Polymer(Korea) Vol. 26, No. 3, pp 335 343 (2002)

폴리에스테르 공중합체의 Fabrication 연구 (Ⅵ)
-PET/PETG 공중합체 블렌드의 연신조건에 따른 물리적 특성-

현은재 · 이소화 · 김기영 · 제갈영순* · 장상희** · 최현국*** · 김봉식†
영남대학교 응용화학공학부, *경일대학교 교양학부
**구미 1대학 식품과학과, ***상주대학교 화학공학과
(2002년 1월 2일 접수, 2002년 4월 22일 채택)

A Study on Fabrication of Polyester Copolymers (Ⅵ)
-Physical Properties of PET/PETG Copolymer Blend by the Drawing Conditions-

Eun Jae Hyun, So Hwa Lee, Ki Yeung Kim, Yeong Soon Gal*,
Sang Hee Jang, Hyun Kuk Choi***, and Bong Shik Kim†**
School of Chemical Engineering and Technology, Yeungnam University, Gyongsan 712-749, Korea
**College of General Education, Kyungil University, Hayang 712-701, Korea*
***Department of Food & Nutritional Science, Kumi College, Kumi 730-711, Korea*
****Department of Chemical Engineering, Sangju National University, Sangju 742-711, Korea*
†e-mail : kimbs@yu.ac.kr
(Received January 2, 2001;accepted April 22, 2002)

요 약 : 블렌드 (PET/PETG 70/30 블렌드) 수지는 폴리에틸렌테레프탈레이트 (PET)와 폴리에틸렌테레프탈레이트 글리콜 (PETG)을 무게 비 70/30으로 혼합하여, 이축 압출기를 사용하여 제조하였다. 미연신 필름은 이 블렌드와 순수 PETG 수지를 압축성형기로 각각 용융 압축시켜 제조하였고, 연신 필름은 미연신 필름을 모세관 레오메타를 사용하여 연신시켜 제조하였다. 제조된 블렌드 연신 필름과 PETG 연신 필름의 결정성, 수축율, 열적, 동역학적 및 기계적 특성을 X-선 회절분석기, 오븐기, DSC, 및 인장시험기를 사용하여 조사하였다. 블렌드와 PETG 필름의 결정화도와 밀도는 연신비와 연신 속도의 증가와 더불어 증가하였으나 반면 연신 온도 증가와 더불어 감소하였다. 또한 블렌드 필름의 결정화도와 밀도는 PETG 필름보다 높게 나타났다. 두 필름의 인장강도와 인장탄성률은 연신비 및 연신 속도 증가와 더불어 증가하였고, 연신 온도 증가에 따라 감소하였다. 또한 블렌드 필름의 인장강도와 인장탄성률이 PETG 필름 보다 높게 나타났다. 두 필름의 수축율은 연신비와 연신 속도가 증가할수록 감소하였고, 미연신 블렌드 필름의 수축율이 순수 PET 필름보다 600% 증가함을 보였다.

ABSTRACT : Blend resin (PET/PETG 70/30 blend) of poly(ethylene terephthalate) (PET) and poly(ethylene terephthalate glycol) (PETG) of weight percent 70/30 was prepared by a twin-screw extruder. Undrawn films of the blend and pure PETG were made by melt-press in hot press. Drawn films were made by capillary rheometer. Crystallinity, shrinkage, thermal, dynamic mechanical, and mechanical properties of these blends and PETG drawn films were investigated by wide angle X-ray diffractometer, dry oven, DSC thermal analyzer, and tensile tester. The crystallinity and density of these films increased with increasing draw ratio and draw rate but decreased with increasing draw temperature. The crystallinity and density of the blend films were higher than those of PETG films. The tensile strength and tensile modulus of these drawn films increased with increasing draw ratio and draw rate but decreased with increasing draw temperature. The tensile strength and tensile modulus of blend films were higher than those of PETG films. Shrinkage of PETG and blend films decreased with draw ratio and draw rate. Shrinkage of undrawn blend film was 600% higher than that of pure PET film.

Keywords : *PET/PETG copolymer blend, drawing, density, thermal properties, dynamic mechanical properties, shrinkage.*

서 론

Poly(ethylene terephthalate) (PET)는 terephthalic acid (TPA)와 ethylene glycol (EG)의 중축합 반응에 의해 만들어진 고분자이다. PET가 가지고 있는 고강도, 투명성, 치수안정성 등 우수한 특성으로 인하여 필름, 공업용 소재 및 합성섬유에 이르기까지 여러 분야에 널리 이용되고 있다. PET의 우수한 물성은 PET를 구성하고 있는 두 요소인 TPA와 EG의 이상적인 조화에서 기인되는데 방향족 이염기산은 주로 물성에 큰 영향을 미치고 지방족 디올은 가공성을 조절한다. 하지만 방향족 이염기산은 물성 면에서는 필수적으로 요구되는 중요한 요소이나 생성되는 PET의 융점을 높여 고분자의 가공을 어렵게 하는 단점이 있다. 이런 PET의 가공성을 개선하기 위해 중합시 촉매, 금속 기핵제 및 유기핵제 등을 첨가하여 연구하였으나 마모성 및 수축성 향상의 한계로 인해 실제 응용 면에서는 효용성이 떨어지고 있다.[1-5]

따라서 최근에는 가공성이 우수한 새로운 고분자 물질을 제조하는 방법으로 우수한 성질을 가지고 있는 기존의 두 개 또는 그 이상의 고분자를 블렌드하는 방법과 공중합법이 많이 연구되고 있다.[6,7] 또한 일반적으로 고분자 물질의 기계적 및 열적 성질 향상 방법으로 연신 공정을 도입하여 필름을 제조한다. 이때 고분자 물질은 연신 방향으로의 분자 배향과 변형 유발 결정화 (strain induced crystallization)를 수반하는데, 이와 같은 분자 내부의 구조 변화는 재료의 강도, 탄성, 수축율 등 기계적 물성에 큰 영향을 주게 된다.[8] 필름 연신 공정의 중요한 인자는 연신 온도, 연신 속도, 열처리 온도 등이다.[9] 연신 온도는 분자 사슬의 마이크로 브라운 운동이 충분히 가능하고, 연신 방향에 대해 수직인 방향으로의 적당한 분자간력이 유지될 수 있도록 연신 온도를 결정하여야 한다. 또한 연신 온도는 공업적으로 생산성에 큰 영향을 미치는 인자이므로 연신 온도 결정에 있어서 분자의 배향과 응력 완화속도, 결정성장속도와 같은 요인이 고려되어야 한다.[10,11]

지금까지 연신에 관한 연구 사례를 살펴보면 Salem 은[12-14] PET를 이용하여 변형 속도와 연신비를 변화시켜, 변형 속도가 증가함에 따라 결정 성장 속도가 증가하고, 결정의 크기는 연신 시간이 증가할수록 커진다고 보고하였다. Kanamoto 등은[15] 고유점도가 2.6 dL/g인 고분자량 PET가 변형되는 동안 응력 유발 결정과 사슬 얽힘에 기인된 net point수의 증가로 인해 연신 효율이 향상되고 연성이 증가된다고 보고하였다. Yan 등은[16] 폴리스티렌을 연신 속도, 연신비, 연신 온도를 변화시켜가며 연신시킨 결과 연신비, 연신 속도가 증가할수록 분자의 배향과 결정성이 증가하지만, 연신 온도가 증가할수록 감소함을 밝혔다. Blundell 등은[17] 유리전이온도 (T_g) 이상의 여러 온도에서 매우 빠른 연신 속도로 PET 필름을 연신시켜 연신에 따른 결정화 거동을 연구하였다. Dumoulin 등은[18] 일정한 연신 온도에서 연신 속도, 연신비, 인장 속도에 변화를 주어 연신 후 분자 배향과 결정화도에 대해 연구하였고, Evstatiev 등은[19] 고배향된 PET 필름의 분자구조와 기계적 특징에 대해 연구하였다. Mead 등은[20] 결정구조의 전이에 대해 연신 온도와 연신비의 상관관계를 보고하였다. Lando 등은[21,22] 연신을 통한 결정구조의 전이는 주로 연신비와 연신 온도에 의존한다고 보고한 반면, Mead 등은[20] 정수압 압출법으로 연신시켜 열분석기로 결정구조의 전이 과정을 관찰한 결과를 Lando 등과[21,22] 상반되게 보고하였다.

현재 PET병의 라벨로 가장 많이 사용되고 있는 라벨용 고수축 필름으로 폴리염화비닐, 폴리스티렌 등이 사용되고 있으나, 이 폴리염화비닐 필름은 소각시 발생되는 염화 가스로 인한 환경 오염문제를 야기시킨다. 또한 PET병의 자원 재활용에서 라벨 필름을 따로 분리하여야 하는 번거로움이 있기에 이런 문제점을 해결하고자 개선된 방법으로 라벨용으로 PET 필름을 사용하고 있지만, PET가 가지고 있는 구조상의 특성상 녹는점 및 결정성이 높기 때문에 수축율이 매우 낮아 라벨용 필름을 사용하는데 접착상의 어려운 난점이 많다.

본 실험에서는 PET 필름의 결정성을 없애고 고수축성을 부여하기 위하여 PET와 poly(ethylene terephthalic glycol) (PETG)의 블렌드를 사용하여 분자 사슬의 완화가 적고 새로운 라멜라 형성을 방지할 수 있는 고상압출법을 이용하여[23-26] 이들 블렌드 필름과 순수 PETG 필름을 연신하였다. 연신 온도, 연신비 및 연신 속도에 따른 물성을 조사 연구하였다.

실 험

시 료. 본 실험에서는 (주)코오롱의 필름용 PET 수지를 사용하였고, PET 공중합체는 Eastman Kodak Chemical사의 EASTAR copolyester PETG 6763을 사용하였다. 여기서 사용한 PETG는 terephthalic acid, ethylene glycol 및 1,4-cyclohexanedimethanol의 혼합물로 합성된 비결정성 고분자로서 T_g가 80 ℃이고, 분자량이 26000 g/mol 이다.[27]

블렌드 시료의 제조. PET 수지는 진공건조기를 사용하여 110 ℃에서 6시간, PETG 수지는 66 ℃에서 6시간 동안 건조한 후, 이미 발표된[28] PET/PETG 조성 중 물성이 가장 우수한 PET와 PETG를 무게비 70/30으로 혼합하였다. 이 혼합수지를 intermeshing 이축압출기 (corotational twin screw extruder: Automatic JCM 32/36)를 사용하여 285 ℃ 240 rpm 조건하에서 용융 압출한 후 15 ℃의 물에 급냉하여 펠렛화하였다. PET/PETG 블렌드는 진공건조기를 사용하여 66 ℃에서 6시간 건조하여 진공 포장하였다.

미연신 필름의 제조. 필름 제조시 재결정 및 열처리 효과를 제거하기 위해 280 ℃의 압축성형기내에서 300 kg_f/cm^2의 압력으로 2분씩 3회 반복 용융하여 얼음물로 급냉한 후 본 실험의 시료로 사용하였다. 필름 두께 (0.2 mm)를 일정하게 하기 위하여 알루미늄 판 사이에 필름 크기 만한 홈을 내어 폴리이미드 필름을 양쪽에 대고 그 사이에 펠렛 넣어 용융 주조하였다. 이와 더불어 PET/PETG 70/30 및 순수 PETG 미연신 필름의 수축율 결과를 비교하기 위하여 순수 PET의 미연신 필름을 제조하였다. 특히 PET는 용융시 흐름성이 빠르므로 압력조절을 하였다. 제조된 필름은 비닐 봉지로 밀봉하여 실리카겔이 채워진 데시케이터 안에 보관하여 사용하였다.

연신 필름의 제조. 필름의 연신은 모세관 레오미터 (Instron, model 3211)를 사용하여, Porter 등에[23,24] 의해 보고된 고상압출법으로 연신 온도 95, 105 ℃와 연신 속도는 0.1, 0.3 cm/min에서 각각 연신하였다. 연신비는 입구에서 20° 각을 이루는 다이를 사용하여, 다이의 입구와 출구의 단면적비로 구하였다.

물성 측정.

열적 특성 : 열분석 기기는 termal analysis data sation (TADS)이 부착된 시차주사열량계 (Rheometry Scientific DSC-QC)를 사용하여 질소 기류 하에서 측정하였다. DSC 측정시 온도와 열량 보정은 naphthalene (mp 85.6 ℃)과 tin (mp 231.9 ℃)을 사용하였다. 연신 필름의 융점, 융해열은 25 ℃ 300 ℃ 온도 범위에서 승온 속도 10 ℃/min로 하여 1차 승온에서 측정하였다.

결정성 : 결정화도 측정은 X-선 회절 분석기 (wide angle X-ray diffractometer, PW3710)로, 광원 CuKα를 사용하여 측정하였다. 모세관 레오미터로 미연신 필름을 일축 연신시켜 시료로 만든 후 연신 방향으로 필름의 주요 회절면이 나타나는 $2\theta=5°$ 55°에서 0.04°/sec로 측정 (30 kV×20 mA)하였다.

밀도 측정 : 25 ℃에서 사염화탄소 (CCl_4)와 *n*-heptane의 혼합용액을 사용하여 부침법으로 필름의 밀도를 측정하였다. 특히 시료내의 기포를 완전히 제거하기 위하여 혼합용액에 담긴 시료를 진공 처리하여 사용하였으며, 시료 내에 기포가 잔류해 있는 경우가 있으므로 수회 반복하여 측정하였다.

동역학적 특성 : Dynamic storage modulus (E'), dynamic loss modulus (E'') 그리고 loss tangent (tanδ)의 동역학적 특성은 Orientec (Model DDV-25FP)을 사용하여 질소 기류 하에서 측정하였다. 필름 시료의 동역학적 측정에는 주파수를 110 Hz, 승온 속도는 3 ℃/min, 측정 온도는 30 ℃ 250 ℃로 하였다.

기계적 특성 : 기계적 특성은 인장시험기 (Instron Series IV, automated materials tester, Model 4464)를 사용하였고, 최초 시료의 길이는 5 cm로 하였다. 측정은 상온에서 인장 속도를 1.0 cm/min 및 gauge length를 70 mm로 하였다. 인장 탄성률은 변형이 0.1% 미만인 응력-변형 곡선의 기울기로부터 구하였고, 인장 강도는 파괴 점에서 그 값을 얻었다.

수축율 측정 : 수축율 측정은 연신된 시료의 길이를 10 cm로 하여 철판 위에서 변형이 생기지 않도록 가로 세로 1.5 cm×1 cm의 종이 테이프로 시료를 고정하였다. 이 크기는 시료를 오븐에 넣었을 때 수직으로 평행을 유지하도록 하기 위해서 시료 길이 방향으로 수축에 전혀 영향을 미치지 않는 한도 내의 하중 (0.01 g)이기도 하다. 이렇게 100 ℃ 오븐에서 무하중 상태로 5분간 열수축시켜, 다음 식 (1)에 의

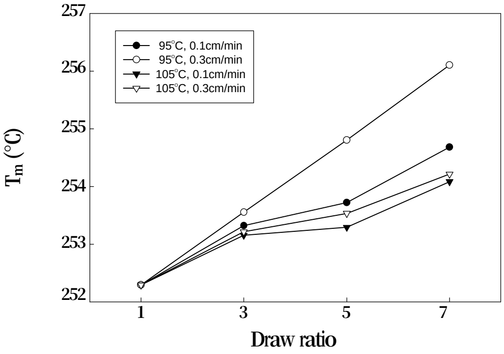

Figure 1. T_m vs. draw ratio for PET/PETG 70/30 blend films drawn at different draw rates and draw temperatures as indicated.

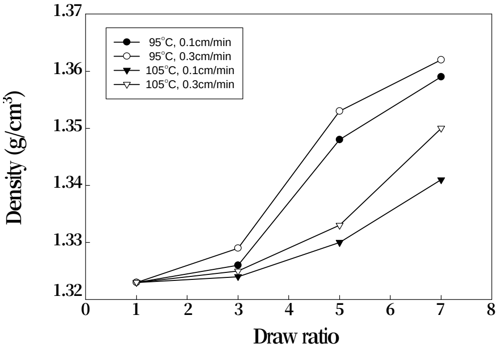

Figure 2. Density vs. draw ratio for PET/PETG 70/30 blend films drawn at different draw rates and draw temperatures as indicated.

하여 수축율을 구하였다.

$$수축율 = \frac{10-L}{10} \times 100\,(\%) \quad (1)$$

(여기서 L : 수축 후의 길이)

결과 및 고찰

열적 특성. Figure 1에 연신 속도 0.1, 0.3 cm/min, 연신 온도 95, 및 105 ℃에서 연신한 PET/PETG 70/30 블렌드 필름의 연신비에 대한 융점 변화를 나타내었다. 블렌드 연신 필름은 연신비 증가와 더불어 융점이 증가하였다. 이는 연신에 의한 분자 사슬의 배향 증가에 따른 것으로 생각된다. 동일 연신 온도에서 연신 속도가 증가함에 따라 융점이 증가함을 보이고 있다. 이는 연신 속도가 증가할수록 분자 사슬의 배향 완화 속도가 감소하여 결정영역의 증가로 인하여 융점이 증가한 것으로 생각된다. 반면 동일 연신 속도에서 연신 온도가 증가할수록 융점이 감소하였다. 이는 온도의 증가가 오히려 분자 사슬의 완화 속도 증가와 사슬의 배향성 감소로 결정화도가 감소되기 때문이다.[29]

결정성. Figure 2와 3에 연신 속도 0.1, 0.3 cm/min, 연신 온도 95, 및 105 ℃에서 연신한 PET/PETG 70/30 블렌드 연신 필름과 PETG 연신 필름의 연신비에 대한 밀도를 나타내었다. 블렌드 및 PETG 연신 필름 두 경우 모두 연신비 증가와 더불어 밀도가 증가하였다. 이는 연신비가 증가함에 따라 분자 사슬의 고배향에 의해 결정화도가 증가하기 때문이라 생각된다. 동일 연신 온도에서 연신 속도가 증가함에 따라 밀도가 증가함을 보이고 있다. 이는 연신 속도가 증가할수록 분자 사슬의 완화 속도가 감소하여 배향성이 증가하였기 때문이라 생각한다. 반면 동일 연신 속도에서 연신 온도가 증가할수록 밀도가 감소하였다. 이는 연신 온도가 증가함에 따라 분자 사슬의 완화 속도가 증가하여 배향성이 감소하였기 때문이라 생각한다.

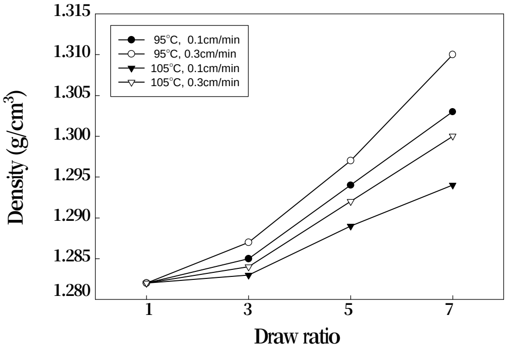

Figure 3. Density vs. draw ratio for PETG films drawn at different draw rates and draw temperatures as indicated.

Figure 4는 연신 속도 0.1, 0.3 cm/min, 연신비 7, 및 연신 온도 95 ℃에서 연신한 PET/PETG 70/30 블렌드 필름의 diffraction angle에 대한 광각 X-선 diffractogram의 intensity를 나타낸 것이다. 연신

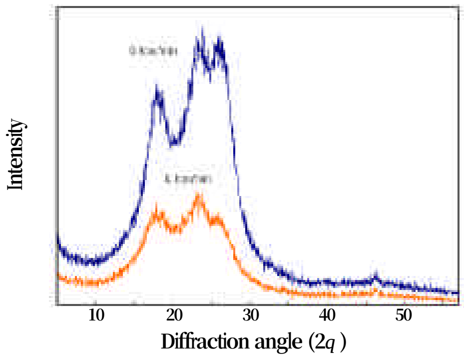

Figure 4. Intensity vs. diffraction angle for PET/PETG 70/30 blend films drawn at draw ratio 7, draw temperature 95 ℃, and draw rates as indicated.

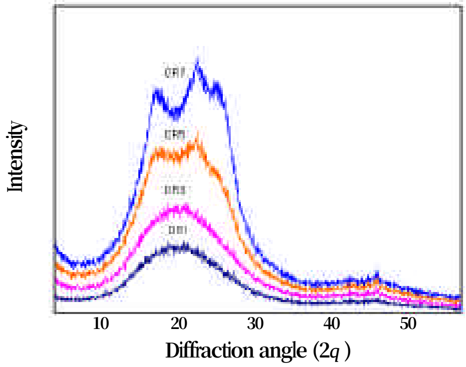

Figure 5. Intensity vs. diffraction angle for PET/PETG 70/30 blend films drawn at draw rate 0.3 cm/min, draw temperature 95 ℃, and draw ratios as indicated.

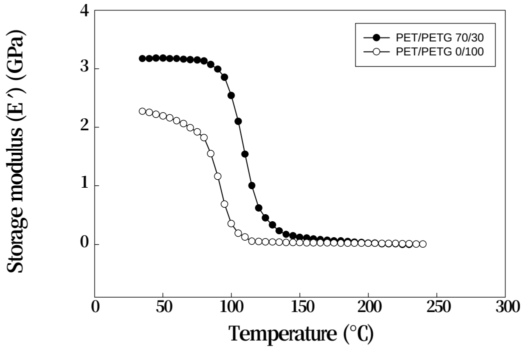

Figure 6. Storage modulus (E') vs. temperature for PET/PETG 70/30 blend film and PETG film drawn at draw ratio 5, draw rate 0.1 cm/min, and draw temperature 95 ℃.

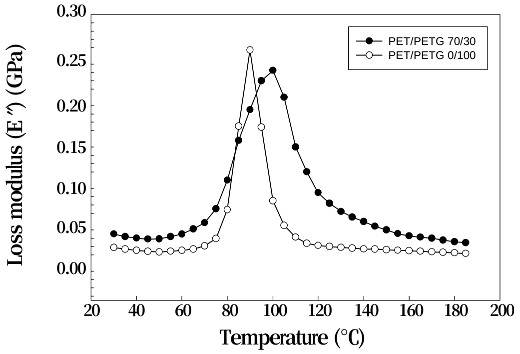

Figure 7. Loss modulus (E'') vs. temperature for PET/PETG 70/30 blend film and PETG film drawn at draw ratio 5, draw rate 0.1 cm/min, and draw temperature 95 ℃.

속도가 증가함에 따라 $2\theta=17°$ 27°에서 피크가 sharp하게 변하는 것을 볼 수 있다. 이는 분자 사슬의 완화 속도 감소로 연신 방향의 배향이 증가되어 결정이 증가하였기 때문이다.[30,31]

Figure 5는 연신 온도 95 ℃, 연신 속도 0.3 cm/min에서 연신한 PET/PETG 70/30 블렌드 필름의 연신비에 따른 광각 X-선 diffractogram을 나타낸 것이다. 연신비가 증가함에 따라 $2\theta=17°$ 27°에서 피크가 점점 뚜렷해지는 것을 알 수 있다. 이것은 연신에 의해 비결정 영역의 배향 증가와 더불어 결정화도가 증가하기 때문이다.

동역학적 특성. Dynamic modulus와 tan δ는 기계적 특성의 기본이며, 특히 저장 탄성률은 여러 종류의 분자운동, 다양한 전이, 완화과정, 다성분계의 형태학과 밀접한 관계가 있기 때문에 분자 차원에서 고분자물성 분석에 중요하다.[32]

Figure 6과 7은 연신비,[5] 연신 속도 0.1 cm/min, 연신 온도 95 ℃에서 연신된 순수 PETG 필름 및 PET/PETG 70/30 블렌드 필름의 저장탄성률 (E')과 손실탄성률 (E'')을 온도의 함수로 나타낸 것이다. Figure 6에 나타난 바와 같이 PET/PETG 70/30 블렌드 필름의 E'의 최대치가 순수 PETG 필름의 E'에 비해 증가하였으며, 고온 쪽으로 이동하였다. 이는 순수 PETG 필름보다 PET/PETG 70/30 블렌드 중의 결정 영역인 PET로 인해 무정형 영역의 분자운동이 억제되기 때문이다. 이 연구와 비슷한 분자량을

가진 시료에서 얻은 문헌의 data에서[33] 미연신 필름의 경우 α-relaxation은 60 80 ℃ 부근이며, Figure 6에서 연신비 5로 연신된 두 필름의 α-relaxation은 90 110 ℃ 부근으로 증가하여 나타났다. 결정상의 무정형 영역을 무질서하게 하는 마이크로 브라운 운동이 기여하는 이 분산은 점진적으로 감소한다. 전이영역에서 E''의 감소는 주사슬 세그먼트의 운동과 관계가 있다고 생각한다. Figure 7에서 나타난 바와 같이 순수 PETG 필름의 E''의 최대치가 PET/PETG 70/30 블렌드 필름에 비해 증가하였고, 저온 쪽으로 이동하는 것을 알 수 있다. 이것은 순수 PETG 필름의 경우 블렌드 필름보다 분자 배향이 감소함에 따라 계의 자유체적이 늘어남에 의해 분자 사슬 운동이 증가하였기 때문이다.

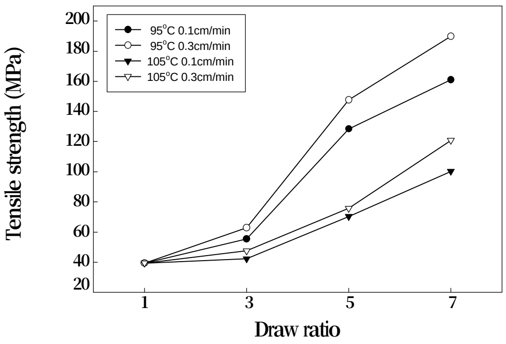

Figure 8. Tensile strength vs. draw ratio for PET/PETG 70/30 blend films drawn at different draw rates and draw temperatures as indicated.

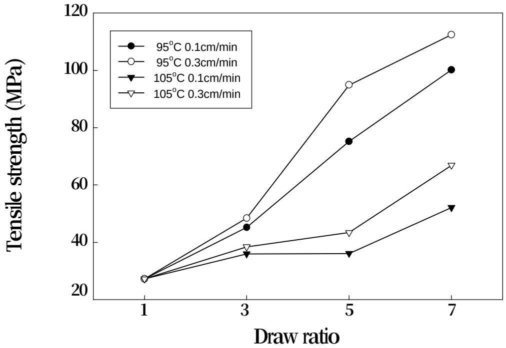

Figure 9. Tensile strength vs. draw ratio for PETG films drawn at different draw rates and draw temperatures as indicated.

기계적 특성. Figure 8과 9는 연신 속도 0.1, 0.3 cm/min, 연신 온도 95, 및 100 ℃에서 연신한 PET/PETG 70/30 블렌드 필름과 PETG 필름의 연신비에 따른 인장강도를 나타낸 것이다. 블렌드 및 PETG 연신 필름 두 경우 모두 연신비 증가와 더불어 인장 강도가 증가하였다. 이는 연신비가 증가함에 따라 분자 사슬의 고배향에 의해 결정화도가 증가하기 때문이라 생각된다. 동일 연신 온도에서 연신 속도가 증가함에 따라 인장 강도가 증가함을 보이고 있다. 이는 연신 속도가 증가할수록 분자 사슬의 완화 속도가 감소하여 배향성이 증가하였기 때문이라 생각한다. 반면 동일 연신 속도에서 연신 온도가 증가할수록 인장 강도가 감소하였다. 이는 연신 온도가 증가함에 따라 분자 사슬의 완화 속도가 증가하여 배향성이 감소하였기 때문이라 생각한다. 연신 온도 95 ℃, 연신 속도 0.3 cm/min, 및 연신비 7에서 PET/PETG 70/30 연신 필름의 인장강도는 189 MPa로서 PET/ PETG 0/100 연신 필름의 인장 강도 112 MPa에 비해 168%의 증가율을 보이고 있다. 이는 순수 PETG보다 PET/PETG 70/30 블렌드의 경우 결정성 PET 분자 사슬의 연신에 의한 배향과 여기에 따른 결정이 더욱 증가하였기 때문으로 생각된다.

Figure 10과 11은 연신 속도 0.1 cm/min, 0.3 cm/min, 연신 온도 95, 및 100 ℃에서 연신한 PET/PETG 70/30 블렌드 필름과 PETG 필름의 연신비에 따른 파단 신장율을 나타낸 것이다. 블렌드 및 PETG 연신 필름 모두 연신비 증가와 더불어 파단 신장율이 감소하였다. 이는 연신비가 증가함에 따라 분자 배향이 증가되어 나타나는 현상이기 때문이다. 동일 연신 온도에서 연신 속도가 증가함에 따라 파단 신장율이 감소함을 보이고 있다. 이는 연신 속도가 증가할수록 분자 사슬의 완화 속도가 감소하여 배향성이 증가하였기 때문이라 생각한다. 반면 동일 연신 속도에서 연신 온도가 증가할수록 파단 신장율이 증가하였다. 이는 배향과 더불어 온도 증가에 따라 가해진 응력이 감소함으로 인해 strain induced crystallization이 감소하였기 때문이라 생각한다.[8] PETG 미연신 필름의 파단 신장율이 PET/PETG 70/30 미연신 필름보다 129% 증가하였다. 이것은 무결정 고분자인 PETG의 신율에 기인되는 것으로 생각된다.

Figure 12와 13은 PET/PETG 70/30 블렌드 필

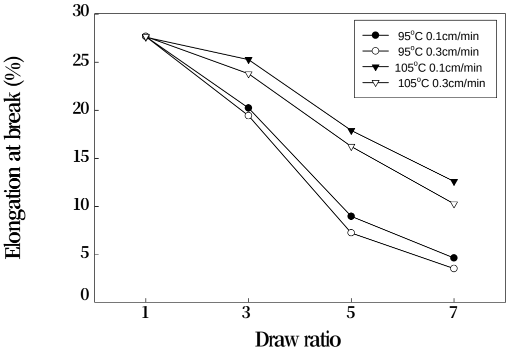

Figure 10. Elongation at break vs. draw ratio for PET/PETG 70/30 blend films drawn at different draw rates and draw temperatures as indicated.

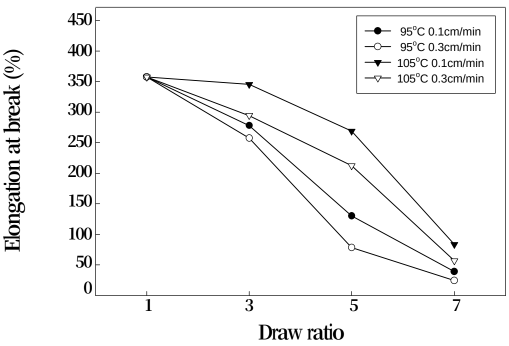

Figure 11. Elongation at break vs. draw ratio for PETG films drawn at different draw rates and draw temperatures as indicated.

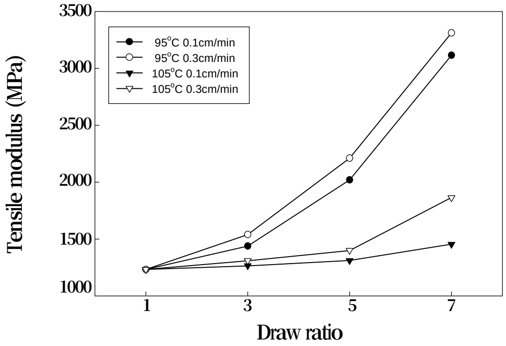

Figure 12. Tensile modulus vs. draw ratio for PET/PETG 70/30 blend films drawn at different draw rates and draw temperatures as indicated.

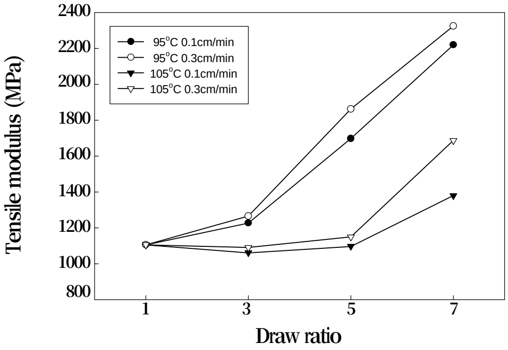

Figure 13. Tensile modulus vs. draw ratio for PETG films drawn at different draw rates and draw temperatures as indicated.

름과 PETG 필름의 연신 온도, 연신 속도 및 연신비에 따른 인장탄성률을 나타낸 것이다. 두 필름 모두 연신 속도와 연신비가 증가함에 따라 인장탄성률이 증가하고 있다. 이는 연신 속도가 증가할수록 미배향 상태로 되어 가는 분자 사슬의 완화가 방해되어 결정화도가 증가하기 때문이다. 또한 연신 온도 95 ℃, 연신 속도 0.3 cm/min, 및 연신비 7에서 PET/PETG 70/30 블렌드 필름의 인장탄성률은 3310 MPa로서, 순수 PETG 필름의 인장탄성률 2325 MPa에 비해 142%의 증가율을 보이고 있다. 이는 PET/PETG 블렌드의 결정영역을 차지하고 있는 PET가 연신되어 배향 증가에 따른 결정화가 증가했기 때문으로 생각한다.

수축율. 연신에 의해 배향 배열되었던 비결정영역이 열에 의해 그 배열이 무질서하게 됨에 따라 수축이 일어난다. 또한 결정영역의 분자 사슬의 겹침과 재배열로 인하여 수축 현상이 동반된다.[34] Figure 14와 15는 두 종류의 연신 온도 및 연신 속도에서 연신된 PET/PETG 70/30 블렌드 필름과 PETG 필름의 연신비에 따른 수축율을 나타낸 것이다. PET/PETG 70/30 미연신 필름의 수축율은 12%로서 순수 PET 미연신 필름의 수축율 2%에 비해 600%의 증가율을 나타내었다. 또한 PETG 미연신 필름의 수축율은 16.7%로서 순수 PET 필름보다 835% 증가함을 볼 수 있다. PETG 필름의 수축율 증가율은 PET/PETG 70/30 필름보다 크지만, Figure 8에서 Figure 13까지 기계적 특성에서 나타난 바와 같이 물성적 측면에서 볼 때 블렌드 필름에 비해 물성이 떨어진다.

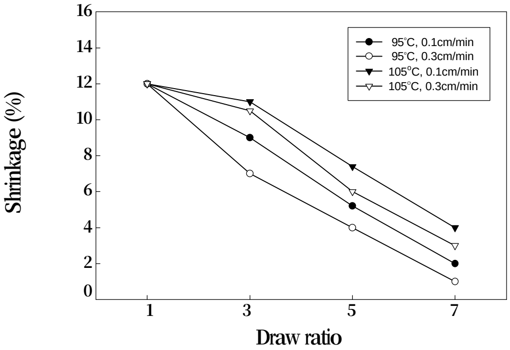

Figure 14. Shrinkage vs. draw ratio for PET/PETG 70/30 blend films drawn at different draw rates and draw temperatures as indicated.

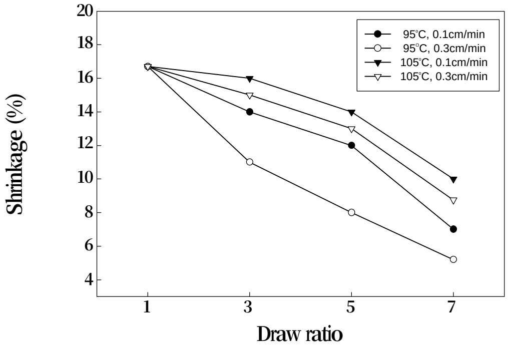

Figure 15. Shrinkage vs. draw ratio for PETG films drawn at different draw rates and draw temperatures as indicated.

PET/PETG 70/30 블렌드 필름과 PETG 필름의 수축율은 연신비 및 연신 속도 증가와 연신 온도의 감소에 따라 더욱 감소하였다. 이는 비결정 분자 사슬의 배향이 증가함에 따라 계의 자유체적이 줄고 배향에 의한 결정화도의 증가에 의해 사슬 운동이 감소하기 때문으로 생각한다.

결 론

PET/PETG 70/30 블렌드 필름과 PETG 필름에 대한 열적 특성, 결정성, 동역학적 특성, 기계적 특성, 수축율에 관한 결론은 다음과 같다.

1. PET/PETG 70/30 블렌드 필름은 연신비와 연신 속도가 증가할수록 T_m은 증가하였지만, 반면 연신 온도가 증가함에 따라 T_m은 감소하였다.

2. PET/PETG 70/30 블렌드 필름 및 PETG 필름의 경우 모두 연신비와 연신 속도가 증가함에 따라 밀도가 증가함을 나타내었다. 연신 속도 0.3 cm/min, 연신 온도 95 ℃, 및 연신비 7에서 최대의 밀도 값을 나타내었다. 광각 X-선 회절법에 의한 PET/PETG 70/30 블렌드의 diffractogram은 동일 연신 온도와 연신비에서 연신 속도가 증가함에 따라 증가하는 반면, 연신 온도의 증가에 따라서는 감소하는 것으로 나타났다.

3. 동일 연신 조건에서 PET/PETG 70/30 블렌드 필름 저장 탄성율의 최대치는 PETG 필름에 비해 증가하였고, 고온 쪽으로 이동하였다. 반면 PET/PETG 70/30 블렌드 필름 손실탄성률의 최대치는 순수 PETG보다 감소하였고, 또한 고온 쪽으로 이동하였다.

4. PET/PETG 70/30 블렌드 필름 및 PETG 필름 인장 강도와 인장탄성률은 모두 연신비와 연신 속도가 증가함에 따라 증가하였고, 반면 연신 온도가 증가함에 따라 감소하는 것으로 나타났다. 또한 파단 신장률은 연신비와 연신 속도가 증가함에 따라 감소하였다. 동일 연신 조건에서 블렌드 필름의 인장 강도와 인장탄성률이 PETG 필름보다 높게 나타났다.

5. PET/PETG 70/30 블렌드 필름 및 PETG 필름의 수축율은 모두 같은 경향을 나타내었다. PET/PETG 70/30 블렌드 필름의 수축율은 순수 PET 미연신 필름에 비해 600%의 증가율을 나타내었다. PETG 미연신 필름의 수축율은 16.7%로서 PET/PETG 70/30 미연신 필름보다 139% 증가하였다. 이 블렌드 필름과 PETG 필름의 수축율은 모두 연신비와 연신 속도가 증가할수록 감소하였고, 연신 온도가 감소함에 따라 더욱 감소하였다. 이것으로부터 열수축 특성의 개선 가능성을 확인하였다.

감사의 글 : 본 연구는 2001년도 영남대학교 발전기금연구비 (심강연구비)에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. G. Groeninckx, H. Berghmans, N. Overbergh, and G. Smets, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 12,

303 (1974).
2. S. M. Aharoni, *J. Appl. Polym. Sci.*, 29, 853 (1984).
3. L. Gutzow, V. Dochev, E. Pancheva, and K. Dimov, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 16, 1155 (1978).
4. G. Tururro, V. G. R. Brown, and L. E. St - Pierre, *Polymer*, 25, 659 (1984).
5. F. L. Binsbergen, *Polymer*, 11, 253 (1970).
6. J. Noolandi, *Polym. Eng. Sci.*, 24, 70 (1984).
7. A. Blaga, D. Feldman, and D. Banu, *J. Appl. Polym. Sci.*, 29, 3421 (1984).
8. S. A. Jabarin, *Polym. Eng. Sci.*, 24, 376 (1984).
9. J. B. Faisant de Champchesnel and J. F. Tassin, *Polymer*, 35, 19 (1994).
10. F. A. Motashar, A. P. Unwin, G. Cragges, and I. M. Ward, *Polym. Eng. Sci.*, 23, 112 (1982).
11. J. B. Faisant de Champchenel and J. F. Tassin, *Polymer*, 38, 4165 (1997).
12. D. R. Salem, *Polymer*, 33, 3189 (1992).
13. D. R. Salem, *Polymer*, 33, 3182 (1992).
14. D. R. Salem, *Proceedings of International Symposium on Orientation of Polymers : Application to Films and Fibers*, p.8 (1998).
15. B. Huang, M. Ito, and T. Kanamoto, *Polymer*, 35, 1329 (1994).
16. R. J. Yan, A. Ajji, and M. Dumoulin, *Conference Proceedings at ANTEC*, 2, 1542 (1998).
17. D. J. Blundell, D. H. Mackerron, W. Fuller, A. Mahendrasingam, C. Martin, R. J. Oldman, R. J. Rule, and C. Riekel, *Polymer*, 37, 3303 (1996).
18. A. Ajji, J. Guevremont, K. C. Cole, and M. M. Dumoulin, *Polymer*, 37, 3707 (1996).
19. M. Evstatiev, S. Fakirov, and A. Apostolov, *Polym. Eng. Sci.*, 32, 964 (1992).
20. W. T. Mead, A. E. Zachariades, T. Shimada, and R. S. Porter, *Macromolecules*, 3, 473 (1979).
21. J. B. Lando, H. L. Olf, and A. Peterlin, *J. Polym. Sci., Part A-1*, 4, 941 (1966).
22. R. Hasegawa, Y. Tanabe, M. Kobayashi, H. Tadokoro, A. Sawaoka, and N. Kawai, *J. Polym. Sci., Part A-2*, 8, 1073 (1970).
23. W. T. Mead, C. R. Desper, and R. S. Porter, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 17, 859 (1979).
24. J. H. Southern and R. S. Porter, *J. Appl. Polym. Sci.*, 14, 2305 (1970).
25. K. Dhawan, P. C. Jain, and V. S, Nanda, *Polymer J.*, 17, 577 (1985).
26. A. E. Zachariades and R. S. Porter. "The Strength and Stiffness of Polymer," chap. I, Marcel Dekker, NY, 1983.
27. A. Legros, P. J. Carreau, and B. D. Favis, *Polymer*, 35, 758 (1994).
28. S. H. Lee, E. J. Hyun, S. H. Hwang, Y. S. Gal, S. H. Jang, and B. S. Kim, *J. Korean Fiber Soc.*, 36, 751 (1999).
29. D. J. Blundell, D. H. Mackerron, W. Fuller, A. Mahendrasingam, C. Martin, R. J. Oldman, R. J. Rule, and C. Riekel, *Polymer*, 37, 3303 (1996).
30. B. Sun, Y. Lu, H. Ni, and C. Wang, *Polymer*, 39, 159 (1998).
31. Y. Sakaguchi, *Polymer*, 38, 2201 (1997).
32. M. Ito and K. Tanaka, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 25, 2127 (1987).
33. M. Takayanagi, *Mem. of the Fac. of Eng.*, 23, 1 (1963).
34. W. E. Morton and J. W. S. Hearle, "Physical Properties of Textile Fibers", p. 593, The Textile Institute, Manchester, 1962.