

일반논문(Articles)

신디오택틱 폴리프로필렌과 아이소택틱 폴리프로필렌의 결정화 거동 비교

이상원[†] · 허완수 · 현욱 · 이동호* · 노석균**

숭실대학교 환경화학공학과, *경북대학교 고분자공학과, **영남대학교 화학공학부
(2002년 1월 26일 접수, 2003년 9월 8일 채택)

Comparison of the Crystallization Behavior of Syndiotactic Polypropylene and Isotactic Polypropylene

Sang-Won Lee[†], Wansoo Huh, Uk Hyun, Dongho Lee*, and Seok Kyun Noh**

Department of Chemical and Environmental Engineering, Soongsil University,
1-1, Sangdo-dong, Dongjak-gu, Seoul 156-743, Korea

* Department of Polymer Science, Kyungpook National University,
1370, Sangyeok-dong, Buk-gu, Daegu 702-701, Korea

** School of Chemical Engineering and Technology, Youngnam University,
214-1, Dae-dong, Gyeongsan 712-749, Korea

[†]e-mail : lswon@ssu.ac.kr

(Received January 26, 2002; accepted September 8, 2003)

초록 : 입체규칙성이 다른 폴리프로필렌 (PP)의 결정화 거동을 비교하였다. 결정화 조건은 신디오택틱 폴리프로필렌 (sPP)과 아이소택틱 폴리프로필렌 (iPP)의 단위 결정 격자, 라멜라 구조, 구정의 성장에 영향을 주었다. 냉각속도가 증가할수록 결정 구조의 안정성이 감소하였으며, 냉각속도에 따른 구조적 변화는 iPP가 sPP보다 크게 나타났다. sPP는 1 °C/min 이하의 속도로 서냉될 때 body centered cell III의 fully antichiral packing 구조를 형성하였고 sPP가 primitive cell II 구조를 형성할 때, 결정 격자와 라멜라 구조는 열이력의 영향을 작게 받은 것으로 확인되었다. 최대 결정화 온도에서 결정화 속도는 iPP가 sPP보다 빠르게 나타났다.

ABSTRACT : The study was made to compare the crystallization behavior of polypropylene (PP) with different stereo-regularity. The unit cell parameters, lamellar structure of PP, and the growth of their spherulites were strongly dependent upon the crystallization condition. It was shown that metastable structure appeared with increasing cooling rate. The structural change of isotactic PP (iPP) was larger than that of syndiotactic PP (sPP). The crystal structure of sPP showed body centered cell III when it is cooled down with 1 °C/min. When sPP was grown to primitive cell II structure, both unit cell and lamellar structure were less affected by a cooling rate. The overall crystallization rate of iPP was faster than that of sPP.

Keywords : crystallization, kinetics, crystal structure, polypropylene.

1. 서론

결정성 고분자에 대한 결정화 거동 연구는 대부분 등온조건에서 이루어져 왔으나 일반적인 상업적 공정들은 비등온조건에서 이루어진다. 결정성 고분자의 결정

영역은 가공조건, 용융으로부터 냉각되는 속도에 크게 영향을 받는다. 아이소택틱 폴리프로필렌 (iPP)의 경우 첨가제들이나 불순물에 의해서 monoclinic α form이 형성되고, β nucleating agent에 의해 hexagonal β form이 형성된다. 그리고 가압 조건에서는 triclinic γ form이 형성

되는 것으로 알려져 있다.^{1,2} 더욱이 α form과 β form은 열이력에 따라 열역학적 안정성의 차이를 갖는 전이형태 (α 또는 β')가 유도되고 용융 중 MRM (melt-recrystallization-remelting) 거동을 나타내며, 신디오택틱 폴리프로필렌 (sPP)도 유사한 거동을 보이는 것으로 보고되고 있다.^{3,4} Lovinger, Lotz 등의 연구에 의하면, sPP의 결정구조는 sPP 사슬의 chirality에 따라 C-centered cell I (fully isochiral), primitive cell II (antichiral), body-centered cell III (fully antichiral) 구조를 보일 수 있다고 연구되었다. 입체규칙성이 낮은 sPP는 cell I, II를 보이고 높은 입체규칙성을 갖는 sPP는 고온에서 등온 결정화시킬 경우에서만 cell III 구조가 나타날 뿐, 저온에서 결정화되거나 급랭될 때는 cell III이 형성되지 않는다고 보고되었다.⁴ 본 연구에서는 PP 입체규칙성의 차이에 의한 sPP와 iPP의 결정화 거동과 열이력에 따른 결정구조의 차이를 고찰하였다. 결정화 거동은 등온조건과 비등온조건을 비교하였으며, 결정구조는 단위 격자 수준에서 라멜라, 구정 수준까지 체계적으로 비교하였다.

2. 실험

시료. 고분자 시료의 분자량과 분자량 분포는 젤 투과 크로마토그래피 (GPC)를 사용하여 결정하였다. GPC는 Polymer Lab. Co.의 PL GPC-210을 이용하였으며 안정제와 용매는 Irganox 1010과 1,2,4-trichlorobenzene을 사용하였다. sPP와 iPP의 입체규칙성을 정량하기 위하여 ¹³C 핵자기 공명 (¹³C NMR)분석을 하였으며 ¹³C NMR은 JEOL 300MHz FT-NMR 기기를 사용하였다. 용매는 1,2,4-trichlorobenzene를 사용하였고 130 °C에서 측정하였다. 본 연구에 사용된 시료는 sPP는 메탈로센 촉매로 합성되었으며, iPP는 Ziegler-Natta 촉매로 합성된 상용화된 등급 (효성 T&C, F300)을 사용하였으며 이들의 물성 값을 Table 1에 나타내었다.

시료는 hot press를 사용하여 180 °C에서 두께 0.5 mm와 1 mm의 sheet mold에서 5 atm 하에서 5분 동안 용융시킨 후, 압력을 풀어주어 sheet에 잔류하게 될 응력을 제거하였다. 만들어진 sheet에서 부분 절취하여 열분석과 X-선 산란 실험의 시료로 사용되었다. 또한 편광현미

경의 시료로서 50 μ m의 필름을 제조하여 사용하였다.

시차주사열량계 (Differential Scanning Calorimetry). 모든 열분석에서 시료를 200 °C에서 5분간 질소기류하에서 용융시켜 열이력을 일정하게 유지하였다. 결정화 거동은 Mettler DSC 821 module을 사용하였고 등온, 비등온 실험조건에서 각각 분석되었다. 비등온조건은 시료를 200 °C에서 4분간 예열한 후, 5, 7, 10, 15, 20 °C/min의 속도로 냉각하였으며 모든 시료는 20에서 200 °C의 온도 영역에서 실험되었다. 그리고 등온조건은 DSC 발열곡선의 초기부분과 기기의 열안정화 시간을 고려하여 5개의 온도에서 실험하였다. 시료는 분석에서의 오차를 줄이기 위하여 지름 3 mm, 두께 0.5 mm의 원판형으로 절취하여 약 4 mg으로 정량하였으며 질소기류 (100 mL/min)하에서 실험되었다.

X-선 산란 (WAXS, SAXS). X-선 산란 실험을 위하여 포항 가속기연구소 (PAL, Korea)의 1B2 White beam line (2GeV)을 사용하였다. 두께 1 mm의 시료 필름의 결정화 조건을 정밀하게 유지하기 위하여 Linkam Heating Stage THMS 600 module (controller, TP92 & LNP)로 1, 5, 7, 10 °C/min 그리고 20 °C/min의 5가지 냉각속도로 준비하여 급랭시킨 시료와 비교하였다. 시료와 detector의 거리는 WAXS 실험은 13 cm, SAXS 실험은 110 cm였으며 산란결과를 dark current, 폴리이미드 필름의 background와 main beam의 강도를 보정하여 분석하였다.

편광 현미경 (Polarized Optical Microscopy). 용융으로부터 냉각 속도와 결정화 온도에 따른 구정의 성장 속도를 측정하기 위하여 Leica DMLP 편광 현미경을 사용하였으며 100 μ m 두께의 필름을 준비하여 사용하였다. 시료의 온도를 조절하기 위하여 Linkam Heating Stage THMS 600 module (controller, TP92)을 이용하였으며 등온조건과 비등온조건은 열분석과 X-선 산란 실험과 동등한 열이력으로 측정하였다. 각각의 조건에서 20초 ~ 1분 간격으로 사진을 얻었으며 Matrox image analyzer (inspector software)를 사용하여 동일한 시간에 성장이 시작되는 구정을 3개 선택하여 평균 지름을 산출하였다. 이때 구정의 성장은 계면이 부딪혀 반경 방향의 성장이 중지될 때까지 측정하였다.

3. 결과 및 토론

결정화 동역학. Figure 1에 sPP와 iPP의 비등온 결정화 거동을 비교하였으며 모두 단일한 경로의 발열곡선을 나타내고 있다.

등온 결정화 동역학에 관하여 Avrami가 제안한 식을 Ozawa는 비등온 결정화 과정으로 확장하여 $X=1-\exp[k(T)/$

Table 1. Sample Characteristics

	tacticity (triad)		M_n	M_w	MWD
	syndiotactic	isotactic			
iPP	no signal (Atactic : 17.35)	85.18	69000	713000	10.28
sPP1	86.3	1.96	83000	208000	2.46

β^n 의 관계를 제안하였다.⁵ X , β 는 각각 상대결정화도와 용융으로부터의 냉각 속도를 의미한다. Ozawa는 $\ln(1-X)$

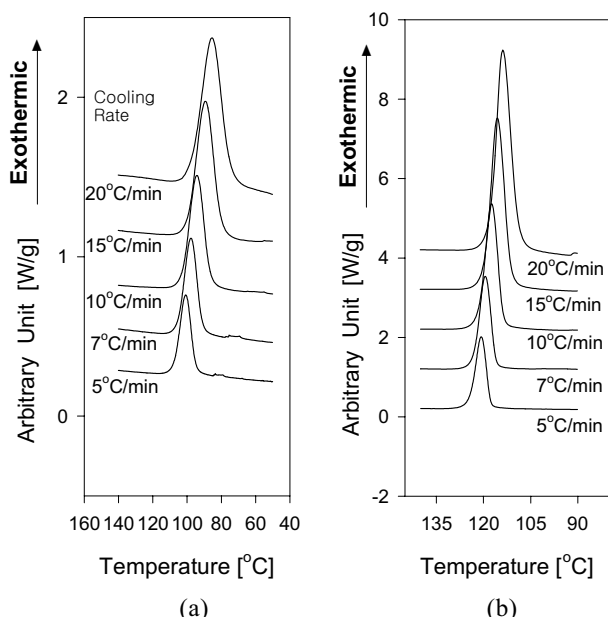


Figure 1. Nonisothermal crystallization behavior of (a) sPP and (b) iPP with different cooling rates.

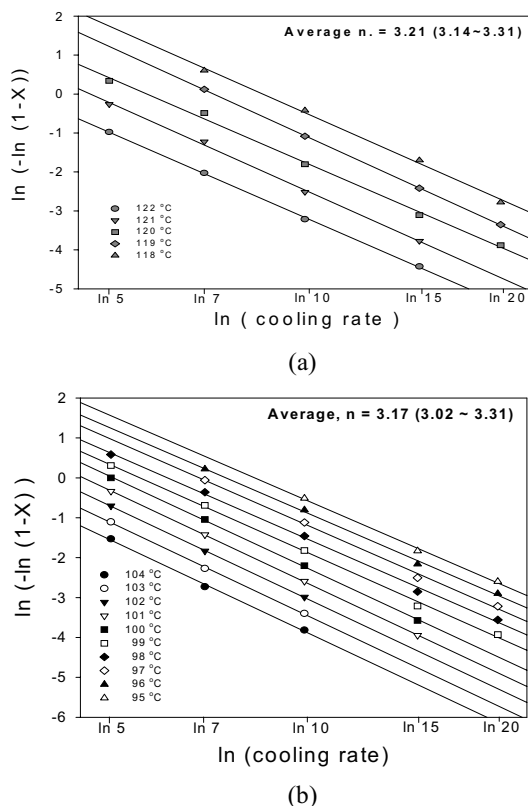


Figure 2. Ozawa plots of (a) iPP and (b) sPP homopolymer.

$X)$ 를 $\ln\beta$ 에 대하여 plot하면 기울기로부터 Avrami 지수 n 을, 그리고 y -절편으로부터 속도상수 $k(T)$ 를 구할 수 있다고 제안하였고 sPP와 iPP의 Ozawa plot과 그 결과를 Figure 2, 3에 나타내었다.

Figure 2는 실험적으로 상대결정화도 20% 이내의 영역을 분석한 것이며 sPP와 iPP 모두 좋은 직선성을 보여 Ozawa의 제안과 일치하였다. 제안된 식으로부터 산출된 시료의 Avrami 지수와 결정화 속도상수를 Figure 3에 도시하였다. Avrami 지수는 iPP가 3.02~3.29 (평균, 3.21), sPP는 3.14~3.31 (평균, 3.17)의 범위로 나타났으며 결정화 온도에 따른 속도상수의 변화는 iPP의 변화율이 더 큰 것으로 나타났다. 결정화도를 구하기 위하여 이론적으로 100% 결정화된 sPP와 iPP에 대하여 다양한 융해열이 보고되었으며^{6,7} 본 연구에서는 sPP의 경우, 그중 가장 큰 값 (196.6 J/g)을 사용하였고 100% iPP에 대해서는 209 J/g을 사용하였다.⁶

Table 2에 비교된 바와 같이 sPP가 iPP보다 20% 정도

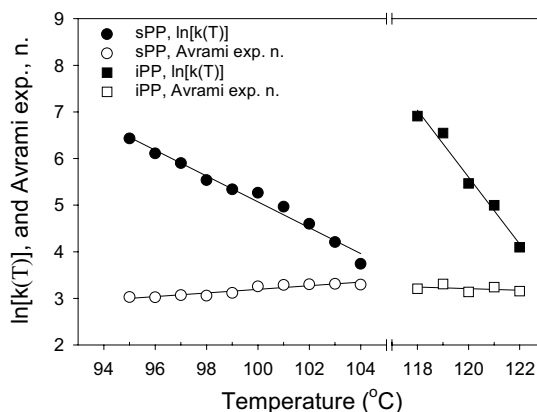


Figure 3. Plots of avrami exponent, n and rate constant $\ln[k(T)]$ during the non-isothermal crystallization from the melt.

Table 2. Thermal Properties and Kinetic Parameter of sPP and iPP

cooling rate (°C/min)	T_c (°C)	cooling		Avrami exponent, n
		(J/g)	crystallinity (%)	
sPP	5	100.63	48.32	Temp. range
	7	97.59	47.38	(100 °C ~ 104 °C)
	10	94.14	46.06	3.02~3.29
	15	89.16	42.92	av. 3.17
	20	85.18	38.14	
iPP	5	120.59	96.91	Temp. range
	7	119.34	96.16	(118 °C ~ 122 °C)
	10	117.36	93.21	3.14~3.31
	15	115.58	92.96	av. 3.21
	20	113.87	89.82	

낮은 결정화도를 보이며 냉각속도가 증가함에 따라 서냉된 경우와 비교하여 sPP가 5%, iPP가 3% 감소하였다. DSC로 분석된 시료의 상태는 iPP는 열안정제와 가소제가 포함되어 있고 sPP는 잔류 촉매 등의 불순물이 완전히 정제되지 않아 분석된 결정화 과정은 불균일 핵화로 판단된다. 이러한 불균일 조건에서 Table 2와 같이 Avrami 지수가 3~4 사이의 값으로 나타나면 결정은 2차원 성장이 지배적이라 할 수 있으며 iPP가 sPP보다 2차원 성장이 우수한 것으로 나타났다.

Figure 4에 sPP와 iPP의 등온 결정화 거동을 나타내었으며 이때 등온 결정화 실험에서 나타나게 되는 초기 온도 안정화 구간을 보정하여 도시하였다. iPP는 등온조건과 비등온조건에서의 결정화 발열 거동이 동등한 경향을 보이나 sPP의 등온 결정화 초기에 변곡점이 나타나 두 개의 피크가 중첩된 형태를 보인다. 실험에 사용된 DSC의 열안정화 시간은 측정 온도 구간에서 10초 이하이며 또한 고온에서 등온 실험을 할수록 안정화 시간은 단축되는 경향을 나타내게 된다. 그러나 sPP의 결

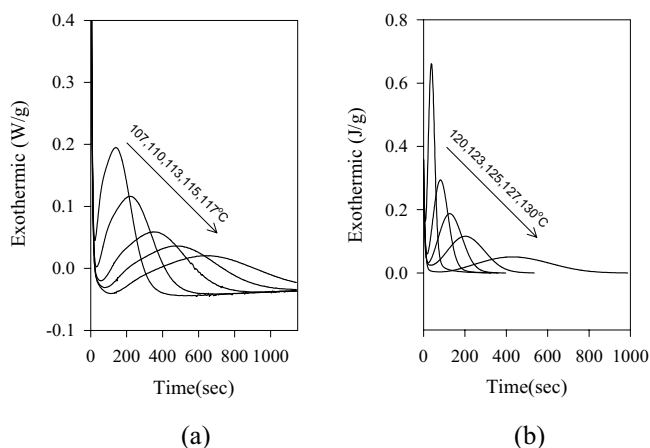


Figure 4. Isothermal crystallization behavior of (a) sPP and (b) iPP with different crystallization temperature.

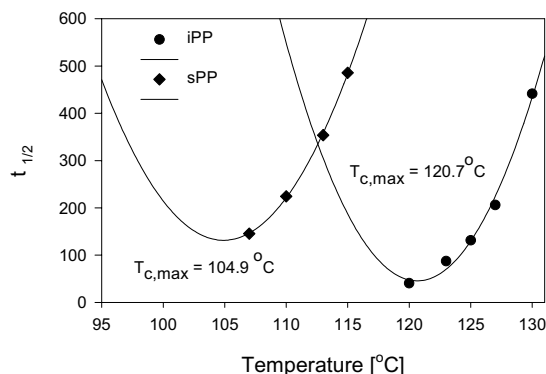


Figure 5. Crystallization half-time change of sPP and iPP.

정화 발열 곡선상의 변곡점의 위치가 고온에서 측정될수록 증가하며 최대 6분 이상에서 나타나므로 기기에 의한 영향으로 볼 수 없다. 따라서 결정화 과정이 단일한 경로를 취하지 않는 것으로 판단되어 sPP의 결정화 거동은 초기와 후기로 분리하여 분석하였다. Figure 5에 반결정화 시간 ($t_{1/2}$)을 도시하였는데 결정화 온도에 대한 $t_{1/2}$ 의 변화는 포물선상의 형태를 갖으며 결정성 고분자에서는 일반적인 경향이다. Sahenoy와 Saini는 열량분석으로부터 결정화 온도와 시간과의 관계를 $\log t_{1/2} = a + bT_c + cT_c^2$ 로 제안하였고 이를 미분하여 결정화 속도가

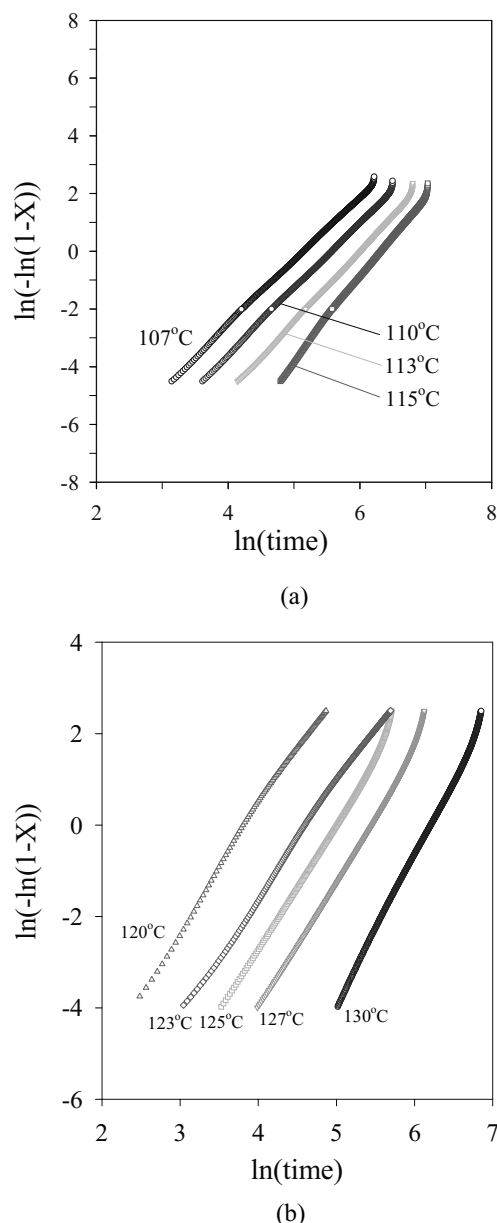


Figure 6. Plots of Avrami equation with different crystallization temperature ; (a) sPP and (b) iPP.

최대인 온도를 $T_{c,max} = -b/2c$ 로 산출하였다.⁸ iPP와 sPP의 $T_{c,max}$ 는 120.7 °C와 104.9 °C이며 이때 반결정화 시간은 약 40 sec와 130 sec로 계산되었다. 이것은 사출성형시 치수안정성을 높이기 위한 몰드의 온도와 주가시간을 의미하며 iPP의 결정화 속도가 sPP 보다 빠르다고 할 수 있다. 등온 결정화 시간에 대한 상대결정화도의 변화를 Avrami 관계식으로 해석하여 Figure 6에 도시하였다.

Avrami의 제안과 가정에 따라 Avrami plot을 할 경우 일차함수로 표현되어야 하며, iPP는 결정화 초기에서 후기까지 모두 좋은 직선성을 유지하였으며 sPP도 초기와 후기를 분리할 때 각각 직선성을 유지하였다. 시료의 동

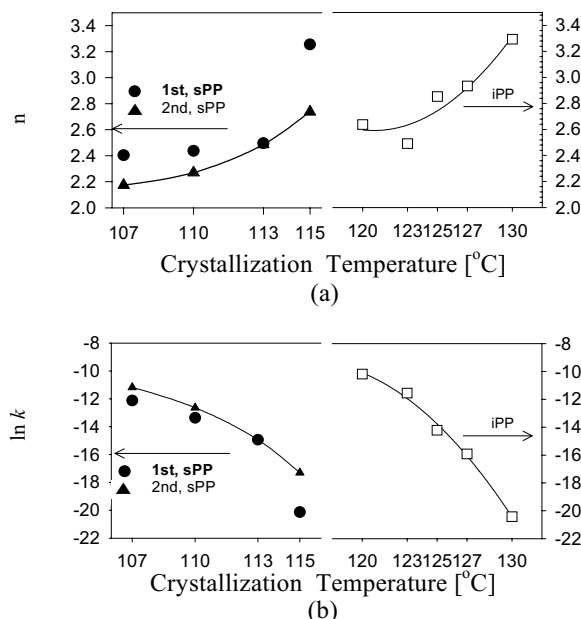


Figure 7. Plot of isothermal crystallization kinetic parameters ; (a) Avrami exponent and (b) rate constant.

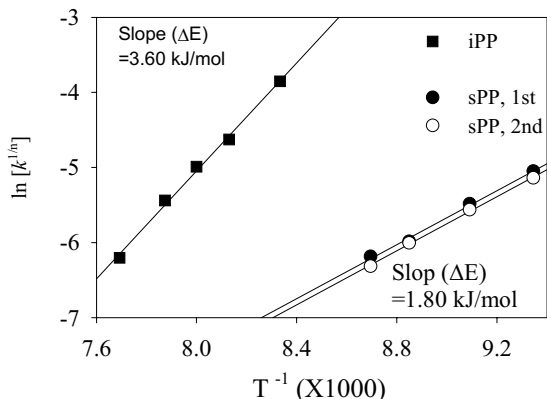


Figure 8. Plot of crystallization kinetic parameters; (a) Avrami exponent n , (b) rate constant $\ln k$, and (c) activation energy ΔE .

역학적 해석이 Avrami의 제안과 일치한다면 Avrami plot에서 기울기와 절편으로부터 n 과 $\ln k$ 를 구할 수 있다. 또한 결정화 과정의 활성화 에너지는 n , k 값을 이용하여 Arrhenius식으로부터 계산 가능하다. Khanna와 Taylor는 핵형성 속도나 결정성장 속도가 k 와 n 의 함수이기 때문에 k 보다는 $k^{1/n}$ 이 결정화 속도상수로서 타당하며 그로부터 구한 활성화 에너지가 타당하다고 주장하였다.⁹

Figure 7 (a), (b)에 동역학 상수들에 대한 결정화 온도의 영향을 도시하였으며 Taylor의 가정에 따라 도시한 Arrhenius plot을 Figure 8에 도시하여 활성화 에너지를 구하였다. iPP는 결정화 온도가 증가됨에 따라 n 값은 2.6 ~ 3.3으로 증가하여 고온에서 결정화할수록 2차원성장이 우세하며 결정화 속도는 급격하게 낮아졌다. 그러나 sPP의 후기 결정화 과정은 저온에서는 1차원 성장이 우세하며 고온에서는 2차원성장이 지배적인 것으로 나타났다. 속도상수는 113 °C 이하에서는 초기와 후기가 유사하였으나 115 °C에서 초기속도가 급격히 감소하였다. 이는 115 °C 이상의 고온에서 결정화가 진행될 경우 핵형성 속도가 급격히 감소된 것으로 판단된다. 비등온 결정화 과정의 해석에 있어서 등온 결정화와 차이를 보이는 것은 비등온 결정화 동역학을 해석한 Ozawa의 실험적 조건이 냉각속도에 따른 결정화 발열이 중첩되는 온도구간만을 선택해야 한다는 것에 있다. 결과적으로 비등온 결정화 동역학은 결정화 초기단계, 즉 고온에서의 결정화를 중심으로 해석되며 폴리에틸렌과 같이 결정화 속도가 빠른 고분자일수록 이러한 경향은 두드러지며 Ozawa의 이론으로 분석될 수 없다.^{10,11} 이와 같이 결정화 속도가 빠른 물질에 대하여 Harnisch와 Muschik은 보정식을 제안하여 PE, PP, HBA/HNA 공중합체에 대하여 전통적인 등온 결정화 방법과 비교적 일치하는 결과를 보고하였다.¹² 따라서 비등온 결정화 동역학은 결과적으로 등온 결정화 거동의 고온 결정화 거동과 관련되며 sPP의 초기단계와 iPP의 Avrami 지수는 고온에서 등온 결정화와 비등온 결정화 거동이 일치하는 결과를 보였다. Figure 8의 n , $\ln k^{1/n}$ 값을 이용한 Arrhenius plot은 iPP와 sPP 모두 좋은 직선성을 보였으며 기울기로부터 산출된 활성화 에너지는 iPP가 302 kJ/mol으로 나타났다. sPP는 초기와 후기의 활성화 에너지가 180 kJ/mol로 같으며 핵형성 속도와 결정성장 속도가 동등하게 되어 nucleation과 growth가 경쟁적으로 진행되는 것으로 판단된다.

결정구조. 결정화 조건에 따른 속도론적 영향이 시료들에게 큰 영향을 주어 그에 따른 결정의 구조적 변화가 예상되어 이를 X-선 산란 실험으로 확인하고자 하였다. Figure 9는 서로 다른 속도로 결정화된 시료에 대한 WAXS 결과이다.

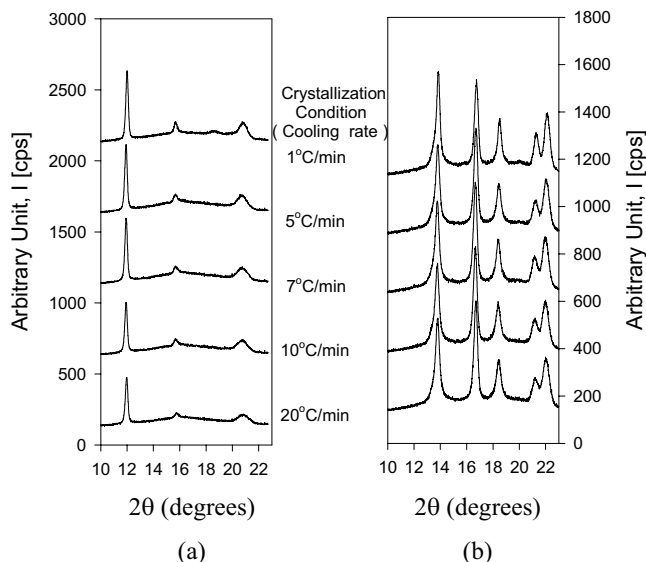


Figure 9. WAXS patterns of (a) sPP and (b) iPP, which prepared with different cooling rate.

iPP는 서론에서 언급한 바와 같이 결정화 조건에 따라 3가지의 형태의 결정구조를 보이나 Figure 9에 도시된 iPP의 WAXS peak assign은 모두 α form의 2θ 위치에서 발견될 뿐 16° (300), 21° (301) 2θ 근처에서 나타나는 β form의 피크는 나타나지 않았다. 비등온 결정화 과정에서 결정화 조건을 다르게 하여도 iPP는 monoclinic α form만 형성되었다. 최근 수년간 Lovinger 등의 sPP 결정 구조에 관한 연구에 의하면 결정화 조건에 따라 chirality가 다른 세가지 형태의 unit cell 구조를 보인다고 보고하였다.^{13,14} sPP의 racemic triad content가 99%이상의 높은 입체 규칙성을 갖는 sPP가 고온에서 등온 결정화될 때는 fully antichiral (body centered cell III) structure를 형성하고 18.8° (2θ) 부근에서 산란 패턴이 나타난다. 그러나 상대적으로 저온에서 결정화될 경우에는 isochiral (C-centered cell I) 또는 antichiral (cell II) 구조를 보인다고 보고하였다. 본 연구에서는 Figure 9 (a)에 도시된 sPP의 산란 패턴에서와 같이 냉각속도가 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 이상일 때에는 C-centered (cell I) 또는 primitive orthorhombic form (cell II)에서 나타나는 WAXS 피크 선정과 일치하였다. 반면, $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 서냉될 경우 18.8° (2θ) 부근에서 cell III (fully antichiral)을 의미하는 산란 패턴이 나타나 sPP의 racemic triad content가 86.3%로 상대적으로 낮은 입체규칙성을 갖는 경우에도 결정화 시간이 충분하다면 body centered cell III 구조로 packing이 가능한 것으로 판단된다. X-ray 산란 패턴의 형태로부터 정성분석이 가능한데, 산란강도는 산란되는 결정면의 농도와 정비례하지는 않지만, 결정성 고분자의 분석에는 중요

한 의미를 갖는다. FWHM (full width of half mean)은 결정면의 수직 방향의 두께와 상관성이 있는 것으로 알려져 있다. Scherrer는 결정에 변형이 없고 미소결정의 크기가 균일하고, 회절선의 폭의 크기가 미소결정의 크기에만 기인한다고 가정하여 다음 식을 유도하였다.¹⁵ $d_{hkl} = K\lambda/\beta \cos\theta$ 의 관계식으로부터 d_{hkl} 즉, (hkl) 면에 수직 방향인 미소결정의 크기는 회절선의 폭, β 와 반비례한다고 설명하였다. 이러한 관점에서 sPP와 iPP의 WAXS 패턴을 분석하여 결정의 성장에 주는 결정화 조건의 영향을 고찰하였다.

Figure 10에 용융으로부터의 냉각조건에 따른 산란강도와 FWHM을 비교하였다. iPP는 용융으로부터의 냉각속도가 증가함에 따라 대부분의 산란강도는 감소하였다. 그러나 Figure 10에서 나타난 것처럼, (040) plane의 17° 2θ 에서 나타나는 피크의 산란강도는 iPP의 냉각속도가 증가할수록 점증되었다. 반면, $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 결정화된 경우는 (110) plane이 우세한 것으로 나타났다. 이것은 iPP가 용융으로부터 빠르게 냉각될수록 (040) plane의 결정면의 수가 증가하는 것으로 판단된다. sPP는 냉각속도가 증가함에 따라 모든 피크의 산란강도가 감소되는 경향을 보였으며, (200) plane에서 산란강도가 가장

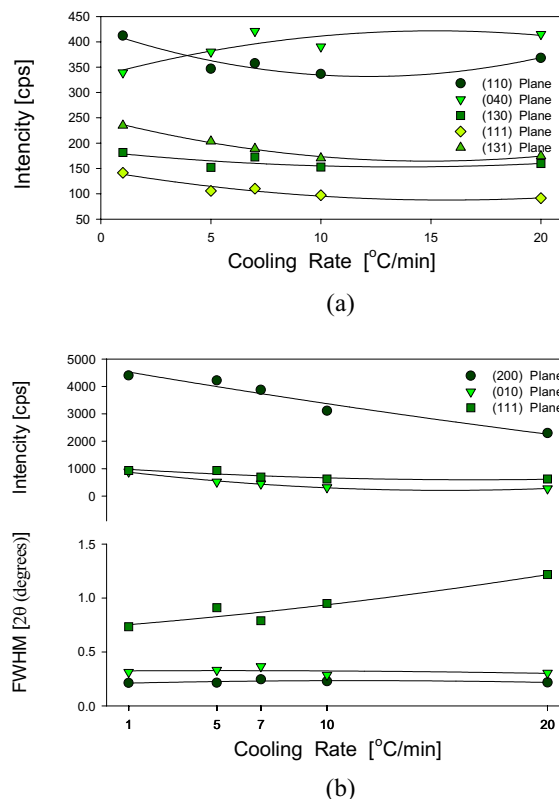
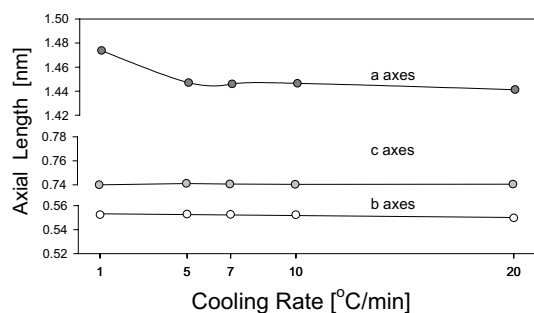


Figure 10. FWHM and intensity of (a) iPP and (b) sPP with different cooling rates.

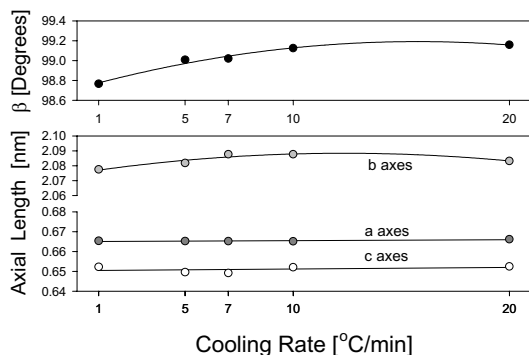
급격한 감소를 보였다. 냉각 속도가 증가함에 따른 FWHM의 변화는 iPP와 sPP의 결정면에 대하여 대부분 거의 변화가 없었으나 sPP (111) plane의 FWHM은 증가하였다. 따라서 sPP는 용융으로부터 냉각 속도가 증가할수록 미소결정의 (111) plane에 수직한 방향의 폭은 감소된다고 할 수 있다.

Figure 9의 결과로부터 단위 결정 격자를 계산하여 Figure 11에 나타내었다. sPP의 경우에는 냉각 속도의 변화에 따라 b 축과 c 축은 0.55 nm, 0.76 nm로 거의 일정하였으나 a 축은 5 °C/min 이상으로 냉각하였을 때 평균 1.45 nm로 문헌과 일치하였다.^{1,2,13,14} 그러나 1 °C/min로 냉각되었을 때에는 a 축이 1.475 nm이고, b 축은 0.56 nm로 나타났으며, fully antichiral packing에 따른 'doubled' unit cell을 고려하면 b 축은 1.12 nm까지도 가능한 것으로 판단된다. iPP의 경우에는 monoclinic form unit cell의 a 축과 c 축은 평균 0.665, 0.650 nm로 용융으로부터 냉각되는 속도에 영향을 받지 않았으며, b 축은 2.075 nm에서 2.09 nm로 증가하여 냉각 속도가 증가하면 b 축 길이도 미약한 증가를 보였다. 그러나 β 각은 냉각 속도가 감소함에 따라 99°2'에서 98°8'까지 비교적 큰 폭으로 감소하였다.

Figure 12에 도시한 sPP의 SAXS 패턴은 측정시료의



(a)



(b)

Figure 11. Unit cell parameters of (a) sPP and (b) iPP with different cooling rate.

두께를 보정한 결과이며, 전반적으로 서냉될수록 피크의 형태가 보다 잘 발달된 형태로 나타났다. 1 °C/min으로 서냉되었을 때의 산란강도는 3 °C/min 이상의 속도로 냉각되었을 때와 비교하여 급격히 증가하여 라멜라 장주기의 규칙성이 증가한 결과로 판단된다. SAXS로부터 얻게되는 가장 보편적인 정보는 inter-lamellar long spacing으로서 1차원 전자밀도로부터 Bragg 회절법칙에 의해 얻을 수 있다.¹⁶ 용융으로부터 냉각되는 속도에 따른 sPP와 iPP의 1차원 전자밀도함수 (Lorentz correction intensity)들을 Figure 13에 도시하였다. 그리고 Figure 14에

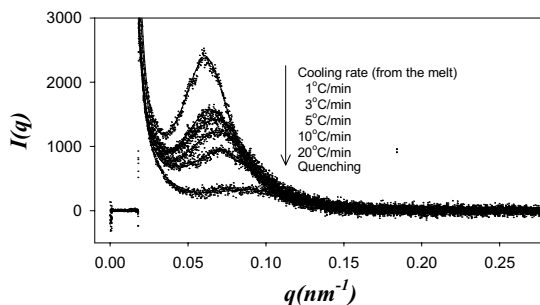
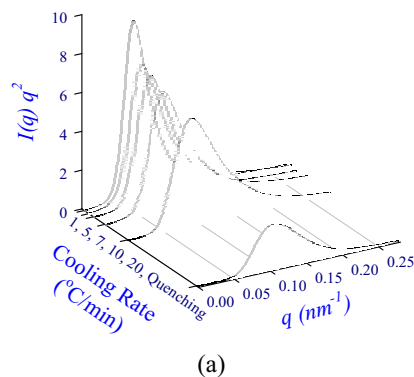
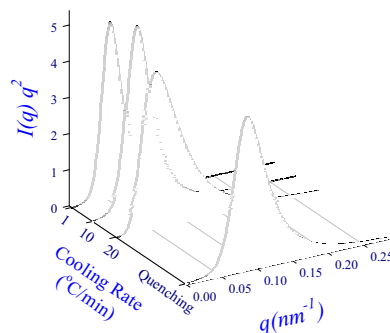


Figure 12. SAXS patterns of sPP which prepared with different cooling rate.



(a)



(b)

Figure 13. Plots of Lorentz corrected SAXS patterns of (a) sPP and (b) iPP.

이들 1차원 전자밀도로부터 계산된 1차원 상관함수를 도출하였으며 라멜라 장주기의 변화와 상관함수로부터 계산된 라멜라 결정영역의 두께 변화를 Figure 15에 나타내었다.^{17,18}

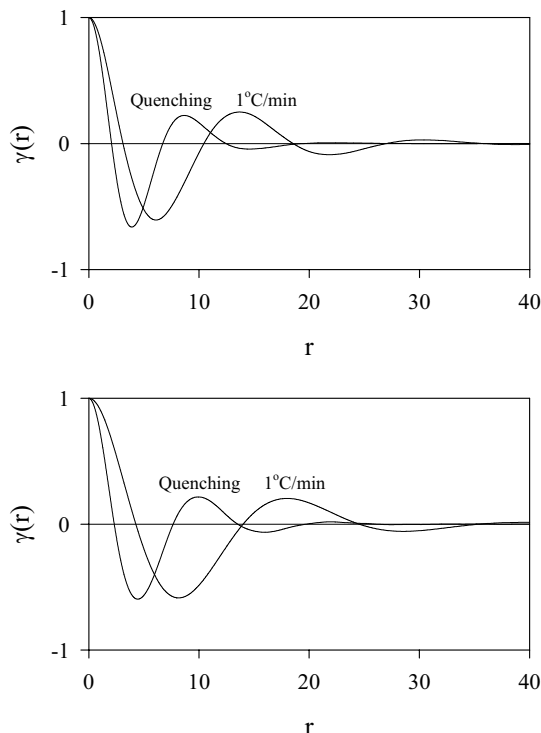


Figure 14. Plots of 1-dimensional correlation function of (a) sPP and (b) iPP.

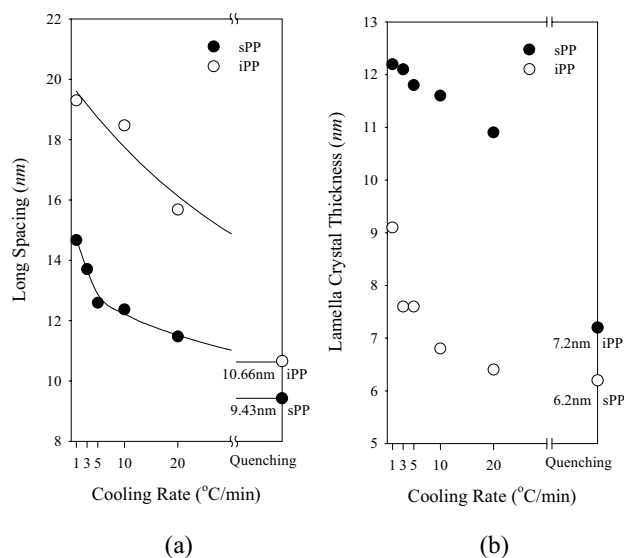


Figure 15. Long spacing change and lamellar crystal thickness with different cooling rate; (a) lamellar long spacing and (b) lamellar crystal thickness.

냉각 속도를 1~20 °C/min으로 증가시킴에 따라 장 주기는 sPP 18.1~14.2 nm, iPP 24.9~21.3 nm로 단조 감소하였다. 200 °C에서 4분간 용융된 시료를 얼음물에 급랭시킨 시료의 경우, sPP 9.43 nm, iPP 10.66 nm로 급격히 감소되었다. Figure 15 (b)에서 라멜라 결정영역의 두께 변화는 iPP가 서냉조건들에서 큰 변화를 보이지 않고 급랭조건에서 급격히 감소한 반면, sPP는 1 °C/min로 냉각될 때 최대를 보이나 3 °C/min 이상의 속도로 서냉될 때 급격히 감소되었다. 더욱이 sPP는 20 °C/min 서냉조건과 급랭조건에서 라멜라 두께의 차이를 보이지 않는 것으로 나타났다. 이러한 결과를 WAXS 분석과 비교하면, 1 °C/min로 서냉되면 body-centered cell III 구조의 형성이 가능하고 라멜라 두께도 증가되는 것으로 판단된다. 그리고 이 조건보다 빠른 속도로 냉각될 때, 라멜라 두께의 변화가 작은 것은 cell II 구조의 결정화 속도가 매우 빠르기 때문이라 할 수 있다. iPP는 10 °C/min 이상의 속도로 냉각될 때, *b*축의 격자 팽창과 *c*축의 경사각 증가로 인하여 결정구조가 불안정하게 될 뿐 결정 격자는 동일한 α -form으로 유지되며 라멜라의 결정 영역이 감소됨에 따라 라멜라 두께도 급격히 감소되는 것으로 나타났다. 그러나 sPP의 결정 격자는 용융으로부터 냉각되는 조건에 따라 cell II, III의 두가지 구조로 형성될 수 있다. cell III의 구조를 형성할 수 있는 조건에서는 라멜라 결정 영역이 증가함에 따라 라멜라의 두께가 증가하며 cell II의 구조만 나타낼 경우에는 결정 격자는 영향을 거의 받지 않고 라멜라의 두께에만 영향을 주는 것으로 나타났다.

구정의 성장. 일반적으로 고분자가 등은 결정화될 경우, 구정의 성장은 결정화 시간과 정비례하는데, 이것은 구정의 성장면에서 분순물 농도가 일정하기 때문이며, 그것은 불순물이 배제되는 속도보다 라멜라의 성장 속도가 커 불순물이 라멜라 사이의 일정 경로에 잡혀있음을 의미한다.

Figure 16에 iPP와 sPP의 구정의 성장 형태를 나타내었는데 sPP와 iPP의 구정의 성장은 핵형성 (nucleation) 단계에서 가장 큰 차이를 보였다. iPP의 경우, 핵형성은 성장 초기에 낮은 농도로 생성되며 (a), 그 후 핵으로부터 반경방향으로 구정이 성장 (b, c)하는 것을 확인할 수 있었다. 실험적으로 iPP는 cross polarizer로 관찰하여 maltese cross와 구정의 계면을 관찰할 수 있었으나 sPP를 iPP와 동일한 조건에서 관찰하였을 때에는 구정을 확인할 수 없었다. 이는 sPP의 성장 초기에 관찰면 전체를 매우 미세한 크기의 maltese cross가 채워져 구정의 성장계면이 명확하지 않기 때문이다.¹⁹ Figure 16 (d)와 같이 sPP를 cross polarizer로 관찰할 경우, 수초이내에 앞

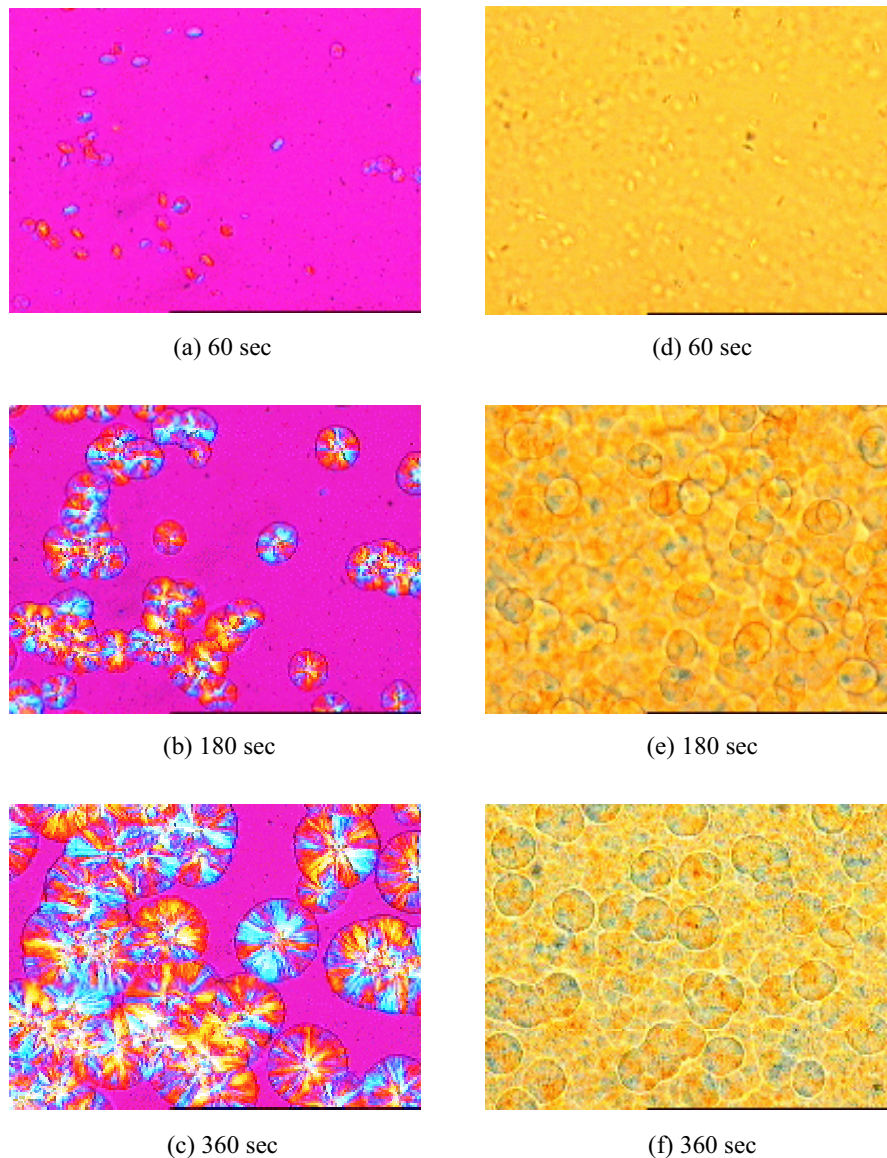


Figure 16. Spherulite growth morphology ($640\ \mu\text{m} \times 480\ \mu\text{m}$) ; iPP:(a),(b),(c), and sPP:(d),(e),(f).

에서 설명한 현상이 발생된다. 등온 등역학의 결과를 고려하면 그 원인은 결정핵의 형성과 성장이 경쟁적으로 발생하기 때문으로 판단된다. sPP 구정의 관찰은 parallel polarizer로 관찰하였을 때 가능하였으며 이 경우, maltese cross는 나타나지 않고 편광되지 않은 이미지가 부각된다.

Figure 17은 등온 결정화 조건에서 구정의 성장 지름을 측정한 결과이다. (a), (b)의 실선은 구정의 성장 시작점을 0으로 고정하여 성장된 구정의 지름을 시간에 대하여 선형회귀 분석한 것이다. (b)와 같이 iPP는 전 온도 구간에서 선형회귀 분석과 잘 일치하여 결정 핵으

로부터의 방사 방향으로의 성장이 지속적으로 이루어졌다. 그러나 (a)에 도시한 sPP는 성장 초기에 선형회귀 분석과 일치하지 않는 구간이 존재하며 고온에서 성장될수록 이 구간은 급격히 확장되었다. 이 구간은 등온 결정화 동역학에서 핵형성과 결정 성장이 경쟁적으로 작용하는 구간과 비례하며 따라서 구정의 성장 속도도 초기와 후기로 분리하여 고려되어야 할 것으로 판단된다. Figure 18에 도시된 바와 같이 iPP 구정의 성장 속도는 결정화 온도가 $120 \sim 137\ ^\circ\text{C}$ 로 증가함에 따라 각각 $2.10 \sim 0.18\ \mu\text{m/s}$ 로 급격히 감소하였고 $121\ ^\circ\text{C}$ 를 기준으로 log scale에서 기울기가 변하여 regime transition이 발생하

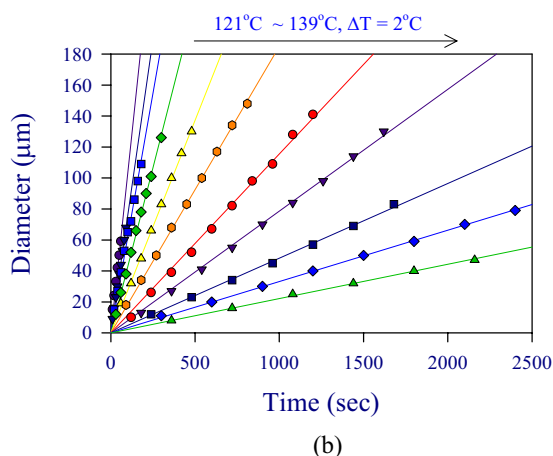
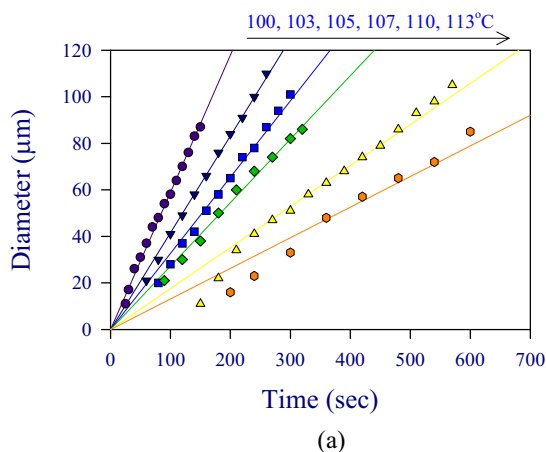


Figure 17. Plots of spherulite growth with different crystallization temperature ; (a) sPP and (b) iPP.

는 것으로 판단된다.²⁰ sPP는 100~113 °C에서 0.59~0.13 μm 로 비교적 작은 변화를 보였다. sPP와 iPP의 성장 속도를 직접 비교하는 것은 측정온도가 다르기 때문에 무리가 있지만, 앞에서 설명된 $T_{c,\text{max}}$ 에서의 결정화 시간이 40초 (iPP), 130초 (sPP) 임을 고려하면 sPP의 구정 성장 속도는 iPP보다 명백하게 낮으며 온도 변화에 대한 성장 속도의 변화율 또한 작은 것으로 판단된다.

고분자 시료의 결정화는 표면에서 가장 빠르게 진행되며 표면에서 멀어질수록 느려지며 그 이유는 mold 표면과 그 밖의 존재 가능한 불순물들이 기핵 효과를 주기 때문이다. 두께 100 μm 의 필름을 사용한 Figure 16 (b)의 측정결과들이 대부분 150 μm 이하에서 구정의 계면이 만나 성장이 종료되며 이는 편광 현미경 관찰 시 사용한 cover glass와 고분자시료의 접촉 표면에서의 성장이라 할 수 있다. 필름 표면에서의 영향을 배제할 수 있는 중심부분에서의 성장을 비교하기 위하여 두께 3 mm의 필름을 125 °C에서 일정시간 등온 결정화시킨

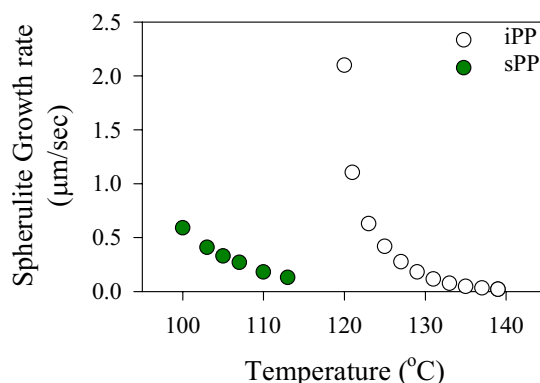
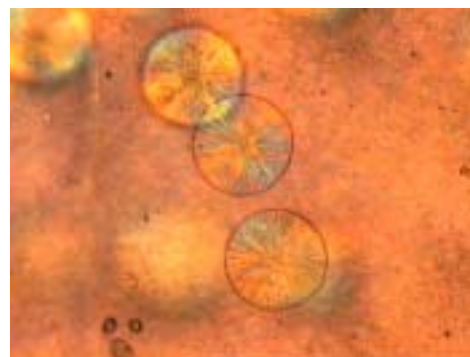
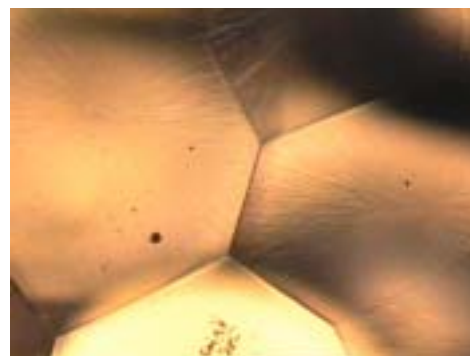


Figure 18. Plots of spherulite growth rate with different crystallization temperature.



(a)



(b)

Figure 19. Spherulite morphology of iPP with different crystallization time ; (a) 60 min and (b) 16 hr (480 $\mu\text{m} \times 320 \mu\text{m}$).

후 액체질소에 급랭시킨 후 필름 중심 부분을 절취하였다. Figure 19에 나타난 바와 같이 결정화 시간을 1시간에서 16시간까지 증가시킴에 따라 구정의 성장 계면이 만나게 되며 150에서 400 μm 이상으로 성장되었다. Figure 16 (b)의 125 °C 측정결과는 120 μm 에서 성장이 종료되는 것과 비교하면 표면에서보다 필름 중심에서

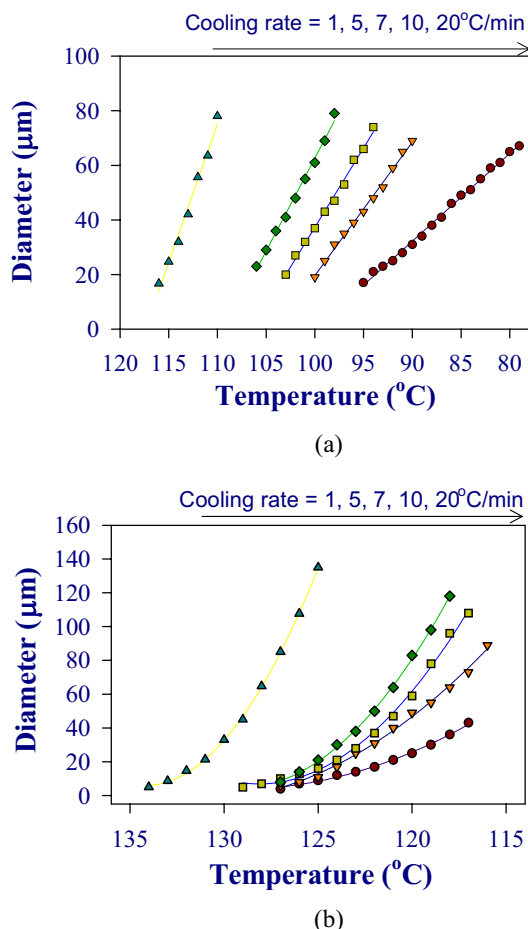


Figure 20. Plots of spherulite growth with different cooling rates from the melt ; (a) sPP and (b) iPP.

의 성장 속도가 명백히 지연되며 구정의 크기도 3배 이상 크게 성장되는 것으로 나타났다.

다양한 비등온 결정화 조건으로 측정된 구정의 성장 속도를 Figure 20에 도시하였다. 용융으로부터 1, 5, 7, 10, 20 °C/min로 냉각 속도가 증가함에 따라 구정은 낮은 온도에서 성장하기 시작하였으며, 성장 속도는 성장이 정지될 때까지 일정하게 유지되었다. 온도 변화에 대한 구정의 성장 속도는 냉각 속도가 5, 7, 10, 20 °C/min로 증가함에 따라 6.8, 5.7, 5, 3.2 $\mu\text{m}/^\circ\text{C}$ 로 감소되었다. 반면, iPP의 핵화는 133 °C에서 거의 일정하게 시작되었으며, 구정의 성장 속도는 온도 변화의 제곱에 비례하였다. 이러한 성장 속도의 증가율은 시료의 냉각 속도가 증가할수록 큰 폭으로 감소하는 경향을 보였다. 그리고 냉각 속도가 증가함에 따라 생성된 핵의 수도 증가하여 최종적인 구정의 크기가 120에서 40 μm 로 감소되는 경향을 보였다. 그러나 sPP의 경우에는 초기에 핵이 임계농도까지 생성되어 결과적으로 구정의 성장은 결정성장에

부여되는 시간 즉, 용융상으로부터 구정의 표면으로 확산되는 양이 지배하는 것으로 판단된다. 이러한 결과로서 최종적인 구정의 크기가 60~80 μm 로 iPP에 비교하여 상대적으로 일정한 값으로 나타난 것으로 판단된다.

4. 결론

비등온 결정화 과정에서 iPP와 sPP는 모두 2차원 성장이 우세한 것으로 나타났다. 최대 결정화 온도는 iPP가 120.7 °C, sPP가 104.9 °C였으며 이때, 반결정화 시간은 sPP가 130초, iPP가 40초로 나타나 iPP의 결정화 속도가 더 빠른 것으로 나타났다. 그리고 용융으로부터 냉각되는 속도가 증가함에 따라 iPP의 단사정계는 b 축이 2.075에서 2.09 nm로 증가하였고, β 각은 $98^\circ 8'$ 에서 $99^\circ 2'$ 까지 변화하였다. 이때 라멜라의 장주기는 19.3에서 10.66 nm까지 감소되었고 라멜라 내부 결정 영역의 두께는 12.2에서 7.2 nm로 급격히 감소되어 결정 영역과 비결정 영역이 모두 영향을 받았다. sPP는 5 °C/min 이상으로 냉각되었을 때에는 C-centered (cell I) 또는 primitive orthorhombic form (cell II)을 갖는 반면, 1 °C/min으로 냉각되었을 때에는 body centered cell III의 fully antichiral packing 구조도 확인되었다. 냉각 속도가 증가될수록 sPP의 라멜라 장주기는 14.7에서 9.4 nm로 감소하였고 라멜라 결정 영역의 두께는 cell II 형태를 보일 때 가장 큰 값을 보였다. 그러나 cell II 형태를 보일 때에는 7.6에서 6.2 nm로 상대적으로 미약한 감소를 보였다. 따라서 sPP는 cell II 구조가 형성될 정도로 서냉되지 않는 한 라멜라의 두께 변화는 미미하여 이때 열이력에 따른 라멜라 장주기의 변화는 비결정영역의 기여가 더 큰 것으로 판단된다.

비등온 조건에서 iPP 구정의 성장 속도는 냉각될수록 온도의 제곱에 비례하였으나 sPP의 성장 속도는 일정하게 유지되었다. sPP의 온도 변화에 대한 구정의 성장 속도는 냉각 속도가 5, 7, 10, 20 °C/min로 증가함에 따라 6.8, 5.7, 5.0, 3.2 $\mu\text{m}/^\circ\text{C}$ 로 감소되었다. 등온조건에서 iPP의 구정성장 속도는 123 °C이상에서는 큰 변화를 보이지 않았으나 121 °C이하에서는 급격히 증가하는 거동을 보여 regime transition이 나타난 것으로 판단된다. sPP는 초기와 후기의 결정화 거동이 다른 것으로 나타났다으나 활성화 에너지는 180 kJ/mol로 동일하여 핵생성과 결정 성장이 경쟁적으로 진행되는 것으로 판단된다.

감사의 글 : 본 연구는 숭실대학교 교내 연구비 지원에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

References

1. J. M. Park and K. Y. Eom, *Polymer (Korea)*, **3**, 419 (1997).
2. R. Thomann, J. Kressler, S. Stez, C. Wang, and R. Mulhaupt, *Polymer*, **37**, 13 (1996).
3. R. A. Phillips and R. L. Jones, *Macromol. Chem. Phys.*, **200**, 1912 (1999).
4. J. Jin, J. Ok, S. S. Kim, and K. Song, *Polymer(Korea)*, **22**, 1027 (1998).
5. T. Ozawa, *Polymer*, **12**, 1142 (1979).
6. S. J. Hobbs and C. F. Partt, *Polymer*, **16**, 462 (1975).
7. G. Groeninckx, H. Reynaers, H. Berghmans, and G. Smets, *J. Polym. Phys.*, **16**, 261 (1980).
8. A. V. Sahenoy and D. R. Saini, *Thermochim. Acta*, **126**, 25 (1998).
9. Y. P. Khanna and T. J. Taylor, *Polym. Eng. Sci.*, **28**, 1042 (1988).
10. C. Vasile and R. B. Seymour *Handbook of Polyolefins*, Marcel Dekker Inc., New York, 1993.
11. A. Ziabicki, *J. Chem. Phys.*, **85**, 3042 (1986).
12. H. Muschik, *Coll. Polym. Sci.*, **261**, 908 (1983).
13. J. Andrew, A. J. Lovinger, B. Lotz, D. D. Davis, and M. Schumacher, *Macromolecules*, **27**, 6603 (1994).
14. J. Rodriguez-Arnold, et. al., *Polymer*, **35**, 1884 (1994).
15. B. Wunderlich, *Macromolecular Physics*, Academic Press, London, 1973.
16. L. A. Foeign and K. I. Svergun, *Structure Analysis by Small-Angle X-ray and Neutron Scattering*, Plenum Press, New York, 1987.
17. G. R. Strobl and M. Schneider, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **18**, 1343 (1980).
18. M. Imai, K. Kaji, and T. Kanaya, *Macromolecules*, **27**, 7103 (1994).
19. R. Thomann, J. Kressler, S. Setz, C. Wang, and R. Mulhaupt, *Polymer*, **37**, 13 (1996).
20. J. Elizabeth, J. Clark, and D. Hoffman, *Macromolecules*, **17**, 878 (1984).

Volume 27, Number 6

November 2003

November 2003

 $\frac{6}{27}$

Vol. 27, No. 6, pp 509 - 608