



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

碩士學位論文

연신 PET 필름 제조공정에서 연신조건
변화에 따른 필름 물성 영향고찰

Study on optical and thermo-mechanical properties of
stretched PET film with different thermal and
directional stretching conditions

2012年 8月

韓南大學校 大學院

新素材工學科

金 允 相



한남대학교
Hannam University

연신 PET 필름 제조공정에서 연신조건
변화에 따른 필름 물성 영향고찰

指導教授 崔 善 雄

金 明 鎬

이 論文을 碩士學位論文으로 提出함

2012年 8月

韓南大學校 大學院

新素材工學科

金 允 相



한남대학교
Hannam University

金 允 相의 碩士學位論文으로 認准함

審査委員長 송 현 훈 ①

審査委員 김 명 호 ①

審査委員 최 선 웅 ①

審査委員 오 주 석 ①

2012年 6月

韓南大學校 大學院



한남대학교
Hannam University

감사의 글

감사의 글을 쓰는 것을 보니 이제 곧 졸업이라는 것이 실감납니다. 어느덧 실험방에 들어 온 지 정확히 헤아릴 수 없을 만큼 오래되었고 마지막까지 논문에 매진하면서 지금에 와서 생각해보니 실험방 생활에서 정말 많은 일 들이 있었던 것 같습니다. 철없을 때 실험방에 들어왔지만 언제나 제 자신을 믿고 주위의 여러 사람들에게 도움을 받으며 여기까지 온 제 모습은 놀랄 만큼 변해있다는 것을 느낍니다.

제가 석사졸업이라는 큰 과업을 이룰 수 있게 가장 많은 도움을 주신 저의 두 지도교수님, 최선웅 교수님과 김명호 교수님께 감사하다는 말을 전합니다. 항상 부족한 저를 끝까지 지켜봐주시고 포기하지 말라는 뜻에서 언제나 충고나 조언을 해주셔서 제가 이렇게 성장할 수 있었던 가장 큰 원동력이 되었습니다. 오주석 교수님은 제가 대학원 수업을 처음 들었을 때 비었는데 실험방 교수님으로써 학생들을 지도해주시는 것에 많은 것을 배웠습니다. 그리고 저의 학과 교수님들이신 이광섭 교수님, 송현훈 교수님, 이진호 교수님, 김태동 교수님, 나양호 교수님, 다른 곳으로 가신 육순홍 교수님께도 지금까지의 수많은 가르침에 대해서 감사의 인사를 드립니다. 현 박사님은 저에게 학업에 대한 지식뿐만 아니라 일상적인 삶에 대한 일에 대해서도 자주 얘기해주시며 가르쳐주셨습니다.

실험방 식구들에게 무한한 고마움을 전합니다. 지금 미국으로 떠난 수호형, 저의 실험적인 지식들의 기초는 형의 가르침에서 시작되었습니다. 역시 지금은 회사로 떠난 승민이, 친구로써 다투기도 했지만 언제나 성공적인 꿈에 대해서 얘기를 나눴던 만큼 앞으로 좋은 친구이자 실험방 동기로서 지내길 바랍니다. 저의 또 한명의 동기이자 후배인 축구와 족구를 좋아하는 문성이, 함께 짐도 나르고 고된 일 같이 한 만큼 좋은 실험방 후



배로 기억될 것입니다. 늦게 석사 들어와서 고생 많이 한 정호형, 언제나 형답게 실험방 생활에 술선수범이 되어주어 고맙다는 말을 전합니다. 저의 실험방에서 가장 실험기구에 능통한 송우, 앞으로 실험방을 잘 이끌수 있도록 격려를 보냅니다. 가장 오래된 대학교 친구 재훈이, 항상 맡은 일에 최선을 다해 실험방 식구들에게 인기가 있는 친구, 활기찬 실험방 생활을 하는데 도움을 많이 받았습니다. 저의 부사수 현민이, 같이 실험하면서 지루하지 않게 얘기도 나누고 실험에 관한 도움뿐만 아니라 잘 따라준거에 대해 고맙다는 말을 전합니다. 마지막으로 실험방 막내들 3명, 정무, 정규, 보경이에게 지금까지 고생한 것에 대해 고맙다는 말을 전하고 앞으로 더 좋은 실험방을 만들어 주길 바랍니다.

석사과정은 가족의 든든한 지원과 격려가 없었다면 끝까지 마칠 수 없었을 것입니다. 항상 기도해주시고 끝까지 믿어주신 가족들에게 감사하다는 말을 전합니다.

마지막으로 저의 인생의 동반자이자 친구로 써 항상 옆에 같이 있는 선아에게 감사의 뜻을 전합니다. 이 논문을 시작할 수 있었고 또한 끝낼 수 있었던 것은 선아의 격려와 충고 그리고 무한한 실외가 있었기에 가능했습니다.

본 연구는 기계연구원의 대면적과제에 의해 수행되었으며 감사드립니다. 연구를 진행하는 동안 학회 및 관련 세미나에서 도움을 주신 기계연구원의 최두선 박사님과 유영은 박사님께 감사의 인사를 드립니다. 또한 저의 실험과 관련된 이 외에 제가 언급하지 못한 모든 분들께 다시 한번 감사의 뜻을 전합니다.



목 차

I. 서론	1
1.1. 연구 배경	4
1.2. 연구 목적	6
II. 이론	7
2.1. 소재 가공-구조-물성의 상관관계	7
III. 실험방법	10
3.1. 실험 기기 및 재료	10
3.1.1. 실험 기기	10
3.1.2. 재료 및 실험조건	20
3.2. 재료 분석실험	23
3.3. 물성 측면에서의 기계적특성	27
3.4. 구조적 측면에서의 DSC 거동과 결정화도	29
3.5. 물성 측면에서의 광학특성	30
3.6. 구조적 측면에서의 표면특성	32
IV. 결과 및 토의	33
4.1. 가공조건에 따른 연신 된 필름의 치수변화와 공정조건	33
4.2. 물성 측면에서의 기계적특성	41
4.3. 구조적 측면에서의 DSC 거동과 결정화도	55
4.4. 물성 측면에서의 광학특성	67

4.4.1. 복굴절을 측정	67
4.4.2. UV-VIS-NIR 측정	71
4.5. 물성 측면에서의 표면특성	80
V. 결론	88
VI. 참고문헌	91
VII. 국문요약	93

그 립 목 록

그림 1.	소재의 가공-구조-물성의 상관관계 및 상호 영향 인자	8
그림 2.	단위공정연구 방법에서의 MDO 공정과 어닐링 공정	9
그림 3.	MDO-LS 연신기기의 실험모식도	13
그림 4.	MDO-LS 제작완료 및 가동 모습	15
그림 5.	롤의 길이방향 전체에 대한 온도보정과 일정한 온도범위에서의 2차 온도보정	16
그림 6.	롤 길이방향 전체에 대한 서모커플 수집온도에서 열 카메라를 통한 온도보정 결과 ...	17
그림 7.	일정한 부분의 2차 서모커플 수집온도에서 열 카메라를 통한 온도보정 결과	18
그림 8.	R6, R1의 위치별 연신실험을 위한 무연신 PET 필름의 슬릿 가공 ...	21
그림 9.	무연신 필름의 위치 별 MD, TD방향에 대한 DSC 샘플링 작업	24
그림 10.	무연신 PET필름의 MD방향에 따른 재결정 피크변화 ...	25
그림 11.	무연신 PET필름의 TD방향에 따른 재결정 피크변화	26
그림 12.	PET 필름의 인장시험에 대한 인장시험편 규격 (ASTM D 638, 5호) ..	28
그림 13.	공정조건 변화에 따른 두께 400 μ m PET필름.....	36
그림 14.	연신온도와 연신 비 변화에 따른 연신 된 필름 (R6)	37
그림 15.	연신온도와 연신 비 변화에 따른 연신 된 필름 (R1) ..	38

그림 16.	연신온도, 연신 비에 따른 연신 된 필름의 두께변화	39
그림 17.	연신온도, 연신 비에 따른 연신 된 필름의 폭 변화	40
그림 18.	연신 비 증가에 따른 온도별 Stress-Strain curve (90℃)	44
그림 19.	연신 비 증가에 따른 온도별 Stress-Strain curve (100℃)	45
그림 20.	연신 비 증가에 따른 온도별 Stress-Strain curve (110℃)	46
그림 21.	연신 비 증가에 따른 온도별 MD방향 항복응력 (R6)	47
그림 22.	연신 비 증가에 따른 온도별 MD방향 항복응력 (R1)	48
그림 23.	연신 비 증가에 따른 온도별 TD방향 항복응력 (R6)	49
그림 24.	연신 비 증가에 따른 온도별 TD방향 항복응력 (R1)	50
그림 25.	연신 비 증가에 따른 온도별 MD방향 탄성 모듈러스 (R6)	51
그림 26.	연신 비 증가에 따른 온도별 MD방향 탄성 모듈러스 (R1)	52
그림 27.	연신 비 증가에 따른 온도별 TD방향 탄성 모듈러스 (R6)	53
그림 28.	연신 비 증가에 따른 온도별 TD방향 탄성 모듈러스 (R1)	54
그림 29.	연신온도 90℃에서 연신 비 증가에 따른 DSC 거동 (R6)	59
그림 30.	연신온도 90℃에서 연신 비 증가에 따른 DSC 거동 (R1)	60
그림 31.	연신온도 100℃에서 연신 비 증가에 따른 DSC 거동 (R6)	61

그림 32.	연신온도 100℃에서 연신 비 증가에 따른 DSC 거동 (R1)		62
그림 33.	연신온도 110℃에서 연신 비 증가에 따른 DSC 거동 (R6)		63
그림 34.	연신온도 110℃에서 연신 비 증가에 따른 DSC 거동 (R1)		64
그림 35.	연신 비 증가에 따른 각 온도에 대한 결정화도 (R6)		65
그림 36.	연신 비 증가에 따른 각 온도에 대한 결정화도 (R1)		66
그림 37.	R6에 대한 결정화도와 복굴절율의 상관관계 (100℃)		69
그림 38.	R6에 대한 결정화도와 복굴절율의 상관관계 (110℃)		70
그림 39.	연신온도 90℃일 때 파장영역 200~2600nm에서의 흡수도 변화 (R6)		74
그림 40.	연신온도 90℃일 때 파장영역 200~2600nm에서의 흡수도 변화 (R1)		75
그림 41.	연신온도 100℃일 때 파장영역 200~2600nm에서의 흡수도 변화 (R6)		76
그림 42.	연신온도 100℃일 때 파장영역 200~2600nm에서의 흡수도 변화 (R1)		77
그림 43.	연신온도 110℃일 때 파장영역 200~2600nm에서의 흡수도 변화 (R6)		78
그림 44.	연신온도 110℃일 때 파장영역 200~2600nm에서의 흡수도 변화 (R1)		79
그림 45.	연신 비 증가에 따른 AFM 측정에서의 3D 표면이미지 (90℃)		83
그림 46.	연신 비 증가에 따른 AFM 측정에서의 3D 표면이미지 (100℃)		84
그림 47.	연신 비 증가에 따른 AFM 측정에서의 3D 표면이미지 (110℃)		85

그림 48. 연신 비 증가에 따른 온도 별 거칠기 정도 86

그림 49. 연신 비 증가에 따른 온도 별 거칠기 정도 87

표 목 록

표 1.	MDO-LS의 구성부품 및 기기사양	14
표 2.	예열, 연신 그리고 냉각라인에 대한 물 온도보정 데이터	19
표 3.	본 연구의 예열-연신-냉각라인에 대한 연신온도, 연신 비 별 공정조건	22
표 4.	연신조건에 대한 MD, TD방향의 파장 별 굴절율 데이터	31

사용 기호

CF	:	무연신 필름 (Cast Film)
R1	:	1500mm 무연신 필름 롤의 중심부에서 오른쪽 방 향으로 100mm 만큼 종축 컷팅된 롤
R6	:	1500mm 무연신 필름 롤의 오른쪽 끝으로부터 250mm 떨어진 위치에서 100mm로 종축 컷팅된 롤

I. 서론

Poly(ethylene terephthalate) (PET)는 열가소성 고분자로서 필름형태에서 두께, 결정화도 그리고 배향정도에 따라 다양한 산업분야에서 사용된다. Polyethylene terephthalate (Polyester) 소재의 개발은 1932년 W.H Carothers & J.W Hill이 선형폴리에스테르로부터 배향된 섬유제조를 개발한 것이 시초이나 낮은 용점과 가수분해에 민감한 부적합성 때문에 한동안 연구가 중단되었다가 1941년 J.R. Whinfield & J.T. Dickson은 용점이 높고, 결정성을 가지며 가공하기 쉬운 Polyethylene terephthalate (이후 PET)를 합성하였다. 이 소재를 원료로 하여 1948년 영국의 ICI 및 미국의 Dupont에 의해 합성섬유의 공업화에 성공하였으며, 일본의 경우 1957년 ICI로부터 Toray와 Teijin이 섬유관련 기술이 이전 받았다가 이후 폴리에스테르는 나일론 및 아크릴 섬유와 함께 3대 합성섬유의 하나로 성장하였다. 폴리에스테르 필름은 1952년 Dupont이 Mylar라는 이름으로 처음 공업화했으며 이후 소재의 연신 가공성과 우수한 물성 및 가격경쟁력을 바탕으로 급격히 시장을 창출하고 성장하였다¹.

디스플레이 산업의 경우 핵심부품소재로써 PET재료를 이용한 편광필름이 중요한 부품으로 이용되고 있다. 특히 우리나라는 이 분야에서 주력 성장동력 산업으로 자리를 굳힘과 동시에 세계 1위의 매출액 달성이라는 위업을 달성했으나, 그에 필요한 필수 부품 및 소재의 개발, 즉 디스플레이 패널 생산 시 필수적으로 사용되는 등방성 필름소재나 그 외 다양한 부품들이 현재 일본의 수입에 의존하거나 가격경쟁력 면에서는 중국, 인도 등 개발도상국으로부터 저가품 유입 증가로 국내시장의 디스플레이 산업의 지속적인 성장이 어려운 상황에 놓여있다². 따라서 세계시장에서의

위치선점과 국제경쟁력을 키우기 위한 디스플레이 부품 및 소재개발을 위한 기술의 확보가 절실히 필요한 시점이다.

섬유형태인 선형 폴리에스터는 상업적으로 디메틸테레프탈레이트(dimethyl terephthalate, 이하 DMT) 또는 테레프탈산(terephthalic acid, 이하 TPA)과 에틸렌글라이콜(ethylene glycol, 이하 EG)을 에스터 교환 중합 반응에 의해 만들어 진다³. PET 필름의 제조공정은 다른 필름에 비해 어렵고 복잡한 절차를 거치는데 고체 상태의 PET 칩(chip)을 압출공정으로 용융상태로 만들고 이것은 T-다이에서 필름형태로 성형하여 결정이 형성되기 전에 급냉시켜 투명한 필름형태로 제작한다. 이렇게 제작된 무정형 등방성 PET 필름은 연신공정을 거쳐 기계적, 광학적 그리고 구조 안정성 등이 향상된 제품형태로 실생활에 응용된다.

본 실험에서는 무정형 등방성 PET 필름에 대한 기계방향으로의 일축연신에 대한 연구를 진행하였다. 본 실험은 PET재료를 활용한 연신공정 중 한 가지 방법을 이용하여 기본적인 지식과 정보를 얻어내고 이것을 산업 현장에 나타나는 현상들과 비교함으로써 이러한 현상들을 명확히 설명하고자 함이다. 이러한 동기의 일환으로 연신 PET 필름 제조공정에서 나타나는 연신조건 변화에 따른 영향에 의한 필름 물성의 변화를 분석하였다. 특히 이러한 연신공정은 고분자의 배향정도와 결정화도에 결정적인 영향을 미치는 핵심 단위공정이다. 연신공정에서 필름과 같은 고분자 제품은 소재 가공-구조-물성이 각 단위 공정의 상호 관계에 의해 밀접한 영향을 받게 된다. 이번 연구의 진행을 위해 기계방향 일축 연신기기인 MDO-LS (Machine Direction Orientation Lab Stretcher)를 설계, 제작하였고 무연신 등방성 PET 필름에 대하여 연신온도와 연신 비를 조절하여 실험을 진행하였다.

연신 된 PET 필름은 이방성 고분자로서 필름내부의 고분자 구조, 결정

화도 그리고 배향정도에 따라 서로 다른 복굴절을 갖게 된다. 이러한 연신에 의해 유도된 변형에 의한 고분자의 광학적 특성, 그 외에 기계적 특성과 구조적 특성의 변화를 알아보기 위하여 연신 된 필름에 대하여 각각에 해당하는 물성 치를 측정하였다. 구조적 특성의 변화를 알아보기 위하여 무연신 등방성 PET 필름에 대한 사전실험으로 제공받은 무연신 PET 필름의 부위별 위치에 대하여 정교한 샘플링 작업을 거쳐 DSC (Differential Scanning Calorimeter) 측정을 수행하였다. 이후 연신 된 PET 필름에 대하여 사전실험 구조분석결과에 얻어진 결과를 이용한 구조적인 차이에 대하여 비교분석하였다. 연신공정에서 나타나는 연신 된 PET 필름의 표면구조를 확인하기 위하여 연신조건의 변경에 따른 필름의 표면구조를 AFM (Atomic Force Microscopy) 측정을 통해 분석하였다. 또한 연신조건의 변화에 의해 나타나는 복굴절을 특성변화를 분석하기 위해 Ellipsometer를 이용하여 연신조건에 따른 복굴절을 측정하였다. 이와 다른 광학특성 중 하나인 UV-VIS-IR 대하여 Spectrophotometer 분석장비를 이용하여 측정하였다. 마지막으로 연신조건 조절에 따른 PET필름의 기계적 특성 변화에 대하여 연신 된 필름의 MD (Machine Direction)과 TD (Transverse Direction)에 대하여 분석하였으며 측정장비는 UTM (Universal Testing Machine)을 이용하였다.

1.1 연구 배경

I. M Ward⁴ (1969)는 고밀도 폴리에틸렌, 나일론 6.6, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 섬유에 대하여 고유의 물질상수에 관련한 연구를 하였으며 이에 대한 이론을 적립하였다. 이 연구는 실험적으로 간단한 응력분포를 나타내기 때문에 기계적 특성과 구조적 특성에 관련해서 이후 연구에 중요한 연결고리 역할을 하였다.

1960년대 초기에 일축연신에 의한 변형으로 부터의 흐름에 관련한 연구가 주를 이뤘지만 J. L. White⁵ (1973)은 점탄성 성질을 가진 고분자에 대하여 이축연신에서의 이론적 분석을 수행하였다. 이는 연신 공정 방법 중 한 가지 방법으로써 공정에 따른 고분자의 변형에 대한 연구에 초점이 맞추어져 있다. M. C. Boyce⁶ (1997)의 연구에서는 PET재료에 대한 기계적, 구조적특성에 대하여 분석하였다. 이 실험은 PET에 대하여 온도를 변경하면서 압축응력에 대한 고분자 내부의 구조적변화를 분석하였다. 이 연구에서의 무정형 고분자에 대한 기계적 거동에 관련된 실험결과는 무정형 고분자에 대한 현상적, 수학적 구성모델을 연구한 J. S. Zaroulis⁷ (1995)에 실험적 연관을 가진 연구결과이다. 또한 PET필름에 대한 연신 이후에 고분자 내부의 구조와 물성을 분석한 연구는 여러 연구자들에 의해 실험이 진행되어왔다. S. A. C. Gould (1996)는 AFM (Atomic Force Microscope)을 이용하여 압출공정을 거친 PET 필름에 대한 표면구조에 대하여 $5- \times 5- \text{nm}$ 의 원자범위나 $5- \times 5- \mu\text{m}$ 의 큰 범위에서 거칠기 정도에 관한 연구를 진행하였다.

구조적특성 중 하나인 결정화도에 대한 연구는 Y. Kong과 J. N.

Hay⁸ (2002)에 의해 진행되었다. 이 연구는 PET재료에 대한 결정화도를 DSC (Differential Scanning Calorimetry)를 이용하여 측정하였으며 밀도측정 결과와 비교분석하였다. PET필름에 대한 물성적 측면에서의 분석은 PET 내부의 배향정도를 쉽게 실험할 수 있는 복굴절을 측정이 주를 이루어 왔다. 하지만 N. J. Clayden⁹ (1996)은 또 다른 분석방법인 핵자기공명분광학 (^{13}C n.m.r. spectroscopy)과 FT-ir을 이용하여 더 쉽고 빠르게 연신된 필름의 배향정도를 분석할 수 있는 방법을 연구하였다. 이 연구의 결과는 복굴절을 결과와 비교했을 때 같은 정도의 배향을 나타냄으로써 대체 가능한 배향정도 분석 방법인 것으로 확인되었다.

I. M Ward¹⁰ (1999)은 지금까지의 연구를 바탕으로 섬유에 관한 광학적 측정방법으로의 접근을 다시 시도하였다. 이 연구결과에서 응력-광학적 특성의 관계는 고무탄성이론에서의 가우시안 접근방법의 경우 한계가 있음을 지적하였다. 따라서 시뮬레이션을 통해 고분자 사슬의 형태와 이방성에 대한 적절한 모델을 예로 들어 실제 실험결과와 비교하였다.

최근 연구결과는 다이에서 용융된 상태의 PET가 빠져나오는 유동에 관련한 연구와 물에 의한 드로잉에 대하여 N. Chapleau¹¹ (2005)의 실험이 있었다. 또한 가장 최근에는 A. Wibbeke¹² (2012)는 폴리 카보네이트 재료에 대하여 Dr. Collin사에 의해 개발된 일축연신 기기를 활용한 실험이 진행되었다. 이 연구의 경우 연신 기기의 특징에 따른 롤 접촉에 의한 연속성형공정을 적용한 것이 특징인데 이러한 연구는 산업현장에서의 공정과 관련해서 가장 실질적인 데이터를 확보할 수 있다.

1.2 연구 목적

Poly(ethylene terephthalate) (PET)에 관한 연구는 오래전 Marshall 그리고 Thompson (1954)의 연신실험에서부터 현재까지 수많은 연구가 진행되어왔다. 이러한 연구들은 PET에 대하여 온도와 응력을 가하여 결정 구조나 결정화 정도를 분석하거나 밀도, 광학 또는 열적측정을 실시하여 미세구조단위의 고분자 분자들의 기계적 거동이나 구조적측면 그리고 물성특성 등을 확인하기 위해 수행되었다. PET 필름의 경우 기계적 강도, 광학적 성능 그리고 열적 우수성이 뛰어나 지금까지의 이러한 연구를 토대로 제품형태나 부품으로 개발되었으며 아직도 많은 연구가 진행 중에 있다. 하지만 지금까지의 연구에서는 롤 접촉에 의한 온도 전달방식은 제한적으로 시도되었고 연신 후의 어닐링에 의한 냉각효과에 대해서는 실험적인 제약이 있었다. 또한 산업적으로 생산 된 제품이나 부품의 경우 연속적인 단계별 라인에 의한 대량생산 체계를 따르고 있으며 실질적인 PET 필름의 물성을 파악하기 쉽지 않기 때문에 이에 대한 연구는 거의 진행되지 않았다.

이번 연구의 목적으로써 연신공정 중 한 가지 방법인 무연신 PET필름에 대한 기계방향 일축연신 실험을 진행하여 산업현장에 나타나는 현상을 본 연구를 통해 명확히 설명하고자 함이 목적이다. 이를 위해 현재까지 진행되어 왔던 연구의 내용을 바탕으로 공정조건의 변화에서 나타나는 PET 필름의 물성변화와 구조변화를 파악하기 위한 새로운 형태의 연신 기기 제작과 동시에 제작된 시편에 대한 연신조건 변화에 따른 물성변화 분석을 수행하였다.

II. 이론

2.1. 소재 가공-구조-물성의 상관관계

긴 주쇄에 의해 제조된 고분자 소재는 세라믹 (유리), 금속과 같은 소재에 비해 제품의 제조공정 조건에 따라 분자의 배향, 결정 형성 등 구조에 큰 영향을 미쳐 제품의 최종 품질인 기계적 물성, 광학특성, 수축율 등의 변화를 수반하게 된다¹⁴. 이번 연구의 재료에 해당하는 PET는 열가소성 고분자로서 이러한 가공조건의 변경이 재료에 상당한 영향을 미치며, 특히 PET 필름에 대한 연신실험의 경우 재료의 최초물성이 가공과정 후의 향상된 물성을 가지는 소재로 생산될 때 내부의 구조의 변화에 대한 분석은 필수적이다.

본 실험은 그림 1과 같은 소재 가공-구조-물성의 상관관계에 따른 체계적인 실험방법을 이용하였으며 가공조건으로 연신비와 연신속도를 조절하였고 제품의 질적인 분석방법으로 구조나 물성의 변화를 분석하기 위하여 일련의 분석 장비를 이용하여 실험하였다. 하지만 위에서 언급한 소재 가공-구조-물성의 상관관계에 대한 분석방법은 PET필름 전체공정을 대상으로 실험하기에는 한계가 있다. 이를 극복하기위해 그림 2와 같은 각각의 단위 공정을 살펴보는 단위조작 방법 (Unit operational research)을 통해 연신공정과 어닐링 공정에 대한 부분적인 분석을 수행하였다. 연신공정은 TDO (Transverse Direction Orientation)을 제외한 MDO (Machine Direction Orientation) 연신에 대해서만 실험하였다. 연신조건으로는 예열-연신-냉각으로 이어지는 연속적 공정방식에서 연신온도와 연신 비를 해당부분에 개별적으로 조절하였다.

Structure-processing-property relationship

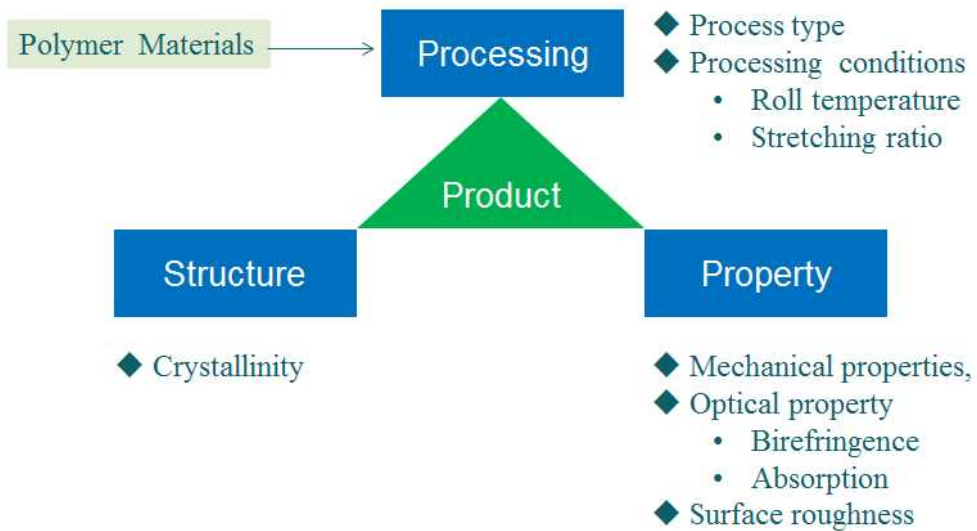


그림 1. 소재의 가공-구조-물성의 상관관계 및 상호 영향 인자

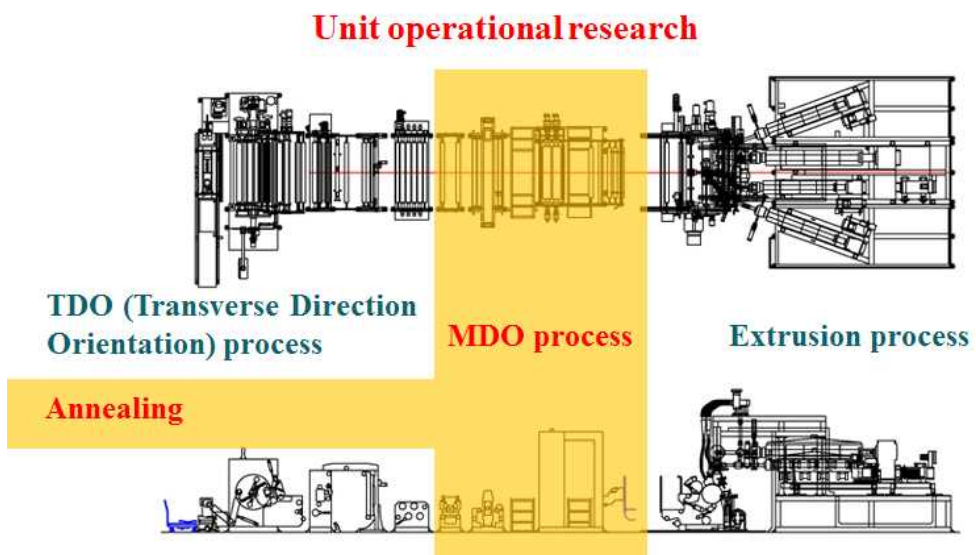


그림 2. 단위공정연구 방법에서의 MDO 공정과 어닐링 공정

Ⅲ. 실험 방법

3.1 실험 기기 및 재료

3.1.1 실험 기기

MDO-LS (Machine Direction Orientation Lab Stretcher)는 소형 일축연신 필름실험 장비로써 한남대학교 PMIC (Polymer Manufacturing Innovation Center) 에서 설계, 제작 한 연신장비이다. 이 기기는 그림 3 과 같이 고분자형태의 필름을 기계방향으로 연신시키는 기기으로써 예열, 연신 그리고 냉각온도의 조절이 가능하며 풀림에서부터 예열, 연신과 냉각라인 그리고 와인딩까지의 전체적인 공정의 속도와 온도제어가 가능하도록 설계되었다. 또한 필름연신 부분에 대하여 싱크 롤과 연신 롤에 각각 한 개씩 Nip 롤을 설치하여 실제연신공정과 동일한 형태로 설계하였다. 이러한 연신장비는 연속생산 방식이며 냉각에 의한 어닐링 효과를 볼 수 있는 장점이 있다. 실제 양산공정의 연속적 방식을 축소시킨 이러한 형식은 일축연신 PET 필름제품 생산 시 공정에서의 구간별 온도나 연신 속도에 대한 데이터를 본 실험 장비를 이용하여 간접적으로 얻어 낼 수 있는 것이 특징이다.

장비의 전체적인 모식도의 경우 그림 3에서 보는 바와 같고 구성은 표 1 에 나타내었다. 총 14개의 롤로 구성되어있으며 연신구간에 Nip 롤이 설치되어있다. 구간별 롤의 사이즈는 예열과 냉각 롤의 경우 지름이 150mm 이고 연신 롤 2개의 경우 지름이 300mm이며 연신기기의 전체 사이즈는 가로 2113mm, 세로 1829mm이다. 또한 총12개의 예열, 연신 그리고 냉각

롤에 대하여 20nm~30nm 수준으로 도금처리를 하였다. Nip 롤은 필름의 연신을 위하여 압력을 가해주게 되며 연신속도의 변화에 따라 적당한 압력의 조절이 가능하도록 설계되었다. 롤 구동은 6개로 구성 된 각각의 모터에 대해 기어 비를 다르게 하여 연신 및 라인 속도를 조절할 수 있게 설계하였다. 연신 속도에 대한 보정을 위해 각각의 롤의 지름과 모터와 롤에 맞물려있는 기어나 스프로킷의 사이즈에 따른 기어 비를 계산하여 해당하는 모터의 RPM에 대한 라인속도를 보정하였다. 예열과 연신라인의 가열은 IR 히터를 사용하였고 냉각라인은 물을 사용하여 예열연신 된 PET 필름에 대한 어닐링 시 롤에 필름이 접촉했을 때 최대한의 고른 면적 분포에 해당하는 영역에 대하여 냉각효과를 얻을 수 있게 하였다. 소형 일축연신 기기인 MDO-LS의 전체적인 모습은 그림 4와 같다.

롤 접촉에 의한 연신 시 실제로 필름이 롤에 닿았을 때의 정확한 온도를 입력하기 위해 예열에서부터 연신, 냉각라인까지의 온도보정을 하였다. 이를 위해 Fluke사의 Thermal imager (Ti25)를 사용하였고 총12개의 롤에 대하여 히팅 롤의 경우 60℃~200℃, 냉각 롤의 경우 40℃~90℃까지 온도보정을 해주었다. Thermal imager로 온도 측정 시 금속 도금 된 롤의 경우 에너지 반사가 사방으로 퍼지기 때문에 온도를 정확히 측정할 수 없다. 이를 위해 롤 표면에 종이를 부착시켜 종이의 방사율을 이용하여 간접적으로 롤 표면의 온도를 측정하였다. 그림 5와 같이 롤 표면에 부착된 종이의 면적은 폭 방향에 해당하는 모든 면적을 얇은 폭의 종이를 부착시켜 최대한 온도에 의한 보온효과가 생기지 않는 범위에서 온도보정을 하였고 이후 온도가 일정해지는 범위를 확인하여 이 부위에서 다시 온도보정을 실시하였다. 그림 6과 7은 롤 안의 서모커플에서 수집되는 온도를 열 카메라로 보정한 온도 그래프이다. 2차에 걸친 보정에서 그래프와 같이 R^2 값 0.99이상의 높은 신뢰성을 얻을 수 있었다. 연신온도 60~200℃에

해당하는 보정온도 그리고 냉각온도 40~90℃에 해당하는 보정온도는 표 2와 같다. 예열, 연신 그리고 냉각 물에 대한 라인별 물의 온도보정 데이터인 이 표는 공정조건에 대한 필름 연실실험을 위해 작성되었다. 이 표를 통해 각각의 롤 안에 있는 서모커플이 수집하는 온도를 원하는 롤 표면온도로 직접입력 할 수 있다. 냉각 롤의 경우엔 공급되는 물의 온도가 표면을 가열하게 되므로 대체적으로 일정한 온도분포를 얻을 수 있으며 저온에서 실험할 수 있도록 부동액을 1:1비율로 섞어 사용하였다.

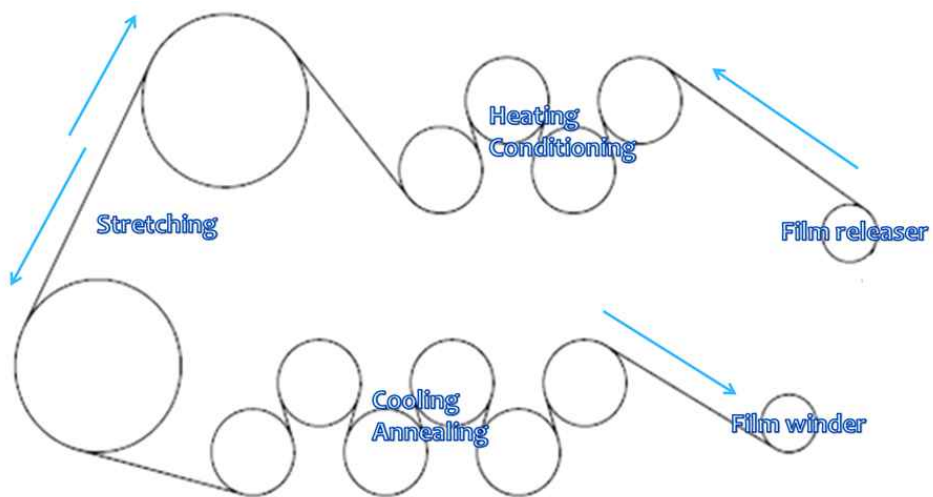


그림 3. MDO-LS 연신기기의 실험모식도

표 1. MDO-LS의 구성부품 및 기기사양

Roll Stack	
Releasing roll	1 EA
Preheating roll	4 EA
Sync roll	1 EA
Stretching roll	1 EA
Cooling roll	6 EA
Winding roll	1 EA
Nip roll	2 EA
Temperature Control	
Preheating roll	40~200 °C
Sync/Stretching roll	
Cooling roll	-20 ~ 80 °C
Roll speed	
All rolls	2~24 m/min



그림 4. MDO-LS 제작완료 및 가동 모습

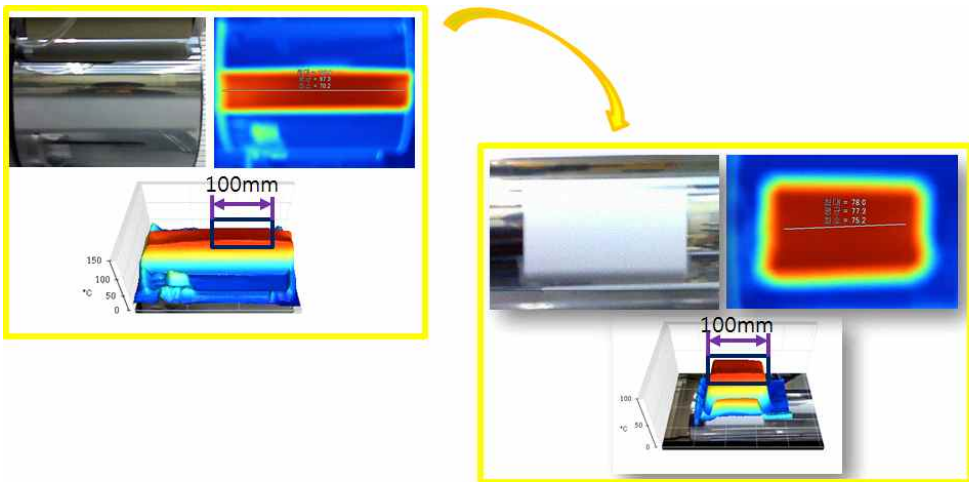


그림 5. 롤의 길이방향 전체에 대한 온도보정과 일정한 온도범위에서의 2차 온도보정

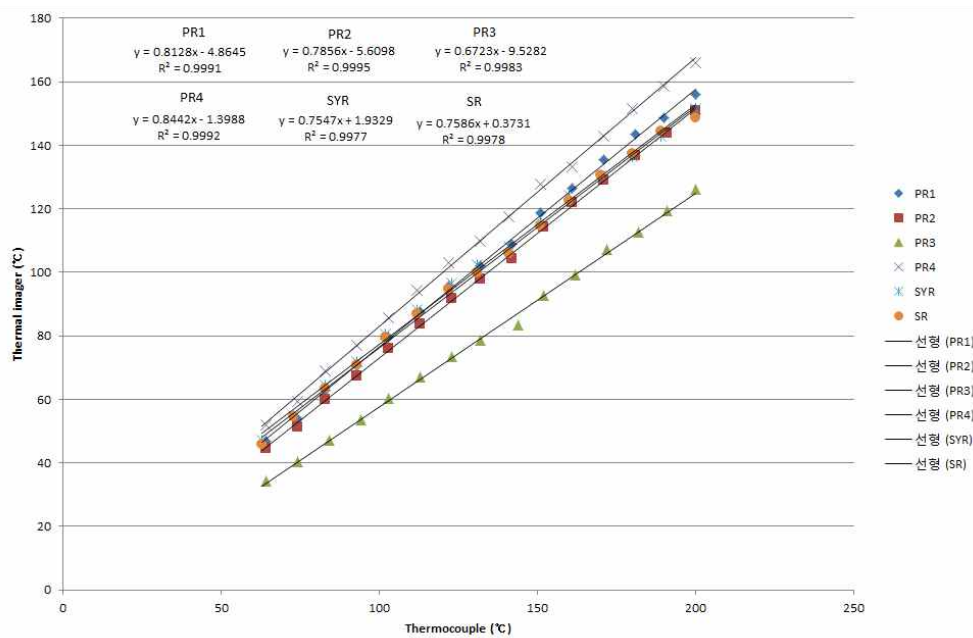


그림 6. 롤 길이방향 전체에 대한 서모커플 수집온도에서 열 카메라를 통한 온도보정 결과

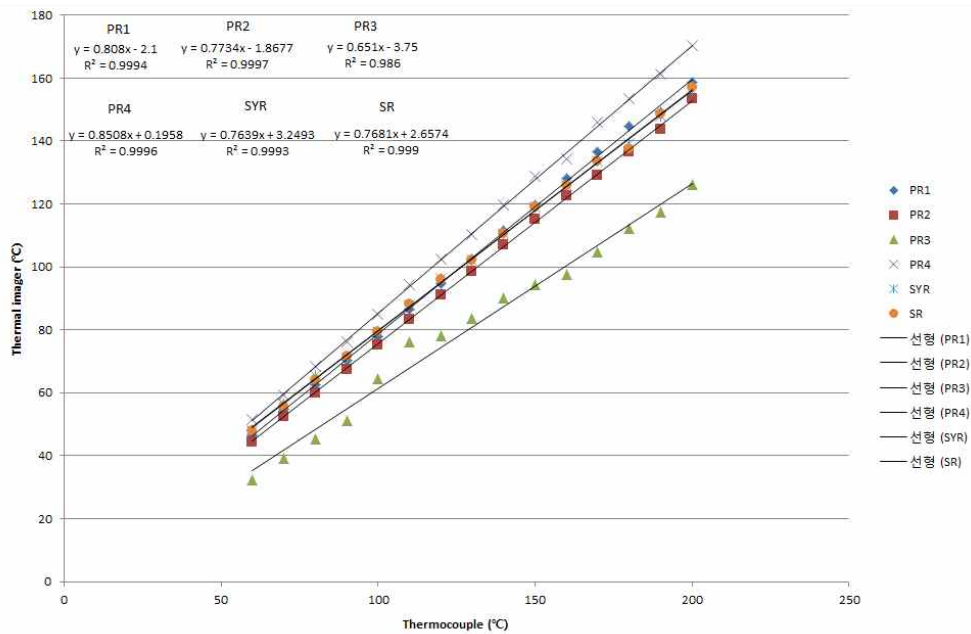


그림 7. 일정한 부분의 2차 서모커플 수집온도에서 열 카메라를 통한 온도보정 결과

표 2. 예열, 연신 그리고 냉각라인에 대한 롤 온도보정 데이터

Roll Temperature Calibration												
Preheating Roll									Sync Roll		Str Roll	
Roll	PR1		PR2		PR3		PR4					
	P.V	S.V	P.V	S.V	P.V	S.V	P.V	S.V	P.V	S.V	P.V	S.V
60	77	73	80	76	98	94	70	67	74	71	75	72
70	89	86	93	90	113	110	82	79	87	85	88	85
80	102	99	106	103	129	126	94	91	100	98	101	98
90	114	111	119	116	144	142	106	103	114	112	114	112
100	126	124	132	130	159	157	117	115	127	125	127	125
110	139	137	145	143	175	173	129	127	140	139	140	139
120	151	150	158	156	190	189	141	139	153	152	153	152
130	163	162	171	169	205	205	153	151	166	166	166	165
140	176	175	183	183	221	220	164	164	179	179	179	179
150	188	188	196	196	236	236	176	176	192	193	192	192
160	201	201	209	209	252	252	188	188	205	206	205	206
170	213	213	222	222	267	268	200	200	218	220	218	219
180	225	226	235	236	282	283	211	212	231	233	231	233
190	238	239	248	249	298	299	223	224	244	246	244	246
200	250	252	261	262	313	315	235	236	258	260	257	259

Annealing Roll												
Roll	CR1		CR2		CR3		CR4		CR5		CR6	
	Disp	Dial	Disp	Dial	Disp	Dial	Disp	Dial	Disp	Dial	Disp	Dial
40	43	9	43	9	43	41	43	41	45	36	45	36
50	54	20	53	19	53	51	53	51	55	46	54	45
60	65	31	63	29	63	61	62	60	65	56	64	55
70	75	41	73	39	74	72	72	70	75	66	74	65
80	86	52	83	49	84	82	82	80	85	76	84	75
90	96	62	93	59	94	92	91	89	95	86	94	85
↓ ↓ ↓												
Roll	CN1, CN2 ave			CN3, CN4 ave			CN5, CN6 ave					
	Disp		Dial	Disp		Dial	Disp		Dial			
40	43	▼	9	43	▼	41	45		36			
50	54	▼	20	53	▼	51	55		46			
60	64	▼	30	63	▼	61	65		56			
70	74	▼	40	73	▼	71	74		65			
80	84	▼	50	83	▼	81	84		75			
90	95	▼	61	93	▼	91	94		85			

3.1.2 재료 및 실험조건

본 연구에서 사용된 무정형 등방성 Poly(ethylene terephthalate) PET 필름은 도레이 첨단소재의 너비 1500mm, 두께 400 μ m의 롤 형태인 무연신 필름을 사용하였다. DSC를 이용하여 10~12% 정도의 결정화도를 갖고 있는 필름임을 확인하였다. 이러한 아주 미세한 양의 결정성 존재는 압출공정에서부터 T-다이까지의 압축에 의한 응력의 영향이나 급냉 시의 롤 온도에 의한 필름 두께의 조절과정에서의 실험적 제약에 따른 영향의 결과이다. 하지만 이후의 Birefringence 측정결과 무연신 필름에 대한 등방성 크기의 정도는 낮은 것으로 나타났다.

압출공정에서 생산된 무연신 PET 필름의 경우 T-다이에서 시트형태로 생산 시 내부의 압력유동이나 외부로 빠져나올 때의 중력에 의한 영향으로 필름의 길이방향에 해당하는 영역의 고분자 구조형태가 위치마다 다르다. 이러한 위치별 영역에 해당하는 고분자 상태에 따른 연신에 대한 고분자 물성과약을 위하여 너비 1500mm에 해당하는 필름 롤을 각각 폭 100mm의 롤로 절단을 하여 총 15개의 샘플을 제작하였다. 본 연구의 경우 그림 8과 같이 R1과 R6에 해당하는 롤에 대하여 연신실험과 동시에 구조와 물성에 대하여 비교분석하였다.

실험조건은 표 2와 같이 무연신 필름 두께 400 μ m에 대하여 각각 연신온도는 60~110 $^{\circ}$ C, 풀림속도 2 m/min을 기준으로 연신비 1~8배까지 실험을 진행하였다.

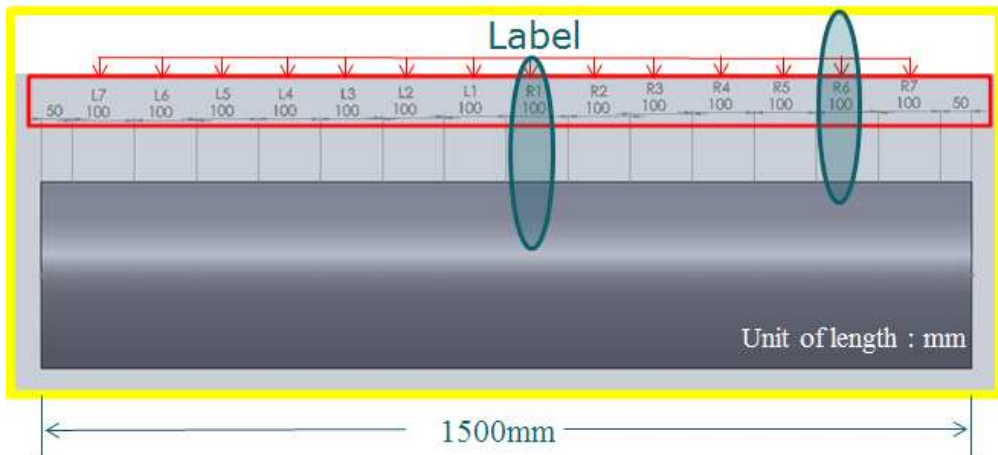


그림 8. R6, R1의 위치별 연신실험을 위한 무연신 PET 필름의 슬릿 가공

표 3. 본 연구의 예열-연신-냉각라인에 대한 연신온도, 연신 비
별 공정조건

Temperature (℃)						
Preheating Roll	60	70	80	90	100	110
Syn Roll	60	70	80	90	100	100
Stretching Roll	60	70	80	90	100	100
Cooling Roll	40	40	40	40	40	40
Speed (M/min)						
PR, SyR	2	2	2	2	2	2
StR, CR	2	2	2	2	2	2
	4	4	4	4	4	4
	8	8	8	8	8	8
	12	12	12	12	12	12
	16	16	16	16	16	16

3.2. 재료 분석실험

무정형 PET 필름은 공정 중 열이력 및 응력불균일에 의해 필름특성의 변화가 일어나기 때문에 제공받은 필름에 대한 현재의 물성변화 상태를 분석하기 위하여 DSC 실험을 통하여 사전 실험을 진행하였다. 연신 실험을 진행하기 전의 사전실험은 각각 MD (Machine Direction)와 TD (Transverse Direction)에 대하여 분석하였다. 그림 9와 같이 MD방향으로 30cm영역 안에서 10cm 간격으로 중심부에서 5개의 시편을 얻어냈고 그 위치에서 1m 떨어진 곳에서 다시 30cm영역 안에서의 5개의 시편을 다시 얻어내어 1m 간격에 해당하는 부분에 대하여 비교하였다. TD방향의 경우 가장자리부분을 제외하고 총 5등분으로 나누어 30cm 영역 안에서 총 5개씩 시편을 얻어내어 서로 비교 분석 하였다. 사전 실험결과 그림 10과 11에서와 같이 약 25 J/g과 35 J/g 사이에 해당하는 부분의 분포를 보였으며 그림 11의 MD결과를 보면 MD2의 결과가 평균값의 중간정도의 위치에 있는 것을 알 수가 있다. 이 결과를 토대로 평균값을 비교해보았을 때 상대적으로 안정적인 범위에 해당하는 TD2, TD4 영역에서 시편을 채취하여 이 후 DSC 분석을 수행하였다.

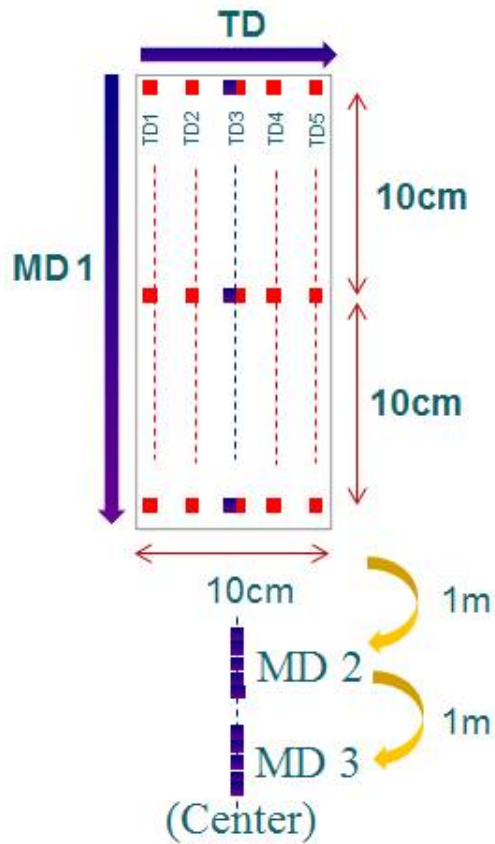


그림 9. 무연신 필름의 위치 별 MD, TD방향에 대한 DSC 샘플링 작업

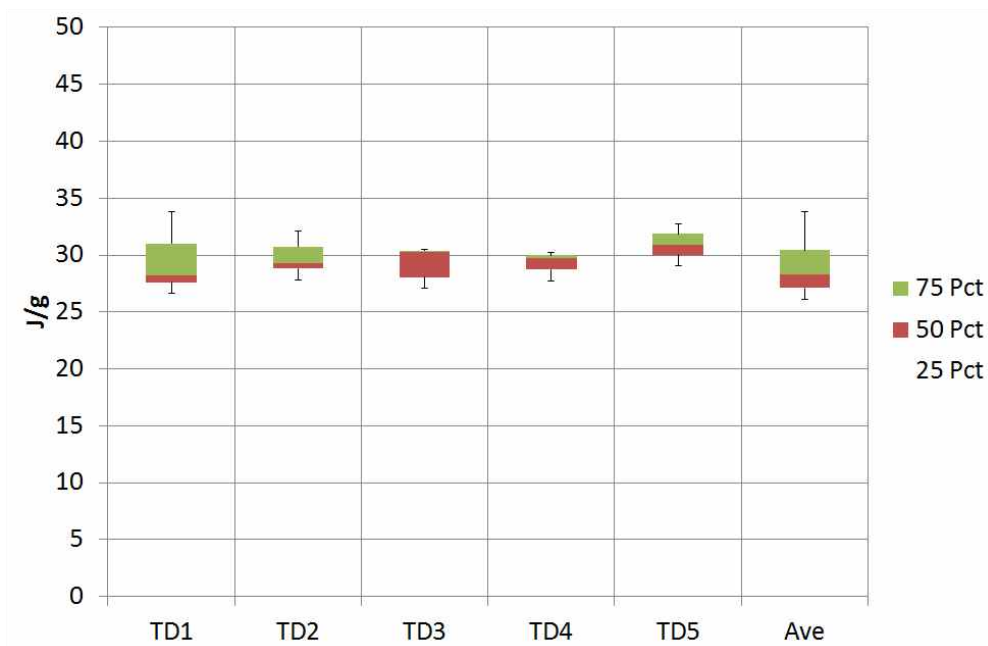


그림 10. 무연신 PET필름의 MD방향에 따른 재결정 피크변화

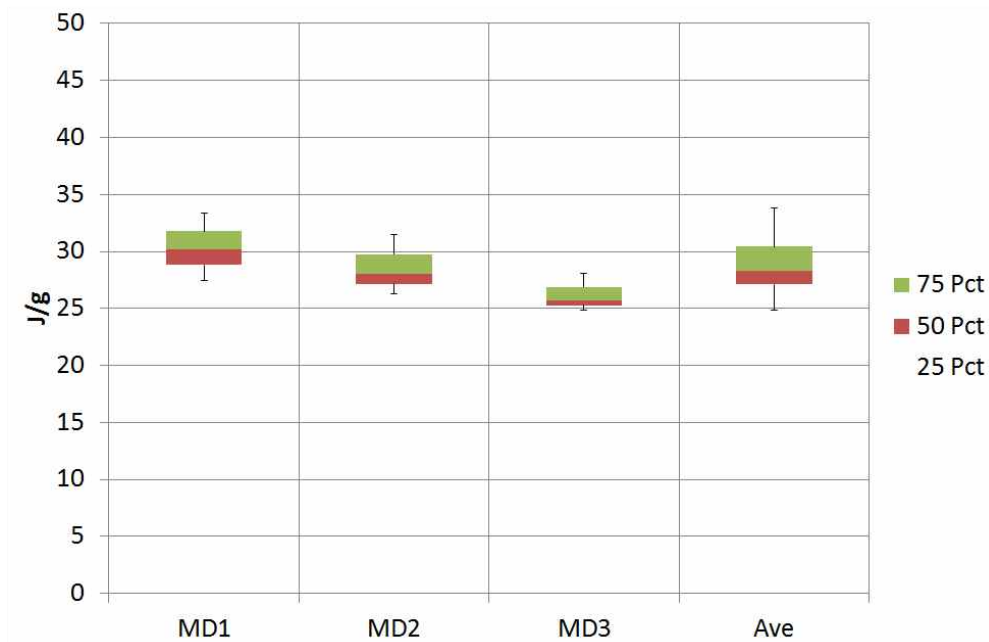
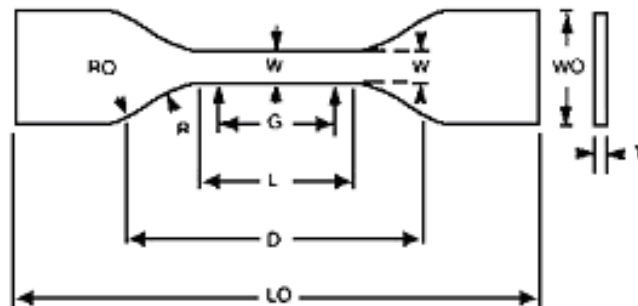


그림 11. 무연신 PET필름의 TD방향에 따른 재결정 피크변화

3.3. 물성 측면에서의 기계적특성

무정형 PET 필름에 대하여 일축연신 실험 진행 후 연신온도와 연신비에 따라 일축 연신 된 PET 필름에 대하여 기계방향 (MD)과 그의 반대방향인 길이방향 (TD)으로 각각 3개씩 시편을 제작한 후 인장실험을 진행하였다. 실험장비로 Shimadze AG-5000G 만능시험기를 사용하였으며 그림 12와 같이 ASTM D638의 타입5 규격시험편을 제작하였다. 실험수행 전 제조된 시편은 25℃, 50%상대습도에서 24시간 방치하여 시험편 사전조절을 수행하였으며, 시험편 내부 구조에 따른 영향 평가를 고찰하기위해 별도의 어닐링을 수행하지 않았다. 실험수행은 25℃, 50%상대습도 조건에서 진행하였으며, 로드셀은 0.5KN을 사용하여 분당 10mm의 속도로 인장실험을 하였으며 각각 연신 비 그리고 연신온도에 대하여 3번씩 실험하여 평균값을 계산하였다.



규격	Type	LO	D	L	G	R	W	WO
ASTM D 638	5호	63.5 ± 2.5	25.4 ± 1.0	9.53 ± 0.375	7.62 ± 0.3	12.7 ± 0.5	3.18 ± 0.125	9.53 ± 0.375

그림 12. PET 필름의 인장시험에 대한 인장시험편 규격
(ASTM D 638, 5호)

3.4. 구조적 측면에서의 DSC 거동과 결정화도

구조 분석을 위하여 Differential Scanning Calorimeter (DSC) 측정을 하였으며 주어진 가열속도에서 온도 상승에 대한 엔탈피의 변화를 관찰하였다. PET 필름에 대한 DSC 측정은 적절한 데이터 처리와 분석으로 내부의 미세구조나 에너지에 대한 정보를 확인할 수 있었다. PET 필름에 대한 DSC 측정 시 가열속도는 T_g 의 위치에 영향을 주기 때문에 같은 조건에서 실험한 결과를 비교해야 하며 가열속도를 너무 빠르게 할 경우 샘플에 가하는 열이 균일하지 않게 될 수 있고 너무 느린 가열속도에서는 샘플이 열에 의해 변형이 생길 수 있다. 이번 실험에 사용된 가열속도는 전형적인 고분자 샘플의 DSC 측정 온도인 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 이고 질소대기 하에서 TA instrument사의 DSC 2910를 사용하여 실험을 진행하였다. 실제 PET 필름에 대한 DSC 측정을 위하여 엔탈피 잔류량을 제거하기 위한 기준치 측정은 같은 온도와 가열속도에서 수행하였으며 이를 바탕으로 서로 다른 온도, 연신비 그리고 연신상태에 따른 고분자 구조의 변형에 의한 결정화도와 엔탈피 변화를 측정하였다. 결정화도는 다음의 식 (1)을 이용하여 계산하였다. .

$$p_c = \frac{-\Delta H_r + \Delta H_m}{\Delta H_f}$$

p_c = Weight percent crystallinity
 ΔH_m = Enthalpy of melting
 ΔH_{cc} = Enthalpy of recrystallization
 ΔH_f = Enthalpy of fusion

(1)

3.5. 물성 측면에서의 광학특성

복굴절율은 용융상태의 고분자의 분자배향에 대하여 Maxwell에 의해 처음으로 알려졌다. 빛이 이방성 물질인 고분자물질을 투과할 경우 이 빛은 두 갈래로 갈라져 투과한다. 복굴절율, 즉 Δn 값의 정의는 배향된 축에 수평인 굴절율과 수직인 굴절율의 차이이다. 지금까지 알려진 바로써 충분한 T_g 이상의 온도와 낮은 연신속도에서 무정형 고분자의 경우 가해진 항복응력에 따른 복굴절율은 비례관계인 것으로 알려져 있다.

$$\Delta n = C_{op} \sigma_{zz} \quad (2)$$

이 식은 간단한 인장-광학법칙이며 C_{op} 는 인장광학계수이다.

이번 실험에서의 복굴절율 측정은 각각의 온도와 연신비에 대한 샘플의 굴절율을 측정하여 연신방향과 이에 반대방향인 값을 빼 줌으로써 Δn 값을 얻어내었다. 실험장비는 Metricom사의 Ellipsometer 사용하였다. 연신조건에 따른 복굴절율 측정결과를 표 4에 나타내었다. UV-VIS-NIR의 측정은 SHIMADZU사의 UV-VIS-NIR Spectrophotometer (UV-3600)를 사용하였고 측정범위는 UV영역에 해당하는 200nm부터 IR근처영역인 2600nm까지 측정하였다. 연신온도와 연신 비에 대하여 3cm X 3cm의 사이즈로 연신 된 필름의 중심부에서 샘플을 얻어내어 각각의 파장에 해당하는 검출기를 이용하여 실험을 진행하였다. 여기서 PMT (photomultiplier tube)는 자외선과 가시광선 영역에 그리고 InGaAs 검출기와 냉각된 Pbs 검출기는 근적외선 영역에 사용되었다.

표 4. 연신조건에 대한 MD, TD방향의 파장 별 굴절을 데이터

	404nm			532nm			632nm			829nm			Average		
Sample	MD	TD	Δn	MD	TD	Δn	MD	TD	Δn	MD	TD	Δn	MD	TD	Δn
무연신편름	1.621	1.619	0.002	1.590	1.584	0.005	1.578	1.574	0.005	1.567	1.564	0.002	1.589	1.585	0.004
1:1-90°C	1.618	1.614	0.004	1.585	1.584	0.001	1.574	1.572	0.001	1.564	1.562	0.002	1.585	1.583	0.002
1:2-90°C	1.604	1.613	-0.009	1.594	1.583	0.011	1.580	1.571	0.009	1.560	1.559	0.001	1.585	1.581	0.003
1:1-100°C	1.615	1.614	0.001	1.585	1.583	0.002	1.573	1.571	0.002	1.560	1.560	0.001	1.583	1.582	0.001
1:2-100°C	1.626	1.610	0.016	1.594	1.590	0.004	1.581	1.570	0.010	1.567	1.544	0.023	1.592	1.578	0.013
1:3-100°C	1.701	1.599	0.102	1.649	1.566	0.084	1.632	1.556	0.076	1.616	1.547	0.069	1.650	1.567	0.083
1:1-110°C	1.617	1.614	0.003	1.584	1.581	0.003	1.573	1.570	0.003	1.561	1.560	0.002	1.584	1.581	0.003
1:2-110°C	1.630	1.608	0.022	1.596	1.577	0.019	1.583	1.566	0.017	1.569	1.555	0.015	1.595	1.576	0.018
1:3-110°C	1.707	1.591	0.116	1.663	1.563	0.100	1.647	1.553	0.094	1.631	1.543	0.088	1.662	1.562	0.100

3.6. 구조적 측면에서의 표면특성

압출공정을 통해 생산된 무연신 필름에 대하여 온도와 연신 비를 조절하여 각각의 연신된 샘플의 표면 거칠기는 AFM장비를 이용하여 측정하였으며 연신된 샘플의 중심부에서 샘플을 채취하였다. AFM의 이미지 측정은 샘플을 측정기에 위치시킨 후 AFM 팁을 이용하여 수평방향을 따라 샘플의 중앙부분을 스캔하면서 측정한다. 이번에 사용한 AFM 측정장비는 Photonitech사의 PICO station으로 골격은 화강암으로 되어있고 나사 방식으로 회전하면서 마이크로미터 수준의 정밀도로 위치해있는 샘플표면에 AFM 팁이 도달된다. 이후 측정부위에 도달된 칩은 회전방향으로 바뀌어 다시 정밀도를 맞추다가 완전히 샘플과 밀착된 형태로 이미지 스캐닝을 시작한다. 이번 실험의 측정시간은 각각의 샘플에 해당하는 이미지의 크기인 $15\mu\text{m}\times 15\mu\text{m}$ 나 $45\mu\text{m}\times 45\mu\text{m}$ 에 따라서 10분에서 20분 정도가 소요됐으며 위치한 샘플을 스캔하는 실리콘 캔틸레버 (칩)은 0.1-0.6N/m 범위의 탄성계수에서 측정하였다. 또한 해상도 레절루션 512 X 512에서 스캐닝을 하였으며 해당하는 마이크로 사이즈에 적당한 측정속도인 라인 당 0.8 초의 속도로 측정하였다.

IV. 결과 및 토의

4.1. 가공조건에 따른 연신 된 필름의 치수변화와 공정조건

그림 8에 나타난 바와 같이 폭 100mm로 절단된 필름은 폴림롤에서 풀려 예열-연신-냉각을 거쳐 감김롤에서 다시 롤 형태로 감기는 연속공정을 거치게 된다. 그림 13에 나타난 바와 같이 연신 온도조건과 연신 비를 변화시켜서 실험을 수행하여 필름형태의 일련의 시료를 얻었다. 분석의 용이성을 위하여 예열롤 온도와 연신롤 온도는 동일하게 설정하였으며 모든 연신 비는 폴림속도 2m/min에 대하여 상대적인 값으로 조건을 설정하였다. 연신비 1이라함은 기존 필름을 연신 없이 예열-연신-냉각을 거치면서 단순한 열이력을 비교하기 위해 수행한 실험이며 연신비 8은 연신후 냉각롤을 16m/min의 속도로 접촉 냉각시켜 감김롤에 감기는 조건을 의미한다.

그림 13에서 보는 바와 같이 폴림속도와 연신롤의 속도비인 연신 비는 1에서 8까지 조건을 변화시켰으며 예열롤과 연신롤의 온도에 의해 결정되는 연신롤 온도는 PET의 T_g 이하인 60℃에서 110℃까지 10℃씩 온도를 올려가며 조건변화를 수행하였다. T_g 근처인 60~70℃의 경우 동일속도로 권취하는 연신비 1의 경우 이외에는 연신행이 불가능 하였다. 그림 31에 나타난 바와 같이 무연신 필름의 경우 T_g 는 78℃ 근방에서 나타나 T_g 이하에서 연신을 수행할 수 없다는 일반적인 결과와 잘 일치하는 결과를 얻었다. T_g 보다 조금 높은 온도인 연신온도 80℃에서는 연신이 일어나기는 하였으나 연신과 비연신이 주기적으로 반복되는 연신공명현상 (Draw resonance)가 발생하여 안정

적인 연신필름을 얻을 수 없었으며, 이 후 모든 분석은 수행하지 않았다.

연신온도 90에서 100℃의 경우 일정 연신 비까지는 안정적인 연신필름을 제조할 수 있었으나, 90℃와 100℃의 경우 연신비 8에서는 파단 현상이 발생하며, 연신온도 110℃에서는 앞의 경우보다 더 낮은 연신비인 6에서 파단현상이 발생하였다. 이들 조건은 무연신 필름의 제조 공정 중 어쩔 수 없이 수반하게 되는 작은 잔류응력과 필름의 두께에 따라 다양하게 발생할 것으로 판단되나, 금번 실험에 사용한 두께 400 μ m의 경우에는 그림 13에 나타나는 바와 같이 안정된 조업창(operation window)를 갖게 된다.

그림 14과 15에 각각 연신온도에 따라 연신 된 R6와 R1 필름을 나타내었다. 연신 비가 증가함에 따라 필름의 폭이 줄어드는 것을 확인할 수 있지만 모든 필름에서 연신 비 4배가 될 때 연신 비 3배에 비해 폭이 증가하는 현상을 확인할 수 있다. 이러한 현상의 원인은 온도에 따라 연신 비가 증가할 때 일정부분까지는 연신에 의한 인장응력과 Nip 롤에 의한 압력으로 인해 폭과 두께가 줄어들지만 특정 두께가 되면 롤에 접촉에 의한 압력에 의해 폭이 다시 늘어나는 것으로 판단된다. 또한 그림에서 보이는 것처럼 온도조건에 따른 연신 비 증가에 의한 폭의 변화는 각각 다른 것을 확인할 수 있다. 그림 16은 연신 비 증가에 따른 두께의 변화로써 어느 정도 비슷한 거동을 보이지만 특정 온도나 연신 비에서 두께의 변화율이 다르게 나타나는 현상을 보인다. 이 같은 현상은 여러 가지 변수가 존재할 것으로 판단되며 안정적인 필름을 생산하는데 중요한 기초지식이 될 것으로 생각된다. 그림 17은 폭의 변화를 나타낸 그래프이며 폭의 변화는 두께에 비해 상대적으로 변화가 심하다. 또한 두께변화와 마찬가지로 특정온

도에서 폭의 변화가 엇갈리는 현상을 보여준다. 하지만 R6와 R1의 변화의 양상은 거의 비슷하며 이러한 폭의 변화는 연신공정에서 나타나는 일반적인 현상으로 간주되며 이것을 컨트롤 할 수 있는 방법의 연구도 필요하다.

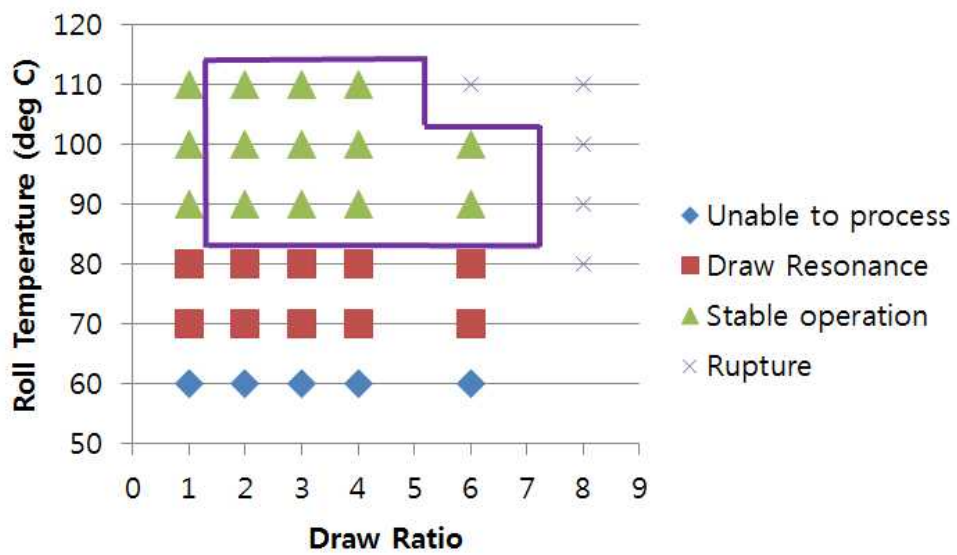
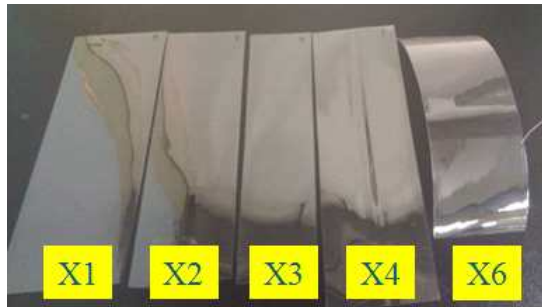
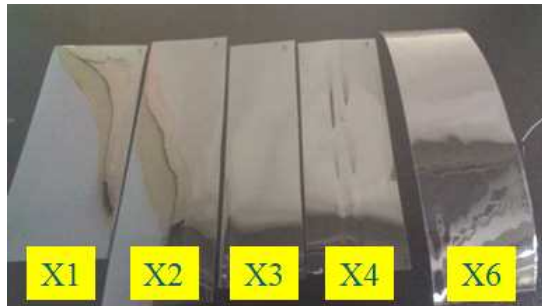


그림 13. 공정조건 변화에 따른 두께 400 μ m PET필름



110℃



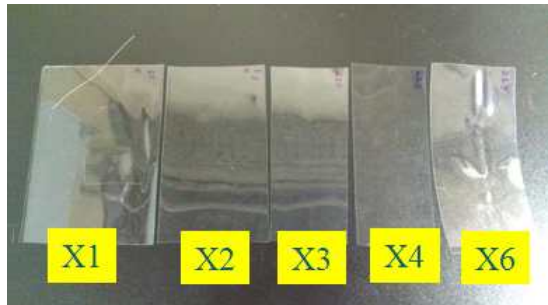
100℃



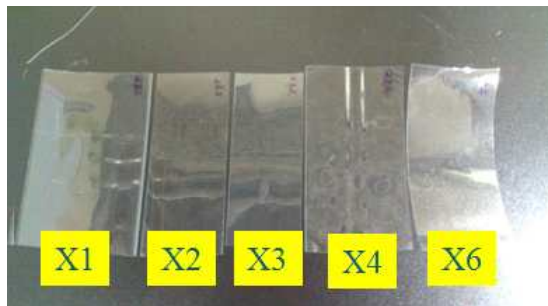
90℃

Rupture

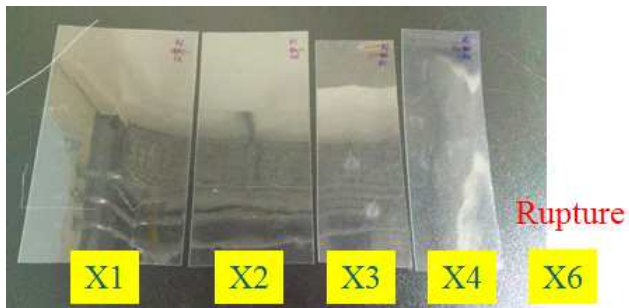
그림 14. 연신온도와 연신 비 변화에 따른 연신 된 필름 (R6)



110℃



100℃



90℃

그림 15. 연신온도와 연신 비 변화에 따른 연신 된 필름 (R1)

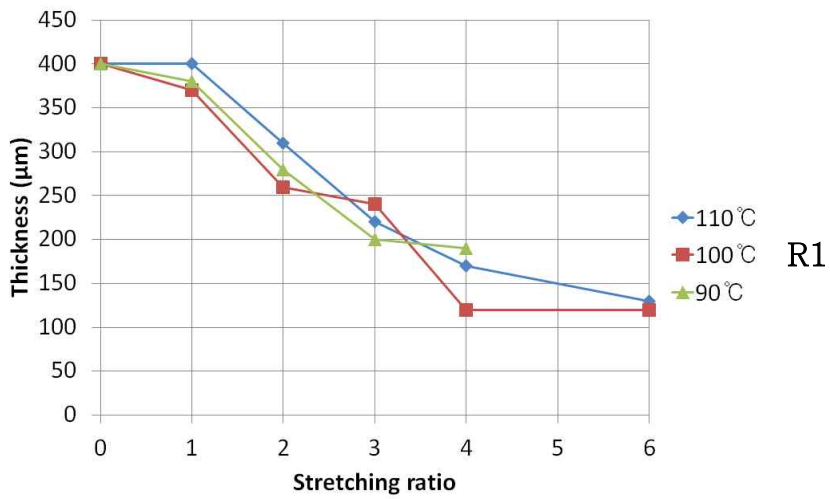
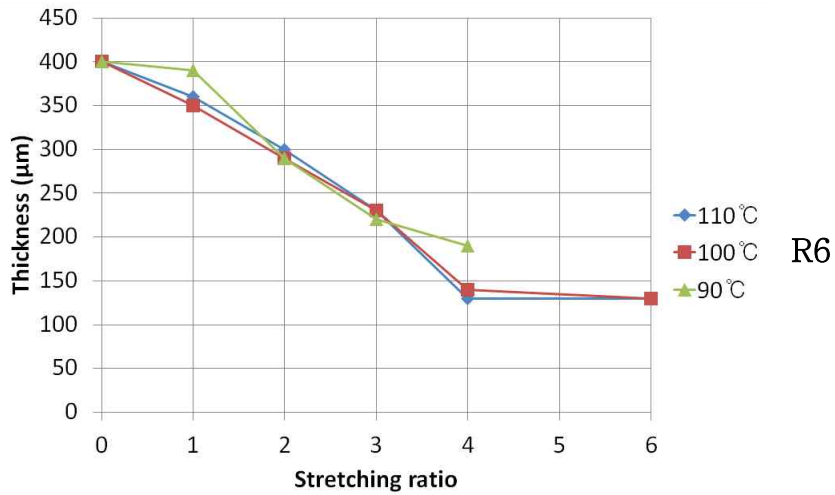


그림 16. 연신온도, 연신 비에 따른 연신 된 필름의 두께변화

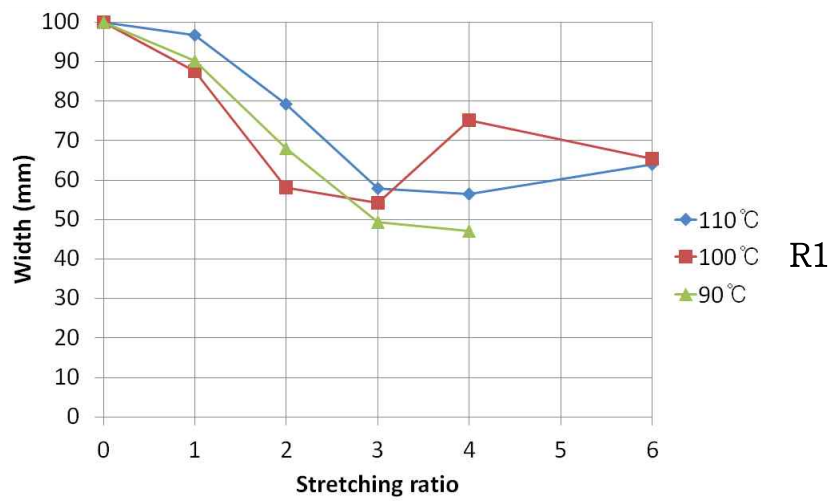
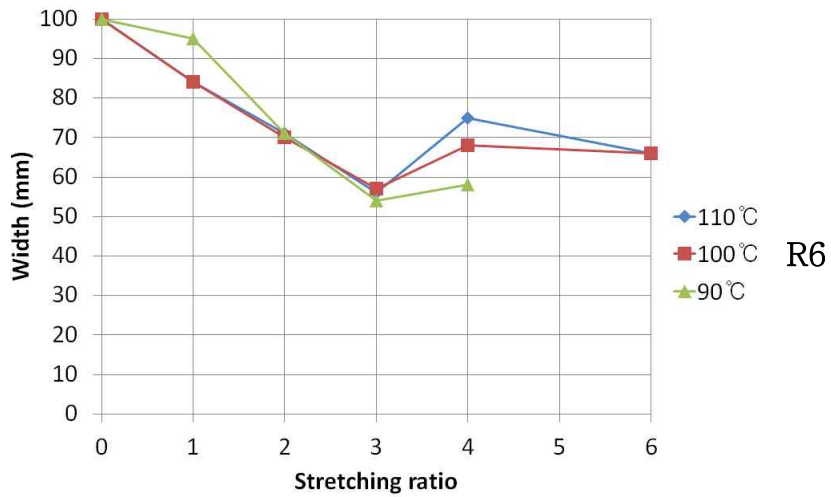


그림 17. 연신온도, 연신 비에 따른 연신 된 필름의 폭 변화

4.2. 물성 측면에서의 기계적특성

인장거동을 분석하기 위해 각각의 연신 비 증가에 대한 온도조건에서 S-S curve (Stress-Strain curve)를 분석하였다. 그림 18은 연신온도 90℃에 대하여 R6와 R1에 대한 S-S curve를 나타낸 결과이며, MD방향과 TD방향에 대해서도 각각 비교를 하였다. MD방향의 경우 연신 비 2배까지 인장거동은 거의 유사하나 연신 비 3배로 증가했을 때 항복응력이 급격히 증가하는 거동을 보였다. R6와 R1의 연신 비 3배를 비교한 결과 R6의 항복응력이 더 높게 나타났으며, 모듈러스 증가도 크게 나타났다. 또한 R1의 응력강화구간에 대한 증가율이 R6 보다 좀 더 낮게 나타났다. 한편 TD방향의 항복응력은 R6와 R1에 대해 거의 유사한 60N/mm^2 의 값을 나타내었으며 R6의 경우 연신비 3배에서 과단이 발생하여 소재의 취성이 강해짐을 관찰하였다.

그림 19에서는 온도 100℃에 대한 인장거동을 비교분석하였다. MD방향 결과의 경우 연신온도 90℃와 동일하게 연신 비 2개까지는 거의 유사한 거동을 보이지만 연신 비 3배에서 R6와 R1 모두 항복응력이 연신온도 90℃ 보다 약간 감소했으며 R6와 R1의 연신 비 3배를 비교한 항복응력 결과는 거의 일치하는 것을 알 수 있다. 또한 응력강화 구간을 살펴보면 R6와 R1의 증가율이 거의 비슷한 것 결과를 보였다. TD방향에 대한 R6와 R1의 비교결과는 연신온도 90℃와 마찬가지로 60N/mm^2 의 수치에서 거의 동일한 것을 알 수 있다. 특히 연신온도 100℃의 TD방향 인장거동은 R6에서 연신 비 3배일 때 취성과단이 일어났으며 R1의 경우 모든 연신 비에서 취성과단이 일어났다. 연신 비 증가에 따른 취성과단의 발생 확률정도가 높은 것으로 나타났지만 연신온도 100℃의 R1의 경우 모든 연신 비

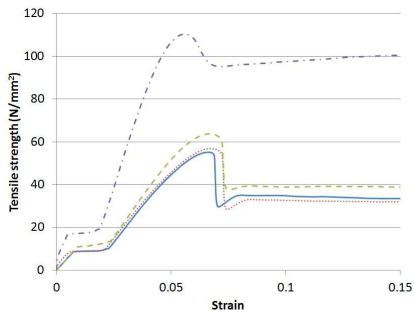
에서 취성파단이 발생한 것은 그 만큼 온도조건에 따른 연신 된 필름의 내부 구조가 동일하게 변화한 결과라는 것을 보여준다. 또한 연신온도 90℃에 비해 상대적으로 연신온도 100℃에서 R6와 R1의 항복응력이나 응력강화의 정도가 비슷해지는 현상을 보였다.

그림 20에서는 온도 110℃의 인장거동을 비교분석한 결과를 나타내었다. MD방향의 인장거동 결과는 그래프에서 보는 바와 같이 연신온도 90℃와 마찬가지로 R1보다 R6의 항복응력이 더 높게 나타났다. 하지만 연신온도 110℃의 경우 연신온도에 따른 항복응력이 R6과 R1 모두 크게 줄어든 것을 알 수가 있다. 응력강화구간의 경우 R6에서 응력강화는 연신 비 3배에서만 증가를 보였고 R1의 경우 거의 TD방향정도의 응력강화정도를 나타냈다. TD방향의 인장거동 분석결과 다른 온도와 마찬가지로 60N/mm²의 수치에서 거의 변화가 없었고 취성파단은 역시 R6의 연신 비 3배에서만 나타났다.

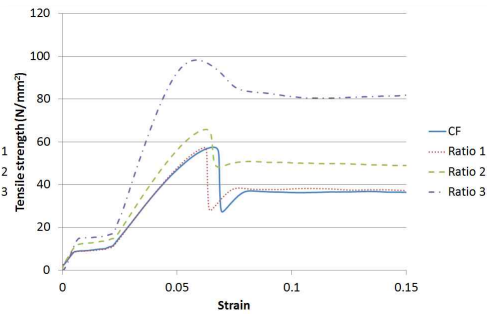
각각의 연신온도 별 연신 비 증가에 따른 MD의 항복응력 변화를 그림 21, 22에 나타내었다. R6의 연신 비 증가에 따른 항복응력을 살펴보면 연신 비 2배까지는 항복응력의 증가는 거의 일어나지 않았다. 하지만 연신 비 3배가 되었을 때 항복응력은 급격히 상승하였으며 연신온도가 증가할수록 항복응력의 증가율은 감소하였다. R1의 연신 비 증가에 따른 항복응력은 R6와 약간의 차이를 보이는 것을 알 수가 있는데 전체적인 항복응력은 R6보단 조금 낮았다. 연신 비 2배까지의 증가는 R6와 동일하게 거의 일어나지 않았지만 연신온도에 따른 항복응력 증가율은 연신온도가 증가할수록 감소하였다. 이러한 항복응력 증가율의 차이는 R6와 R1와 같은 무연신 필름의 생산공정에서 위치별로 나타나는 초기 물성의 차이에 의한 것으로 인한 연신 후 항복응력의 차이로 판단할 수 있다. 그림 23, 24는 TD방향에 대한 연신온도 별 연신 비 증가에 따른 항복응력을 나타낸 그래프이다. 인장거동 그래프에서와 같이 연신온도조건에서의 TD방향 항복

응력변화는 R6와 R1 모두 거의 유사한 거동을 보여준다. 하지만 연신 비 3배에서 전체적으로 모든 구간에서 항복응력이 소폭 감소한 것을 알 수가 있는데 이는 TD방향으로의 연신은 온도를 가하였을 때 좀 더 폭 방향으로 좁아져 상대적으로 취성파단이 더 쉽게 발생하는 것으로 사료된다. 그래프를 자세히 살펴보면 R1에서 연신 비 1배는 항복응력이 상대적으로 높았고 연신 비 2배에서 연신온도가 줄어들 때 항복응력이 줄어드는 차이를 나타내지만 이러한 점은 MD방향의 결과에 비해 항복응력의 변화량은 거의 없다고 판단된다.

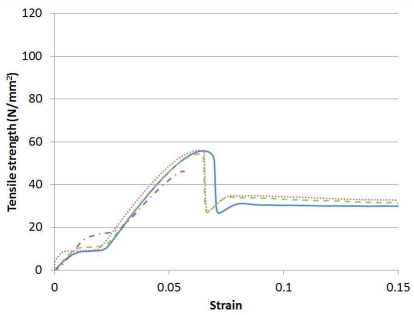
그림 25, 26은 MD방향에 대한 R6와 R1의 탄성 모듈러스 비교 그래프이며 이 전의 항복응력 그래프와 거의 유사한 거동을 보인다. 이러한 결과로 알 수 있는 것은 항복응력과 탄성 모듈러스는 서로 상관관계를 가짐으로써 거의 비슷한 거동을 가지는 것을 알 수 있다. 그림 27, 28에 TD방향에 대한 R6와 R1의 비교결과를 그래프로 나타내었으며 이 또한 항복응력과 거의 비슷한 거동을 보였다. 하지만 TD방향의 탄성 모듈러스 데이터의 균일한 정도를 살펴보면 인장시험 시 나타나는 취성파단의 영향에 대한 결과는 인장시험으로는 확실히 파악하기 어렵다는 것을 알 수 있다. 또한 MD방향의 경우에서도 마찬가지로 항복응력이나 탄성 모듈러스 증가에 따른 필름 내부의 배향정도에 의한 취성파단 원인을 예측하는 것은 다른 분석방법을 사용하는 것이 용이한 것으로 판단된다.



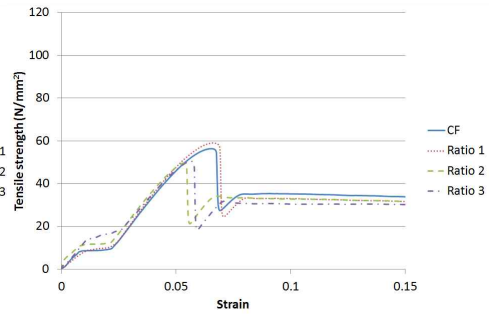
R6 (MD)



R1 (MD)

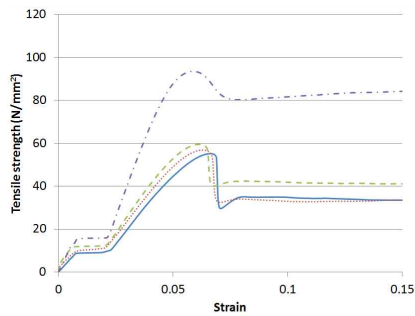


R6 (TD)

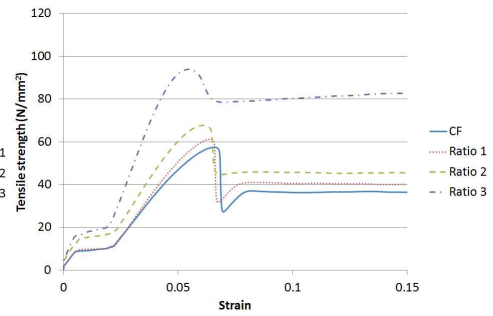


R1 (TD)

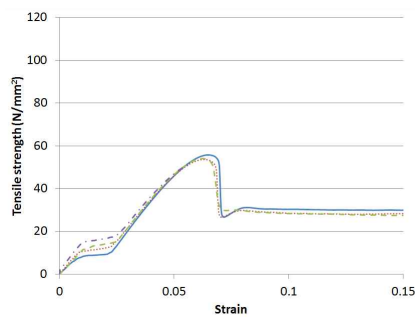
그림 18. 연신 비 증가에 따른 온도별 Stress-Strain curve (90°C)



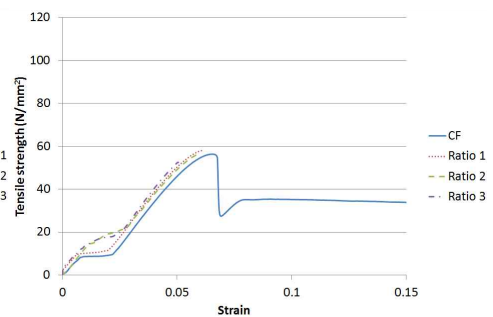
R6 (MD)



R1 (MD)

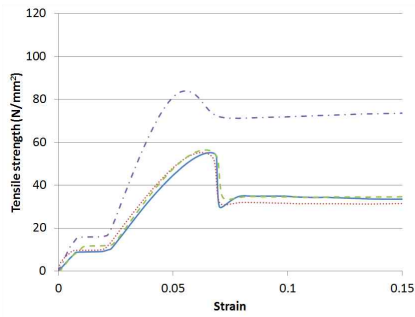


R6 (TD)

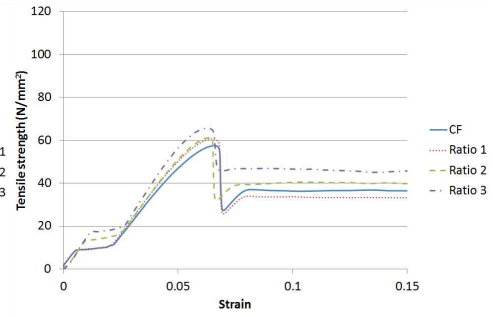


R1 (TD)

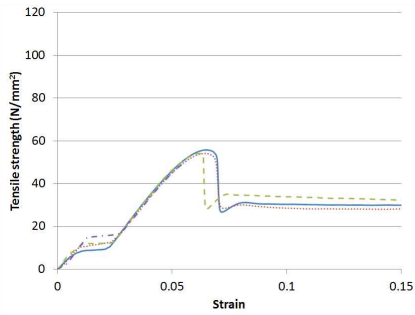
그림 19. 연신 비 증가에 따른 온도별 Stress-Strain curve (100℃)



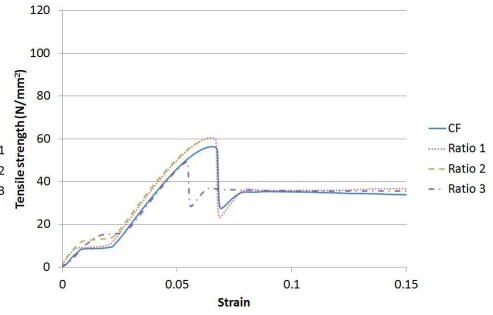
R6 (MD)



R1 (MD)



R6 (TD)



R1 (TD)

그림 20. 연신 비 증가에 따른 온도별 Stress-Strain curve (110°C)

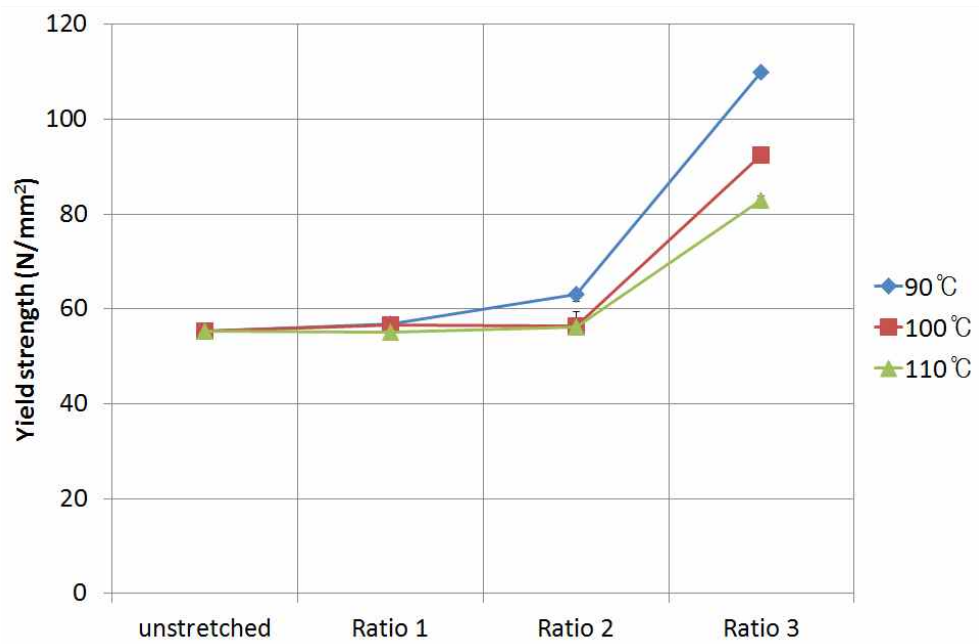


그림 21. 연신 비 증가에 따른 온도별 MD방향 항복응력 (R6)

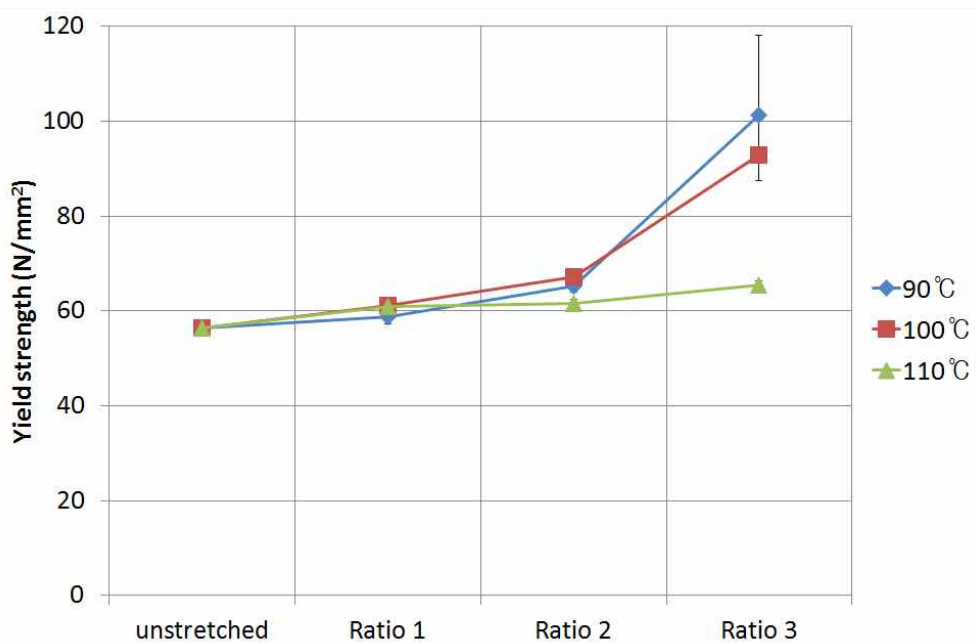


그림 22. 연신 비 증가에 따른 온도별 MD방향 항복응력 (R1)

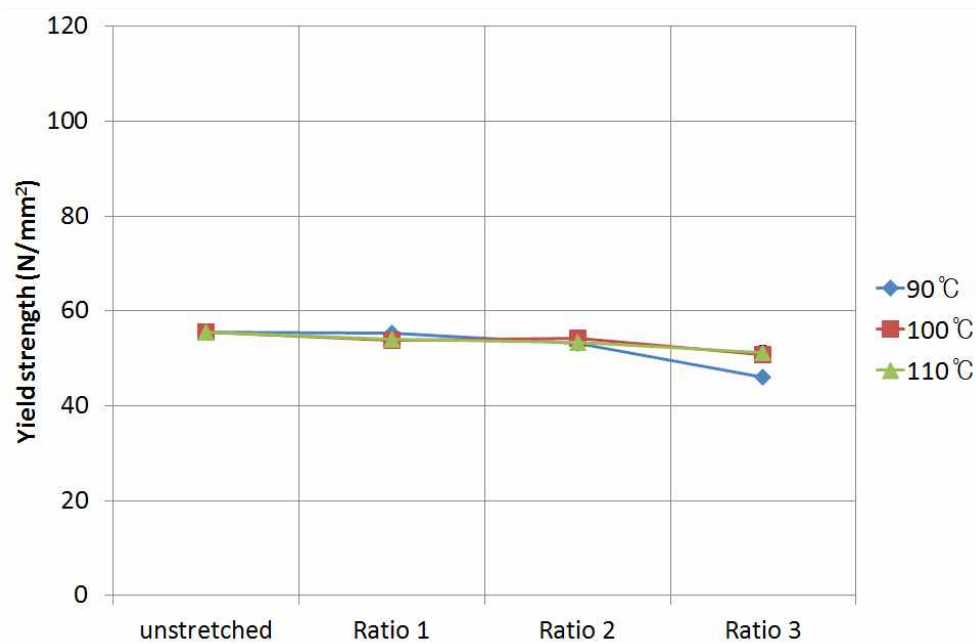


그림 23. 연신 비 증가에 따른 온도별 TD방향 항복응력 (R6)

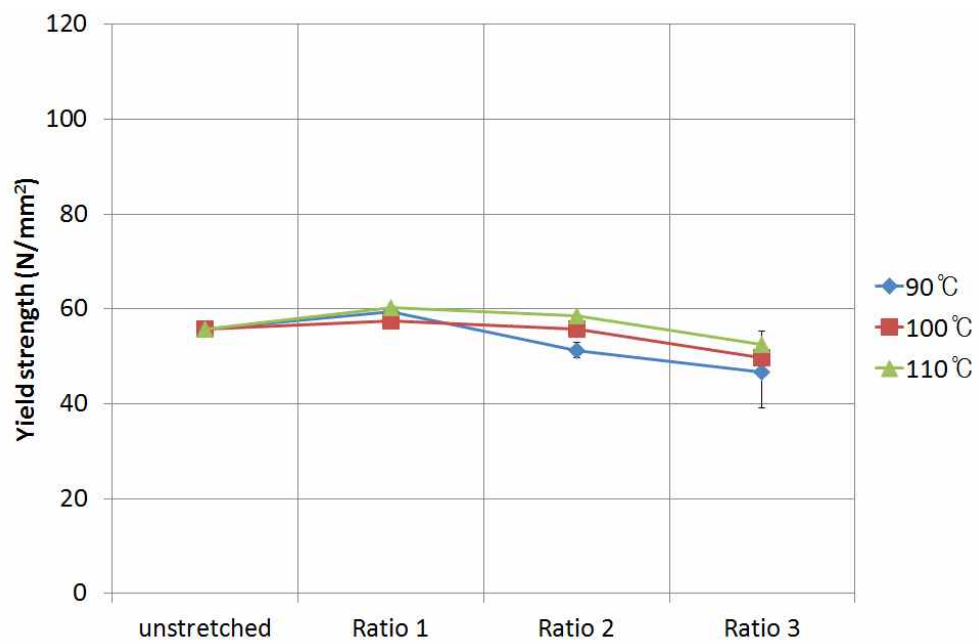


그림 24. 연신 비 증가에 따른 온도별 TD방향 항복응력 (R1)

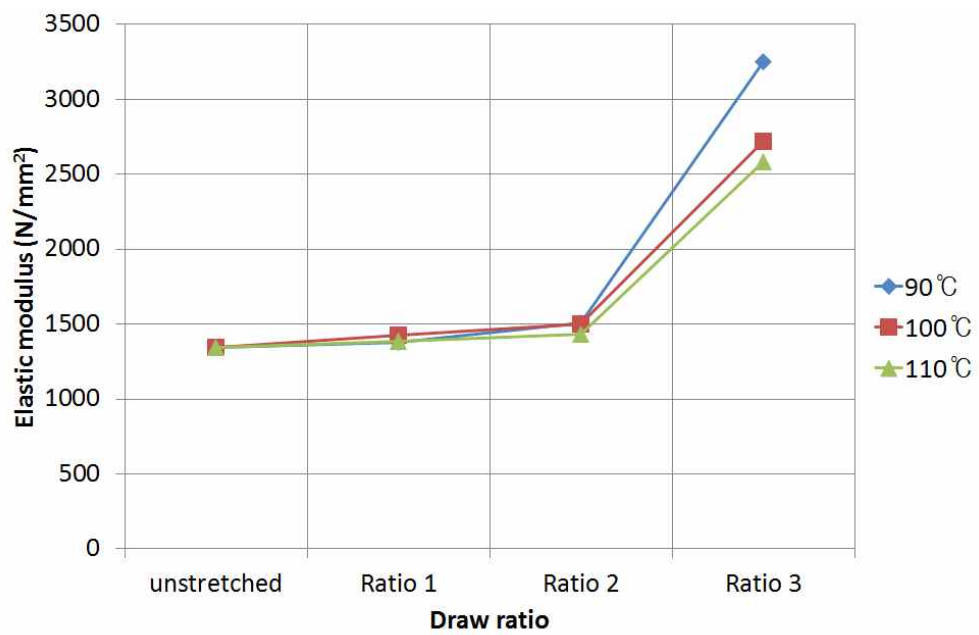


그림 25. 연신 비 증가에 따른 온도별 MD방향 탄성 모듈러스 (R6)

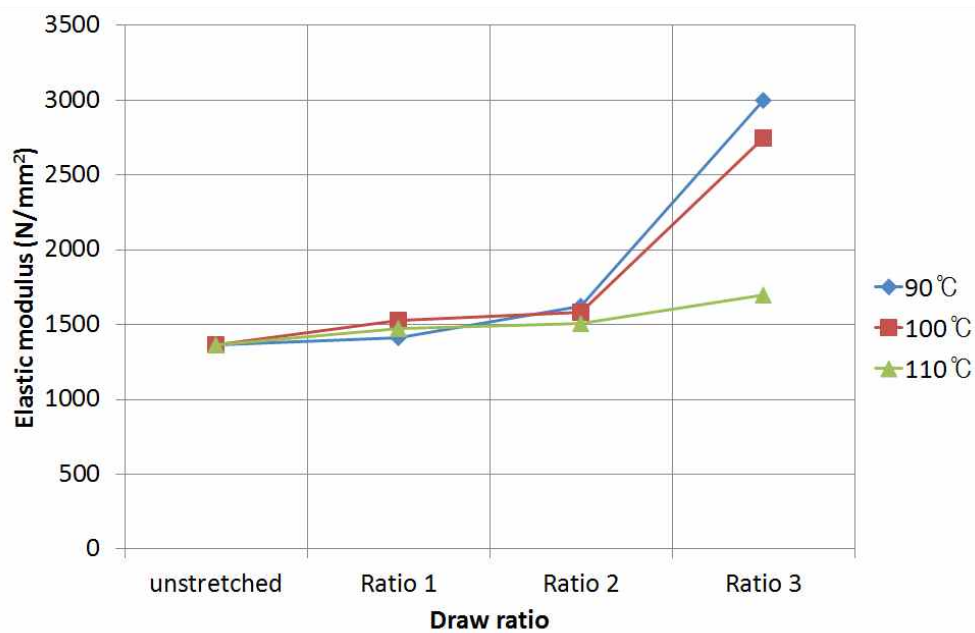


그림 26. 연신 비 증가에 따른 온도별 MD방향 탄성 모듈러스 (R1)

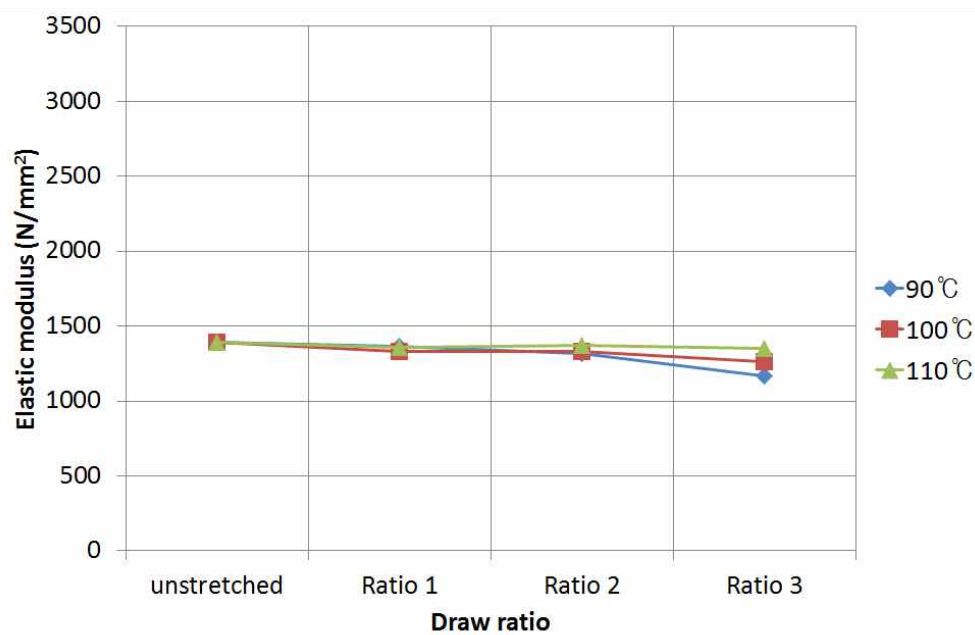


그림 27. 연신 비 증가에 따른 온도별 TD방향 탄성 모듈러스 (R6)

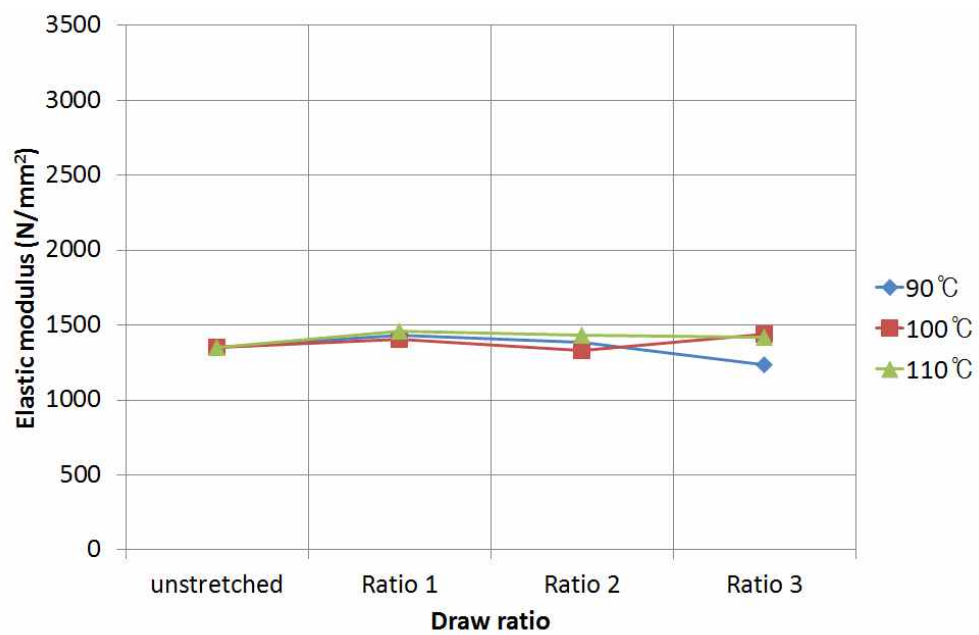


그림 28. 연신 비 증가에 따른 온도별 TD방향 탄성 모듈러스 (R1)

4.3. 구조적 측면에서의 DSC 거동과 결정화도

일반적인 DSC분석은 재연성이 확보되지 않는 1차 가열곡선보다 1차 냉각곡선이나 2차 가열곡선을 이용하여 결정화도나 T_g , T_m 등 필요한 정보를 결정하는 것이 일반적이다. 본 연구는 필름의 구조를 분석하기 위한 것으로 1차 가열곡선에서 얻어지는 데이터를 이용하여 결과를 도출해야 하므로 데이터의 재연성이 무엇보다 중요하다. 실험에 이용한 모든 데이터는 앞 3절의 실험조건에 나타난바와 동일한 방법으로 3회 측정된 평균값을 이용하였다.

연신온도 90°C 에서의 DSC 서모그램에 대하여 그림 29, 30와 같이 R6와 R1에 대해 비교분석한 결과 R6의 경우 무연신 필름의 경우 T_g 는 77.8°C 를 나타내었고 물 접촉에 의한 온도의 영향을 받은 필름에서부터 연신 비 2배까지의 T_g 는 약간 줄어든 결과인 76.5°C 에서부터 75.5°C 까지의 온도를 보였지만 변화량은 미세한 정도이다. 또한 무연신 필름의 재결정 피크의 온도는 143.8°C 이며 면적은 31.2J/g 으로 나타났다. 연신 없이 온도만 가해준 필름의 재결정 피크온도는 142°C 이며 면적은 약간 줄어든 27.2 J/g 으로 결정피크가 소폭 좁은 영역에서 나타남을 알 수 있었고, 고온쪽의 영역이 줄어든 것으로 보아 비교적 큰 결정생성이 적어졌다고 판단된다. 하지만 연신 비 2배의 경우 재결정 피크온도가 122.6°C 이동하면서 눈에 띄게 가늘어지는 것을 확인할 수 있어 낮은 온도에서 재결정이 좁은 온도 범위에서 발생하는 것을 알 수 있었다. 또한 T_m 의 피크온도와 면적의 경우 무연신 필름과 온도만 가한 필름의 비교에서 각각 254.4°C 와 41.1J/g 의 값이 정확히 일치하였으며 연신 비 2배가 되었을 때에도 254.4°C 와 42J/g 을 보여 면적과 T_m 의 변화차이는 없었다. 이 후의 연신 비 3배의 결과에서

는 면적이 약간 줄어들었지만 왼쪽부분에 작은 피크가 형성되는 현상을 나타냈다.

R1을 살펴보면 무연신 필름의 T_g 는 76.11°C 이고 이후에 연신 비에 의한 T_g 온도의 변화는 거의 없었다. 재결정피크의 경우 무연신 필름의 피크온도는 142.7°C 이고 피크면적은 26.5J/g 로 나타났다. 이 후의 연신 비 1배로의 증가에 따른 피크온도와 피크면적은 R6와 거의 비슷하게 변화가 거의 없었다. 하지만 연신 비 2배일 때 피크온도는 R6에 비해 낮은 온도로의 전이가 적게 관찰되었으며 피크의 폭 또한 상대적으로 적게 줄어들었으며 T_m 의 피크온도와 면적은 R6와 거의 유사한 거동을 보여주었다. 연신온도 100°C 에서는 그림 31, 32에서와 같이 연신 비를 3배까지 비교하였으며 R6의 경우 무연신 필름의 T_g 는 77.8°C 이고 이 후 온도영향에서의 T_g 변화는 77.2°C 그리고 연신 비 2배까지의 T_g 변화는 77.5°C 로 나타났다. 연신 비 3배의 실험결과에서는 T_g 가 흡열에서 발열로의 전이가 일어났고 재결정 피크가 거의 완전히 사라졌다. 재결정 피크온도와 면적의 변화는 각각 143.8°C 와 31.2J/g 에서 143.8°C 와 32.9J/g 로 거의 변화량이 없으며 연신 비 2배에서 121.9°C 로 이동하면서 면적은 26J/g 로 줄었다.

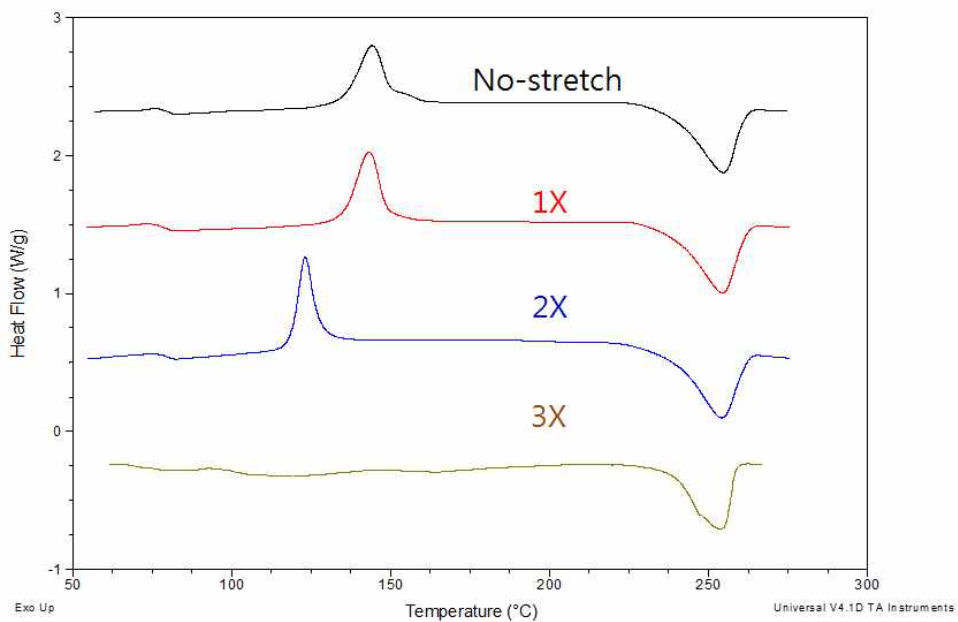
T_m 의 경우 면적의 차이는 연신온도 90°C 실험결과와 마찬가지로 연신 비 2배까지는 거의 변화가 없었지만 연신 비 3배에서는 재결정 피크의 사라지고 T_m 에서 결정이 모두 녹는 것이 관찰되었다. R1을 살펴보면 무연신 필름의 경우 R6와 같이 T_g 의 변화는 역시 거의 나타나지 않았고 연신 비 1배까지의 피크온도와 면적도 거의 변하지 않는 것을 알 수가 있었다. 하지만 R6에 비해 연신 비 2배의 피크 온도와 면적은 약간의 차이를 보이며 특히 재결정피크가 넓은 온도 범위에서 발생하는 것을 그림을 통해 알 수가 있다. 연신 비 3배에서의 R6와 R1을 비교한 결과 T_g 의 경우 R6는 흡열에서 발열로의 전이가 일어났

으며 재결정 피크가 거의 모두 사라졌으나 넓은 온도 범위에서 낮은 언덕을 형성하고 있는 것을 알 수 있다. T_m 의 경우 R6와 R1 모두 피크온도는 거의 차이가 없었고 면적은 연신온도 90℃와 마찬가지로 40J/g에서 $\pm 2\sim 3\%$ 범위로 거의 차이를 보이지 않았다.

연신온도 110℃에서도 그림 33, 34에서와 같이 연신 비 3배까지 결과비교를 나타내었다. 90℃와 100℃의 결과와 마찬가지로 R6와 R1 모두 T_g 의 차이는 거의 일어나지 않았고 연신 비 3배일 때 흡열에서 발열로의 전이가 보였다. 하지만 R6의 재결정 피크온도와 면적의 경우 연신 비 1배와 비교했을 때 피크온도는 영향이 없었지만 연신온도 110℃에는 면적이 무연신 일 때 31.2J/g, 온도의 영향에서는 27.8J/g 그리고 연신 비 2배에서 피크가 가늘어지면서 면적은 21.2J/g로 큰 차이의 보였다. R1도 마찬가지로 연신온도 110℃에서는 특이한 거동을 보이는데 연신 비 증가에 따른 재결정피크의 피크온도 감소가 연신 비 3배까지 없어지지 않고 온도가 낮은 쪽으로 이동하는 현상을 보여주며 면적 또한 $\pm 5\%$ 의 범위정도를 보였다. T_m 의 경우도 마찬가지로 R6와 R1 모두 피크온도는 거의 영향이 없으나 면적의 경우 R6는 무연신 일 때 46.1J/g, 온도의 영향에서는 42.1J/g 그리고 연신 비 2배에서 41.3J/g으로 감소하였다. 또한 연신 비 3배에서는 면적이 38.8J/g로 감소하면서 T_m 이후의 피크가 급격해지며 피크 전에 하나의 작은 다른 피크가 형성되려는 것을 관찰하였다. R1의 경우는 T_m 에서 면적의 감소는 적었지만 왼쪽부분에 작은 피크가 형성되는 동일한 현상을 보여주었다.

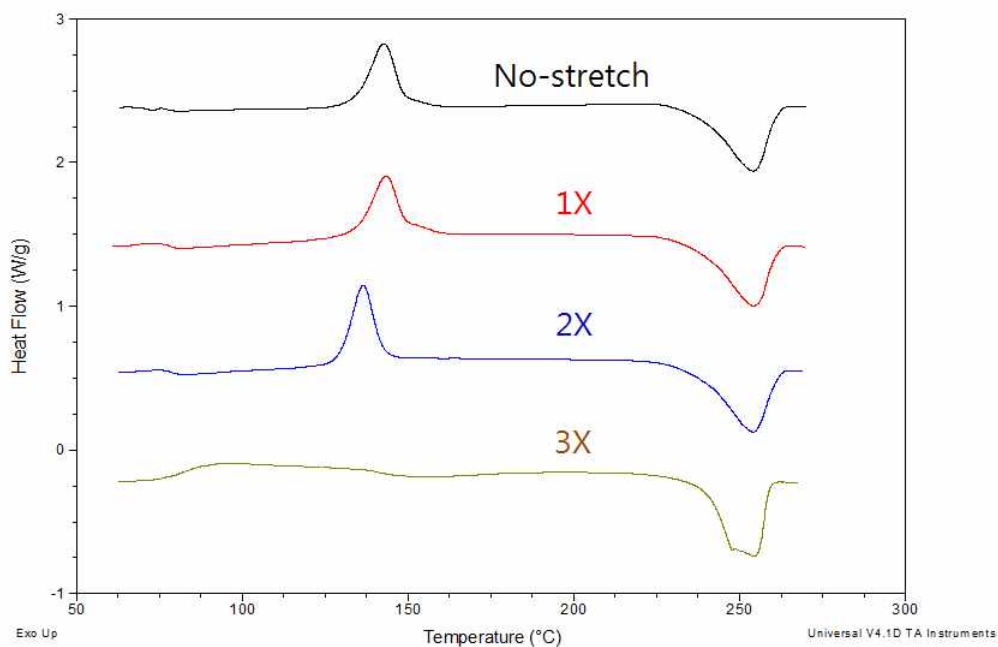
그림 35와 36에 DSC의 피크를 이용하여 결정화도를 정량화하는 식 (1)을 이용하여 계산한 R6와 R1의 결정화도를 도시하였다. R6의 경우 연신 비 2배까지 결정화도가 서서히 증가하였으나 연신 비 3배에서

급격한 증가율을 보였다. 또한 온도가 증가함에 따라 결정화도 증가율은 낮아졌다. R1 역시 비슷한 결과를 보여주지만 연신 비 2배까지의 증가율은 거의 변화가 없고 오히려 소폭감소하나 연신 비 3배에서 급격히 증가함을 보인다. 연신 비 3배로의 증가율은 연신온도에 따라 큰 차이를 보이는 것을 알 수가 있다. 이러한 결과는 초기의 위치별 무연신 필름의 결정화도는 거의 변화가 없으나 연신 이후의 결과를 살펴보면 큰 차이를 보이는 것으로 보아 최초 분자배향이 연신에 큰 영향을 주는 것으로 사료된다. 특히 R1에 대한 연신온도 110℃에서 연신 비 3배가 되어도 결정화도의 급격한 변화가 일어나지 않았다. 이러한 현상은 중심부에서는 아직 추가적인 연신이 일어나야만 결정화도의 증가를 가져올 수 있는 결정 구조를 갖고 있다는 것을 추론할 수 있다.



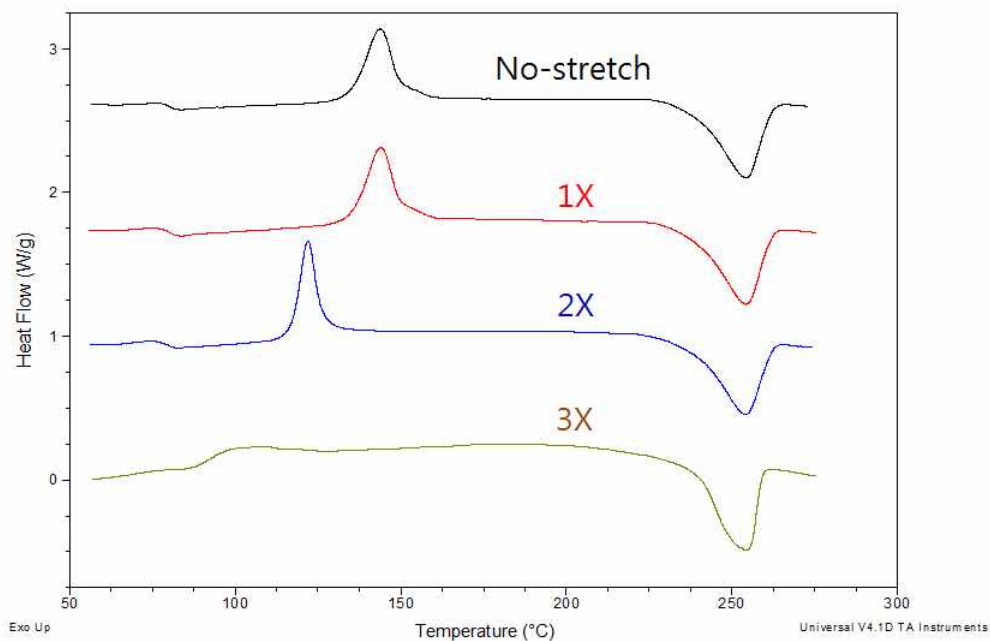
	Tg (°C)	Tcc		Tm	
		Peak Temp (°C)	Area (J/g)	Peak Temp (°C)	Area (J/g)
No-stretch	77.8	143.8	31.2	254.4	41.1
1X	76.5	142	27.2	254.4	41.1
2X	75.5	122.6	25.3	254.4	42
3X				254	36.2

그림 29. 연신온도 90℃에서 연신 비 증가에 따른 DSC 거동 (R6)



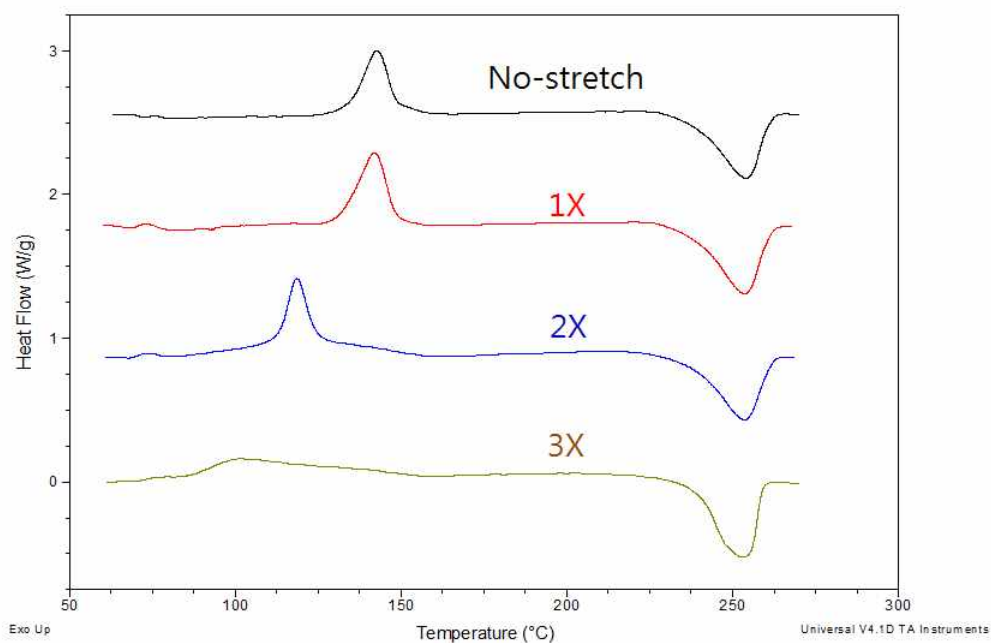
	Tg (°C)	Tcc		Tm	
		Peak Temp (°C)	Area (J/g)	Peak Temp (°C)	Area (J/g)
No-stretch	76.1	142.7	26.5	254.1	41
1X	75.8	143.3	25.1	254.4	38.4
2X	76.7	136.4	25.8	253.9	39.1
3X				254.6	42.6

그림 30. 연신온도 90℃에서 연신 비 증가에 따른 DSC 거동 (R1)



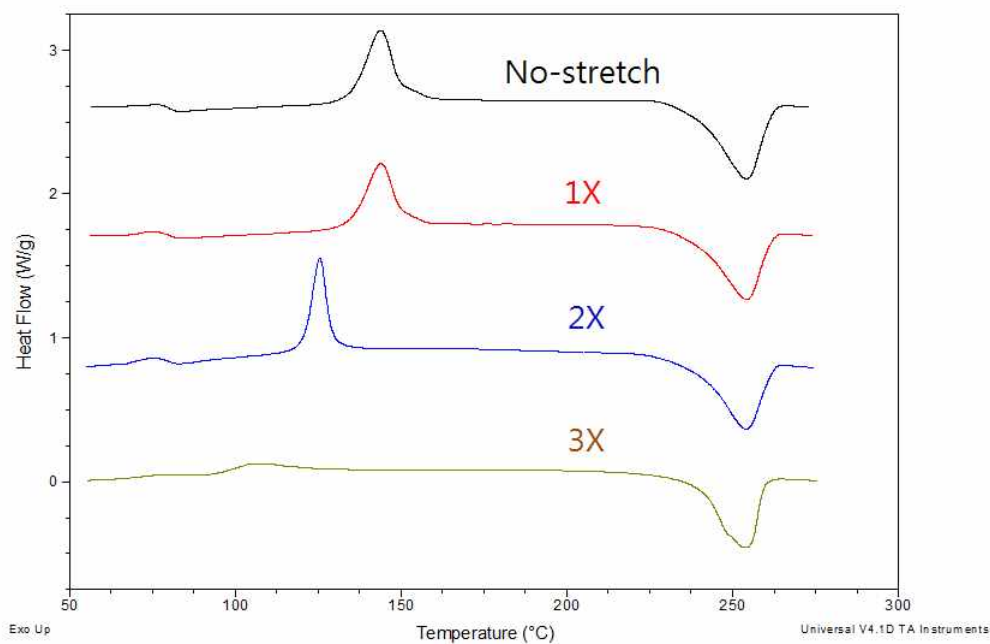
	Tg (°C)	Tcc		Tm	
		Peak Temp (°C)	Area (J/g)	Peak Temp (°C)	Area (J/g)
No-stretch	77.8	143.8	31.2	254.3	46.1
1X	77.2	143.8	32.9	254.2	47
2X	77.5	121.9	26	254	45.2
3X				254	46

그림 31. 연신온도 100 °C에서 연신 비 증가에 따른 DSC 거동 (R6)



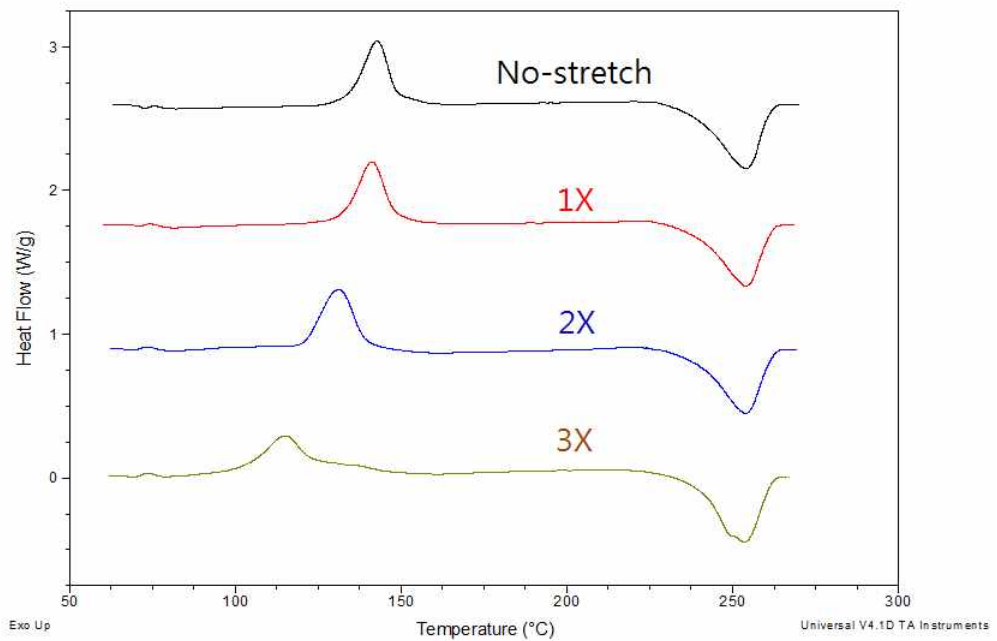
	Tg (°C)	Tcc		Tm	
		Peak Temp (°C)	Area (J/g)	Peak Temp (°C)	Area (J/g)
No-stretch	76.1	142.7	26.5	254.1	41
1X	74.5	141.8	31.5	253.9	42.8
2X	75.1	119	29.4	253.2	40.3
3X				252.4	42.8

그림 32. 연신온도 100 °C에서 연신 비 증가에 따른 DSC 거동 (R1)



	T _g (°C)	T _{cc}		T _m	
		Peak Temp (°C)	Area (J/g)	Peak Temp (°C)	Area (J/g)
No-stretch	77.8	143.8	31.2	254.3	46.1
1X	77	143.7	27.8	254	42.1
2X	76.7	125.5	21.2	254	41.3
3X				254.3	38.8

그림 33. 연신온도 110°C에서 연신 비 증가에 따른 DSC 거동 (R6)



	Tg (°C)	Tcc		Tm	
		Peak Temp (°C)	Area (J/g)	Peak Temp (°C)	Area (J/g)
No-stretch	76.1	142.7	26.5	254.1	41
1X	75.4	141.2	25.3	254	38
2X	73.8	130.9	29.7	254.3	39.3
3X		115.4	26.3	253.7	42

그림 34. 연신온도 110°C에서 연신 비 증가에 따른 DSC 거동 (R1)

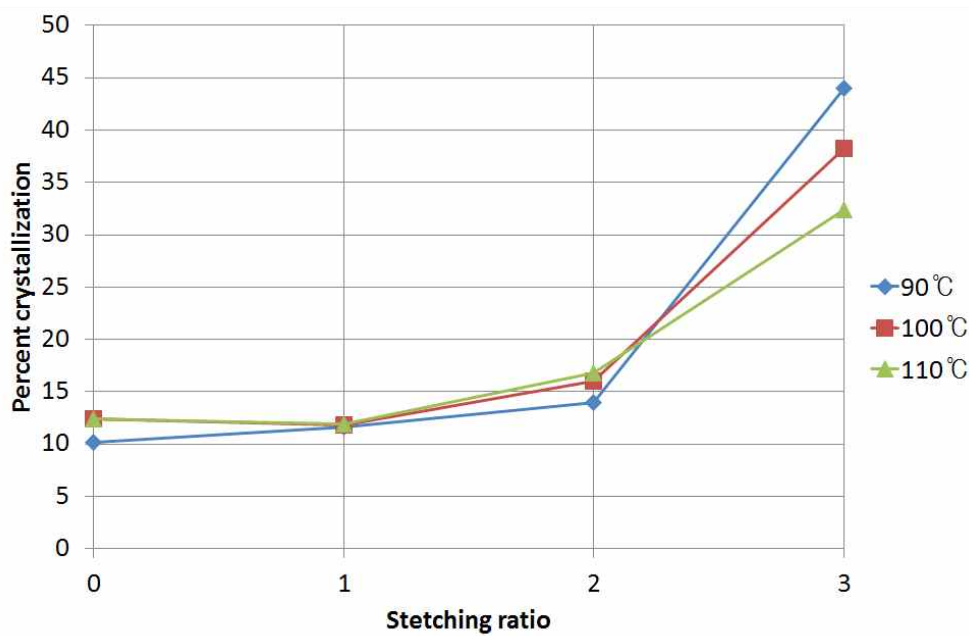


그림 35. 연신 비 증가에 따른 각 온도에 대한 결정화도 (R6)

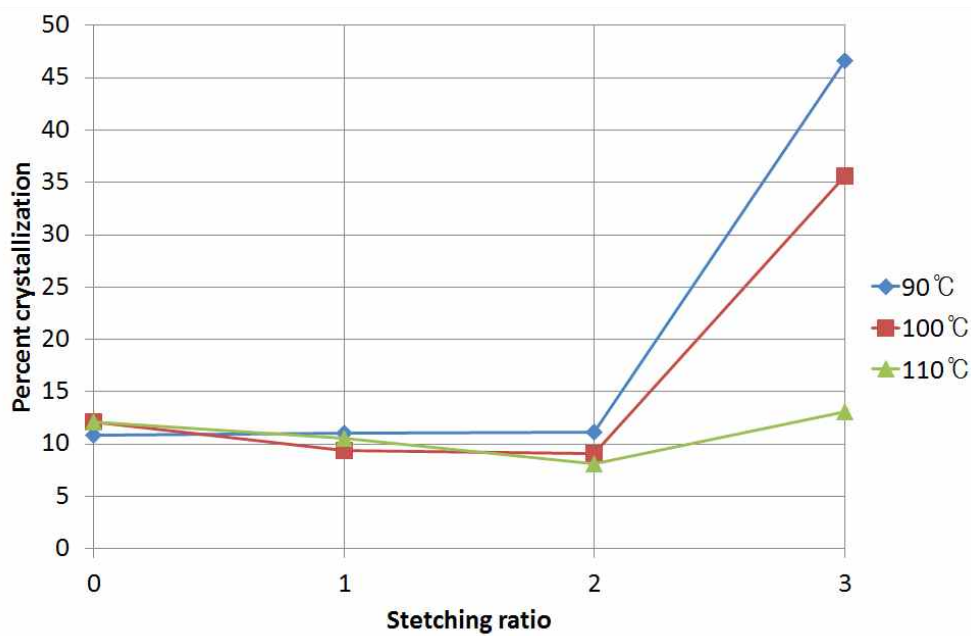


그림 36. 연신 비 증가에 따른 각 온도에 대한 결정화도 (R1)

4.4. 물성 측면에서의 광학특성

4.4.1. 복굴절을 측정

표 4에 나타난 바와 같이 가시광선 영역인 404nm, 532nm, 632nm, 829nm에 대해 MD, TD방향의 굴절을 측정하였으며 4개의 파장에 대해 MD와 TD의 굴절률 차이인 Δn 을 계산하였다. 그림 37과 38은 R6에 대해 100℃와 110℃에서 연신한 필름의 결정화도와 Δn 값을 비교 도시한 것이다.

연신온도 100℃에 대한 복굴절률과 결정화도의 상관관계에 대하여 그림 37의 그래프와 같이 나타내었다. 무연신 필름은 Δn 값이 모든 파장에 대해 0.02 이하로 나타나 복굴절을 차가 거의 관찰되지 않았으나 연신 비 2배로 올라갈 때 Δn 값이 소폭 증가함을 보인다. 이는 결정화도의 변화가 거의 없는 연신 비 내에서는 Δn 값의 증가가 없는 것을 나타낸다. 결정화도가 급격히 증가하는 3배 연신의 경우 Δn 값이 각각의 파장별로 0.06부터 0.10사이로 나타나 필름의 비등방성이 급격히 증가하는 것을 알 수 있다.

온도를 10℃ 높여 수행한 연신온도 110℃는 그림 38에서와 같이 연신온도 100℃와는 조금 다른 연신 비 2배까지 각각의 파장에 해당하는 복굴절률의 간격의 차이가 거의 없었으며 연신 비 3배에서 가장 높은 파장인 404nm에서부터 532nm, 632.8nm 그리고 829nm 순으로 역시 단파장에서 장파장 순으로 나타났다. 연신온도 100℃와 비교했을 때 연신 비 2배로의 변화율은 연신온도 110℃가 더 크게 나타났으며 이 후 연신 비 3배로의 변화율도 더 높았다. 결정화도의 경우 연

신 비 2배로의 증가율은 1.3배정도의 증가율을 보였지만 연신 비 3배로의 증가율은 2.6배로 조금 낮아졌다.

복굴절율의 수치는 등방성 물질인 무연신 필름이 연신에 의해 이방성 성질을 가짐으로써 굴절율의 차이를 의미한다. 따라서 이번 실험 결과로써 연신온도가 110℃인 경우 복굴절율 증가율은 크지만 결정화도 증가율은 작은 결과를 보였다. 이러한 결과는 연신조건에 따라서 PET 필름 내부의 배향정도나 결정성의 크기가 서로 차이를 보임으로써 공정조건이 구조에 커다란 영향을 미치는 것을 알 수 있다.

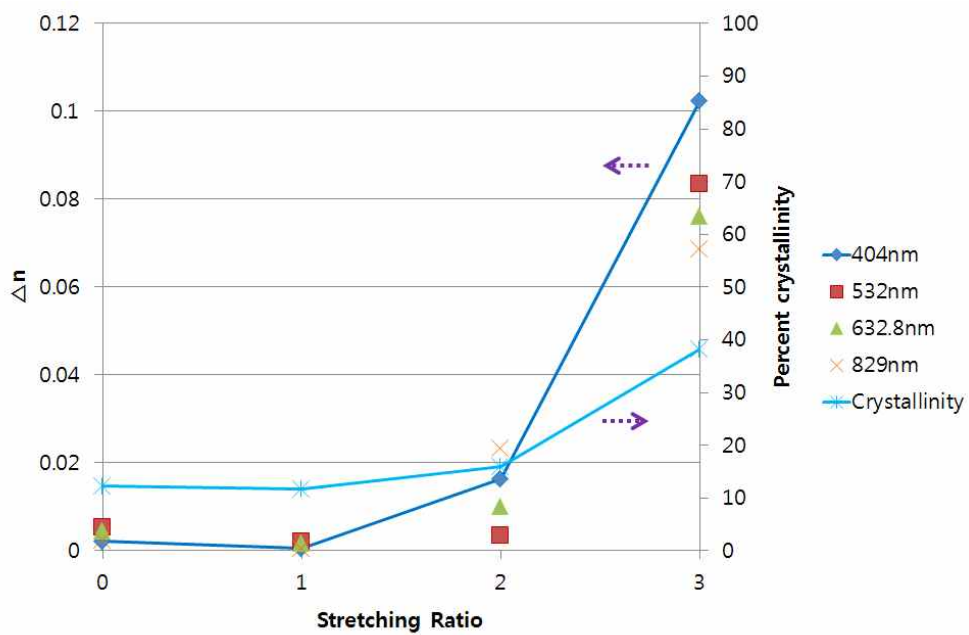


그림 37. R6에 대한 결정화도와 복굴절율의 상관관계 (100℃)

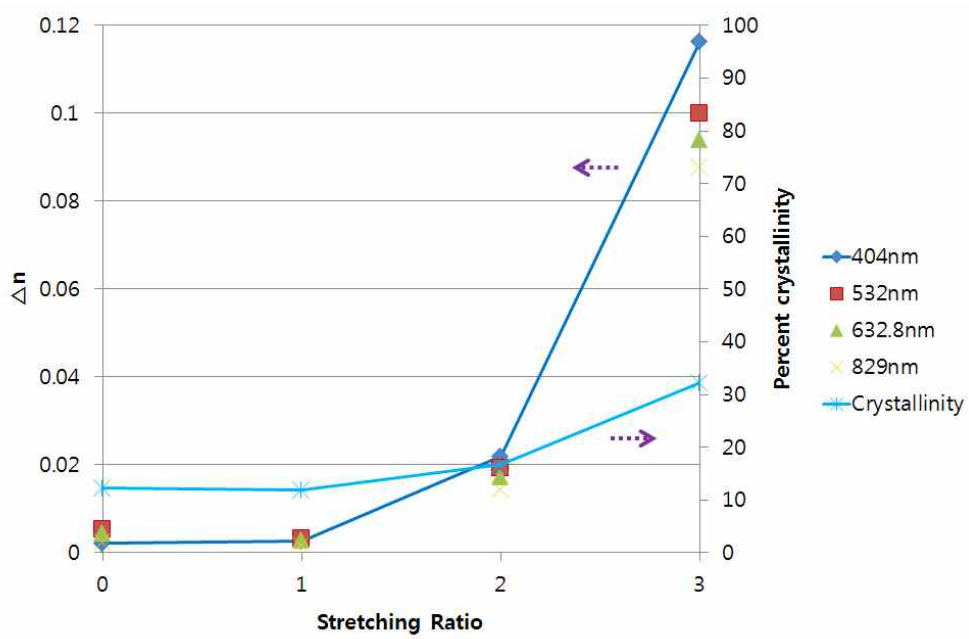


그림 38. R6에 대한 결정화도와 복굴절율의 상관관계 (110℃)

4.4.2. UV-VIS-NIR 측정

연신온도 별 연신 비 변화 필름을 자외선, 가시광선, 근적외선 영역인 200nm에서 2600nm까지 흡수도를 측정하였다. 연신조건 변화에 따라 필름의 두께 변화를 수반하여 흡수도를 비교하기 위해서 이에 대한 보정이 필요하다. 두께 보정은 1764nm의 CH₂ 결합에 의해 나타나는 파장을 이용해 수행하였다. 이 파장은 CH₂의 wagging에 의해 나타나는 파장으로 필름내의 결정과는 무관하게 나타나 연신조건 변화에 영향이 없는 파장으로 알려져 있다. 따라서 무연신 필름을 기준으로 연신조건에 따른 다른 모든 데이터를 보정해 주었다¹⁵.

그림 39는 R6에 대하여 연신온도 90℃에서 연신 된 필름의 UV-VIS-NIR의 흡수도 분포를 나타내고 있다. 스펙트럼 영역 200nm~400nm의 자외선 영역에서는 40% 흡수도 값 근방의 수치를 나타내며 400nm~800nm의 가시광선 영역은 5% 근방의 수치를 보이고 있다. 또한 근적외선 영역인 스펙트럼 800nm~2600nm 영역의 경우 대부분 연결된 피크로 구성되어있는데 각 피크에 따라 다른 흡수도를 보인다. 근적외적 영역에 해당하는 피크의 경우 CH₂ 결합이 빛을 받았을 때의 진동에 따라 피크분포를 보이는데 다음과 같은 분포는 전형적인 PET 물질의 피크분포를 나타낸다. 하지만 연신 비 증가에 따라 피크가 나타내는 분포는 매우 흡사하지만 흡수도의 경우 점점 낮아지는 경향을 보인다. 특히 연신 비 1배, 즉 온도의 영향으로 약간의 피크가 줄어들었으며 연신 비 2배에서 감소율이 더 커진 것을 확인할 수 있다. 그림 40에 R1을 비교한 결과 자외선 영역에서 연신 비 1배(온도영향)의 흡수도 값이 눈에 띄게 낮게 나타났다.

가시광선 영역의 경우에는 연신 비 증가에 따른 흡수도의 증가를 보였으며 무연신 필름과 연신 없이 온도만 가한 1배 연신필름의 흡수도 값은 동일한 것으로 나타났다. R6와의 비교결과 R1은 R6에 비해 근적외선영역에서 가장 높은 피크인 2450nm의 피크는 약간 줄어들었다.

그림 41에서 R6에 대한 연신온도 100℃의 흡수도 스펙트럼을 나타내었다. 적외선 영역의 2450nm 피크 수치는 연신온도 90℃의 수치와 같은 것으로 나타났다. 하지만 그림 42의 R1보다 근적외선 영역에서 연신 비 증가에 의한 증가율이 더 높았으며 그림에서 보듯이 연신 비 3배에 의한 증가율은 상승한 것을 알 수가 있다. 이러한 경향은 자외선 영역도 비슷한 경향을 보이며 연신 비 3배에서 흡수도의 수치가 크게 줄어들었다. 가시광선 영역의 경우 그림 41에서의 R6는 연신 비 3배를 제외하고 나머지는 거의 같은 수치를 보이며 그림 42의 R1의 경우 무연신 필름과 연신 비 1배는 동일한 수치를 보였으며 연신 비 증가에 따라 흡수도가 높아졌다. 이 결과는 연신온도 90℃의 결과와 매우 흡사한 결과이며 거의 차이가 없는 가시광선 결과이다. 연신온도의 증가에 따른 R6와 R1의 근적외선에 대한 흡수도 수치는 변하지 않았다. 하지만 근적외선 영역의 연신 비 증가에 따른 흡수도 감소율은 차이를 보였다.

연신온도 110℃의 경우 그림 43과 44에 각각 R6와 R1에 대하여 나타내었으며 서로 비교분석하였다. R6의 그래프를 살펴본 결과 자외선 영역의 경우 각각의 연신 비에 따른 흡수도 값은 상당히 복잡한 경향을 보이는 것을 알 수가 있다. 이러한 결과에서 연신온도와 연신 비에 따른 필름의 물성과 구조변화는 자외선 영역의 흡수도 조사에서 상당한 영향을 받는 것을 알 수 있다. 가시광선 영역과 근적외선 영

역을 살펴보면 R6과 R1 모두 무연신 필름과 연신 비 1배의 수치의 분포는 일치하는 결과를 나타낸다. 하지만 그 외의 연신 비 증가에 따른 연신 비 2배와 3배의 결과는 역시 흡수도 감소의 결과를 나타내었다. 자외선 영역의 결과를 살펴보면 R6의 경우 무연신 필름과 연신 비 1배의 결과는 일치했으며 연신 비가 증가할수록 흡수도가 증가하였다. 하지만 R1의 결과에서는 연신 비 2배와 3배의 결과는 거의 비슷한 수치가 나타났다. 근적외선 영역의 결과는 이전에 언급한 것처럼 R6과 R1 모두 무연신 필름과 연신 비 1배의 수치는 동일하게 나타났다. 이 결과는 가장 높은 연신온도인 110℃에서만 나타났으며 이후 연신 비 증가에 따라 흡수도 감소를 보였다.

연신조건에 따른 흡수도 분포는 근적외선 영역에서부터 자외선 영역까지 연속적인 결과를 나타내었는데 이들의 결과는 서로 연관관계가 있는 것을 알 수가 있다. 특히 근적외선의 경우 연신 비가 증가할수록 흡수도 감소를 보이는 반면 가시광선 영역으로 가면서 이러한 경향의 반전이 일어나면서 흡수도 증가를 보인다. 이 결과는 자외선 영역에 영향을 미치며 이 전에 언급한 연신온도 110℃에서 자외선 영역의 복잡한 결과의 경향은 이것의 영향으로 판단할 수 있다. 연신 비 3배의 경우를 예로 들면 근적외선 영역에서 흡수도 수치가 낮았을 때 가시광선 영역에서 역시 낮은 수치를 보이며 자외선 영역에서 또한 비교적 적은 수치를 나타내었다.

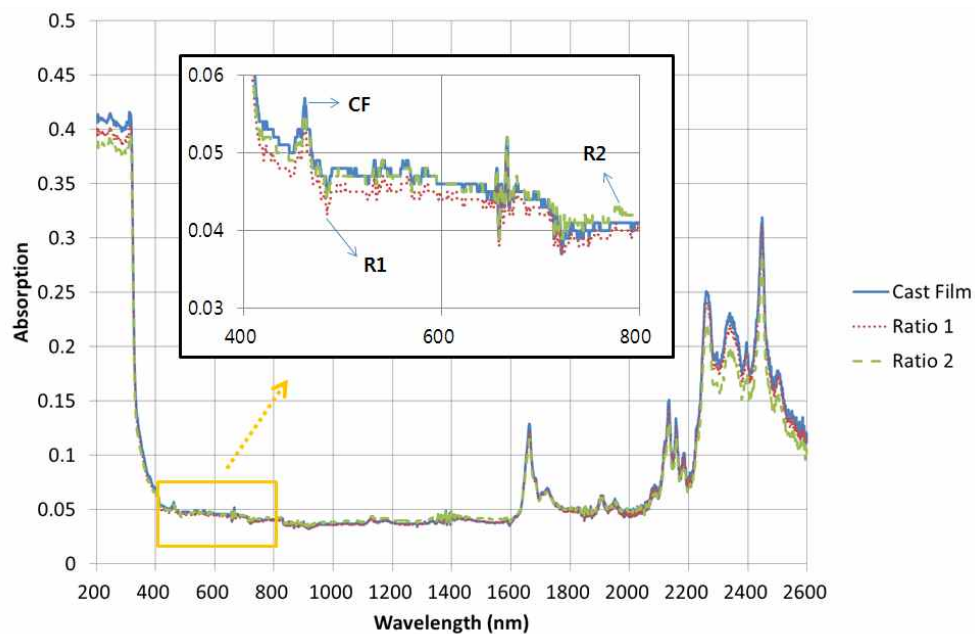


그림 39. 연신온도 90℃일 때 파장영역 200~2600nm에서의 흡수도 변화 (R6), Normalized Peak : 1764nm

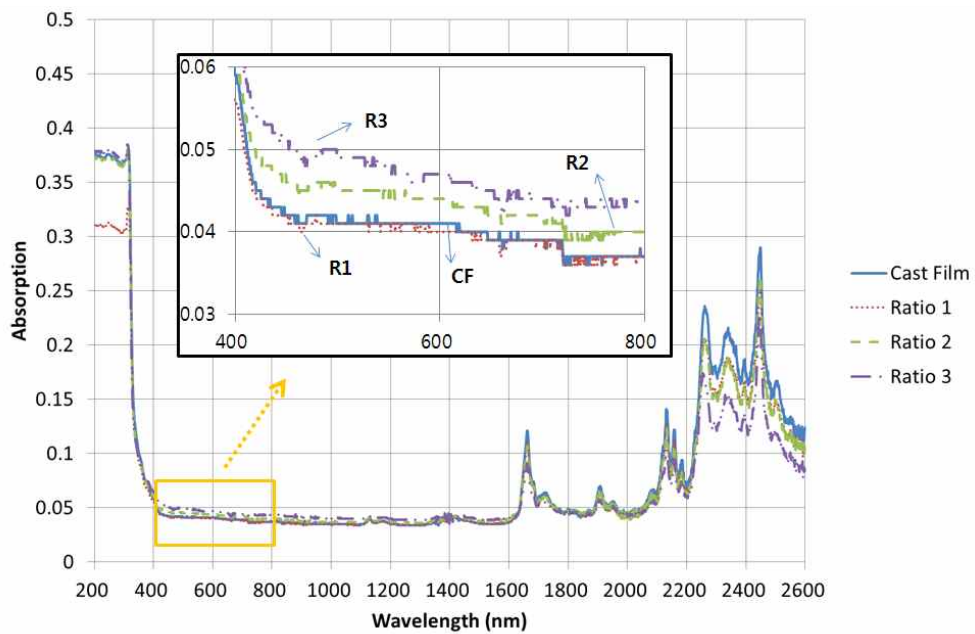


그림 40. 연신온도 90℃일 때 파장영역 200~2600nm에서의 흡수도 변화 (R1), Normalized Peak : 1764nm

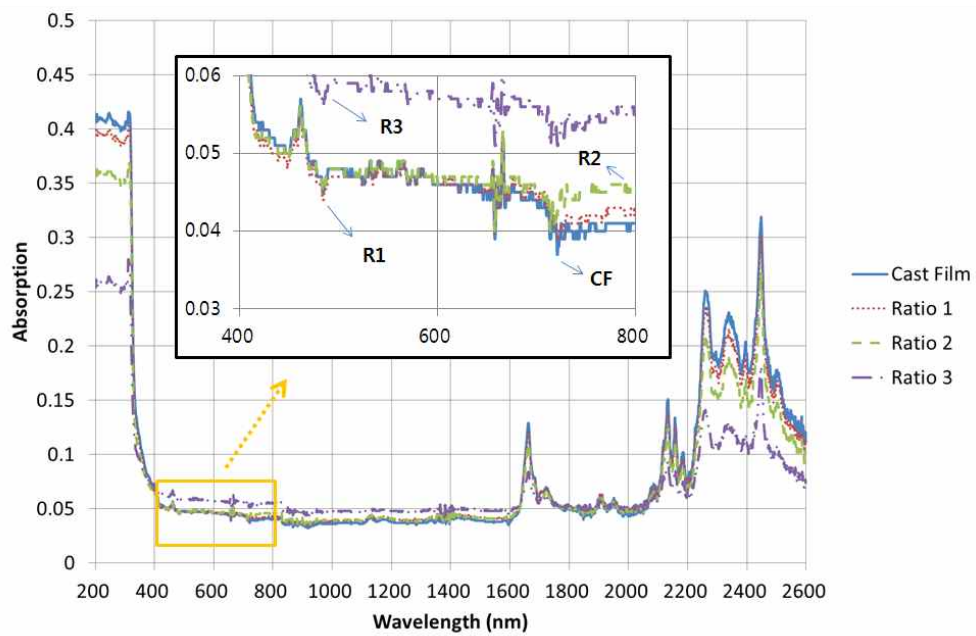


그림 41. 연신온도 100℃ 일 때 파장영역 200~2600nm에서의 흡수도 변화 (R6), Normalized Peak : 1764nm

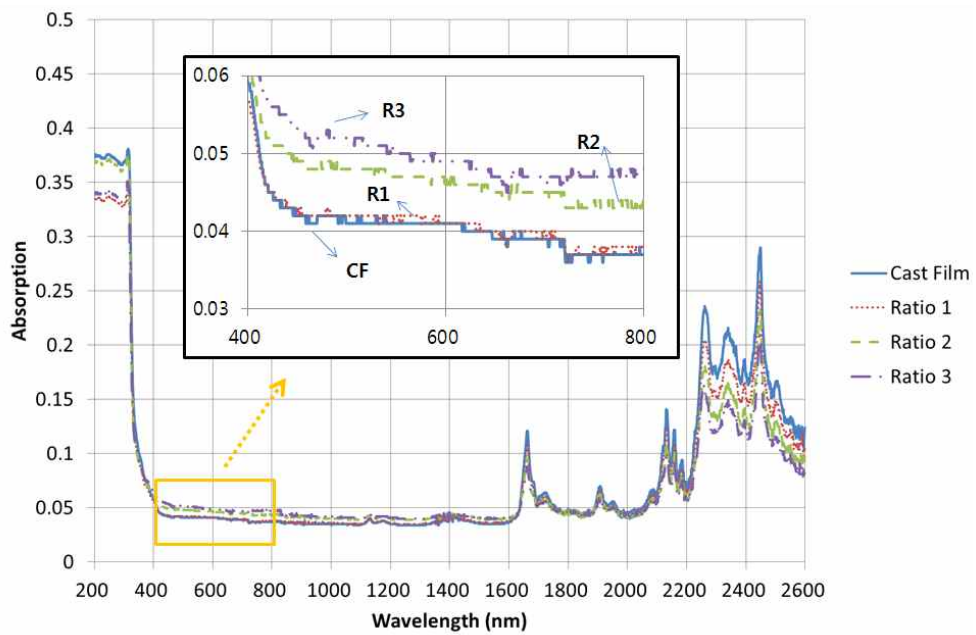


그림 42. 연신온도 100℃ 일 때 파장영역 200~2600nm에서의 흡수도 변화 (R1), Normalized Peak : 1764nm

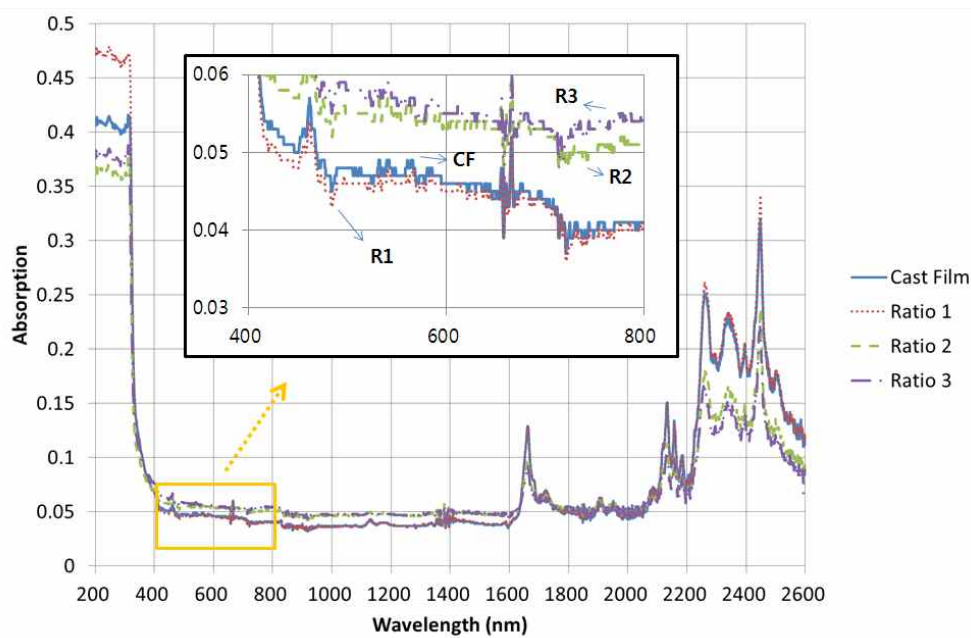


그림 43. 연신온도 110℃ 일 때 파장영역 200~2600nm에서의 흡수도 변화 (R6), Normalized Peak : 1764nm

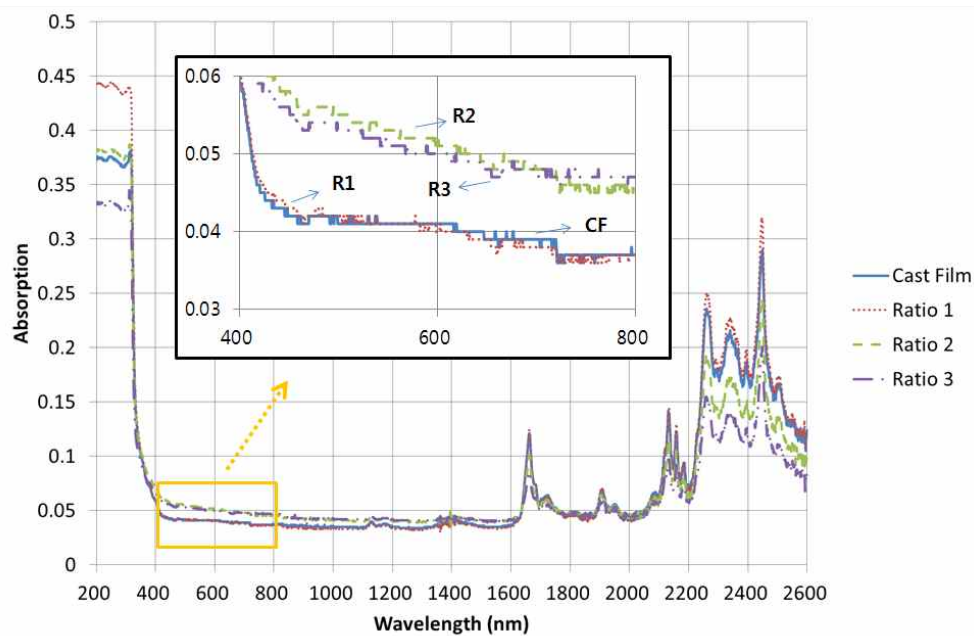


그림 44. 연신온도 110℃ 일 때 파장영역 200~2600nm에서의 흡수도 변화 (R1), Normalized Peak : 1764nm

4.5. 물성 측면에서의 표면특성

AFM 측정장비를 이용한 표면구조 측정결과는 그림 45에서와 같이 연신 온도 90℃에 대한 R6와 R1의 표면구조를 3D 이미지로 나타내었다. 연신 방향은 모든 이미지에 대하여 아래에서 위로의 방향이며 모든 그림에서 높이는 Z축 방향에 대하여 50nm 높이로 일정하게 해주었다. 또한 측정영역은 $15\mu\text{m} \times 15\mu\text{m}$ 으로써 그림에서의 X와 Y축에 해당하며 연신조건에 대해서 각각 2번씩 측정하였다.

연신온도 90℃에서 연신 된 R6과 R1에 해당하는 표면구조를 그림 45와 같이 비교하였다. 무연신 필름의 표면구조는 그림에서와 같은 굴곡들의 표면구조를 나타냈다. 우선 R6의 표면구조를 살펴보면 온도에 의한 영향으로 굴곡들이 가늘고 뾰족하게 변하였고 이후 연신 비 2배에서 이러한 굴곡들이 사라지면서 연신방향으로 약간의 갈라짐이 생기는 현상을 보였다. 이러한 표면구조는 연신 비 3배가 되었을 때 연신방향을 따라 갈라짐이 증가하면서 표면의 연신에 큰 영향을 받는 현상을 나타냈다. R1의 표면구조를 살펴보면 어느정도 평탄한 표면구조가 온도의 영향으로 인해 합쳐진 굴곡의 형태가 눈에 띄며 연신 비 2배일 때 연신방향에 따른 갈라지는 현상이 나타났다. R6의 표면구조와 비교해보면 약간은 다른 표면구조를 보이지만 연신 비 3배에서도 마찬가지로 연신방향에 따른 응력의 영향을 받아 표면구조의 큰 변화가 일어나는 것을 확인하였다.

연신온도의 증가에 따른 표면구조는 그림 46에서와 같이 연신온도 100℃에 해당하는 R6와 R1의 표면구조를 나타내었다. 우선 R6의 표면구조를 살펴보면 연신온도 90℃에 비해 연신 비 증가에 의한 표면구조의 변화가 적은 것을 알 수가 있다. 연신 비 2배에서 여전히 합쳐진 굴곡들이 보이

면서 연신 비 3배가 되어도 연신에 의한 표면구조의 갈라짐의 정도가 적었다. R1의 표면구조를 살펴보면 구조적인 차이를 제외하고는 역시 연신에 의한 영향이 적은 것을 알 수가 있다.

온도 10℃증가에 따른 연신온도 110℃에서는 그림 47에서와 같이 R6와 R1에 대하여 비교하였다. R6의 경우 온도에 의한 영향은 다른 연신 온도와 거의 비슷했으나 연신 비 2배에 이미 연신방향에 따른 영향을 받았다. 특히 연신온도 110℃의 연신 비 3배의 경우 R6에서 나타나듯이 온도상승의 영향에 의한 연신방향으로의 갈라짐의 정도가 크게 나타나는 것을 확인 하였다. R1의 표면구조를 살펴본 결과 R6와 마찬가지로 연신 비 2배에서 표면구조의 변화가 눈에 띄며 연신 비 3배에서는 갈라짐의 정도가 더 큰 표면구조의 형상을 보였다.

연신조건에 따른 표면구조에 대하여 거칠기정도를 통해 분석한 결과는 그림 48과 49에 각각 R6와 R1에 대하여 나타내었다. 그림 48의 R6에 대한 거칠기정도를 살펴보면 연신온도 100℃와 110℃는 연신 비 2배에서 최대수치를 보이는 반면 연신온도 90℃는 연신 비 3배까지 점점 증가하는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 상대적으로 적은 거칠기 정도에서 비교하는 수치이기 때문에 차이의 정도가 크진 않지만 무연신 필름의 거칠기 정도에서 연신 비 증가에 따른 거칠기 상승은 온도의 영향과 연신의 영향이 동시에 작용하고 있을 것으로 판단된다. 하지만 온도가 높을수록 거칠기 정도의 변화율이 더 컸으며 연신온도 100℃의 거칠기 정도의 변화율이 연신온도 110℃보다 더 크게 나타났다. R1의 거칠기정도를 그림 49를 통해 살펴보면 연신온도 110℃를 제외하고 R6보다 상대적으로 변화율이 크지 않았다. 하지만 연신온도 110℃의 연신 비 3배의 경우 거칠기정도가 다른 온도에 비해 크게 상승하였다. 이러한 결과로 보았을 때 이 정도의 거칠기 정도의 차이는 작은 수치일 것으로 판단되며 연신 비 3배 이후의

증가에 대한 추가적인 수치를 확인해 볼 필요가 있다.

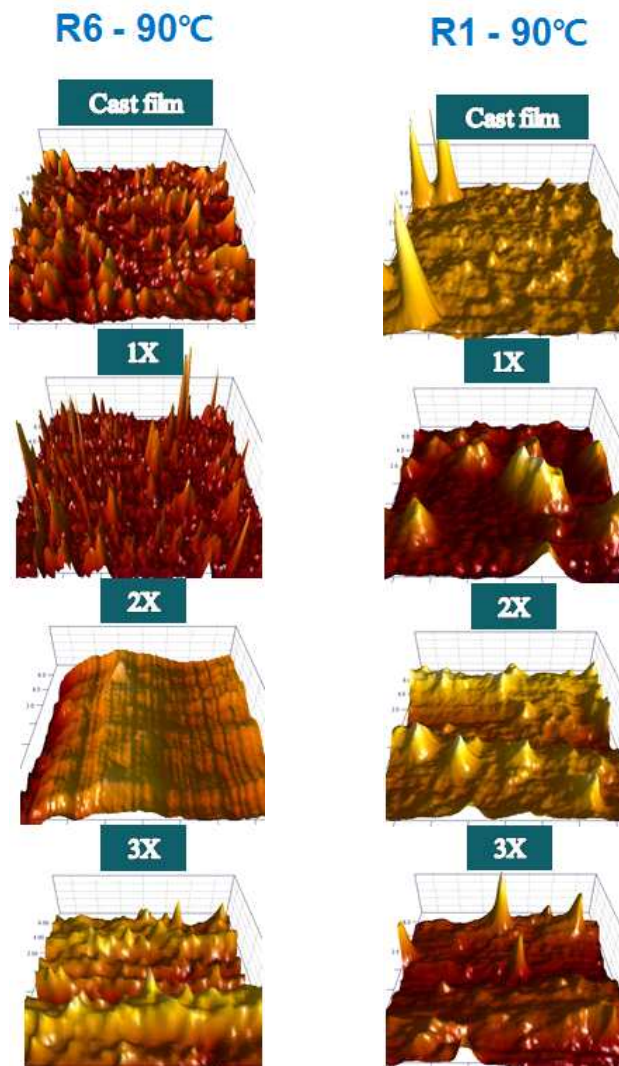


그림 45. 연신 비 증가에 따른 AFM 측정에서의 3D 표면이미지 (90℃)

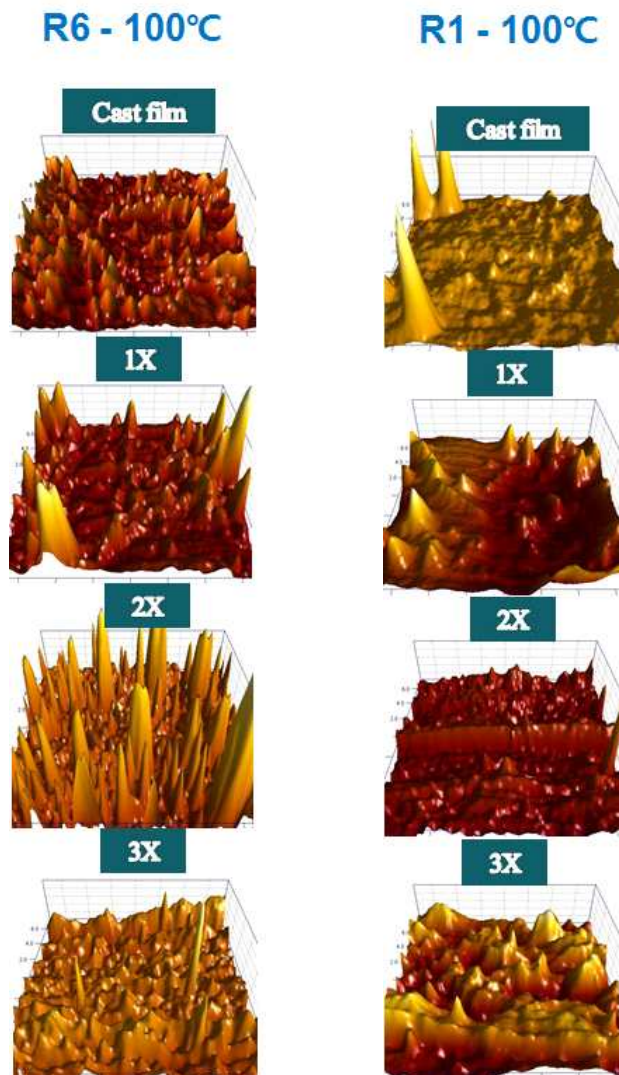


그림 46. 연신 비 증가에 따른 AFM 측정에서의 3D 표면이미지
(100°C)

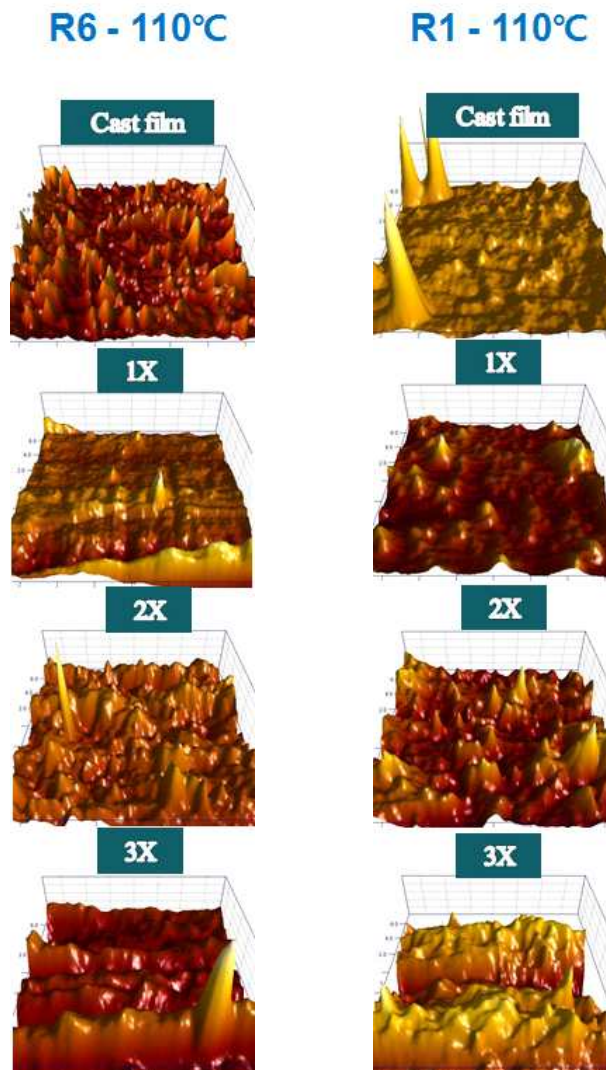


그림 47. 연신 비 증가에 따른 AFM 측정에서의 3D 표면이미지 (110°C)

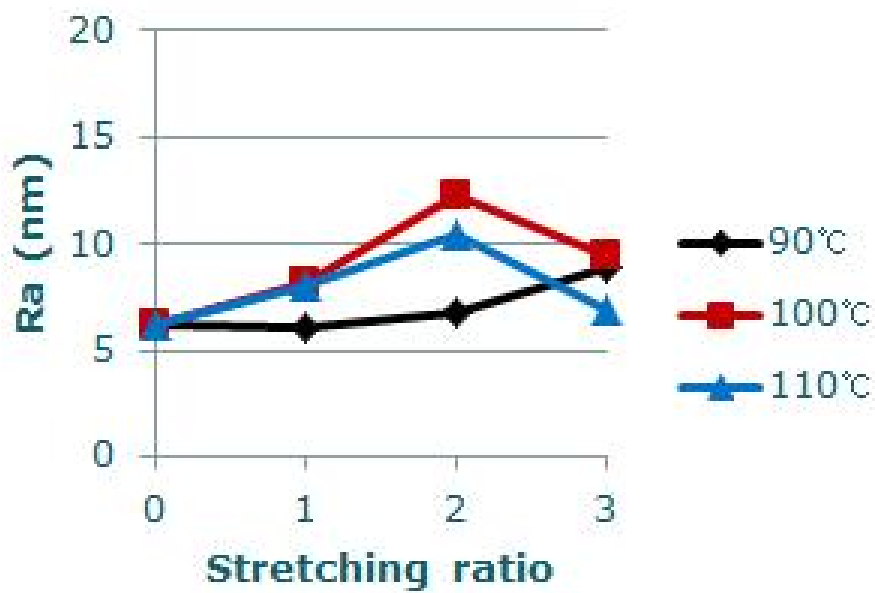


그림 48. 연신 비 증가에 따른 온도 별 거칠기정도 (R6)

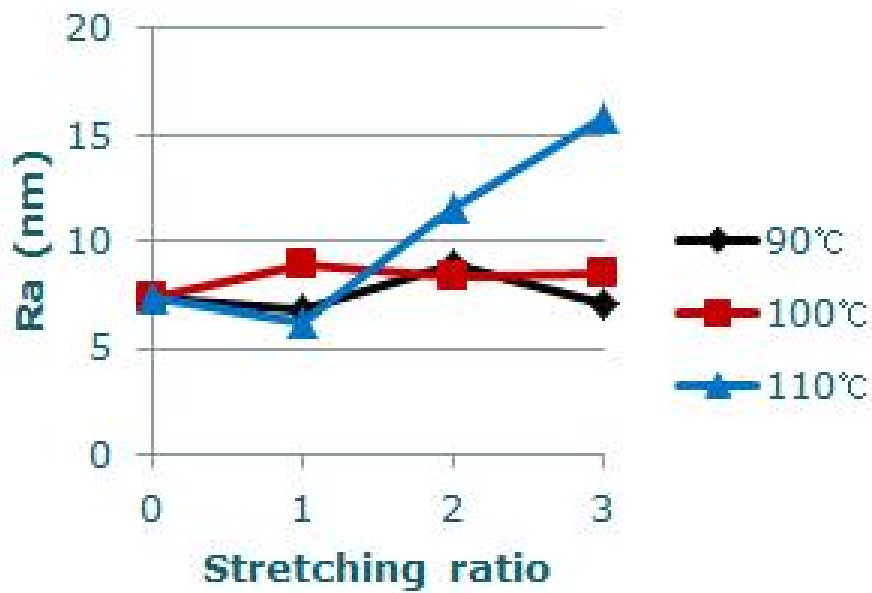


그림 49. 연신 비 증가에 따른 온도 별 거칠기정도 (R1)

V. 결론

본 연구에서는 압출공정에 의해 생산된 무정형 PET 필름에 대한 기계방향(MD) 일축연신 실험과 물성측정을 진행하였다. 이번 연구를 위해 MDO-LS 연신기기를 설계, 제작하여 연신조건 변화에 따른 “가공 조건-구조-물성의 상관관계”를 조사하였다. 필름에 대하여 예열, 연신 그리고 냉각을 고속연신 시킬 수 있는 이 기기는 양산공정을 효율적으로 모사실험 가능한 기기이다. 롤 표면온도 변화 및 롤 구동속도 변화를 자유로이 수행할 수 있도록 하여 롤 온도조건 및 연신비율을 조절하여 가공조건 변화를 수행하였다. 이러한 조건하에서 제조된 일축연신된 PET 필름의 구조와 물성에 대하여 분석하였다.

연신된 필름의 치수변화를 살펴본 결과 저연신비에서는 폭과 두께가 동시에 감소하나, 고연신비에서는 두께변화가 폭방향 변화보다 큰 것으로 확인되었다. 또한 연신필름의 폭 변화는 두께 변화에 비해 상대적 차이가 심했으며 특정온도와 연신 비에서 변화율이 엇갈리는 현상이 나타났다. PET 필름두께 400 μ m는 일반적인 문헌조건에 해당하는 연신조건인 연신온도 80~90℃와 연신 비 1~8배와는 달리 연신온도 90~110℃와 연신 비 1~6배에 해당하는 연신조건이 적당한 것으로 확인되었다.

기계적특성 분석에서 부터 구조와 광학특성 분석 그리고 표면특성 분석을 한 결과 기계적 특성의 경우 인장응력 거동 분석결과에서 R1에 비해 R6의 항복응력이 좀 더 높았으며 응력 강화구간에서의 연신 비 별 증가율은 R1에서 더 세부적인 증가율을 보였다. 항복응력의 비교분석 결과에서는 MD방향의 경우 R6와 R1 모두 연신 비 3배에서

급격한 증가율을 보였다. 하지만 R6와 R1의 온도 별 증가율은 서로 차이를 보였으며 이 결과는 내부 분자배향에 의한 차이가 연신 후 항복응력 변화에 영향을 준 것으로 판단된다.

구조분석결과 R6와 R1 모두 대체적으로 연신 비 증가에 따른 재결정피크의 면적은 변화가 적었고 용융열 면적의 경우 연신 비에 따른 변화는 거의 없는 것으로 나타났다. 하지만 연신 비 증가에 따른 재결정피크 온도의 감소나 피크온도 증가율은 뚜렷한 차이를 보였다. 특히 연신온도 110℃에서의 R1의 DSC 거동을 살펴보면 연신 비 3배에서도 재결정피크가 사라지지 않았다. 이 결과는 문헌에서와 같이 너무 높은 연신온도에서의 연신은 무연신 필름에 거의 가깝다는 결과와 일치한다.

복굴절율과 결정화도 비교분석 결과 각각의 파장에 따른 연신 비 증가에 의한 복굴절율 변화는 롤 표면 온도에 영향을 받으며 연신 비 증가에 따른 각 파장에서의 복굴절율 변화량은 서로 차이를 보였다. 결정화도의 경우 연신 비 2배까지의 변화는 미세했으며 연신 비 3배 일 때 결정화도가 증가하였고 연신온도 110℃는 연신온도 100℃비해 더 큰 결정화도를 보였다.

UV-VIS-NIR를 측정한 결과 200nm~2600nm 사이의 흡수도 그래프에서 연신조건에 따른 각 파장영역에서 다른 흡수도 값을 보였다. 특히 근적외선 영역에서의 피크분포는 PET 물질의 전형적인 거동이며 연신 비에 따라서 수치의 감소율을 보였다. 이 수치 감소의 원인으로 연신 비의 증가에 따른 CH₂ 결합이 연신의 반대방향으로 좁아지면서 피크에 반응하는 정도가 줄어든 것으로 판단된다. 하지만 이러한 수치의 감소율은 연신조건에 따라 서로 다른 경향을 보여주었으며 자외선 영역의 경우 연신온도 110℃에서 온도의 영향이나 연신에 의한 배

향에서의 흡수도 값은 일정하지 않거나 결과에 상당한 영향을 받는 것으로 파악되었다. 가시광선 영역에서의 흡수도를 살펴보면 다른 영역과는 달리 약한 흡수도를 나타내며 연신조건에 따라 어느 정도 차이의 경향을 보이나 그 양은 거의 차이가 없는 것으로 판단할 수 있다.

표면구조 분석결과에서 결정구조와 배향정도의 변화에 따른 표면특성의 변화는 상당한 차이를 보였는데 연신 비 증가에 따른 표면굴곡의 변화는 내부 결정화도 차이와는 다르게 상당히 불규칙적인 형태를 보였지만 연신온도 110℃에서 R1의 경우 연신 비 3배에서 거칠기 정도가 급격한 증가를 보이는 결과는 일치하는 것을 알 수 있었다. 각각의 R6와 R1은 같은 위치별 연신조건에서 거칠기 정도는 약 6~7nm 정도의 무연신 필름 거칠기 정도를 나타내었고 R6의 경우 연신 비 2배에서 최대 13nm까지 상승하였으며 R1은 연신 비 3배에서 최대 15nm까지 상승하였다. 이와 같은 거칠기 정도의 변화를 정밀하게 조사하기 위해서는 연신조건 변화에 따른 공정조작방법이 더 세밀하게 이루어져야 한다. 따라서 향후 연구에 공정조작방법에 대한 세부적이고 단계적인 요소진행방법의 연구가 필요하고 이러한 구체적인 공정조작방법을 바탕으로 무연신 필름에 대한 위치별 물성측정을 늘려나가는 것이 필요할 것으로 판단된다.

디스플레이 필름이나 유연성이 높은 필름소재의 개발이 가속화되는 현시점에서 복잡한 필름연신에 대한 연구는 앞으로도 계속 진행될 것이며 아직 연구해야할 부분이 많을 것으로 판단된다. 따라서 기초적인 실험데이터 확보는 무엇보다 중요하며 실제공정과 연관성 있는 점탄성 고분자 물질에 대한 공정 단위 조작방법의 체계적인 수행이 필요할 것이다.

VI. 참고문헌

1. David R, S., "Structure formation in polymeric fiber," Hanser Gardner Publications, 1st edition
2. 폴리에스터필름 산업경쟁력 조사, 2009. 10, 무역위원회, 미래산업 연구소
3. Briston, J. H., "Plastics Films," Third edition, Longman Scientific & Technical
4. Ward, I. M., "Anisotropy in oriented fibres from synthetic polymers," J. Mater. Sci , **4**, 152-165, 1969
5. White, J. L., "Theoretical considerations of biaxial stretching," Rheol. Acta, **14**, 600-611, 1975
6. Zaroulis, S.J., Boyce, M.C., "Temperature, strain rate, and strain state dependence of the evolution in mechanical behaviour and structure of poly(ethylene terephthalate) with finite strain deformation," polymer, **6**, 1303-1315, 1997
7. Zaroulis, S.J., "Temperature, strain rate, and strain state dependence of the evolution in mechanical behaviour and structure of poly(ethylene terephthalate) with finite strain deformation," MIT, Doctor degree thesis, 1995
8. Gould, S. A. C., Schiraldi, D. A., Occelli, M. L., "Analysis of Poly(ethylene terephthalate) (PET) Films by Atomic Force Microscopy," Keck Science Center, Claremont Colleges
9. Kong, Y., Hay, J. N., "The measurement of the crystallinity of polymers by DSC," Plastic Materials Laboratory, The School of

Metallurgy and Materials, The University of Birmingham

10. Clayden, N. J., Eaves, J. G., Croot, L., "Orientation in uniaxially drawn poly(ethylene terephthalate) (PET) film by two-dimensional ^{13}C n.m.r. and *FTi.r.* spectroscopy," *Polymer*, **38**, 159-163, 1997
11. Ward, I., Bleackley, M., Taylor, D. J. R., Cail, J. I., Stepto, F. T., "The stress optical behavior of PET fibers and films," IRC in Polymer Science and Technogy, University of Leeds.
12. Chapleau, N., Mohanraj, J., Ajji, A., WARD, I. M., "Roll-drawing and die-drawing of toughened poly(ethylene terephthalate). Part 1. Structure and mechanical characterization," *polymer*, **46**, 1956-1966, 2005
13. Wibbeke, A., Schöppner, V., Sasse, M., "Self-reinforcement of uniaxially stretched polycarbonate film," University of Paderborn
14. Kim, M. H., Kim, Y. S., "Processing-structure-property relationship for the stretched PET film," 한국정밀공학회 2012년도 춘계학술대회 논문집.
15. Mizushima, M., Kawamura, T., Takahashi, K., Nitta, K., "Characterization of Polyethylene Solids by Rheo-optical near Infrared Spectroscopy," 4th International Workshop on Polymer Engineering and Processing and 5th Seminar of the Research Center for Highly Environmental and Recyclable Polymer, March, 15th 2012, Japan Advanced Institute of Science and Technology

VII. 국문 요약

무연신 PET필름에 대한 일축연신 연구를 수행하기 위하여 MDO-LS (Machine Direction Orientation-Lab Stretcher) 연신기기를 설계, 제작 후 실험을 진행하였다. 폭 1500mm, 두께 400 μ m의 무연신 필름 중 중심부와 끝 쪽에서 폭 100mm의 필름을 절단하여 온도에 따른 연신실험을 수행하였다. 연신조건 변화는 연신온도 70℃부터 110℃까지 변화시켜 온도변화와 각 온도 별로 단순히 가열만을 수행하는 연신비 1배부터 8배까지 비율을 변화시키며 실험을 수행하였다. 연신온도 90℃부터 110℃, 연신 비 6배까지 균일한 연신이 수행되는 조업창을 확인 할 수 있었으며, 이 범위에서 얻어진 필름을 대상으로 가공-구조-물성의 상관관계를 고찰하기 위한 일련의 실험을 수행하였다.

연신필름의 MD, TD방향으로 시편을 채취하여 인장실험을 수행한 결과 연신 비 2배까지는 물성의 변화가 없지만 연신 비 3배 이상에서는 항복응력과 모듈러스가 모두 증가하는 현상을 보였으며, 결정구조 분석을 위한 DSC실험 결과에서도 연신 비 3배 이상에서 결정화도가 급격히 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 또한 광학적 이방성을 나타내는 복굴절을 차도 연신 비 3배 이상에서 급격히 증가하는 것을 확인하였다.

광흡수율 차이를 고찰하기 위하여 UV-VIS-NIR 장비를 이용하여 200nm부터 2600nm의 파장에서의 흡수율을 분석한 결과 가시광선 영역에서는 연신 비 증가에 따라 흡수도가 증가하나 UV와 NIR 영역에서는 파장에 따라 차이는 존재하지만 전반적으로 흡수도 감소가 관찰되었다.

이와 같은 소재 가공-구조-물성의 상관관계에 대하여 실제공정을 그대로 재현 가능한 롤 접착 쿨링방식 인 MDO-LS 연신기기를 사용하였다. 이 실험결과는 연속공정 방식인 실제공정과의 비교분석에서 높은 신뢰성

을 보이며 제품생산에 있어서 효과적으로 적용이 가능하다. 또한 연신 된 PET필름의 물성분석 데이터는 향후 연신공정에서 일어나는 가시적 현상에 대해 기초적인 자료로 활용이 가능할 것이다.

디스플레이 필름이나 유연성이 높은 필름소재의 개발이 가속화되는 현시점에서 복잡한 필름연신에 대한 연구는 앞으로도 계속 진행될 것이며 아직 연구해야할 부분이 많을 것으로 판단된다. 따라서 기초적인 실험데이터 확보는 무엇보다 중요하며 실제공정과 연관성 있는 점탄성 고분자 물질에 대한 공정 단위 조작방법의 체계적인 수행이 필요할 것이다.