화도를 제시하고자 한다. 또한 PET의 열처리 조건에 따른 결정화 현상을 관찰하고자 한다. 샘플로는 PET병을 만들기 위해 사출 성형한 프리폼을 사용하여 여러 가지의 열처리 조건 즉, 온도와 시간 그리고 상대 습도 등을 변화시키며 열처리를 수행하였다. 열처리 후 시편의  $T_g$ 와  $T_{cc}$ 의 변화를 조사하였고, 편광 필름을 이용하여 샘플의 잔류 응력 상태를 살펴보았으며 결정화를 시킨 후 결정화도를 관찰하였다.

2. 실험

**재료와 샘플.** 실험에서는 삼양사의 PET (TRIPET)를 사용

하였으며 이의 IV (intrinsic viscosity)는 0.82 dL/g 이었다.

HDT의 측정을 위한 시편은 막대 모양 (길이 130 mm, 폭 13 mm, 두께 6.4 mm)으로 Battenfeld사의 사출 성형기를 이용하여 제조하였다. 사출 온도는 290 °C로 하였으며 급형의 온도를 15 °C로 하여 시편을 급랭시킴으로써 무정형 상태로 시편을 제작하였다.

열처리와 결정화 실험을 위한 샘플은 실제로 PET병을 성형하는 프리폼을 이용하였다. 이 프리폼의 제작은 Husky사의 사출 성형기 (XL-300)를 이용하여 290 °C로 사출하였으며 급형의 온도는 15 °C로 하여 무정형의 프리폼 샘플을 얻었다. Figure 1에 프리폼 샘플이 나타나 있다.

**샘플의 결정화 및 HDT의 측정.** 다양한 결정화도를 갖는 PET 시편을 얻기 위해 130 °C의 오븐 (HB-501VL, 한백 과학(주))에서 시간을 조절하여 결정화를 수행하였다. 다양하게 결정화된 PET 시편의 HDT를 측정하기 위해 Rosand사의 Vicat 시스템을 이용하였다 (ASTM D-648). HDT를 측정하여 결정화도와 HDT와의 관계를 관찰하였다.

**샘플의 열처리.** 항온 항습기 (DCT-731SP, 대일이화학 (주))에서 사출 성형으로 제작한 프리폼 시편을 열처리 하였다. 항온 항습기 내의 온도와 상대 습도를 각각 30~70 °C 그리고 30~90% 범위에서 조절하여 열처리를 수행하였다. 열처리는 각각의 온도와 상대 습도에서 0~48시간 동안 진행하였다. 그리고 열처리 후 샘플의 수분 함유량,  $T_g$ 와  $T_{cc}$  그리고 샘플 내의 잔류 응력을 분석하였다.

**열처리 후 샘플의 분석.** 다양한 조건으로 열처리된 PET 샘플 (프리폼)을 습도 측정기 (CA-100/VA-100, Mitsubishi Chemical Co.)를 이용하여 Carl-Fisher 방법에 의

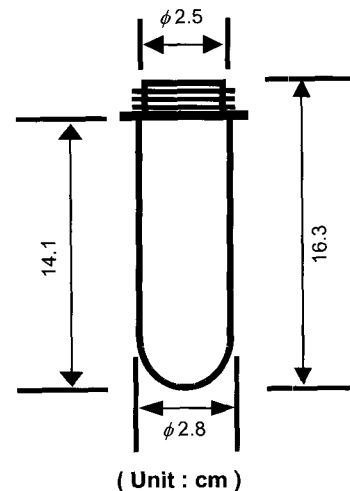


Figure 1. Preform sample for annealing and crystallization.

해 수분 함유량을 측정하였다. 또한 시차주사 열량 분석기 (DSC-7, Perkin Elmer Co.)를 이용하여  $T_g$ 와  $T_{cc}$ 를 측정하였다. 온도는 30 °C/min로 증가시키며 측정하였다.

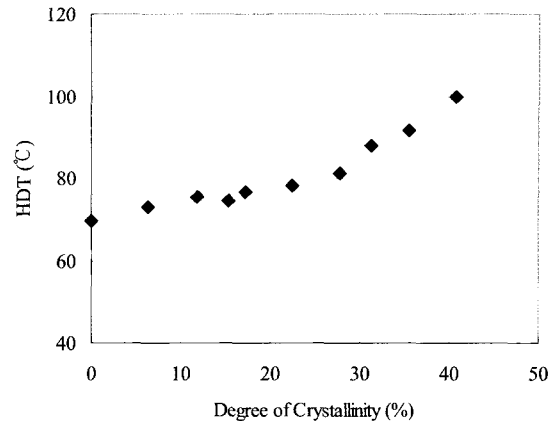
열처리한 샘플의 잔류 응력은 Figure 2에 도시한 방법과 같이 두 개의 편광 필름을 이용하여 관찰하였다. 편광 필름을 통하여 나타나는 복굴절량은 샘플 내에 내포된 잔류 응력과 비례하기 때문에 편광 필름에 의해 줄무늬 모양으로 나타나는 컬러 밴드는 잔류 응력의 정도를 나타내 준다.<sup>9</sup> 이러한 측정 방법에 의해 열처리된 샘플의 잔류 응력을 정성적으로 분석하였다.

**열처리된 샘플의 결정화 수행 및 결정화도 분석.** 열처리된 샘플 (프리폼)은 프리폼 결정화기 (FCL, Sidel Co.)에서 결정화를 수행하였다. 프리폼에서 나사가 형성되어 있는 부분 (병의 주입구)을 결정화시켰는데, 균일한 결정화도를 얻기 위해 회전하는 홀더에 샘플을 장착시키고 결정화를 수행하였다. 결정화 온도는 램프를 이용하여 170 °C로 유지하였으며 결정화시키는 시간은 100 초로 하였다.

결정화가 이루어진 샘플은 전자 밀도측정기 (SD-120L, Miracle Co.)를 이용하여 밀도를 측정하였으며, 이를 이용하여 밀도법에 의해 결정화도를 분석하였다.

### 3. 결과 및 토론

**결정화도에 따른 HDT의 변화.** 다양하게 결정화된 PET시편에 대한 열변형 온도가 Figure 3에 나타나 있다. 무결정 상태의 PET 시편의 열변형 온도는 70 °C인데 결정화도가 증가할수록 HDT 역시 증가함을 보여주고 있

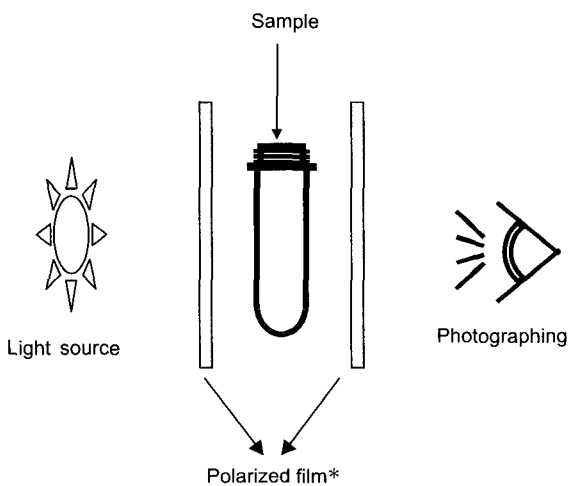


**Figure 3.** Variations of heat distortion temperature (HDT) of PET according to the degree of crystallinity.

다. 결정화도가 40%인 경우는 HDT가 100 °C까지 증가함을 보여주고 있다. 고분자 재료에 결정화도가 증가하면 고분자 사슬의 정렬이 잘 되어있고 밀도가 증가하여 재료의 물리적 성질이 향상된다.<sup>9,19-21</sup> 이러한 현상에 따라 PET 시편에서도 결정화도의 증가에 따라 HDT가 증가함을 보여주고 있다.

결정화도에 따른 HDT의 증가를 응용하여 PET병의 주입구 부분을 결정화시켜 사용한다. 보통 주스나 곡류 음료는 내용물을 90 °C로 살균하여 병에 주입하게 되는데 병의 주입구는 이러한 온도에 견디어야만 치수의 변화가 없이 안전하다. 따라서 이러한 내열 PET병의 주입구 부분은 치수의 안정성을 위해 HDT가 90 °C 이상이 되도록 해야 한다. PET 재료의 결정화에 따른 HDT의 변화를 살펴본 결과 결정화도가 35% 이상이 되면 HDT는 90 °C 이상이 됨을 알 수 있다.

**열처리에 따른 수분 함유량의 변화.** Figure 4와 5에는 서로 다른 열처리 조건에서 열처리 시간에 따른 PET 내의 수분 함유량의 변화를 보여주고 있다. Figure 4를 보면, 열처리 초기에는 수분 함유량이 급격히 증가하다가 서서히 증가하며, 열처리 온도에 따라 각각 일정한 값에 접근함을 보여주고 있다. 열처리 시간에 따른 수분 함유량과, 수분을 함유할 수 있는 최대량 즉, 열처리 시간이 증가함에 따라 접근하는 값은 열처리 온도의 함수로 나타나고 있으며 이것들은 열처리 온도에 비례적으로 증가한다. 또한 수분 함유량의 증가율도 일정한 상대 습도 60%에서 열처리 온도가 증가할수록 증가함을 알 수 있다. 온도가 높을수록 PET 고분자 사슬의 유연성이 증가하기 때문에 열처리 온도가 높을수록 수분이 PET 고분자 속에 쉽게 확산된다고 생각된다.



\* Polarization directions of two films are perpendicular.

**Figure 2.** Apparatus for the measurement of residual stress.

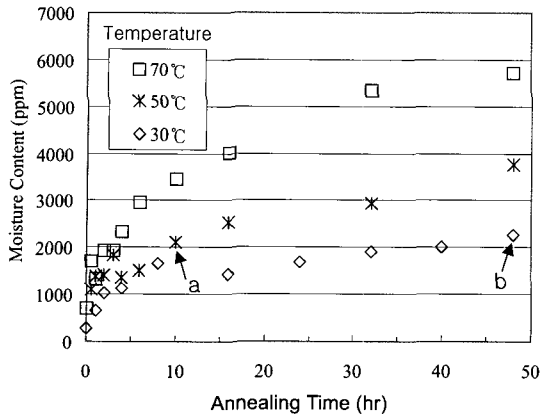


Figure 4. Moisture content vs. annealing time in PET at various temperatures for 60 % of relative humidity.

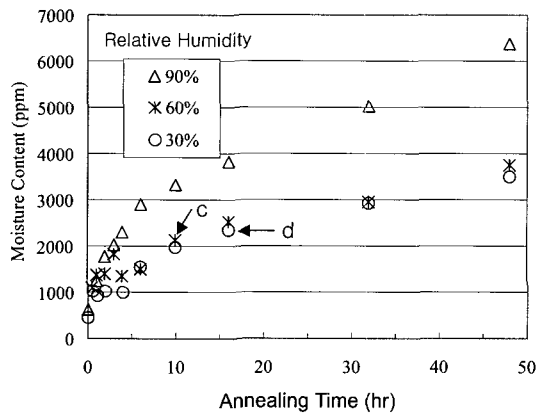


Figure 5. Moisture content vs. annealing time in PET at various relative humidities for 50 °C of annealing temperature.

Figure 5에는 열처리 온도가 50 °C로 일정할 때 주위의 상대 습도에 따라 수분 함유량은 시간이 증가함에 따라 증가함을 보여주고 있다. 그림에서 보면, 수분 함유량은 상대 습도가 높을수록 급격히 증가함을 보여주고 있다. 본 연구에서 수행한 제한적인 열처리 조건 내에서 보면, 열처리 시간에 따라 수분 함유량이 증가되는 경향은 중간 값의 상대 습도에서 온도에 따라 수분 함유량이 2300~5800 ppm이고, 중간 값의 온도에서 상대 습도에 따라 수분 함유량이 3500~6400 ppm으로 나타나고 있다. 따라서 온도와 상대 습도를 모두 올리면 시편 내의 수분 함유량이 증가하겠지만 그렇지 못할 경우 습도를 높게 조절하는 것이 수분 함유량을 증가시키는 데 더 효과적이라 할 수 있다.

**열처리에 따른  $T_g$ 와  $T_{cc}$ 의 변화.** Figure 6과 7에는 여러 가지 열처리 조건에서 수분 함유량에 따른  $T_g$ 와  $T_{cc}$ 의 변화를 보여주고 있다. Figure 6에서 보듯  $T_g$ 는 열처

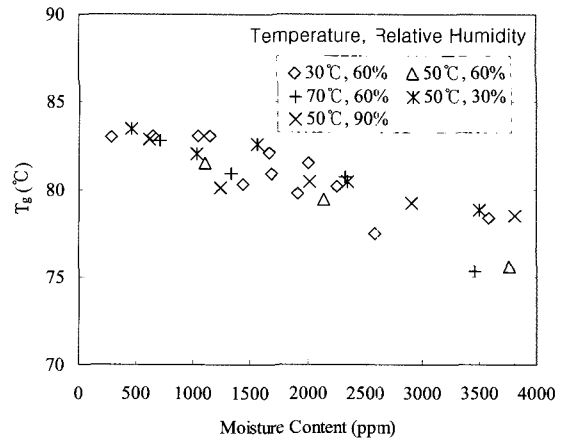


Figure 6. Variations of glass transition temperature ( $T_g$ ) of PET according to the moisture content.

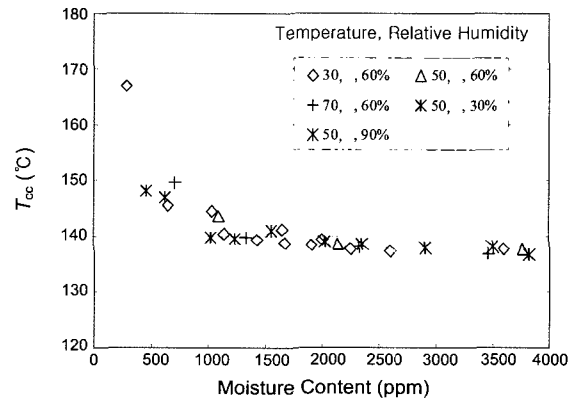


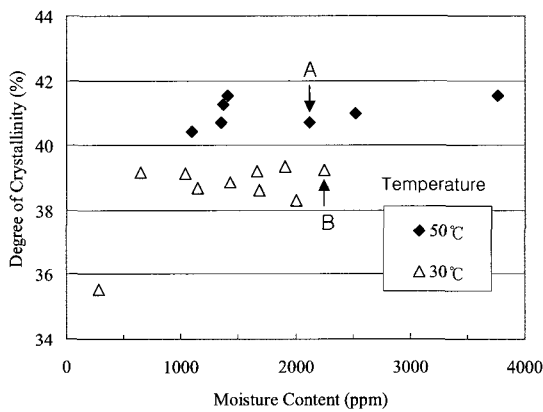
Figure 7. Variations of crystallization temperature ( $T_{cc}$ ) of PET according to the moisture content.

리 조건에 관계없이 열처리 후의 수분 함유량에 의존함을 알 수 있다.  $T_g$ 는 수분 함유량이 증가함에 따라 선형적으로 감소하고 있다. PET 내의 수분은 PET 사슬의 움직임을 도와주는 가소화 역할을 하기 때문에 수분은 PET 사슬의 유연성을 도와준다. 따라서 수분 함유량이 증가할수록  $T_g$ 는 감소한다.<sup>10-13,18</sup> Figure 7에 나타나 있는  $T_{cc}$  역시 열처리 조건에 관계없이 수분 함유량에 의존함을 알 수 있으며 수분 함유량이 증가함에 따라  $T_{cc}$ 가 낮아지고 있다. 수분에 의해서 고분자 사슬의 움직임이 좋아지고<sup>11,12</sup> 또한, 수분에 의해 분자량이 감소됨에<sup>13</sup> 따라 PET는 결정을 형성하기가 쉬워진다.  $T_{cc}$ 가 낮아짐으로써 정해진 높은 온도에서 일정시간 수행하는 결정화 과정에서는 시편이 가열되면서 결정이 일찍 일어나며 결정화도도 높아질 수 있음을 알 수 있다.

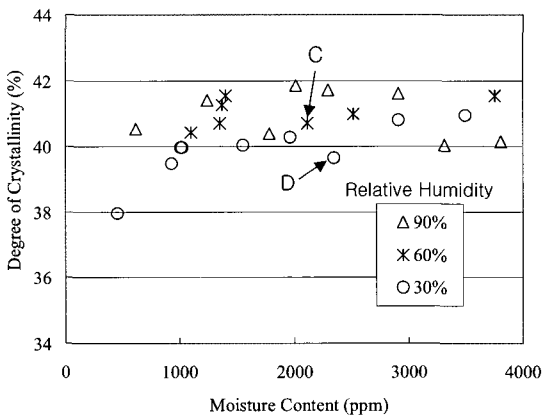
$T_{cc}$ 가 감소하는 경향은  $T_g$ 가 감소하는 경향과 같지 않

다.  $T_g$ 는 본 연구에서 수행한 수분 함유량 4000 ppm까지 거의 선형적으로 감소하고 있다. 그러나  $T_{cc}$ 는 수분 함유량이 1000 ppm까지 168 °C 근방에서 140 °C 정도까지 급격히 감소한다. 1000 ppm 이상의 수분 함유량에서는 미소하게 변화는 있지만 140 °C로 일정함을 보이고 있다. 이상의 결과를 통하여 볼 때 열처리를 수행하여 PET 내에 수분 함유량이 증가시켜  $T_{cc}$ 가 감소하게 함으로써 열에 의한 PET의 결정화도를 높일 수 있음을 알 수 있다.

**열처리에 따른 결정화도의 변화.** Figure 8과 9에는 여러 조건에서 열처리한 PET 샘플을 결정화시킨 후 수분 함유량에 따라 나타난 결정화도를 보여주고 있다. 두 그림 모두 수분이 매우 작을 때보다 수분이 존재할 때 결정화도가 높음을 보여주고 있다. 수분 함유량이 1000 ppm 때까지는 결정화도가 급격히 증가하나 그 이



**Figure 8.** Degree of crystallinity in PET according to the moisture content for different annealing temperatures at 60% of relative humidity.



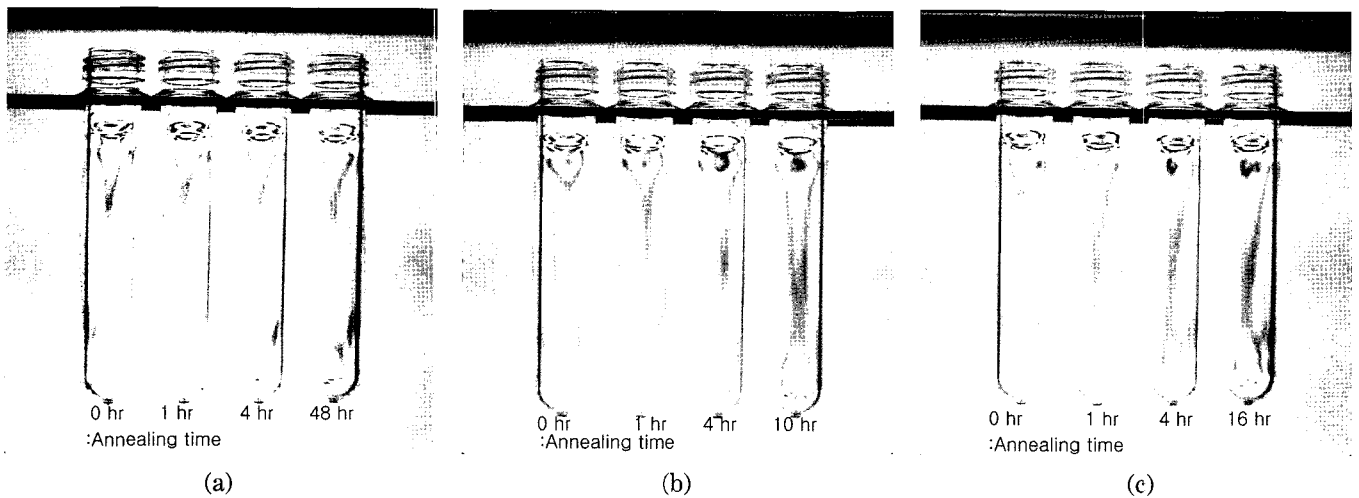
**Figure 9.** Degree of crystallinity in PET according to the moisture content for different relative humidities at 50 °C of annealing temperature.

상의 수분 함유량에 대해서는 열처리 조건에 따라 최대 결정화도의 차이는 있지만 결정화도의 증가가 없음을 알 수 있다. 이것은 각각의 열처리 조건에서 수분 함유량이 1000 ppm일 때 최대의 결정화도를 얻을 수 있음을 시사한다.

같은 수분 함유량에서 결정화도는 열처리 조건에 따라 다르다. 즉, Figure 8에서 보면 50 °C에서 열처리한 샘플이 30 °C에서 열처리한 샘플보다 결정화도가 높다. Figure 9는 상대 습도가 높은 상태에서 열처리를 한 샘플이 상대 습도가 낮은 상태에서 열처리한 샘플에 비해 수분 함유량은 같지만 결정화도는 높음을 보여주고 있다. 비록  $T_{cc}$ 가 수분 함유량의 함수이지만 (Figure 7), 높은 결정화도의 PET 샘플을 얻기 위해서는 열처리 공정을 온도와 상대 습도가 높은 상태에서 수행하는 게 바람직하다고 볼 수 있다. Figure 7, 8 그리고 9를 비교해 볼 때 수분 함유량이 1000 ppm 이하일 때는 수분 함유량이 증가할수록  $T_{cc}$ 가 감소하고 결정화도가 증가함을 알 수 있다. 그러나 수분 함유량이 1000 ppm을 넘으면  $T_{cc}$ 의 감소도 매우 작고, 결정화도도 수분 함유량이나  $T_{cc}$ 의 함수가 아니고 열처리의 조건에 크게 의존됨을 알 수 있다. 열처리 조건에 따라 샘플이 변화할 수 있는 것은 샘플 내에 존재하는 잔류 응력이다.

**열처리에 의한 잔류 응력의 이완.** 사출 성형으로 제작된 샘플은 성형 시 분자의 배향과 냉각의 불균일 등으로 잔류 응력을 내포하고 있다.<sup>22,23</sup> Figure 10은 편광 필름을 통하여 나타나는 샘플의 복굴절 양상을 여러 가지의 열처리 조건에 따라 보여주고 있다. 편광 필름에 의해 나타나는 복굴절 양은 샘플 내부에 존재하는 잔류 응력의 양에 비례한다.<sup>9</sup> 샘플에서 나사산이 있는 입구 부분의 복굴절 양상은 형상의 복잡성 때문에 잘 나타나고 있지 않지만 몸통부분과 같은 조건으로 같은 금형에서 제작되기 때문에 입구부분의 잔류 응력은 몸통 부분과 비례적이라고 생각할 수 있다.

Figure 10(a)에 나타난 사진은 온도 30 °C, 상대 습도 60%의 열처리 조건에서는 열처리 시간에 관계없이 잔류 응력이 크게 변화되지 않음을 보여주고 있다. 그러나 Figure 10(b)에 나타난 온도 50 °C, 상대 습도 60%에서 열처리할 때는 잔류 응력이 열처리 시간에 따라 다르게 나타남을 알 수 있다. 열처리 시간이 증가함에 따라 복굴절의 컬러밴드가 넓어짐으로써 복굴절 양이 감소하고 있음을 알 수 있고 이는 잔류 응력의 감소를 의미한다. Figure 10(a)와 (b)를 비교할 때 같은 상대 습도에서 열처리 온도가 높을수록 샘플 내 잔류 응력의 해소가 빠름을 알 수 있다. Figure 10(c)는 상대 습도 30%, 열처리 온도 50 °C에서 시간에 따른 복굴절 양상



**Figure 10.** Photographs of isochromatic fringe patterns of aged PET samples. (a) annealing temperature : 30 °C, relative humidity : 60%, (b) annealing temperature : 50 °C, relative humidity : 60%, and (c) annealing temperature : 50 °C, relative humidity : 30%.

을 보여주고 있는데 열처리 시간이 경과함에 따라 잔류 응력이 해소되고 있음을 보여주고 있다. Figure 10(b)와 (c)를 비교해보면, 같은 열처리 온도에서 상대 습도가 높을수록 잔류 응력의 해소가 빠름을 알 수 있다. 결과적으로 열처리 온도가 높고 상대 습도가 높고 열처리 시간이 길수록 잔류 응력의 해소가 커 샘플에 남아있는 잔류 응력은 작음을 알 수 있다.

**잔류 응력과 결정화도의 관계.** 시편에 내포되어 있는 잔류 응력은 PET의 결정화에 영향을 준다. Figure 8을 보면 수분 함유량이 1000 ppm 이상일 때 결정화도는 수분의 함량에 관계없이 열처리 조건 (여기에서는 온도)에 의존된다. Figure 8에 표시되어있는 'A'와 'B'를 비교해 보면, 이 두 점의 수분 함유량은 유사하나 결정화도의 차이는 있다. 이 두 점은 Figure 4에서 각각 'a'와 'b'로 표시된 점으로, 'A'점은 해당되는 양의 수분 함유량을 얻기 위해 50 °C에서 10시간 열처리하였으며 ('a'점), 'B'점은 30 °C에서 48시간 열처리한 상태이다 ('b'점). 그리고 열처리 후의 잔류 응력의 상태를 보면, 'A'의 경우 Figure 10(b)의 10 hr에 해당되고, 'B'의 경우는 Figure 10(a)의 48 hr에 해당된다. 'A'에 해당되는 잔류 응력의 상태가 'B'에 해당되는 잔류 응력보다 작음을 복굴절 양상을 보아 판단할 수 있다. 이것은 유사한 수분 함유량에서 잔류 응력이 작음으로써 결정화도가 더 높음을 보여준다.

Figure 9를 보면 열처리 조건에서 상대 습도가 높은 것이 낮은 것에 비해 수분 함유량 (수분 함유량 1000 ppm 이상에서)에 관계없이 결정화도가 높음을 알 수 있다. 'C'와 'D'를 비교해보면 'C'가 'D'에 비해 수분의 함유

량이 약간 작으나 결정화도가 높음을 알 수 있는데 'C'와 'D'는 Figure 5의 'c'와 'd'에 해당된다 (실제로 'C'는 'A'와 같은 점 이다). 'C'는 열처리 온도 50 °C, 상대 습도 60%에서 10시간 열처리한 샘플로 잔류 응력의 상태는 Figure 10(b)의 10 hr에 해당되고, 'D'는 열처리 온도 50 °C, 상대 습도 30%에서 16시간 열처리한 샘플로 잔류 응력의 상태는 Figure 10(c)의 16 hr에 해당된다. 잔류 응력을 분석해 보면 'C'점에 해당되는 샘플이 'D'점에 해당되는 샘플보다 잔류 응력이 작아 결정화도가 높아졌음을 관찰할 수 있다.

이상의 결과를 보면 PET내의 결정화도는 결정화 시 PET시편 내에 존재하는 잔류 응력의 정도에도 의존되고 있음을 알 수 있다. 낮은 잔류 응력 상태에서는 결정화가 쉬우며, 잔류 응력이 높을 때는 고분자 사슬을 구속하는 힘이 커 결정화를 이루는데 방해가 되고 있다.

#### 4. 결론

본 연구를 통하여 다양한 정도로 결정화된 PET시편에 대해서 HDT를 조사하였다. 이를 통하여 내열용으로 사용되는 PET병의 입구부는 90 °C의 온도에서 치수의 정밀도를 위하여 결정화도가 35% 이상이 되어야 한다는 결론을 얻을 수 있었다.

PET샘플의 열처리 조건에 따라 나타나는 수분 함유량,  $T_g$ ,  $T_{cc}$ , 그리고 잔류 응력의 완화에 대해서 조사하였다. PET샘플에서 수분 함유량은 열처리 온도, 상대 습도 그리고 열처리 시간이 증가함에 따라 증가하였다.  $T_g$ 는 수분 함유량에 따라 선형적으로 감소하였고,  $T_{cc}$ 는

수분 함유량이 1000 ppm 까지 급격히 감소하였으나 그 이상의 수분 함유량에서는 크게 감소함이 없었다.

PET 샘플에서의 열에 의한 결정화도는 시편 내의 수분 함유량에 따라 증가하는 경향을 보였다. 수분 함유량이 1000 ppm까지는 결정화도가 급격히 증가하였으나 그 이상의 수분 함유량에서는 증가함이 없이 일정하게 나타났다. 이러한 현상은 수분 함유량에 따른  $T_{cc}$ 의 거동과 일관성이 있다.

열에 의한 PET 샘플의 최대 결정화도는 수분 함유량이 1000 ppm 이상에서는 수분 함유량이나  $T_{cc}$ 에 관계없이 열처리 조건에 의존됨이 관찰되었다. 최대 결정화도는 열처리 온도와 상대 습도가 증가할수록 증가하였다. 이러한 현상은 PET 샘플 내의 잔류 응력의 해소와 관련이 있다. 잔류 응력은 열처리시 온도가 높을수록 상대 습도가 높을수록 그리고 열처리 시간이 길수록 잔류 응력의 완화가 많이 됨을 관찰할 수 있었고 이에 따라 샘플 내에 잔류 응력이 작을수록 최대 결정화도가 높아짐을 알 수 있었다. 잔류 응력이 작을수록 고분자 사슬의 움직임에 구속이 작기 때문에 같은 결정화 과정에서 결정화도가 높아진다고 사료된다.

**감사의 글 :** 이 논문은 서울산업대학교 교내 학술연구비 지원 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

**References**

1. C. Bonnebat, G. Rouillet, and A. J. de Vries, *Polym. Eng. Sci.*, **21**, 189 (1981).
2. L. Erwin, M. A. Pollock, and H. Gonzalez, *Polym. Eng. Sci.*, **23**, 826 (1983).
3. M. Cakmak, J. E. Spruiell, and J. L. White, *Polym. Eng. Sci.*, **24**, 1390 (1984).

4. F. P. Leigner, *Plastics Engineering*, **41**(June), 47 (1985).
5. D. Brunnschweiler and J. Hearle, *Polyester*, The Textile Institute, Manchester, 1993.
6. H. G. de Lorenzi and C. A. Taylor, *Intern. Polym. Proc.*, **8**, 365 (1993).
7. M.-Y. Lyu, H. C. Kim, J. S. Lee, and H. C. Shin, *Abstracts, Polymer Society of Korea*, Vol. **25**(1), 2000 ; p 14.
8. N. G. McCrum, C. P. Buckley, and C. B. Bucknall, *Principles of Polymer Engineering*, 2nd Ed., Oxford University Press, NY, 1997.
9. T. A. Osswald and G. Menges, *Materials Science of Polymers for Engineers*, Hanser, NY, 1996.
10. S. A. Jabarin and E. A. Lofgren, *Polym. Eng. Sci.*, **26**, 620 (1986).
11. S. A. Jabarin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **34**, 103 (1987).
12. N. S. Allen, M. Edge, and M. Mohammadian, *Eur. Polym. J.*, **27**, 1373 (1991).
13. R. Bianchi, P. Chiavacci, R. Vosa, and G. Guerra, *J. Appl. Polym. Sci.*, **43**, 1087 (1991).
14. J. P. Jog, *J.M.S.-Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **C35**(3), 531 (1995).
15. H. Zimmerman and N. T. Kim, *Polym. Eng. Sci.*, **20**, 680 (1980).
16. S. A. Jabarin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **34**, 85 (1987).
17. S. A. Jabarin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **34**, 97 (1987).
18. Y. Chen, Z. Lin, and S. Yang, *J. Therm. Anal.*, **52**, 565 (1998).
19. J. H. Dumeleton, *J. Polym. Sci.*, **6**, 795 (1968).
20. S. A. Jabarin, *Polym. Eng. Sci.*, **32**, 1341 (1992).
21. F. Rietsch, *Eur. Polym. J.*, **26**, 1077 (1990).
22. M. Thompson and J. L. White, *Polym. Eng. Sci.*, **24**, 227 (1984).
23. A.I. Isayev and D.L. Crouthamel, *Polym. -Plastic. Technol. Eng.*, **22**(2), 177 (1984).