

## 폴리에스테르 공중합체의 Fabrication 연구 (IV)

### - PET/BPA 공중합체의 물리적 특성 -

현은재 · 이소화 · 제갈영순\* · 장상희\*\* · 최현국\*\*\* · 신부영 · 서길수 · 김봉식 †

영남대학교 응용화학공학부, \*경일대학교 교양학부, \*\*구미 1대학 섬유패션과, \*\*\*상주대학교 화학공학과  
(2000년 12월 9일 접수)

## A Study on Fabrication of Polyester Copolymers (IV)

### - Physical Properties of PET/BPA Copolymer -

Eun Jae Hyun, So Hwa Lee, Yeong Soon Gal\*,

Sang Hee Jang\*\*, Hyun Kuk Choi\*\*\*, Boo Young Shin, Gil Soo Sur, 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 Textile & Fashion, Kumi College, Kumi 730-711, Korea

\*\*\*Department of Chemical Engineering, Sangju National University, Sangju 742-711, Korea

†e-mail : kimbs@yu.ac.kr

(Received December 9, 2000)

요약: 테레프탈산 (terephthalic acid), 비스페놀에이 (bisphenol-A)와 에틸렌글리콜 (ethylene glycol)로 제조된 PET/BPA 공중합체를 용융 압축시켜 필름을 만들어 얼음물에 급냉시켰다. 이 공중합체 필름을 모세관 레오메타로 고상 압출시켜 연신 필름을 만들었다. 이 연신된 필름의 수축율, 결정성, 형태학, 열적, 동역학적 및 기계적 특성을 조사하였다. 공중합체 필름의 용점은 순수 폴리에틸렌테레프탈레이트 (PET)보다 낮게 나타났다. 또한 결정화도와 밀도는 연신비와 연신속도의 증가와 더불어 증가하였으나, 연신온도 증가와 더불어 감소하였다. 공중합체 필름의 인장강도와 인장탄성률은 연신비 증가와 더불어 증가하였고, 연신온도 증가에 따라 감소하였다. 연신된 공중합체 필름의 수축율은 연신비와 연신속도가 증가할수록 감소하였다.

**ABSTRACT:** PET/BPA copolymer of terephthalic acid, bisphenol-A and ethylene glycol was melt-pressed and quenched in ice water. This copolymer film was drawn by capillary rheometer. Shrinkage, crystallinity, morphology, thermal, dynamic mechanical, and mechanical properties of these copolymer films were investigated. The PET/BPA copolymer film exhibited  $T_m$  lower than that of PET film. The crystallinity and density of these drawn copolymer films increased with draw ratio and draw rate but decreased with draw temperature. The tensile strength and tensile modulus of the copolymer films increased with draw ratio but decreased with draw temperature. Shrinkage of the drawn copolymer film decreased with draw ratio and draw rate.

**Keywords:** PET/BPA copolymer, drawing, thermal properties, mechanical properties.

서 론

현재 합성섬유와 필름으로써 가장 많이 사용되고 있는 폴리에스테르는 1931년 미국 DuPont 사의 Carothers가 처음 합성하였고,<sup>1</sup> 곧 이어 영국의 Whinfield와 Dickson이 방향족산과 지방족 글리콜로부터 poly(ethylene terephthalate) (PET)를 만들 수 있다는 것을 제의함으로써 실용화가 가능하게 되었다.<sup>2</sup> 1947년에 특허권을 취득한 후 공업생산을 시작하였고, 1953-1954년경부터는 프랑스, 서독, 이탈리아의 ICI 자회사 등에서 영국 ICI 사로부터 특허 사용권을 얻어서 Terylene을 생산하기 시작하였다.<sup>3</sup>

PET는 물성이 우수하고 섬유소재로서의 효용성이 뛰어나므로 세계에서 가장 많이 생산되고 이용되는 고분자 소재 중 하나이며, 섬유는 물론 플라스틱 소재로서의 가장 매력에 있는 소재 중 하나로 응용될 것으로 기대된다.<sup>4</sup>

고분자는 본래의 우수한 기본 물성을 가지고 있으나, 이것을 화학적 및 물리적 방법으로 개질하여 물성 및 가공성을 향상시킴으로써 고분자 산업기반에 새로운 활력을 주게 되었다. 최근에는 제조분야의 기존설비와 반응조건을 그대로 이용하여 고분자 성질을 개질함으로써 단독 중합체만으로는 충족하기 어려운 다양한 특성의 요구를 상호간에 어느 정도 친화력을 가진 2종 이상의 고분자를 공중합시킴으로써, 그 기능상의 특성을 향상시키고 평형녹는점 감소를 통하여 원가절감도 수반하게 되었다. 그리고 PET의 성질 자체만을 개질시키기 보다는 PET에 여러 가지 성질을 가미하기 위하여 다른 고분자와의 블렌드가 오래 전부터 연구되어왔다.<sup>5-8</sup>

특히 고강도를 부여하기 위해서는 고분자 가공시에 열연신,<sup>9</sup> 정수압 압출,<sup>10</sup> 고상압출,<sup>11-14</sup> 용액방사와 열연신<sup>15,16</sup> 및 초연신<sup>17,18</sup> 등이 있으며, Salem은<sup>19-22</sup> 고상압출과 연신을 하여 PET의 배향으로 인한 결정이 분자구조에 미치는 영향 및 특성을 조사하였다.

기존에 사용되던 PET병의 상표 라벨은 PVC, PS 등을 사용해왔으나, 이 PET병을 재활용하기 위해서는 라벨을 제거해야 하는 어려움이 있어 현재 PET병의 라벨은 PET와 같은 물질을 사용하고 있으나 PET가 가지는 구조상 특징으로 수축율이 매우 낮아 제품 사용시에 어려움이 많았다.

본 연구에서는 PET가 가지는 물성은 어느정도 유지하면서 용접과 결정성을 낮추고 수축율을 증가시키기 위하여 PET/BPA 공중합체 필름을 사용하여 가공조건 즉 연신비, 연신속도, 연신온도에 따른 물성을 조사하고자 한다.

실 험

**시 료.** 실험에서 사용된 PET/BPA 공중합체는 (주)코오롱에서 제조된 수지를 사용하였다. PET/BPA 공중합체는 terephthalic acid, bisphenol-A와 ethylene glycol의 공중합체로서 I.V. (intrinsic viscosity)는 0.67이고, 녹는점이 245~250 °C이다.

**PET/BPA 공중합체 미연신 필름의 제조.** 미연신 필름 제조에는 먼저 데시케이터안에 보관된 시료의 수분을 완전히 제거하기 위하여 66 °C에서 6시간 동안 진공 건조기에서 건조하였다.

필름 제조에 있어서 hot press내에서 필름 제조시 기포가 발생하지 않도록 압력을 가할 때 여러번 나누어 조절하였다. 필름 두께 (0.2 mm)를 일정하게 하기 위하여 알루미늄 판 사이에 필름 크기 만한 홈을 내어 폴리이미드 필름을 양쪽에 대고 그 사이에 공중합체를 넣어 용융주조하였다. 필름 제조시 재결정 및 열처리 효과를 제거하기 위해 250 °C의 hot press기 내에서 300 kgf/cm<sup>2</sup>의 압력으로 2분씩 3회 반복 용융하여 얼음물에 급냉한 후 본 실험의 시료로 사용하였다. 제조된 필름은 비닐 봉지로 밀봉하여 실리카겔이 채워진 데시케이터 안에 보관하여 사용하였다.

**연신 필름의 제조.** 필름의 연신은 모세관 레오메타를 사용하여, 연신온도 85와 95 °C, 연신속도 0.1과 0.3 cm/min에서 각각 연신하였다. 필름의 연신에는 Porter 등에<sup>11,12</sup> 의해 보고된 고상에서 분자쇄의 배향 완화가 적은 고상압출법을 사용하였다. 연신비는 입구에서 20° 각을 이루는 다이를 사용하였으며, 다이의 입구와 출구의 단면적비로 구하였다.

**물성 측정.**

**열적 특성:** 열분석 기기는 thermal analysis data station (TADS)이 부착된 시차주사열량계 (Rheometry Scientific, Model DSC-QC)를 사용하여 질소 기류하에서 측정하였다. DSC 측정시 온도와 열량보정은 naphthalene (mp 85.6 °C)과 tin (mp 234 °C)

을 사용하였다. 연신 필름의 용점 및 용해열은 30~270 °C 온도 범위에서 승온 속도 10 °C/min로 하여 측정하였다. 결정화도 (% crystallinity)는 식 (1)로부터 구하였다.

$$\% \text{ Crystallinity} = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} \quad (1)$$

$\Delta H_f^0$  : 100% 결정화된 시료의 용해열

$\Delta H_f$  : 부분적으로 결정화된 시료의 용해열

**결정성.** 결정화도 측정은 X-선 회절 분석기 (Wide Angle X-ray Diffractometer PW3710)로, 광원 CuK $\alpha$ 를 사용하여 실험하였다. 미연신 필름을 모세관 레오메타로 일축 연신시켜 시료를 제조한 후, 연신 방향으로 공중합체의 주요 회절면이 나타나는  $2\theta=5\sim 55^\circ$ 에서 0.04°/sec로 측정 (30 kV×20 mA) 하였다.

**밀도 측정.** 사염화탄소 (CCl<sub>4</sub>)와 n-heptane의 혼합용액을 사용하여 부침법으로 필름의 밀도를 측정하였으며, 이때 측정온도는 25 °C이었다. 특히 시료내의 기포를 완전히 제거하기 위하여 혼합용액에 담긴 시료를 진공 처리 후 사용하였으며, 시료내에 기포가 잔류해 있는 경우가 있으므로 수회 반복하여 측정하였다.

**동역학적 특성.** Dynamic storage modulus ( $E'$ ), dynamic loss modulus ( $E''$ ), 그리고 loss tangent ( $\tan\delta$ )의 동역학적 특성은 Orientec (Model DDV-25FP)을 사용하여 질소 기류하에서 측정하였다. 필름 시료의 동역학적 측정에는 주파수를 110 Hz, 승온속도는 3 °C/min, 측정온도는 30~200 °C 범위로 하였다.

**기계적 특성.** 기계적 특성은 인장시험기 (Instron Series IV, Automated Materials Tester, Model 4464)를 사용하였고, 최초 시료의 길이는 5 cm로 하였다. 측정은 상온에서 인장속도 1.0 cm/min으로 하였다. 인장 탄성률은 변형이 0.1% 미만인 용력-변형 곡선의 기울기로부터 구하였고, 인장강도는 파괴점에서 그 값을 얻었다.

**수축율 측정.** 수축율 측정은 85 °C에서 연신된 시료의 길이를 10 cm로 하여 철판 위에서 변형이 생기지 않도록 가로 세로 1.5×1 cm의 종이 테이프프로 시

료를 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 °C 오븐에서 무하중 상태로 5분간 필름을 열수축시켜 식 (2)에 의하여 수축율을 구하였다.

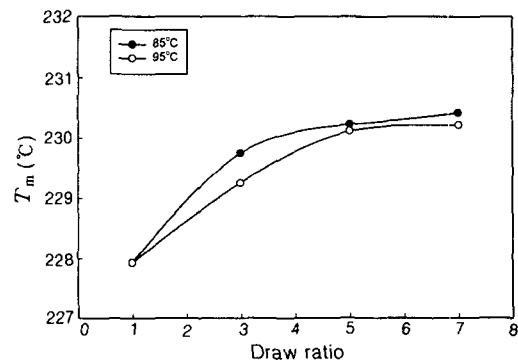
$$\text{수축율} = \frac{10 - L}{10} \times 100 (\%) \quad (2)$$

여기서  $L$  : 수축 후의 길이

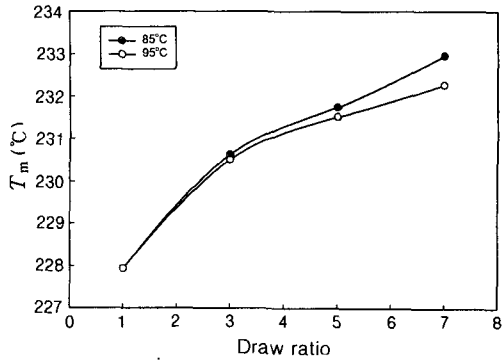
**형태학.** 형태학은 PET/BPA 공중합체 필름 표면의 미세구조를 Hitachi사의 SEM (model S-4200)을 사용하여 관찰하였다. 이때 시료는 표면을 gold/palladium으로 코팅하여 관찰하였다.

## 결과 및 고찰

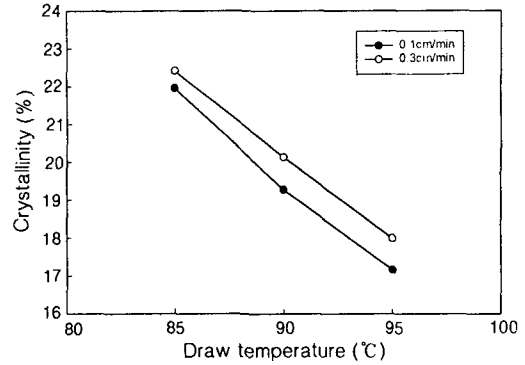
**열적 특성.** Figure 1과 2는 각각 PET/BPA 공중합체의 연신속도 0.1과 0.3 cm/min에서 연신된 필름의 용점을 나타낸 것이다. PET/BPA 공중합체 미연신 필름의 경우 순수 PET보다<sup>23</sup> 30 °C 이상 용점이 감소함을 보였다. Flory에 의하면 용점의 감소는 두 상에서 결정상의 화학적 포텐셜의 감소에 기인된다.<sup>24</sup> 또한 연신 필름의 경우 연신비가 증가함에 따라 용점이 증가하였는데 이것은 고분자의 고배향에 기인된 현상이라 생각된다. 반면에 연신온도가 증가함에 따



**Figure 1.** Plots of  $T_m$  vs. draw ratio for PET/BPA copolymer films drawn at draw rate 0.1 cm/min and draw temperatures as indicated.



**Figure 2.** Plots of  $T_m$  vs. draw ratio for PET/BPA copolymer films drawn at draw rate 0.3 cm/min and draw temperatures as indicated.

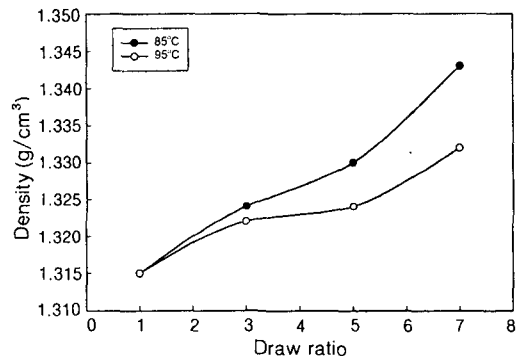


**Figure 3.** Plots of crystallinity vs. draw temperature for PET/BPA copolymer films drawn at draw ratio 5 and draw rates as indicated.

라 용점이 감소하였는데 이것은 연신온도의 증가가 분자사슬의 배향 완화 속도를 증가시켜 사슬의 배향이 감소하여 결정이 감소하였기 때문이다.<sup>25</sup> 반면에 연신속도의 증가는 배향 완화의 속도를 감소시킴으로써 배향이 증가되는 것에 기인되는 것으로 생각한다.

Figure 3은 연신비 5에서 연신된 PET/BPA 공중합체 필름의 결정화도를 나타낸 것이다. 결정화도는 DSC에 의해 얻은 용해열 ( $\Delta H_f$ )을 이용하여 (1)식에 의해 계산하였다. 본 실험에서 PET 100% 결정의 용해열 ( $\Delta H_f^\circ$ )은 117.6 J/g을 사용하였다.<sup>26</sup> 순수한 PET의 경우 결정화도는 30.6%이지만,<sup>23</sup> PET/BPA 공중합체 미연신 필름의 경우 결정화도는 21.3%로 감소하였다. 이것은 BPA의 분자구조의 영향으로 PET의 결정성장을 방해하여 packing이 잘 일어나지 못하는 것에 기인하는 것이라 생각된다. 연신속도가 증가함에 따라 결정화도가 증가하는 반면에 연신온도가 증가함에 따라 감소하였는데, 이는 연신속도의 증가가 분자사슬의 배향 완화 속도를 감소시켜 사슬의 배향이 증가하여 결정이 많이 이루어졌기 때문이고, 연신온도의 증가는 오히려 배향 완화 속도를 증가시켜 배향을 떨어뜨림으로써 결정화도가 감소하는 것으로 생각된다.

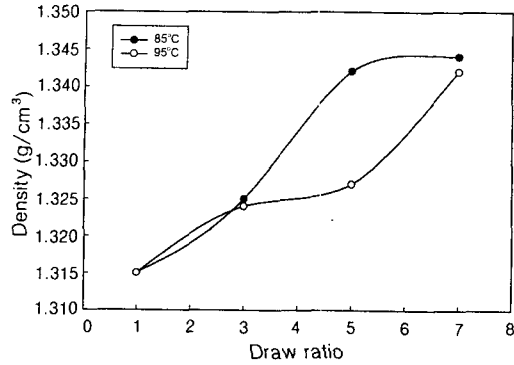
**밀도 변화.** Figure 4와 5는 연신속도 0.1과 0.3 cm/min에서 연신온도와 연신비에 따른 PET/BPA 공중합체 필름의 밀도를 나타낸 것이다. 연신비가 증가함에 따라 밀도가 증가함을 볼 수 있는데 이는 연신비가 증가함에 따라 분자 사슬의 고배향에 의한 결



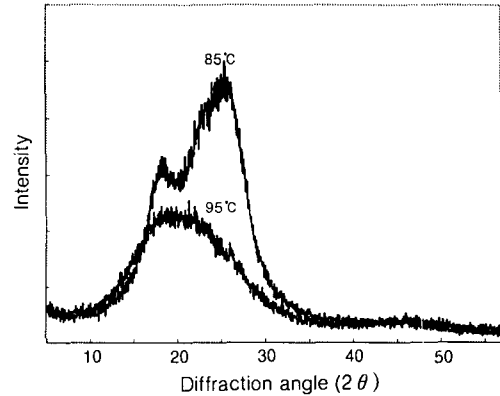
**Figure 4.** Plots of density vs. draw ratio for PET/BPA copolymer films drawn at draw rate 0.1 cm/min and draw temperatures as indicated.

정화도가 증가하기 때문이다. 동일한 연신속도에서 연신온도의 영향을 볼 때 연신온도가 증가함에 따라 밀도가 점차 감소하는 것으로 나타났다. 이것은 연신온도의 증가로 분자 배향 완화 속도의 증가에 의해 결정화도가 감소하기 때문으로 생각된다. 연신속도에 따른 밀도는 연신속도가 증가할수록 분자 배향 완화 속도가 떨어져 분자 사슬의 배향이 증가하는데 기인한 것으로 생각된다.

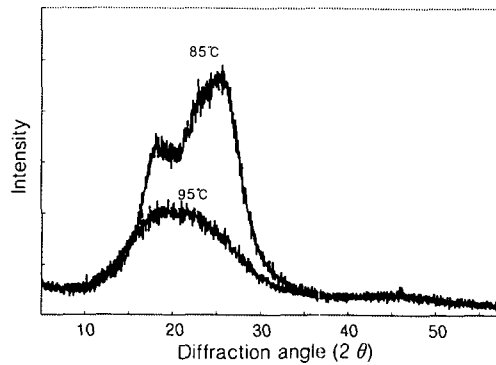
Figure 6과 7은 연신비 5에서 각각 연신속도 0.1과 0.3 cm/min에서 연신된 PET/BPA 공중합체 필름의 광각 X-선 diffractogram을 나타낸 것이다. 연신온도가 감소하고 연신속도가 증가함에 따라  $2\theta = 16 \sim 27^\circ$ 에서 피크가 sharp하게 변하는 것을 볼 수



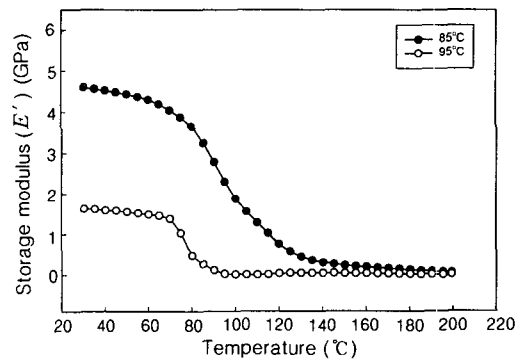
**Figure 5.** Plots of density vs. draw ratio for PET/BPA copolymer films drawn at draw rate 0.3 cm/min and draw temperatures as indicated.



**Figure 7.** Plots of intensity vs. diffraction angle for PET/BPA copolymer films drawn at draw rate 0.3 cm/min, draw ratio 5, and draw temperatures as indicated.



**Figure 6.** Plots of intensity vs. diffraction angle for PET/BPA copolymer films drawn at draw rate 0.1 cm/min, draw ratio 5, and draw temperatures as indicated.



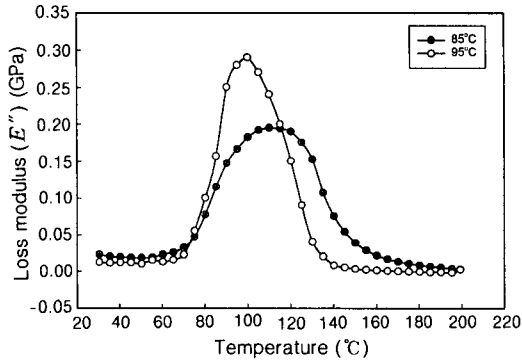
**Figure 8.** Plots of storage modulus ( $E'$ ) vs. temperature for PET/BPA copolymer films drawn at draw rate 0.3 cm/min, draw ratio 5, and draw temperatures as indicated.

있다. 이것은 분자 사슬의 배향 완화 속도가 감소하므로 연신방향으로의 배향이 증가하여 결정이 증가하였기 때문이다.<sup>27,28</sup>

**동역학적 특성.** Dynamic modulus와  $\tan\delta$ 는 기계적 특성의 기본이며 특히 손실 탄성률 ( $E''$ )은 여러 종류의 분자운동, 다양한 전이, 완화과정, 다성분계의 형태학과 밀접한 관계가 있기 때문에 분자 운동 차원에서 동역학적 특성의 해석은 고분자 구조 분석에 중요하다.<sup>29</sup> Figure 8은 연신속도 0.3 cm/min에서 연신된 연신비 5의 PET/BPA 공중합체 필름의 저장 탄성률 ( $E'$ )을 나타낸 것이다. 여기서 나타난 바와 같이 연신온도가 증가할수록  $E'$  이 감소하고

저온쪽으로 이동하였는데, 이것은 연신온도의 증가로 인해 비결정 영역의 분자 사슬이 완화되어 결정성, 배향성, 밀도 등이 감소하였기 때문으로 생각한다. 또한 결정상의 비결정 영역을 무질서하게 하는 마이크로 브라운 운동에 의한 이 분산은 점진적으로 감소한다. 전이영역에서  $E'$  의 감소는 주사슬 세그먼트에 관한 상호 분산 운동과 관계가 있다고 생각한다.<sup>23</sup>

Figure 9는 연신속도 0.3 cm/min으로 연신된 연신비 5의 PET/BPA 공중합체 필름의 손실 탄성률 ( $E''$ )을 연신온도 변화에 따른 온도의 함수로 나타

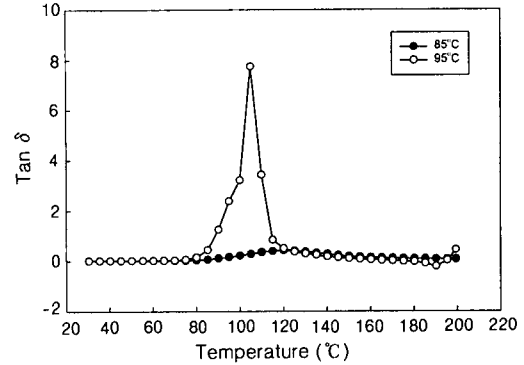


**Figure 9.** Plots of loss modulus ( $E''$ ) vs. temperature for PET/BPA copolymer films drawn at draw rate 0.3 cm/min, draw ratio 5, and draw temperatures as indicated.

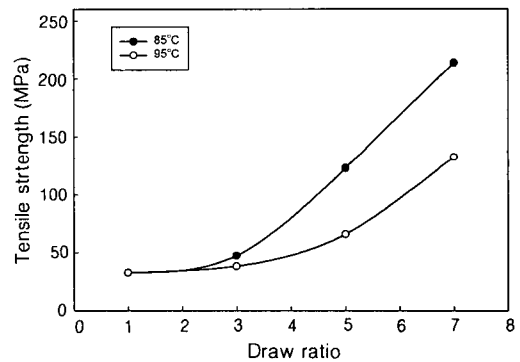
낸 것이다. 연신온도가 증가할수록  $E''$ 의 최대치는 저온쪽으로 이동하는데 이것은 연신온도의 증가에 의해 분자사슬의 배향 완화속도가 증가하여 결정화도가 감소하기 때문으로 생각한다.

Figure 10은 연신속도 0.3 cm/min으로 연신된 연신비 5의 PET/BPA 공중합체 필름의  $\tan\delta$ 를 나타낸 것이다. 연신온도 증가와 함께  $\tan\delta$  곡선의  $\alpha$ -relaxation 피크의 크기는 증가하고, 더욱 저온 쪽으로 이동함을 알 수 있다. 이것은 연신온도가 증가할수록 낮은 온도에서 연신한 것보다 분자 사슬의 배향 완화가 빠른 속도로 이루어져서 배향이 감소하기 때문으로 생각된다.

**기계적 특성.** Figure 11과 12는 연신속도 0.1 및 0.3 cm/min에서 연신온도와 연신비에 따른 PET/BPA 공중합체 필름과 미연신 필름의 인장강도를 나타낸 것이다. 순수 PET 미연신 필름의 인장강도는 49 MPa인<sup>23</sup> 반면 PET/BPA 공중합체 미연신 필름의 인장강도는 38 MPa였다. PET/BPA의 연신 필름의 인장강도는 연신비와 연신속도의 증가와 더불어 증가함을 나타내었는데, 이것은 연신속도의 증가로 인하여 분자배향 완화속도가 감소되어 연신 방향으로의 배향을 증가시키기 때문으로 생각한다. 분자쇄단과 결정영역을 연결하는 타이체인 (tie chain)으로 연결되어 있는 비결정 영역은 연신비가 증가함에 따라 피브릴 (fibril)간의 긴장된 타이체인 (taut tie molecular chain)의 체적분율이 증가하게 되어 인장강도나 인장탄성률이 점차적으로 증가하는 것으로 판

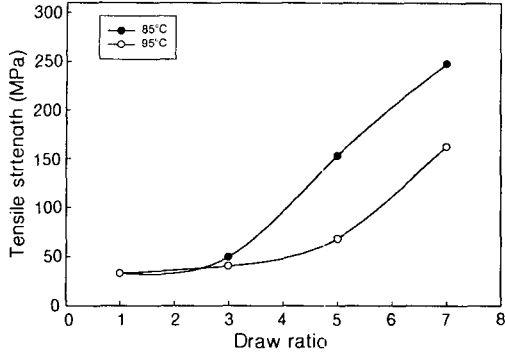


**Figure 10.** Plots of  $\tan\delta$  vs. temperature for PET/BPA copolymer films drawn at draw rate 0.3 cm/min, draw ratio 5, and draw temperatures as indicated.

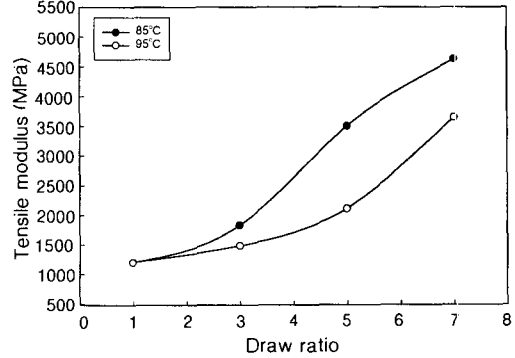


**Figure 11.** Plots of tensile strength vs. draw ratio for PET/BPA copolymer films drawn at draw rate 0.1 cm/min and draw temperatures as indicated.

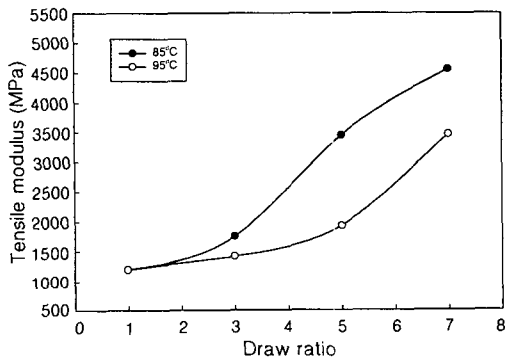
단된다.<sup>30</sup> 이것은 Figure 16에서 보는 SEM 사진의 결과와 일치한다. 연신속도에 따른 인장강도는 연신속도 0.3 cm/min으로 연신된 필름의 인장강도가 연신속도 0.1 cm/min으로 연신된 필름의 인장강도보다 높게 나타났다. 연신속도가 증가할수록 분자 사슬의 배향으로 인한 분자간 자유 체적 부피의 감소와 결정 전이에 따른 밀도의 변화에<sup>31</sup> 의해 인장강도가 증가한 것으로 생각한다. 연신비 7, 연신속도 0.3 cm/min으로 연신한 경우, 85 °C에서 연신된 필름의 인장강도는 247 MPa이며 95 °C에서 연신된 필름의 인장강도는 162 MPa이다. 이것은 연신온도 증가에 따른 인장강도의 감소는 연신온도가 증가하면 분자배향 완화속도가 증가하여 배향이 감소하기 때문이다.



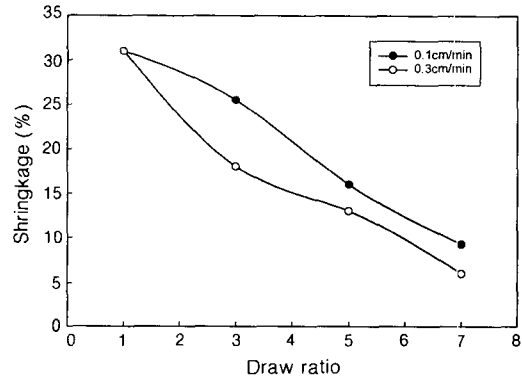
**Figure 12.** Plots of tensile strength vs. draw ratio for PET/BPA copolymer films drawn at draw rate 0.3 cm/min and draw temperatures as indicated.



**Figure 14.** Plots of tensile modulus vs. draw ratio for PET/BPA copolymer films drawn at draw rate 0.3 cm/min and draw temperatures as indicated.



**Figure 13.** Plots of tensile modulus vs. draw ratio for PET/BPA copolymer films drawn at draw rate 0.1 cm/min and draw temperatures as indicated.



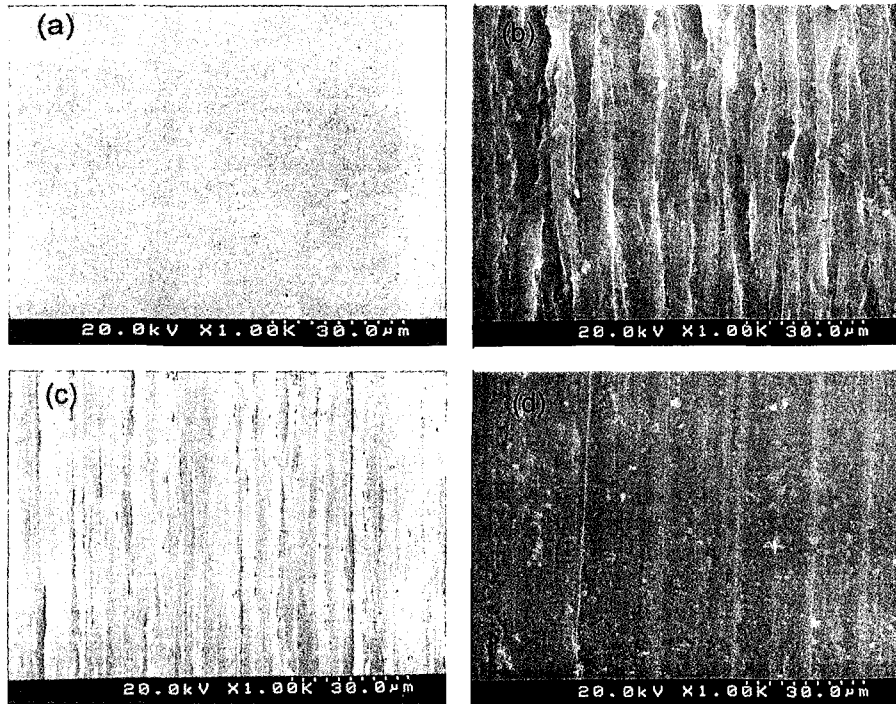
**Figure 15.** Plots of shrinkage vs. draw ratio for PET/BPA copolymer films drawn at 85 °C and draw rates as indicated.

Figure 13과 14는 연신속도 0.1 및 0.3 cm/min에서 연신비와 연신온도에 따른 PET/BPA 공중합체 필름의 인장탄성률을 나타낸 것이다. 연신비가 증가할수록 인장탄성률이 증가하는 것은 연신비의 증가에 따라 배향이 향상되었기 때문이다. 반면 연신온도가 증가할수록 분자 사슬의 배향완화가 가속화되어 분자의 배향이 저하되기 때문에 인장탄성률이 감소하는 것으로 생각한다.

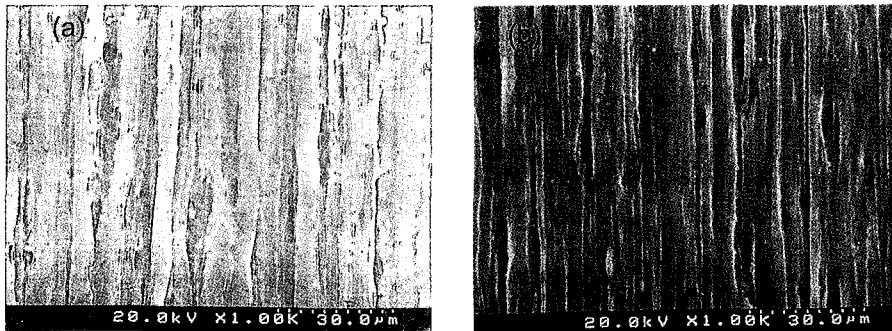
**수축율.** 연신에 의해 배향된 비결정 영역이 열에 의해 이 영역이 무질서하게 됨에 따라 수축이 일어난다. 또한 결정 영역의 분자 사슬의 겹침과 재배열로 인하여 수축 현상이 동반된다.<sup>32</sup> Figure 15는 85 °C에서 연신된 PET/BPA 공중합체 필름의 수축율을

나타낸 것이다. 미연신 필름의 경우 순수 PET의 수축율은 2%인 것에 비해 PET/BPA 공중합체의 수축율은 31%로 증가하였다. 연신온도 85 °C에서 PET/BPA 공중합체 필름은 연신비가 증가할수록 수축율이 감소하는데 이는 비결정 영역의 배향이 향상되어 사슬 운동이 감소하기 때문이다. 연신속도에 따른 수축율은 0.1 cm/min로 연신한 것보다 0.3 cm/min로 연신한 필름의 수축율이 감소하는데 이는 연신속도가 증가할수록 배향완화가 적어 배향이 증가하는데 기인한 것으로 생각된다. 연신속도에 따른 결과는 Figure 17의 결과와 일치한다.

**형태학.** Figure 16은 연신온도 85 °C, 연신속도 0.3 cm/min에서 연신된 PET/BPA 공중합체 필름



**Figure 16.** Scanning electron micrographs of the surface of PET/BPA copolymer films drawn at draw temperature 85 °C and draw rate 0.3 cm/min: (a) undrawn, (b) draw ratio 3, (c) draw ratio 5, and (d) draw ratio 7.



**Figure 17.** Scanning electron micrographs of the surface of PET/BPA copolymer films drawn at draw ratio 5 and draw temperature 85 °C: (a) draw rate 0.1 cm/min and (b) draw rate 0.3 cm/min.

의 표면의 SEM 사진을 연신비에 따라 나타낸 것이다. 일반적으로 일축연신하여 배향 결정화시킨 섬유 의 경우 약 100 Å 정도의 폭을 갖는 피브릴 구조를 이루게 되며, 이 피브릴 구조는 길이가 수십  $\mu\text{m}$  정도의 마이크로 피브릴을 그 기본 단위로 한다.<sup>30</sup> Figure

16에 나타난 바와 같이 미연신 필름의 경우, 피브릴 구조의 형태가 보이지 않으나 연신비가 증가할수록 배향이 증가하여 피브릴의 구조가 더욱 잘 형성되어 있음을 알 수 있다.

Figure 17은 연신비 5, 연신온도 85 °C에서 연신



된 PET/BPA 공중합체 필름의 표면의 SEM 사진을 연신속도에 따라 나타낸 것이다. 연신속도 0.3 cm/min으로 연신된 필름의 표면 (b)와 연신속도 0.1 cm/min으로 연신된 필름의 표면 (a)를 비교하면 연신속도가 증가할수록 분자쇄의 배향이 증가하여 피브릴 구조가 더욱 잘 형성되어 있음을 알 수 있다.

### 결 론

이상의 열적 특성, 결정성, 동역학적 특성, 기계적 특성, 형태학, 수축율 실험의 결과로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. PET/BPA 공중합체 미연신 필름의  $T_m$ 과 결정화도는 순수 PET보다 감소함을 나타내었다. PET/BPA 공중합체 연신 필름은 연신비와 연신속도가 증가할수록  $T_m$ 과 결정화도는 증가하였지만, 연신온도가 증가함에 따라 이들 값은 감소함을 나타내었다.

2. PET/BPA 공중합체 필름의 밀도는, 연신비와 연신속도 증가와 더불어 증가하였고, 반면 연신온도가 증가할수록 감소하였다. 광각 X-선 회절법에 의한 PET/BPA 공중합체의 배향도와 결정화도는 동일 연신비에서 비교하였을 때 연신속도가 증가함에 따라 증가한 반면, 연신온도의 증가와 더불어 감소하는 것으로 나타났다.

3. PET/BPA 공중합체 연신 필름의  $E'$ 은 연신온도 85 °C와 95 °C에서 연신속도의 증가와 더불어 증가하였고,  $E''$ 은 이들 온도에서 연신속도의 증가로 인해 감소하였다.

4. PET/BPA 공중합체 미연신 필름의 인장강도는 순수 PET 필름보다 88% 감소하였다. PET/BPA 공중합체 연신 필름의 인장강도와 인장탄성률은 연신비와 연신속도가 증가함에 따라 증가한 반면, 연신온도 증가와 더불어 감소하였다. 85 °C에서 연신속도 0.3 cm/min로 연신된 연신비 7인 필름의 인장강도는 247 MPa로 가장 높은 값을 나타내었다. 또한 SEM 사진의 결과와 일치함을 나타내었다.

5. PET/BPA 공중합체 미연신 필름의 수축율은 순수 PET의 수축율보다 증가하였다. PET/BPA 공중합체의 연신된 필름의 수축율을 비교했을 때, 연신비와 연신속도가 증가할수록 수축율은 감소하였다.

감사의 글: 본 연구는 1997년도 한국학술진흥재단 대학부설연구소과제 연구비에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

### 참 고 문 헌

1. R. S. Barnum, J. W. Barlow, and D. R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 4065 (1982).
2. J. R. Whinfield and J. P. Dickton, Brit. Pat. 578,079 (1946).
3. L. Z. Pillon and J. Lara, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 984 (1987).
4. M. S. Reisch, *Chemical & Engineering News*, 14, May 26 (1997).
5. D. S. Varma and V. K. Dhar, *Textile Res. J.*, **5**, 274 (1988).
6. Y. G. Lin and H. W. Lee, *Polymer*, **34**, 22 (1993).
7. R. S. Halder and B. L. Deopura, *Polym. Eng. Sci.*, **29**, 24 (1989).
8. J. M. Martinez and J. Nazabal, *J. Appl. Polym. Sci.*, **51**, 223 (1994).
9. W. N. Taylor and E. S. Clock, *Polym. Eng. Sci.*, **18**, 518 (1978).
10. A. J. Gibson and I. M. Ward, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **16**, 2015 (1978).
11. W. T. Mead, C. R. Desper, and R. S. Porter, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **17**, 859 (1978).
12. J. H. Southern and R. S. Porter, *J. Appl. Polym. Sci.*, **14**, 2305 (1970).
13. K. Dhawan, P. C. Jain, and V. S. Nanda, *Polym. J.*, **17**, 577 (1985).
14. A. E. Zachariades and R. S. Porter, "The Strength and Stiffness of Polymers", chap. 1, Marcel Dekker, New York, 1983.
15. P. Smith, P. J. Lemstra, B. Kalb, and A. J. Pennings, *Polym. Bull.*, **1**, 633 (1979).
16. B. S. Kim and J. Y. Lee, *Polymer(Korea)*, **10**, 80 (1986).
17. G. Capaccio and I. M. Ward, *Polymer*, **15**, 233 (1974).
18. G. Capaccio, T. A. Crompton, and R. S. Porter, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **14**, 1641 (1976).
19. D. R. Salem, *Polymer*, **35**, 771 (1994).
20. B. Clanss and D. R. Salem, *Polymer*, **33**, 3193 (1992).
21. D. R. Salem, *Polymer*, **33**, 3182 (1992).
22. D. R. Salem, *Polymer*, **33**, 3189 (1992).

폴리에스테르 공중합체의 Fabrication 연구 (Ⅳ)

23. 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).
24. P. J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 1953.
25. 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).
26. R. Phillips and J. A. E. Manson, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **35**, 875 (1997).
27. B. Sun, Y. Lu, H. Ni, and C. Wang, *Polymer*, **39**, 159 (1998).
28. Y. Sakaguchi, *Polymer*, **38**, 2201 (1997).
29. M. Ito and K. Tanaka, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **25**, 2127 (1987).
30. R. W. Moncrieff, "Man-made Fibers", p. 434, Newners-Buffer Worths, London, 1975.
31. T. R. C. Pereira and R. S. Porter, *Polymer*, **25**, 869 (1984).
32. W. E. Morton and J. W. S. Hearle, "Physical Properties of Textile Fibers", p. 593, The Textile Institute, Manchester, 1962.