

연신비를 달리한 Polypropylene filament의 건열처리에 따른  
구조와 물성에 관한 연구

A Study On the Structure and Mechanical Properties  
of Polypropylene filament treated with Dry heat  
treatment at Different draw ratio

이 은 우\*, 조 인 술\*\*  
Eun-Woo Lee\*, In-Sul Cho\*\*

<Abstract>

The variety of crystalline structure and mechanical properties of PP filament treated with dry heat treatment at different draw ratio has been studied. Crystalline structure and mechanical properties of annealed PP filament at different draw ratio has been examined by XRD, UTM, and density method. Heat treatment has been carried out 100°C, 120°C, 140°C for 30min. in dry oven. From the results of this study, it found the following facts. It was found that the crystallinity and crystallite size of (110) plane of sample were increased with increasing of annealed temperature and draw ratio. The crystalline form of annealed sample which was undrawn showed  $\alpha, \beta$  mixing form below 120°C and showed  $\alpha$  form at 140°C. But the crystalline form of annealed sample which was drawn showed  $\alpha$  form at 120°C. Initial modulus and tensile strength were increased with increasing of annealing temperature, and the degree of orientation was decreased with decreasing of annealing temperature.

**key words** : *Crystalline structure, Heat treatment,  
Crystallite size, Draw ratio, Initial modulus,  
Tensile strength, Orientation*

\* 정회원, 영남이공대학 텍스타일시스템 계열 교수, 工博,  
영남대학교 대학원 졸업  
\*\* 정회원, 영남이공대학 텍스타일시스템 계열 교수, 工博,  
영남대학교 대학원 졸업

Prof., Division of Textile System,  
Yeungnam College of Science & Technology  
Prof., Division of Textile System,  
Yeungnam College of Science & Technology



## 1. 서 론

이미 알려진 바와 같이 Polypropylene 섬유는 고결정성 섬유로서 지금까지는 의류용 섬유소재용 보다는 주로 산업자재용으로 많이 이용되어 왔다. 그러나 최근 들어 Polypropylene 섬유의 특성이 많은 연구자에 의해 연구됨에 따라 개발된 Polypropylene 섬유가 개발되고 있는 추세이며 따라서 앞으로는 의류용 섬유소재로서 많은 각광을 받는 가능성이 점차 높아지고 있는 실정이다.

따라서 향후 Polypropylene 섬유의 미세구조와 그에 따른 물성을 심도있게 연구하여 이들의 상관관계를 규명하는 것이 중요한 문제라 생각된다.

지금까지의 발표된 Polypropylene 섬유의 연구에 관한 내용을 살펴보면 Junichi Ito<sup>1)</sup> 등은 PP 섬유의 blend를 만들어 이들 혼합물의 강도와 열적특성에 관해 보고하였으며 Gupta<sup>2)</sup> 등은 PE 섬유와 PP 섬유의 혼합체에 대한 열적특성에 관해 연구보고 하였다.

또한 Chiang<sup>3)</sup> 등은 PP섬유에 mica 입자를 충전한 복합재료의 기계적특성에 관해 연구보고 하였으며, Mahapatro<sup>4)</sup> 등은 PP섬유에 Ni 입자를 충전한 복합재료의 결정화도 및 역학적 성질에 관하여 보고하였다.

Kawasaki<sup>5)</sup> 등은 PP섬유에 CaCO<sub>3</sub>을 충전한 후 탄산칼슘의 입자의 크기에 따른 PP 섬유의 결정화 온도 및 역학적 특성에 관해 연구하였다. 또한 Miller<sup>6)</sup> 등은 PP섬유와 액정고분자를 혼합한 복합체에 관한 연구를 하여 PP섬유와 액정고분자를 혼합할 때 상용제로서 아크릴 산으로 치환된 PP를 이용하면 용융방사 및 열연신에 많은 효과가 있다고 보고하였으며, Anna Nihlstrand<sup>7)</sup> 등은 산소 plasma 로 처리된 PP-based copolymer 의 접착 특성에 관해 연구한 결과 diene의 함량이 많아질 수록 접착의 효과가 현저하게 개선된다고 보고하였다. 또한 Okane<sup>8)</sup> 등은 용융방사 후 급냉시킨 PP섬유의 재결정화 거동에 관해 연구한 결과 재결정화 과정에서 PP의 α형 결정이 형성되며 이러한 결정구조는 용융 후 냉각과정에서 PP의 결정화가 시작되는 온도에서 현저하게 발달된다고 보

고 하였다.

Gesovich<sup>9)</sup> 등은 PP를 용융시킨 후 냉각시 hexagonal 형태의 β형 결정구조가 형성되어 이후 이러한 미결정들이 냉각이 이루어지는 동안 점차 성장하여 결정화가 진행된다고 보고하였다.

이상과 같이 PP섬유를 개질시키기 위한 많은 연구가 진행되고 있으며 따라서 PP섬유를 개질시키기 위하여는 먼저 PP섬유가 가지고 있는 미세구조와 물성과의 상관관계를 먼저 규명해야만 한다는 것은 명백한 사실이다. 따라서 전보<sup>10)</sup>에서는 방사속도 및 연신비에 따른 PP 섬유의 구조와 물성에 관해 조사 연구하였으며 이번 연구에서는 이들 섬유를 열처리를 하였을 때의 구조와 물성과의 관계를 XRD, UTM 등을 이용하여 조사 연구하고자 한다.

## 2. 실험

### 2-1 시료제작

시료는 (주) S 종합화학에서 제공받은 PP chip (Mli = 16)을 pilot 방사기를 이용하여 600m/min.의 속도로 방사하고 연신온도 140℃에서 2배, 3배, 4배 연신한후 Dry oven 에서 100℃, 120℃, 140℃에서 각각 30분동안 건열처리하였다.

### 2-2 밀도 및 결정화도 측정

밀도는 사염화탄소 (CCl<sub>4</sub>) 와 에틸알콜 (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) 의 혼합액을 이용하여 부침법으로 측정하였으며 결정화도는 밀도법으로 다음식에 따라 계산하였으며 이때 결정영역의 밀도는 0.9363 (g/cm<sup>3</sup>), 비결정영역의 밀도는 0.8676 (g/cm<sup>3</sup>)<sup>11),12)</sup>을 사용하였다.

$$X (\%) = \frac{d - d_a}{d_c - d_a} \times 100 (\%)$$

X = 결정화도 (%)

d<sub>c</sub> = 결정영역의 밀도 (g/cm<sup>3</sup>)

d<sub>a</sub> = 비결정영역의 밀도 (g/cm<sup>3</sup>)

d = 측정시료의 밀도 (g/cm<sup>3</sup>)



2-3 미결정 크기 측정

시료의 (110)면의 미결정의 크기는 광각 X-선 회절장치 (Schimatzu 日)를 사용하여 측정 한 회절강도 profile에서 공기산란, 비간섭산란 및 편광인자를 보정한 수정 profile에서 적분폭을 구하여 아래의 Scherrer<sup>13)</sup>의 식으로부터 계산하였으며 측정조건은 아래와 같다,

$$B = \frac{K \cdot \lambda}{D \cos \theta} + b$$

- 여기서 D = 미결정의 크기
- B = 반가폭
- $\lambda$  = X-선의 파장 (CuK  $\alpha$  = 1.5402Å)
- $\theta$  = peak 의 위치 (Bragg angle)
- K = Scherrer 상수 (0.94)
- b = 장치함수

전압	전류	Scan s/p	Scan step	Scan range
40Kv	20mA	2deg./min	0.2 deg.	10→35 deg

2-4 역학적 성질

시료의 역학적 성질은 만능인장강도 시험기 (Instron 4466 美)를 사용하여 초기탄성률, 인장강도, 및 신도를 측정하였으며 측정조건은 다음과 같다.

Full scale	Chart speed	Cross head speed
5Kg	100 mm/min.	100mm/min.

3. 결과 및 고찰

Table1 및 Fig.1은 연신 후 열처리에 의한 각시료의 결정화도의 변화를 나타낸 그림이다. 연신비 변화에 따른 결정화도의 변화는 연신비가 증가함에 따라 결정화도가 점차 증가하는 경향을 나타내고 있으며 또한, 열처리 온도가 증가함에 따라 결정화도가 점차 증가하는 경향을 나타내고 있다. 특히 열처리 온도의 변화에

따른 결정화도의 증가의 폭은 전보<sup>10)</sup>에서 나타낸 연신비의 증가에 의한 폭보다 다소 높은 것으로 나타나있다. 이와같은 현상은 연신 후 열처리에 의해 결정핵 형성능이 좋아져 열처리에 의해 결정화가 증가한 것으로 추정된다. 또한 열처리 온도 100℃ 와 120℃ 사이보다 120℃에서 140℃로 올라갈수록 결정화도의 증가폭이 다소 증가하는 경향을 나타내고 있는데 이는 결정화 속도는 절대온도로 나타내었을 때 융점의 9/10 가 되는 온도에서 최대의 결정속도를 가진다<sup>14)</sup>는 이론에 따라 이온도 부근에서 결정화 속도가 최대로 되어 결정화도가 증가한 것으로 생각된다.

또한 연신비 2배까지는 결정화도가 큰폭으로 증가하다가 연신비 2배 이상에서는 증가의 폭이 다소 둔화되는 것은 전보<sup>10)</sup>에서도 밝혔듯이 방사 후 연신에 의해 어느정도 배향결정화가 형성된 상태이므로 2배 이상의 연신에서는 결정화도의 증가의 폭이 다소 둔화되는 것으로 생각된다.

Table1. Crystallinity of PP filament treated with dry heat treatment for 30min. at different draw ratio.

Temp. (℃)	Draw ratio	Crystallinity(%)
100℃	1	54.8
	2	58.9
	3	62.1
	4	64.0
120℃	1	61.0
	2	66.7
	3	69.2
	4	70.8
140℃	1	70.5
	2	77.0
	3	79.0
	4	80.2

Fig.2는 열처리 한 시료의 (110)면의 미결정의 크기의 변화를 연신비 및 열처리 온도에 따라 나타낸 것이다. 연신비와 열처리 온도가 높아짐에 따라 (110)면의 미결정의 크기가 증가하



는 경향을 나타내고 있으며, 특히 미연신사 보다 연신사의 경우 연신비가 증가할수록 미결정의 크기가 다소 큰폭으로 증가하고 있으며 열

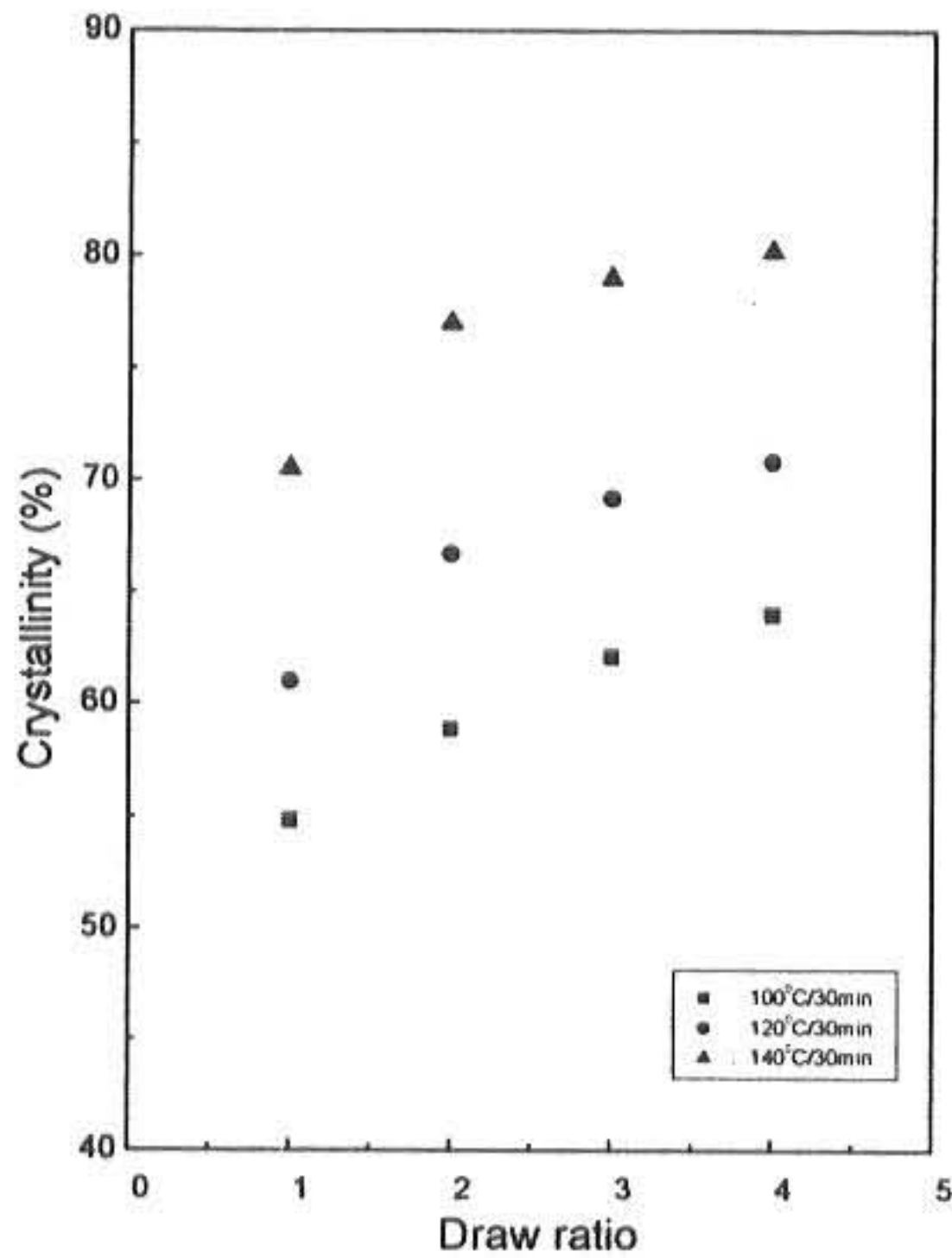


Fig.1 Crystallinity of PP filament with heat treatment at different draw ratio.

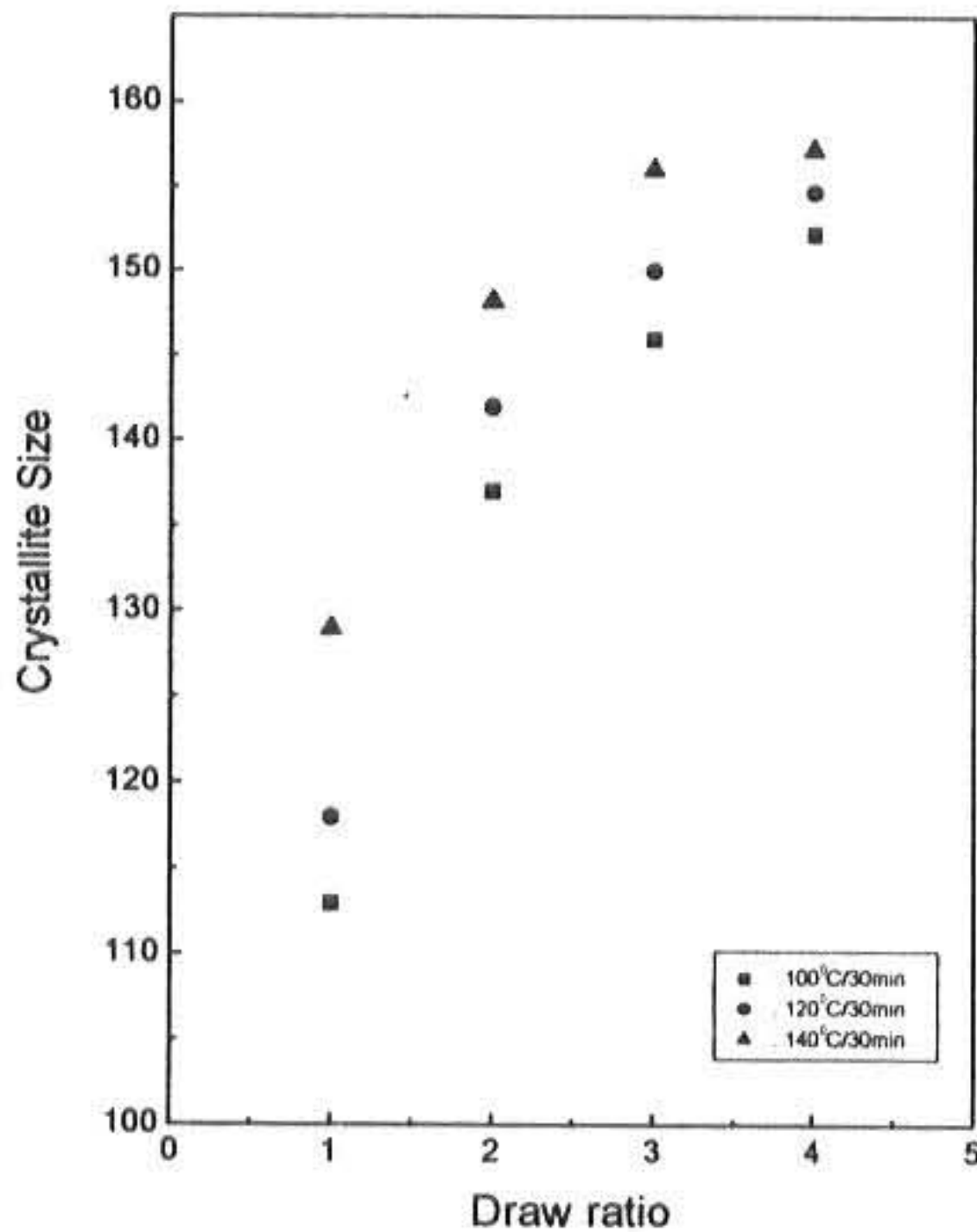


Fig.2 Crystallite size (110 plane) of PP filament with heat treatment at different draw ratio

처리 온도의 증가에 따라 미결정의 크기가 크게 증가하고 있는 것은 앞의 fig. 1의 결정화도의 변화의 경향과 비슷한 경향을 나타내고 있다. 따라서 결정화도 및 미결정의 크기는 연신비 및 열처리 온도가 높아짐에 따라 크게 증가하고 있음을 알 수 있다.

Fig.3은 미연신사의 열처리 온도에 따른 결정 형태의 변화를 조사하기 위하여 적도방향의 X-선 회절 결과를 나타낸 그림이다. 그림에서 보면 열처리 온도가 증가함에 따라 회절 profile은 sharp하게 변하고 있으며 peak의 강도도 점차 크게 나타남을 알 수 있다. 따라서, 열처리 온도가 높아짐에 따라 결정화도와 미결정의 크기가 증가하고 있음을 알 수 있으며 회절각  $2\theta = 14^\circ$  부근에서 (110)면,  $2\theta = 19^\circ$  부근에서 (130) 면의 회절 peak가 나타나고 있는 것으로 미루어 보아 PP의 전형적인 결정구조 형태를 취하고 있음을 알 수 있다.

또한 열처리 온도  $120^\circ\text{C}$  이하에서는 peak의 형태가 다소 broad하게 나타나고 있으나 열처리 온도  $140^\circ\text{C}$ 에서는 sharp한 peak의 형태를 취하고 있다. 이러한 현상은 열처리 온도  $100^\circ\text{C}$ ,  $120^\circ\text{C}$ 에서는 PP의  $\beta$ 형 회절 peak의 영향으로  $\alpha, \beta$  형이 혼재된 결정구조의 형태를 취하게 되며 열처리 온도  $140^\circ\text{C}$ 에서는 전형적인 PP의  $\alpha$ 형 결정형태로 전이가 일어나기 때문인 것으로 생각된다.

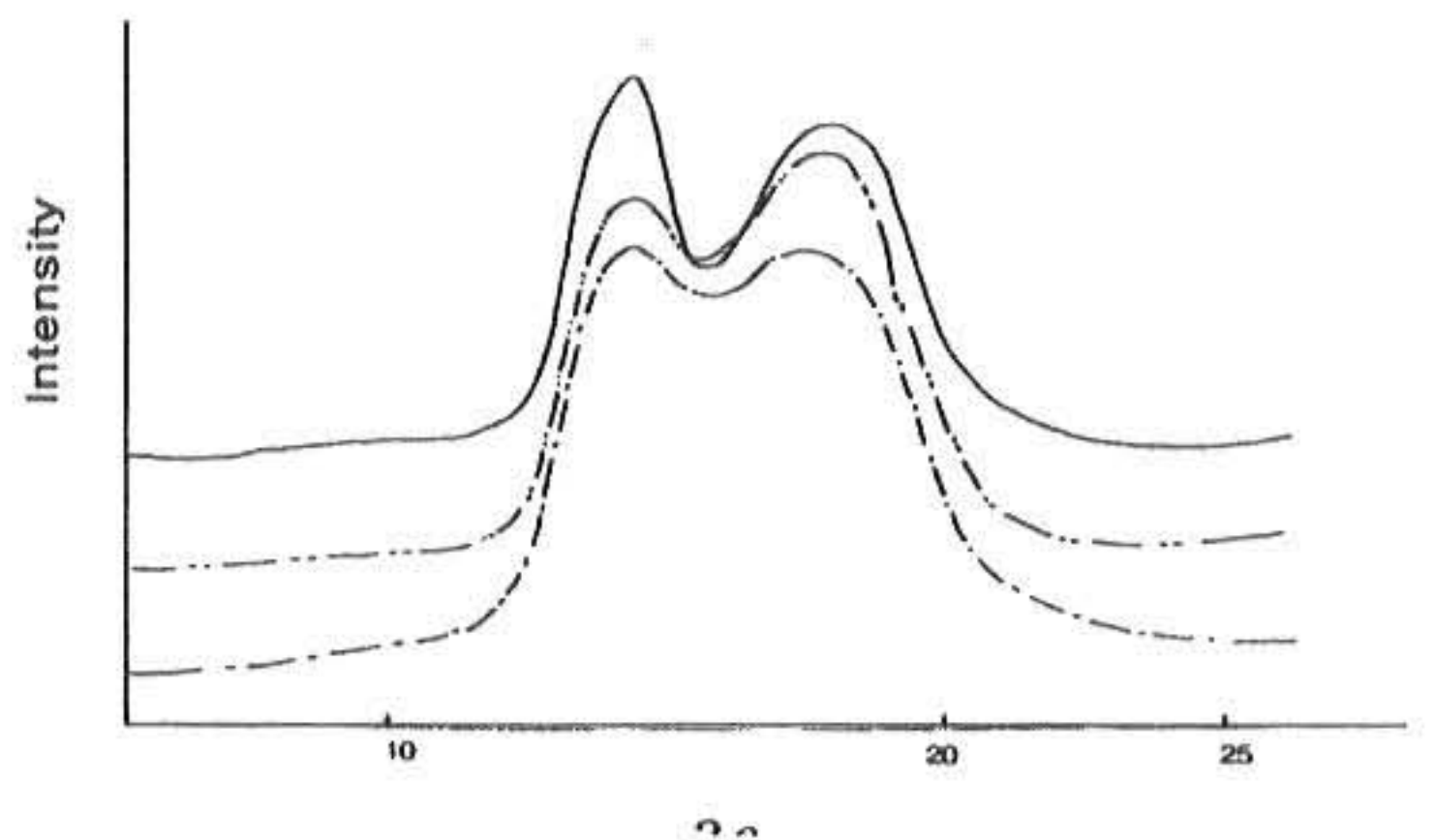


Fig.3 Equatorial X-ray diffractor profile of undrawn PP filament with heat treatment for 30min. at different annealed temperature (- · - :  $100^\circ\text{C}$ , - · - · :  $120^\circ\text{C}$ , - - :  $140^\circ\text{C}$ )



Fig.4는 2배 연신한 시료의 열처리 온도에 따른 결정형태의 변화를 나타낸 그림이다. fig.3의 미연신사에 비해 회절 peak 의 강도가 증가해 있음을 알 수 있으며 열처리 온도 100°C에서는  $\alpha, \beta$  혼재형의 결정구조를 형성하고 있으나 열처리 온도 120°C 이상에서는 전형적인  $\alpha$ 형 결정구조가 형성되고 있음을 알 수 있다. 이러한 현상은 열처리 온도 120°C 이상에서는 연신에 의해  $\alpha, \beta$  혼재형 결정구조에서  $\alpha$ 형 결정구조로 쉽게 전이가 일어나기 때문인 것으로 생각된다.

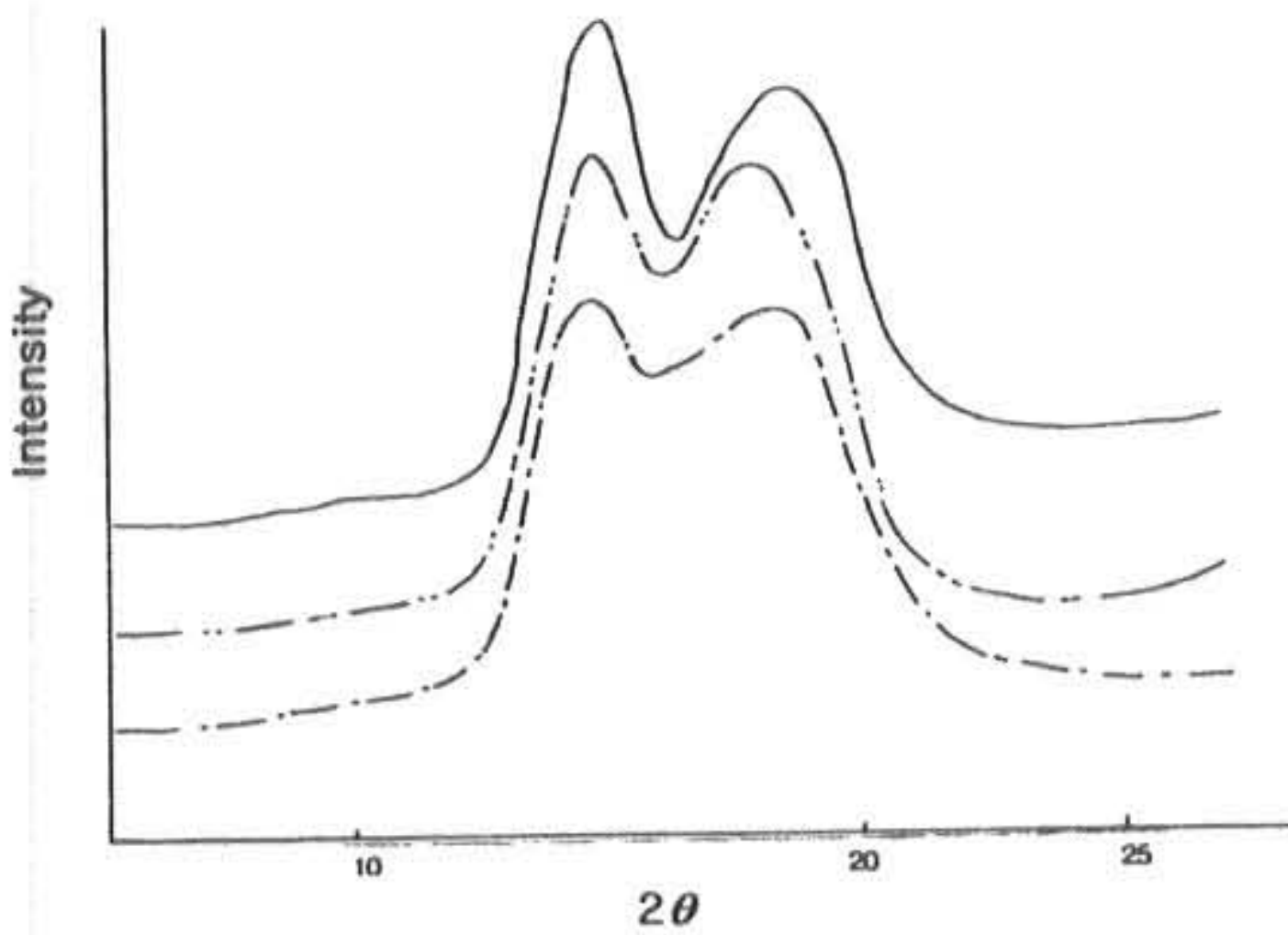


Fig.4 Equatorial X-ray diffractor profile of drawn PP filament with heat treatment for 30min. at different annealed temperature. (draw ratio : 2 times) (- · - : 100°C, - · · - : 120°C, - - : 140°C)

Fig.5는 3배 연신한 시료의 열처리 온도에 따른 결정형태의 변화를 나타낸 그림이다. 열처리 온도가 높아짐에 따라  $2\theta = 14^\circ$  부근에서 (110)면의 회절 peak가 크게 증가하고 하고 있음을 알 수 있으며 fig.4에 나타난 회절 profile 에 비해 peak가 크게 나타나 있는 것으로 미루어 보아 연신비가 증가함에 따라 열처리에 의해 더욱 뚜렷한  $\alpha$ 형 결정구조가 형성되어 짐을 알 수 있다.

Fig.6은 4배 연신한 시료의 열처리 온도에 따른 결정형태의 변화를 나타낸 그림이다. fig.4,5와 같이 120°C 이상의 열처리 온도에서 PP의 전형적인  $\alpha$ 형 결정구조가 형성되고 있음을 알 수 있으며 fig.4,5에 나타난 회절 profile에 비해

peak의 형태가 더욱 뚜렷해지고 sharp하게 나타나고 있음을 알 수 있다.

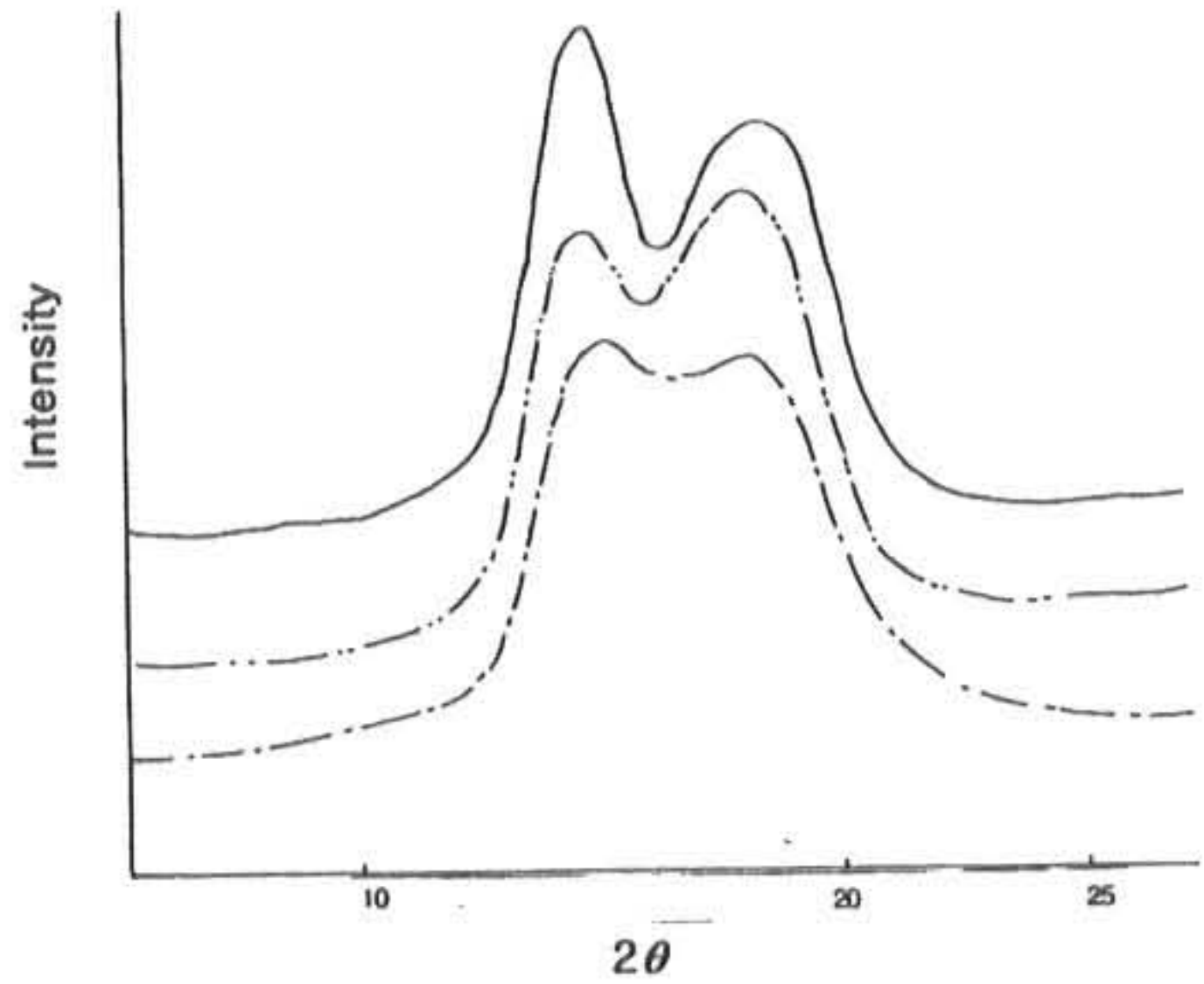


Fig.5 Equatorial X-ray diffractor profile of drawn PP filament with heat treatment for 30min. at different annealed temperature.(draw ratio : 3 times) (- · - : 100°C, - · · - : 120°C, - - : 140°C)

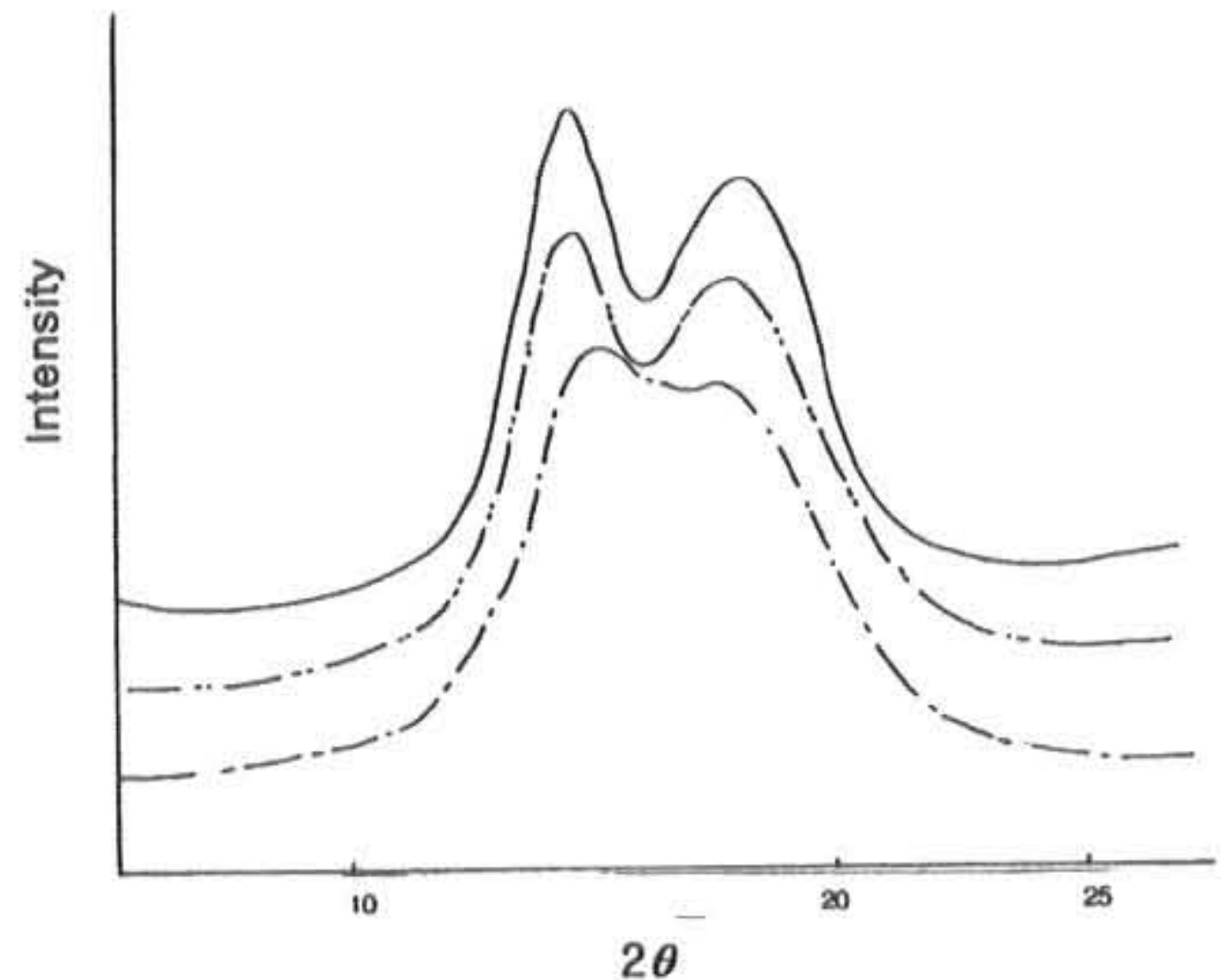


Fig.6 Equatorial X-ray diffractor profile of drawn PP filament with heat treatment for 30min. at different annealed temperature.(draw ratio : 4 times) (- · - : 100°C, - · · - : 120°C, - - : 140°C)

따라서 fig.3 ~ fig.6을 비교하여 보면 미연신사의 경우 열처리 온도 140°C에서 PP의 전형적인  $\alpha$ 형 결정구조가 형성되는 반면 연신비

가 2배, 3배, 4배 증가함에 따라 연신비 및 열처리 온도의 증가에 의해 120℃ 에서 전형적인 α형 결정구조가 나타남을 알 수 있으며, 또한 열처리 온도가 증가함에 따라 peak의 강도가 크게 증가하고 있는 것으로 미루어 보아 열처리에 의해 결정화도와 미결정의 크기가 증가하는 것을 알 수 있다.

Table 2 및 Fig.7,8,9 는 시료의 연신 후 열처리 변화에 따른 초기탄성률, 인장강도, 및 신도의 변화를 나타낸 그림이다. 미연신사를 열처리 하였을 경우 초기탄성률값은 22.1g/d~35.2g/d, 인장강도는 2.1g/d~3.4g/d, 신도는 130%~70%의 값의 범위를 가지는데 비하여 연신 후 열처리 한 경우는 초기탄성률은 40.2~61g/d, 인장강도 3.93~6.2g/d, 신도 80%~44%의 값의 범위를 나타내고 있다. 또한 열처리 온도가 증가할수록 초기탄성률, 인장강도의 값은 큰 폭으로 증가하고 있다.

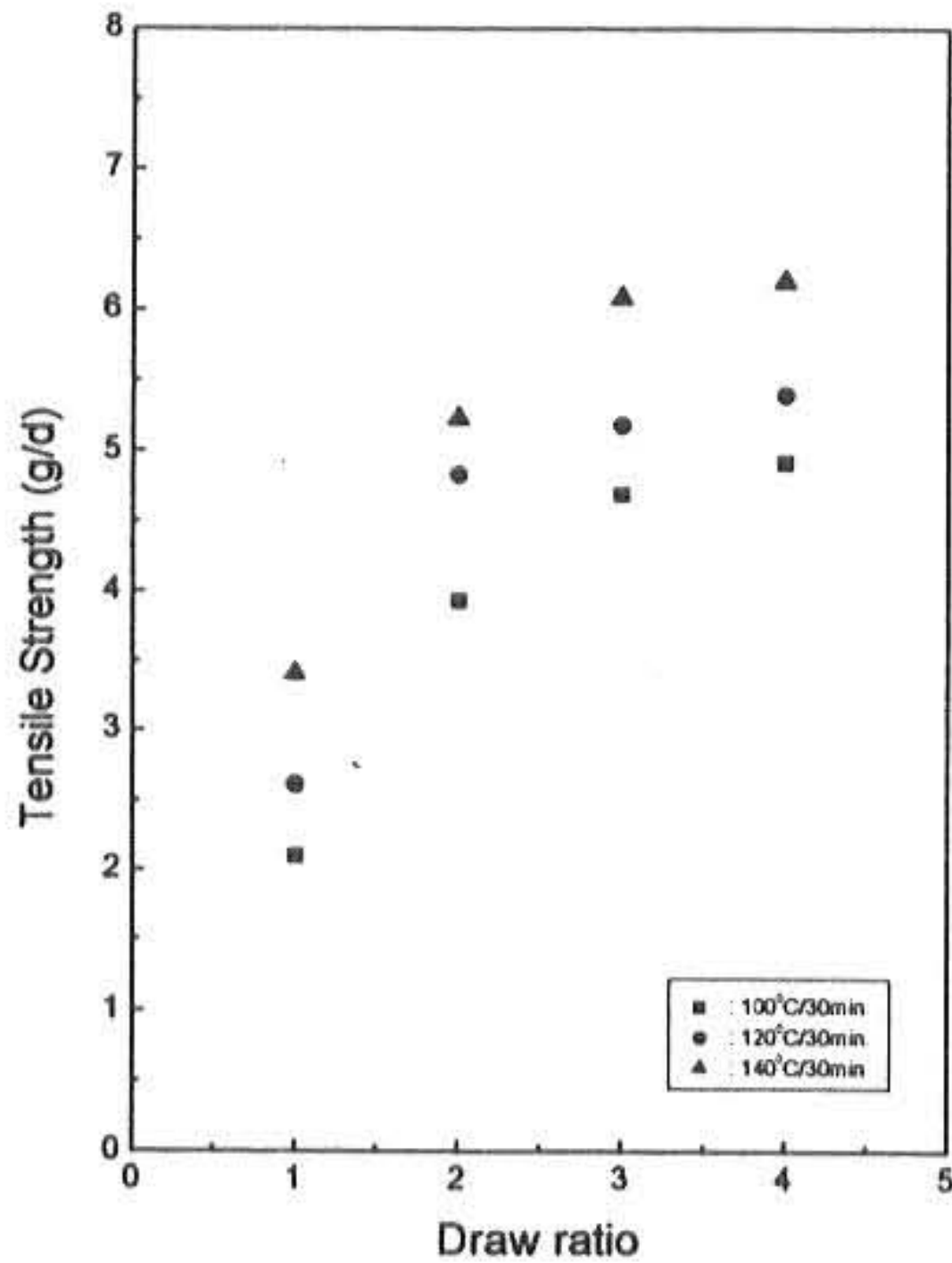


Fig.7 Tensile strength of PP filament with heat treatment at different draw ratio.

이러한 현상은 앞에서 설명한 Fig.1, 2 의 결정화도의 변화 및 미결정의 크기의 변화와 비슷한 거동을 하고 있음을 알 수 있다. 이와같

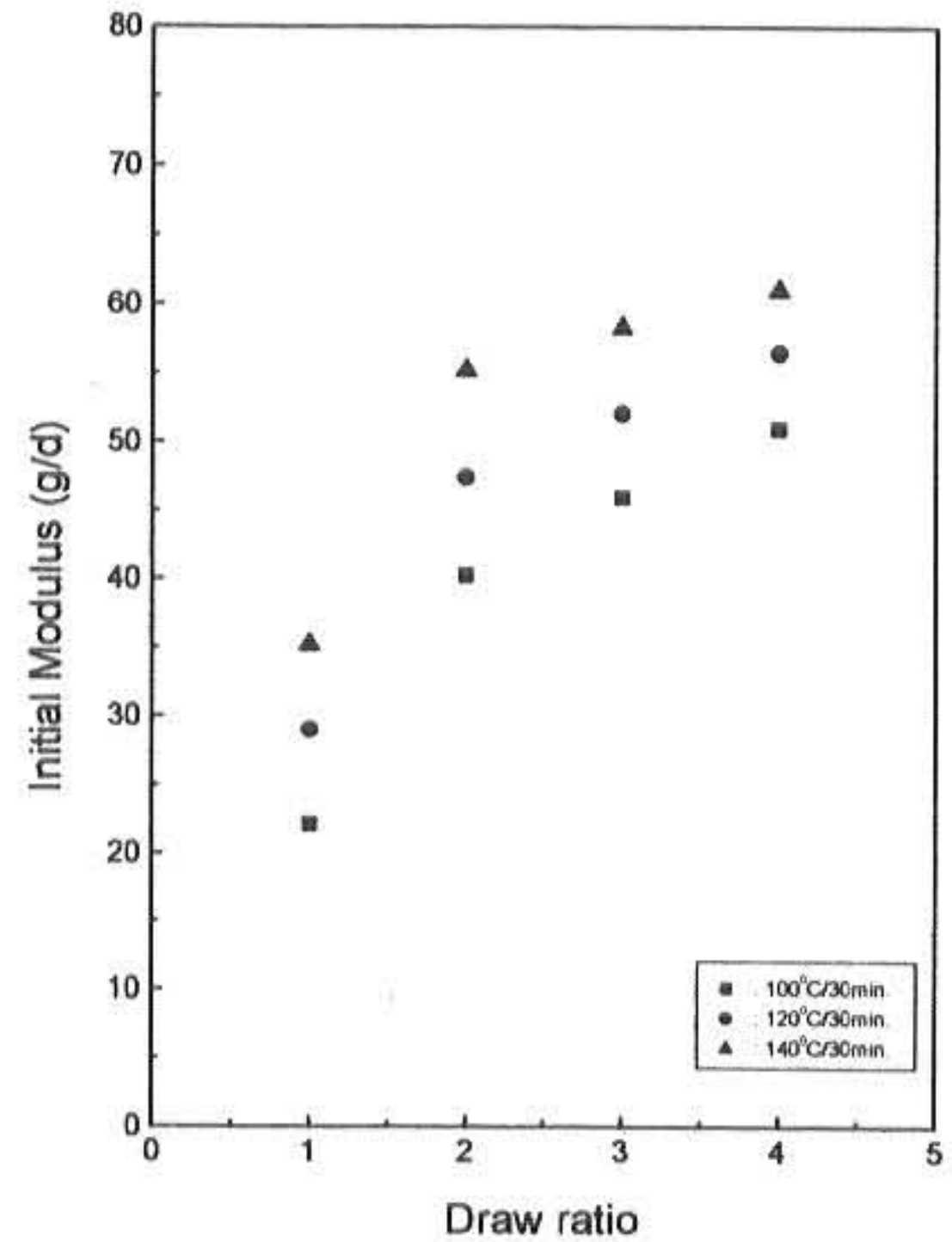


Fig.8 Initial modulus of PP filament with heat treatment at different draw ratio.

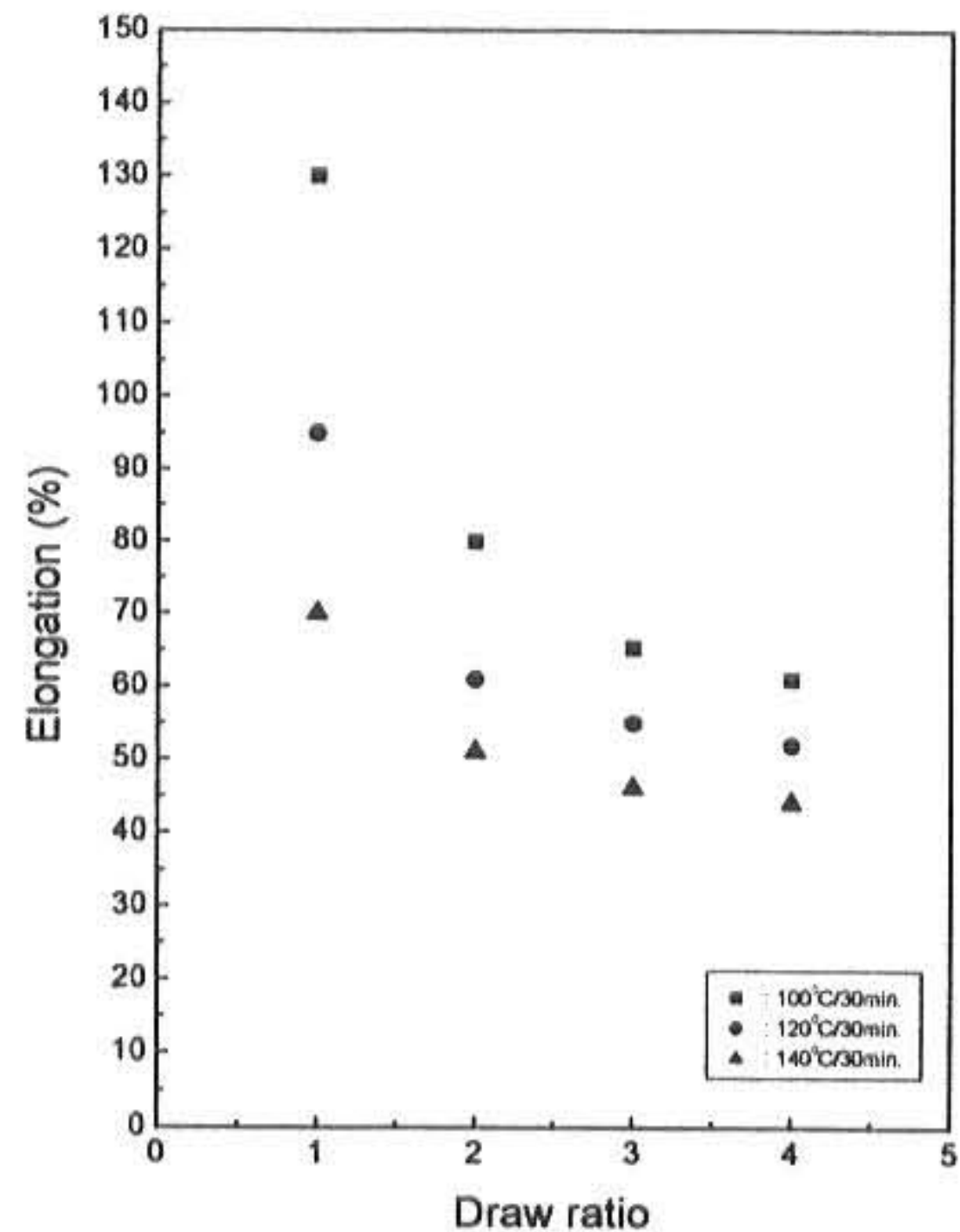


Fig.9 Elongation of PP filament with heat treatment at different draw ratio.

은 결과는 열처리시 열처리 온도와 열처리 시간이 증가할수록 비결정영역내의 entanglement molecular chain 의 entropy가 낮아져서 결정역을 연결하는 비결정영역내의 taut tie molecular



chain의 수가 증가한 것에 기인하는 것으로 생각된다.

Table 2. Mechanical Properties of PP filament with heat treatment for 30min. at different draw ratio

Temp(°C)	Draw ratio	T.S. (g/d)	I.M. (g/d)	EL. (%)
100°C	1	2.10	22.1	130.0
	2	3.93	40.2	80.0
	3	4.69	46.0	65.3
	4	4.92	51.0	61.0
120°C	1	2.61	29.0	95.0
	2	4.83	47.5	61.0
	3	5.18	52.1	55.0
	4	5.40	56.5	52.0
140°C	1	3.40	35.2	70.0
	2	5.23	55.2	51.0
	3	6.08	58.2	46.0
	4	6.20	61.0	44.0

(\* I.M : Initial modulus, T.S. : Tensile strength  
EL. : Elongation)

또한, 신도의 변화는 열처리온도가 증가함에 따라 급격한 감소 경향을 나타내고 있으며 이러한 현상은 열처리에 의해 비결정영역의 분자쇄의 질서의 정도가 향상되어 연신 후 열처리시 신도는 감소하는 것으로 생각된다.

#### 4. 결론

연신비를 달리한 후 100°C, 120°C, 140°C에서 30min. 동안 건열처리한 Polypropylene filament의 구조 및 이에 따른 물성의 변화를 XRD, UTM 및 밀도법을 이용하여 시료의 결정화도, 미결정의 크기, 및 역학적 성질의 변화를 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 결정화도 및 시료의 (110)면의 미결정의 크기는 연신비 및 열처리 온도의 증가에 따라 점차 증가하고 있으며 이러한 경향은 열처리온도가 높아짐에 따라 더욱 큰 폭으로 증가한다.
2. 미연신사의 경우 열처리 온도 120°C까지는  $\alpha, \beta$  혼재형의 결정구조가 형성되고 140°C에서 열처리시  $\alpha$ 형 결정구조로의 전이가 일어나고 있으나 연신사의 경우 열처리 온도 120°C에서  $\alpha$ 형의 결정구조가 형성되고 있음을 알 수 있다.
3. 초기탄성률 및 인장강도의 변화는 열처리 온도가 높아짐에 따라 증가하고 있으며 미연신사보다 연신사의 경우 이러한 증가경향이 뚜렷하게 나타나고 있으며, 신도의 변화는 열처리 온도가 높아짐에 따라 감소하는 경향을 나타낸다.

#### 참고문헌

1. Junichi Ito, Katsuo Mitani, *J. Appl. Polym. Sci.*, 29, 75 (1984)
2. A. K. Gupta, *J. Appl. Polym. Sci.*, 27, 4699 (1982)
3. W. Y. Chiang and W. D. Yang, *J. Appl. Polym. Sci.*, 5, 807 (1988)
4. P. K. Mahapatro and S. N. Maiti, *J. Appl. Polym. Sci.*, 37, 1889 (1989)
5. H. Kawasaki and K. Mitsuishi, *J. Appl. Polym. Sci.*, 43, 2043 (1991)
6. M. M. Miller and J. M. G. Cowie, *Polymer*, 38 No.7 1565 (1997)
7. Anna Nihlstrand and Thomas Hjertberg, *Polymer*, 38, No.7 1557 (1997)
8. W. J. Okane, and A. J. Ryan, *Polymer*, 35, 1352 (1994)
9. Gesovich, D. and Geil, P., *Polym., Eng., Sci.*, 8, 202 (1968)
10. 이은우, 조규민, 조인술, *한국산업응용학회지*, 2, 27 (1999)
11. Natta, G., Mem. Accad. Lincei., *J. Polym.*

- Sci.* 16, 143 (1955)
12. Natta, G., and Corradini, P. *Nuovo Cimento, Suppl.*, 15, 40 (1960)
  13. P. Scherrer. *P. Gottingen Nachr.*, 2, 98 (1918)
  14. Lawrence E. Nielsen. *Mechanical Properties of Polymers*, Reinhold Publishing Corp. New York. 1962.

---

(1999년 7월5일 접수, 1999년 10월5일 채택)