

碩士學位論文

**Poly(ethylene terephthalates) 필름의**

**열 수축 거동 및 유기용제가 결정화에**

**미치는 영향에 관한 연구**

全南大學校大學院

精密化學科

李 琰 碩

指導教授 姜信榮

2003年 2月

碩士學位論文

**Poly(ethylene terephthalates) 필름의**

**열 수축 거동 및 유기용제가 결정화에**

**미치는 영향에 관한 연구**

全南大學校大學院

精密化學科

李 琰 碩

指導教授 姜信榮

2003年 2月

Poly(ethylene terephthalates) 필름의  
열 수축 거동 및 유기용제가 결정화에  
미치는 영향에 관한 연구

全南大學校 大學院

精 密 化 學 科

李 琪 碩

上記者의 工學碩士 學位論文을 認准함

所 屬	職 位	學 位	姓 名
審查委員長	全南大學校	教 授	理學博士 金鐸炫
審查委員	全南大學校	教 授	工學博士 李武城
審查委員	全南大學校	教 授	理學博士 姜信榮

2003年 2月

# 목 차

## 초 록

### List of Figures

### List of Tables

1. 서 론 -----	1
2. 이 론 -----	3
가. 폴리에틸렌 테 레프탈레이트 수지의 특성 -----	3
1) PET 공업의 발전 -----	3
2) PET 수지의 제법 -----	3
3) PET 수지의 공정 및 특성 -----	4
나. 준결정질 고분자 물질의 변형과 결정화 거동 -----	6
다. 열 분석(Thermal analysis)을 통한 유리전이온도와 결정화도 측정 -----	8
1) 열 분석의 개요 -----	8
2) DSC를 이용한 결정화도 연구 -----	8
라. 유기용제 유도 결정화 거동 -----	12
1) 접착에너지 밀도와 용해도 파라미터 -----	12
2) 극성계에서 접착에너지 파라미터 -----	14
3) 고분자-용매 상호작용 파라미터 -----	15
3. 실험 재료 및 방법 -----	16
가. 시편준비 -----	16
나. 자유 열 수축율(%) 및 열 수축력 측정 -----	16
1) 자유 열 수축율(%) 측정 -----	16
2) 열 수축력 측정 -----	20
3) 수축력의 보정 -----	22
다. PET 수지의 열 분석 -----	22
라. PET 수지의 유기용제 유도 결정화 조사 -----	26

1) 용제유도 수축율 측정	-----	26
2) 용제유도 결정화도 측정	-----	26
3) 표면 변형 및 균열여부 조사	-----	26
4. 결과 및 고찰	-----	29
가. PET 수지의 자유 열 수축율 및 열 수축력 거동	-----	29
1) 자유 열 수축율	-----	29
2) 열 수축력	-----	37
나. PET 수지의 열적 특성 분석	-----	46
다. 유기용제 유도 결정화 거동	-----	47
1) 용제 유도 수축율	-----	46
2) 용제 유도 결정화도	-----	60
3) 용제 유도 표면 변형 및 균열 관찰	-----	64
5. 결론	-----	70
6. References	-----	71
Abstract	-----	73

## List of Figures

Figure	Page
1. Deformation steps of semicrystalline polymer upon applying stress. -----	7
2. Schematic diagram of DSC apparatus. -----	10
3. Example of a DSC trace of polymer. -----	11
4. Preparation of testpiece from PET sheet and PET tube. ---	17
5. Experimental apparatus for thermal shrinkage force measurements; A. Specimen, B. Load cell, C. Silicon Oil Bath, D. Detector and Personal Computer, E. Arm, F. Shrinkage direction of Specimen, G. Direction of Shrinkage Force. -----	21
6. Mounting of testpiece for shrinkage force measurements; A. Clamp, B. Specimen, C. Wire, D. Nylon fibre. -----	23
7. A sketch of the calibration for shrinkage force studies; A. Nylon fiber, B. Roller, C. Weight, D. Load cell, E. Shrinkage direction of specimen, F. Direction of shrinkage force. -----	24
8. A typical calibration curve for the shrinkage force measurements. -----	25
9. Plots of free thermal-shrinkage against shrinkage temperature for the drawn PET tubes (draw ratio=1.9 : 1, 2.0 : 1); (A) : V-sample, (B) : H-sample. -----	30
10. Plots of free thermal-shrinkage against shrinkage temperature for the drawn PET films with various draw ratios; (A) : V-sample, (B) : H-sample. -----	34
11. Plots of thermal-shrinkage force against time for the PET tubes (draw ratio=1.9 : 1) at various temperatures; (A) : before drawing V-sample, (B) : after drawing V-sample. The shrinkage forces were monitored at room temperature after t=900. -----	38

12. Plots of thermal-shrinkage force against time for the PET tubes (draw ratio=1.9 : 1) at various temperatures;  
(A) : before drawing H-sample, (B) : after drawing H-sample.  
The shrinkage forces were monitored at room temperature after t=900. ----- 39
13. Plots of thermal-shrinkage force against time for the PET tubes (draw ratio=2.0 : 1) at various temperatures;  
(A) : before drawing V-sample, (B) : after drawing V-sample.  
The shrinkage forces were monitored at room temperature after t=900. ----- 40
14. Plots of thermal-shrinkage force against time for the PET tubes (draw ratio=2.0 : 1) at various temperatures;  
(A) : before drawing H-sample, (B) : after drawing H-sample.  
The shrinkage forces were monitored at room temperature after t=900. ----- 41
15. Plots of thermal-shrinkage force against time for the drawn PET films with draw ratio of 2.5 : 1 at various temperatures ; (A) : H-sample, (B) : V-sample. The shrinkage forces were monitored at room temperature after t=900. ----- 43
16. Plots of thermal-shrinkage force against time for the drawn PET films with draw ratio of 3.0 : 1 at various temperatures ; (A) : H-sample, (B) : V-sample. The shrinkage forces were monitored at room temperature after t=900. ----- 44
17. Plots of thermal-shrinkage force against time for the drawn PET films with draw ratio of 4.0 : 1 at various temperatures ; (A) : H-sample, (B) : V-sample. The shrinkage forces were monitored at room temperature after t=900. ----- 45
18. Relation of crystallinity degree,  $X_c$ , with shrinkage temperature, for the drawn PET films with various draw ratios. ----- 48

19. Plots of free shrinkage of PET tubes (draw ratio=1.9 : 1) in various solvents against immersion time at room temperature (20°C). -----	49
20. Plots of free shrinkage of PET tubes (draw ratio=1.9 : 1) in various solvents against immersion time at room temperature (20°C). -----	50
21. Plots of free shrinkage of PET tubes (draw ratio=1.9 : 1) in various solvents against immersion time at room temperature (20°C). -----	51
22. Plots of free shrinkage of PET tubes (draw ratio=1.9 : 1) in various solvents against immersion time at room temperature (20°C). -----	52
23. Plots of free shrinkage of drawn PET film (draw ratio : 2.5 : 1) in various solvents against immersion time at room temperature(20°C). -----	54
24. Plots of free shrinkage of drawn PET film (draw ratio : 2.5 : 1) in various solvents against immersion time at room temperature(20°C). -----	55
25. Plots of free shrinkage of drawn PET film (draw ratio : 3.0 : 1) in various solvents against immersion time at room temperature(20°C). -----	56
26. Plots of free shrinkage of drawn PET film (draw ratio : 3.0 : 1) in various solvents against immersion time at room temperature(20°C). -----	57
27. Plots of free shrinkage of drawn PET film (draw ratio : 4.0 : 1) in various solvents against immersion time at room temperature(20°C). -----	58
28. Plots of free shrinkage of drawn PET film (draw ratio : 4.0 : 1) in various solvents against immersion time at room temperature(20°C). -----	59

29. Relation between solubility parameter difference $(\delta_p - \delta_s)^2$ and degree of crystallinity ( $X_c$ ) for PET tube in various solvents.	63
30. SEM micrographs of the surface of PET tube immersed in aniline at the various immersion times : (A) No-immersion, (B) 10 sec, (C) 180 sec, (D) 600 sec, and (E) 1800 sec.	65
31. SEM micrographs of the surface of PET tube immersed in various solvents; (A) methanol, (B) acetone, (C) MEK, and (D) cyclohexanone.	66
32. SEM micrographs of the surface of PET tube immersed in various solvents; (A) MIBK, (B) ethyl acetate, (C) benzene, and (D) toluene.	67
33. SEM micrographs of the surface of PET tube immersed in various solvents; (A) nitromethane, (B) methylene chloride, (C) diethylene dioxide, and (D) THF.	68

## List of Tables

Table	Page
1. Dimensions of Films Obtained from PET Tubes -----	18
2. Dimensions of Films Obtained from PET Sheets -----	19
3. Cohesive Energy Parameters for Solvents Used in SINC Studies $\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2$ from Hansen and Skaarup -----	27
4. Experimental Data on Glass Transition Temperature ( $T_g$ ), Crystallization Temperature ( $T_c$ ), and Melting Temperature ( $T_m$ ) of the drawn PET tubes (draw ratio=1.9 : 1, 2.0 : 1) -----	31
5. Experimental Data on Glass Transition Temperature ( $T_g$ ), Crystallization Temperature ( $T_c$ ), and Melting Temperature ( $T_m$ ) of the drawn PET Films with Various Draw Ratios ---	32
6. Experimental Data on Degree of Crystallinity, $X_c$ (%), for the PET Tubes -----	35
7. Experimental Data on Degree of Crystallinity, $X_c$ (%), for the Drawn PET Films with Various Draw Ratios before and after Free Shrinkage at Various Temperatures -----	36
8. Experimental Data on Solvent-Induced Free Shrinkage for the PET Tubes in Aniline at the Various Immersion Times -----	61
9. Experimental Data on Degree of Crystallinity, $X_c$ (%), for the Drawn PET Tube (draw ratio=1.9 : 1) Immersed in Various Solvents for 3 min at Room Temperature (20°C) -----	62

# Poly(ethylene terephthalates) 필름의 열 수축 거동 및 유기용제가 결정화에 미치는 영향에 관한 연구

## 이 윤석

全南大學校 大學院 精密化學科  
(지도교수 : 강신영)

### (초록)

본 연구에서는 PET 필름의 신장을 변화와 열 수축 거동과의 상관관계를 조사하였고 용제 유도 결정화 거동을 조사하기 위해 침적실험을 수행하였다. 열 수축율과 열 수축력을  $30^{\circ}\text{C}$ ~ $140^{\circ}\text{C}$ 의 온도범위에서 측정하였고 연신방향과 평행 및 수직방향으로 시편을 취해서 배향성 변화를 관찰하였다. 극성·비극성 유기용제를 사용하여 PET 필름의 수축율을 관찰하였다. 유기용제에 의한 PET 필름의 결정화로 표면변형 또는 균열여부는 SEM을 통해 관찰하였다.

PET 필름은 유리전이온도에서부터 급격한 수축 거동을 보였다. 결과적으로, PET 필름의 자유 열 수축율과 열 수축력은 실험온도가 유리전이온도 이상으로 상승하였을 때 급격히 증가하였다. 이를 열 수축 거동은 PET 필름의 압출과정에서 연신되는 방향에 평행인 방향에서 현저하였고 최대 수축율과 수축력 값은 각각 40%와 12 MPa 이었다. 연신방향과 수직인 방향의 시편은 최대 수축율과 수축력이 각각 10%와 5 MPa 이었다. 결론적으로 열수축 거동은 준결정성 PET 수지에서 비결정상의 분자사슬 운동, 즉 엔트로피적 탄성거동에 절대적으로 의존하는 것으로 판단된다.

PET 필름의 용제 유도 수축율은 nitromethane, diethylene dioxide, THF, aniline, m ethylene chloride에 침적시켰을 때 15%까지 증가하였고 표면이 거칠어지거나 균열이 생성되었다. 이 이외의 다른 용제에 PET 필름을 침적 시켰을 경우에는 수축율은 2% 미만이었고 표면의 변형이 거의 나타나지 않았다. 유기용제 침적 시간을 달리한 결과 용제 침적시간이 길어질수록 그 표면이 심하게 변형되었고 수축율도 증가하였다. 유기용제에 의한 PET 필름의 결정화도는 10%까지 증가하였다.

# 1. 서 론

폴리에틸렌 테레프탈레이트(Poly(ethylene Terephthalate) : PET) 수지는 자기테이프용 필름 및 음료수병 분야에서 독보적인 위치를 점하고 있고 sheet의 형태로 포장재료용으로도 쓰일 뿐 아니라 전자제품의 내·외장 절연 피복등에도 광범위하게 사용되고 있다.<sup>1</sup> 콘덴서나 건전지 등 전자부품의 내·외장 절연피복에는 최근까지 PVC가 사용되어 왔다. 그러나 근래에 들어 강도가 비교적 높고, 내열성과 전기적 특성이 뛰어나며, 내후성과 내유성이 양호한 PET 수지로 대체되는 추세이다.

PET 수지는 고온에서 비결정 상태로 가공되어 연신방향으로 분자사슬이 배향되면서 결정화가 일어난다. 따라서 실제 피복 과정에서 가열되면 열 수축이 일어난다. 또한 PET는 유기용제에 침적될 때 용제의 확산과 용제-고분자 상호작용으로 용제유도 결정화의 가능성이 있다. 이 같은 현상은 제조공정시 PET가 유기용제와 접촉할 때 표면 결정화로 외관 결함을 초래할 수도 있다. 따라서 PET소재의 분자구조와 열 수축과의 상관관계, 즉 수축 메카니즘을 해석하고 유기용제와 PET수지간의 상호작용에 의한 결정화 거동을 조사하여 제조공정의 표준을 설정하는 것이 대단히 필요하다.

배향된 PET의 열수축율과 열수축력에 관한 연구는 고무탄성체의 이론에 근거하여 많은 연구가 진행되어 왔다.<sup>2-7</sup> 분자배향으로 결정화된 PET필름이 열을 받게되면 결정이 비결정화되는 과정에서 엔트로피 힘의 영향으로 필름은 수축하게 되고, 이때 수축력은 상승하게 된다. 이 같은 PET필름의 열적거동은 절연 피복 목적에 유용하게 되었으나 분자사슬의 미세구조와 열 수축 거동과의 상관관계는 지금도 활발한 연구가 진행되고 있다.

또한 PET 필름의 유기용제 유도 결정화 거동에서는 유기용제의 극성과 유형, 그리고 용해도 파라미터에 의해 크게 영향을 받는 것으로 알려져 있다.<sup>8-13</sup> 이것은 용제의 확산거동에 지배를 받는 현상이므로 그 해석은 간단치 않다. 또한 제조 공정에서는 유기용제와의 접촉에 의한 결정화의 영향으로 필름의 표면이 심하게 변형되는 결과를 초래할 수 있다. 따라서 현장에서 사용해야 할 유기

용제의 선택에 있어서 하나의 기준을 제시해야 할 필요가 있다고 하겠다.

본 연구에서는 연신비를 달리 하였을 때 사슬 구조적 특성과 열 수축 거동과의 상관관계를 규명하고 또한 유기용제와의 접촉에 의한 결정화의 영향을 정량적으로 규명하여 그 메카니즘을 밝히는데 기여하고자 한다. 본 연구의 목적을 달성하기 위해 PET 필름의 연신조건에 따른 분자사슬의 배향구조와 열적특성을 평가하고 유기용제 유도 결정화 거동에 관하여 그 특성을 평가하였다. 따라서 이 분야에 대한 연구를 수행하기 위해 다음과 같은 연구목표를 설정하였다. 첫째로, 일축으로 연신시킨 PET 필름의 열 수축과 열 수축력을 자체 제작한 수축력 측정 장치를 이용하여 온도의 함수로 실험하고 둘째로, 일축으로 배향된 필름은 DSC를 이용하여 그 열적 특성을 확인하며, 셋째로, 배향된 PET 필름을 다양한 용제에 침적 실험을 하여서 용제의 확산과 용제-고분자 상호작용을 해석하고자 한다. 이와 같은 연구결과를 통해 PET 필름의 열 수축과 열 수축력과 분자 배향구조와의 상관관계, 그리고 PET 필름의 결정화에 관한 메카니즘을 규명함으로써 PET 수지를 이용한 열 수축성 튜브를 생산하고 있는 국내 관련산업계의 기술개발에 기여하고자 한다.

## 2. 이 론

### 가. 폴리에틸렌 테레프탈레이트 수지의 특성<sup>1,14</sup>

#### 1) PET 공업의 발전

Poly(ethylene terephthalate)(PET)는 영국의 ICI 회사에 의해서 1949년 <TERYLENE>(섬유)의 상표로 처음 공업화되었다. 이어서 미국의 Du Pone 회사가 1952년 <DACRON>(섬유) <MYLAR>(필름)을 제조하였다. 일본에서는 1957년에 데이진(帝人)과 도오레이(東레이)가 ICI 회사로부터 기술도입하여 기업화하고, 섬유에 대해서는 <테트론>의 공동상표로, 또한 필름에 대해서는 도오레이가 <루미러>의 상표로 판매를 개시하였다. 또한 1966년에는 비강화 PET와 유리섬유 강화 PET가 성형재료로서 사용되게 되었다.

우리나라에서 PET는 성형기술면에서는 특징을 최대한 발휘시킨 압출성형에 의한 2축 연신 필름과 연신 취입 성형에 의한 용기가 그 투명성, 광택, 위생성, 내약품성, 강인성, 전기절연성, 치수안정성으로부터 주목을 받고 있다. 유리섬유 강화 PET는 우수한 내열성, 전기적 특성, 기계적 특성을 가진 엔지니어링 플라스틱으로서 전기·전자기기 부품, 조명기구, 열기구, 자동차 전장품 등에 사용되고 있다.<sup>1</sup>

#### 2) PET 수지의 제법

PET는 크게 나누어서 테레프탈산 디메틸법과 직접 중합법에 의해 제조된다. 테레프탈산 디메텔법에서는 우선 테레프탈산 디메틸과 에틸렌글리콜을 150~250 °C로 가열하고, 에스테르 교환반응으로 비스(3-히드록시에틸)테레프탈레이트를 얻는다. 다음에 이 비스테레프탈레이트를 1Torr 이하로 하여 270~300 °C으로 가열하면 중축합이 진행되고 에틸렌글리콜을 유출, PET를 얻을 수 있다. 반응을 촉진하기 위해서 에스테르 교환반응에서는 칼슘, 망간, 코발트화합물 등, 또한 중축합반응에서는 안티몬 화합물 등이 촉매로서 사용된다.

직접중합법에서는 고순도 테레프탈산과 에틸렌글리콜을 가압하여 230 °C 전후

에서 반응시켜 비스테레프탈레이트를 얻는다. 중축합반응은 앞에서 기술한 테레프탈산 디메틸법과 같다. 이 직접중합법의 한 변형으로서 테레프탈산을 에틸렌 옥사이드로 에스테르화하는 방법도 공업화되어 있다.

PET는 높은 융점과 결정화도를 가지며 흡수율이나 열 팽창계수가 낮기 때문에 뛰어난 치수안정성을 나타낸다. 그러나 그 결정화 특성에 기인하여 내충격성, 내열성에 난점이 남지만 그 밖의 기계적 성질은 매우 뛰어나다. 또한 전기적 성질, 내후성이 좋은 것 등, 성질상으로 균형이 잡힌 수지라고 할 수 있겠다.

### 3) PET 수지의 공정 및 특성

PET 수지는 PMT 공법과 TPA 법 등의 중합공정을 거쳐 만들어지는데 dimethylene terephthalate나 terephthalic acid ethylene glycol 등에 중합촉매, 각종첨가물 등을 부가시켜 에스터 교환반응, 중합반응, 냉각건조 공정을 통해 제조된다. 중합 반응시 분자량이 결정되는데 중합도 100, 분자량 20,000정도이고  $\eta$  (Intrinsic viscosity: 고유점도)가 0.5~0.7 범위가 되도록 생산한다. 용도에 따라  $\eta$ 를 높이기 위하여 고상 중합을 하여 0.7~0.9사이의 제품을 생산 사용하기도 한다. 이렇게 생산된 수지를 용융하여 제품화하면 기계적 성질이 떨어지기 때문에 대부분 연신을 하여서 사용하고 있다.

PET 수지는 고온에서 열 분해 및 산화분해에 의해 아세트알데히드가 발생하고 저 분자량화 및 착색이 일어나고, 수지중의 미량수분, 산화 과정에서 발생하는 수분에 의해 가수분해가 일어나고 저 분자량화 하고 촉매가 잔존하여 있기 때문에 특히 열화의 큰 원인이 된다. 또한 290nm 부근파장의 빛에 의해 빛에 따라 라디칼이 발생하고 표면 광택 저하, 착색이 일어난다. 따라서 이러한 특성을 개선 안정화 하기 위하여 폐놀계 산화방지제를 사용하여 열 산화 과정에서 생성되는 ROOH을 포착하여 비(非)라디칼화하고, 인계산화방지제를 사용하여 ROOH를 비라디칼 적으로 분해하여 분자절단을 방지하고 잔존하는 에스텔화 촉매를 불활성화하고, 티오에틸계 산화방지제로 ROOH를 비라디칼적으로 분해하여 분자절단을 방지하고, 자외선 흡수제를 사용하여 광열화를 방지하며 카르복실이미드 및 에폭시 화합물에 의해 산 및 수분을 포착하고 가수분해를 방지한다. 이 외에도 난연화, 표면광택유지, 전기 절연성, 슬립(미끄럼)성, 인쇄성 등의 물성

향상을 위해 그에 따른 처방을 하여야 하며 PET의 가공온도가 270~300°C사이로 높기 때문에 첨가제는 저 휘발성의 제품을 선택하여야 한다.

이렇게 생산된 수지는 공기중에 수분을 흡수하는 특성이 있기 때문에 정교하게 설계된 제습건조기를 사용하여 압출하기 전에 1,000PPM 이하의 수분유지가 필수적이며 수분이 많을 경우 압출기내에서 용융시 가수분해에 의해 분자량 저하와 물성이 급격히 떨어져 원하는 제품의 물성을 얻기 어렵다.

건조된 PET 칩(Chip)을 압출기에 공급하여 270~300°C로 가열 용융 혼련(Mixing)하고 토출량의 변동을 최소화하기 위하여 기어 펌프(Gear pump)를 사용, 압출기 정량 제어가 필요하다. 다이스(Dies)의 형태는 공기를 내부에 공급할 수 있는 형태로 설계하여야 하며 다이스 끝에서의 냉각방법이 대단히 중요하다.  $T_g$ 가 70°C부근이므로 이 온도 이하로 급랭하지 않으면 결정화가 일부 진행되어 후 공정에서 연신이 어렵게 된다. PET 용융체의 점도는 전단율(shear rate)의 존성이 극히 작아서 대체로 뉴우튼 유체(Newtonian fluid)로 취급해도 무방하며 두께가 균일한 제품을 만들기 위해서는 용융 폴리머의 균일성을 높여 다이스에서 도출되도록 설계하여야 한다. 이렇게 하여 생산된 반제품을  $T_g$ 이상의 온도에서 종 방향 2.5~3.5배, 폭방향 1.2~1.5배 연신하여 PET 제품을 얻는다. 이때의 온도는 95~110°C부근이 적절하며 연신시 롤러의 회전 속도차에 의해 수축율이 달라지기 때문에 속도의 균일성을 유지하기 위해서는 정밀제어방법을 고려하여 설비의 설계가 필요하다. 이것은 다이스 끝에서 토출되는 용융물이 점성이 없기 때문에 냉각 연신 과정에서 불균일한 제품의 원인이 된다.

PET 제품은 열이나 습도에 의해 다소의 치수 변화가 발생되며 이는 분자배향과 밀접한 상관관계를 가지고 있다. 그리고 내약품성, 내용제성 등이 매우 뛰어나 유기용제에 용해되지 않으며 알칼리에 의해 약간 가수분해 되는 경우도 있지만 내산성 및 내유성은 매우 우수하다. 그외에 PET 제품은 PVC에 비해 인쇄특성이 떨어져 코로나 방전, 플라즈마 방전, 자외선 조사, 화염처리, 산이나 알칼리에 의한 화학처리, Coupling제나 MINE계 또는 기타 극성 고분자에 의한 PRIMER 코팅처리등을 하여 표면에 -C-O-나 -OH, -C-N 등의 극성 관능기를 도입, 인쇄특성을 개량 사용한다.

## 나. 준결정질 고분자 물질의 변형과 결정화 거동

덩어리로 있는 많은 준결정질 고분자 물질은 작은 결정상 영역(미소결정 또는 미셀)으로 구성되어 있으며, 각 미소결정은 정교한 일렬정열을 하고 있는데 이를 배열은 무질서하게 배향된 분자로 구성된 무정형 기질내에 묻혀 있다. 따라서 단일 사슬 분자는 틈새의 무정형 영역뿐만 아니라 여러 미소결정들을 지날 수 있다. 구조는 여러개의 사슬, 즉 접힌 리본이 중심으로부터 방사형으로 뻗어나가는 구조를 하고 있다. 이러한 판상 구역은 비정질 재료가 사이에 있어 분리되어 있는데, 인접한 판상들은 이러한 비정질 구역을 통과하는 고분자 물질의 사슬로 연결되어 있다.

준결정질 폴리머의 변형은 탄성변형과 소성 변형으로 나뉘는데 인장력에 반응하는 준결정질에서의 탄성변형은 강한 사슬 공유결합의 굽음(bending)과 늘어남(stretching)에 의해, 사슬이 안정된 상태일 때의 모양보다 작용하는 힘의 방향으로 더 길어지는 것이다. 또한 상대적으로 약한 2차 또는 반데르발스 결합에 의해 방해 받는, 인접한 분자사이에 약간의 위치 변동이 있을 수 있다. 더욱이 준결정질 고분자 물질은 결정질과 비정질 영역 양쪽에 걸쳐 있으므로 혼합물로 여겨진다. 소성변형은 판상과 그 사이를 채우고 있는 비정질 구역이 가해진 응력에 대해 어떻게 반응하는지에 따라 결정될 것이다. 이 과정은 여러단계로 일어나는데, Figure 1은 준결정질 폴리머의 변형단계를 5단계로 묘사한 것이다.<sup>15,16</sup> 그림에 묘사된 분자의 재조직에 대한 설명은 이론가들의 관심거리가 되어 왔는데,<sup>17,18</sup> 현재까지의 증거로 볼 때, 고분자가 응력하에서 실제로 용융된 후 재조직 된다고 보는 견해와 결정 스스로가 회전하게 된다고 보는 견해의 두 가지 가능성이 나뉘어져 있는 것 같다. 변형전의 쇠사슬처럼 포개진 두 인접한 판상과 번갈아 포개진 비결정 물질이 Figure 1(a)에 나와 있다. 소성변형의 첫 단계는 Figure 1(b)에 나타냈는데 비정질 구역에 있는 이 사슬들은 서로 미끄러져 나아가 적절한 위치에 놓인다. 이것은 비결정 영역 내의 끓임 사슬로 서로 엉킨 판상 리본이 확대되도록 해준다. 변형이 제 2단계에서 계속되면, 판이 기울어져 사슬이 인장축에 정렬하게 되는데 그 모양을 Figure 1(c)에 보여주고 있다. 다음으로, 결정조직 조각들은 판상에서 분리되는데 Figure 1(d)와 같이, 조각들은

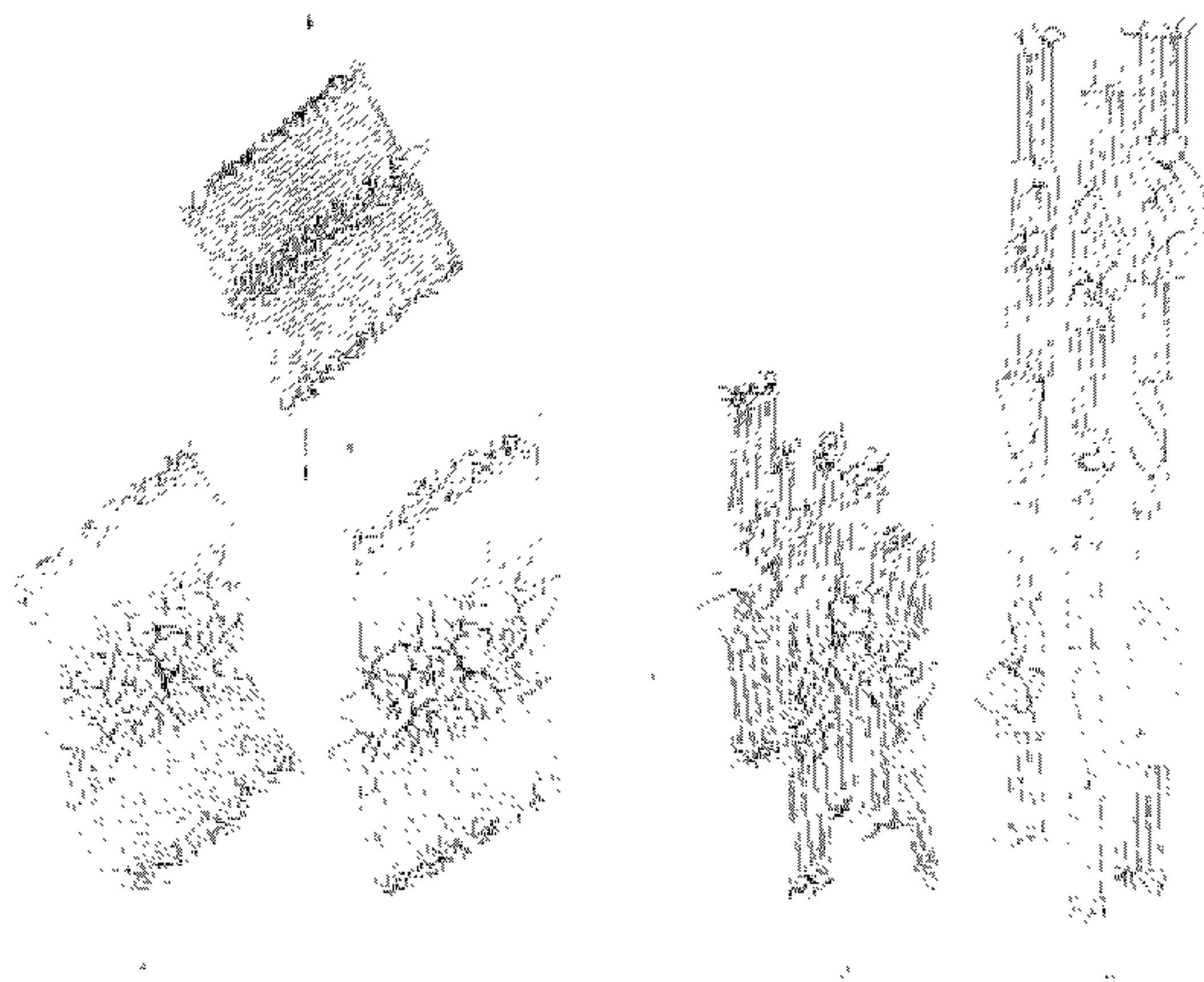


Figure 1. Deformation steps of semicrystalline polymer  
upon applying stress.

묶임 사슬에 의해 서로 붙어 있다. 마지막 단계에서는 Figure 1(e)와 같이, 조각들과 묶음 사슬들이 장력축의 방향으로 정렬하게 된다. 그러므로, 준결정 조직의 고분자 물질에서 감지할 수 있을 정도로 장력의 변형은 높은 방향성의 구조를 만들어낸다. 변형이 일어나는 동안에 구조 구조는 어느 정도 늘어나 모양이 바뀐다. 그러나, 변형이 심할 때에는, 구조구조는 사실상 파괴된다. 또한, Figure 1에 나와 있는 큰 단계의 진행 과정은 가역적이라는 점이 주목할 만하다. 즉, 변형을 어떤 임의적인 안계에서 끝내고 견본을 녹는점 근처로 가열하면, 물질은 변형되지 않은 단계의 특성을 가진 구조구조로 되돌아 가게 될 것이다. 게다가, 견본은 변형전의 모양으로 줄어드는 경향이 있다. 이 모양의 크기와 구조적 복원은 담금질한 온도와 늘어난 정도에 따른다.

## 다. 열 분석(Thermal analysis)을 통한 유리전이온도와 결정화도 측정

### 1) 열 분석의 개요

어떤 물질이 녹거나 하나의 형태에서 다른 형태로 전이하는 물리적인 상태의 변화가 일어날 때 또는 화학적으로 반응이 일어날 때에는 언제나 열이 흡수되거나 방출된다. 열 분석이란 물질의 물리적 변수를 온도의 함수로 나타내는 분석 방법으로 물질의 온도를 일정하게 변화시킴에 따라 나타나는 여러 가지 열적 특성의 변화를 분석하는 것을 말한다. 열적 특성에는 고분자를 포함한 유기 물질 및 무기물질의 무게 변화, 엔탈피나 열용량의 변화, 기계적 성질의 변화 등이 있다. 이러한 열 분석을 통해서 우리는 물질의 열 안정성, 중합 및 경화 반응, 결정성 또는 비결정의 구조상태, 모폴로지 등에 대한 정보를 얻을 수 있다.<sup>19</sup>

### 2) DSC를 이용한 결정화도 연구

시차주사열량계법(Differential Scanning Calorimetry, DSC)은 시료와 기준 물질을 온도 변화 프로그램으로 가열하면서 이 두 물질에 흘러 들어간 열량의 차이를 온도의 함수로 측정하는 열 분석방법이다. DSC는 특히 고분자의 엔탈피 변화에 대한 정량적인 정보를 제공해 주는데 이 엔탈피 변화를 이용하여 고분자

의 유리전이온도와 결정화도를 측정할 수가 있다.<sup>20,21</sup> Figure 2에 DSC 장치를 나타내었다. 시료용과 기준물질용으로 가열로가 따로 분리되어 있으며, 각 가열로는 독립적으로 가열기와 Pt 저항체를 센서로 가지고 있다. 시료가 발열 혹은 흡열로 인해 온도가 변화하면 시료와 기준물질 간의 온도차를 감지하여 그 온도차를 보상하기 위해 온도가 낮은 쪽으로 전기 에너지를 공급하여 온도가 항상 같게 만든다. 이때 기록계에는 열의 흐름  $dH/dt$ 를  $m\text{ cal/sec}$  단위로 해서 온도의 함수로 나타나게 한다. DSC 곡선의 피크의 크기는 다음과 같이 엔탈피 변화와 직접 비례한다.

$$\text{피크의 넓이} = k\Delta H_n \quad (1)$$

이 피크의 넓이는 전기 에너지의 측정이며, 장치나 시료의 열전도도나 열용량의 차이같은 것은  $k$ 값에 전혀 영향을 주지 않는다. 이 항수  $k$ 값은 측정한 DSC 결과를  $m\text{ cal}$ 나  $\text{cal}$ 로 환산하는데 사용되며 온도와는 함수 관계가 없다. DSC 법에 의해 얻어지는 결과는 피상적으로 Figure 3과 유사하지만, 여기서는 공급되는 에너지가 평균온도에 대해 플로트 된다. 이러한 DSC 결과로부터 시료의 물리적, 화학적 성질을 알 수 있다. 또한 피크의 위치, 모양, 개수 등으로부터 시료를 정성적으로 확인할 수 있고, 피크의 면적은 시료가 변성할 때의 엔탈피 변화에 관계되므로 시료중에 반응을 일으키는 물질이나 시료의 열에 대한 변수들을 정량적으로 계산할 수 있다. 또한 피크의 넓이를 정확하게 보정하면 시료의 화학반응, 변성, 중합, 용융등의 열량을 쉽게 구할 수 있다. 이와 같은 개량된 방법을 이용하여 유리전이온도( $T_g$ )를 알 수 있고 또한 피크의 면적으로부터 엔탈피 변화량을 정량적으로 산출할 수 있다. 결정화도는  $T_g$ 에 나타난 흡열 피크의 엔탈피 변화량( $\Delta H_f$ )을 이용하여 결정할 수 있다. DSC 법을 이용한 고분자의 결정화도를 구하는 식은 다음과 같다.<sup>20,21</sup>

$$\text{Degree of Crystallinity } (X_c) = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} \times 100 \quad (2)$$

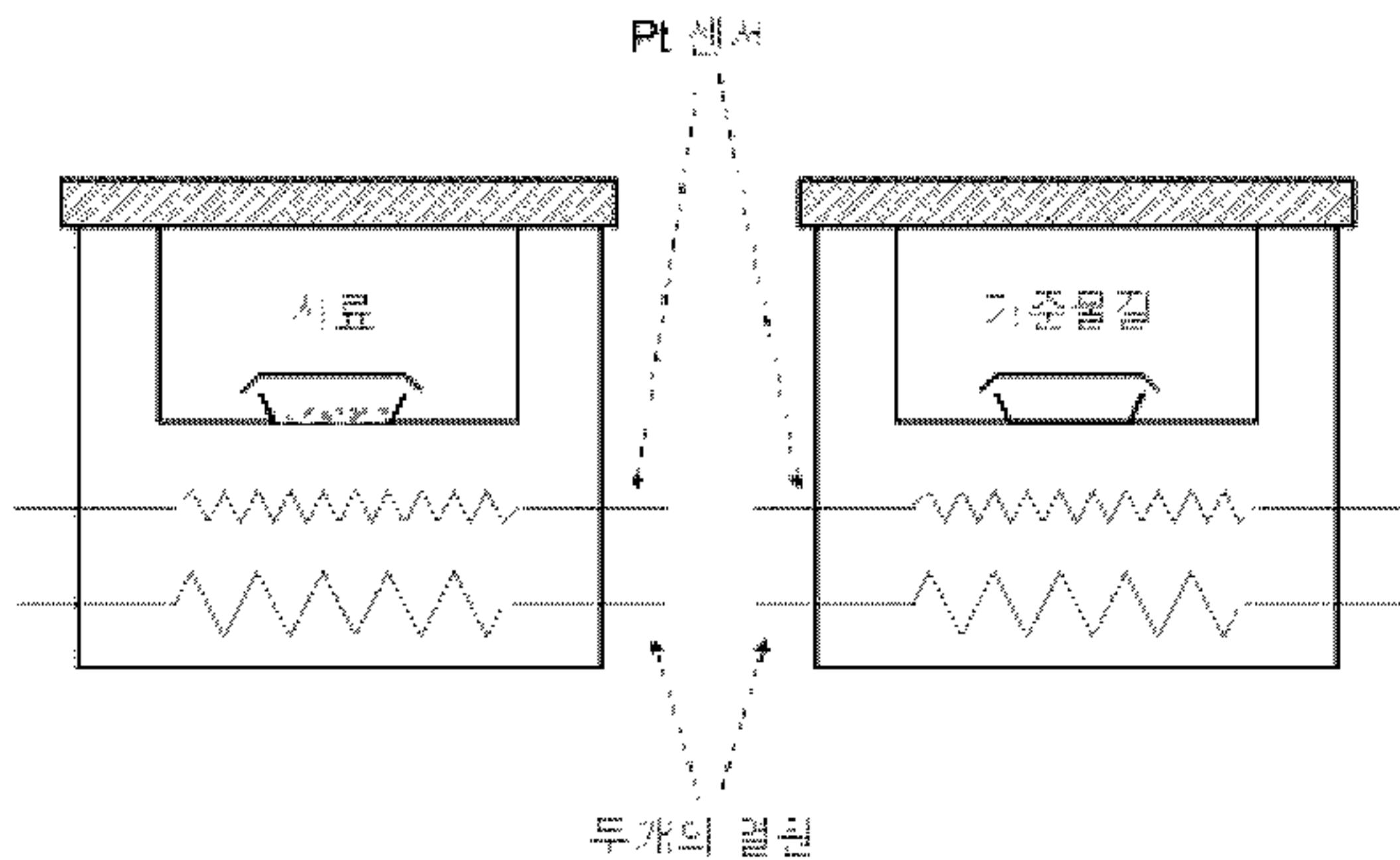


Figure 2. Schematic diagram of DSC apparatus.

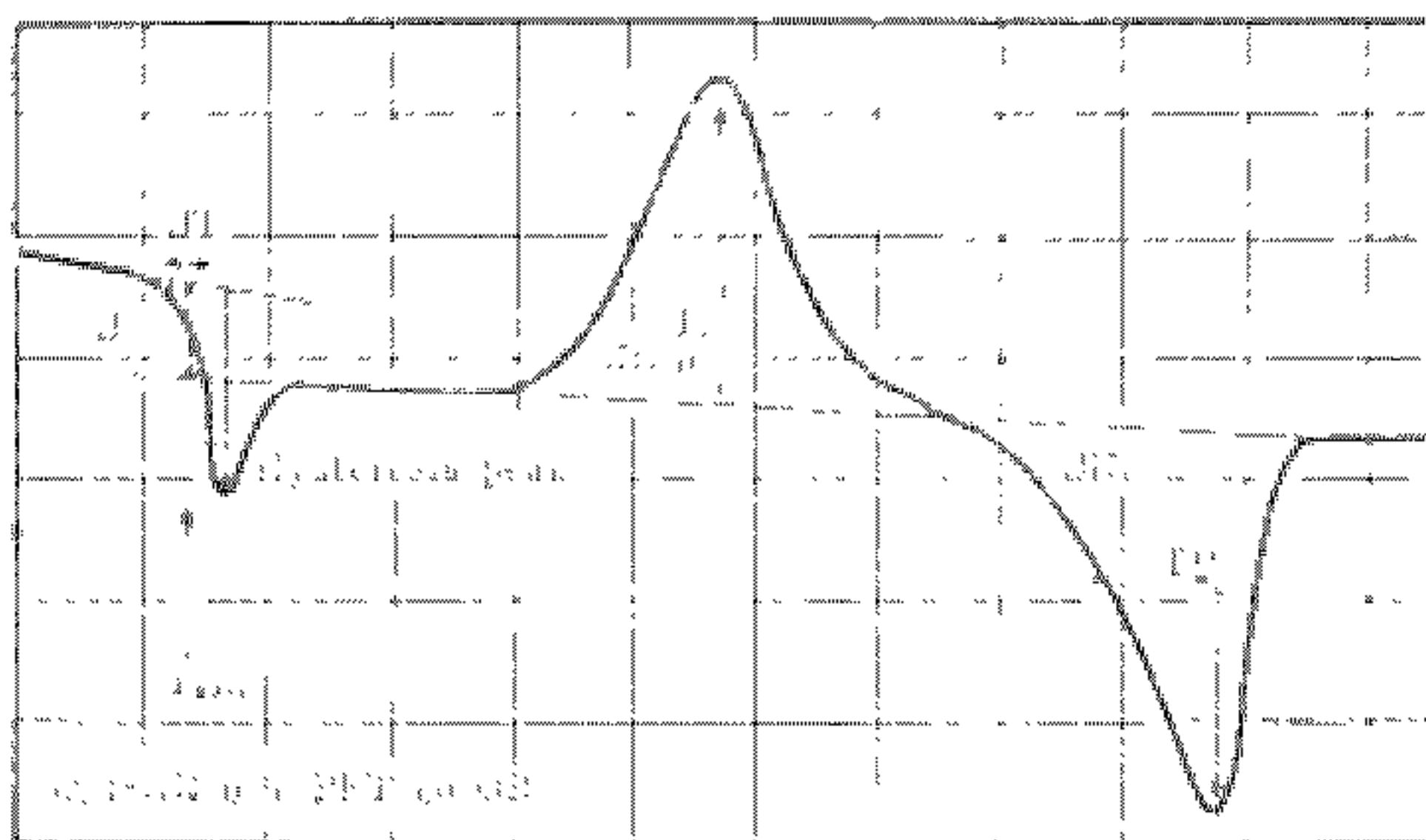


Figure 3. Example of a DSC trace of polymer.

여기에서  $\Delta H_f^\circ$  는 그 고분자의 완전 결정 녹음열을 나타내는 값으로 PET 수지의  $\Delta H_f^\circ$ 는 135.8J/g이다.<sup>22,23</sup>

## 라. 유기용제 유도 결정화 거동

PET는 유기용제에 침적 시켰을 경우 결정화가 일어나는 것으로 알려져 있다.<sup>24-28</sup> 이러한 결정이 진행되는 공정을 유기용제 유도 결정화(SINC)라 한다. 이 공정은 유기용제가 고분자에 확산되어서 고분자와 유기용제 상호작용으로 인하여 상호분절력(interssegmental forces)를 방해하는데서 일어나는 것이다. 또한 결정의 정도는 유기용제가 침투해 들어간 정도에 의해 나타난다. 그래서 이러한 결정화 공정을 확산제어(diffusion-controlled)라고도 한다. 이러한 공정에 관하여 많은 연구가 진행되었는데 결과적으로 PET의 유기용제 유도 결정화는 그 용제의 극성(polarity)과 용해도 파라미터(solubility parameter)에 의존한다. 또한 결정화의 정도는 용제의 확산 정도에 따라 차이가 난다.

### 1) 접착에너지 밀도 와 용해도 파라미터 (Cohesive Energy Density and Solubility Parameter)

정량적으로 무정형 고분자의 용매에 대한 용해는 혼합에 있어서의 자유에너지로 설명된다.

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m \quad (3)$$

여기서  $\Delta G_m$ 은 용해과정 중 Gibbs 자유에너지 변화를 나타내고, T는 절대온도,  $\Delta S_m$ 은 혼합엔트로피이다. 위 식에서  $\Delta G_m$ 이 음의 값이면 용해가 자발적으로 일어나는 과정이 된다. 혼합과정에서는 항상 엔트로피가 증가하므로  $T \Delta S_m$ 항은 항상 양의 값이다. 따라서 용해과정에서  $\Delta G_m$ 의 부호는 용해(혼합) 과정의 엔탈피 변화  $\Delta H_m$ 에 의존하게 된다. 혼합엔탈피( $\Delta H_m$ )는 주로 양의 값을 취하며, 따라서 자발적인 용해현상에 역행한다. 이러한 사실은 분자량의 대소에 관계없

이 나타난다. 여기에 대한 예외는 용매, 용질간에 반대되는 극성이 존재하거나, 서로 산-염기의 관계에 있거나 또는 서로간 수소결합을 할 수 있는 경우와 같이 용매-용질간에 어떤 친화력이 있을 때이다. 비극성인 유기화합물의 경우에 있어서는 혼합엔탈피( $\Delta H_m$ )가 양의 값인 경우가 보통이다.

Hildebrand와 Scott는 혼합엔탈피( $\Delta H_m$ )에 관한 정량적인 식을 유도하였다.<sup>29</sup>

$$\Delta H_m = V_m \left[ \left( \frac{\Delta E_1}{V_1} \right)^{1/2} - \left( \frac{\Delta E_2}{V_2} \right)^{1/2} \right] \phi_1 \phi_2 \quad (4)$$

이 식에서  $V_m$ 은 혼합물 전체 부피이고,  $\Delta E$ 는 압력이 영의 값으로 접근할 때 (즉, 분자간 무한대의 격리)의 기화열이고,  $V$ 는 두 성분의 물부피,  $\phi$ 는 부피분율을 나타낸다.  $\Delta E / V$ 는 단위부피( $\text{m}^3$ )당 기화열로서 응집에너지 밀도라고 부른다. 관습상 1성분은 용매, 2성분은 용질(고분자)을 나타낸다. (4)식으로부터 “같은 것이 같은 것을 놓인다”는 말은  $\Delta E_1/V_1$  및  $\Delta E_2/V_2$ 의 값이 거의 같아진다는 의미임을 알 수 있다. (4)식은 또한 양의 값만의  $\Delta H_m$ 을 주게 되어 이론상의 모순을 가지고 있기도 하다. 그러나 대부분의 고분자 용액은 양의 값인  $\Delta H_m$ 을 나타내므로 위 식은 실제적으로 이용가치가 크다. 위의 (4)식으로 나타내지는 응집에너지밀도의 계급근을 용해도 파라미터(solvability parameter)라고 한다.

$$\phi = \left( \frac{\Delta E}{V} \right)^{1/2} \quad (5)$$

따라서 혼합엔탈피( $\Delta H_m$ )은 고분자의 용해도 파라미터와 용매의 용해도 파라미터의 차인 ( $\phi_1 - \phi_2$ )<sup>2</sup>항의 크기에 의존함을 알 수 있다.

## 2) 극성계에서 접착에너지 파라미터 (Cohesive Energy Parameter for Polar Systems)

앞에서 언급한 용해도 파라미터는 비극성 용매의 혼합에서 엔탈피 변화를 잘 묘사하지만 극성계에서는 정량적인 정보를 제공하지 못한다. 용매와 용질의 완전한 혼합은 두 물질의 용해도 파라미터값이 비슷할 때, 그리고 수소결합 정도가 비슷할 때 가능하다. Hydrocarbons, chlorinated hydrocarbons, 그리고 nitro-hydrocarbons은 약한 수소결합 용매들이고 ketons, esters, 그리고 glycol monoethers은 보통의 수소결합 용매들, alcohols, amines, acids, amides, 그리고 aldehydes은 강한 수소 결합 용매들이다.

몇몇 학자들은 Hilderbrand parameter를 몇 가지 용어들로 분석했는데, 혼합엔탈피에 작용하는 정도로 대표된다. Hilderbrand는 분산과 극성 용해도 용어를 이용하여 다음과 같은 완전한 파라미터식을 나타냈다.<sup>29</sup>

$$\beta^2 = \beta_d^2 + \beta_p^2 \quad (6)$$

여기서  $\beta_d$ 는 분산성(dispersive term)이고  $\beta_p$ 는 극성(polar term)이다.

Prausnitz와 공동연구자들은 영구쌍극자 상호작용과 분산형태 상호작용에 관한 파라미터로서 극성 결합을 설명하였다.<sup>30,31</sup> 이러한 접근은 고분자 용액들과 혼합 구성물에 적용하였다. Hansen과 Skaarup은 접착에너지를 분산성, 영구쌍극자 상호작용, 그리고 수소결합력으로부터 추정하였다.<sup>32, 33</sup>

$$\beta^2 = \beta_d^2 + \beta_p^2 + \beta_h^2 \quad (7)$$

여기서  $\beta_d$ 는 분산성(dispersive term)이고  $\beta_p$ 는 극성(polar term), 그리고  $\beta_h$ 는 수소결합(hydrogen bonding term)이다.

### 3) 고분자-용매 상호작용 파라미터 (Polymer-Solvent Interaction Parameter)

고분자와 용매의 상호작용 파라미터는 혼합 엔트로피와 혼합 엔탈피의 합으로 나타내어진다.

$$\chi = \chi_S + \chi_H \quad (8)$$

여기서  $\chi_S$ 는 상호작용 파라미터의 엔트로피 항이고  $\chi_H$ 는 엔탈피 항이다.

$\chi_S$ 는 보통 비극성계에서 0.3~0.4정도의 상수값(보통 0.34값을 사용)을 가진다. 혼합 엔탈피는 Hildebrand 파라미터와 관련지을 수 있다.

$$\chi_H = \frac{V_1}{RT} (\phi_1 - \phi_2)^2 \quad (9)$$

따라서,

$$\chi = 0.34 + \frac{V_1}{RT} (\phi_1 - \phi_2)^2 \quad (10)$$

이 된다.

### 3. 실험재료 및 방법

#### 가. 시편준비

본 실험에서 사용된 시편은 연신 전의 PET 튜브 및 연신비가 1.9 : 1, 2.0 : 1인 PET 튜브, 그리고 연신비가 2.5 : 1, 3.0 : 1, 4.0 : 1인 PET 필름을 사용하였다. 여기서 PET 튜브의 연신은 압출방향에 수직인 방향으로 이루어지며 PET 필름의 경우 압출방향과 평행인 방향으로 연신된다. 시편은 압출방향과 수직 및 평행 방향에서 각각 1.5mm의 폭으로 절단하여 준비하였다. 이를 Figure 4에 나타내었다. 또한 시편의 종류와 크기를 Table 1과 Table 2에 각각 나타내었다. 이를 시편에 대해 열 수축거동을 측정하였다.

#### 나. 자유 열 수축율(%) 및 열 수축력 측정

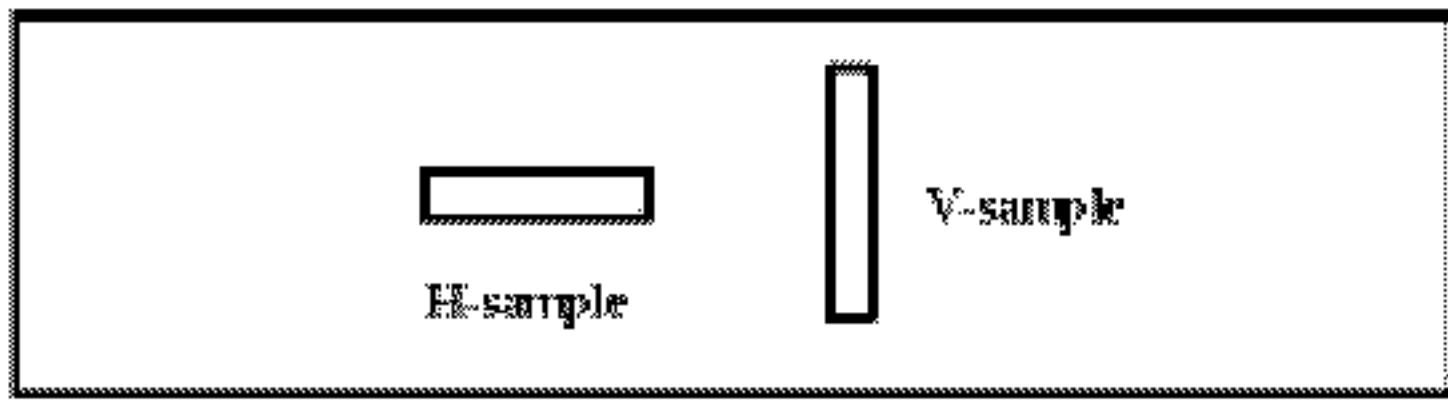
##### 1) 자유 열 수축율(%) 측정

준비된 시편을 30°C, 40°C, 50°C, 60°C, 70°C, 100°C, 120°C, 140°C의 온도를 유지하고 있는 실리콘 오일 항온조(silicon oil bath)에서 열 수축율을 실험을 실시하였다. 먼저 항온조에 15분 동안 열수축을 시킨 후 대기의 상온에서 15분 이상 방치한 다음 수축된 길이를 측정하였다. 열 수축율은 다음식을 이용하여 계산하였다. 그리고 각각의 조건에 따른 열 수축율 실험을 3번씩 측정하여 그 평균값을 사용하였다.

$$\text{Free Shrinkage (\%)} = \frac{(L_0 - L_s)}{L_0} \times 100 \quad (11)$$

**PET sheet** 

**Draw ratio**  
**in horizontal direction**  
**2.5 : 1**  
**3.0 : 1**  
**4.0 : 1**



**Extrusion Direction** 

**PET tube** 

**Draw ratio**  
**in vertical direction**  
**1.9 : 1**  
**2.0 : 1**



Figure 4. Preparation of testpiece from PET sheet and PET tube.

Table 1. Dimensions of films obtained from PET tubes

PET tube		thickness (mm)	width (mm)	length (mm)
# 1	before drawing	0.20	1.5	22
	draw ratio=1.9 : 1	0.10	1.5	44
# 2	before drawing	0.20	1.5	3
	draw ratio=2.0 : 1	0.10	1.5	6

Table 2. Dimensions of films obtained from PET sheets

PET sheet	thickness (mm)	width (mm)	length (mm)
Draw ratio = 2.5 : 1	0.15	1.5	200
Draw ratio = 3.0 : 1	0.07	1.5	200
Draw ratio = 4.0 : 1	0.05	1.5	200

여기서  $L_0$ 는 시편의 초기길이이고,  $L_s$ 는 열 수축된 시편의 길이이다. 실리콘 오일 항온조는 Tamson Zoetermeer-Holland(model #: TV-2000)를 사용하였다. 실리콘 오일은 KF-96-200CS 와 KF-96-1000CS를 5:1로 혼합하여서 사용하였다.

## 2) 열 수축력 측정

본 실험에서 사용된 열 수축력(Thermal Shrinkage Force) 측정 시험기는 Cappuccio와 Ward에 의해 제작된 실험장치를 근간으로 하여 설계 제작한 것이다.<sup>4</sup> 열 수축력 시험기는 Figure 5에 나타내었다. 여기서 한쪽 팔은 고정되어 있고 다른 한쪽의 팔은 가운데 축을 중심으로 마찰 없이 좌우로 이동이 가능하게 설계되었다. 길이를 160mm로 조정한 양팔에 시편(A)을 고정시킨 후 일정한 온도를 유지하고 있는 실리콘 오일 항온조에 넣은 직후부터 시편의 수축력을 측정하였다. 여기서 시편이 열에 의해 수축하면 이동 축은 F방향으로 움직이게 되고 팔의 상단부분은 G방향으로 움직이면서 load cell(B)에 수축력이 전달되어 그 힘의 크기를 측정하게 된다. 이때 측정된 열 수축력은 변환기로 전송되어 컴퓨터에 저장한다. 양팔(both arms)의 길이를 160mm로 조정한 후 여기에 시편(A)을 고정시킨 후 실리콘 오일로 일정한 온도를 유지하고 있는 항온조에 넣어 시편의 수축력을 측정하였다. 여기서 시편이 열에 의해 수축하면 이동 축은 F방향으로 움직이게 되고 팔의 상단부분은 G방향으로 움직이면서 load cell(B)에서 수축력을 측정하게 된다. 이때 측정된 열 수축력은 변환기로 전송되어 컴퓨터에 저장된다. 여기서 적용된 실험온도도 수축율 측정과 마찬가지로 각각 30°C에서 140°C의 범위에서 10~20°C 온도 간격으로 설정하였다. 열 수축력은 각 측정온도로 일정하게 유지하고 있는 실리콘 오일 항온조 내에서 15분간 측정하였고, 이엇 항온조 밖의 상온에서 15분간 수축력의 변화를 추적하였다(총 30분간 측정). 여기서 양팔에 고정시킨 시편의 수축력은 초기 값이 0이 되도록 양팔의 간격을 조절하였다. 본 실험에서는 각각의 실험 조건에 따라 2번씩 측정을 하여 그 평균값을 구하였다. 그리고 실리콘 오일의 점성에 의한 수축력 값의 변화와 스테인리스로 만들어진 Arm의 열팽창에 의한 수축력 값의 변화는 무시하였다.

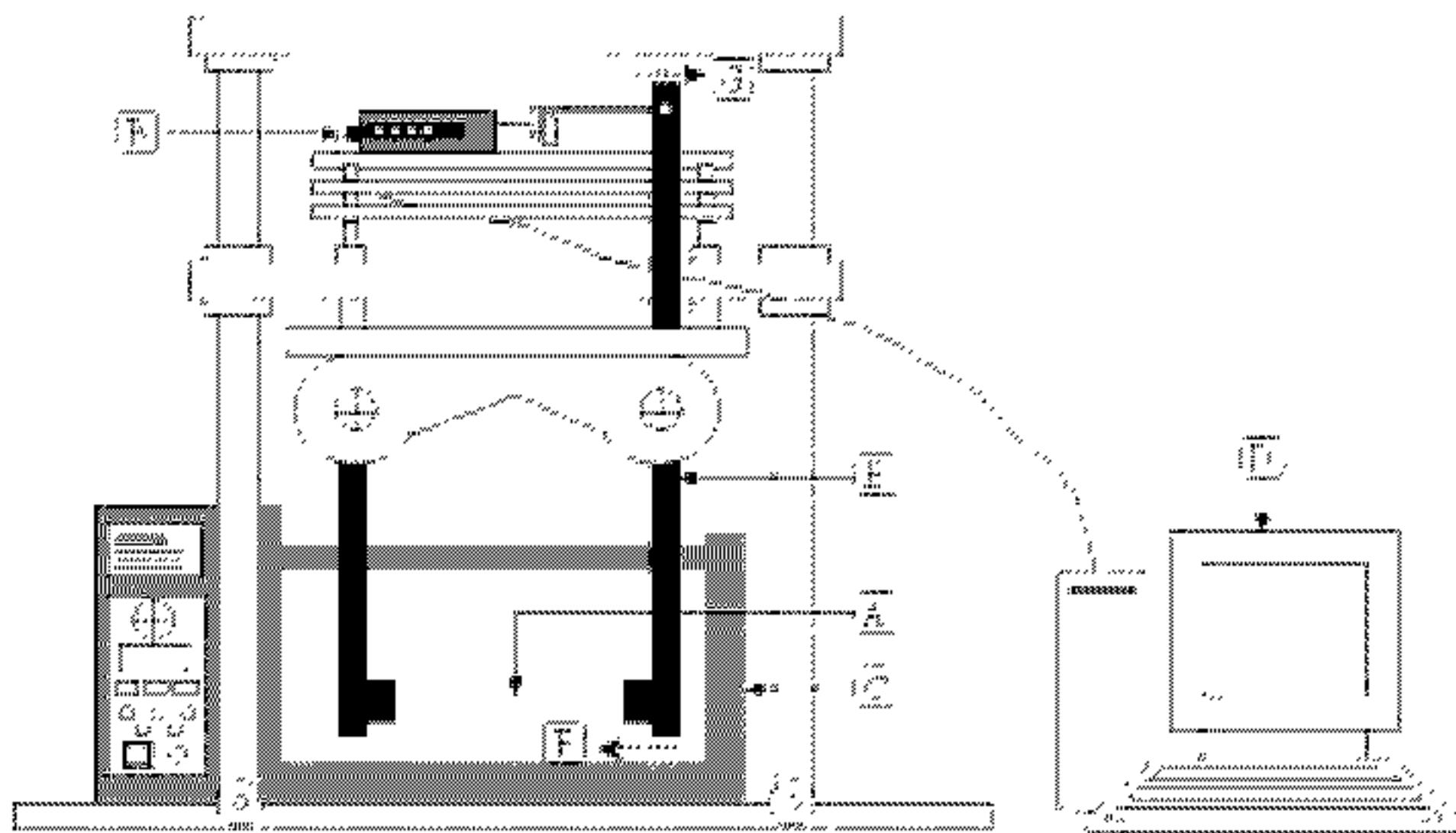


Figure 5. Experimental apparatus for thermal shrinkage force measurements:

A . Specimen, B . Load cell, C . Silicon Oil Bath

D . Detector and Personal Computer, E . Arm ,

F . Shrinkage direction of Specimen ,

G . Direction of Shrinkage Force

PET 튜브의 열 수축력 측정은 본 연구에서 사용된 열 수축력 시험기를 개조하여서 사용하였다. 이는 본 연구에서 사용된 열 수축력 시험기의 양팔의 간격이 140mm 이상이 되어야만 측정이 가능하도록 설계되어 있기 때문이다. Figure 6은 열 수축력 시험기의 개조된 부분을 나타낸 것이다. 따라서 Figure 6에 나타낸 것처럼 고정된 팔에 작은 clamp를 고정시키고 나일론 실(nylon fiber)에 연결된 가는 철사를 이동 팔에 고정시켜서 clamp와 철사에 시편을 고정시킨 후 수축력을 측정하였다.

### 3) 수축력의 보정 (Calibration)

Figure 7은 수축력에 대한 보정(calibration) 장치를 보여주고 있다. Figure 7에서 볼 수 있는 바와 같이 롤러(roller)를 팔(arm)에 고정시키고 시편 대신 나일론 섬유(nylon fiber)를 두 개의 팔(arms)에 연결한다. 나일론 섬유의 끝 부분에 고리를 연결하고 이 고리 부분에 추를 건다. 추의 무게를 각각 0g, 50g, 100g, 200g, 500g까지 점진적으로 증가시키면서 로드 셀(load cell)의 비평형 정도에 따른 전압값의 변화를 컴퓨터를 통하여 모니터링(monitoring) 하였다. 그 결과와 걸어준 무게(normal load)의 비례 관계를 Figure 8에 나타내었다.

## 4. PET 수지의 열 분석

연신비가 다른 PET 시편에 대해 DSC(Differential Scanning Calorimeter)를 이용하여 열 수축 시험 전과 후의 열적 특성의 변화를 조사하였다. 본 실험에 사용된 DSC는 Universal V3.3B TA이었고, 순수 Indium을 이용하여 DSC의 온도와 열량을 보정하였으며, 모든 실험은 질소 분위기에서 수행하였다. 가열 속도(Heating rate)는 10°C/min으로 고정하였다. 각 시료들의 용융 흡열량( $\Delta H_m$ )을 측정하여 결정화도를 구하였으며 용융흡열량을 이용한 결정화도 계산은 식 (2)를 이용하였다.

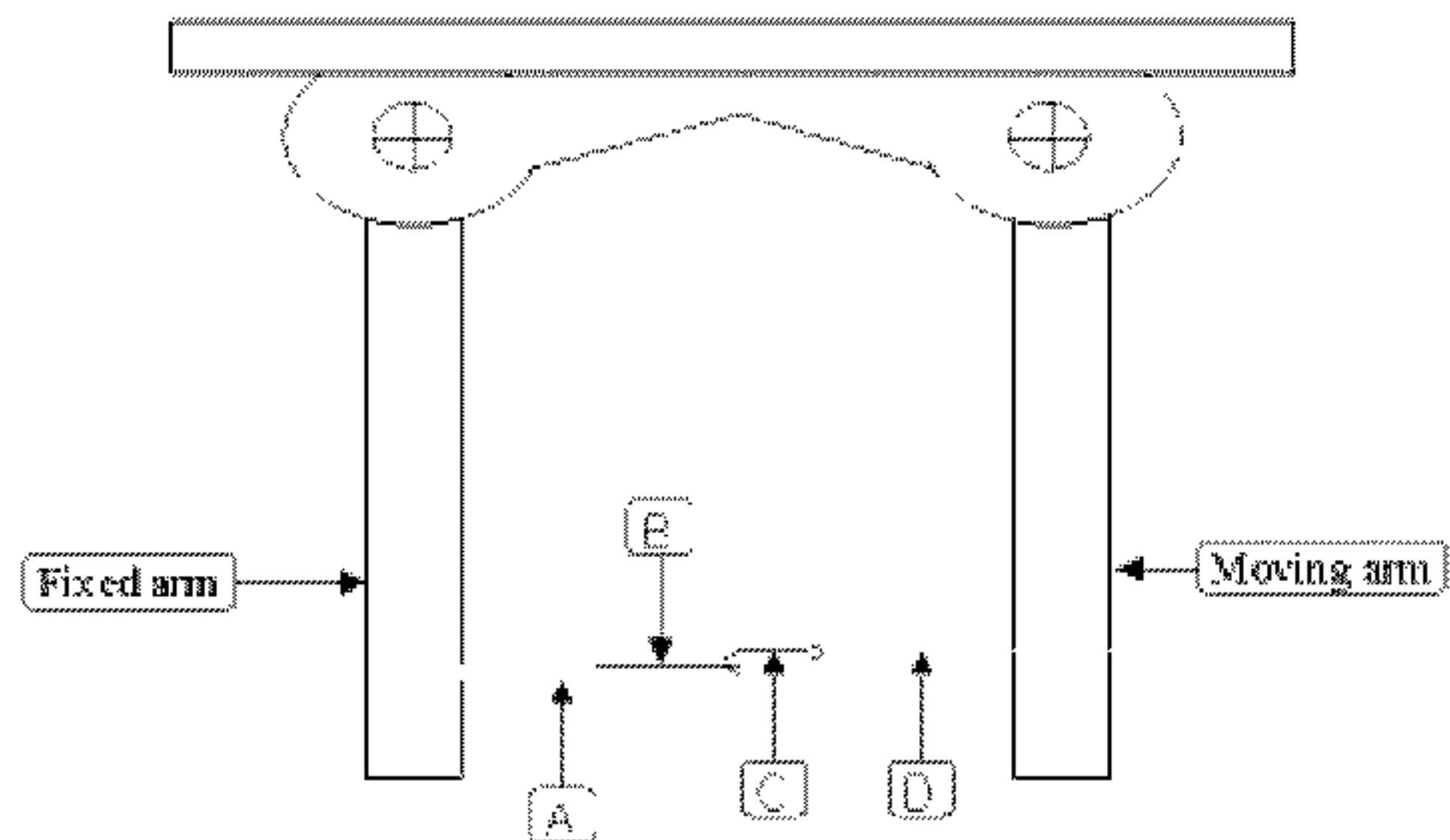


Figure 6. Mounting of testpiece for shrinkage force measurements:

A : Clamp, B : Specimen, C : Wire, D : Nylon fibre

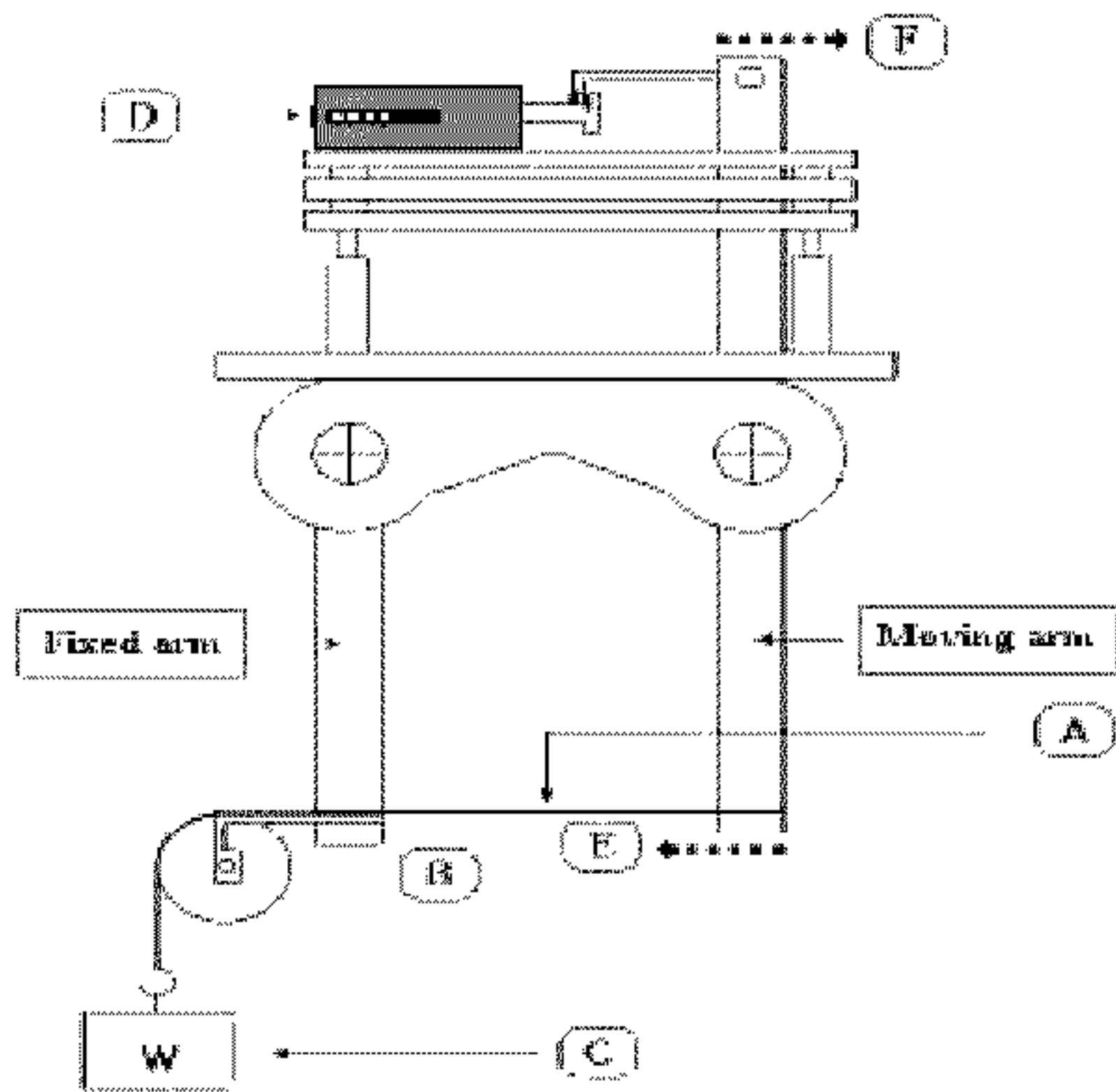


Figure 7. A sketch of calibration for shrinkage force studies:  
A. Nylon fiber, B. Roller, C. Weight, D. Load cell,  
E. Shrinkage direction of specimen,  
F. Direction of shrinkage force

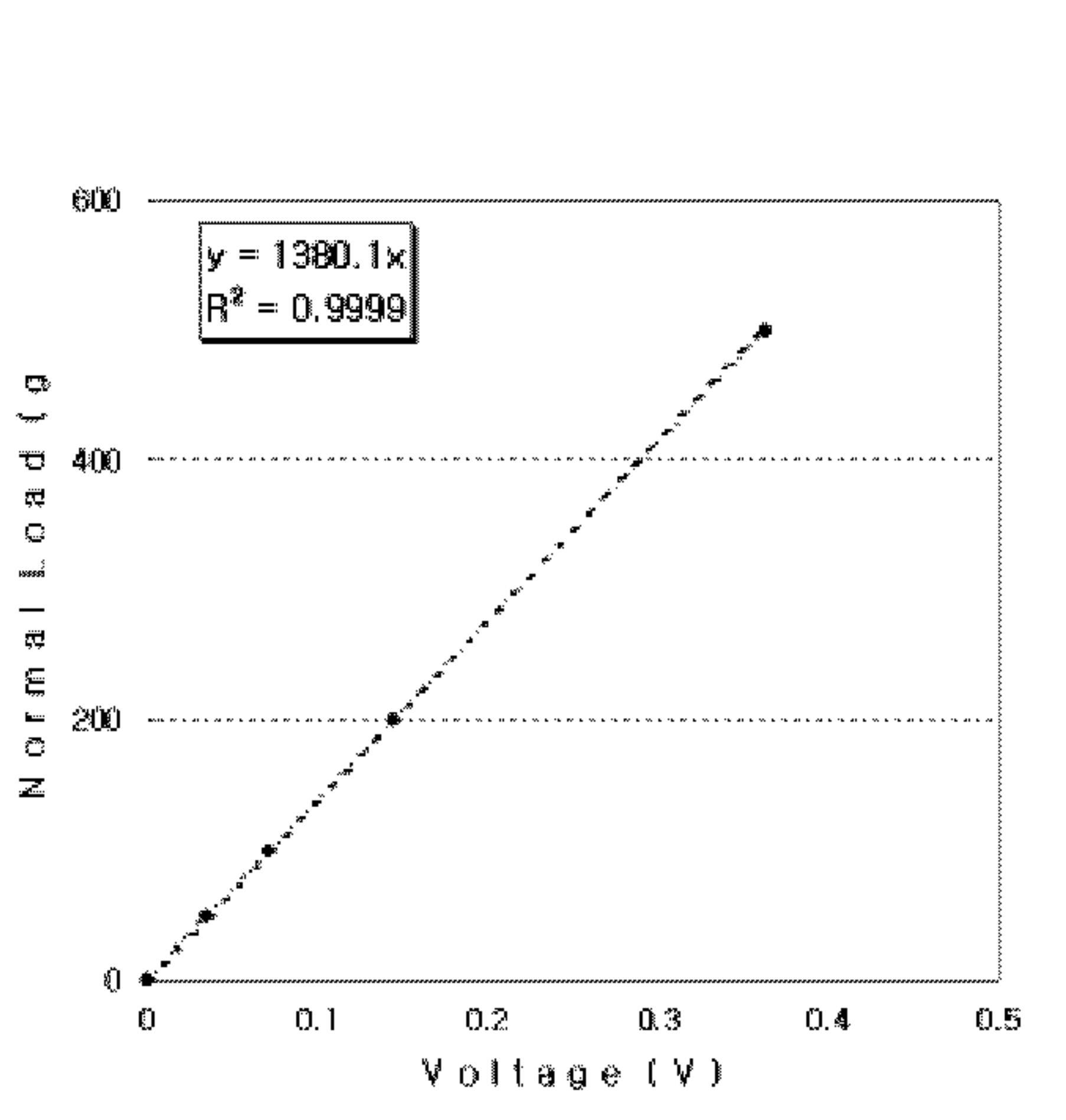


Figure 8. A typical calibration curve for the shrinkage force measurements.

## 라. PET 수지의 유기용제 유도 결정화 조사

연신비가 다른 PET 시편에 대해 유기 용제 침적 실험을 하였다. 본 실험에서 사용된 유기용제는 총 13가지이었으며 이들은 다음과 같다 : Nitromethane, methanol, acetone, MIBK, MEK, cyclohexanone, methylene chloride, tetrahydrofuran, diethylene dioxide, toluene, and benzene. 유기용제는 순도 98% 이상의 제품을 사용하였고, 유기용제의 용해도 파라미터는 Table 3에 정리하였다.<sup>34</sup> 여기서 PET의 용해도 파라미터 값은  $21.54(MPa)^{1/2}$ 이었다.<sup>34</sup>

### 1) 용제 유도 수축율 측정

연신비가 다른 PET 시편을 각각의 유기용제에 실온( $20^{\circ}\text{C}$ )에서 3분간 침적 시켰다. 침적 후 wipers를 이용하여 시편 표면에 남아있는 용제를 신속하게 제거하였다. 표면 용제를 제거한 시편에 대해 다시 10분, 1시간, 3시간, 5시간, 10시간, 20시간(이후 10시간 단위) 간격으로 수축된 길이를 측정하였고 시편의 길이가 평형에 도달 했을 때까지 계속하였다. 평형상태에 도달한 시간과 이때의 시편 수축율을 그래프로 나타내었다. 자유 수축율은 식 (9)를 이용하여 계산하였다. 또한 침적시간에 따른 PET 튜브의 수축율의 변화를 관찰하였다.

### 2) 용제 유도 결정화도 측정

연신비가 1.9 : 1인 PET 튜브 시편에 대해 다양한 유기용제와 접촉한 후 결정화도 변화를 조사하였다. 여기서 결정화도 측정은 용제 유도 수축율 측정에서 평형에 도달한 PET 시편을 대상으로 하였다. 본 실험에서의 결정화도 측정도 DSC를 이용하였고 식 (2)를 적용하여 계산하였다.

### 3) 표면 변형 및 균열여부 조사

연신비가 1.9 : 1인 PET 튜브 시편에 대해 유기용제 침적에 따른 표면의 변형 및 균열 상태를 조사하였다. 또한 유기용제 확산정도에 따른 PET 튜브의 표면 변형상태를 관찰하기 위해 침적시간을 달리하여 실험하였다. PET 튜브의

Table 3. Cohesive Energy Parameters for Solvents Used in SINC Studies

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \text{ from Hansen and Skaarup } \delta$$

Parameters Solvents	$\delta_D$ (MPa) <sup>1/2</sup>	$\delta_P$ (MPa) <sup>1/2</sup>	$\delta_H$ (MPa) <sup>1/2</sup>	$\delta$ (MPa) <sup>1/2</sup>
<b>Nitromethane</b>	15.8	18.8	5.1	25.0
<b>Methanol</b>	15.1	12.3	22.3	29.7
<b>Acetone</b>	15.5	10.4	7.0	20.1
<b>Cyclohexanone</b>	17.8	6.3	5.1	19.6
<b>MEK</b>	16.0	9.0	5.1	19.0
<b>MBK</b>	15.3	6.1	4.1	17.0
<b>Methylene chloride</b>	18.2	6.3	6.1	20.3
<b>THF</b>	16.8	5.7	8.0	19.4
<b>Aniline</b>	19.4	5.1	10.2	22.5
<b>Ethyl acetate</b>	15.8	5.3	7.2	18.2
<b>Diethylene dioxide</b>	19.0	1.8	7.4	20.5
<b>Benzene</b>	18.4	0	2.0	18.6
<b>Toluene</b>	18.0	1.4	2.0	18.2

where,  $\delta_d$  = dispersive term,  $\delta_p$  = polar term, and  $\delta_h$  = hydrogen bonding term

표면은 SEM (Scanning Electron Microscopy)을 통해 관찰하였고 배율은 모든 시편에 대해 5000배로 통일하였다.

## 4. 결과 및 고찰

### 가. PET 수지의 자유 열 수축율 및 열 수축력 거동

#### 1) 자유 열 수축율

PET 튜브의 연신비 변화에 따른 자유 열 수축율(free-thermal shrinkage)을 다양한 온도에서 측정하였다. 자유 열 수축율은 식 (2)를 이용하여 계산하였다. Figure 9는 각각 연신되지 않은 시편과 연신비가 1.9 : 1, 2.0 : 1인 시편에 대해 자유 열 수축율을 나타내었다. 여기서는 압출방향과 수직인 시편, 즉 V-sample과 압출방향에 평행인 시편, 즉 H-sample에 있어서 온도변화에 따른 자유 열 수축율의 측정결과를 (A)와 (B)에 각각 구분하여 나타내었다. 여기서 연신비가 1.9 : 1과 2.0 : 1은 PET 튜브의 반지름 방향으로의 신장율을 가리킨다.

연신된 PET 시편의 경우 온도가 70°C 근방에서 그 수축율이 급격히 상승하고 있는 것을 알 수 있었다. 이것은 PET 필름의 유리전이 거동과 관련있는 것으로 판단된다. 이를 확인하기 위해 신장율이 다른 PET 필름에 대해 DSC를 이용하여 열적 특성을 측정하였다. 여기서 얻은 유리전이 온도( $T_g$ ), 결정화 온도( $T_c$ ), 그리고 용융 온도( $T_m$ )를 Table 4와 5에 정리하였다. 여기서 사용된 PET 필름의 유리전이 온도는 약 64°C~75°C의 범위에 있었다. 고분자 사슬은 유리전이 온도에서부터 장거리 분자운동이 시작된다. 따라서  $T_g$  이상의 온도에서 연신방향으로 배향된 고분자 사슬은 랜덤코일로의 복귀되는 경향을 띠게 된다. 그 결과 거시적으로 PET 필름의 열 수축율 초래하게 된다.

연신되지 않은 시편은 열 수축율 변화를 거의 보이지 않았다. 연신비가 1.9 : 1과 2.0 : 1인 시편은 70°C 근방에서 열수축율이 급격히 상승하였고 실험온도가 상승할수록 열수축율이 증가하는 경향을 볼 수 있었다. 이는 온도가 상승하면서 PET 고분자 사슬의 엔트로피가 증가하는 방향으로 사슬 배열이 이루어지고 이 과정에서 고분자 사슬이 수축하게 된다. Figure 9의 그림 (A)는 PET 튜브의 V-sample의 열 수축율 변화를 나타낸 것인데 연신비가 1.9 : 1과 2.0 : 1인 시편

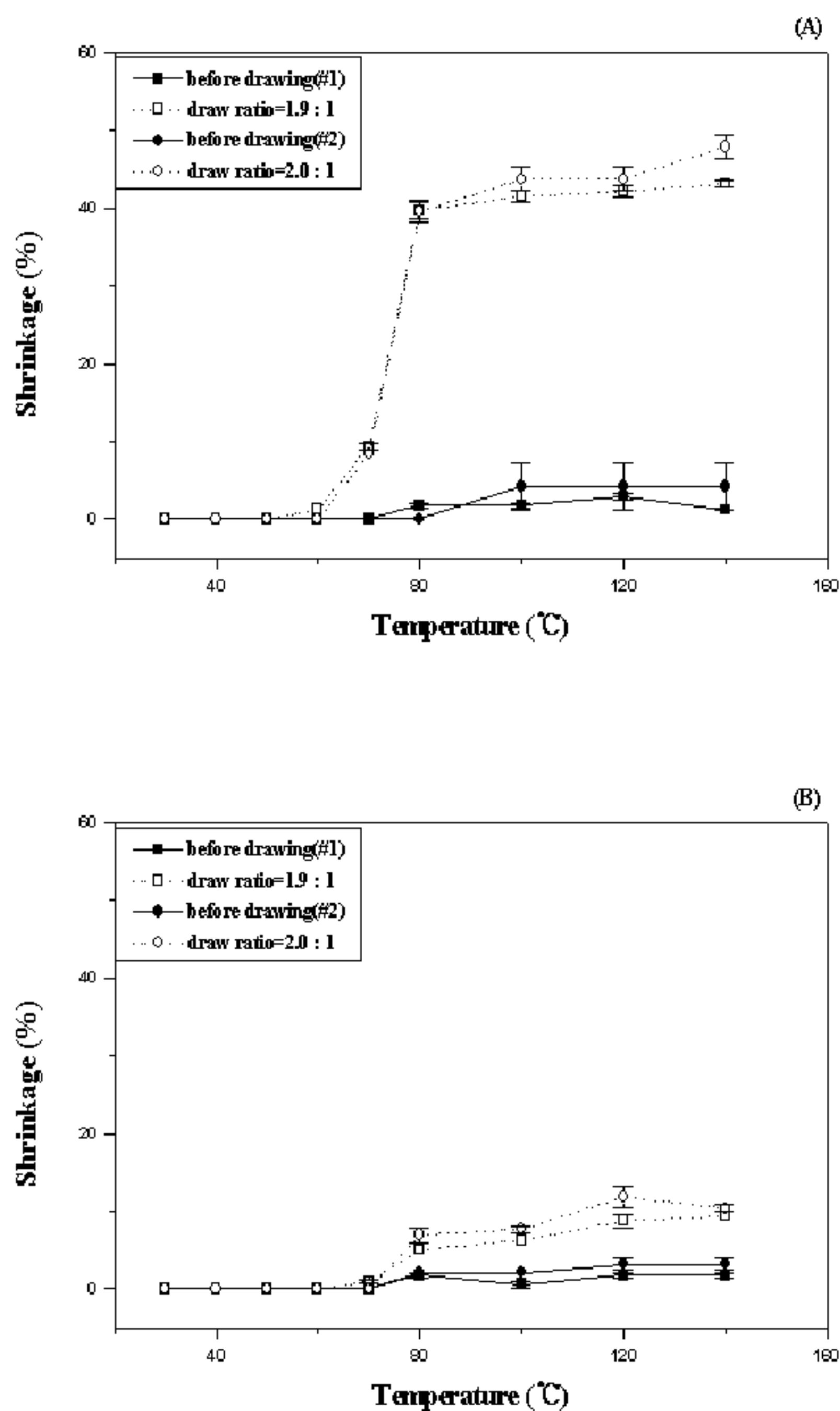


Figure 9. Plots of free thermal shrinkage against shrinkage temperature for the drawn PET tubes (draw ratio : 1.9 : 1, 2.0 : 1) ; (A) : V-samples, (B) : H-samples.

Table 4. Experimental Data on Glass Transition Temperature( $T_g$ ), Crystallization Temperature( $T_c$ ), and Melting Temperature( $T_m$ ) of the Drawn PET Tubes (draw ratio : 1.9 : 1, 2.0 : 1)

Samples	Temp	$T_g$ (°C)	$T_c$ (°C)	$T_m$ (°C)
# 1	before drawing	64.09	134	242.45
	draw ratio=1.9 : 1	68.10	128.09	243.63
# 2	before drawing	65.19	128.12	253.35
	draw ratio=2.0 : 1	69.94	122.59	254.19

Table 5. Experimental Data on Glass Transition Temperature( $T_g$ ), Crystallization Temperature( $T_c$ ), and Melting Temperature( $T_m$ ) of the Drawn PET Films with Various Draw Ratios

Draw Ratio \ Temp	$T_g$ (°C)	$T_c$ (°C)	$T_m$ (°C)
2.5 : 1	73.91	108.21	251.98
3.0 : 1	74.32	100.65	252.96
4.0 : 1	73.51	-	253.50

의 경우 140°C에서 최대 수축율인 45%까지 이르렀다. 그럼 (B)는 H-sample의 열 수축율 변화를 나타낸 것인데 10%이내의 열 수축율을 보였다. 이 실험결과도 마찬가지로 우선 비결정상에서 신장방향으로 사슬배향이 큰 시편을 가열하게 되면 랜덤 코일로의 복원을 지향하는 엔트로피의 힘의 증가로 수축율이 크게 상승하는 것을 보여주고 있다. 이는 H-sample의 경우에서 확실히 입증하고 있는데 사슬배향과의 수직방향에서의 열 수축율은 상대적으로 작은 수준이었다. 또 다른 관점으로는 H-sample에 열을 가하면 주로 튜브의 폭 방향으로의 수축이 일어나게 되는데, 이는 상대적으로 폭 방향의 큰 수축이 압출 방향의 수축을 상쇄함으로써 수축율이 낮게 나타난다고도 볼 수 있다.

Figure 10은 각각 연신비가 2.5 : 1, 3.0 : 1, 그리고 4.0 : 1인 PET 필름에 대한 자유 열 수축율 측정결과를 보여주고 있다. 압출방향과 수직인 시편, 즉 V-sample과 압출방향과 평행인 시편, 즉 H-sample에 있어서 온도변화에 따른 자유 열 수축율의 측정결과를 나타낸 것이다. 여기서는 PET 튜브와는 달리 PET 필름의 연신비는 압출방향으로의 신장을 의미한다.

각 시편은 모두 PET 필름의  $T_g$  온도 이상인 70°C 근방에서 그 수축율이 급격히 상승하고 있는 것을 알 수 있었다. 여기서 연신비가 4.0 : 1인 시편은 다른 두 시편에 비해 그 수축율 거동에 차이를 보이고 있는데, 비교적 높은 온도에서 낮은 자유 수축율을 보여 주었다. 이는 비교적 높은 결정화도에 기인한 것으로 판단된다. Table 6과 Table 7에 각각 PET 튜브와 PET 필름의 결정화도의 측정 결과를 정리하였다. 특히 Table 7은 연신비가 다른 PET 필름에 대해 열 수축 실험 전의 결정화도와 열수축 실험 이후의 결정화도를 비교하여 나타내었다. 열 수축 거동은 준결정성 PET 필름에서 비결정상에 있는 고분자 사슬의 엔트로피 탄성 거동과 관련이 있으므로 결정화도가 높은 시편, 즉 신장을 4.0 : 1의 시편에서 열 수축율이 상대적으로 낮을 것으로 사료된다. 또한 연신공정에 의한 연신비와 열수축 거동은 선배향 정도에 의해 영향을 받는 것으로 알려져 있다.<sup>5</sup>

Figure 10의 그림 (B)는 압출방향과 평행하게 연신시킨 H-sample의 열 수축율 변화를 관찰한 것인데 연신비가 2.5 : 1과 3.0 : 1인 경우  $T_g$  이상의 온도에서 최대 수축율이 50%까지 이르렀다. 또한 연신비가 4.0 : 1의 경우에는 열 수축율이 최대 20%까지 상승하였다. Figure 10의 그림 (A)는 압출방향과 수직 방

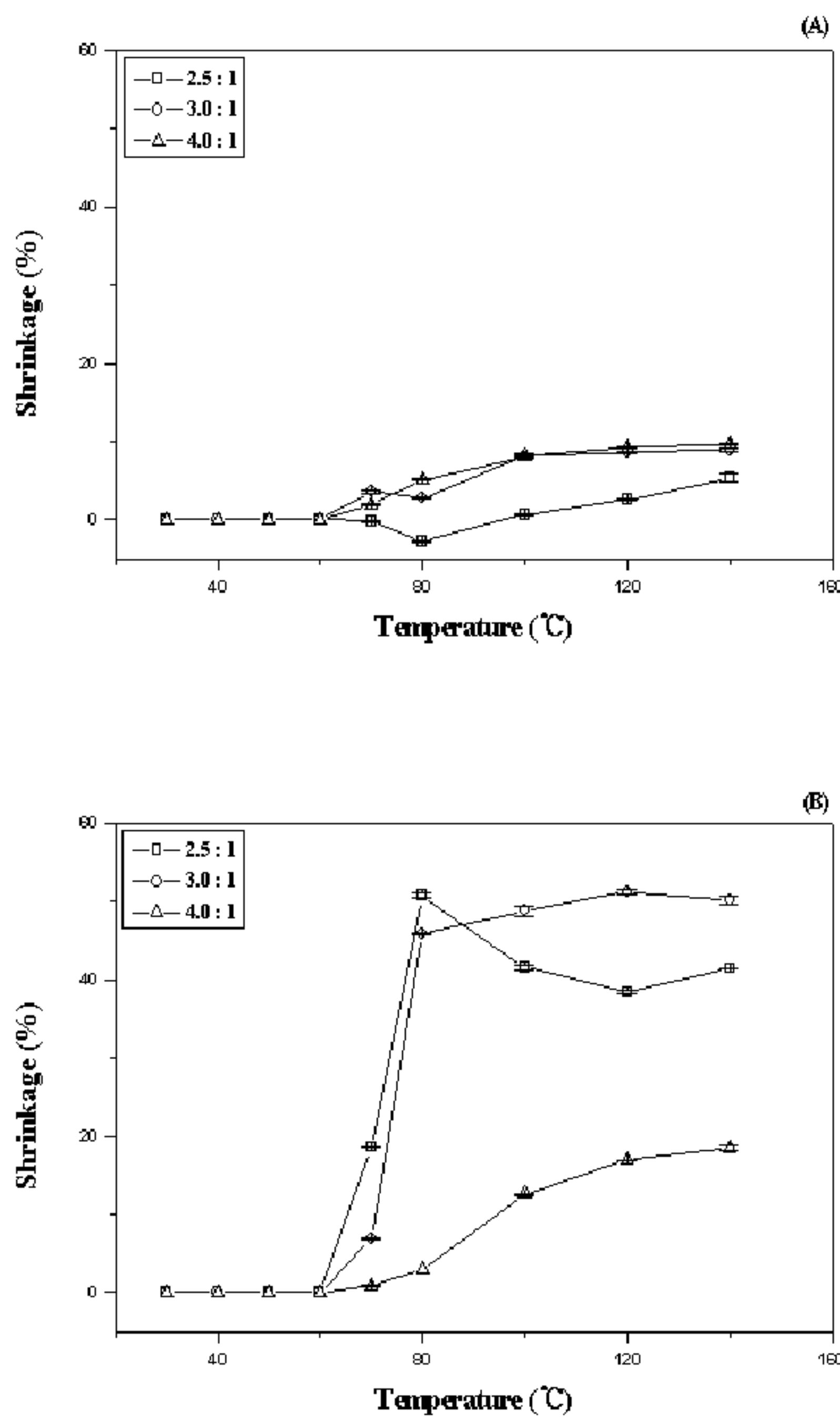


Figure 10. Plots of free thermal shrinkage against shrinkage temperature for the drawn PET films with various draw ratios ; (A) : V-sample, (B) : H-sample.

Table 6. Experimental Data on Degree of Crystallinity,  $X_c$ (%) , for the PET Tubes

Sam ples	Item s	$\Delta H_f$ (J/g)	$X_c$ (%)
# 1	before draw ing	33.62	24.76
	draw ratio=1.9 : 1	27.81	20.48
# 2	before draw ing	42.02	30.94
	draw ratio=2.0 : 1	32.24	23.74

Table 7. Experimental Data on Degree of Crystallinity,  $X_c(\%)$ , for the Drawn PET Films with Various Draw Ratios before and after Free Shrinkage at Various Temperatures

Draw ratio		$\Delta H_f$ (J/g)	$X_c(\%)$
2.5 : 1	수축전	48.66	35.83
	수축후	70°C	35.43
		100°C	35.91
		140°C	32.96
3.0 : 1	수축전	54.27	39.96
	수축후	70°C	39.74
		100°C	38.10
		140°C	38.14
4.0 : 1	수축전	54.45	40.10
	수축후	70°C	41.40
		100°C	43.12
		140°C	40.92

향의 V-sample로써 연신비에 관계없이 10% 이내의 열 수축율을 보였다. 이는 압출방향과 수직인 방향에서의 신장율이 매우 낮기 때문으로 사료된다.

## 2) 열 수축력

열 수축력은 자유 열 수축율 측정과는 달리 Figure 5에서 보여준 수축력 측정장치의 두 팔로 시편을 일정길이로 고정시킨 후 가열했을 때 시편의 수축으로 인해 발생되는 힘을 측정하였다. 본 실험에서는 측정온도를 30°C에서 140°C까지 변화를 주면서 PET 필름의 연신조건에 따른 수축력 변화를 측정하여 분석하였다.

Figure 11에서 14까지는 각각 연신되지 않은 PET 튜브와 압출방향에서 튜브의 반지름 방향으로 연신비가 1.9 : 1, 2.0 : 1인 PET 튜브에 대한 열수축력 측정 결과를 보여주고 있다. 먼저, PET 튜브의 V-sample과 H-sample에 상관없이 연신되지 않은 PET 필름의 경우 수축력이 거의 발생하지 않았다. 연신된 PET 튜브의 V-sample에서는, 첫째, 모든 경우에 70°C이전까지는 수축력이 거의 발생하지 않았는데 이는 PET 수지의  $T_g$  온도와 관련이 있다. 즉, 고분자 사슬의 분절운동에 필요한 열에너지가 충분치 않기 때문이다. 둘째, 80°C에서는 최대 수축력을 보인 후 온도가 상승할수록 수축력이 점진적으로 감소하는 것을 볼 수 있었다. 또한 온도가 그 이상으로 상승하면 수축력이 순간적으로 상승한 후 수초내에 다시 감소하여 수축력이 거의 제로에 가까운 값을 보이는데 이것은 실험온도가 상승하면서 결정구조의 파괴에 따른 고분자 사슬의 이완현상에 기인한 것으로 판단된다. 셋째, 실험온도가 80°C에서 최대 수축력을 보였다. 이는 PET 튜브의 연신공정이 100°C에서 이루어졌기 때문이다. 즉 100°C에서 연신시켰던 PET 튜브가 100°C이전까지는 열이력에 의해서 이완현상이 발생하지 않고 수축력이 계속 잔존하지만 100°C이후에는 열이력이 제거되기 때문에 사슬의 이완현상이 발생하여 수축력이 감소하게 된다. 넷째, 항온조에서 열 수축력을 측정하는 15분, 즉 그림에서 900초 이후는 항온조 밖의 실온에서 측정한 수축력 거동이다. 실온은 약 20°C이었다. 실온에서의 수축력 측정 결과 100°C이전까지는 항온조에서보다 실온에서의 수축력이 증가하는 것을 볼 수 있었다. 항온조 내부에서 시편의 수축으로 생기던 수축력은 대기중으로 나오면서 열 수

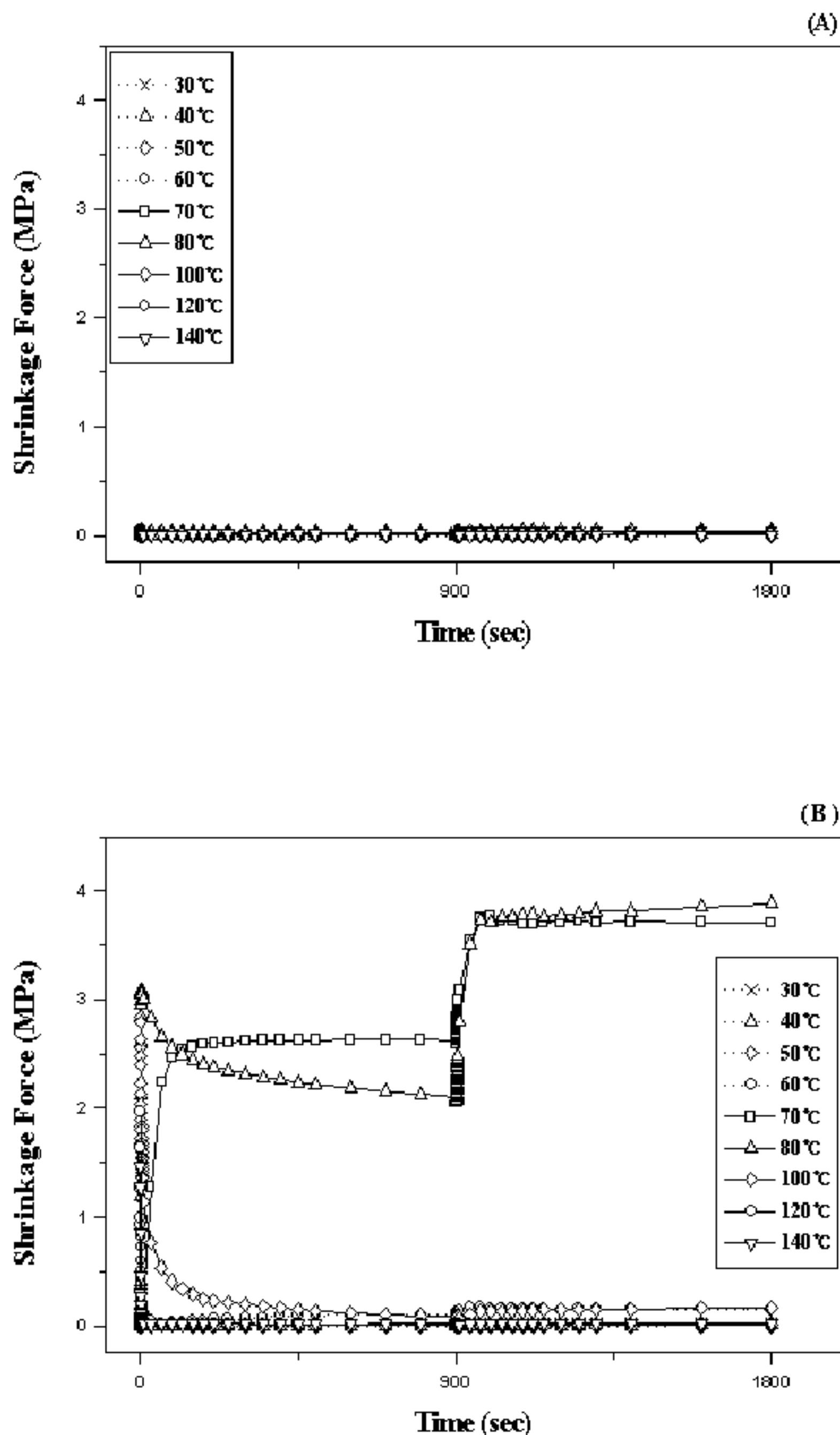


Figure 11. Plots of thermal shrinkage force against time for the undrawn and drawn PET tubes (draw ratio=19:1) at various temperatures; (A) : before drawing V-sample, (B) : after drawing V-sample. The shrinkage forces were monitored at room temperature after  $t=900$ .

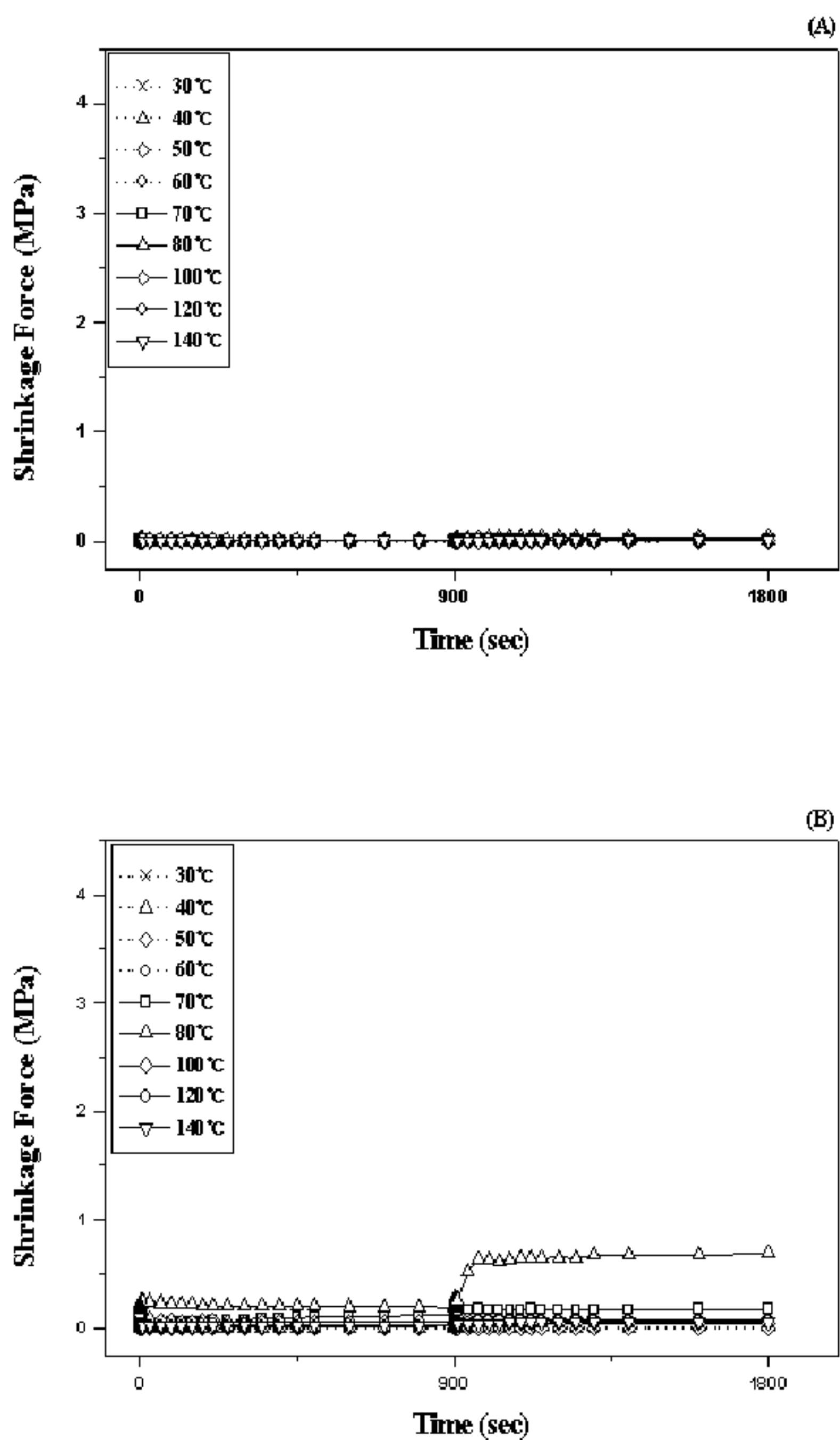


Figure 12. Plots of thermal shrinkage force against time for the undrawn and drawn PET tubes (draw ratio=1.9 : 1) at various temperatures; (A) : before drawing H-sample, (B) : after drawing H-sample. The shrinkage forces were monitored at room temperature after  $t=900$ .

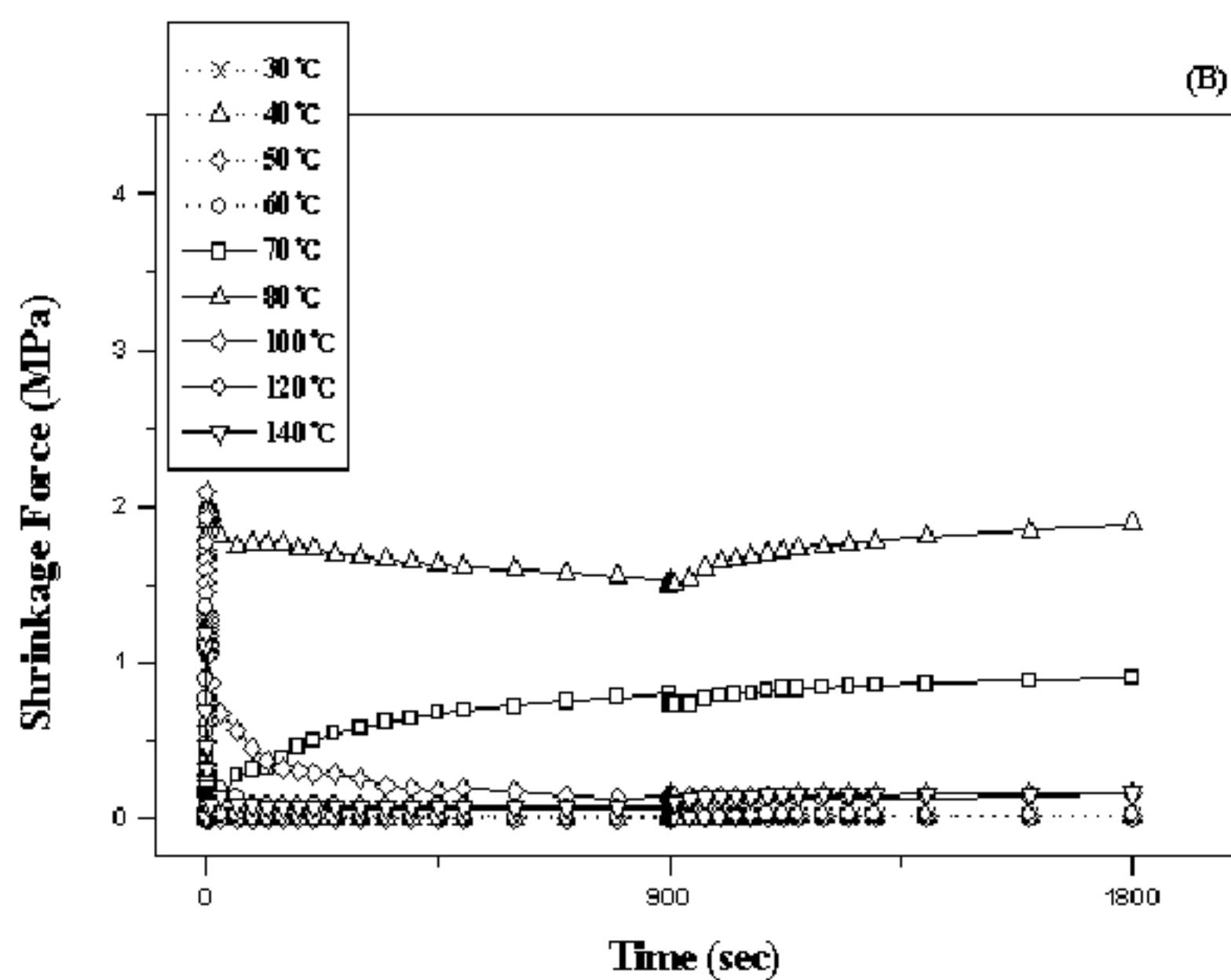
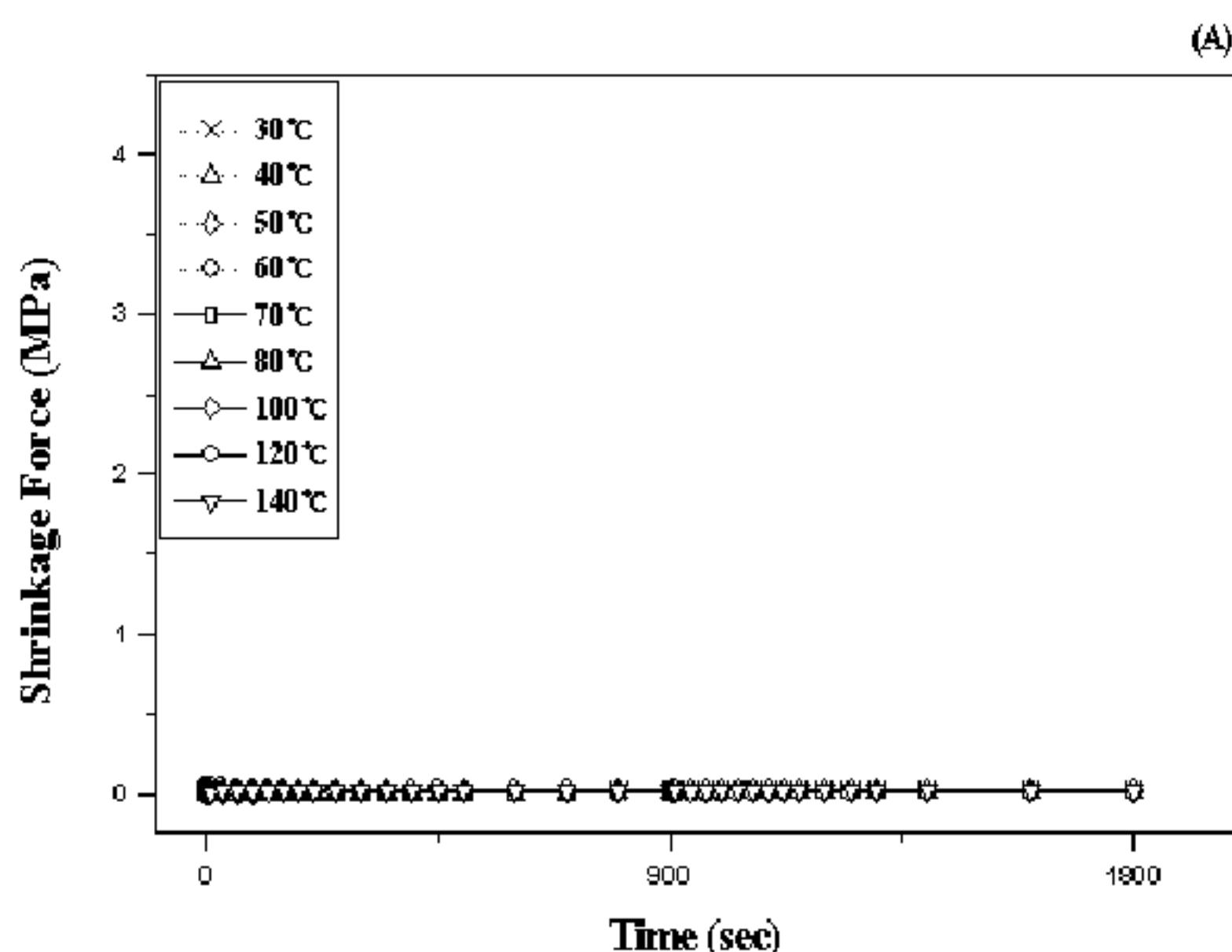


Figure 13. Plots of thermal shrinkage force against time for the undrawn and drawn PET tubes (draw ratio=20 : 1) at various temperatures; (A) : before drawing V-sample, (B) : after drawing V-sample. The shrinkage forces were monitored at room temperature after  $t=900$ .

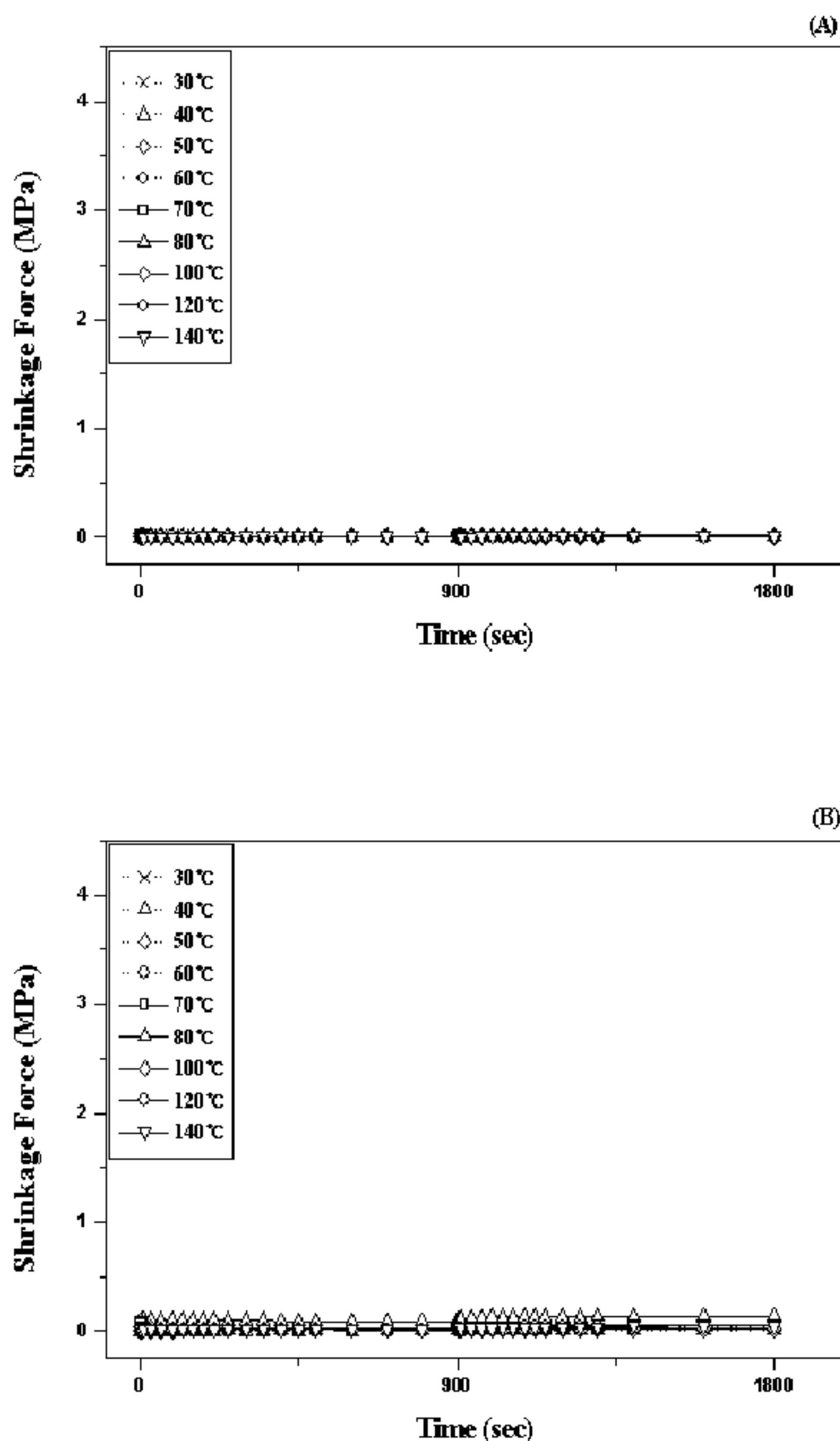


Figure 14. Plots of thermal shrinkage force against time for the undrawn and drawn PET tubes (draw ratio=20 : 1) at various temperatures; (A) : before drawing H-sample, (B) : after drawing H-sample. The shrinkage forces were monitored at room temperature after  $t=900$ .

축력은 소멸한 반면 낮은 온도의 대기중에서 복원력(retractive force)의 영향으로 수축력이 오히려 높게 나오는 것으로 보인다.  $T_g$  이상의 온도에서 분자운동이 가능한 사슬 분절(chain segment)의 수가 증가하게 되어 고분자 사슬의 이동성이 활발해지지만, 찬 대기중으로 나오게 되면 분절들의 분자운동이 크게 감소되면서 오히려 순간적으로 복원력이 발생하는 것이다. 100°C보다 높은 온도에서는 결정망상의 이완으로 인하여 초기 수축력이 발생한 후 수초 내에 감소하였고 그 후 거의 회복되지 않았다.

Figure 12와 14의 H-sample의 실험결과를 보면, 모든 경우에  $T_g$  온도인 70°C 이전까지는 수축력이 거의 발생하지 않았고  $T_g$  온도보다 높은 80°C에서 최대 수축력을 보였다. 압출방향과 평행인 H-sample의 수축력 거동은 고분자 사슬의 저배향성으로 인해 V-sample에 비하여 상대적으로 낮은 수축력을 보였다.

Figure 15에서 Figure 17까지는 연신비가 각각 2.5 : 1, 3.0 : 1, 그리고 4.0 : 1인 PET 필름에 대한 열수축력 측정 결과를 보여주었다. 먼저 PET 필름의 H-sample을 보면, 첫째, 모든 경우에 70°C 이전까지는 수축력이 거의 발생하지 않았는데 PET 튜브와 마찬가지로 유리전이 온도보다 낮은 온도에서 분자운동에 필요한 열에너지가 충분치 않기 때문이다. 둘째, 70°C에서 최대 수축력을 보인 후 온도가 상승할수록 수축력이 다소 감소하는 경향을 관찰할 수 있었다. 또한 수축력 감소는 온도가 상승할수록 뚜렷하였으며 100°C 이상의 온도에서는 수초 내에 수축력이 제로에 가까운 값을 보이는데 이 같은 현상도 역시 온도가 상승하면서 망상구조의 파괴에 따른 고분자 사슬의 이완현상에 기인된 것으로 판단된다. 셋째, 연신비가 증가함에 따라 수축력의 크기도 증가하였다. 이것은 연신비의 증가로 인해 고분자 사슬의 배향정도가 크게 증가하였기 때문으로 여겨진다. 넷째, 100°C 이전까지는 항온조에서 보다 대기중에서의 수축력이 증가하였다. 100°C보다 높은 온도에서는 결정망상의 이완으로 인하여 초기 수축력이 발생한 후 수초 내에 감소하였고 그 후 거의 회복되지 않았다. 특히 연신비가 4.0 : 1인 시편의 경우 그 연신비가 상대적으로 높아 대단히 높은 사슬 배향의 가능성을 추정할 수 있다. 따라서 Figure 17에서 보는 것처럼  $T_g$  이상의 온도에서 다른 시편보다 큰 열 수축력을 나타내고 있다. 그러나 실온에서의 수축력

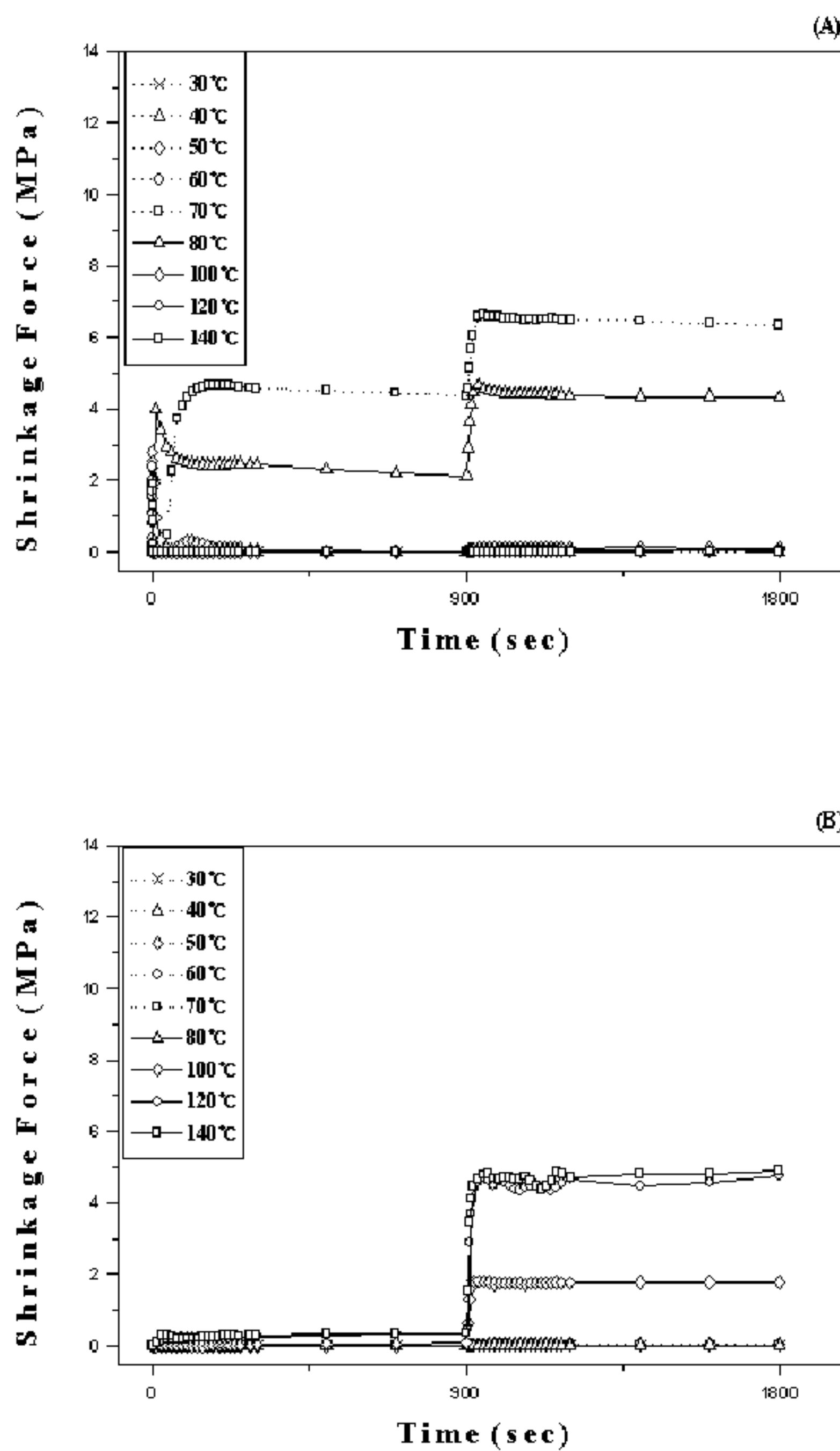


Figure 15. Plots of thermal shrinkage force against time for the drawn PET films with draw ratio of 2.5 : 1 at various temperatures; (A) : H-sample, (B) : V-sample. The shrinkage forces were monitored at room temperature after  $t=900$ .

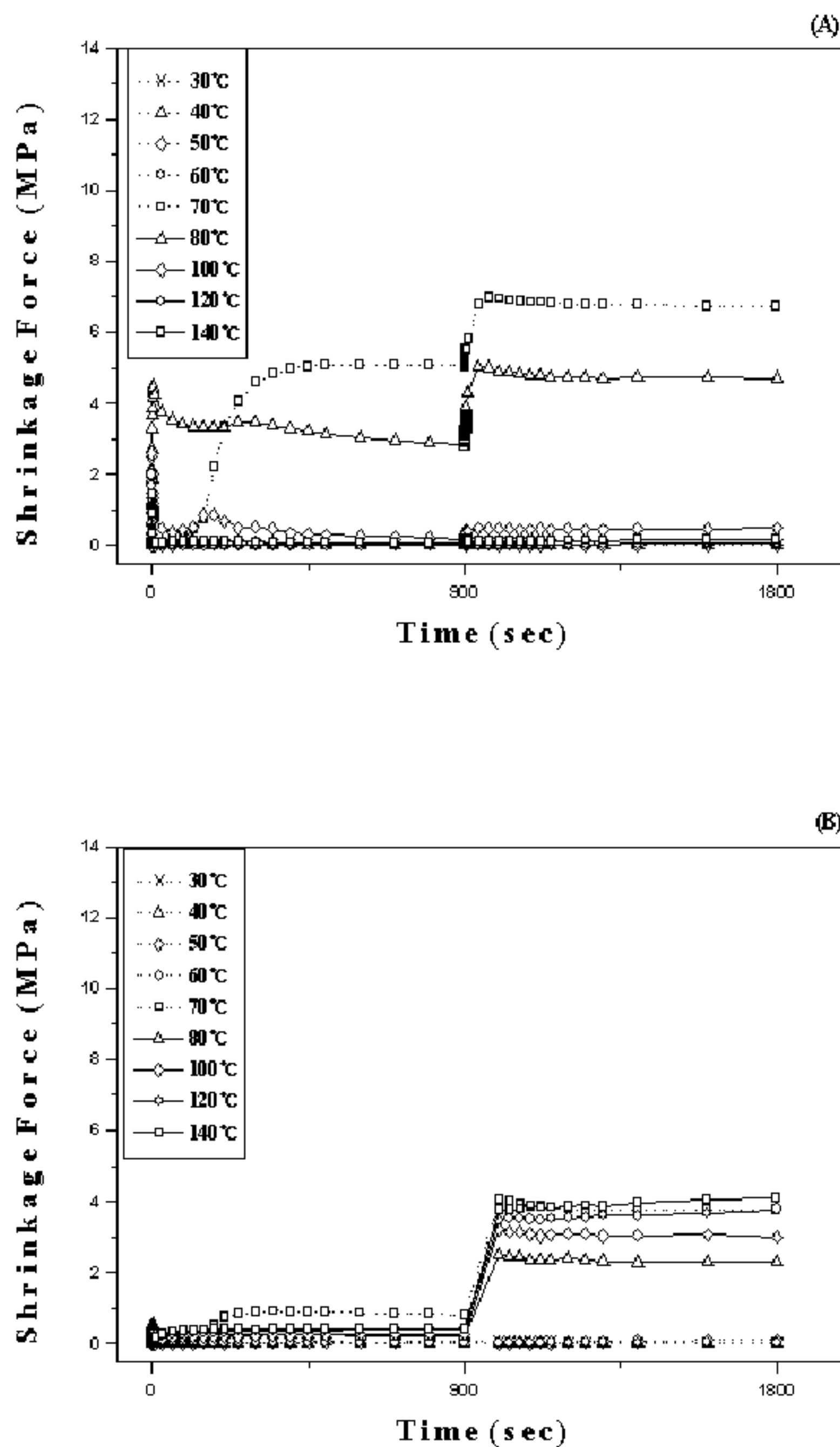


Figure 16. Plots of thermal shrinkage force against time for the drawn PET films with draw ratio of 3.0 : 1 at various temperatures; (A) : H-sample, (B) : V-sample. The shrinkage forces were monitored at room temperature after  $t=900$ .

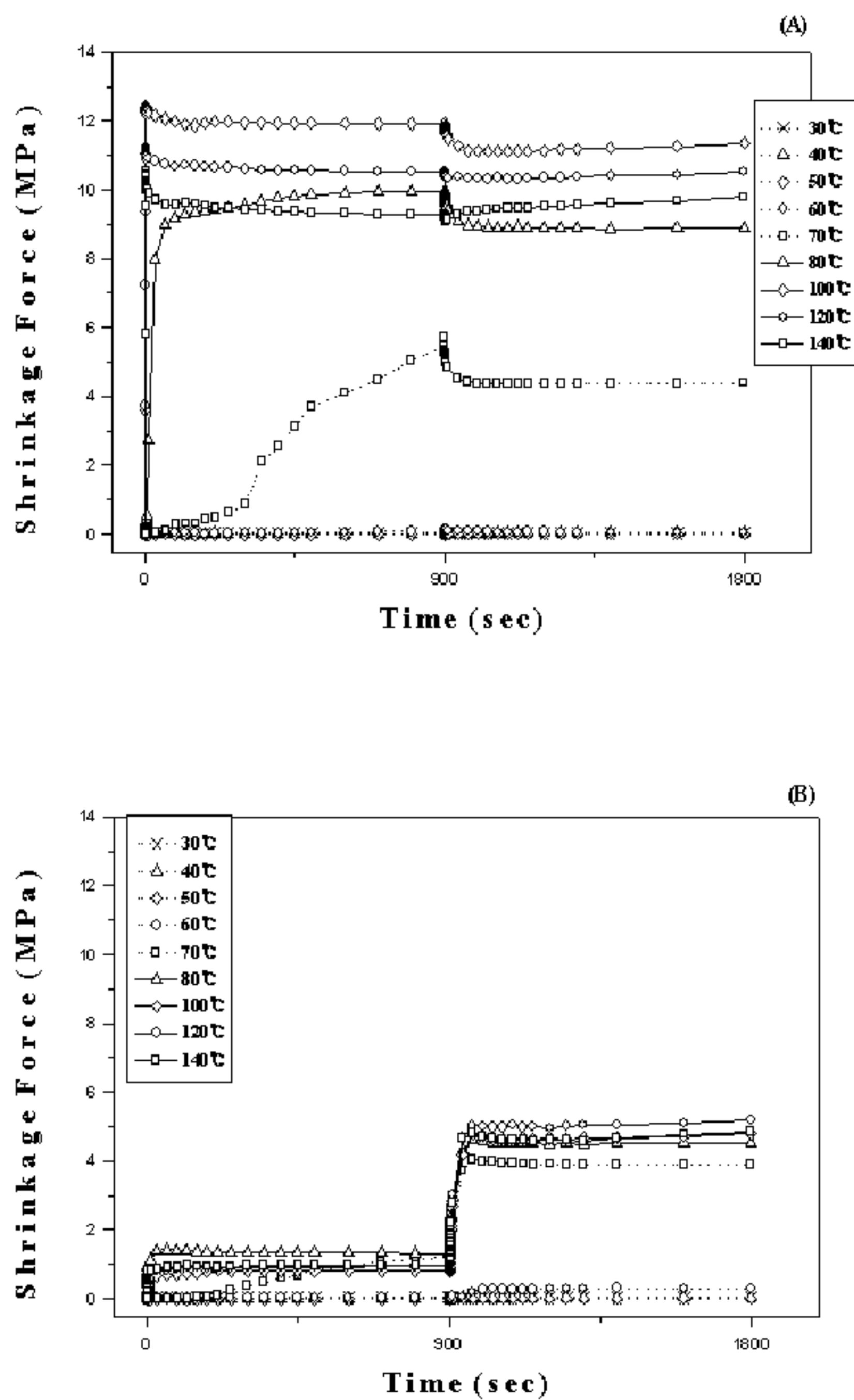


Figure 17. Plots of thermal shrinkage force against time for the drawn PET films with draw ratio of 4.0 : 1 at various temperatures; (A) : H-sample, (B) : V-sample. The shrinkage forces were monitored at room temperature after  $t=900$ .

은 연신비가 낮은 다른 시편의 수축력 거동과는 달리 오히려 약간 감소하는 경향을 보이고 있다. 이것은 높은 온도에서의 강한 수축력은 상대적으로 랜덤 코일(random coil)로의 복원력이 그 원인으로 여겨진다. 따라서 실온에서 오히려 이완현상이 나타나고 그 결과 수축력이 다소 감소되는 경향을 보인다고 할 수 있다.

연신방향과 수직인 V-sample의 열 수축력 측정결과를 보면, 모든 경우에 PET 수지의  $T_g$  온도인 70°C 이전까지는 수축력이 거의 발생하지 않았고 70°C 이후에는 연신비가 2.5 : 1인 시편은 저배향성의 영향으로 80°C까지 수축력 거동을 보이지 않다가 100°C 이상의 온도에서 수축력이 미소하게 발생하였다. V-sample의 수축력 거동은 H-sample의 수축력 거동에 비해 상이한 변화를 나타내었다. 즉, 항온조 내부에서의 수축력은 미소하였으나 대기중으로 빼내었을 때 급격한 수축력의 증가를 보였다. 이는 상대적으로 낮은 수직 방향의 사슬배향으로 약한 수축력을 보이던 것이 찬 대기중으로 나오면서 상대적으로 커진 복원력의 영향으로 판단된다. 연신비가 3.0 : 1과 4.0 : 1인 V-sample의 온도변화에 따른 수축력 거동이 다소 불안정하게 나타나는 것을 볼 수 있었다. V-sample의 수축력 값은 H-sample에 비해 크게 낮았지만 항온조 내부에서와 실온에서의 수축력 차이는 H-sample보다 오히려 크게 나타났다. 여기서 실온에서의 복원력이 연신방향과의 평행방향의 수축보다는 수직방향의 수축에서 더 강하게 일어남을 알 수 있었다. V-sample의 수축력 거동은 연신비가 증가할수록 실험온도에 따른 최대 수축력 값이 다르게 나타나는 것을 관찰할 수 있었는데, 이는 고도의 배향이 이루어지면서 분절들의 움직임이 활발해지는 온도차의 영향으로 보인다.

## 나. PET 수지의 열적 특성 분석

본 실험에서 사용한 PET 수지에 대한 열적 특성을 조사하였다. 여기서는 특히 연신 조건과 열수축 변화가 결정화도에 어떠한 영향을 미치는지에 대해서도 DSC를 이용하여 살펴보았다. Table 7은 연신비가 다른 각각의 PET 필름에

대해 열 수축시키기 전과 다양한 온도에서 열 수축시킨 후의 결정화도를 비교하여 나타내었다. 여기서 연신비는 각각 2.5 : 1, 3.0 : 1, 그리고 4.0 : 1 이었다. Figure 18은 이를 값을 그림으로 나타낸 것이다. 이를 결정화도는 식 (2)를 이용하여 DSC로부터 얻은 용융 흡열량( $\Delta H_f$ )으로부터 계산하여 결정하였다.

Table 6은 연신비가 다른 PET 필름에 대해 역시 DSC로부터 얻은 유리전이온도( $T_g$ ), 결정화온도( $T_c$ ), 그리고 용융온도( $T_m$ ) 값을 포함하였다. 본 연구에서 사용된 PET 필름의  $T_g$  온도는 연신비의 크기에 관계없이 64~75°C이었으며, 용융온도는 242~254°C이었다.

먼저 연신비에 따른 결정화도의 변화를 살펴보면, 연신비가 증가하면 결정화도 또한 상승하는 경향을 관찰할 수 있었다. 이는 연신비의 증가와 더불어 사슬이 연신방향으로 배향되고 결과적으로 분자사슬의 규칙적 배열이 결정화도의 증가로 이어지는 것으로 판단된다. 열 수축 후의 결정화도 변화를 살펴보면 열 수축시키기 전에 비하여 크게 변하지 않았다. 따라서 PET와 같은 준결정성 고분자 재료에 있어  $T_g$  온도 이상의 높은 온도에서의 열 수축 과정이 결정화도의 변화에 미치는 영향은 거의 없는 것으로 보인다.

## 다. 유기용제 유도 결정화 거동

### 1) 용제 유도 수축율

연신비가 다른 PET 필름에 대해 다양한 유기용제에 침적시킨 후 자유 수축율을 측정하였고, 자유 수축율은 식 (2)를 이용하여 계산하였다. Figure 19과 20은 각각 연신되지 않은 V-sample과 연신비가 1.9 : 1인 V-sample의 수축율을 나타낸것이고 Figure 21과 22는 각각 연신되지 않은 H-sample과 연신비가 1.9 : 1인 H-sample의 수축율을 나타낸 것이다. 실험결과를 살펴보면 첫째, 총 13종의 유기용제 중에서 5종의 유기용제에 PET 시편을 침적 시켰을 경우 수축율이 높게 나타났고 나머지 8종의 유기용제에 PET 시편을 침적 시켰을 경우는 약 2% 미만의 수축율을 가져왔다. 5종의 유기용제는 nitrogen 화합물인 aniline

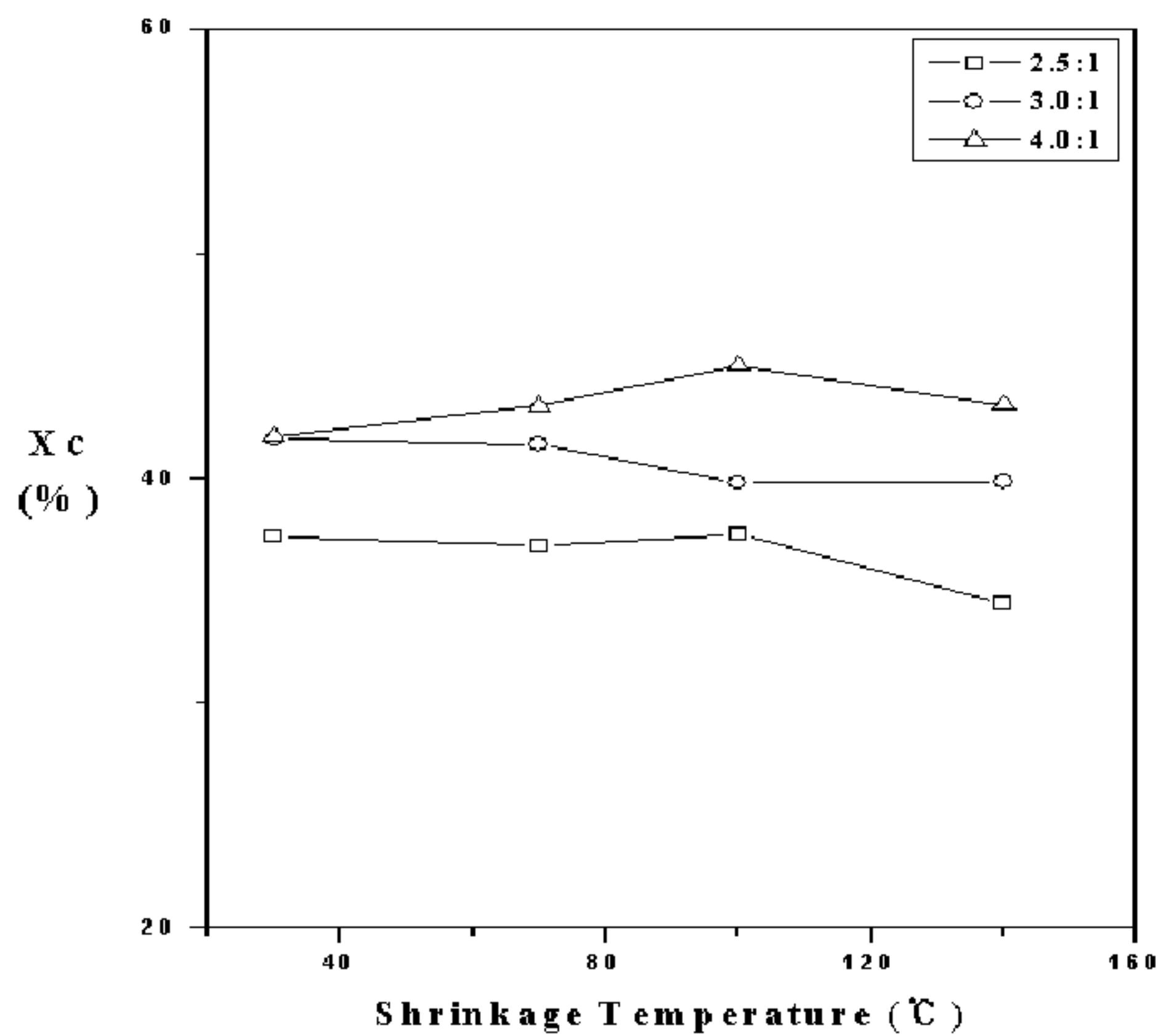


Figure 18. Relation of crystallinity degree,  $X_c$ , with shrinkage temperature, for the drawn PET films with various draw ratios

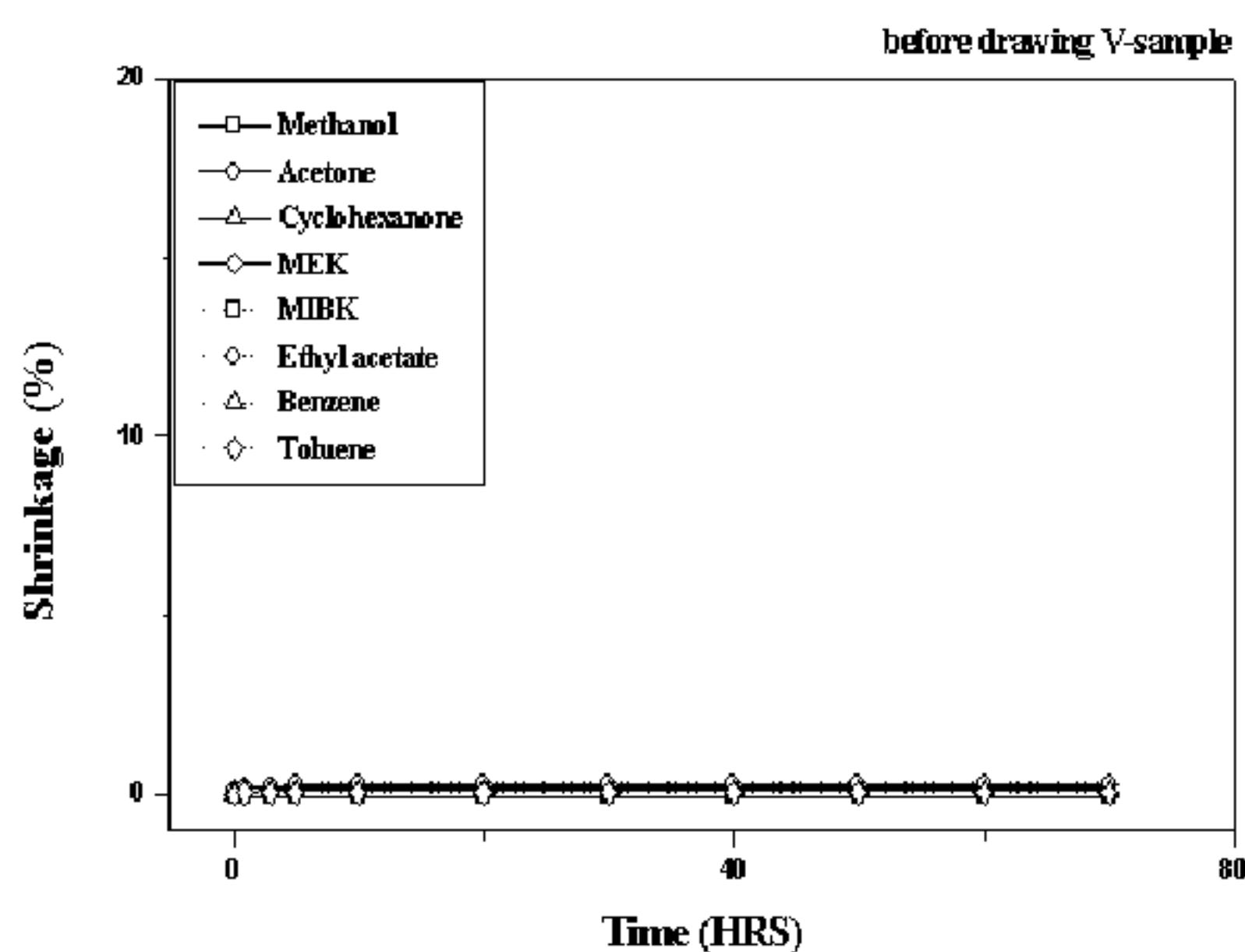
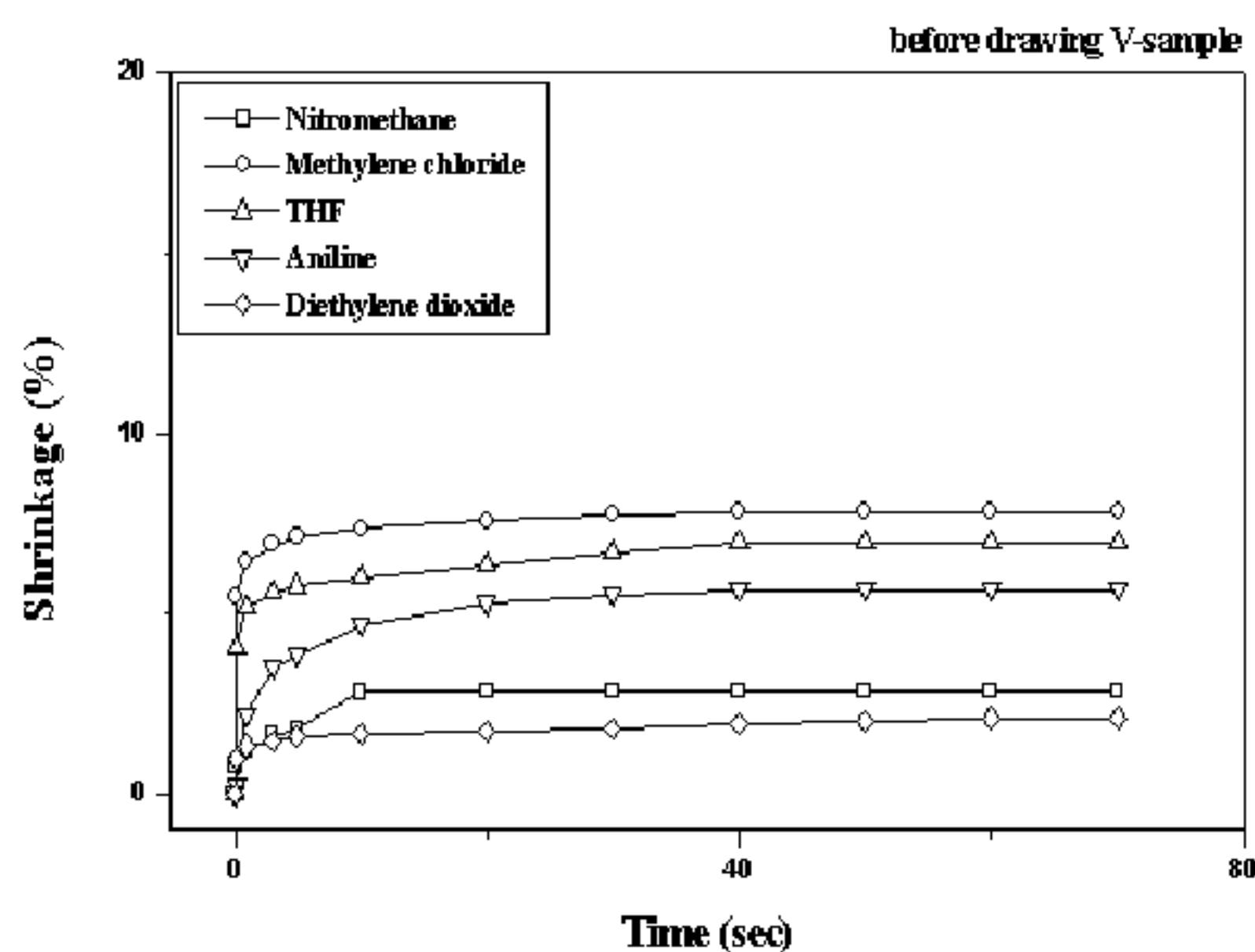


Figure 19. Plots of free shrinkage of PET tubes (# 1) in various solvents against immersion time at room temperature(20°C)

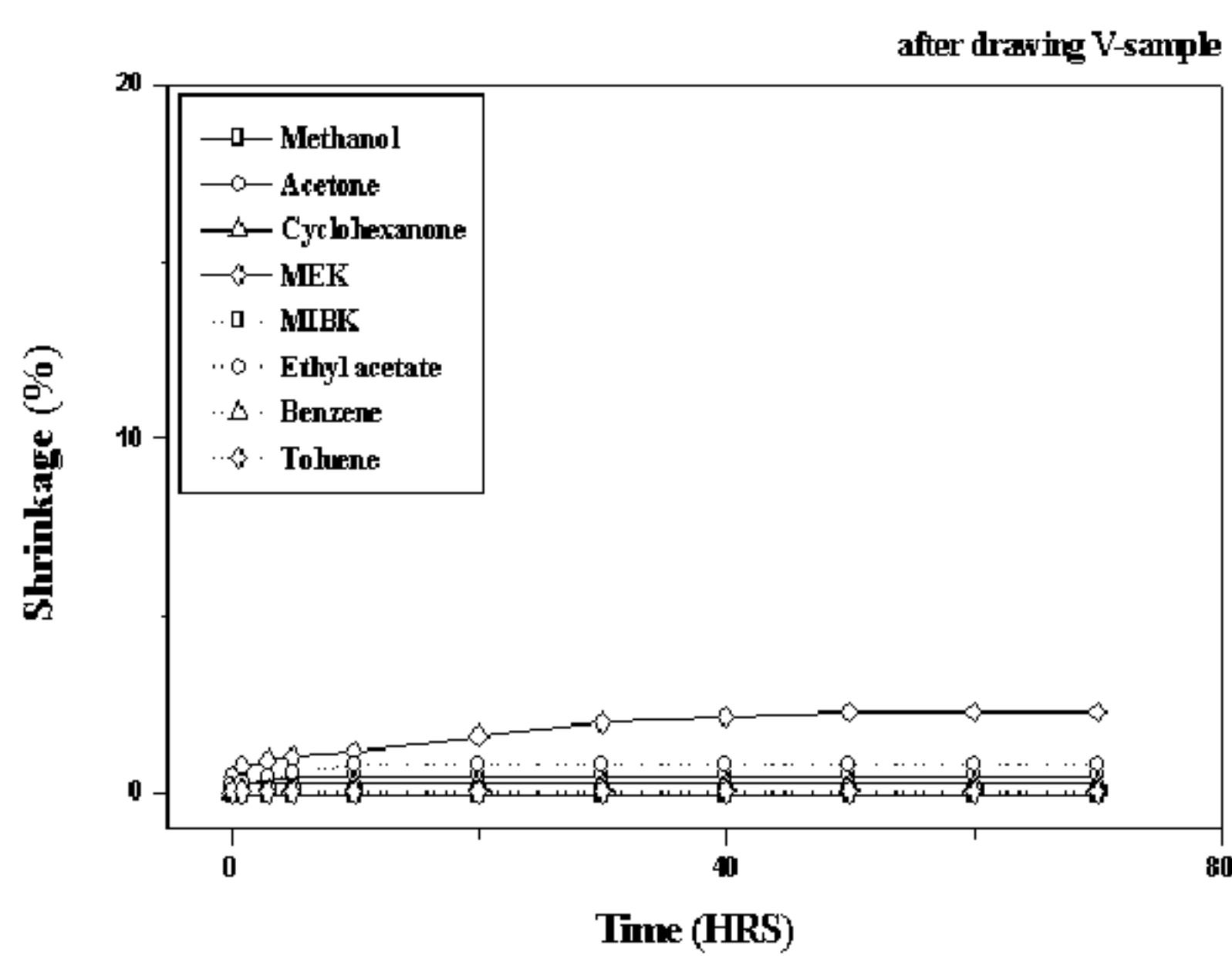
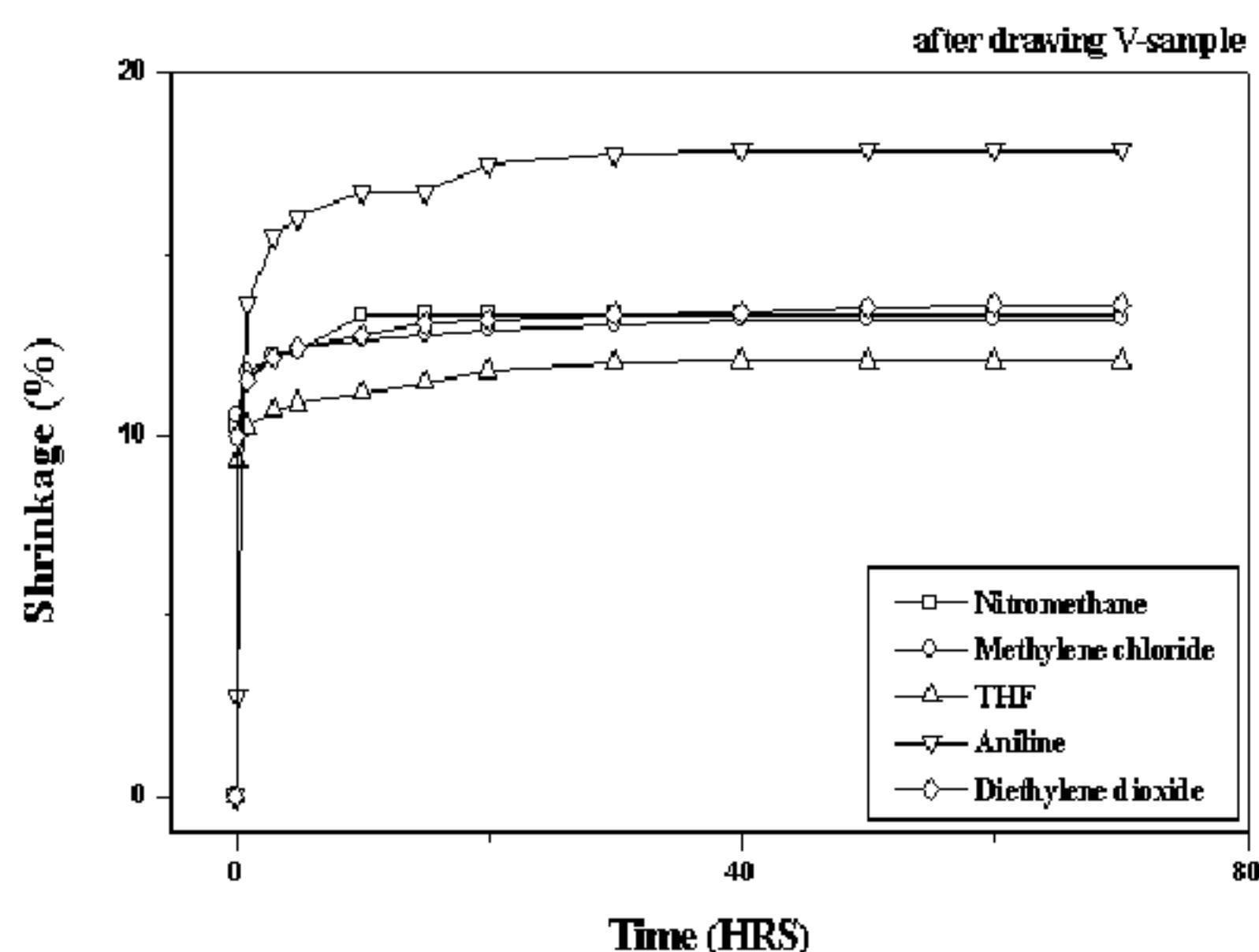


Figure 20. Plots of free shrinkage of PET tubes (draw ratio=1.9 : 1) in various solvents against immersion time at room temperature(20°C)

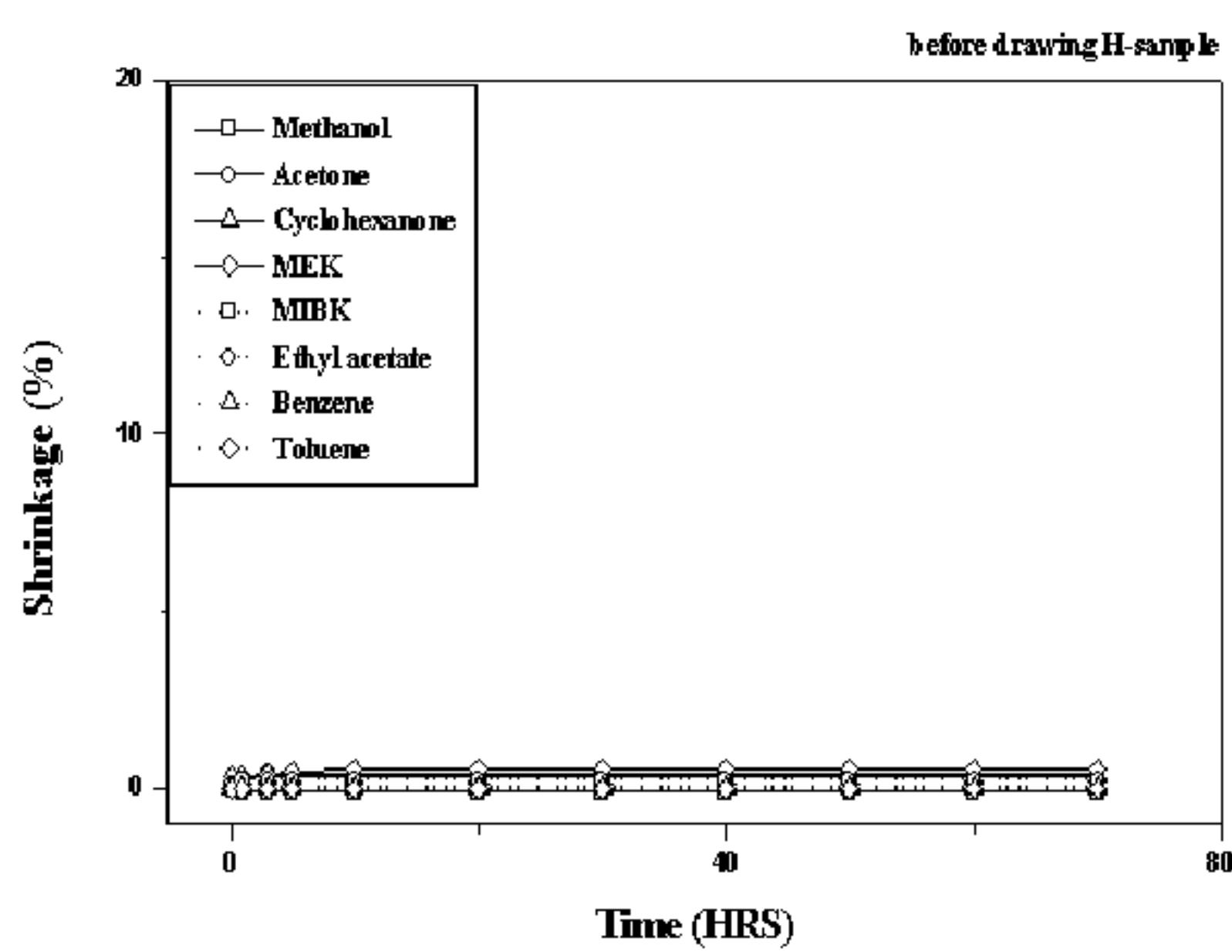
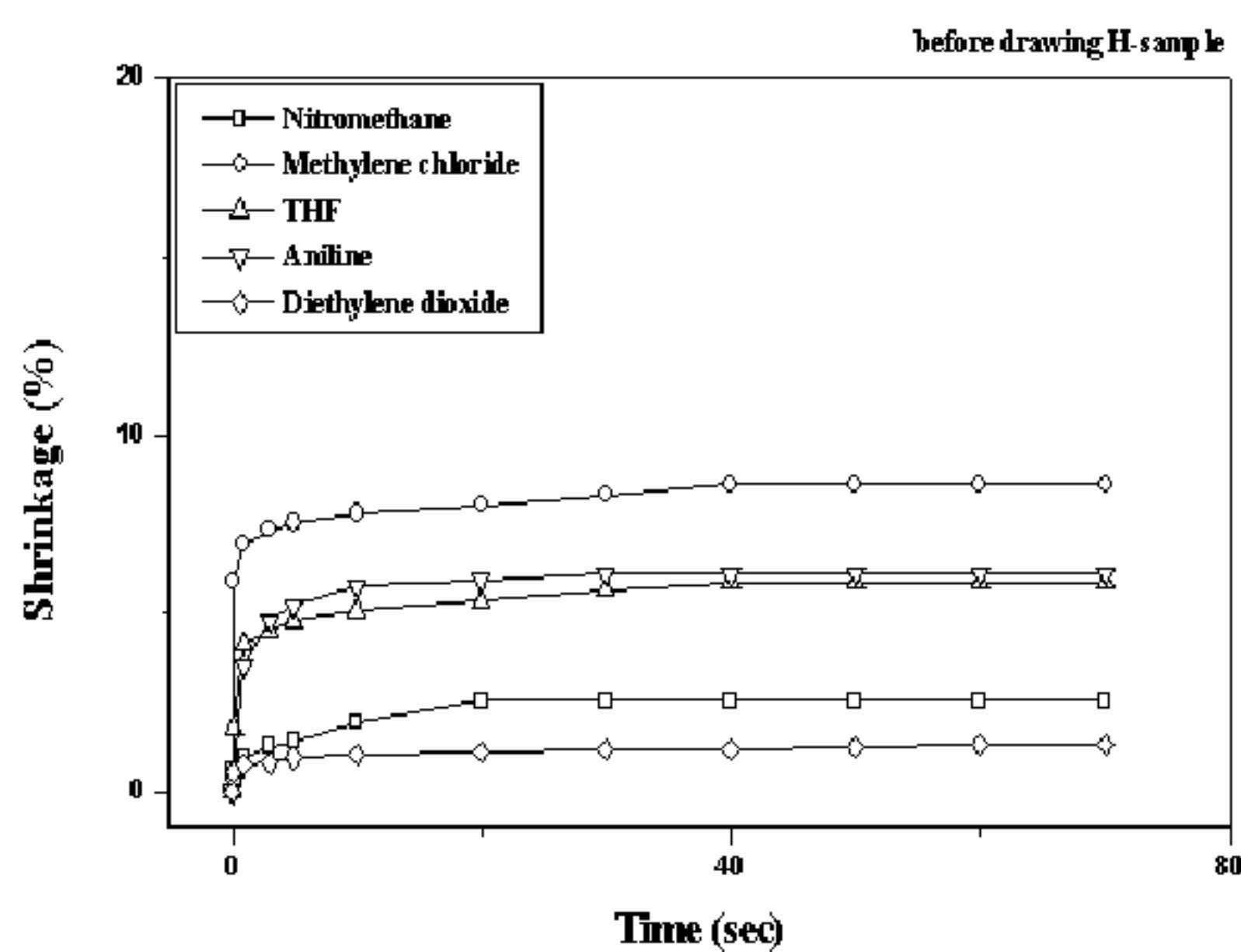


Figure 21. Plots of free shrinkage of PET tubes (# 1) in various solvents against immersion time at room temperature(20°C)

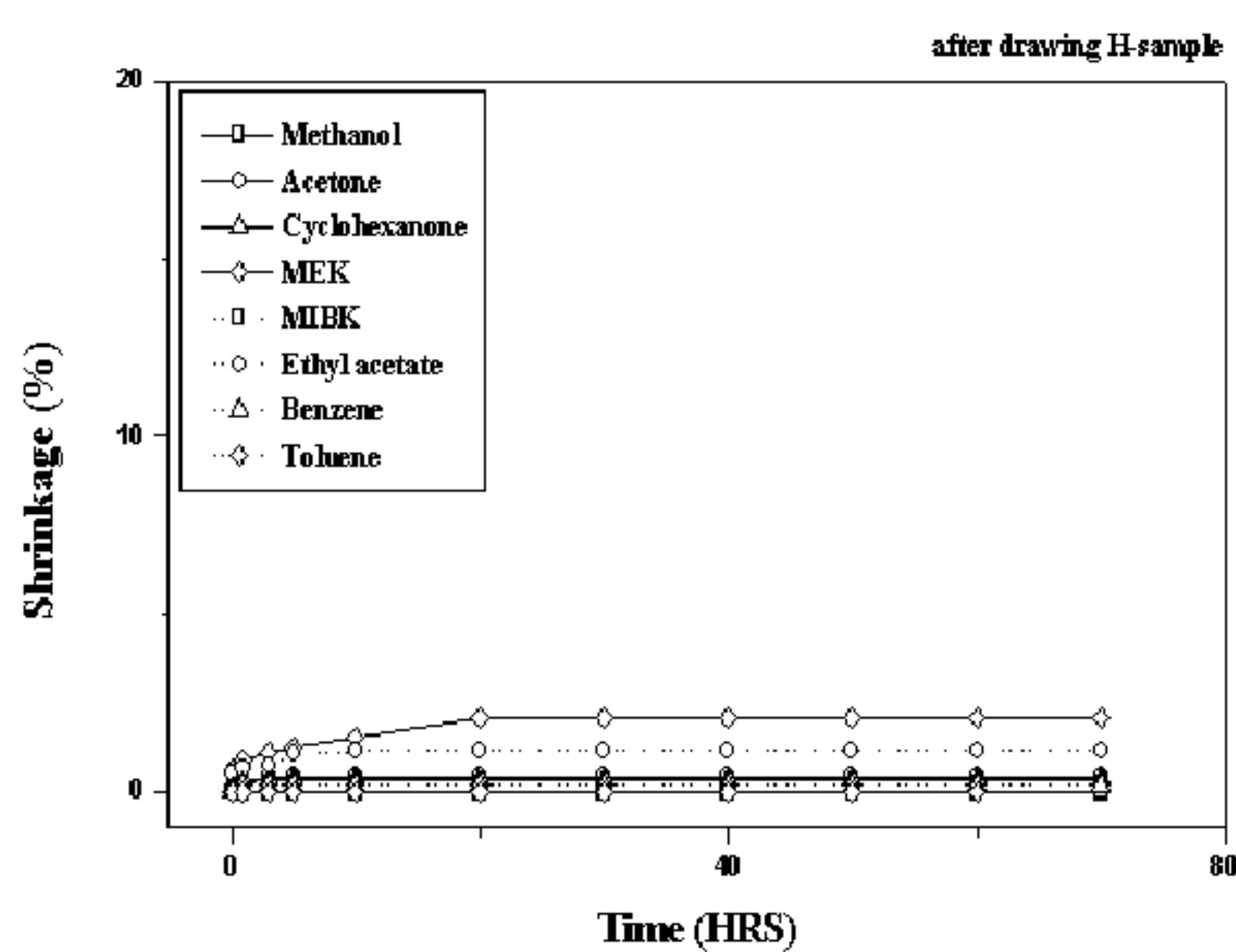
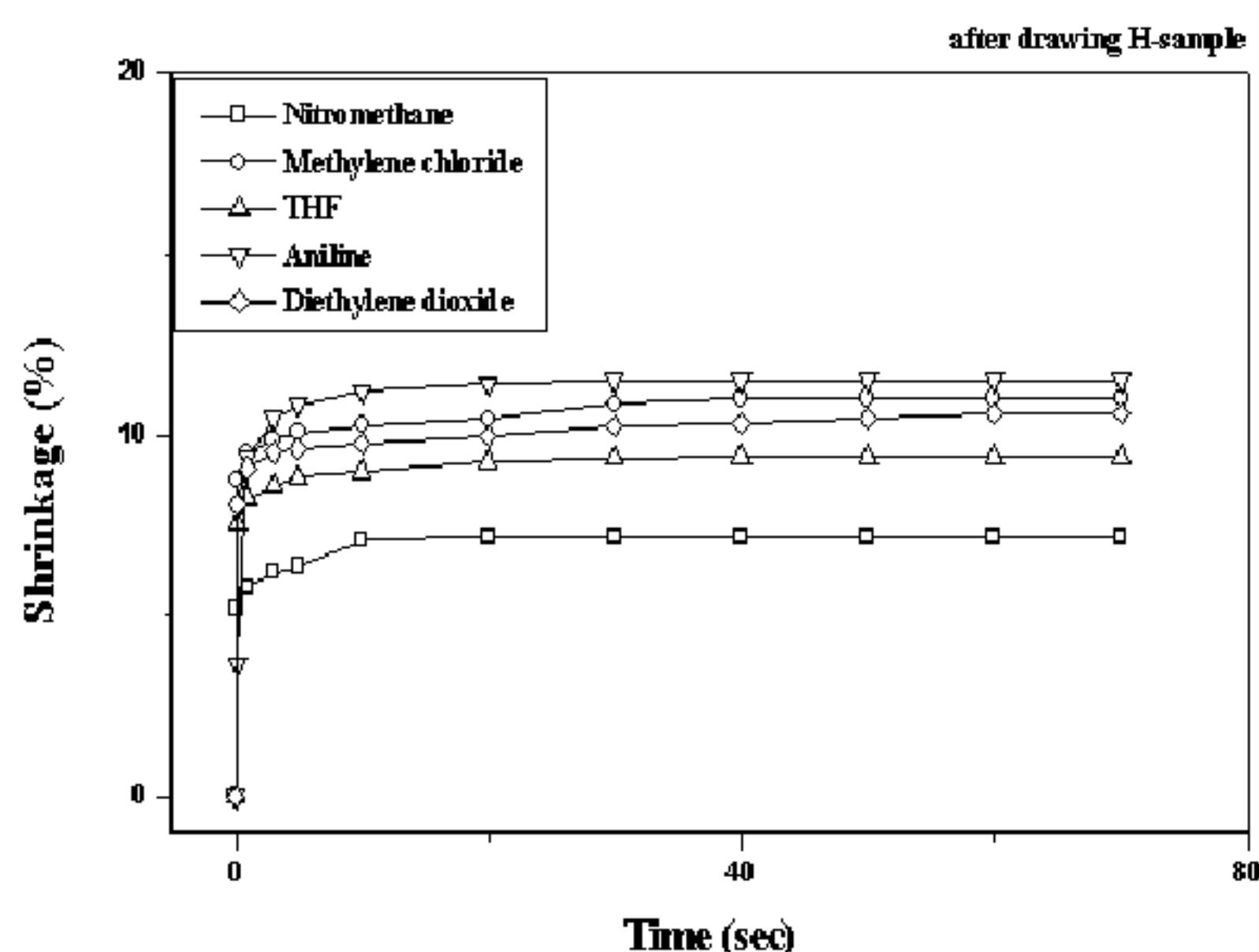


Figure 22. Plots of free shrinkage of PET tubes (draw ratio=1.9 : 1) in various solvents against immersion time at room temperature(20°C)

nitromethane, 할로겐화된 hydrocarbon 화합물인 methylene chloride, 그리고 ether 화합물인 THF, diethylene dioxide이었다. 이들은 모두 특정 팬능기를 포함한 것으로 이러한 특정기를 가진 용제가 고분자에 확산되면서 고분자 사슬의 이동성이 활발해지고 결과적으로 높은 엔트로피의 랜덤코일로 복원이 일어나면서 수축율이 높게 나타나는 것으로 판단된다. 둘째, 연신되지 않은 시편의 수축율이 연신된 시편의 수축율에 비해 비교적 낮게 나타나는 것을 알 수 있었다. 이 같은 실험결과는 신장방향으로 사슬의 배향이 큰 시편에서 랜덤코일로의 복원력이 더 크게 나타나는 것을 보여주고 있다. 셋째, 연신되지 않은 시편의 경우 용제유도 수축율이 신장방향에 대해 평행 또는 수직방향에 상관없이 비슷한 값을 나타내었으나, 연신된 시편의 경우 신장방향으로의 사슬의 배향성이 큰 V-sample이 H-sample에 비해 높은 수축율을 나타냈다.

Figure 23과 24, Figure 25와 26, 그리고 Figure 27과 28은 각각 연신비가 2.5 : 1, 3.0 : 1, 그리고 4.0 : 1인 시편에 대해 연신방향과 평행인 H-sample과 연신방향에 대해 수직인 V-sample의 유기용제 유도 수축율을 나타내었다. 실험 결과를 살펴보면, 여기에서도 총 13종의 유기용제 중에서 5종의 유기용제에서만 PET 시편을 침적 시켰을 경우 수축율이 높게 나타났고 나머지 8종의 유기용제에서는 약 2% 미만의 수축율을 보였다. 여기서 연신비가 4.0 : 1인 시편은 다른 연신비의 시편에 비해 그 수축율 거동이 차이를 보였다. 즉, methylene chloride에 시편을 침적시켰을 경우를 제외하고는 수축율이 낮은 값을 나타내었다. 이는 연신비가 높은 시편에서의 비교적 높은 결정화도에 기인한 것으로 판단된다. PET 필름의 결정화도를 측정한 결과 연신비가 1.9 : 1인 시편의 결정화도는 20.48% 이었고, 연신비가 4.0 : 1인 시편의 결정화도는 40.10% 이었다. 용제 유도 수축 거동은 열수축 거동과 마찬가지로 준결정성 PET 필름에서 비결정상의 수축거동과 관련이 있으므로 결정화도가 높은 시편, 즉 신장을 4.0 : 1인 시편에서 수축율이 상대적으로 낮을 것으로 사료된다. Methylene chloride에 연신비가 4.0 : 1인 시편을 침적 시켰을 경우는 다른 연신비의 시편에 비해 수축율이 매우 높게 나타났다. Methylene chloride에 존재하는 Cl 원자 때문으로 보인다. Methylene chloride의 화학 구조를 살펴보면 C-H bond 대신에 두 개의 C-Cl bond가 존재하는데 이 Cl은 염기성(basic)이 강한 원소이

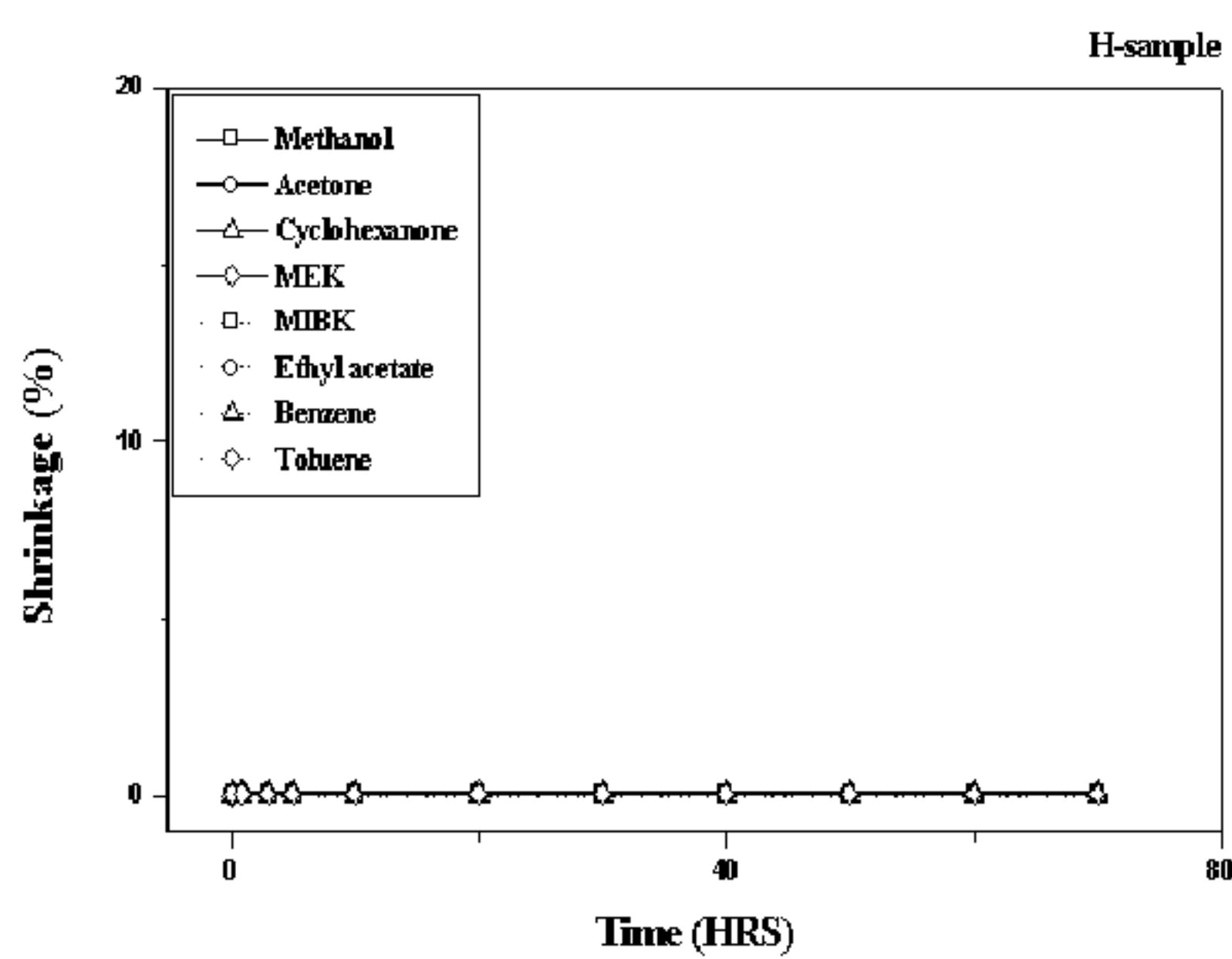
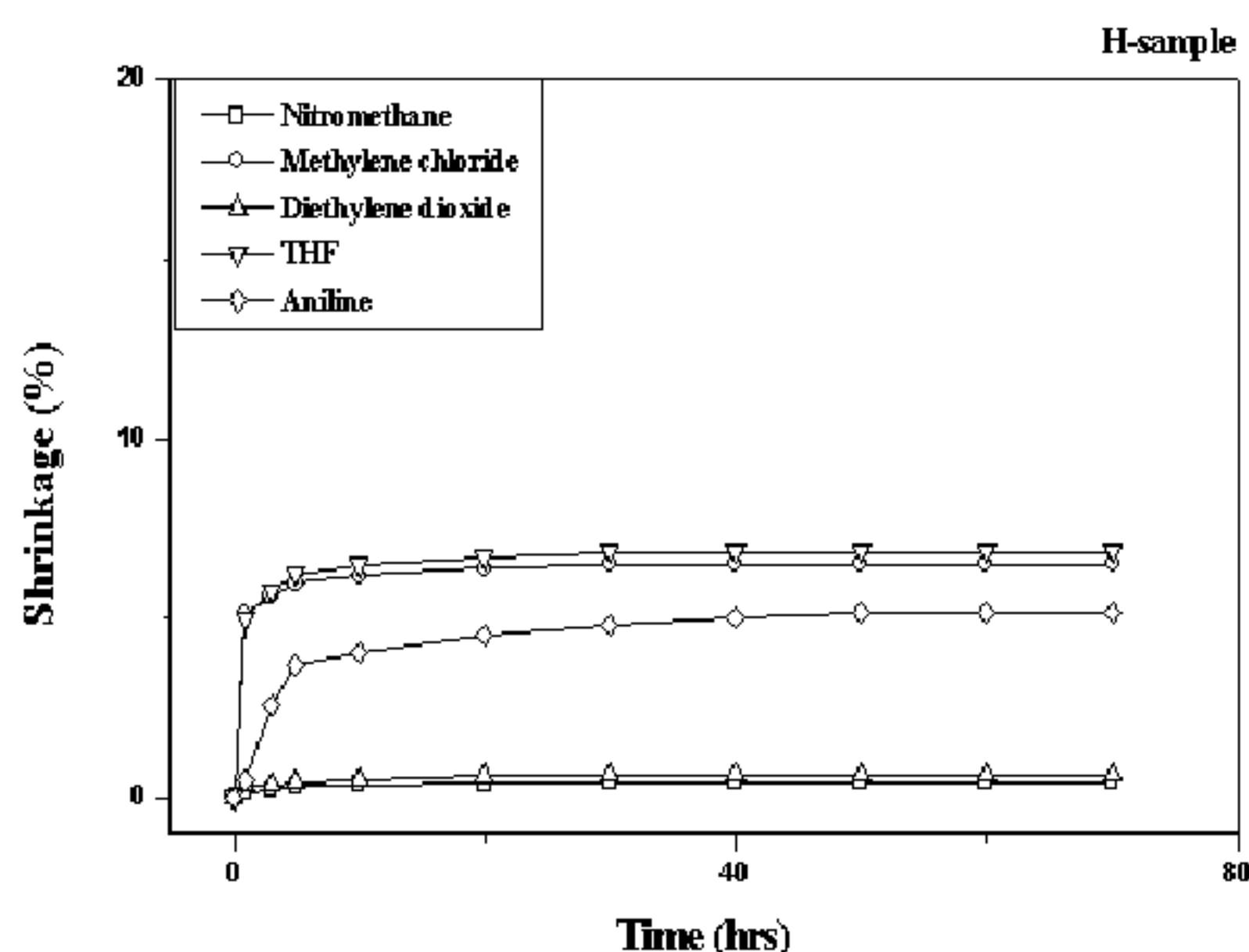


Figure 23. Plots of free shrinkage of drawn PET film (draw ratio : 2.5 : 1) in various solvents against immersion time at room temperature(20 °C).

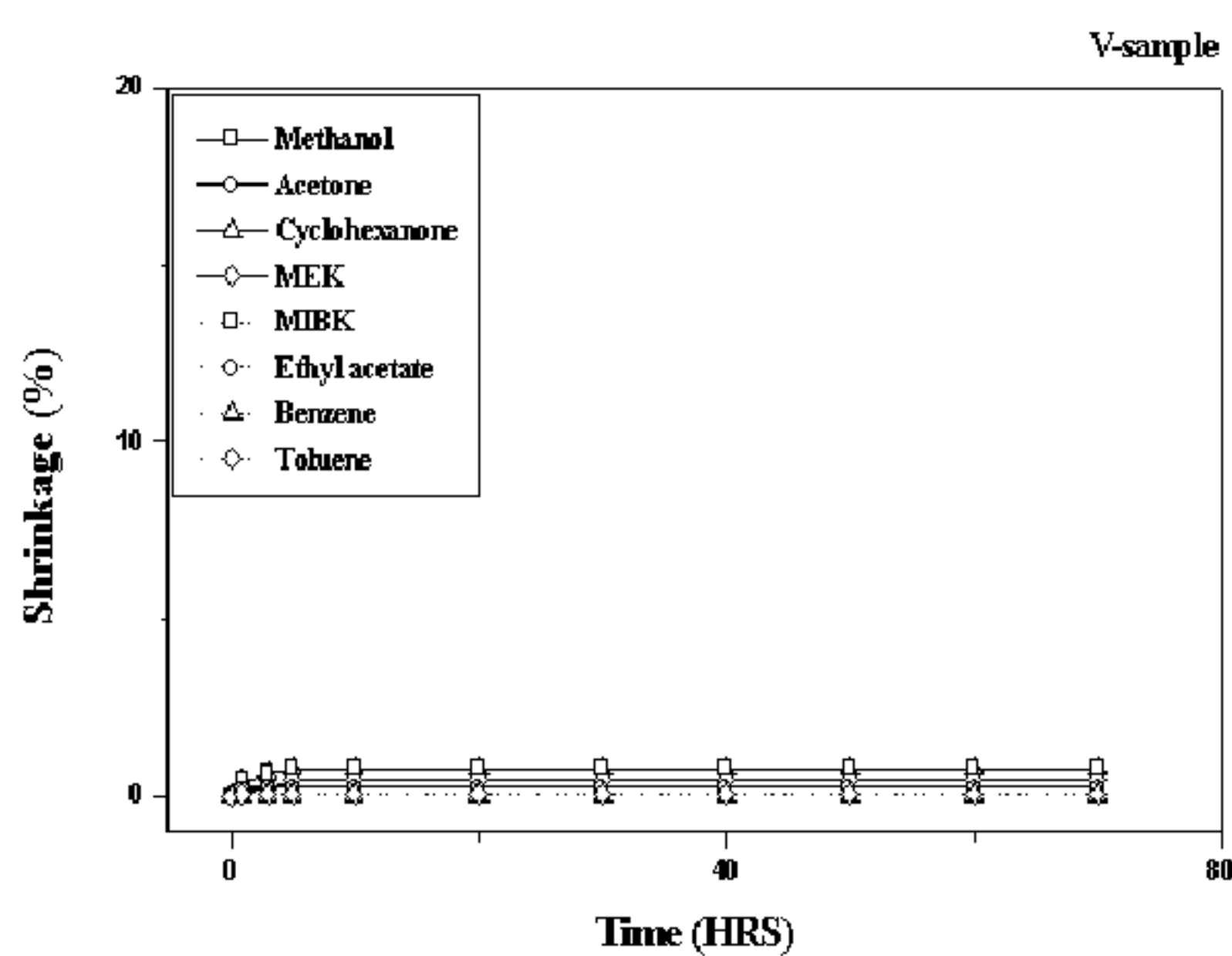
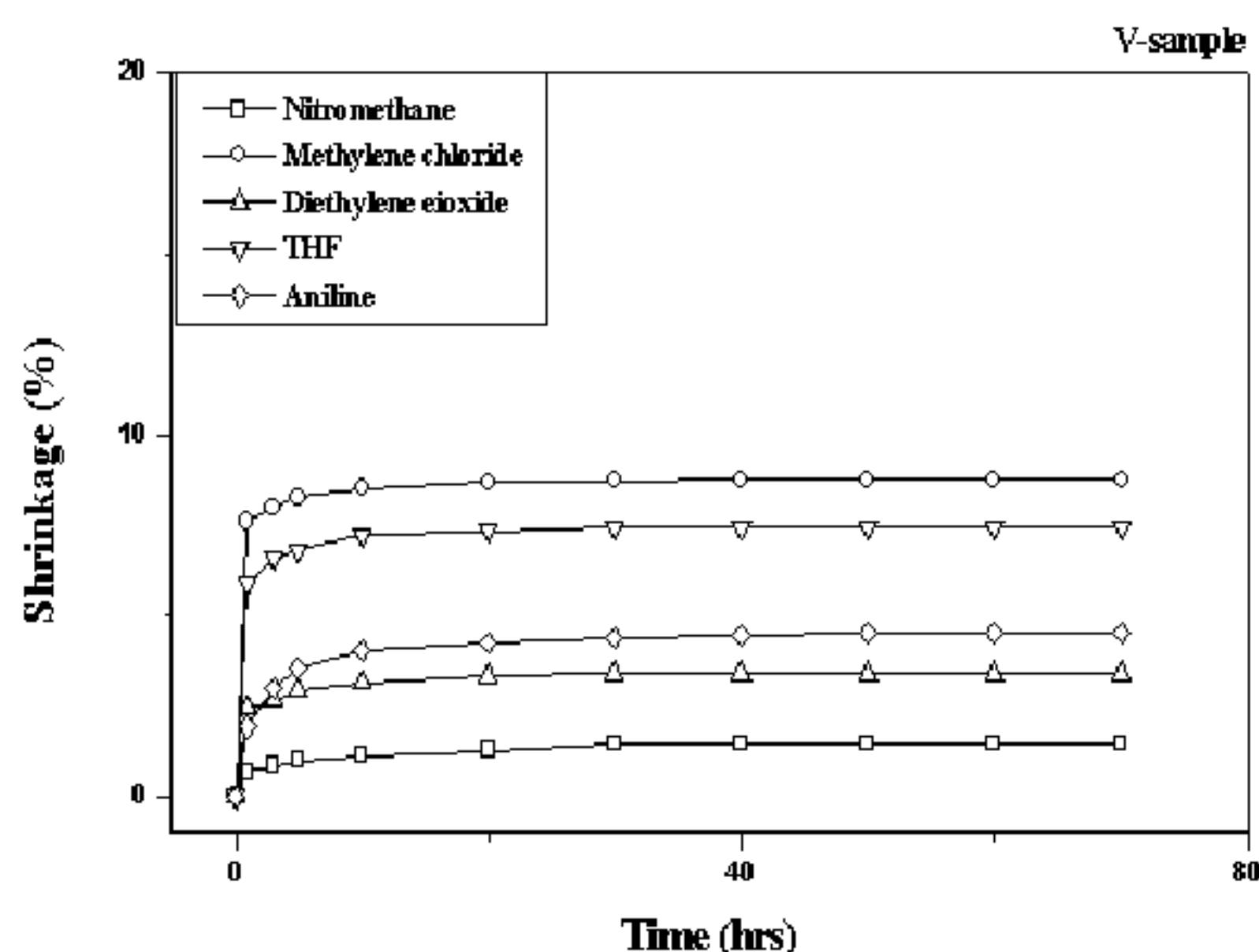


Figure 24. Plots of free shrinkage of drawn PET film (draw ratio : 2.5 : 1) in various solvents against immersion time at room temperature(20 °C).

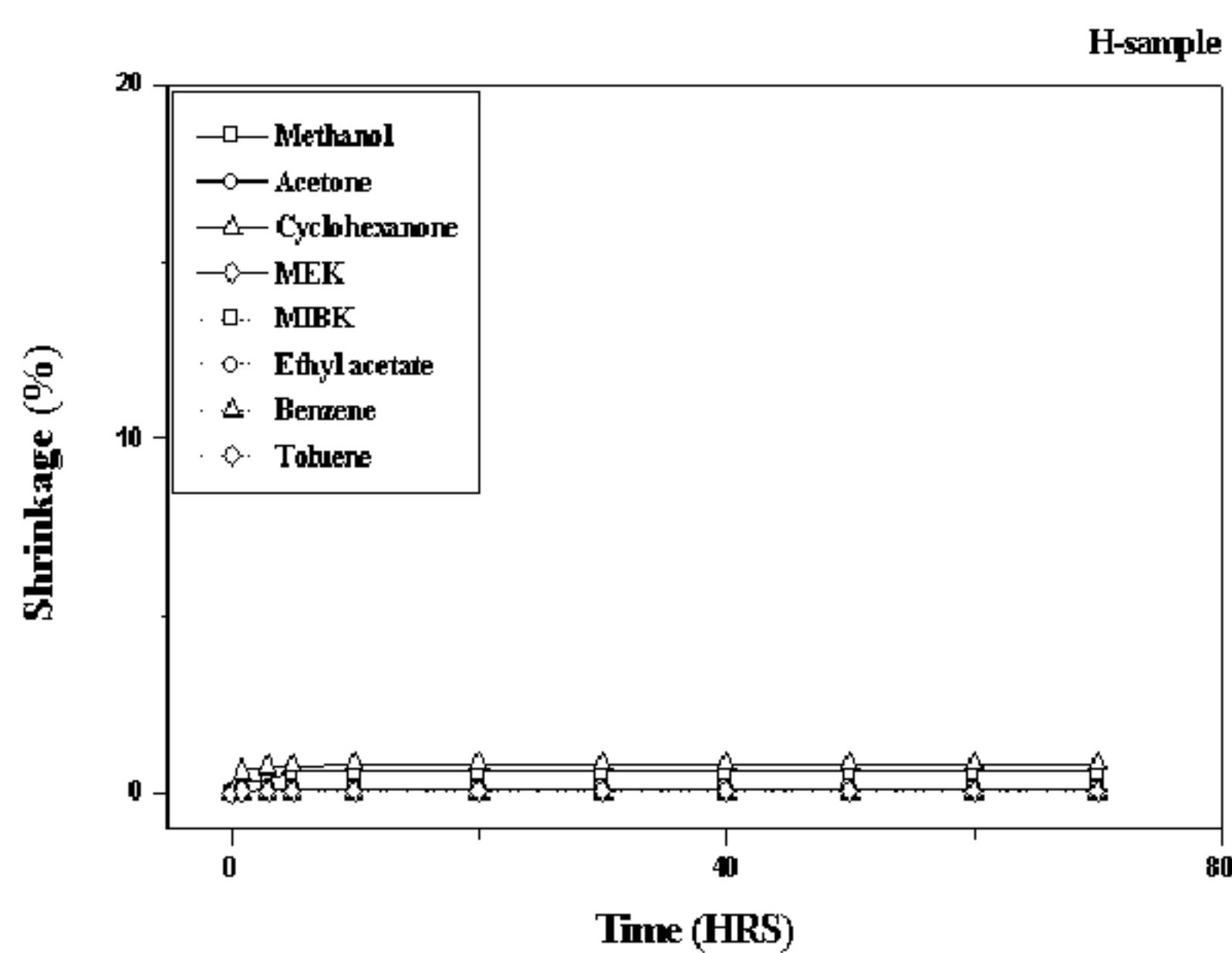
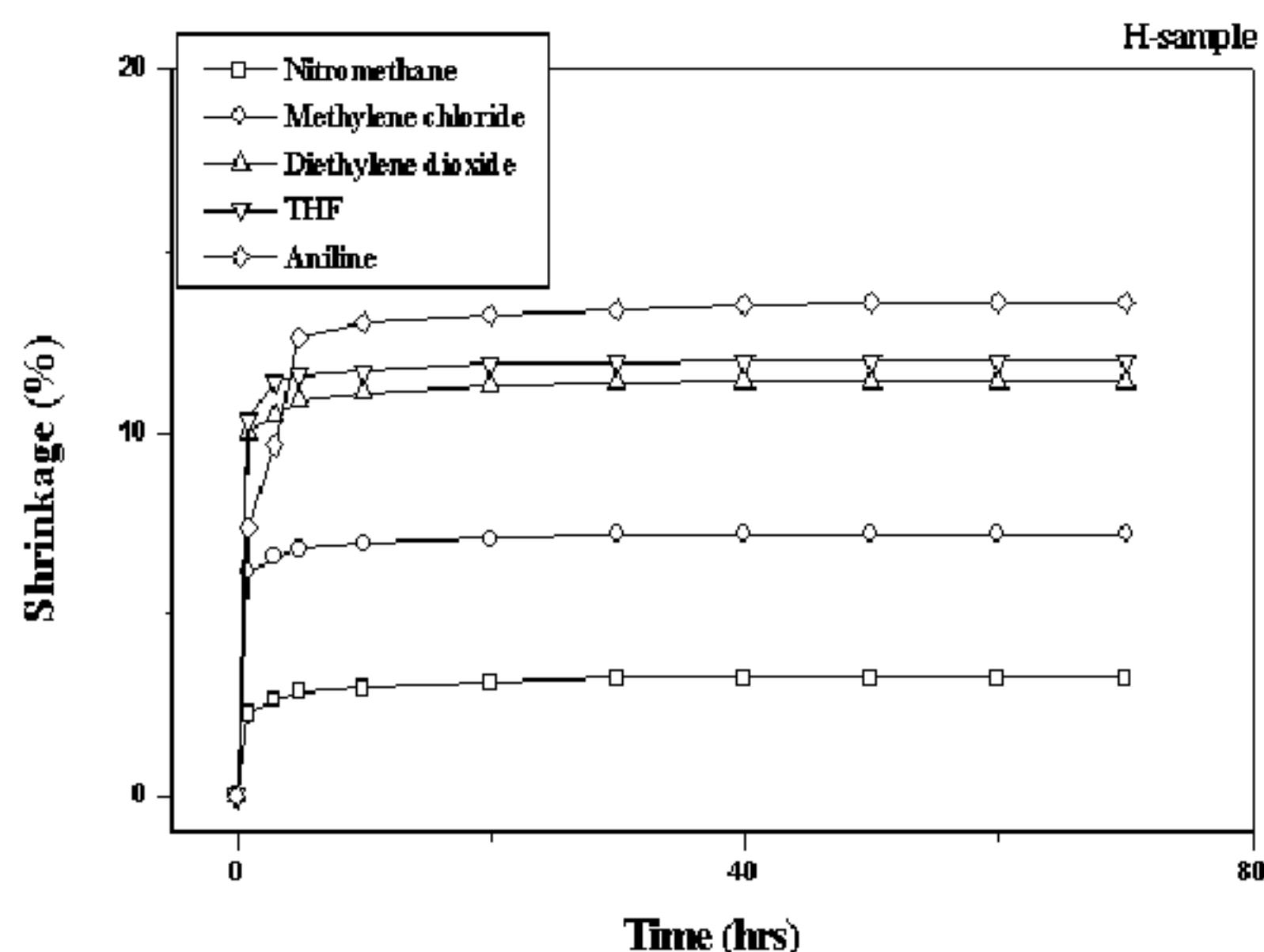


Figure 25. Plots of free shrinkage of drawn PET film (draw ratio : 3.0 : 1) in various solvents against immersion time at room temperature(20 °C).

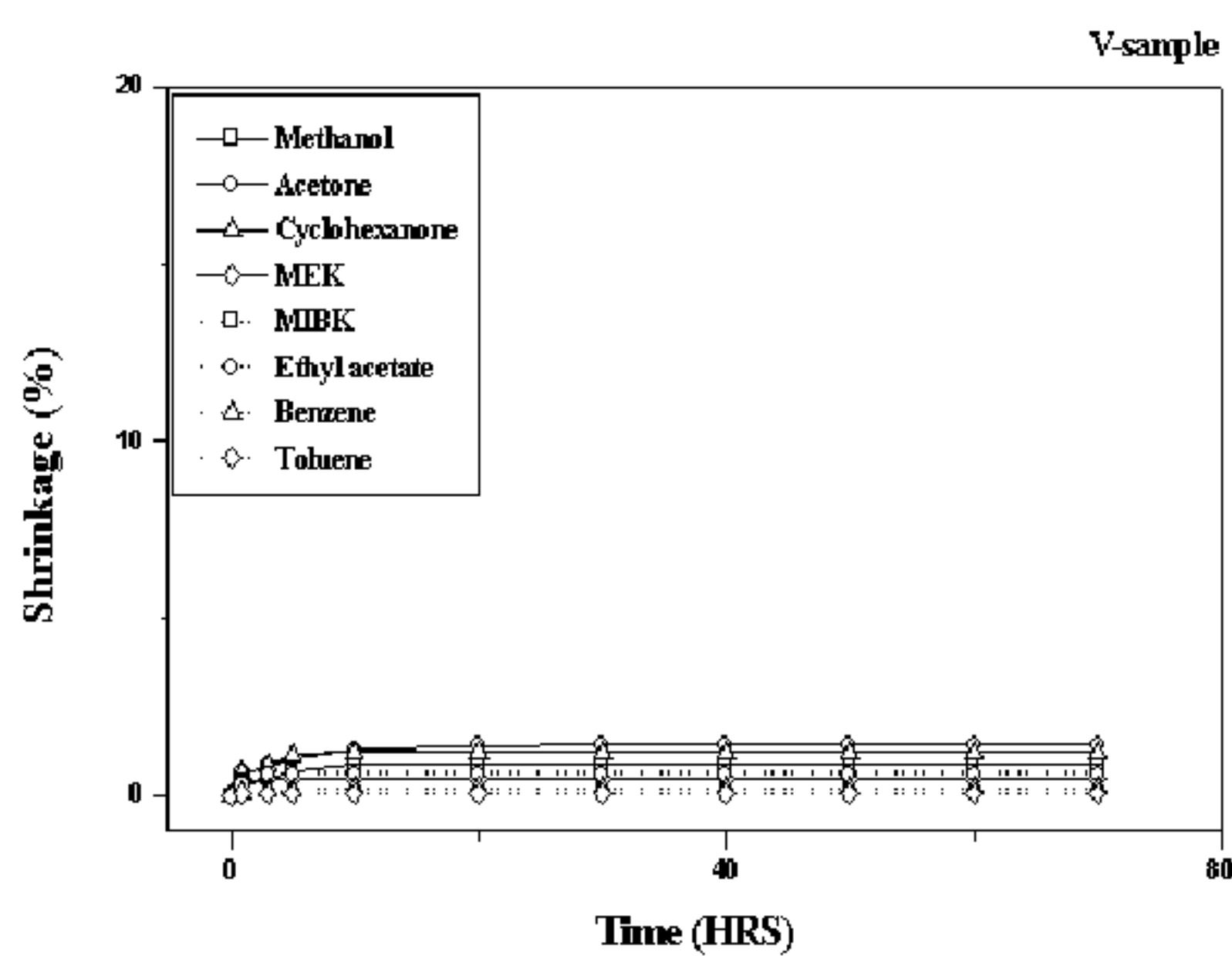
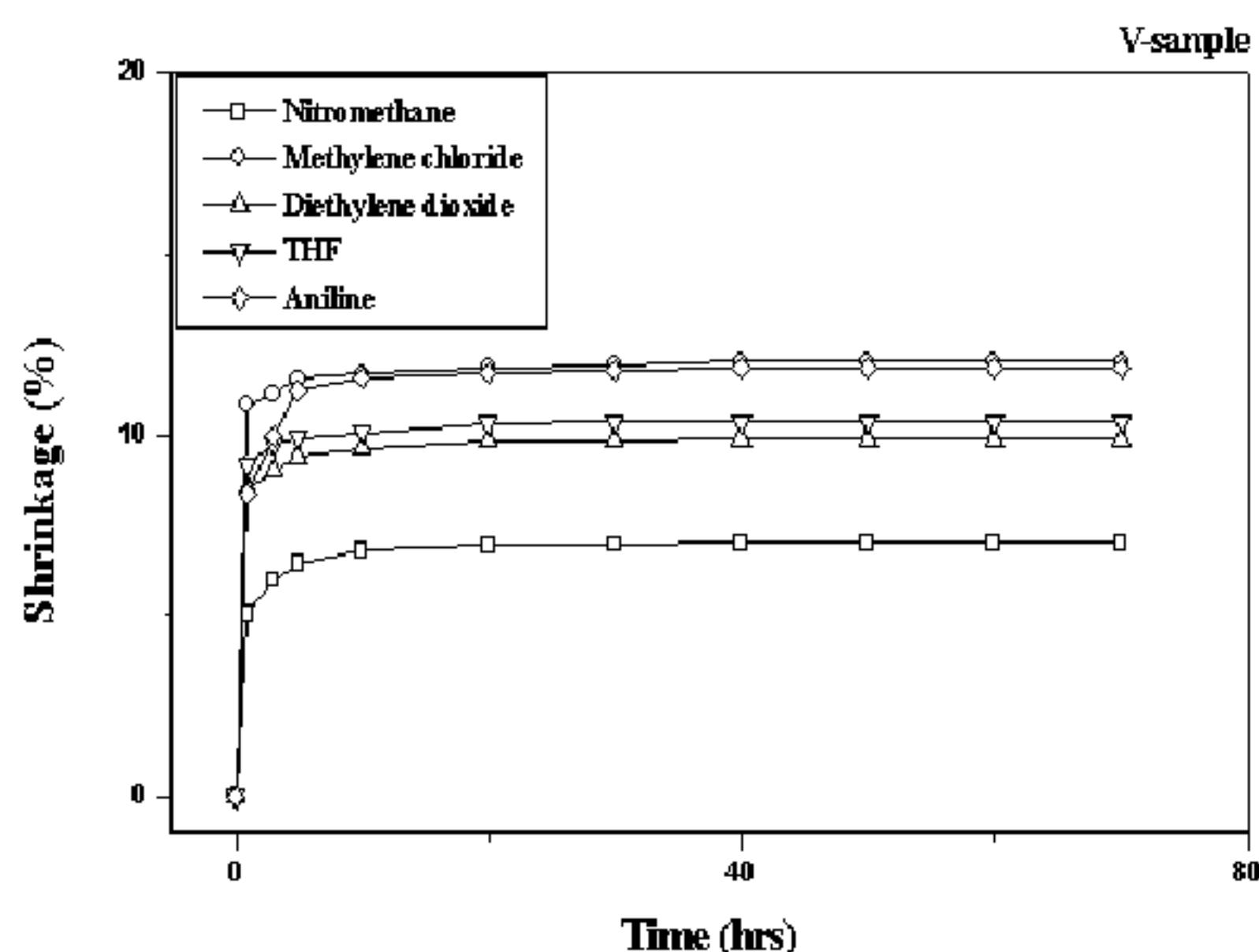


Figure 26. Plots of free shrinkage of drawn PET film (draw ratio : 3.0 : 1) in various solvents against immersion time at room temperature(20 °C).

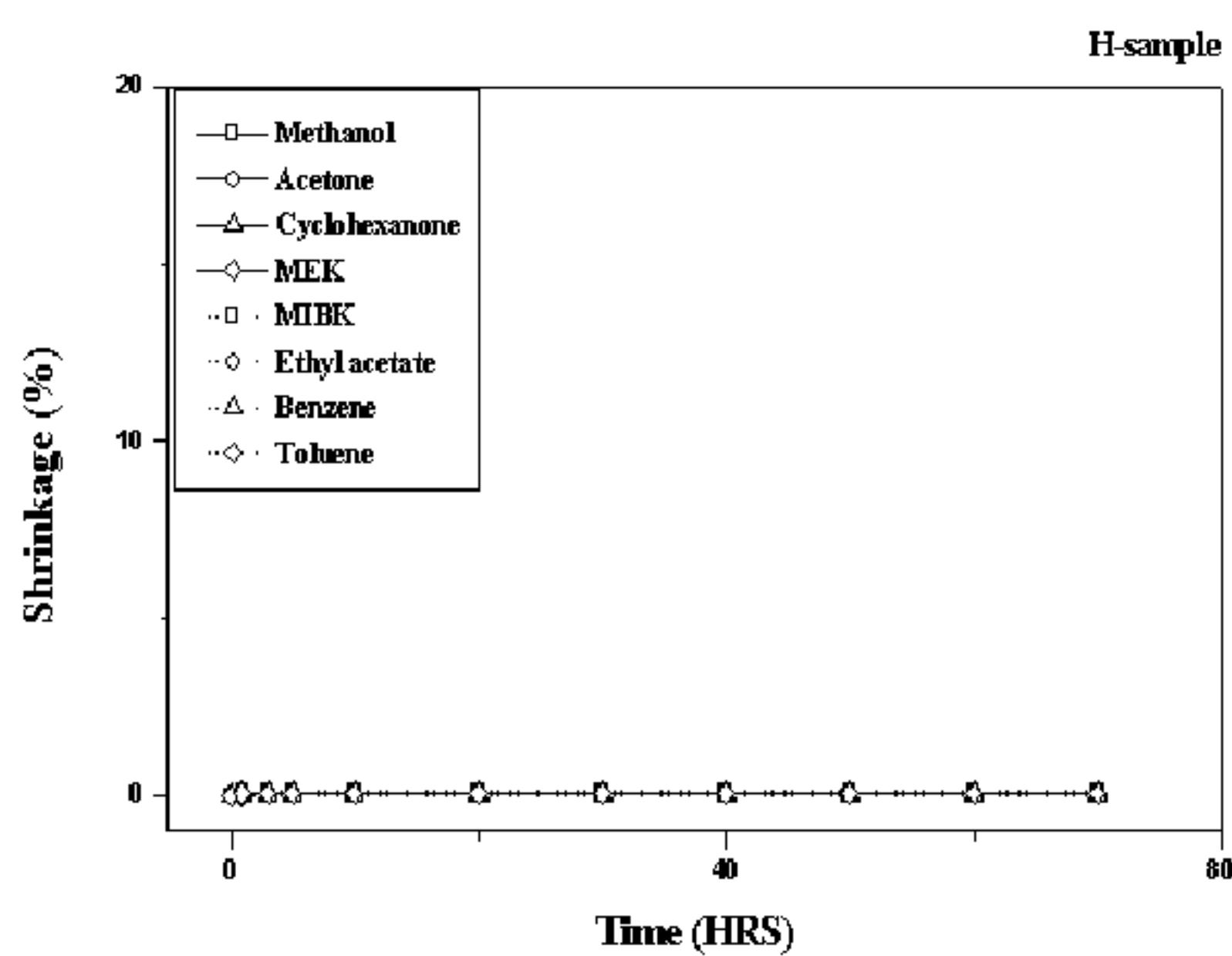
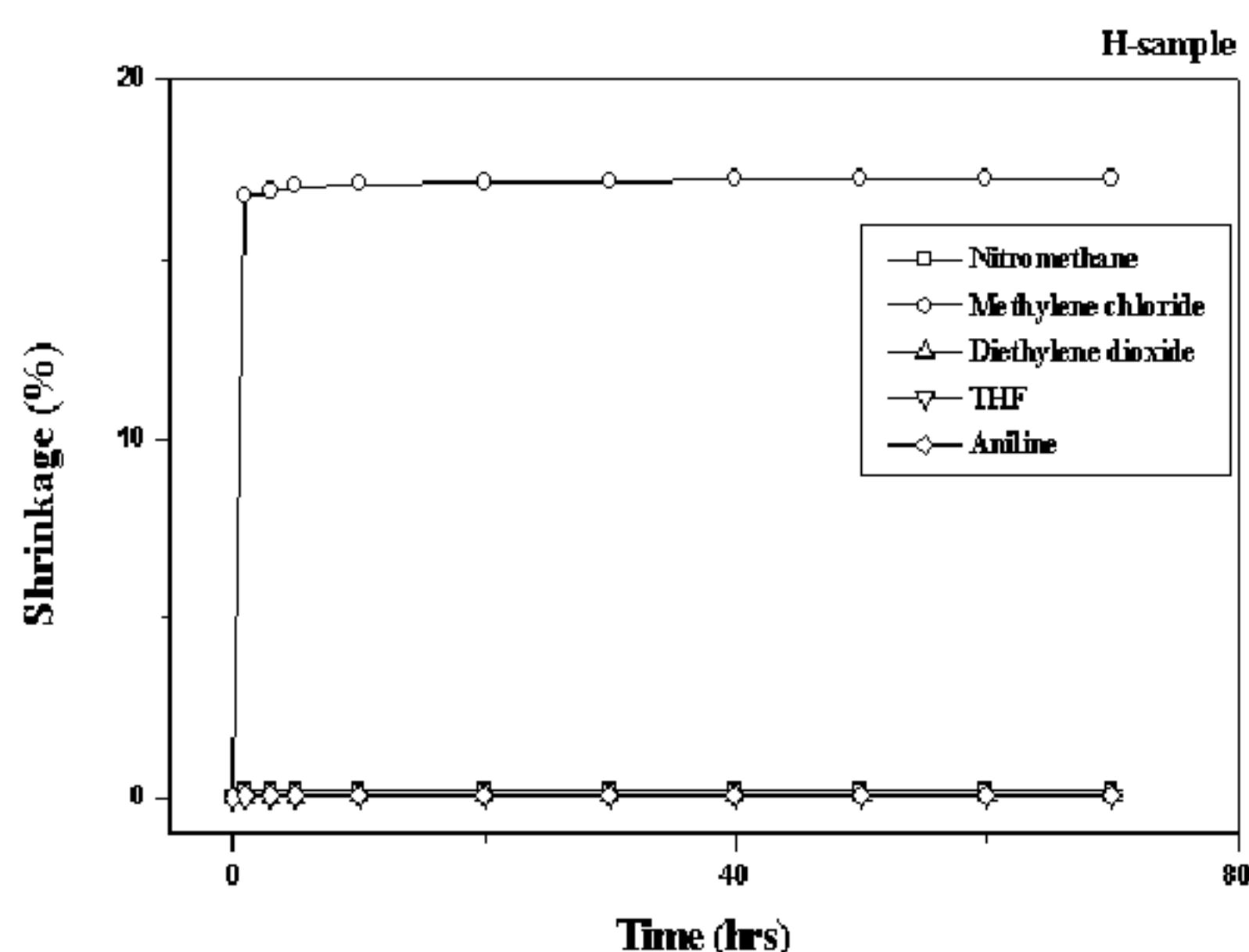


Figure 27. Plots of free shrinkage of drawn PET film (draw ratio : 4.0 : 1) in various solvents against immersion time at room temperature(20°C).

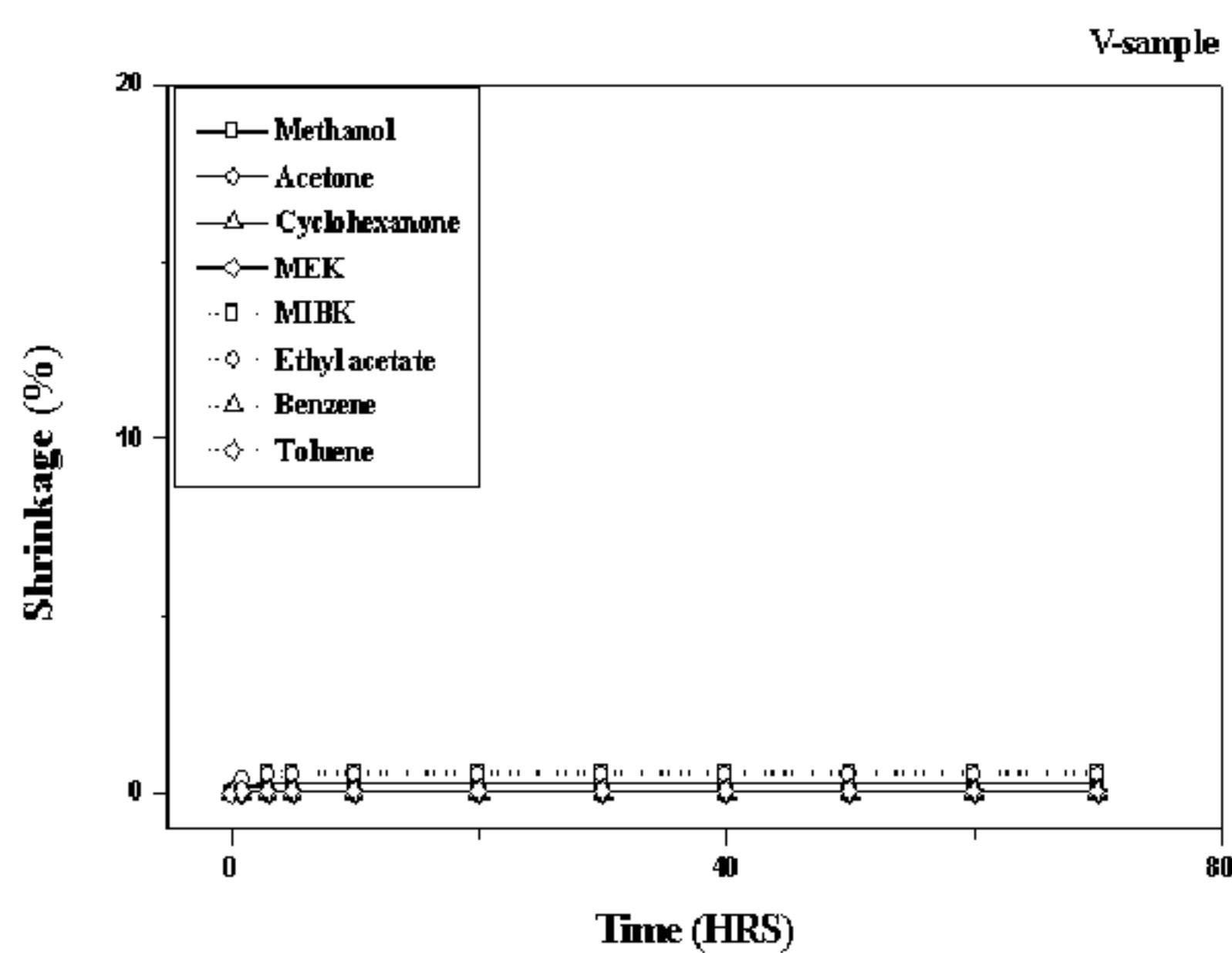
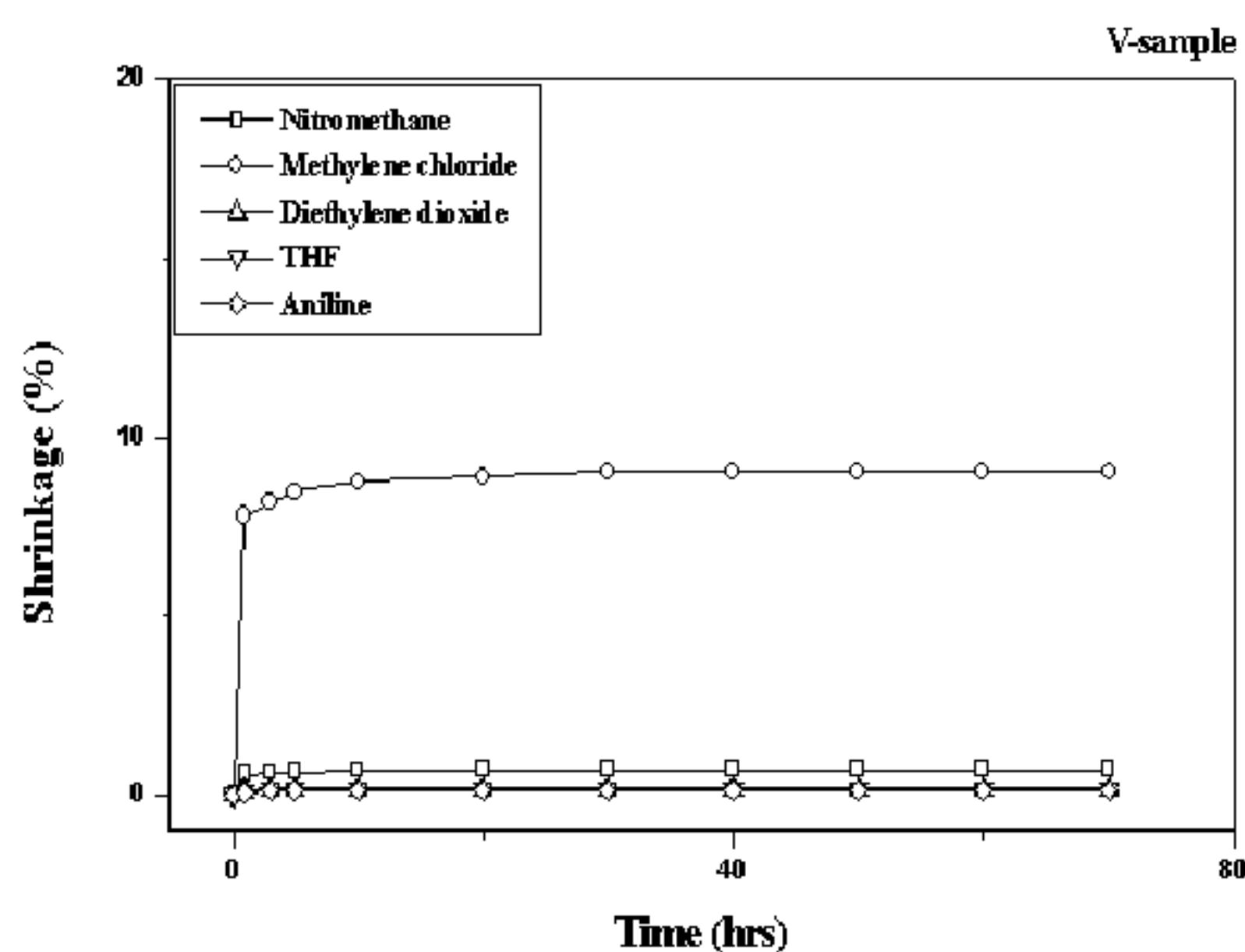


Figure 28. Plots of free shrinkage of drawn PET film (draw ratio : 4.0 : 1) in various solvents against immersion time at room temperature(20 °C).

다. 즉 염기성을 가진 Cl은 PET 분자내에 산소원자와 인접해 있는  $\text{CH}_2$  기 내의 산성(acidic) 수소원자와 상호작용을 한다. 이러한 고분자와 용매의 상호작용으로 인하여 확산정도가 크게 증가하게 되고 그 결과로 수축율이 높게 나타나는 것으로 사료된다.

본 실험에서는 또한 유기용제 침적 시간에 따른 PET 튜브의 자유 수축율을 조사하였다. 시편은 연신되지 않은 것과 연신비가 1.9 : 1인 것을 사용하였고 유기용제는 아닐린(aniline)을 사용하였다. Table 8에 측정결과를 나타내었다. 실험결과를 살펴보면 용제에 시편을 침적시킨 시간이 길어질수록 수축율이 증가하는 것을 알 수 있었다. 이는 침적시간이 길어지면서 PET 시편에 용제확산이 충분히 이루어진 결과 수축율이 증가하는 것으로 판단된다.

## 2) 용제 유도 결정화도

본 실험에서는 침적 용제의 종류에 따라 PET 필름의 결정화도가 침적실험 후 어떻게 영향 받는지를 조사하였다. PET 시편은 연신비가 1.9 : 1인 것으로 용제유도 수축율 실험 후의 침적시편에 대해 결정화도를 측정하였다. 유기용제 침적 실험 전 PET 튜브의 결정화도인 20.48%을 기준으로 비교하였다. Table 9는 용제의 종류에 따라 유기 용제 침적 실험 후 PET 튜브의 결정화도 변화 값을 나타낸 것이다. 결정화도가 최대 10% 까지 증가한 것을 알 수 있었다. 여기서 사용한 유기용제는 극성 용매인 nitromethane, methanol, acetone, cyclohexane, MEK, 그리고 MIBK와 무극성 용매인 methylene chloride, THF, aniline, ethyl acetate, diethylene dioxide, benzene, 그리고 toluene으로 나뉜다. 그러나 유기용제의 극성유무가 결정화도 변화에 미치는 영향은 의미를 부여 할 정도는 아니었다.

Figure 29는 고분자와 유기용매의 용해도 파라미터와 결정화도의 상관관계를 나타낸 것이다. 여기서  $\delta_p$  는 PET 수지의 용해도 파라미터이고,  $\delta_s$  는 유기용제의 용해도 파라미터 값이다.  $(\delta_p - \delta_s)^2$  값이 작을수록 상호 친화성이 좋아 고분자에 용제의 확산이 용이해진다. 즉, PET 수지의 용해도 파라미터 값은  $21.54 (\text{MPa})^{1/2}$ 인데 유기용제의 용해도 파라미터 값이 이와 비슷할수록 용제의

Table 8. Experimental Data on Solvent-Induced Free Shrinkage for the PET Tubes in Aniline at the Various Immersion Times

Solvent	Immersion time (sec)	Free shrinkage (%)		Free shrinkage (%)	
		Undrawn V-sample	Drawn * V-sample	Undrawn H-sample	Drawn * H-sample
Aniline	10	0.199	9.0176	0.116	5.911
	180	5.684	17.869	6.111	11.503
	600	10.287	18.017	9.481	13.166
	1800	10.424	18.719	10.458	13.218

\* Draw ratio of the drawn sample was 1.9 : 1.

Table 9. Experimental Data on Degree of Crystallinity,  $X_c$  (%), for the Drawn PET Tube (Draw Ratio=1.9 : 1) Immersed in Various Solvents for 3 min at Room Temperature (20°C)

Solvents Item s	$\Delta H_f$	$X_c$ (%)*	Increment in $X_c$ (%)
<b>Nitromethane</b>	36.12	26.60	6.12
<b>Methanol</b>	33.16	24.42	3.94
<b>Acetone</b>	42.54	31.33	10.85
<b>Cyclohexanone</b>	33.21	24.46	3.98
<b>MEK</b>	38.85	28.61	8.13
<b>MIBK</b>	34.38	25.32	4.84
<b>Methylene chloride</b>	40.00	29.46	8.98
<b>Tetrahydrofuran</b>	38.30	28.20	7.72
<b>Aniline</b>	28.27	20.82	0.34
<b>Ethyl acetate</b>	40.65	29.93	9.45
<b>Diethylene dioxide</b>	35.32	26.01	5.53
<b>Benzene</b>	37.41	27.55	7.07
<b>Toluene</b>	38.53	28.37	7.89

\* Crystallinity of the drawn PET tubes before immersing them in solvent was 20.48%.

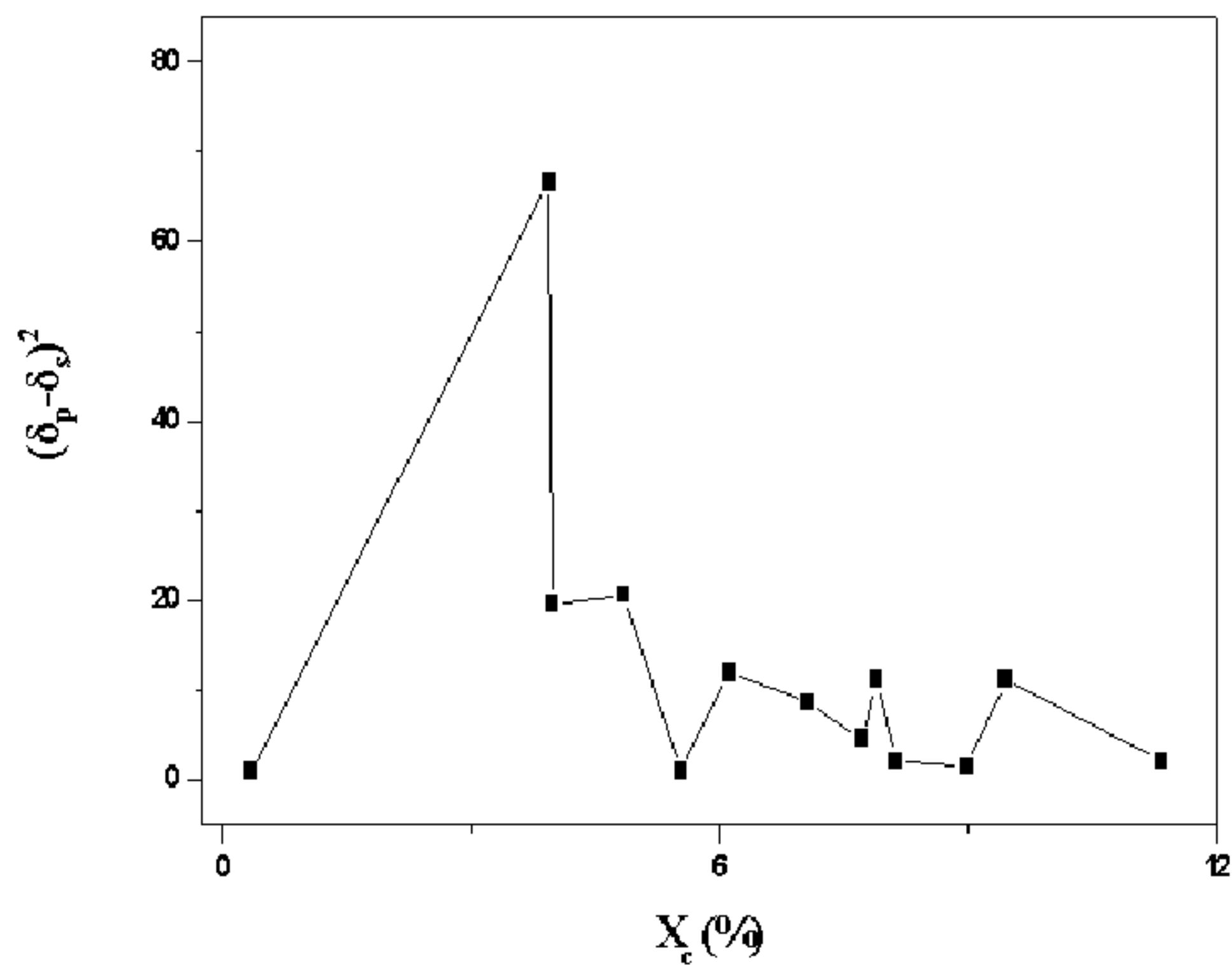


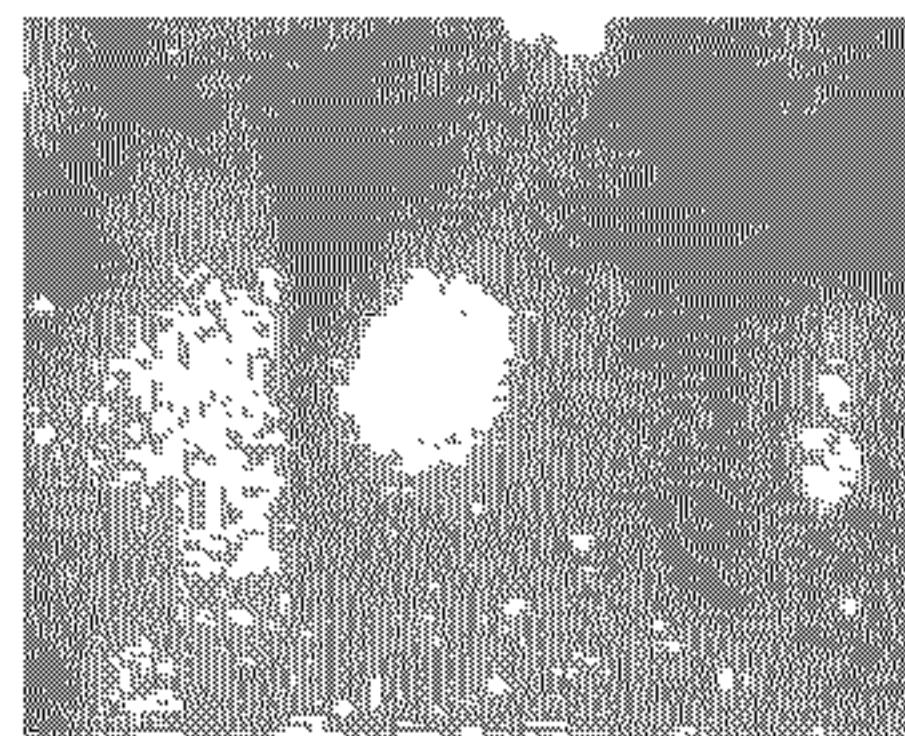
Figure 29. Relation between solubility parameter difference  $(\delta_p - \delta_s)^2$  and degree of crystallinity ( $X_c$ ) for PET tube in various solvents.

확산이 활발히 이루어져서 결정화도가 증가되는 것으로 보고되었다.<sup>10</sup> Figure 29에서 보듯이  $(\delta_p - \delta_s)^2$  값이 적을수록 대체적으로 결정화도 값이 높은 것을 볼 수 있다. 이번 실험에서 결정화도는 PET 튜브를 acetone, ethyl acetate, methylene chloride에 침적시켰을 경우 가장 높은 값을 나타냈다. 이같은 결과는 이를 용제들이 각각 keton, ester, 그리고 hydrocarbon 그룹으로써 염기성 (basic)을 갖고 있기 때문으로 보인다. 즉, 염기성을 가진 이를 용제들은 PET 분자에서 산소원자들에 인접한 CH<sub>2</sub> 그룹내의 산성(acidic) 수소원자들과 상호작용으로 결정화도가 증가하는 것으로 판단된다. 또한 benzene과 toluene의 경우도 염기성으로 결정화도가 비교적 높게 나타났다. 그러나 aniline의 경우 예외적으로 나타났다. Aniline의 용해도 파라미터 값은 22.5 (MPa)<sup>1/2</sup>로서 본 실험에서 사용한 유기용제 중에서 PET 수지의 용해도 파라미터 값과 가장 근접한 값을 가진다. 또한 aniline은 염기성이다. 이러한 특징에도 불구하고 PET 시편을 aniline에 침적시켰을 경우 결정화도 증가값은 가장 작은 값인 0.34 %이었다. 이는 aniline에 포함된 nitrogen 그룹인 NH<sub>2</sub> 가 PET 고분자와의 상호작용은 양호하나 결정화 유도에는 어떤 장애요인이 있을 것으로 사료된다.

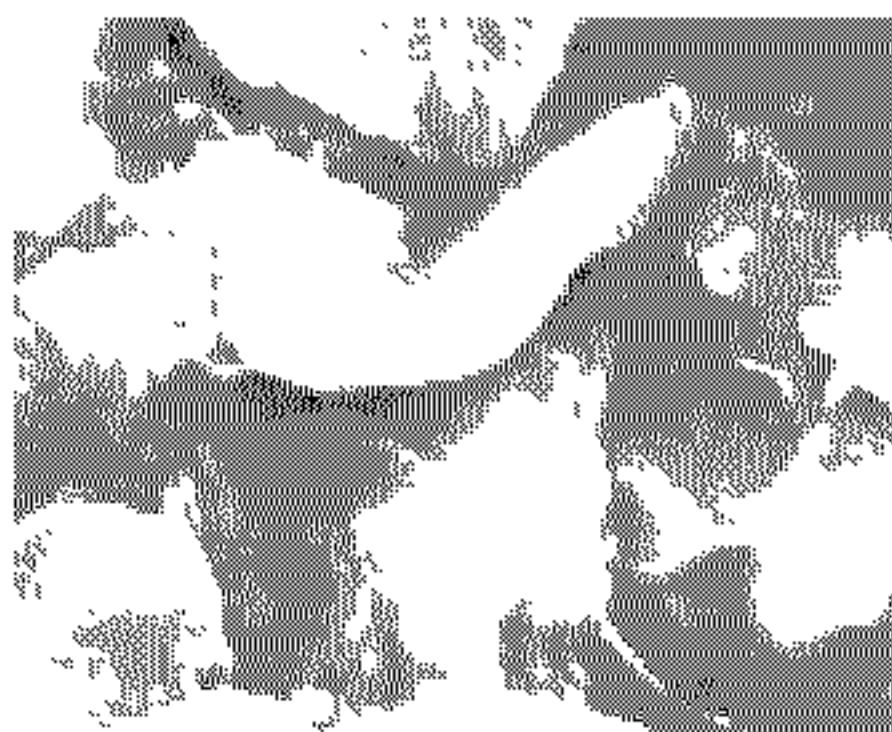
### 3) 용제 유도 표면변형 및 균열 관찰

본 실험에서는 PET 튜브의 표면이 유기용제 침적 시간에 따라 어떻게 영향을 받는지를 조사하였고, 유기용제의 종류에 따라 침적 후 PET 튜브의 표면에 미치는 영향을 조사하였다. 유기용제와의 표면 접촉에 따른 표면의 변형 및 균열 정도는 SEM (Scanning Electron Microscopy)를 통해 조사하였다. Figure 30은 침적시간 증가에 따른 PET 필름의 표면 변화를 보여주고 있다. 침적 시간이 길어짐에 따라 표면 변형이 변하고 있음을 알 수 있었다. 이는 침적 시간의 증가와 더불어 PET 튜브 표면에 용제가 보다 많이 침투되어 고분자 사슬의 형태가 변형된 결과로 판단된다.

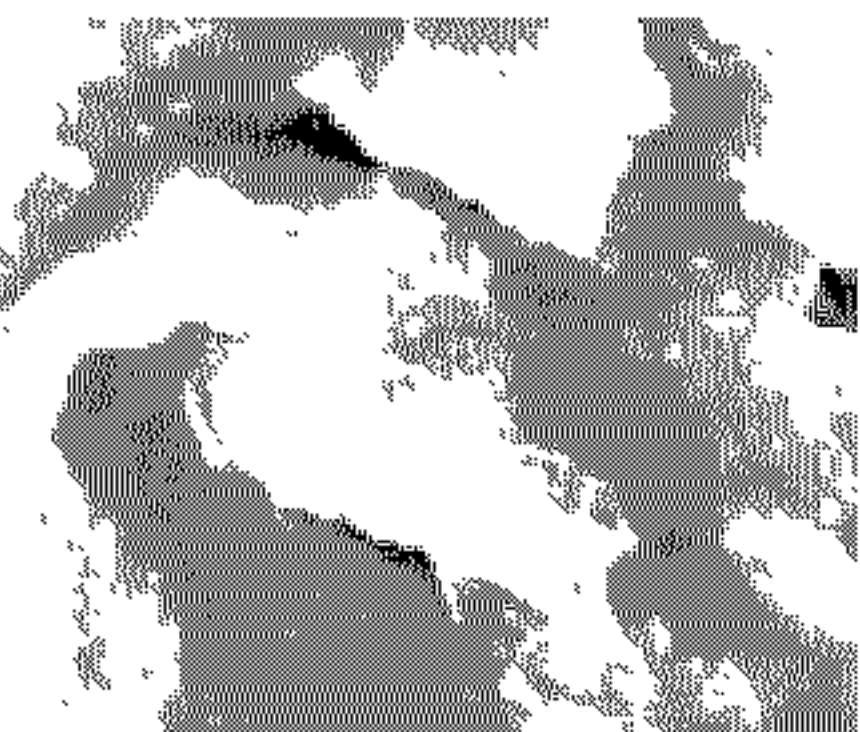
Figure 31, 32, 33은 용제의 종류에 따른 PET 튜브 표면 사진을 보여주고 있다. 침적실험에 사용된 용제의 유형에 따라 수축율이 높게 나타난 PET 튜브의 표면과 결정화도가 높게 나타난 PET 튜브의 표면을 구분하여 보여주고 있다.



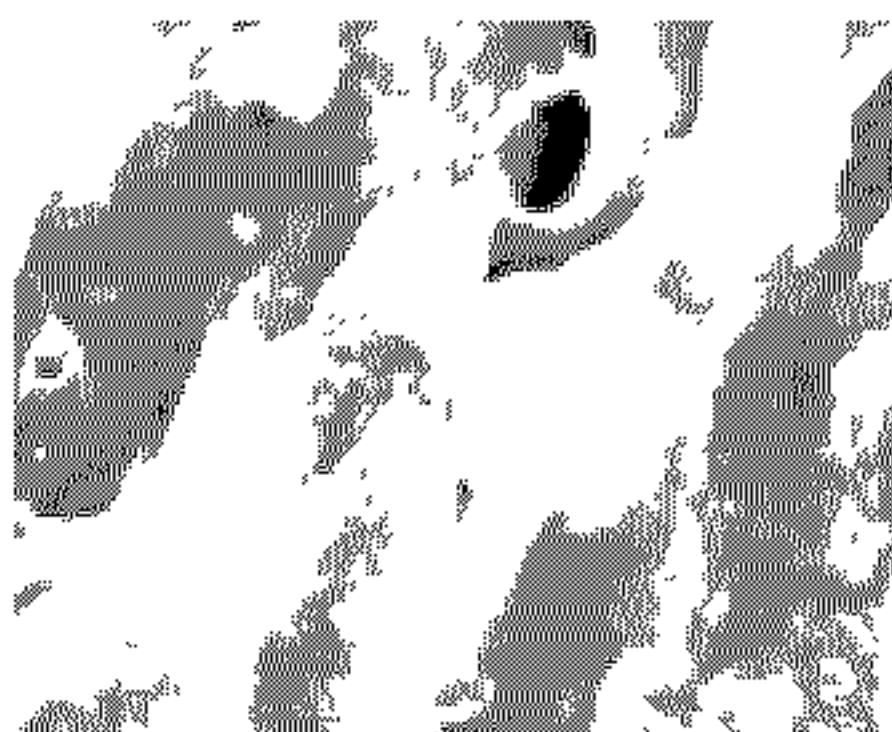
(A)



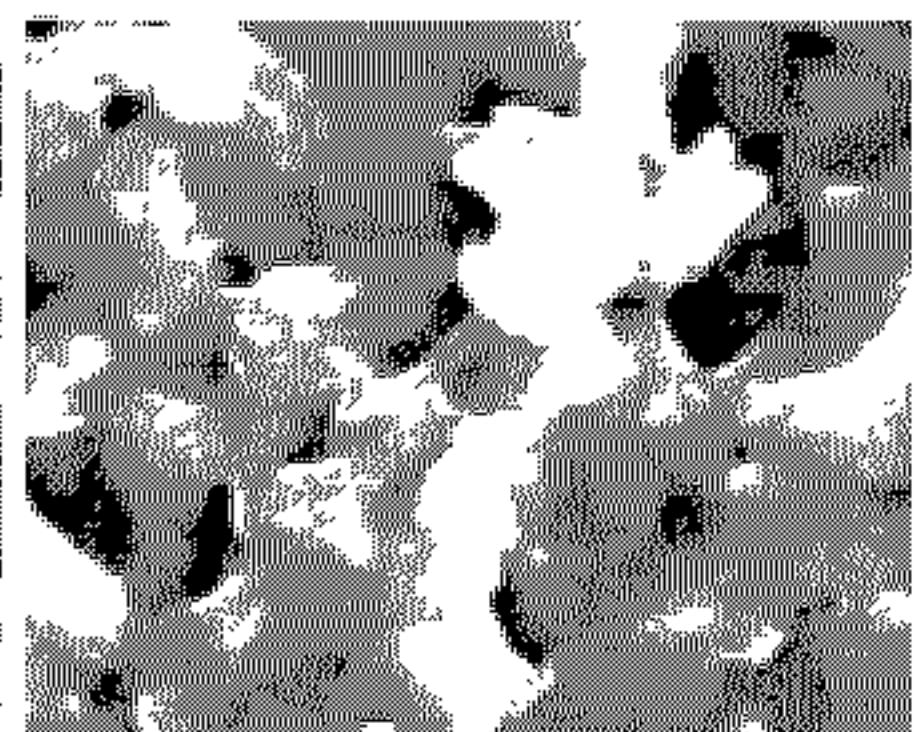
(B)



(C)

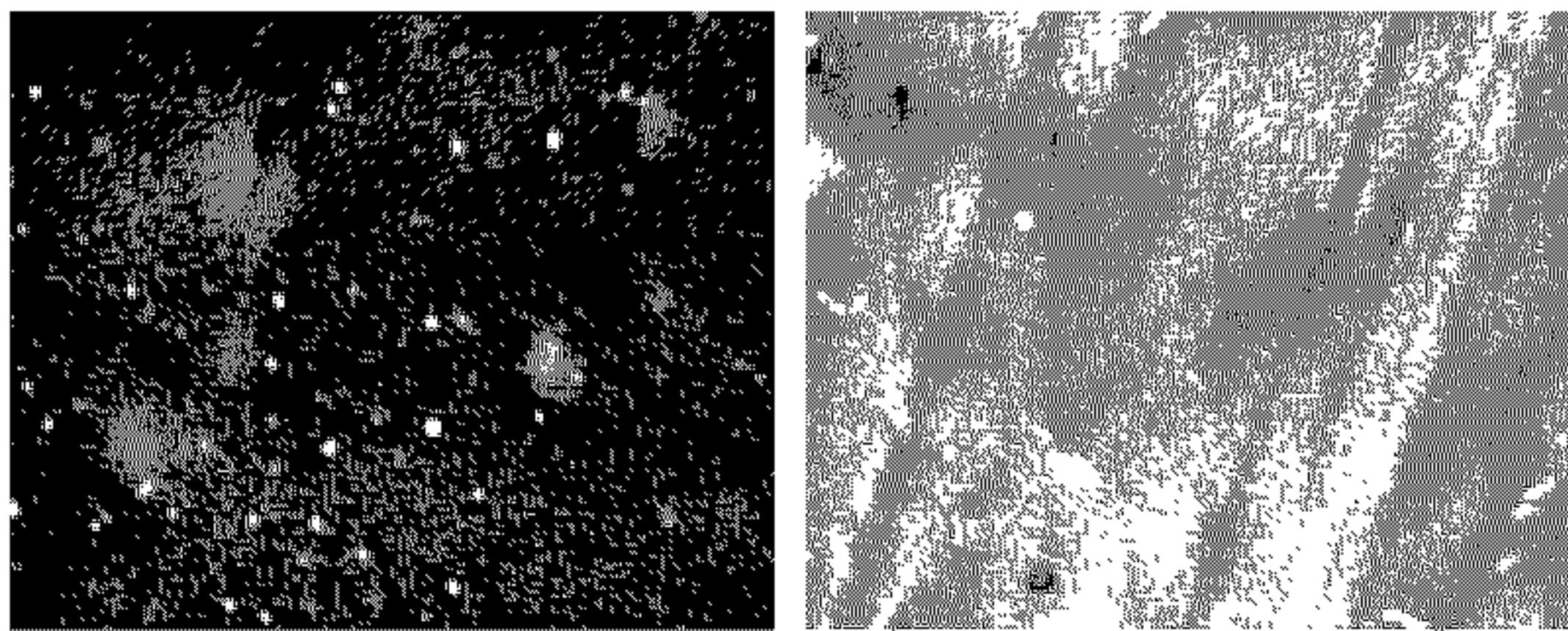


(D)

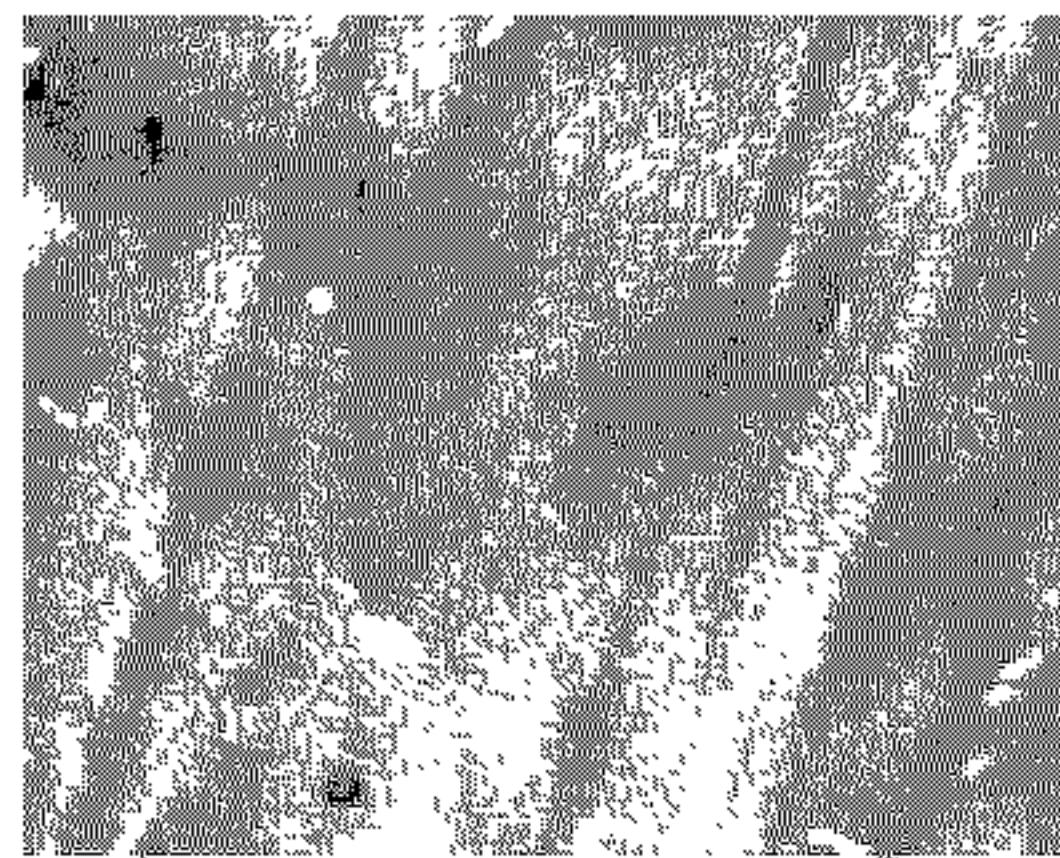


(E)

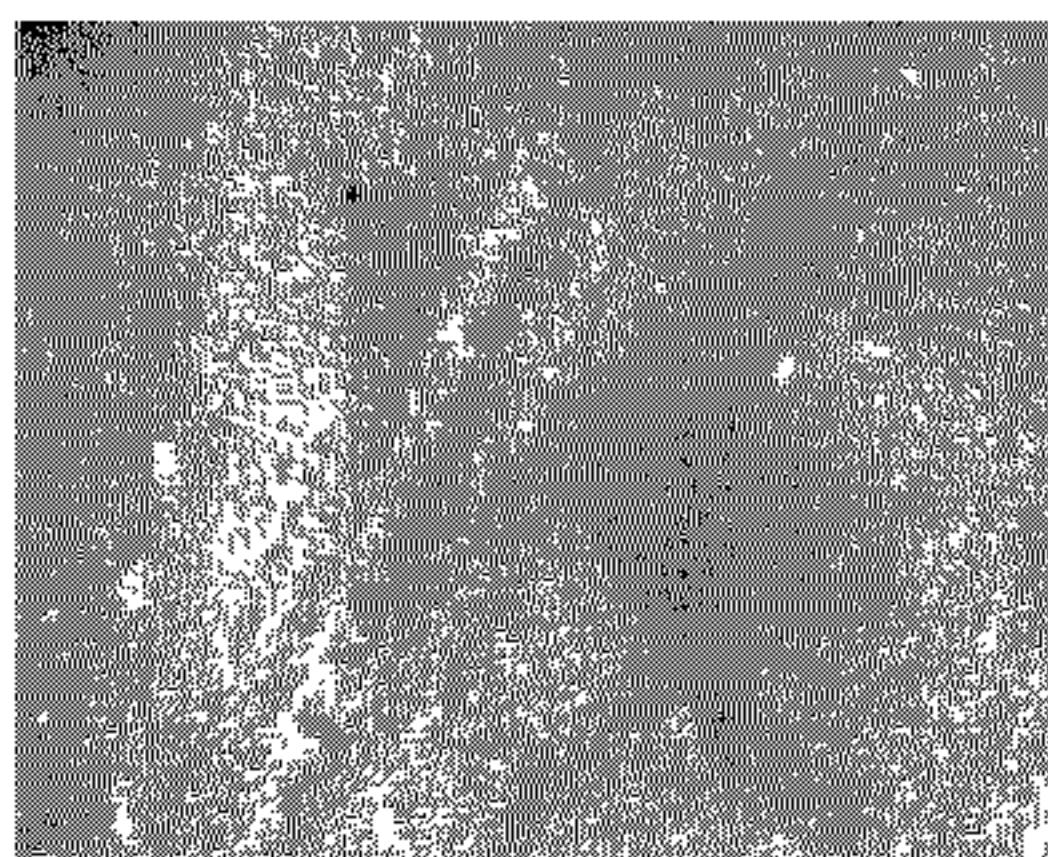
Figure 30. SEM micrographs of the surface of PET tube immersed in aniline at the various immersion times ; (A) No-immersion, (B) 10 sec, (C) 180 sec, (D) 600 sec, and (E) 1800 sec.



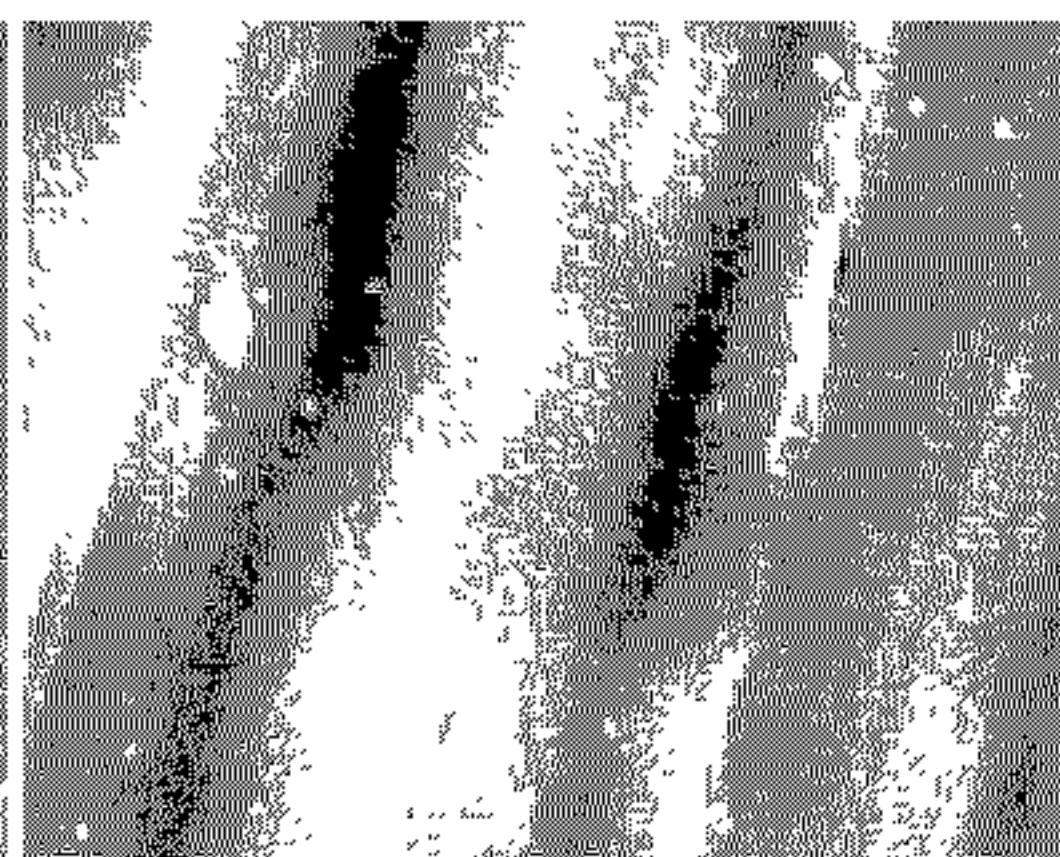
(A)



(B)



(C)



(D)

Figure 31. SEM micrographs of the surface of PET tube immersed in various solvents; (A) methanol, (B) acetone, (C) MEK, and (D) cyclohexanone.

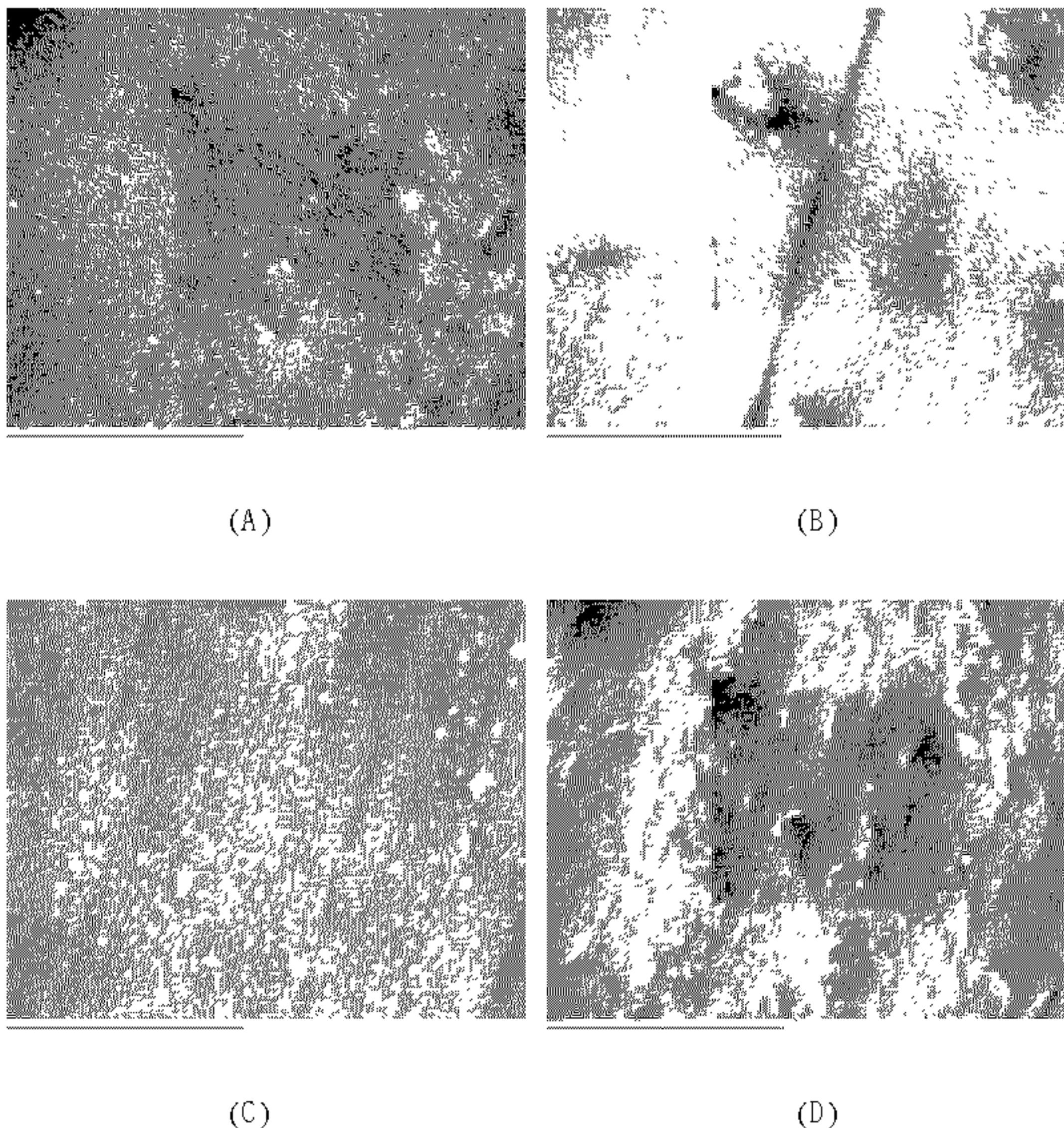


Figure 32. SEM micrographs of the surface of PET tube immersed in various solvents; (A) MIBK, (B) ethyl acetate, (C) benzene, and (D) toluene.

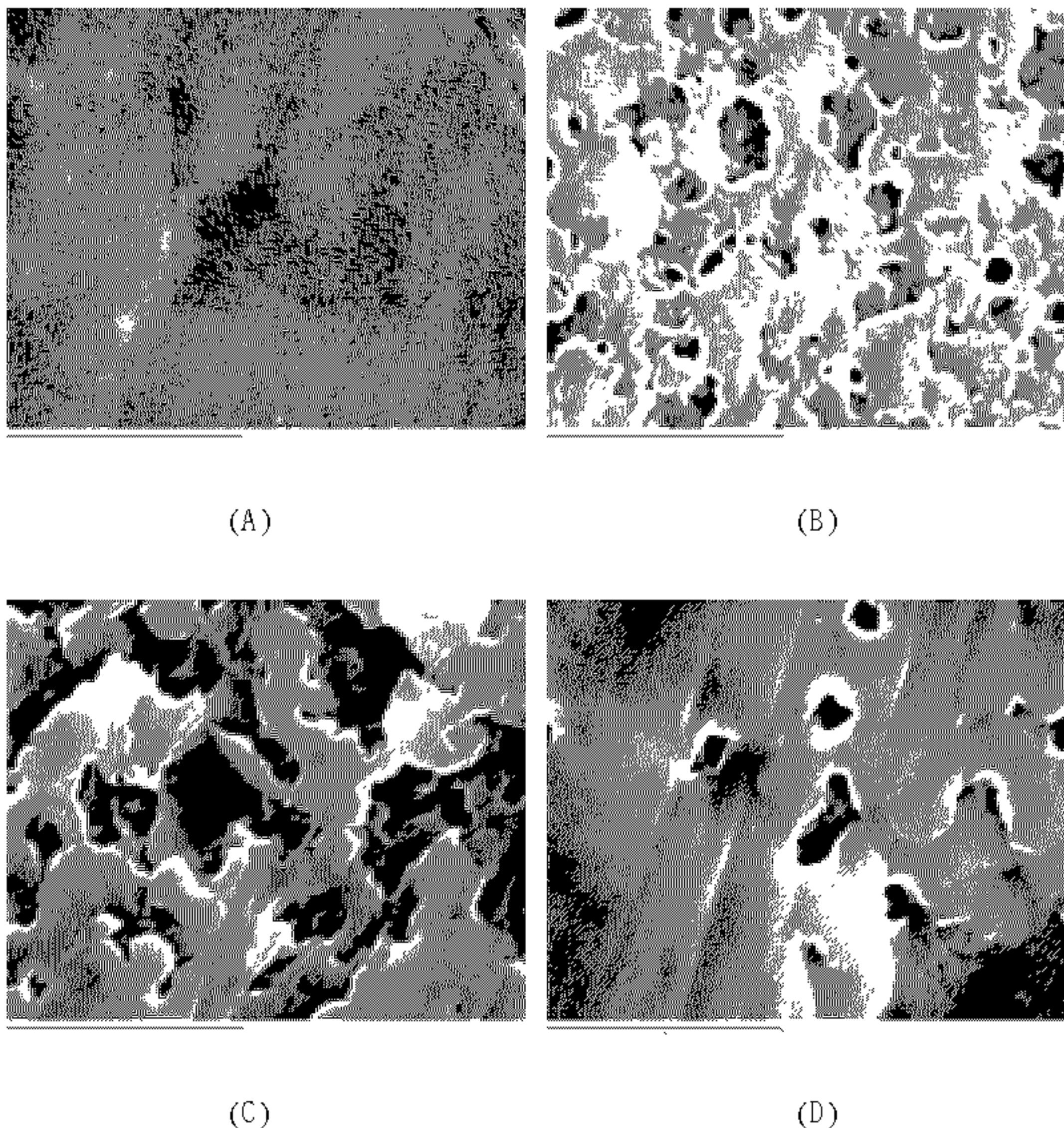


Figure 33. SEM micrographs of the surface of PET tube immersed in various solvents; (A) nitromethane, (B) methylene chloride, (C) diethylene dioxide, and (D) THF.

수축율이 높게 나타난 시편에서는 표면 변형 또는 균열 정도가 크게 나타났지만 결정화도가 높은 시편에서는 그 표면의 변형정도가 거의 나타나지 않았으며 표면 균열도 관찰되지 않았다.

## 5. 결 론

연신비를 달리한 준결정성 PET 시트와 PET 튜브 시편에서 얻은 필름 시편에 대해 열 수축율, 열 수축력, 그리고 결정화도 변화를 30°C에서 140°C의 온도 범위에서 조사하였고, 또한 이를 PET 시편에 대해 유기용제 유도 결정화 거동을 살폈다. 본 연구에서 얻은 결론들을 다음과 같이 요약하였다.

1. 연신된 PET 필름이나 PET 튜브의 열 수축율은 가열온도가  $T_g$  온도 이상으로 상승하였을 때 급격히 증가하였다. 필름이나 PET 튜브의 압출과정에서 연신되는 방향에 수직인 방향보다 연신방향과 평행방향에서의 수축율이 현저하였다. PET 시편의 열 수축력 또한 가열 온도가  $T_g$  온도보다 높은 온도에서 크게 증가하였으며 열 수축력에서도 필름이나 튜브의 연신방향과 평행인 방향에서 보다 큰 수축력을 나타내었다. 따라서 열 수축거동은 PET 수지의 유리전이 거동과 밀접한 관계가 있으며, 준결정성 PET 수지에서 비결정상의 분자사슬 운동, 즉 엔트로피적 탄성거동에 절대적으로 의존하는 것으로 판단된다. 연신방향으로 배향된 고분자 사슬이  $T_g$  온도 이상으로 가열되면 랜덤코일로 복원하는 과정이 곧 열 수축거동으로 해석된다. PET 필름이나 PET 튜브의 경우 연신방향과 평행인 방향에서의 최대 열 수축율과 열수축력은 각각 50%와 12 MPa 이었고 연신방향에 수직인 방향에서의 최대 열 수축율과 열 수축력은 각각 10%와 5 MPa 이었다.

2. 연신된 PET 필름의 결정화도는 약 40%이었으며 연신비가 커질 경우 비교적 증가하는 경향을 보였다. 열수축 실험에서 온도변화가 결정화도의 변화에 미치는 영향은 거의 없었다. DSC를 통해 결정된 PET 수지의 유리전이온도는 64°C~75°C, 용융온도는 242°C~254°C, 그리고 결정화 온도는 100°C~134°C의 범위에 있었다.

3. 다양한 연신비를 가진 PET 필름의 용제 유도 수축율은 PET 시편을 nitromethane, diethylene dioxide, THF, aniline 그리고 methylene chloride에 침적시켰을 때 크게 증가하였다. 그러나 methanol, acetone, cyclohexanone, MEK, MIBK, benzene, toluene, 그리고 ethyl acetate의 용제에서는 PET 필름의 수축율이 무시할 정도로 작았다. 용제 침적시 연신되지 않은 PET 시편보다 연신된 시편에서 수축율이 비교적 높게 나타났다. 유기용제 침적 실험후 PET 필름의 결정화도는 최대 10%까지 증가하였다.

4. 유기용제 침적후 SEM을 통해 PET 필름의 표면을 관찰한 결과 용제 침적시간이 길어질수록 그 표면이 심하게 변형되어 거칠어지거나 균열이 생성된 것을 볼 수 있었다. 또한 높은 수축율을 보인 PET 시편의 표면에서 그 변형 또는 균열정도가 상대적으로 크게 형성되었고, 높은 결정화도를 보인 PET 시편의 표면에서는 거의 변화가 없었다.

## 6. References

1. 이국웅, 문홍국, "최신플라스틱 기술", 성안당, pp182-185, 2000.
2. G. M. Bhatt and J. P. Bell, *J. Polym. Sci: Polym. Phys.*, 14, 575 (1976)
3. P. R. Pinnock, and I. M. Ward, *Trans. Faraday Soc.*, 62, 1308 (1966)
4. G. Capaccio and I. M. Ward, *Colloid & Polymer Sci.*, 260, 46 (1982)
5. F. Rietsh, R. A. Duckett and I. M. Ward., *Polymer*, 20, 1133 (1979)
6. Allison, S. W., P. R. Pinnock, I. M. Ward., *Polymer*, 7, 66 (1966)
7. Kahar, N., R. A. Duckett, I. M. Ward, *Polymer*, 19, 136 (1978).
8. J. M. S.-Rev. *Macromol. Chem. Phys.*, C35(3), 546-548 (1995).
9. W. R. Moore and R. P. Sheldon, *Polymer*, 2, 315 (1961).
10. E. L. Lawton and D. M. Cates, *J. Appl. Polym. Sci.*, 13, 899 (1969).
11. A. B. Desai and G. L. Wilkes, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, 46, 291 (1974).
12. P. J. Markarewicz and G. L. Wilkes, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 16, 1529 (1978).
13. G. F. Billovits and C. J. Durning, *Polymer*, 29, 1468 (1988).
14. 이국노, "최신플라스틱 재료 총람", 바우에이전시, pp418-427, 1997.
15. William D. Callister, Jr., "Fundamentals of Materials Science and Engineering", John Wiley & Sons, 92, 221, 2001.
16. 김용석, 김형준, 박인규, 이재갑, "재료과학과 공학", 회중당, 513, 1995.
17. J. D. Hoffman, *Polymer*, 24, 3 (1983).
18. J. D. Hoffman, *Polymer*, 23, 656 (1982).
19. 서영수, Lucky Polymer Technology, No. 11, Dec. 1989.
20. K. C. Frisch, D. Klemperer, S. M. Mardal, H. L. Frisch, and H. Chiradella, *Poly. Eng. Sci.*, 14, 76 (1974).
21. Y. Kong, J. N. Hay, *Polymer*, 43, 3873, (2002).
22. J. P. Jog, JM S.-REV. *Macromol. Chem. Phys.*, C35(3), 535 (1995).

23. J. F. Rabek, *Experimental Methods in Polymer Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, 1980, pp569-570.
24. W. R. Moore and R. P. Sheldon, *Polymer*, 2, 315 (1961).
25. E. L. Lawton and D. M. Cates, *J. Appl. Polym. Sci.*, 13, 899 (1969).
26. A. B. Desai and G. L. Wilkes, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, 46, 291 (1974).
27. P. J. Markarewicz and G. L. Wilkes, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 16, 1529 (1978).
28. G. F. Billovits and C. J. Durning, *Polymer*, 29, 1468 (1988).
29. J. H. Hilderbrand, R. L. Scott, "The Solubility of Non-Electrolytes", Reinhold, NY, 3rd ed, 1959.
30. R. F. Blanks, J. M. Pransnitz, *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, 3(1), 1, (1964).
31. H. G. Harris, J. M. Pransnitz, *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, 8, 180 (1969)
32. C. M. Hansen, *Skaud. Tidskr. Faerg. Lack*, 17, 69 (1971).
33. C. M. Hansen, K. Skaarup, *J. Paint Technol.*, 39(511), 511 (1967).
34. J. Brandrup and E. H. Immergut, "Polymer Handbook", 3rd ed, John Wiley & Sons, New York, 1989, ppVII519- 557.

# A Study on Thermal Shrinkage and Solvent-induced Crystallization of Oriented Poly(ethylene terephthalate) Films

Yunseck Lee

Department of Fine Chemicals and Process Engineering

Graduate School, Chonnam National University

Gwangju, Korea

(Directed by Professor Shinyoung Kaang, Ph. D.)

## (Abstract)

This study was to investigate the interrelation between the degree of drawing of PET film and the thermal shrinkage behaviour, and performed the immersion experiment to find out the solvent-induced crystallization behaviour. The study measured the free shrinkage and shrinkage force at the temperature ranging 30°C~140°C for the testpieces parallel and vertical to the direction of drawing. Utilizing polar and non-polar organic solvent, the degree of contraction of PET film was also investigated. As far as the deformation of the surface and cracks caused by organic solvent-induced crystallization are concerned, they were observed through SEM.

The PET film showed abrupt contraction behaviour, beginning at glass transition temperature. As a result, the free shrinkage and shrinkage force in the PET film increased sharply when the experimental temperature went up above glass transition temperature. The thermal shrinkage behaviour was apparent in the direction parallel to the direction to which the PET film was drawn in the extruding process, with its maximum shrinkage and shrinkage force being 40% and 12 MPa respectively. The testpieces that had the direction perpendicular to the drawing direction marked them being 10% and 5 MPa. It has been

concluded that the heat contraction for the semi-crystallized PET resin absolutely depends on conformational change of polymer chains in amorphous state, that is, an entropic elastic behaviour.

When immersed in nitromethane, diethylene dioxide, THF, aniline, and methylene chloride, the solvent-induced shrinkage of PET film increased by up to 15% and showed roughness or a few cracks on its surface. When immersed in other solvent, the film showed shrinkage less than 2% and showed almost non-deformation of the surface. With changing duration of immersion, the longer the duration, the more their surface deformed and the higher the shrinkage were. The degree of crystallization by organic solvent for the PET film increased up to 10%.

## 감사의 글

제 인생에 있어서 대학원 2년의 생활은 잊지 못할 한 부분을 장식할 거라 생각합니다. 짧지만 지금까지 살아온 인생을 다져주었을 뿐만 아니라 앞으로 살아가는데 있어서 튼튼한 밑거름이 되는데 아낌없는 시간들이었습니다. 이제 마무리를 하면서 그동안 제게 도움을 주신 많은 분들의 은혜에 대해 깊은 감사의 뜻을 전하고 싶습니다.

먼저 여러분으로 부족한 저에게 지난 2년 동안 학업으로는 스승님으로서 또한 인생에 있어서는 저의 부모님을 대신하여 가르침과 조언을 아끼지 않으셨던 지도교수 강신영 교수님께 깊은 감사를 드립니다. 그리고 학부 시절부터 변함없는 관심으로 배려를 해주신 김택현 교수님께 감사의 마음을 전합니다. 바쁘신 와중에서도 제 논문을 위해 세심하게 신경 써주시고 심사해주신 이무성 교수님께 감사드리고 언제나 관심과 격려로서 저를 지켜봐주신 박찬영 교수님, 조동련 교수님, 이완진 교수님, 그리고 김도형 교수님께도 감사의 글을 올립니다.

힘들고 어려울 때마다 많은 도움을 주신 많은 분들께도 감사의 마음을 전하고 싶습니다. 먼저 졸업한 김현성, 이동훈, 그리고 2년을 같이 생활하면서 많이 도와준 후배 남경태 학우에게도 고마움을 표합니다. 언제나 한 식구처럼 생활하였던 유기합성 실험실, 계면공학 실험실, 신소재공학 실험실, 유기전자재료 실험실 실원들에게도 심심한 감사의 마음을 전합니다. 또한 여러분으로 도와주신 신, 동완, 동진, 형우 선배님들께 감사드립니다. 제 논문의 마무리를 도왔던 영웅, 남, 성열, 주미를 비롯하여 항상 연구에 열심인 정밀화학 모든 대학원생들에게 건실한 미래가 있기를 기원합니다. 그리고 대학원 생활의 후미를 밝게 빛내준 소영에게도 고마움을 전하고 싶습니다.

마지막으로 언제나, 항상 끝까지 저를 믿고 용기와 격려를 아끼지 않으셨던 사랑하는 부모님께 깊은 감사를 드립니다. 정말 감사합니다. 사랑합니다. 부모님! 그리고 사랑으로 저를 지켜주신 누나와 매형, 여동생·매제와 함께 작지만 커다란 제 결실을 나누고 싶습니다.

이 모든 분들이 계셨기에 제가 사회에 첫 발을 무사히 내딛을 수 있을 것입니다. 다시 한 번 깊은 감사의 마음을 표현하고 싶습니다. 감사합니다.