

The corrosion of the opaque zone induced under stress oscillation in PET film

Jong Young Lee, Seok Young Yoon, Chan Young Park* and Seong Soo Park*

Research Institute of Industrial Technology, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

*Department of Polymer Engineering, Pukyong National University, Pusan 608-739, Korea

(Received August 22, 2000)

Abstract The film-type specimen of poly ethylene terephthalate (PET) was stepwise elongated under tension with various speed range of about 0.5~500 mm/min, and then the necking behavior during its plastic deformation was observed. When elongated at the speed range of about 20~100 mm/min, stress oscillation was apparently occurred in the stress-strain curve. When elongated at the speed range of about 200~500 mm/min, stress oscillation was not did. The transparent/opaque zone and cross-section area in the specimen elongated at the speed of about 50mm/min were examined using the optical microscopy and scanning electron microscopy. The corrosion characteristic of the specimen elongated at the speed of about 50 mm/min in 3.8 M NaOH alkali solution was examined using the optical microscopy.

PET 필름에서 응력 진동으로 유도된 불투명 존의 부식

이종영, 윤석영, 박찬영*, 박성수*

부산대학교 생산기술연구소, 부산, 609-735

*부경대학교 고분자공학과, 부산, 608-739

(2000년 8월 22일 접수)

요 약 필름형 poly ethylene terephthalate(PET)를 0~1000 mm/min의 속도로 단계적으로 연신시켰을 때, 플라스틱 변형이 일어나면서 형성되는 넥킹 거동을 조사하였다. 필름형 시편을 약 20~100 mm/min의 속도로 연신시켰을 때, 얻어진 응력-변형 곡선에서 응력 진동이 뚜렷하게 발생하였지만, 약 200~500 mm/min의 속도로 연신시켰을 때, 응력 진동이 발생하지 않았다. 약 50 mm/min의 속도로 연신된 시편에서 투명/불투명 존 및 단면을 광학 현미경과 주사형 전자 현미경으로 관찰하였다. NaOH 알칼리 용액 내에서 약 50 mm/min의 속도로 연신된 시편의 부식 특성을 광학 현미경으로 관찰하였다.

1. 서 론

Polyethylene(PE), polypropylene(PP), nylon 6, polyethylene terephthalate (PET) 등의 준결정성 고분자 재료들로부터 고강도 및 고탄성 특성을 갖는 섬유 또는 필름을 제작하기 위하여 많은 연구가 진행되어 왔다[1-3]. 준결정성 고분자 재료들을 연신하는 과정에서 재료의 내부에 응력 진동(stress oscillation) 현상이 자주 발생한다고 보고된 바 있다. 준결정성 고분자 재료들에서 발생하는 응력 진동 현상을 1960년대에는 열적인 인자에 기인하여 발생한다고 보고하였고[4], 1970년대에는 응력적인 인자에 기인하여 발생한다고 보고하였다[5]. 최근에는 응력 진동 현상은 열적인 인자에 의해 발생된다는 이론들과 검증자료들이 새롭게 제시되고 있다[6, 7]. 금속 재료들에서도 이와 유사한 응력 진동

현상이 발생된다. 예를 들면, Fe-C 합금을 약 93~204°C에서 연신시키면 톱니 모양의 응력-변형 거동을 나타내고, 상온 및 약 204°C 이상에서 연신시키면 톱니 모양의 응력-변형 거동을 나타내지 않는 Portevin-LeChâtelier 현상을 보여준다[8]. 상기 재료의 응력-변형 곡선에서 응력 진동이 나타나는 이유로서 전이들의 이동, 전이들의 파괴 및 함유된 탄소의 전이 이동 방해 등이라고 설명되고 있다.

온도, 압력, 연신을 및 변형률 등의 변형 조건들이 PET 고분자 재료의 물리적 성질, 광학적 성질, 배향성 및 결정화 정도에 미치는 영향에 대하여 많은 연구들이 진행되고 있다[9, 10]. PET를 응력 변형시키면, 무정형의 엉클어진 고분자 사슬들이 응력 방향에 대하여 펴지고 펴진 고분자 사슬들이 이동함에 따라 ethylene glycol 단위에서 gauche-trans 이성화가 발생하여 핵이 생성되고 높은 변형

-유도 결정화가 일어났다고 보고되고 있다[11].

준결정성 고분자 재료들로 만들어진 투명한 용기 또는 포장재 제품 등이 산 또는 알칼리와 접촉하면, 고분자 성분들이 용출되어 제품의 투명도가 떨어지거나, 내용물 또는 주위의 환경을 오염시키는 문제 등이 발생하게 된다. 제품의 미세 구조에 미세 틈새 또는 홀들이 존재하거나 제품의 고분자 재료에서 많은 결정화가 일어나면 제품의 투명성이 떨어진다[12, 13]. 특히, 제품이 산 또는 알칼리와 접촉되어 있을 경우, 제품 내에 존재하는 미세 틈새 또는 미세 홀들은 산 또는 알칼리와 접촉하는 표면적을 증가시켜서 제품을 보다 쉽게 부식·용출시킬 수 있으므로 제품의 투명성을 떨어지게 한다고 사료된다. 따라서, 미세 틈새 또는 미세 홀들이 없는 투명한 고분자 용기 또는 포장재 제품의 개발이 절실히 요구되어진다.

본 연구에서는 준결정성 고분자인 PET 필름을 단계적으로 연신속도가 증가하는 조건에서 연신시켰고, 연신 속도의 증가에 따른 PET 필름의 결정화 및 배향화 정도를 관찰하였고, 미세 틈새 또는 미세 홀들이 발생하는 것을 조사하였다. 미세 연신 장치에서 연신되는 PET 필름의 응력-변형 거동을 조사하였고, 얻어진 응력-변형 곡선에서 응력 진동 현상을 관찰하였다. 연신된 PET 필름에서 형성되는 넥킹 존에 존재하는 투명 및 불투명 밴드들의 미세구조를 관찰하였고, NaOH 용액 내에서 연신된 PET 필름이 부식되는 거동을 관찰하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 독일 Hoechst사로부터 공급받은 0.130 mm의 PET 필름(Hoechst AG., Fa.Kalle)을 초기 시편으로 사용하였다. PET 필름 시편을 X선 회절기로 분석을 행한 결과, 완전한 무정형 상임을 확인할 수 있었다. 연신 실험에 사용하는 PET 시편은 독일 규격인 DIN 53455의 No. 3에 주어진 규정에 의거하여 길이가 약 80 mm, 폭이 약 5 mm인 직사각형 형태의 필름으로 제작하였다[14].

연신 속도 변화에 따라 시편의 응력 특성 및 미세 구조 변화를 동적 측정 및 관찰하기 위하여 광학 현미경 및 비디오 카메라 장치가 부착된 미세 연신 장치(1122, Zwick Co.)를 사용하였다. 연신 시편을 지그에 물린 후, 상온에서 약 0.5 mm/min의 느린 초기 연신 속도로서 연신시키면서 시편에 넥이 형성되어지면, 시편을 약 5 mm/min에서 약 1000 mm/min의 속도까지 단계적으로 연신시키면서 시편에 가해지는 응력 및 연신 길이를 매 1 ms 마다 측정하였다. 이 측정된 결과들을 미세 연신 장치에 연결된 컴퓨터에 저장하였고, 컴퓨터로부터 연신 속도 변화에 따른 시편의 응력-변형 곡선을 얻었다. 또한, 약 0.5, 5, 20, 50, 100,

200 및 500 mm/min의 속도로 시편이 단계적으로 연신될 때, 시편에 형성되는 넥킹 존, 투명 밴드 및 불투명 밴드의 변화 상태를 미세 연신 장치에 부착된 광학 현미경(OM; 1600 T, Leitz Co.) 및 비디오 카메라(SN76, Grundig Co.)를 통하여 비교·관찰하였다. 연신 속도를 단계적으로 증가시키면서 시편을 연신시키는 이유는 초기에 빠른 속도로 시편을 연신시키면 시편이 연신됨과 동시에 파괴가 일어났기 때문이었다.

시편이 연신되었을 때, 연신된 시편의 표면 및 단면의 상태 변화를 조사하기 위하여 연신된 시편들의 X선 회절 패턴 및 미세 구조를 X선 회절 장치(XRD; PADV, Sintag) 및 주사형 전자 현미경(SEM; JSM-5400, Jeol Co.)을 통하여 각각 관찰하였다. 연신된 시편의 단면은 시편 절단기 구조의 파괴를 최소화하기 위하여 연신된 시편을 액체 질소에 담근 상태에서 미세 절단기를 사용하여 시편의 중앙 부위를 절단하여 제작하였다. 시편들이 연신되었을 때, 산 또는 알칼리에 대한 침식성을 조사하기 위하여 약 50 mm/min의 속도로 연신된 시편을 상온에서 3.8 M NaOH 알칼리 용액 내에 일정 기간 동안 방치한 후, 부식된 시편들의 투명 및 불투명 존의 부식된 상태를 광학 현미경을 통하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 연신 거동

미세 연신 장치에서 약 0.5, 5, 20, 50, 100, 200 및 500 mm/min의 속도로 단계적으로 증가시키면서 무정형 PET 필름 시편을 연신시켰을 때, 얻어진 응력-변형 곡선들

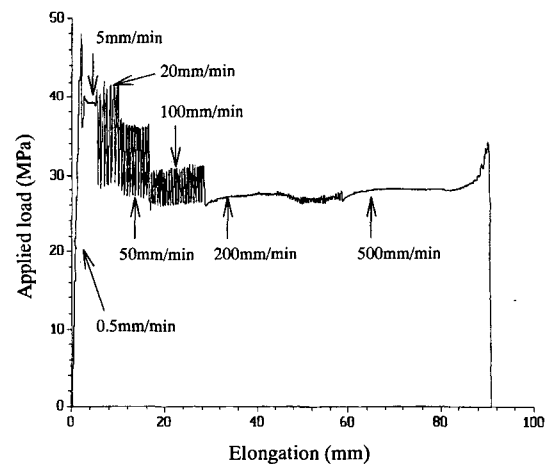


Fig. 1. The stress-strain curve of the PET specimen stepwise elongated at various speed.

Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에 주어진 응력-변형 곡선을 살펴보면, 초기에 약 0.5 mm/min의 속도로 시편이 연신되면 가해진 응력이 급격히 증가하다가 뚝 떨어지는 경향을 확인할 수 있는데 이는 시편에 넥킹이 형성되었음을 나타낸다. 약 5 mm/min의 속도로 시편이 단계적으로 연신되면 조금 연신되면서 응력 진동은 전혀 발생되지 않았고, 약 20, 50 및 100 mm/min의 속도로 시편이 단계적으로 연신되면 어느 정도 연신되면서 응력 진동은 매우 크게 발생하였고, 약 200 및 500 mm/min의 속도로 시편이 단계적으로 연신되면 매우 많이 연신되면서 응력 진동은 거의 발생하지 않았다. 이 결과는 시편이 연신될 때, 연신 속도가 증가함에 따라 시편 내부에 존재하는 고분자 사슬들의 결정화 거동 또는 배향 거동이 상이하게 일어난다고 판단할 수 있다.

3.2. 연신 특성

미연신된 PET 필름 시편 및 약 5, 20, 100, 200 및 500 mm/min의 속도로 단계적으로 연신된 PET 필름 시편들을 육안으로 관찰하면, 약 0.5 및 5 mm/min의 속도로 연신된 시편에서는 투명한 상태이었고, 약 20, 50 및 100 mm/min의 속도로 연신된 시편에서는 희미하고 얇은 줄무늬들이 나타나는 반투명한 상태이었고, 약 200 및 500 mm/min의 속도로 연신된 시편에서는 줄무늬들을 거의 볼 수 없는 불투명한 상태이었다.

미연신된 PET 필름 시편 및 약 5, 20, 100, 200 및 500 mm/min의 속도로 단계적으로 연신된 PET 필름 시편들의 미세 구조를 연신 장치에 부착된 반사형 광학 현미경으로 관찰한 결과, 미연신된 투명한 시편의 미세 구조는 Fig. 2와 같았고, 약 20, 50 및 100 mm/min의 속도로 연신된 반투명한 시편들의 미세구조는 Fig. 3a와 같았고,

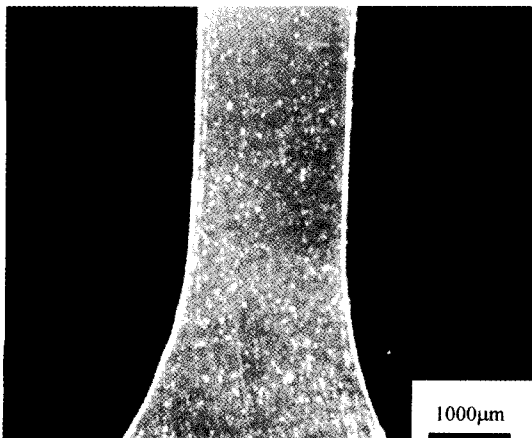


Fig. 2. Optical micrograph of non-elongated PET sample.

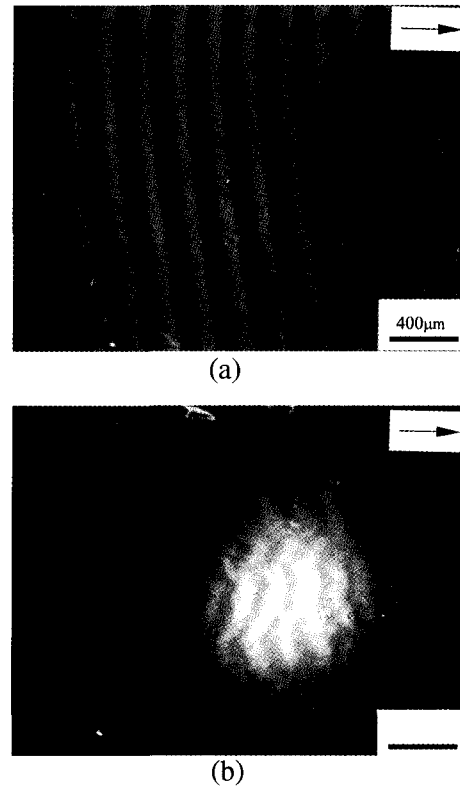


Fig. 3. Optical micrographs of (a) the sample elongated at 50 mm/min and (b) the sample elongated at the speed of 200 mm/min. Arrow indicates elongation direction.

약 200 및 500 mm/min의 속도로 연신된 불투명한 시편들의 미세구조는 Fig. 3b와 같았다. 주어진 Fig. 2를 살펴보면, 미연신된 시편에서는 균일하게 투명한 상태를 확인할 수 있다. 한편, 주어진 Fig. 3a를 살펴보면, 약 20, 50 및 100 mm/min의 속도로 연신된 시편들에서는 연신 방향에 대하여 수직 방향으로 투명 및 불투명 존들이 교대로 잘 발달되었음을 확인할 수 있었고, 형성된 투명 및 불투명 존들에 기인하여 연신된 시편들이 반투명한 특성을 나타내었다고 말할 수 있다. 주어진 Fig. 3b를 살펴보면, 약 200 및 500 mm/min의 속도로 연신된 시편들에서는 대부분의 영역이 반투명 존이며 연신 방향에 대하여 수직 방향으로 얇은 불투명 존이 불연속적으로 발달되었음을 확인할 수 있었고, 형성된 반투명 및 불투명 존들에 기인하여 연신된 시편들이 불투명한 특성을 나타내었다고 말할 수 있다. 따라서, 연신 속도가 단계적으로 증가함에 따라 시편 내에 반투명 및 불투명 존이 형성·발달함에 따라 시편의 투명한 특성이 불투명한 특성으로 변했다고 말할 수 있다.

미연신된 시편 및 약 50과 200 mm/min의 속도로 단계적으로 연신된 시편들의 X선 회절 사진들을 Fig. 4에

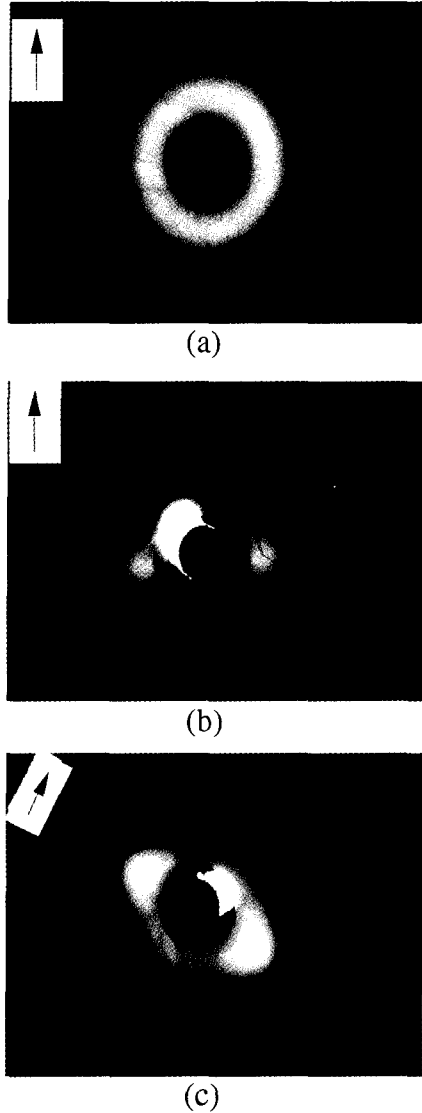


Fig. 4. X-ray Leue photographs of the samples (a) non-elongated, (b) elongated at 50 mm/min, and (c) elongated at 200 mm/min. Arrow indicates elongation direction.

나타내었다. 주어진 Fig. 4를 살펴보면, 미연신된 시편에서는 폭이 넓고 퍼진 Debye 환만이 존재하므로 무정형 상임을 알 수 있다. 약 50 mm/min의 속도로 연신된 시편에서는 [100] 방향으로 두 개의 큰 Laue 반점이 약간 흐리게 존재하고, 얇은 Debye 환과 작은 Laue 반점들이 존재하므로 배향된 무정형 및 결정상들이 존재한다고 사료된다. 약 200 mm/min의 속도로 연신된 시편에서는 [100] 방향으로 두 개의 큰 Laue 반점이 뚜렷하게 존재하고, 얇은 Debye 환과 거의 보이지 않는 작은 Laue 반점들이 존재하므로 무정형상의 배향도가 크게 증가하고 상대적으로

결정상이 적게 존재한다고 사료된다.

주어진 Figs. 1~3에 나타난 결과들을 종합하여 보면, 약 20, 50 및 100 mm/min의 속도까지 단계적으로 연신된 시편들에서 투명 및 불투명 존들이 고대로 잘 형성된 이유는 다음과 같이 사료된다. 시편 내부에 존재하는 고분자 사슬들이 퍼지면서 연신 방향으로 배향이 일어나고, 고분자 사슬들이 배향되면서 마찰열이 발생된다[6, 12]. 느린 연신 속도는 발생한 마찰열을 주위로 전달시킬 수 있는 시간적 여유를 충분히 제공하므로 시편 내부의 온도가 충분히 상승되어 고분자 사슬들의 재배열이 용이하여 고분자 사슬들이 결정화되어 배향화된 결정화 영역을 형성시킨다고 말할 수 있다. 시편 내부에 형성된 결정화 영역은 인장 응력이 가해질 때, 결정 내부의 조밀한 방향으로 전이 운동이 일어나서 응력-변형 곡선에 응력 진동을 나타내어 준다[3]. 따라서, 시편이 연신될 때 형성된 투명 및 불투명 존에서 투명 존은 고분자 사슬들의 매우 낮게 배향화된 무정형 고분자 사슬들로 구성되었고, 불투명 존은 배향화 및 결정화된 고분자 사슬들로 구성되었다고 말할 수 있다. 또한, 연신 방향에 수직으로 투명 및 불투명 존이 생성되는 이유는 임계 응력 이하에서 시편이 연신될 때 응력 밴드가 연신 방향에 45도 각도로 형성되고, 임계 응력 이상에서 시편이 연신될 때 넥킹 존이 연신 방향에 수직으로 형성되고, 형성된 넥킹 존에서 배향화 및 결정화가 일어났기 때문이라고 사료된다.

약 200 및 500 mm/min의 빠른 속도로 단계적으로 연신된 시편들에서 반투명 및 불투명 존들이 고대로 잘 형성되지 않는 이유는 다음과 같이 사료된다. 고분자 재료는 열 전달 속도가 낮으므로 빠른 연신 속도는 발생한 마찰열을 주위로 전달시킬 수 있는 시간적 여유가 부족하여 시편의 내부 온도가 상승되지 않아서 결정화가 잘 일어나지 않는다. 결정화 영역이 조금 생성되고 대부분 영역이 배향화된 무정형 영역으로 존재하므로 인장 응력이 가해질 때, 전이 운동이 일어날 수 없어서 응력-변형 곡선에 응력 진동을 거의 나타내지 않는다[3]. 따라서, 시편이 연신될 때 형성된 반투명 및 불투명 존에서 반투명 존은 높게 배향화된 고분자 사슬들로 구성되었고, 불연속적인 얇은 불투명 존은 적게 결정화된 고분자 사슬들로 구성되었다고 사료된다.

약 50 mm/min의 속도로 연신된 시편의 전면과 단면의 주사형 전자 현미경 사진을 Fig. 5에 각각 나타내었다. 주어진 Fig. 5(a)를 살펴보면, 투명 존에 비하여 불투명 존의 폭은 좁고 두께는 두껍다는 것을 확인할 수 있다. 이는 고분자 사슬들이 연신 방향으로 배향하여 형성된 투명 존은 고분자 사슬들이 결정화되어 형성된 불투명 존보다 많이 연신되었음을 의미한다. 주어진 Fig. 5(b)를 살펴보면, 불투명 존에 비하여 많이 연신된 투명 존의 단면 부분은 함몰되고, 불투명 존의 단면 부분은 함몰되지 않았음을 확

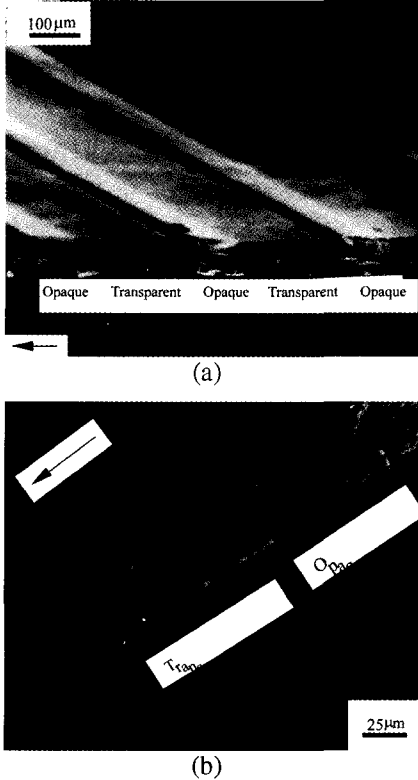


Fig. 5. SEM micrographs of (a) opaque and transparent zone and (b) cross section for the sample elongated at the speed of 50 mm/min. Arrow indicates elongation direction.

인할 수 있다. 이는 불투명 zone에 비하여 투명 zone이 용이하게 연신되었기 때문이라고 사료된다. 약 50 mm/min의 속도로 연신된 시편의 단면에서 불투명 zone의 주사형 전자 현미경 사진을 Fig. 6에 나타내었다. 주어진 Fig. 6을 살펴

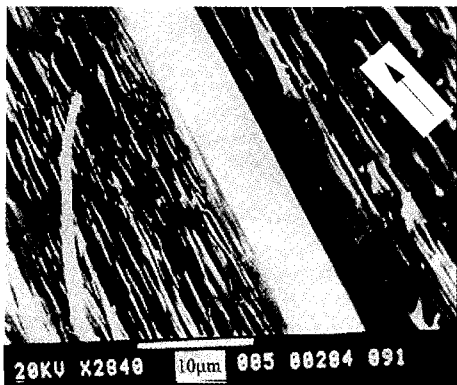


Fig. 6. SEM micrograph of cross section for the sample elongated at the speed of 50 mm/min. Arrow indicates elongation direction.

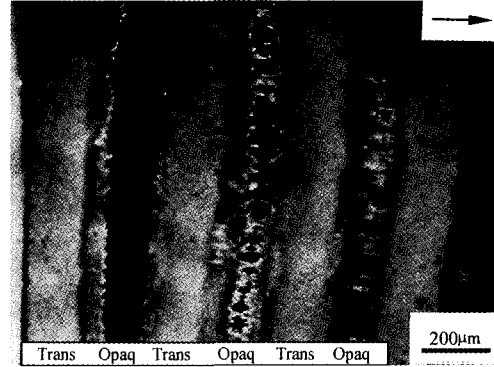


Fig. 7. Optical micrograph of the elongated sample corroded in NaOH solution for 14 days. Arrow indicates elongation direction.

보면, 시편의 단면에 검고 길쭉한 삼각형 모양의 큰 틈새가 연신 방향과 평행하게 형성되어 있음을 확인할 수 있다. 따라서, Fig. 5에서 나타난 불투명 zone의 두께가 투명 zone에 비하여 두꺼운 것은 불투명 zone의 결정화 영역 사이에 틈새가 형성되었기 때문이라고 말할 수 있다.

3.3. 부식 특성

약 50 mm/min의 속도로 연신된 시편을 3.8 M NaOH 알칼리 용액 내에 2일 및 14일 동안 방치한 후, NaOH 용액에 의해 시편들이 부식된 상태를 육안으로 관찰한 결과, 2일 동안 방치된 시편에서는 변화된 상태를 거의 확인할 수 없었지만, 14일 동안 방치된 시편에서는 완전하게 불투명해졌음을 확인할 수 있었다. 따라서, NaOH 용액 속에 14일 동안 방치한 시편에서 투명 및 불투명 zone들의 부식된 상태를 반사형 광학 현미경으로 관찰한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 주어진 Fig. 7을 살펴보면, 투명한 zone들은 NaOH 용액에 의하여 적게 부식되어 가장자리가 조금 부식된 형상을 나타내었고, 불투명한 zone들은 NaOH 용액에 의하여 연신 방향과 평행하게 많이 부식되어 갈비살 형태의 부식된 형상을 나타내었다. 이는 무정형 고분자 재료가 결정성 고분자 재료에 비하여 알칼리 용액에서 잘 부식된다는 일반적인 견해와 대치되는 결과로서, 결정성 영역인 불투명 zone들이 쉽게 알칼리 용액에 부식되는 이유로는 Fig. 6에 보여준 바와 같이 시편이 연신될 때 불투명 zone에 연신 방향과 평행하게 큰 틈새들이 형성되었기 때문이라고 사료된다.

4. 결 론

연신 속도를 단계적으로 증가시키면서 연신된 무정형

PET 시편의 연신 거동 및 부식 특성에 관한 연구를 통해 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 시편이 약 0.5 및 5 mm/min의 속도로 연신되면 조금 연신되면서 응력 진동은 발생되지 않았고, 약 20, 50 및 100 mm/min의 속도로 연신되면 어느 정도 연신되면서 응력 진동은 뚜렷하게 발생하였고, 약 200 및 500 mm/min의 속도로 연신되면 매우 많이 연신되면서 응력 진동은 거의 발생하지 않았다.

2) 약 0.5 및 5 mm/min의 속도로 연신된 시편들은 투명하였고, 약 20, 50 및 100 mm/min의 속도로 연신된 시편들은 투명 및 불투명 존들이 교대로 잘 발달되면서 반투명하였고, 약 200 및 500 mm/min의 속도로 연신된 시편들은 대부분의 영역이 반투명 존이고 얇은 불투명 존이 불연속적으로 발달되면서 불투명하였다. 연신된 시편 내부의 고분자 사슬들의 배향화 및 결정화 정도에 따라 시편들은 투명 및 불투명 특성을 나타내었다.

3) 약 50 mm/min의 속도로 연신된 시편에서 불투명 존의 폭은 좁고 두께는 두꺼웠다. 또한, 3.8 M NaOH 용액 내에 14일 동안 방치했을 때, 투명 존들은 거의 부식되지 않았고, 불투명 존들은 매우 많이 부식되었다.

Appl. Polym. Sci. 28 (1983) 179.

- [2] T. Kunugi, I. Akiyama and M. Hashimoto, *Polymer* 23 (1982) 1193.
- [3] T. Kunugi, C. Ichinose and A. Suzuki, *J. Appl. Polym. Sci.* 31 (1986) 429.
- [4] S.W. Allison and I.M. Ward, *Brit. J. Appl. Phys.* 18 (1967) 1151.
- [5] T.E. Brady and G.S.Y. Yeh, *J. Mater. Sci.* 8 (1973) 1083.
- [6] J.A. Koenen, *Polymer* 33 (1992) 4732.
- [7] S.N. Rudnev, O.B. Salamatina and E.E. Oleynik, *Colloid Polym. Sci.* 269 (1991) 460.
- [8] G.E. Dieter, *Mechanical Metallurgy*, 3rd ed., (McGraw-Hill, New York, 1986) p. 210.
- [9] S.S. Sikka and H.H. Kausch, *Colloid Polym. Sci.* 257 (1979) 1060.
- [10] J.M. Perena, R.A. Duckett and I.M. Ward, *J. Appl. Polym. Sci.* 25 (1980) 1381.
- [11] Y. Wang, D. Shen and R. Qian, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* 36 (1998) 783.
- [12] J.R.C. Pereira and R.S. Porter, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* 21 (1983) 1133.
- [13] J.R.C. Pereira and R.S. Porter, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* 21 (1983) 1147.
- [14] DIN 53455 (1981).

참 고 문 헌

- [1] T. Kunugi, T. Ito, M. Hashimoto and M. Ooishi, *J.*