

## 광각 X-선회절을 이용한 Polypropylene의 연신거동 연구

박 제 명<sup>†</sup> · 엄 규 영

삼성종합화학연구소

(1996년 10월 28일 접수)

### Studies on the Characteristic Properties of Oriented Polypropylene Using Wide Angle X-ray Diffraction

Jemyung Park<sup>†</sup> and Kyuyoung Eom

Samsung General Chemical Technology Center, Taejeon 305-380, Korea

(Received October 28, 1996)

**요약:** 광각 X-선회절을 이용하여 casting polypropylene (CPP)과 isotactic polypropylene (iPP)의 일축연신, 이축연신에 따른 결정화거동 연구를 수행하였다. 실험결과 CPP의 결정구조는 비결정 영역의 기여도에 따라 결정되는 냉각구조,  $\alpha$ -결정구조를 이용하여 해석이 가능하며, 이를 통하여 CPP의 결정화조건, 가공조건에 대한 정보를 얻을 수 있었다. 또한 iPP 연신실험을 통하여 mechanical drawing에 의한 b-축 배향 현상을 관찰하였다. IPP의 b-축 배향을 새롭게 정의된  $\alpha$ -결정내 (040)면의 분포인  $K_b$ -값 (b-축 배향 지수)을 이용하여 해석할 수 있었으며, 이를 통하여  $K_b$ -값의 높은 재연성을 확인할 수 있었다.

**ABSTRACT:** Wide-angle X-ray diffraction has been used to investigate different crystallization behavior of casting polypropylene (CPP) and that of uniaxially, biaxially oriented isotactic polypropylene (iPP). It is proved that the crystal structure of CPP can be analyzed by contribution of amorphous to the crystal structure of quenched,  $\alpha$  of iPP, the processing and crystallization condition of CPP is well characterized by that structure. The occurrence of b-axis orientation under mechanical drawing was also observed. Introducing the newly defined  $K_b$ -value (b-axis orientation index), which is relative intensity of (040) plane in  $\alpha$ -crystal, orientation mechanism of iPP under drawing is well described.

**Keywords:** isotactic polypropylene, crystallization, uniaxial, biaxial drawing, orientation, b-axis orientation index,  $K_b$ -value.

## 서 론

Isotactic polypropylene (iPP)의 결정구조는 분자량분포, 입체규칙성 (isotacticity; II) 등 iPP 고유의 특성과 결정화과정에 영향을 받는다. 여러 연구들은<sup>1</sup> iPP가 비결정과 결정의 중간형태인 smetic (quenched form)구조와  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ 의 상이한 결정구조로 존재함을 밝힌 바 있다. IPP의 결정구조는 monoclinic ( $\alpha$ ), hexagonal ( $\beta$ ), triclinic ( $\gamma$ )의 구조가 일

반적으로 받아들여지고 있으나, 급냉구조 (quenched form)가 cubic, tetragonal의 별도의 결정구조와 hexagonal, monoclinic 결정의 disorder packing된 구조 등으로 제안되어 있고,  $\beta$ -결정을 trigonal로,  $\gamma$ -결정을 orthorhombic으로 보고되는 등<sup>1</sup> iPP의 결정구조에 관한 논의는 계속 진행 중이다. 이러한 논의를 통하여 iPP의 결정구조와 결정화거동에 관한 연구는 활발히 진행되고 있으나 이들 결정구조간의 상호작용과 상전이 등에 관한 연구, 특히 상업적인

중요성을 갖는 casting polypropylene (CPP)의 결정화거동과 iPP 연신시 유발되는 배향에 관한 체계적인 연구는 미미한 실정이다. IPP의 상전이와 배향에 관한 연구는 Chu 등의<sup>2</sup>  $\beta$ -form PP의 결정상 변형에 관한 연구, Hibi 등의<sup>3</sup> 극점도, 소각 X-선회절을 이용한 iPP의 배향에 관한 연구 등이 있으나  $\beta$ -핵제 등 특별한 시료의 처리과정으로 처리된 iPP의 상전이 현상을<sup>2</sup> 연구한 것이며, 실험과정과 결과해석 등 방법이 복잡하여 실제 적용에는 어려움이 있다. 따라서 iPP 연신특성 및 배향측정을 위한 새로운 방법의 개발이 요청된다.

광각 X-선회절기 (wide-angle X-ray diffraction; WAXD)를 이용한 iPP의 연신 및 배향특성에 관한 연구를 위해서는 iPP의 결정특성과 연신에 따른 회절면의 변화와 상전이 현상에 관한 이해가 필요하다. Turner-Jones 등은<sup>4</sup>  $\beta$ -결정의 characterization을 위하여  $\beta$ (300)면의  $\alpha$ -결정에 대한 상대적인 비인  $K$ -값을 제안하였으며, 유사한 방법을 이용하여  $\gamma$ -결정지수가<sup>5</sup> 정의되었다. Chu 등은<sup>2</sup>  $K$ -값을  $\beta$ -form PP의 일축연신 (uniaxial drawing)에 의한 변형 (deformation) 연구에 적용하였고, Meille 등은<sup>6</sup>  $\beta$ -iPP 구조연구를 통하여 배향이 유발되면  $\alpha$ -nucleation의 속도가  $\beta$ -결정의 성장속도보다 작아져, non- $\beta$  반사 (reflection)보다  $\beta$ -반사의 영향이 크게 나타나고,  $\beta \rightarrow \alpha$  상전이에는 용융 (melting)에 의한 재결정 과정이 필요함을 밝혔다. 그는  $\beta$ -결정을 단독으로 검출하기는 힘들며  $\alpha$ -결정이 불균일하게  $\beta$ -결정의 iPP matrix에 분포되어 있음을 제시하였다. 또한 Radhakrishnan 등은<sup>7</sup> 가공조건에 따른 iPP의 배향 연구를 통하여  $\alpha$ -결정의 (040) 반사강도가 압출필름의 권취속도 (take up speed)에 비례함을 증명하였다. 그는 이러한 현상이 (0k0) 방향의 b-축 배향 (b-axis orientation)에 의한 결과로 단방향 배향 (uniaxial orientation)은 (040) 반사의 강도를 증가시키는 등 반사면 강도의 재배열을 유발하며,  $\alpha$ (040),  $\alpha$ (110) 반사의 상대적인 비가 복굴절 (birefringence)에 비례함을 보고한 바 있다. 이외에도 Trotignon 등은<sup>8</sup>  $\alpha$ -결정의 배향도를 (110), (130)면의  $\alpha$ -결정면에 대한 상대적인 강도비인 배향지수 ( $A_{110}$ ,  $A_{130}$ )를 이용하여 나타낼 수 있으며, 배향도가 커짐에 따라 (111), (041) 반사의 강도가 감소하

거나 사라지고 (110), (130) 반사가 증가한다는 사실을 발견하였다. 또한 Binsbergen 등은<sup>9</sup> (040) 반사의 강도는 배향이 증가함에 따라 증가하며, 이때 c-축,  $a^*$ -축이 새로운 fiber axis를 형성하면서 이들 축에 배향된 결정이 (040) 반사의 강도를 증가시켜 epitaxial double orientation을 유발한다는 연구결과를 발표한 바 있으며, Zipper 등은<sup>10</sup> 이를 iPP의 연구에 적용하였다.

본 연구는 CPP의 결정특성과 iPP의 일축연신, 이축연신에 의한 결정화거동과 배향특성 고찰을 위한 실험적인 방법을 개발하고, 이를 가공조건, 연신조건이 다른 iPP에 적용하여 iPP의 연신 및 배향 특성을 규명하는 것이다. 이를 위하여 일축연신, 이축연신에 따른 iPP의 결정구조에 관한 연구를 수행하였다.

## 실 험

**실험조건.** 시료는 삼성종합화학(주)의 polypropylene인 HF31C (MI=3, II=97)를 사용하였다. 실험에 사용된 시료는 Placo의 casting film machine (T40.400)과 Iwamoto Seisakusho사의 이축연신측정장치 (BIX-702-S)를 이용하여 제조하였으며, X-선회절 실험은 Rigaku사의 광각 X-선회절분석기 (wide angle X-ray diffractometer Rint2000; WAXD)로 수행하였다. 실험은 CPP M/C을 이용하여 제조한 casting polypropylene (CPP)을 두께 별로 Fig. 1과 같이 제조한 후, 100, 300, 400  $\mu$ m CPP의 두께에 따른 X-선 회절을 측정하였으며, 이중 300  $\mu$ m의 sheet를 145  $^{\circ}$ C에서 일축/이축 연신시켜 시료를 제조한 후 연신방향으로 PP의 주요 회절면이 나타나는  $2\theta=10^{\circ} \sim 30^{\circ}$ 에서  $2^{\circ}/\text{min}$ 으로 측정 (40 kV  $\times$  40 mA)하였다.

**결과해석.** 측정결과는 연신 등 후가공이 없는 CPP의 경우에는  $\alpha$ -결정, 냉각구조 (quenched form)의 발달 정도와 비결정 영역의 해석결과를 모사실험 등을 통하여 예측하였으며, 연신시료의 경우에는 기존에 제안된 광각 X-선회절 결과를 이용한 iPP의 배향에 관한 식을<sup>8-10</sup> 개선하여 아래와 같이 (040) 반사의 상대적인 비인  $K_b$ -값을 정의하고 이를 이용하여 연신시료의 실험결과를 해석하였다.

본 연구에 도입한  $K_b$ -값은  $\alpha$ -결정내의 (040) 반

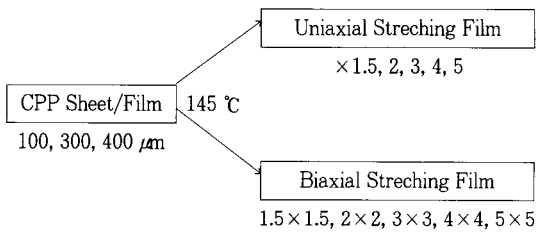


Figure 1. Sample preparation and its procedure.

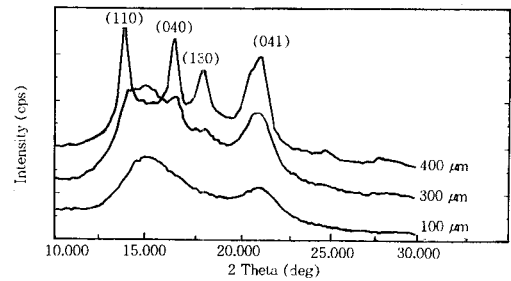
$$K_b = \frac{h(040)}{h(110) + h(040) + h(130) + h(111/041)}$$

사의 분포를 나타낸 것으로  $K_b$ -값은  $\alpha$ -결정내에서의 b-축 배향 지수이다. 따라서  $K_b$ -값은 배향이 증가함에 따라 c-축,  $a^*$ -축에 배향된 결정이 (040) 반사의 강도를 증가시키면서 나타나는 epitaxial double orientation의 정도를 의미한다.<sup>8,9</sup> 식에서  $h(hkl)$ 은 (hkl) 격자의 반사면 강도의 크기를 나타내는 것으로, 식에서 볼 수 있듯이  $K_b$ -값은 배향이 증가함에 따라 발달하는 (040) 반사의 강도에 비례한다.

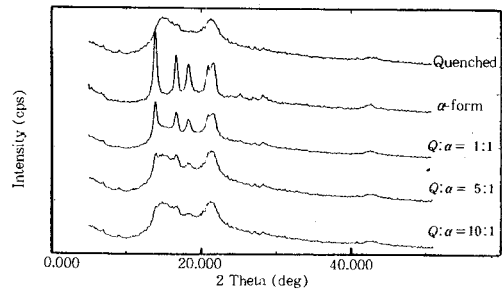
## 결과 및 고찰

IPP의 결정화는 iPP 고유의 성질뿐만 아니라 가공온도, 연신효과 등 결정화 조건에 많은 영향을 받는다. 특히 연신시 유발되는 냉각조건, 연신비 등 가공조건은 다양한 상전이를 유발하며, 최종 결정의 형상을 통하여 상이한 가공상태와 열이력, 결정화거동을 예측할 수 있다. 이장에서는 iPP의 X-선회절 특성을 이용하여 CPP와 iPP 연신시료의 결정화거동과 배향특성을 살펴볼 것이다.

**CPP 실험결과.** Casting polypropylene (CPP)은 입체규칙성, 분자량분포 등 iPP 고유특성 이외에도 성형시 용융상태의 거동과 냉각 등에 따라 결정화거동이 다르게 나타날 것이므로 결정화거동을 예측하기 위해서는 시료 제조시 냉각조건, 연신비 등의 영향을 고려하여야 한다. Medelina-Rodriguez 등은<sup>11</sup> 결정의 성장을 molecular segment의 연속적인 nucleation 과정으로 설명하였다. 그는 결정의 성장을 냉각정도 (degree of supercooling)의 함수로 정의하고 결정화에 따라 morphology, 결정구조, 성장속도가 달라진다는 secondary nucleation에 관한 연구를 수



(a)



(b)

Figure 2. Wide angle X-ray diffraction pattern according to the thickness of CPP (a) and the computer simulation results of CPP.

행한 바 있다. Sauer 등은<sup>12</sup> rigid amorphous fraction (RAF) 값을 정의하여 RAF 값이 증가함에 따라 lamellar 결정의 발달이 용이하며, PP의 경우 RAF 값은 온도가 증가함에 따라 높아지며 이로 인하여 배향의 유발이 용이함을 밝힌 바 있다.

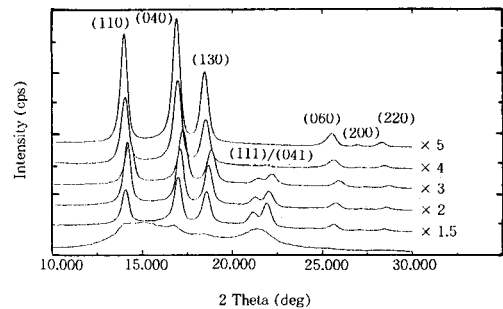
Fig. 2는 두께에 따른 CPP의 X-선회절 도형 (a)과 이들 결정의 형상을 모사실험한 결과 (b)이다. Fig. 2(a)에서 볼 수 있듯이 100 μm 시료는 비결정영역의 영향으로 급냉구조를 유지하고 있으나 400 μm 시료는  $\alpha$ -form의 전형적인 결정구조인 monoclic 회절면에 일치하고 있으며, T-die 압출시 급냉에 의한 영향으로  $2\theta=21^\circ$  부근의 (111)/(041) 면의 분리가 거의 일어나지 않고 있다.<sup>14</sup> 또한 300 μm 시료의 전체적인 회절면은 급냉구조를 유지하고 있으나 그림에서 볼 수 있듯이 (110), (040), (130)면 등 결정영역이 증가하여 상대적으로 비결정 영역이 줄어든  $\alpha$ -form의 잔형을 나타내고 있어  $\alpha$ -form과 quenched form의 중간형태의 결정구조를 보여주고 있다. 이 결과에서 동일한 가공조건 하에서 두께가 증가할수록

결정의 형상은 비결정 영역이 감소하여  $\alpha$ -구조에 가깝게 접근하고 있음을 알 수 있으며, 이는 300  $\mu\text{m}$ 의 결정구조를 모사실험 결과에서도 예측할 수 있다. Fig. 2(b)는 급냉으로 제조된 급냉구조와 140  $^{\circ}\text{C}$ 에서 2시간 결정화시킨 전형적인  $\alpha$ -결정구조를 이용하여 CPP의 결정구조를 모사실험한 결과이다. 그림에서 볼 수 있듯이 결정내의 급냉구조의 비를 증가시키기에 따라 회절면은 300  $\mu\text{m}$  CPP 시료의 실험결과에 가깝게 접근하고, 이후 급냉구조로 진행되고 있음을 볼 수 있다. 이상의 결과에서 CPP의 결정은 결정, 비결정 영역의 기여도에 따라  $\alpha$ , 급냉구조의 결정을 형성하며, CPP의 두께, 냉각시 결정의 형성조건에 따라 결정구조가 달라짐을 알 수 있다. 즉, reshearing, 핵제, 배향 등 외부적인 영향이 없다면, CPP 가공시 영향을 미치는 변수는 결정화시간과 급냉정도(온도편차)이므로 CPP의 결정구조는 결정, 비결정 영역의 기여도에 따라  $\alpha$ -form과 quenched form 등 결정구조가 결정될 것이며, 이를 통하여 CPP의 가공조건에 관한 정보를 얻을 수 있다.

**일축연신 (Uniaxially Drawn).** 일축연신 (uniaxially drawn) 시료는 이축연신기를 이용하여 145  $^{\circ}\text{C}$ 에서 300  $\mu\text{m}$  CPP를 연신하여 제조하였다. Table 1은 일축연신 시료의 측정결과를, Fig. 3은 일축연신 시료의 X-선회절 도형을 나타낸 것으로 회절면은 monoclinic의  $\alpha$ -결정에 indexing한 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이 비결정 영역의 영향이 큰 급냉구조 (quenched form)의 무연신 시료가 일축연신에 의해서 전형적인  $\alpha$ -결정으로 변화하고 있다. 연신비가 증가할수록 (111), (041) 반사의 강도가 줄어들어 4배, 5배 연신시료에서는 관찰되지 않고 있으며, 연신비가 높아질수록 (110), (130), (040) 반사 등  $\alpha$ -결정의 배향 지수 ( $A_{110}$ ,  $A_{130}$ ),<sup>10</sup>  $K_b$ -값에 영향을 미치는 결정면의 강도가 증가하고 있다. 특히 4배, 5배 연신시료의 경우에는 (111), (041) 반사의 강도가 나타나지 않아 이들 반사면과 (110), (130) 반사의 강도 비인  $\alpha$ -결정의 배향 지수 ( $A_{110}$ ,  $A_{130}$ )가 1.0이 되어 배향이 급격히 진행되었음을 알 수 있다.<sup>10</sup> Fig. 4는 b-축 배향의 정도인 (040) 반사의 분포- $K_b$ -값-를 연신배율에 따라 도시한 것으로 연신배율이 증가하면서 (040) 반사의 상대적인 강도인 b-축 배향 지수( $K_b$ -값)가 증가함을 볼 수 있다.

**Table 1. Wide Angle Diffraction Pattern of Uniaxially Drawn Sample (145  $^{\circ}\text{C}$ )**

| sample  | relative intensity (%) |       |       |             |       | $K_b$ -value |
|---------|------------------------|-------|-------|-------------|-------|--------------|
|         | (110)                  | (040) | (130) | (111)/(041) | (060) |              |
| 1.5배 연신 | 75                     | 100   | 93    | 30/52       | 12    | 0.286        |
| 2배 연신   | 100                    | 92    | 66    | 16/25       | 10    | 0.308        |
| 3배 연신   | 79                     | 100   | 65    | 13/22       | 11    | 0.358        |
| 4배 연신   | 80                     | 100   | 55    |             | 9     | 0.426        |
| 5배 연신   | 88                     | 100   | 59    |             | 10    | 0.405        |



**Figure 3.** Wide angle X-ray diffraction pattern of uniaxially drawn sample.

Fig. 3의 회절도형에서 연신비가 증가할수록 b-축 방향의 (040), (060) 반사의 강도가 증가하고 있으며, 이는 연신으로 b-축 방향의 (0k0) 배향이 유발되는 것을 보여주는 것으로 (040) 반사의 증가가 연신비에 따라 증가한다는 Radhakrishnan 등의<sup>7</sup> 보고와 일치한다. 즉 일축연신으로 결정화와 배향이 동시에 진행되며, 이때 배향의 영향으로 반사면의 변이가 유발되며 이는 b-축 배향 지수인  $K_b$ -값을 이용하여 나타낼 수 있다. Zipper 등은<sup>10</sup> iPP가 배향될 때 (040) 반사의 강도 증가는 a\*-축, c-축으로 배향된 결정의 영향이며, 이로 인하여 새로운 섬유축이 형성되는 epitaxial한 중복된 배향 (epitaxial double orientation) 과정을 설명하였다. Fig. 4에서 연신 시료의  $K_b$ -값이 4배 연신시료가 5배 연신시료보다 작아지는 현상이 나타나는데 이는 고배향시 epitaxial한 중복된 배향 (b-축 배향)에 기여하는 a\*, c-축에 배향된 결정의 영향이 작아지는 것이라 생각된다.

**이축연신 (Biaxially Drawn).** 일축연신 시료와 같이 이축연신 (biaxially drawn) 시료도 145  $^{\circ}\text{C}$ 에서 이축연신기로 동시 연신하여 제조하였다. Fig. 5는 이축연신 film의 연신비에 따른 X-선회절 도형을 나

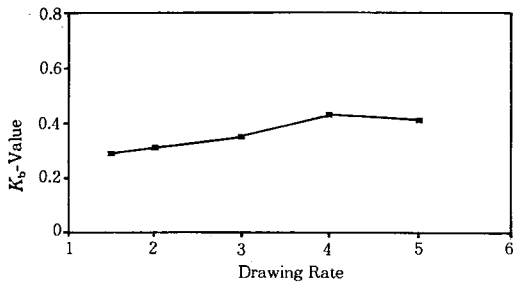


Figure 4.  $K_b$ -value of uniaxially drawn sample according to the drawing ratio.

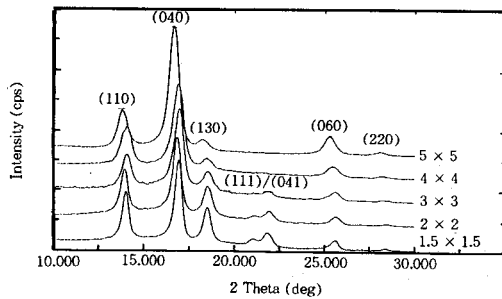


Figure 5. Wide angle X-ray diffraction pattern of biaxially drawn sample.

탄넨 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이 이축연신시 연신비가 증가함에 따라 배향의 영향으로 회절면의 변형이 유발되며, 회절면의 변형은 (040) 반사에서 두드러지게 나타나고 있다. Fig. 5에서 연신비가 증가할수록 (040) 반사의 강도가 증가하고 4×4, 5×5 배 연신시료에서 (111)/(041) 회절면을 관찰할 수 없는 등 일축연신 시료의 측정결과와 비슷한 경향을 보이고 있으나, 일축시료에서 보다 (111), (041) 반사강도의 감소가 빠르게 진행되고 있고, (110), (130) 반사에 비하여 (040) 반사의 강도가 급격히 증가하는 특성을 보인다. 이는 이축연신시에는  $a^*$ -축,  $c$ -축에 배향된 결정이 (040) 반사의 증가에 일축연신시보다 크게 기여함을 보여주는 것이다. 즉, 이축연신시에는 일축연신시보다  $b$ -축 배향의 영향이 크게 작용하여 (040) 반사의 발달이 활발해짐을 나타내는 것이다. Table 2는 이축연신 시료의 연신비에 따른 회절면과  $K_b$ -값을, Fig. 6은 이를 연신비 별로 도시하여 일축연신 시료와 비교한 것이다. Table 2와 Fig. 6에서 볼 수 있듯이 이축연신시  $a^*$ -축,  $c$ -축에 배향된 결정의 (040) 반사에 대한 기여도는 연신

Table 2. Wide Angle Diffraction Pattern of Biaxially Drawn Sample (145 °C)

| sample  | relative intensity (%) |       |       |             |       | $K_b$ -value |
|---------|------------------------|-------|-------|-------------|-------|--------------|
|         | (110)                  | (040) | (130) | (111)/(041) | (060) |              |
| 1.5×1.5 | 59                     | 100   | 43    | 9/16        | 11    | 0.441        |
| 2×2     | 56                     | 100   | 38    | 7/12        | 9     | 0.469        |
| 3×3     | 42                     | 100   | 26    | 4/5         | 10    | 0.565        |
| 4×4     | 48                     | 100   | 14    |             | 12    | 0.617        |
| 5×5     | 32                     | 100   | 10    |             | 14    | 0.704        |

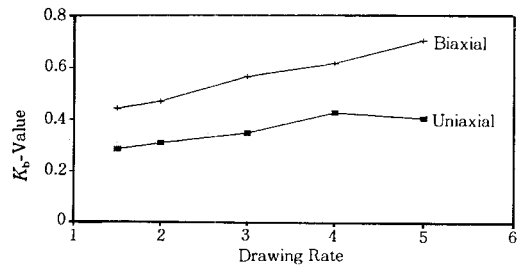


Figure 6.  $K_b$ -value of biaxially drawn sample according to the drawing ratio.

비가 증가할수록 활발히 진행되어 (040) 반사의 강도를 증가시키고, (040) 반사의 발달정도를 나타내는  $b$ -축 배향 지수인  $K_b$ -값으로 일축연신에서와 마찬가지로 이축연신시 연신에 의한 배향정도를 표현할 수 있음을 알 수 있다.

**BOPP 응용.** 전장에서 논한 실험결과를 상업화된 이축연신 PP (biaxial orientation polypropylene; BOPP) film의 연신공정해석에 적용하였다. BOPP의 결정화거동은 CPP에서와 마찬가지로 냉각조건, 연신비 등의 영향을 고려하여야 한다. BOPP film의 제조는 T-die에서 압출된 sheet의 냉각과 preheating 후 MD 방향연신, 이어서 수행되는 TD 방향의 연신과 winding이다. 따라서 예측가능한 결정의 형상은 용융상태에서 냉각시  $\alpha$ , 급냉구조의 혼합된 결정구조와 일축, 이축연신시 배향에 의한 결정구조의 변형이다. 아래는 BOPP film의 생산조건을 block diagram화한 것이며, Fig. 7과 Table 3은 각각 공정별로 채취한 iPP의 X-선회절 도형과 회절면의 강도를, Fig. 8은  $b$ -축 배향 지수인  $K_b$ -값을 나타낸 것이다.

Fig. 7에서 결정은 T-die에서 제조된 sheet (2 mm)의 경우  $\alpha$ -구조에 가깝게 형성됨을 알 수 있

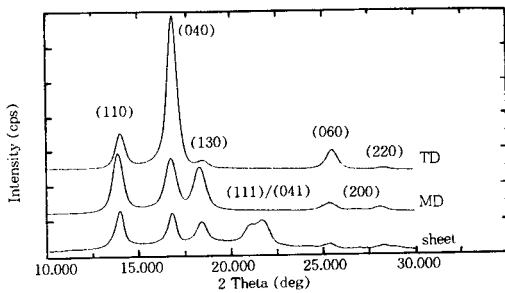
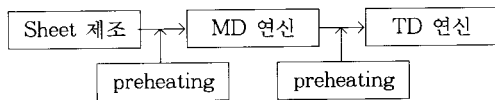


Figure 7. Wide angle X-ray diffraction pattern of commercial BOPP product line.

Table 3. WAXD Pattern and (040) Crystal Size (Å) of Commercial BOPP According to Their Process Line

| sample     | relative intensity (%) |       |       |             |       | $K_b$ -value | (040) plane crystal size (Å) | (040) plane intensity (cps) |
|------------|------------------------|-------|-------|-------------|-------|--------------|------------------------------|-----------------------------|
|            | (110)                  | (040) | (130) | (111)/(041) | (060) |              |                              |                             |
| sheet(2mm) | 100                    | 95    | 58    | 51/58       | 9     | 0.241        | 126.5 Å                      | 2,651                       |
| MD연신(×5)   | 61                     | 95    | 100   | -           | 35    | 0.371        | 117.9 Å                      | 5,255                       |
| TD연신(×9)   | 23                     | 100   | 6     | -           | 15    | 0.775        | 117.7 Å                      | 29,726                      |



다. 이후 MD(machine direction)연신으로 배향이 유발되어 (111), (041) 반사가 사라지고 (110), (130), (040) 반사의 강도가 증가하며, Table 3과 Fig. 8에서 볼 수 있듯이 TD(transverse direction) 연신후 a\*-축, c-축에 배향된 결정의 (040) 반사에 대한 결정의 기여도가 증가하여 b-축 배향 지수인  $K_b$ -값을 증가시킨다. 즉 이축연신의 경우 상업적인 BOPP의 MD, TD 축차공정과 전장의 양방향 동시 연신에서 모두 연신비가 증가할수록 b-축 배향 지수 ( $K_b$ -값)가 커지고 이 값으로 iPP의 연신에 의한 배향과정을 설명할 수 있다.

또한,  $2\theta=16^\circ$  부근의 (040) 반사면의 결정크기 (crystal size)가 연신시 감소함을 볼 수 있다. 이는  $\alpha$ 구조, 냉각구조를 갖는 iPP가 연신시 배향에 의하여 생성된 다른 결정( $\beta$ -phase)의 영향으로 사료된다.  $2\theta=16^\circ$  부근은  $\alpha$ -phase (040) 반사와  $\beta$ -phase (300) 반사가 혼재하는 영역이며, 이로 인하여 Table 3과 같이 동 영역을 하나의 회절면으로 가정하여

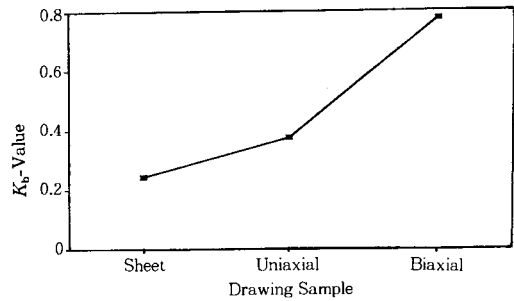


Figure 8.  $K_b$ -value of MD, TD drawn sample of commercial BOPP product line.

Sherrer 식으로 계산한 결정의 크기는 회절면의 강도가 증가함에도 불구하고 감소하는 현상을 나타낸다. 이런 현상에서 연신시 배향에 의한  $\beta$ -상전이 현상을 추정할 수 있으나 이에 는 좀더 상세한 실험이 필요하다.

## 결 론

본 연구를 통하여 얻은 iPP 연신 film의 결정화거동, 모사실험,  $K_b$ -값 등을 이용하여 iPP 연신거동에 따른 결정특성과 배향특성을 살펴볼 수 있었으며, 동 결과를 상업화된 BOPP 연신공정에 적용한 결과 높은 재연성을 얻을 수 있었다. 본 연구를 통하여 파악된 CPP의 결정화거동 및 iPP의 연신거동은 다음과 같다.

CPP의 결정은 결정, 비결정 영역의 기여도에 따라 비결정 영역의 영향이 적을 경우에는  $\alpha$ -결정구조로, 비결정 영역의 영향이 클 경우에는 quenched form에 가까운 결정구조를 지니게 됨으로 이들 결정의 형상으로 CPP 결정화시 가공조건에 대한 정보를 얻을 수 있다. 이후 연신시 (일축/이축) 온도조절 (temperature gradient), shearing force 등으로 인하여 결정화와 배향이 유발된다. 이때 연신에 의한 배향의 영향으로 iPP 결정의 회절면의 변형이 유발되며, 이는 (111), (041) 반사강도의 급격한 감소와 함께 배향에 관계된 (040) 반사강도를 증가시키고, 배향의 정도는 (040) 반사의 상대적인 비인 b-축 배향 지수인  $K_b$ -값을 이용하여 나타낼 수 있다. iPP의 연신에 의한 배향특성은 일축연신의 경우에는

(110), (130), (040) 반사가 배향이 유발되면서 증가하고 a\*-축, c-축에 배향된 결정의 (040) 반사에 대한 기여도가 작은 반면, 이축연신에서는 이들의 (040) 반사에 기여도가 크게 나타남을 볼 수 있다.

**감사의 글:** 시편준비에 도움준 조용수씨와 원고작성시 자료정리 등 도움을 준 최민주씨에게 감사의 마음을 전하며, 일일이 나열하지는 않았지만 본 연구의 내용이 충실할 수 있도록 많은 유익한 조언과 토론을 아끼지 않으신 고객지원팀 여러분께 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

1. Bruckner and S. V. Meille, *Nature*, **340**, 455 (1989); D. R. Morrow and B. A. Newan, *J. Appl. Phys.*, **39**, 4944 (1968); B. Lotz, S. Graff, and J. C. Wittmann, *J. Polym. Sci. (B)*, **24**, 2017 (1986); G. Kalay, P. Allan, and M. J. Bevis, *Polymer*, **35**, 2480 (1994); P. Jacoby, B. H. Bersted, W. J. Kissel, and C. E. Smith, *J. Polym. Sci. (B)*, **24**, 461 (1986); Z. Mencik and D. R. Fitchmun, *J. Polym. Sci.*, **11**, 973 (1973); G. Kalay, P. Allan, and M. J. Bevis, *Plastic, Rubbers and Composites Processing and Application*, **23**, 71 (1995); P. B. McAllister T. J. Carter, and R. M. Hinde, *J. Polym. Sci.*, **16**, 49 (1978); G. Natta and P. Corradini, *Nuovo Cimento, Suppl.*, **15**, 40 (1960); R. L. Miller, *Polymer*, **1**, 135 (1960); J. A. Gailey and R. H. Ralston, *SPE Trans.*, **4**, 29 (1964); G. Bodor, M. Grell, and A. Kallo, *Faserforsch. Textil-Tech.*, **15**, 527 (1964); G. Y. Shi, X. D. Zhang, Y. H. Cao, and J. Hong, *Makromol. Chem.*, **187**, 633 (1986); J. H. Purk, K. S. Chae, K. Y. Eom, C. H. Choi, *Jansuny Technical Research Paper*, **8**(3), 117 (1995).
2. F. Chu, T. Yamaoka, and Y. Kimura, *Polymer*, **36**, 2523 (1995); F. Chu, T. Yamaoka, H. Ide, and Y. Kimura, *Polymer*, **35**, 3442 (1995).
3. S. Hibi, T. Niwa, C. Wang, and T. Kyu, *Polym. Eng. Sci.*, **35**, 902 (1995); S. Hibi, T. Niwa, J. Mizukami, C. Wang, and T. Kyu, *Polym. Eng. Sci.*, **35**, 911 (1995); A. K. Taraiya, G. A. J. Orchard, and I. M. Ward, *J. Polym. Sci.*, **31**, 641 (1993).
4. A. Turner-Jones, J. M. Aizlewood, and D. R. Beckett, *Makromol. Chem.*, **74**, 134 (1964).
5. K. D. Pae, *J. Polym. Sci. A-2*, **6**, 657 (1968); G. Kalay, Z. Zhong, P. Allan, and M. J. Bevis, *Polymer*, **37**, 2077 (1996).
6. S. V. Meille, D. R. Ferro, S. Bruckner, F. J. Padden, and A. J. Lovinger, *Macromolecules*, **27**, 2615 (1994).
7. S. Radhakrishnan, K. Kane, A. Kadu, and H. P. Natu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **58**, 571 (1995).
8. J. P. Trotignon and J. Verdu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **34**, 1 (1987).
9. F. L. Binsbergen and B. G. M. Lange, *Polymer*, **9**, 23 (1968).
10. P. Zipper, A. Janosi, W. Geymayer, E. Ingolis, and E. Fleischmann, *Polym. Eng. Sci.*, **36**, 467 (1996).
11. F. J. Medeline-Rodriguez and P. J. Phillips, *Macromolecule*, **28**, 7744 (1995).
12. B. B. Sauer and B. S. Hsiao, *Polymer*, **36**, 2553 (1995).