

## PET 필름의 이축연신에 따른 물성변화 연구

이중규\*\*\* · 박상호\* · 김성훈\*†

\*한양대학교 공과대학 섬유고분자공학과, \*\*SKC 첨단기술중앙연구소  
(2010년 7월 14일 접수, 2010년 8월 17일 수정, 2010년 8월 19일 채택)

### Investigation of Properties of the PET Film Dependent on the Biaxial Stretching

Jung Gyu Lee\*\*\*, Sang Ho Park\*, and Seong Hun Kim\*†

\*Department of Fiber and Polymer Engineering, College of Engineering,  
Hanyang University, 17 Haengdang, Seongdong, Seoul 133 – 791, Korea

\*\*SKC Advanced Technology R&D Center,

911 Chongja-1, Changan, Suwon, Gyeonggi 440–301, Korea

(Received July 14, 2010; Revised August 17, 2010; Accepted August 19, 2010)

**초록:** PET 필름의 물성을 연구하기 위하여 PET의  $T_m$  보다 높은 다양한 온도에서 압출 후, 18 °C로 급냉하였고, 중 방향(MD)과 횡방향(TD)으로 각기 다른 연신비 및 다양한 열고정 온도로 제조되었다. 압출 온도, 연신비, 열고정 온도에 따른 PET 필름의 열수축 거동, 밀도, 결정화거동, 열적거동 및 광학적 물성 등의 변화에 대하여 고찰한 결과, MD와 TD 방향의 열수축률은 열처리온도와 압출 온도가 감소함에 따라 증가하였고 연신비가 증가함에 따라 증가하였다. 결정화도와 밀도는 열처리온도와 압출 온도가 증가함에 따라 증가하였고 용해열( $\Delta H$ )과 예비용점( $T_m'$ )의 경우 열처리온도와 압출 온도의 증가와 함께 증가하였다. 수평균 분자량과 고유점도는 압출 온도가 증가함에 따라 감소하였고, 인장강도와 탄성률의 경우 연신비가 증가함에 따라 증가하였으나, 열처리온도를 증가하였을 때에는 감소하는 경향을 보였다. 연신 방향과 두께 방향의 굴절률은 연신비와 열처리온도가 증가함에 따라 증가함을 확인하였다.

**Abstract:** To investigate the properties of PET films, PET films were extruded at various temperature above  $T_m$  and quenched at 18 °C for amorphous sheet, and stretched along a direction defined as the machine direction (MD) with a transverse direction (TD) above  $T_g$  at various stretching ratios and then annealed at various temperatures produced by SKC PET line. Thermal shrinkage of MD and TD increased with decreasing annealing temperature and extruding temperature, and increasing stretching ratio. The degree of crystallinity, density, heat of fusion ( $\Delta H$ ) and pre-melting point ( $T_m'$ ) increased with increasing annealing temperature and extruding temperature. Number average molecular weight ( $M_n$ ) and intrinsic viscosity decreased with increasing extruding temperature. Tensile strength and modulus increased with increasing stretching ratio, however decreased with increasing annealing temperature. Reflective index of both stretching and thickness direction increased with increasing stretching ratio and annealing temperature.

**Keywords:** PET, film, drawing, stretching.

## 서 론

폴리에틸렌테레프탈레이트(poly(ethylene terephthalate), 이하 PET) 필름은 디메틸테레프탈레이트(dimethylterephthalate, 이하 DMT) 또는 테레프탈산(terephthalic acid, 이하 TPA)과 에틸렌글리콜(ethylene glycol, 이하 EG)을 중합하여 만든 PET 수지를 용융 압출하여 제막 연신 가공하였다.

PET 필름을 제조하려면 우선 고체 상태의 PET 칩(chip)을 용융하여 die로 압출한 후 급냉하여 비결정상태의 시트를 만들고 이것을 가열하면서 길이 방향과 폭 방향으로 균일하게 연신한다. PET의 고분자

사슬은 연신공정에 의해 2축 연신되어 필름의 기계적 성질이 개선된다. 이 상태의 필름은 연신 온도 이상의 고온에서 열수축되어 치수 안정성이 저하되기 때문에, 이를 방지하기 위하여 장력 하에 고온에서 결정화를 시키는 열고정 공정을 거쳐게 된다.

상기와 같이 제조된 PET 필름은 상업적으로 매우 중요한 고분자로서 포장용, 디스플레이용, 절연재료용 및 다양한 산업분야의 소재로서 이용되고 있으며, 특히 PET 필름은 반결정성 고분자 물질로서 그 구조와 물성이 연신이나, 열처리, 압출조건에 따라 달라짐은 잘 알려진 사실이며, 이들 조건에 따라 구조 및 물성의 변화에 대하여 PET에 관한 많은 연구가 발표되어 있다.<sup>1-16</sup>

J. H. Dumbleton은<sup>1</sup> 연신된 PET 섬유를 다양한 온도에서 열처리하여 이에 따른 구조변화에 관한 보고에서 연신 직후의 펼쳐진

†To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: kimsh@hanyang.ac.kr

분자 사슬 구조가 열처리에 의해 꼬인 분자 사슬 구조로 변화되어 구조 역학적 성질의 변화를 가져온다고 하였다. N. V. Bhat 등은<sup>4</sup> 일축 연신에 따른 PET 섬유의 분자배향과 결정화도에 미치는 영향을 검토하여, 섬유의 연신비는 섬유의 구조를 지배하는 중요한 인자라고 보고하였다. G. Groeninckx 등은<sup>6,7</sup> 등은 결정화시킨 PET의 구조 및 형태 변화에 대하여 연구한 결과 고온(200 °C) 이상에서 열결정화된 PET는 그 이후의 열처리에 의해 그다지 큰 영향을 받지 않는다고 보고하였으며, V. B. Gupta는<sup>8-11</sup> PET 섬유를 긴장 및 무긴장 상태에서 열고정 온도 및 시간 등을 달리하였을 때 이들 조건이 미세 구조와 역학적 성질에 미치는 영향을 연구하였다.

M. V. S. Rao 등은<sup>17</sup> 일축 연신된 PET 섬유를 열처리한 후 DSC에서 열적 거동을 조사한 결과,  $T_g$  부근의 흡열전이는 nematic type mesophase의 용융에 의한 현상이며, 예비 흡열전이(pre-melting endotherm transition)는 예비 배향(pre-orientation), 미결정의 크기 및 분포에 의해 영향을 받으며, 보다 크고 완전한 결정 형성 이전의 아주 작은 결정의 용융에 의한다고 보고하였다.

D. H. Chang은<sup>18</sup> 무정형 필름을 초연신(super draw) 온도(79 °C)와  $T_g$  온도 부근(72 °C)에서 일정 비로 습식연신한 것을 열처리 온도 및 시간을 달리하여 시료의 구조와 물성을 조사한 결과 결정화도, 미세 결정의 크기, 결정배향함수 등이 분자사슬의 영감이 하나의 세그먼트로 변형하는 79 °C에서 연신한 시료가  $T_g$  부근에서 연신한 것보다 그 값이 작다고 보고하였다.

일반적으로 PET는 미연신상태에서는 취약하여 실용성이 없기 때문에 거의 전량이 이축연신 필름으로 사용되고 있으며, 동시 이축연신법이나 축차 이축연신법과 같은 이축연신법을 사용하여 만들어진다. 동시 이축연신법은 미연신 시트를 길이 방향과 폭 방향으로 동시에 연신하기 때문에 축차 이축연신법에 비해 연신성이 좋은 이점이 있다. 그러나 동시 이축연신은 연신장비인 횡연신기(tenter)의 메커니즘이 복잡하고 고속화에 불리하다는 점 때문에 극히 일부에서만 사용되고 있다. 또 튜블러법은 통 형태의 미연신 시트를 만들고 여기에 공기를 불어 넣어 풍선을 부는 듯한 방법으로 이축방향으로 동시에 연신하는 것으로 필름 수율이 높다는 이점이 있다. 즉, 횡연신기를 사용하는 방법에서는 연신하기 위해서 필름 끝부분(edge)을 클립으로 잡아야 하기 때문에 이 부분은 사용할 수 없기 때문에 수율이 낮아진다. 그러나 튜블러법에서는 필름 끝부분이 없이 전체가 연신되어 수율은 높지만 공중에 풍선이 떠 있는 것같은 형상으로 불안정한 제막형태를 하고 있어서, 횡연신기법에 비해 두꺼운 얼룩이 생기거나 평면성이 나빠지는 일이 많아 높은 품질이 요구되는 공업용도의 PET 필름에서는 거의 사용되지 않고 있으며, 극히 일부의 포장용, 전선피복용 등에 이용되고 있다.

PET 필름의 연신공정에서 주류는 축차 이축연신법으로, 축차 이축연신이란 미연신 필름을 먼저 한 방향으로 연신한 다음 다시 직각방향으로 연신하는 방법으로서 먼저 세로 방향 연신을 한 후 가로 방향을 연신하는 종횡 연신법과 이 순서를 반대로 하는 횡종 연신법 2가지가 있다.

어떤 경우든지 세로 방향 연신은 복수조의 롤러 사이의 주축차를 이용하여 연신하는 경우가 대부분이며 가로 방향 연신은 횡연신기를 사용한다. 특히 세로 방향으로 강한 필름(강력화 필름 또는 tensilized film)을 만드는 경우에는 종횡으로 이축한 후 다시 한번 세로 방향으로 연신하는 경우도 있다.

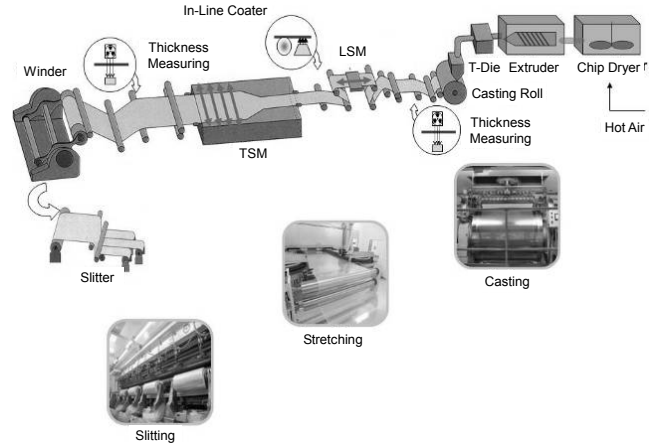


Figure 1. Schematics of film process and key component variables.

PET는 가수분해가 일어나기 쉽기 때문에 압출기에 공급하기 전에 충분히 건조시킬 필요가 있으며, 압출기에 공급된 칩은 260~300 °C로 가열, 용융되면 2000~4000 poise의 점도를 가진 Newtonian 용융체가 된다. 압출기로부터 압출된 용융체는 필터여과를 거쳐 기어펌프에서 계량한 후, T-die로 보내진다. T-die에서 시트상으로 압출된 용융체는 캐스팅 공정에서 냉각고화되어 미연신 시트가 된다. 이 다음으로 미연신 시트를  $T_g$  이상의 온도, 예를 들면 80~100 °C로 예열하고, 이 예열된 시트를 먼저 세로 방향으로 2.5~5.0배로 연신한다. 세로 방향 연신은 2조 또는 그 이상의 롤러간 주축차를 이용하여 이루어지는 경우가 많다. 세로 방향으로 연신된 필름은 일단  $T_g$  이하의 온도에서 냉각시킨 후 횡연신기로 보내지고 여기에서 90~130 °C로 예열된 다음 가로 방향으로 130~150 °C의 온도에서 3.0~5.0배로 연신된다. 이후 연신된 필름은 그대로 같은 횡연신기 내의 열처리 영역으로 보내져 180~250 °C로 1~30초 동안 열처리한다. 열처리된 필름은 천천히 냉각되어 횡연신기로부터 취출되고 클립으로 파지된 가장자리 부분을 잘라내고 중앙부의 필름만을 권취기에서 권취한다.

본 연구에서는 Figure 1과 같은 이축연신 PET 필름 제조설비를 이용하여 각각의 시료를 제작하였다. 또한 본 연구에서는 이축연신 PET 필름을 각기 다른 연신비(기계적 방향, 폭방향의 축차 이축연신법) 및 다양한 열고정 온도 및 압출 온도에서 50  $\mu\text{m}$ 의 동일한 두께로 제작하여 이에 따른 이축연신 PET 필름의 밀도 및 결정화거동, 열적거동, 열수축 거동 및 광학적 물성 등의 변화에 대하여 고찰하여 보았다.

## 실 험

**시료.** 본 연구에서는 용융온도가 255 °C, 유리전이 온도가 75 °C, 수평균 분자량이 21000 g/mol인 SKC(주)에서 제조한 PET 칩을 사용하여, SKC(주)의 PET 필름 제막설비를 사용하여 공정조건으로는 종연신비: 3.0, 3.4, 3.8; 횡연신비: 3.0, 3.5; 열고정 온도: 200, 210, 230, 240 °C; 압출 온도: 260, 270, 290 °C로 12개의 두께 50  $\mu\text{m}$ 의 필름 시료를 제작하였다.

**밀도 및 결정화도.** 밀도는 사염화탄소( $\text{CCl}_4$ )와 n-heptane( $\text{CH}_3$

(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>)의 혼합액으로 밀도구배관을 이용하여 23 °C에서 측정하였으며, 결정화도는 측정된 각 시료의 밀도로부터 식 (1)에 의하여 계산하였다.

$$X_c(\%) = \frac{d_c(d - d_a)}{d(d_c - d_a)} \times 100 \quad (1)$$

여기서, X<sub>c</sub>: 결정화도(%), d<sub>c</sub>: 결정부분 밀도(g/cm<sup>3</sup>), d<sub>a</sub>: 비결정부분 밀도(g/cm<sup>3</sup>), d: 측정된 시료의 밀도(g/cm<sup>3</sup>)

이때, d<sub>c</sub>=1.455(g/cm<sup>3</sup>), d<sub>a</sub>=1.335(g/cm<sup>3</sup>)의 값을 사용하였다.

**X선 회절.** X-ray diffractometer system(D/Max-A type, Riguka Co., Japan)을 이용하여 Ni 필터로 단색화한 CuKα 선으로 X-선 회절곡선을 얻었고, 장치함수는 Silicon의 (111)면 회절을 이용하여 보정하였으며, 각 회절의 Profile을 Gauss형으로 가정하여 계산하였다.

이때, 측정 조건은 Current 15 mA; Voltage 30 kV; X-ray photograph는 X-ray diffractometer Lauecamera를 부착하여 Current 25 mA; Voltage 52.5 kV; Exposure time 50 min; Camera distance 5 cm 조건으로 측정하였다.

**열적 거동.** 열분석은 시차주사열량장치(DSC Q-100, TA Instrument, USA)를 이용하여 N<sub>2</sub> 기류 중에서 승온속도 20 °C/min로 측정하였으며, 필름의 dimensional change 측정은 TMA(TA Instrument, USA)를 이용하여 시료에 작용하는 힘은 0.05 N, 승온속도 10 °C/min으로 하여 측정하였다.

**기계적 특성.** 기계적 특성은 인장시험기 만능시험기(Instron series, Model 4206)를 사용하였고, 최초 시료의 길이를 5 cm로 하였다. 측정은 상온에서 인장속도를 200 mm/min 및 게이지 길이는 50 mm로 하였다. 인장탄성률은 변형이 0.1% 미만인 응력-변형 곡선의 기울기로부터 구하였고, 인장강도는 파괴점에서 그 값을 얻었다.

**분자량 및 고유 점성도 측정.** 분자량은 GPC(gel permeation chromatography, PL Corporation, PL220)를 사용하여 *m*-cresol에 용해한 후 측정하였으며, 시료의 고유 점성도는 *o*-chlorophenol로 용해하여 BS형 NO. 2 Ostwald 점도관으로 시료의 낙하시간을 구하여 시료의 고유 점성도를 측정하였다.

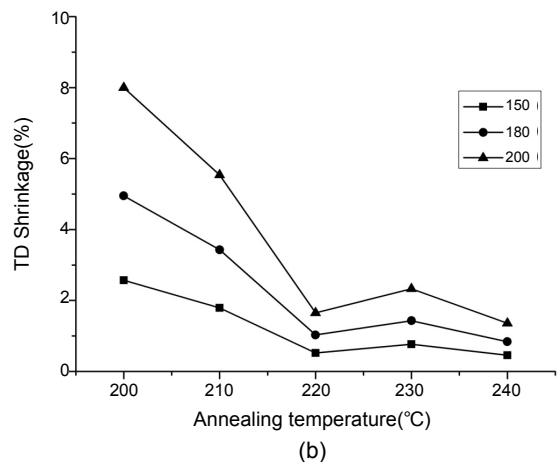
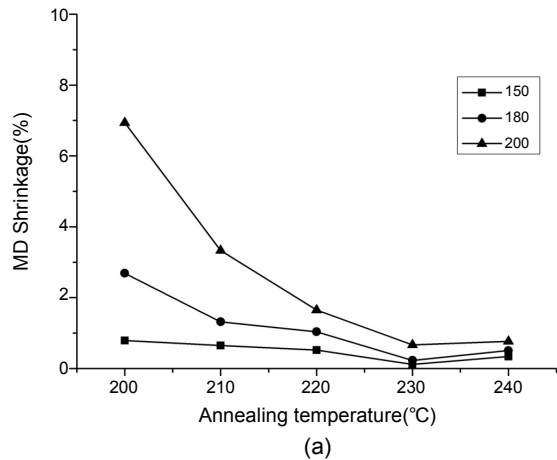
**광학특성.** 굴절률은 642.8 nm 파장의 He-Ne laser를 사용하여 Prism Coupler (Model 2010, Metricon)로 측정하였다. Transverse electric(TE)와 transverse magnetic(TM) 두 mode의 굴절률을 측정하였는데, TE mode에서는 필름 평면방향의 굴절률을 TM mode에서는 필름 두께 방향의 굴절률을 측정하였다.

### 결과 및 토론

**공정에 따른 열수축률의 변화.** 연신에 의하여 PET 필름은 분자사슬이 통계학적으로 설명할 수 없는 열역학적으로 높은 에너지 레벨의 입체 배열 상태를 가지지만 열처리 공정에 의하여 분자사슬은 랜덤코일 형태의 입체 배열 상태로 되돌아 가려는 경향이 있고, 따라서 충분한 유동과 높은 엔트로피 레벨을 얻는 순간 분자들은 변형되고 왜곡되어 원래 크기와 모양으로 되돌아 가려는 것이 열수축 거동의 주 원인이 된다. 즉, 열처리에 의해 비결정영역의 분자사슬들의 열적운

동이 활발해져 구조 이완이나 벤딩, 컬링이 생기는 것이며, 연신비가 증가할수록 열수축도 증가하는 것으로 보고되고 있다.<sup>18</sup>

**열고정 온도에 따른 열수축률의 변화:** Figure 2는 열고정 온도에 따른 필름의 열수축 거동을 TMA 측정 중 각각의 온도(150, 180, 200 °C)에서 변화된 길이 변화를 나타낸 것이다. MD 방향의 수축률의 경우(Figure 2(a)), 열처리 온도가 230 °C 이상의 온도에서 수축률이 미세하게 다시 상승하고, TD 방향의 수축률의 경우(Figure 2(b)), 230 °C에서 상승한 후 다시 감소하는 거동을 보이고 있다. 이와 같은 열수축률에 대한 열고정 온도가 항복점을 가지며 다시 팽창하는 현상은, 연신 및 열고정에 의해서 생성된 결정 이외의 불완전 결정들이 열고정 온도가 증가함에 따라 reordering 및 rearrangement되어 계의 자유체적의 증가 및 배향에 의한 불완전한 결정들의 감소에 의해서 사슬 운동이 증가되기 때문으로 사료된다. 또한 230 °C 이상에서 다시 수축률이 증가하는 것은 reordering 및 rearrangement된 사슬들이 보다 완전한 결정으로 형성되기 때문으로 사료된다. 이와 같은 현상은 다음의 DSC 거동에서도 210~230 °C 사이에서 예비 용점 피크가 생성되는 현상과 동일한 원인으로 사료된다. TD 방향 대비 MD 방향의 상기 거동은 상대적으로 미세한데 이는 축차 이축연신에 의하여 MD방향의 사슬 배향 및 결정 특성이 TD연신에 의해서 상쇄되

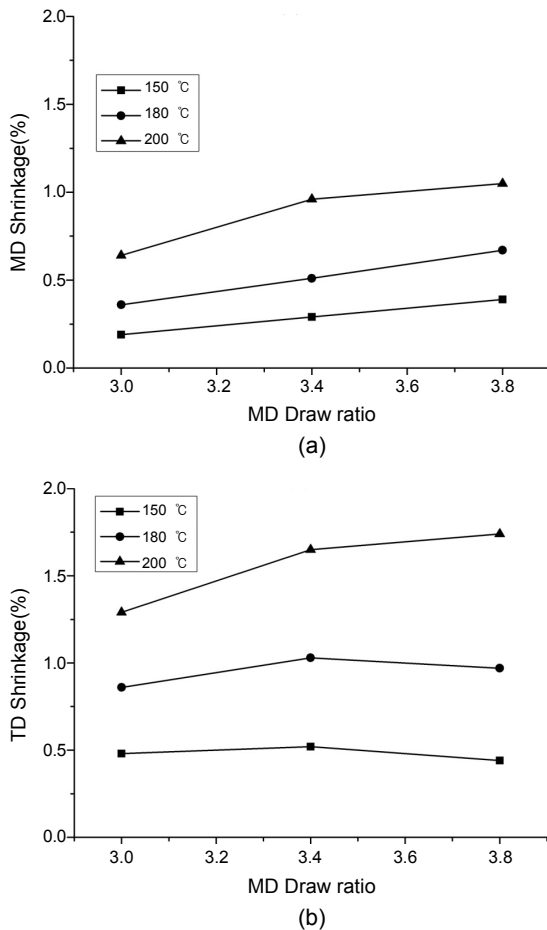


**Figure 2.** The variation of the shrinkage with annealing temperatures: (a) Machine direction(MD); (b) Transverse direction (TD).

있기 때문에 사료된다.

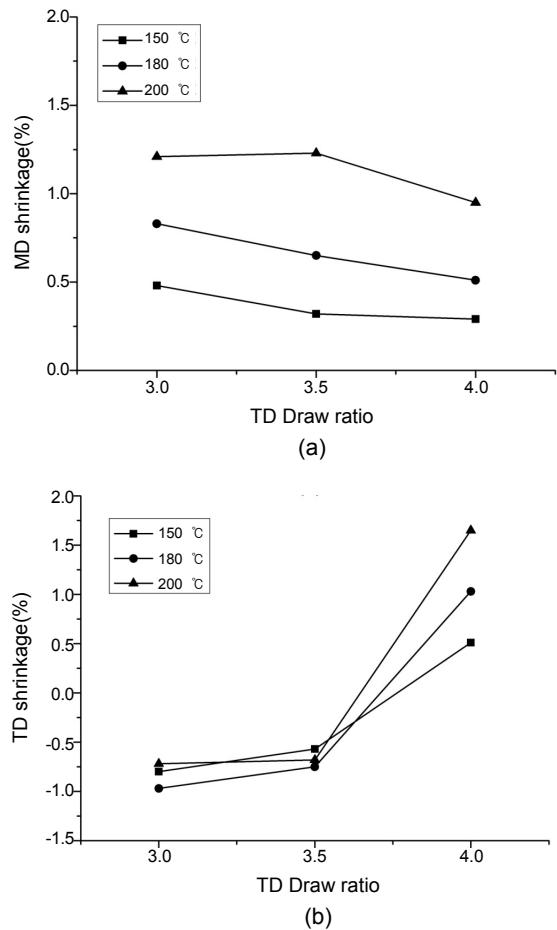
열고정 온도에 따른 필름의 열수축 거동을 TMA 전체 온도범위에서 변화된 길이의 변화를 살펴본 결과 MD, TD 양 방향 모두 210 °C와 220 °C 사이에서 최대로 나타났으며 수축률 편차가 급격히 감소하였고, 열고정 온도에 따른 수축개시 온도 또한 220 °C에서 변곡점이 형성되었다. 이는 일정 이상의 연신비(3.4×4.0)에서는 연신에 의해 형성된 비결정영역의 배향성(extended chain)과 연신, 열처리에 의해 생성된 배향 결정성(folded chain)의 두 가지 인자가 동시에 열수축 및 열팽창 거동에 기여하는 것으로 사료된다. PET 필름의 경우 열고정 공정을 거치는 동안 분자들의 재배열과 동시에 연신에 의해 발생된 구조적인 결합이 감소하게 되고, 연신 방향에 수직방향으로 접힌 사슬 라멜라가 성장한다.<sup>19-21</sup> 이 라멜라는 strain-induced crystallization에 의해, 연신시 생성된 피브릴 구조 위에 포개져서 연신된 비결정 사슬과 네트워크를 형성한다. 열고정 온도가 올라갈수록 고연신된 비결정 사슬의 mobility가 증가하여 사슬 접힘을 통해 이차결정화를 할 수 있는 사슬들이 많아지므로 라멜라의 크기가 증가하는 것으로 사료된다.

**연신조건에 따른 열수축률의 변화:** Figure 3은 MD 방향 연신비에 따른 필름의 열수축 거동을 TMA 측정 중 각각의 온도(150, 180, 200 °C)에서 변화된 길이 변화를 나타낸 것이다. MD 및 TD 방향 모



**Figure 3.** The variation of the shrinkage with MD draw ratio: (a) MD; (b) TD.

두 연신비가 증가할수록 열수축률은 증가하는 것을 확인할 수 있었으나, TD 방향의 수축률의 경우 3.4배 이상의 연신 조건에서 180 °C 이하에서는 수축률이 미세하게 감소하는 거동을 보이고 있다. 이는 MD 방향의 수축률의 경우, MD 연신응력이 MD 연신비에 따라 증가하기 때문에 MD 수축률이 연신비에 비례하는 거동을 보이는 반면, TD 수축률은 MD 연신비가 일정 이상이 되게 되면 열결정화를 진행하기 위한 사슬 orientation 및 ordering이 증가하여 쉽게 결정화가 진행되기 때문에 상대적으로 수축률이 낮아 지는 것으로 사료된다. 즉, 연신비가 증가함에 따라 비결정영역의 배향이 증가함에 따라 계의 자유체적이 줄고 배향에 의한 결정화도의 증가에 의해 사슬 운동이 감소하기 때문이라고 사료된다. MD 연신비를 3.0, 3.4, 3.8로 고정시킨 후 이에 따른 MD 및 TD 방향의 TMA 거동을 측정한 결과 MD 및 TD 모두 약 110~120 °C에서 수축이 개시되며, 230 °C에서의 최대 수축률은 약 4% 내외로 나타났다. Figure 4는 TD 연신비에 따른 각 온도에서의 MD 및 TD 수축률 거동을 TMA 거동에서 환산하여 나타내었다. TD 연신비가 증가할수록 MD 수축률은 감소하는 거동을 보이는 반면, TD 수축률은 증가하는 거동을 보이고 있다. 또한 TD 수축률의 경우 3.5배 이하의 연신 조건에서는 각 온도 조건에서 팽창하는 거동을 보이고 3.5배 초과 연신비에서는 수축하는 거동을 보이고 있다. 또한 전체 온도범위에서의 TMA 거동은 TD 연신비가 일



**Figure 4.** The variation of the shrinkage with TD draw ratio: (a) MD; (b) TD.

정 이하에서는 팽창하고 특히 MD 방향보다 TD 방향의 팽창률이 더 높게 나타났다. 상기와 같은 현상은 TD 연신비가 일정 이상에서는 TD 방향의 배향결정화의 증가 및 비결정부분의 횡적 order가 증가하기 때문이며 즉, 연신에 의한 배향결정화가 미흡할 경우, 배향되지 않은 미결정영역의 분자사슬들의 mobility가 증대되어 팽창되는 것으로 사료된다.

MD 및 TD 연신비에 따른 TMA dimension change를 측정한 결과, MD 연신비가 증가할수록 저온 MD 방향 및 TD 방향의 팽창거동이 감소되는 반면, TD 연신비가 증가할수록 TD 방향의 팽창률이 감소하여 MD 방향과 TD 방향의 dimension change가 벌어지는 폭이 줄어들고 MD 방향과 TD 방향의 dimension change가 벌어지는 온도가 상승하였다. 이는 중형 축차연신 공정으로 TD 방향의 연신이 열치수 안정성에 더 큰 영향을 끼치는 것으로 판단되며, 특히 일정이상의 TD 방향 연신비에서 치수 안정성이 구현되는 것으로 볼 수 있다.

**압출조건에 따른 열수축률의 변화:** Figure 5 및 Figure 6은 압출 온도에 따른 TMA상 각각의 온도에서 MD 및 TD 수축률과 TMA 거동을 나타내었다. MD 및 TD 수축률은 압출 온도가 증가할수록 수축률이 낮아지는 거동을 보이고 있으며, 이는 GPC 및 고유 점성도, 밀도 및 결정화도 결과에서와 같이 고온 압출조건에서는 열분해된 짧은 사슬들이 열결정화 및 배향결정화가 보다 쉽게 형성되어 치수 안정성을 가지는 것으로 사료된다.

**공정조건에 따른 밀도 및 결정화도의 변화.** Figure 7은 각 방향의

연신비에 따른 X-ray 회절 곡선을 나타낸 것이다. MD 및 TD 모두 연신비가 증가함에 따라 (110), (100) 면의 회절 피크가 각각  $2\theta = 22.7, 25.6^\circ$ 에서 점점 예리하게 나타나고 있는데, 이는 연신비가 증가함에 따라 사슬의 배향 및 결정의 성장이 일어나는 것에 기인되는 것으로 생각된다. 특히,  $22.7^\circ$ 에서의 피크는 MD 연신비가 증가할수록 예리해지는 반면, TD 연신비가 증가할수록 역으로 broad해지는 현상을 볼 수 있다. 이는 TD 연신비가 증가하게 되면 배향결정화가 증가되기 때문에 나타나는 현상으로 사료된다.

Figure 8은 열고정 온도와 압출 온도 조건에 따른 X-ray 회절 곡선을 나타낸 것이다. 열고정 온도가 증가함에 따라 (110), (100) 면의 회절 피크가 각각  $2\theta = 22.7, 25.6^\circ$ 에서 점점 예리하게 나타나고 있는데, 이는 연신비가 일정하더라도 열처리 온도가 증가함에 따라 결정의 성장 및 완전화가 일어나는 것에 기인되는 것으로 사료되며 또한 (100) 피크가 열고정 온도가 증가함에 따라 우측으로 이동되어 결정구조가 미세하게 변화되고 있음을 알 수 있다. 압출 온도에 따른 X-ray 회절거동에서는 고온 압출(290 °C) 조건에서의 피크가 더욱 예리해지고 있는데, 이는 고온 압출공정에서 열분해에 의한 분자사슬 절단으로 인하여 배향결정화 및 열결정화가 증대되는 것으로 판단된다. 이는 밀도 및 결정화도, DSC 거동에서도 밀도 및 결정화도 증대, 융해열(heat of fusion)이 고온압출 조건에서 증대되는 것에서도 확인할 수 있다.

Figure 9는 각 방향의 연신비, 열처리 온도 및 압출 온도에 따른

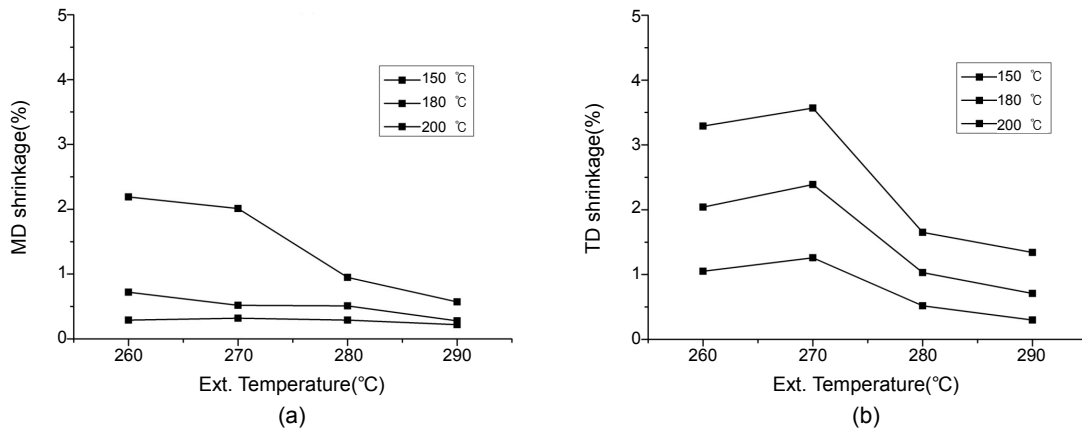


Figure 5. The variation of the shrinkage with extrusion temperature: (a) MD; (b) TD.

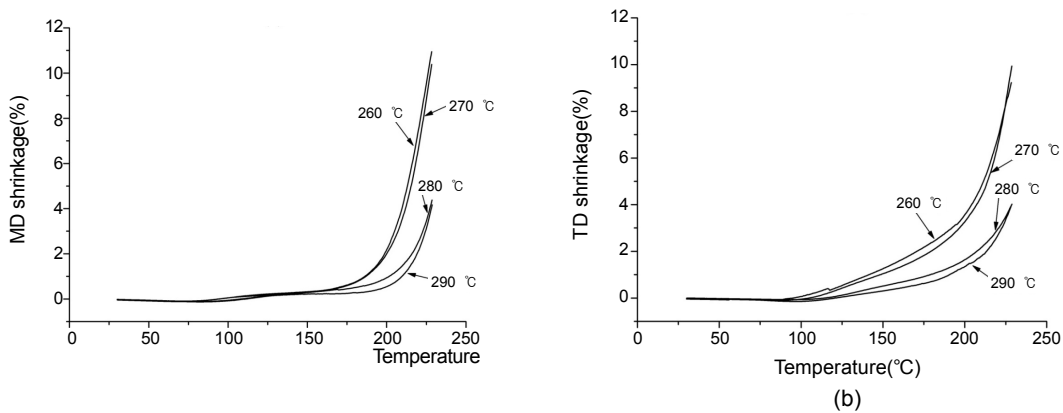


Figure 6. TMA traces of the film at the different extrusion temperature: (a) MD; (b) TD.

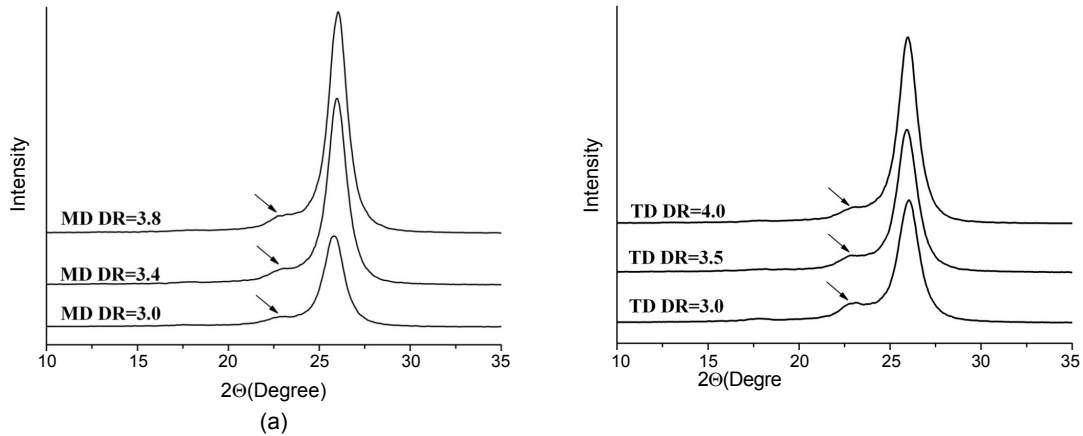


Figure 7. X-ray diffraction intensity curves along MD and TD draw ratio: (a) MD draw ratio; (b) TD draw ratio.

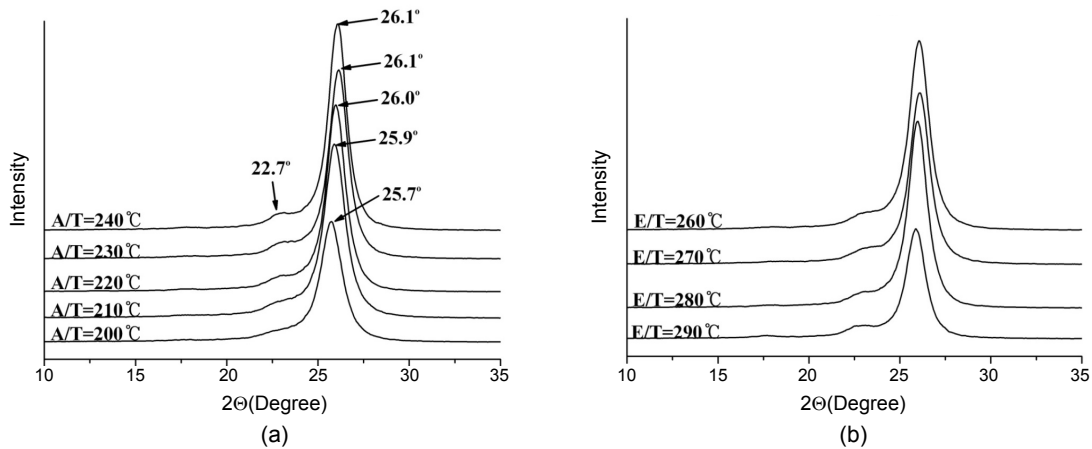


Figure 8. X-ray diffraction intensity curves along annealing temperature and extrusion temperature: (a) annealing temperature; (b) extrusion temperature.

밀도 및 결정화도 거동을 나타내었다. 연신비에 따른 밀도 및 결정화도 거동은 연신비가 증가함에 따라 아주 미세하게 증가하는 거동을 보이고 있으며, MD 연신은 3.4배, TD 연신은 4.0에서 상대적인 상승 폭이 높은 것을 확인할 수 있다. 또한 열고정 온도가 증가함에 따라 밀도 및 결정화도는 급속도로 증가하였고 특히 210 °C와 220 °C에서의 증가 폭이 상대적으로 크게 나타났으며, 이는 열결정화가 열고정 온도와의 비선형함수 거동을 보일 것으로 추정된다. 또한 압출 온도가 올라갈수록 밀도 및 결정화도가 미세하게 증가하고 있으며, 특히 고온 압출(290 °C)에서의 밀도 및 결정화도는 상대적으로 그 상승폭이 크게 나타났다. 이는 고온에서 열분해로 인하여 분자사슬 길이가 짧아지고 분자 사슬의 mobility가 증대되어 배향 및 열결정화가 쉽게 진행되었기 때문으로 판단된다. 이와 같은 현상은 DSC 거동에서도 확인할 수 있었다.

PET는 결정화도가 진행됨에 따라 분자 사슬의 ethylene moiety가 gauche구조에서 열역학적으로 안전한 trans구조로 바뀌게 되는데 이를 FTIR을 이용하여 확인해 보았다. Figure 10은 열고정 온도에 따른 FTIR을 측정된 spectra로서 1469  $\text{cm}^{-1}$ , 968  $\text{cm}^{-1}$ , 그리고 848  $\text{cm}^{-1}$  피크는 결정화에 의한 trans구조의 흡수 피크이고, 1450  $\text{cm}^{-1}$  피크는 gauche 구조의 흡수 피크로서, 결정화 피크인

968  $\text{cm}^{-1}$  피크와 reference 피크인 1581  $\text{cm}^{-1}$  피크의 intensity 값으로 결정화 정도를 환산하였다. 열고정 온도가 증가함에 따라 968  $\text{cm}^{-1}$  피크의 상대적인 intensity가 증가하며, 특히 240 °C에서 급속히 증가하는 거동을 보이고 있음을 알 수 있다.

**공정에 따른 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 고분자와 상대적으로 구별이 가능하다. Table 1은 각 공정 조건에서의 용점( $T_m$ )과 용해열( $\Delta H$ ) 그리고 열처리에 의한 예비흡열 피크의 용점( $T_m'$ )을 나타낸 것이다. Table 1에서 보면 연신비가 증가함에 따라 용해열( $\Delta H$ )이 소량 증가하고 열고정 온도가 증가함에 따라 용해열( $\Delta H$ ) 및 예비흡열 피크의 용점( $T_m'$ )도 증가하고 있다. 이와 같은 현상은 시료의 배향이력(연신비)과 열이력(열처리)에 의하여 미결정의 분포가 넓고 불완전한 결정상태에서 좁고 완전한 결정상태로의 구조변화가 일어나는 것으로 사료된다. 특히, 고온압출(290 °C)에서의 시료는 용해열( $\Delta H$ )이 급속히 증가하고 있는데, 이는 열분해에 의한 사슬길이의 감소로 인한 결정화가 더욱 진행되었기 때문으로 사료된다.

**압출 온도에 따른 분자량 및 고유 점성도 거동:** 고유 점성도 0.610 dL/g의 PET 칩을 각각의 압출 온도에서 필름으로 제막한 후 GPC

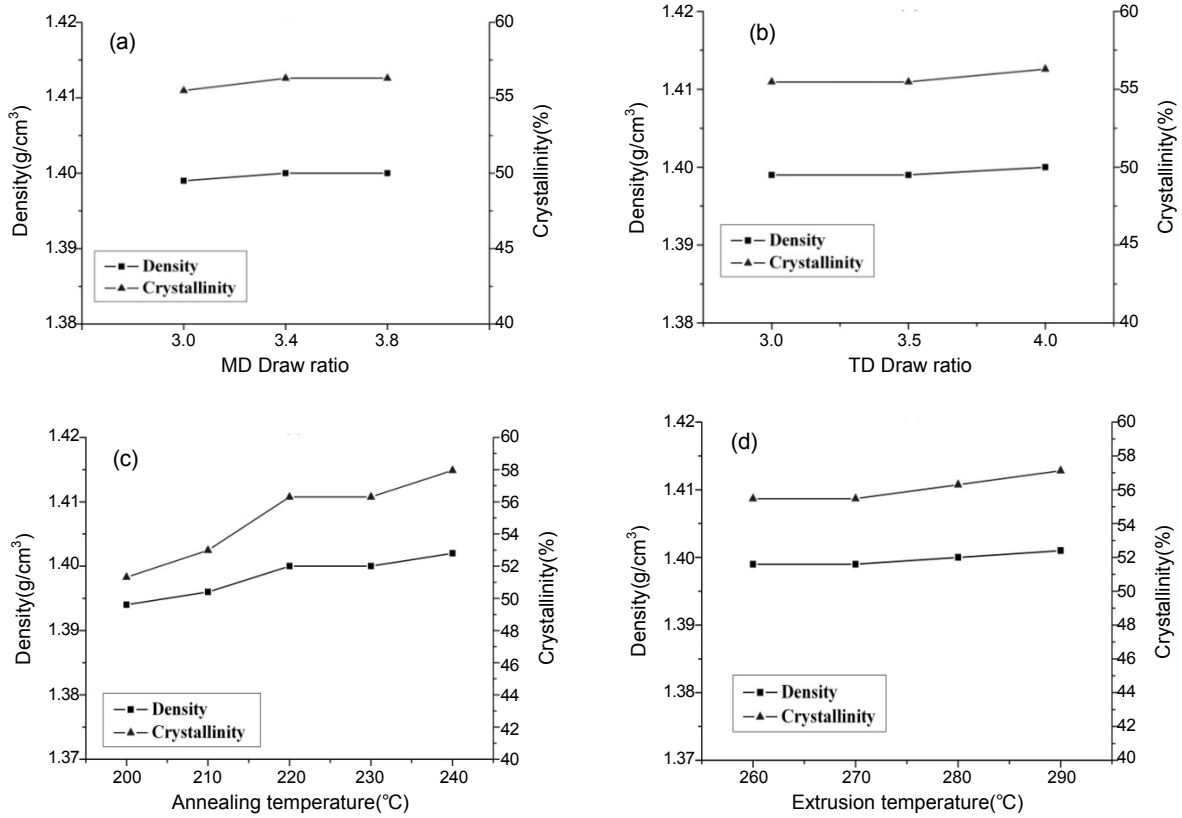


Figure 9. Variation in density and crystallinity along with draw ratio, annealing temperature and extrusion temperature: (a) MD draw ratio, (b) TD draw ratio, (c) annealing temperature; (d) extruding temperature.

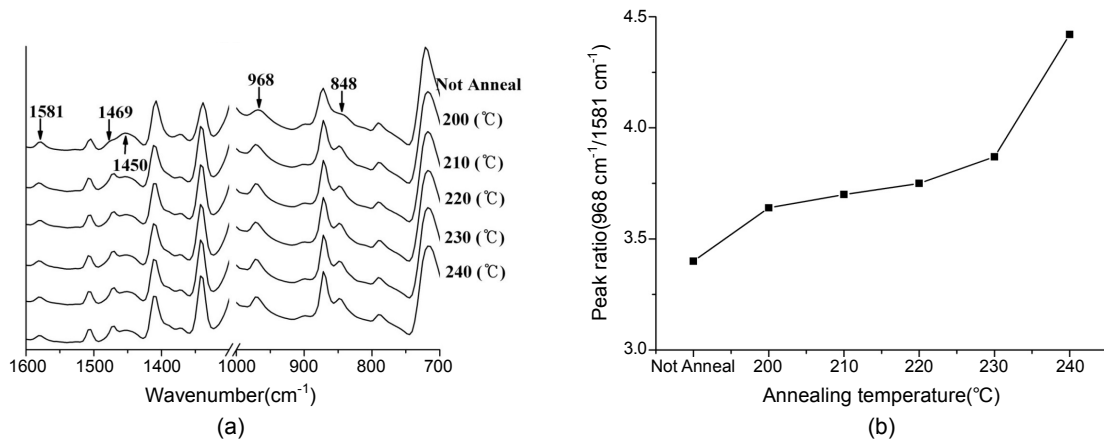


Figure 10. FTIR spectrum of the films at different annealing temperature: (a) FTIR spectrum; (b) FTIR absorbance at 968 cm<sup>-1</sup> relative to the absorbance at 1581 cm<sup>-1</sup> as a function of annealing temperature.

와 고유 점성도 결과를 Table 2에 나타내었다. 압출 온도가 증가함에 따라  $M_w$  및 고유 점성도는 down되는 거동을 확인할 수 있으며, 특히 고온압출(290 °C)시에 고유 점성도 drop 폭이 매우 증가함과 동시에 polydispersity 값이 상대적으로 감소하였다. 이러한 고유 점성도 drop에 따른 분자량의 감소와 특히 polydispersity의 값이 감소한다는 것은 짧으면서도 유사한 길이의 분자사슬들이 열분해 후에 형성되고 이러한 특성을 가진 분자사슬들이 필름의 결정화도의 증가를 초래하는 원인으로 사료된다.

**공정조건에 따른 기계적 거동:** 연신비에 따른 기계적 거동은 연신 방향에 무관하게 유사한 거동을 보이고 있으며, 연신비가 증가할수록 연신 방향에 따른 강도 및 탄성률은 증가되고 신도는 감소하고 있다. 반면 연신 방향과 반대 방향의 기계적 거동은 상반된 거동을 확인할 수 있었다. 열고정 온도가 증가할 경우 강도와 탄성률은 감소하는 거동을 보이며, 특히 MD 대비 TD 강도의 감소율이 상대적으로 높게 나타나고 있고, 신도의 변화는 미미하였다. 압출 온도가 증가함에 따라 강도는 감소하였는데, 특히 고온압출(290 °C) 조건에서의 강도

**Table 1. The Effect of Draw Ratio, Annealing Temperature and Extrusion Temperature on Melting Behavior of PET Films**

	MD Draw ratio			TD Draw ratio		
	3.0	3.4	3.8	3.0	3.5	4.0
$T_m$ (°C)	255.8	254.4	254.7	254.6	254.1	254.4
$\Delta H$ (J/g)	53.6	53.8	54.5	53.6	53.7	53.8
$T_m'$ (°C)	213.9	214.4	215.9	216.3	219.2	214.4
$\Delta H'$ (J/g)	0.6	0.6	0.7	0.5	0.6	0.6

	Annealing temperature (°C)					Extruding temperature (°C)			
	200	210	220	230	240	260	270	280	290
$T_m$ (°C)	255.5	255.2	254.4	255.0	254.4	255.3	255.1	254.4	255.3
$\Delta H$ (J/g)	47.9	51.3	53.8	57.1	58.4	52.0	52.4	53.8	58.3
$T_m'$ (°C)	210.0	213.4	214.4	229.5	232.5	214.4	213.9	214.4	214.1
$\Delta H'$ (J/g)	0.4	0.4	0.6	0.7	0.6	0.4	0.5	0.6	0.7

**Table 2.  $M_n$  and Intrinsic Viscosity Behavior with Extrusion Temperature Changes**

Extrusion temperature (°C)	$M_n$	$M_w$	$M_z$	Polydispersity	Intrinsic viscosity
Chip	22640	44200	71810	1.97	0.610
260	22260	42830	67980	1.95	0.577
270	21420	41720	67180	1.95	0.575
280	21180	41800	67130	1.92	0.571
290	20600	37800	61190	1.83	0.487

저하가 높게 나타났다. 이는 고온 열분해로 분자사슬 길이가 짧아졌기 때문으로 사료되며, 특히 이러한 현상은 290 °C에서의 탄성률 상승과 연관되어 있는 것으로 판단된다.

**공정조건에 따른 굴절률의 변화 거동:** 각 공정조건에서의 굴절률 변화를 Table 2에 나타내었다. MD 및 TD 방향의 굴절률은 연신비가 증가함에 따라 연신 방향으로의 굴절률은 증가하는 반면, 연신반대 방향의 굴절률은 연신비와 반비례 거동을 보이고 있다. 또한 연신비에 따른 두께 방향의 굴절률 변화는 미미하였다. 이는 연신비가 증가함에 따라 배향도가 증가하여 연신 방향으로의 굴절률이 증가하는 반면, 연신반대 방향의 배향도는 반대로 감소하기 때문에 굴절률이 낮아지는 것으로 사료된다. 열고정 온도가 증가함에 따라 TD 방향의 굴절률은 증가하는 반면 MD 방향의 굴절률은 감소하는 거동을 보이고 있는데, 이는 축차 이축연신에 따른 TD 방향의 연신에 따른 배향효과가 MD보다 크고, 그에 따른 열고정 온도에서 MD보다 TD 방향의 라멜라 결정들이 증가하기 때문으로 사료된다. 이러한 TD 방향의 라멜라 결정들이 열고정 온도가 올라감에 따라 두께 방향을 packing되는 결정구조를 형성하기 때문에 두께 방향의 굴절률이 열고정 온도와 비례하는 거동을 보이는 것으로 판단된다.

## 결 론

이축연신 PET 필름 제조설비를 이용하여 PET의 길이방향 및 폭 방향의 연신비, 열고정 온도, 압출 온도에 따른 열수축 특성, 밀도 및 결정화도, 열적 거동, 기계적 거동, 굴절률 특성 및 분자량 변화와 관련하여 해석해 다음과 같은 결론을 얻었다. 열수축 거동의 경우, 열고정 온도가 증가함에 따라 MD 방향 및 TD 방향의 열수축률은 모두 감

소하지만 MD 방향의 수축률은 230 °C 이상, TD 방향의 수축률은 220 °C 이상에서의 변화는 미미하였고, 특히 100 °C 이하의 온도구간에서 MD 및 TD 방향 모두 미세하게 팽창하는 거동을 확인하였다. 연신조건에 따른 열수축 거동의 경우, MD 및 TD 연신비와 연신 방향의 열수축률은 비례관계이지만, 연신 반대 방향의 열수축률은 변화가 없거나 미세하게 감소하였다. 특히, TD 연신비에 따른 TD 방향의 거동은 3.5배 이하의 연신비에서는 약 100 °C부터 220 °C 사이에서 팽창하는 반면 4.0배 이상의 연신비에서는 팽창 없이 수축만 진행되었다. 압출 온도에 따른 열수축 거동의 경우, 압출 온도가 올라갈수록 MD 및 TD 방향의 수축률은 감소하고 또한 MD 및 TD 방향의 dimension change 거동이 넓게 나타났다.

밀도 및 결정화도는 열고정 온도가 증가할수록 XRD의 피크가 예리해지며, 100 피크의  $2\theta$  각이 우측으로 이동되어 보다 완전한 결정구조가 형성되는 것을 확인하였으며, 밀도 및 결정화도는 최대 1.402, 57.9%까지 증가하였다. 또한 MD 및 TD 방향의 연신비가 증가할수록 XRD의 25.6° 회절 피크가 점점 예리해졌고, 22.7° 회절 피크는 MD 연신비가 증가할수록 예리해지는 반면, TD 연신비가 증가할수록 broad해졌다. 그러나 연신비의 증가에 따른 밀도 및 결정화도의 증가는 미세하였다. 또한 압출 온도가 올라갈수록 밀도 및 결정화도는 미세하게 증가한 반면, 고온(290 °C) 압출에서의 밀도 및 결정화도는 상대적으로 그 상승폭이 크게 나타났다.

열적거동의 경우, 열고정 온도가 증가함에 따라 용해열 및 예비 흡열 피크의 용점의 증가와 더불어 예비 흡열 피크의 용점이 열고정 온도가 220 °C와 230 °C 사이에서 급격한 상승을 보였고, 또한 압출 온도가 증가함에 따라 용해열도 증가하였으며, 특히 고온 압출조건(290 °C)에서의 용해열이 급격히 상승하였다. 반면 연신비에 따른 용해열 거동은 미세하였다. 연신비가 증가할수록 연신 방향의 강도 및 탄성률은 증가하였고 신도는 감소하였으나, 연신 방향과 반대 방향의 물성은 상반된 거동을 보였다. 또한 열고정 온도가 증가할수록 강도 및 탄성률은 감소한 반면 신도의 변화는 없었고, 특히 MD보다 TD 방향의 강도 및 탄성률의 감소율이 높았다. 압출 온도가 증가할수록 MD 및 TD 방향 강도는 모두 감소하였고, 특히 고온 압출조건(290 °C)에서의 강도의 감소율이 높은 반면 양 방향의 탄성률은 증가하였다. 굴절률의 경우, 연신비가 증가함에 따라 연신 방향의 굴절률은 증가하지만 연신 반대 방향의 굴절률은 감소하였고, 두께 방향의 굴절률의 변화는 없었다. 또한 열고정 온도가 증가할수록 TD 방향 및 두께 방향의 굴절률은 증가한 반면 MD 방향의 굴절률은 감소하였으며, 압출 온도에 따른 굴절률의 변화는 없었다.

## 참 고 문 헌

1. J. H. Dumbleton and B. B. Bowels, *J. Polym. Sci. A-2*, **4**, 51 (1966).
2. K. K. Mocherla and J. P. Bell, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, **11**, 1779 (1973).
3. G. P. Andarianova, B. A. Arutyunor, and Y. V. Popov, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, **16**, 1139 (1978).
4. N. V. Bhat and S. G. Naik, *Textile Res. J.*, **54**, 868 (1984).
5. A. Ribnick, *Textile Res. J.*, **39**, 428 (1969).
6. G. Groeninckx, H. Reynaers, H. Berghmans, and G.



- Smets, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, **18**, 1311 (1980).
7. G. Groeninckx, H. Reynaeers, H. Berghmans, and G. Smets, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, **18**, 1325 (1980).
8. V. B. Gupta and S. Kumar, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 1865 (1981).
9. V. B. Gupta and S. Kumar, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 1878 (1981).
10. V. B. Gupta and S. Kumar, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 1885 (1981).
11. V. B. Gupta and S. Kumar, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 1896 (1981).
12. D. H. Chang, *J. Korean Soc. Text. Eng. Chem.*, **20**, 37 (1983).
13. R. M. Gohil, *J. Appl. Polym. Sci.*, **48**, 1635 (1993).
14. R. M. Gohil, *J. Appl. Polym. Sci.*, **48**, 1649 (1993).
15. R. M. Gohil and D. R. Salem *J. Appl. Polym. Sci.*, **47**, 1989 (1993).
16. R. M. Gohil, *J. Appl. Polym. Sci.*, **52**, 925 (1994).
17. M. V. S. Rao, R. Kumar, and N. E. Dweits, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 4439 (1986).
18. D. H. Chang, *J. Korean Soc. Text. Eng. Chem.*, **20**, 37 (1983).
19. D. H. Chang, J. M. Schultz, and R. M. Gohil, *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B32**, 99 (1992).
20. K. G. Lee and J. M. Schultz, *Polymer*, **34**, 4455 (1993).
21. D. H. Chang, K. G. Lee, and J. M. Schultz, *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B33**, 105 (1993).