

일축 연신 조건에 따른 Poly(ethylene 2,6-naphthalate) 배향에 관한 연구

진병석* · 이성효 · 이광희†

*동덕여자대학교 응용화학과, 인하대학교 화학공학부 기능성고분자신소재연구센터
(2001년 7월 3일 접수)

Effect of Uniaxial Drawing Conditions on the Orientation of Poly(ethylene 2,6-naphthalate)

Byung Suk Jin*, Sung Hyo Lee, and Kwang Hee Lee†

*Department of Applied Chemistry, Dongduk Women's University, Seoul 136-714, Korea
Center for Advanced Functional Polymers,

School of Chemical Science and Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea

†e-mail : polylee@inha.ac.kr

(Received July 3, 2001)

요약: 연신온도, 연신속도, 연신비 등 연신 조건에 따른 poly(ethylene 2,6-naphthalate) (PEN)의 배향상태 변화를 살펴보았다. 연신온도가 낮을수록 연신속도가 빠를수록 연신비에 따라 큰 복굴절 값을 보이며 FT-IR ATR dichroism 방법으로 구한 배향 특성도 복굴절의 실험결과를 뒷받침하였다. PEN을 120 °C에서 연신하면 무정형사슬 배향함수 (f_d)가 연신속도가 빠를수록 높은 값을 갖지만 141 °C에서 연신하면 반대로 연신속도가 빠를수록 낮은 값을 갖게 된다. 이러한 경향은 결정화 속도와 사슬 이완속도와의 관계로부터 설명이 가능하다. X-선 회절 실험 결과로부터 PEN의 naphthalene ring 구조가 필름표면에 평행하게 배열됨을 확인할 수 있었다.

ABSTRACT: The effects of uniaxial drawing conditions on the molecular orientation of poly(ethylene 2,6-naphthalate) (PEN) are investigated. Birefringence measurements show that the orientation is significantly enhanced at high draw ratio, low drawing temperature, and fast drawing speed. The characteristics of orientation examined by FTIR-ATR dichroism method represent almost same results. Amorphous orientation function increases with drawing rate at 120 °C, but it decreases with drawing rate at 141 °C. These behaviors can be explained with the relation between crystallization and chain relaxation rates. It is observed that the orientation of PEN film is accompanied by significant alignment of the naphthalene rings of PEN parallel to the film surface.

Keywords: PEN, orientation function, drawing conditions.

서론

합성섬유나 필름과 같이 연신 공정에 의해서 분자가 배향되고 결정화가 유도되는 물질의 기계 역학적 성질은 분자의 배향도와 깊은 관계가 있다. 따라서 연신의 균일성 및 정확성, 연신에 따른 분자배향성을 평가하는 것이 필요하다. 연신에 따른 분자배향성을

평가하는 방법으로는 X-선 회절에 의한 결정 배향성을 측정하는 법과 편광현미경 또는 Abbe 굴절계를 이용한 총분자배향성을 측정하는 방법이 잘 알려져 있다.¹⁻³ 총분자배향성을 대표하는 것이 복굴절로 복굴절은 다음 세 가지로 나누어 볼 수 있다.

$$\Delta n = \Delta n_o + \Delta n_f + \Delta n_d$$

Δn_o 는 배향 복굴절로 화학결합으로 연결된 고분자 사슬이 배향 방향에 따라 분극도가 달라지기 때문에 생기며 연신된 필름의 복굴절은 주로 배향 복굴절에 의해 지배된다. 이러한 배향 복굴절과 배향과의 정량적인 관계는 Hermans orientation function을 이용해 기술할 수 있다.

$$f = \frac{\Delta n_o}{\Delta n^o} = \frac{1}{2} (3 \langle \cos^2 \alpha \rangle - 1)$$

여기서 Δn^o 는 완전히 배향된 시편이 나타내는 고유한 복굴절이고 α 는 배향된 고분자 사슬과 연신방향 사이의 평균각도다. Δn_i 는 빛이 굴절률이 다른 계면을 지나면서 전자장이 뒤틀리는 데서 기인하며 막대나 평판과 같은 기하학적 이방성을 가지고 있는 물질들이 빛의 파장의 1/20 정도 크기의 간격으로 분산되어 있을 때 생기므로 흔히 형태 복굴절 (form birefringence)이라 부른다. Δn_i 는 각 상태의 분자배향과는 무관하고 다상계나 다상분계의 분산형태에만 의존하기 때문에 단일중합체 필름의 경우 무시할 수 있는 값이다. Δn_d 는 배향의 변화없이 압축되거나 팽창될 때 결합각이나 결합길이 또는 분자간 간격이 달라짐으로써 나타나는 국부적인 분극도 때문에 생기고 배향된 고분자에서는 무시될 수 있다.

X-선 회절과 복굴절을 측정 외에도 분자배향성을 관찰하는데 자주 사용되는 방법중 하나가 적외선 이색성을 이용하는 방법이다.⁴ 적외선이 물질을 통과하면 분자내의 어떤 특정한 원자핵 사이의 고유 진동방식과 초기 입사 빛 사이의 공명이 일어나면서 빛은 흡수된다. 분자의 진동방식이 활성화되면 쌍극자 모멘트 (dipole moment)가 변화하는데 이러한 진동하는 쌍극자 모멘트의 변화를 흡수전이 모멘트라 부른다. 전이 모멘트 (transition moment)는 벡터량으로써 초기 빛의 전기장 벡터와 상호 배향관계에 따라 달라져 전이에 의한 빛의 흡수에 영향을 미친다. 즉 빛의 흡수도 A 는 아래 식과 같이 전기장 벡터 E 와 전이모멘트 벡터 M 의 스칼라곱 제곱의 평균치에 비례한다.

$$A = C(M \cdot E)^2 = C |M|^2 |E|^2 \cos^2 \beta$$

여기서 β 는 전이 모멘트 벡터와 전기장의 벡터가 이

루는 각이다. 위의 식에 따르면 두 개의 벡터가 나란하면 강한 흡수가 일어나지만 수직이면 흡수는 제로이다. 따라서 시편의 배향측과 나란하거나 수직인 편광을 이용하여 배향상태를 파악할 수 있다. 또한 결정 영역과 무정형 영역의 원자핵이 느끼는 국부적인 분위기가 다른 사실을 이용하여 흡수기를 잘 선택하면 각 상 영역의 배향을 따로따로 측정할 수도 있다.

본 연구에서는 최근 들어 우수한 열적 특성과 기계적인 특성으로 인하여 PET를 대신하여 필름소재 및 자기기록 매체에 응용되고 있는 PEN을 연신온도, 연신속도, 연신비 등의 조건을 달리하여 일축연신하였을 때 연신 조건에 따른 고분자 사슬의 배향 정도를 FTIR-ATR과 편광현미경 등을 사용하여 측정하였다. 그리고 연신 조건에 따라 PEN의 결정 및 무정형 사슬의 배향이 어떠한 영향을 받는지를 비교 분석하였다.

실 험

재 료. 본 연구에서 사용된 무정형 PEN 시트는 SKC로부터 제공받았으며 DSC와 X-선 회절실험을 통하여 결정화도는 거의 무시할 정도임을 확인하였다. PEN 시트의 두께는 약 300 μm 이었으며 30 $^{\circ}\text{C}$ 에서 *o*-chlorophenol에 녹인 PEN의 고유점도는 0.594이었다. 9.5 \times 9.5 cm의 크기로 자른 무연신 필름의 폭을 일정하게 유지한 상태로 한쪽 방향으로 연신온도, 연신속도, 연신비 등을 바꾸어가며 연신하였다. 연신하기 전에 시료는 연신온도에서 예열된 chamber 내에서 4분 동안 유지시켰다. 연신이 끝난 후 사슬완화와 annealing 효과를 최소화하기 위해 수축을 방지하는 도구를 이용하여 즉시 chamber 내에서 시료를 꺼내어 냉각하였다. 각각의 일축연신 조건은 Table 1과 같다.

분 석.

결정화도 측정: 시료의 밀도를 측정하여 아래의 식을 이용하여 결정화도, X_c 를 구하였다.

$$X_c = \frac{(\rho - \rho_a)}{(\rho_c - \rho_a)}$$

여기서 ρ_a , ρ_c 는 각각 무정형, 결정일 때의 밀도이

Table 1. Uniaxial Drawing Conditions of PEN Films

drawing temperature (°C)	drawing speed (mm/sec)	draw ratio
120	2	×2.5
127	8	×3.5
134	32	×4.5
141	128	

다. PEN에 대해서는 3사정계의 두 종류 결정구조가 알려져 있는데⁵ Mencik에 의해 보고된 α form은 $a = 0.651$ nm, $b = 0.575$ nm, $c = 1.32$ nm, $\alpha = 81.33$, $\beta = 144$, $\gamma = 100^\circ$ 의 단위격자상수 (unit cell parameters)와 1.407 gcm⁻³의 밀도를 가지며 Zachmann 등에 의해 보고된 β form은 $a = 0.926$ nm, $b = 1.559$ nm, $c = 1.273$ nm, $\alpha = 121.6$, $\beta = 95.57$, $\gamma = 122.52$ 의 단위격자상수와 1.439 gcm⁻³의 밀도를 갖는다. 본 실험에서 제조된 연신 필름들은 X-선 회절실험에서 β 형태의 결정이 거의 관찰되지 않았기 때문에 ρ_c 1.407 gcm⁻³ 값을 사용하였으며, ρ_c 는 기존에 알려진 1.325 gcm⁻³ 값을 사용하였다.

FTIR-ATR Dichroism 측정: FTIR-ATR을 사용하여 연신된 필름의 배향성을 조사하였다. FTIR-ATR dichroism 방법에서는 필름 상의 시료와 편광기를 각각 90°로 회전시켜줌으로써 네 개의 reflection spectra ($A_{TE,x}$, $A_{TE,y}$, $A_{TM,x}$, $A_{TM,y}$)를 얻고 이들을 Flournoy와 Schaffers에 의해 유도된 다음 식들에 대입하여 세 개의 공간상의 흡수도, A_x , A_y , A_z 를 구한다.^{6,7}

$$A_{TE,x} = \alpha A_x$$

$$A_{TM,x} = \beta A_y + \gamma A_z$$

$$A_{TE,y} = \alpha A_y$$

$$A_{TM,y} = \beta A_x + \gamma A_z$$

윗 식에서 α , β , γ 는 시료와 ATR crystal의 굴절률 및 적외선 빔의 입사각도에 의해 결정되는 상수이며, x , y , z 는 각각 일축연신 필름의 연신 방향과 연신 방향에 수직한 방향, 그리고 필름의 두께 방향을

의미한다. A_x , A_y , A_z 간의 상대적인 dichroic ratio를 아래 식에 대입하면 분자사슬의 배향정도를 정량적으로 말해주는 배향함수, 예를 들어 f_{xy} 를 구할 수 있다.

$$f_{xy} = \left(\frac{D_{xy} - 1}{D_{xy} - 2} \right) \left(\frac{D_0 + 2}{D_0 - 1} \right)$$

D_0 는 $\cot^2 \alpha$ 이며 α 는 사슬축과 진동 mode의 전이 모멘트 사이의 각도이다. 대부분의 경우 정확한 α 값이 알려져 있지 않기 때문에 일반적으로는 평행한 band에 대하여서는 α 를 90°로 보고 배향함수를 계산한다. 측정은 Digilab FTS-40 FTIR spectrometer와 ATR 장비를 사용하였다.

복굴절 측정: MD 방향과 TD 방향의 복굴절의 측정은 Nikon Optiphot2-polarizing microscope와 tilting compensater를 이용하였으며 MD, TD, ND 세 방향의 굴절률은 ATAGO Abbe refractometer를 이용하여 측정하였다. 배향된 결정성 고분자의 복굴절은 아래와 같은 식으로 표현되는데 여기서 X_c 는 결정화도, f_c 와 f_a 는 각각 결정사슬의 배향함수 (crystalline orientation function)와 무정형 사슬의 배향함수 (amorphous orientation function)를 나타낸다.

$$\Delta n = X_c f_c \Delta n_c + (1 - X_c) f_a \Delta n_a$$

Δn_c 와 Δn_a 는 완전하게 배향된 결정과 무정형 고분자의 고유 복굴절률이다. 위 식에서 Δn_c 와 Δn_a 는 각각 0.791과 0.75 값을 사용하였으며,⁸ Δn , X_c 는 실험을 통해 결정하였다. 본 실험에서 결정 배향함수 f_c 는 연신 조건에 관계없이 0.96이라고 가정하였다. 무정형 고분자 필름이 응력에 의해 결정화할 때에는 결정화에 참여하는 거의 모든 사슬들이 연신 방향으로 배향되기 때문에 이러한 가정을 할 수 있으며, 이전의 문헌에서도 증명되었다.⁹⁻¹¹

Wide Angle X-ray Scattering (WAXS): 광각 X-선 회절실험은 Rigaku Geigerflex D/Max-3c 모델을 사용하여 수행하였다.

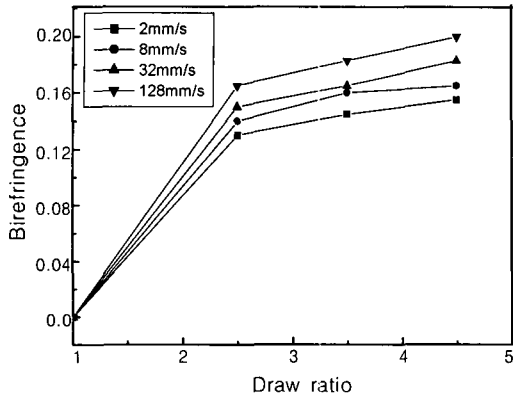


Figure 1. Birefringence as a function of draw ratio at 120 °C and various drawing rates.

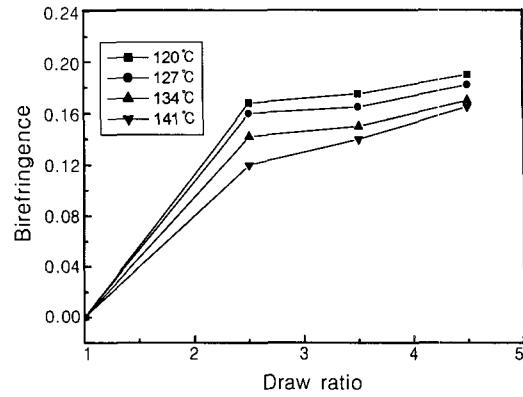


Figure 2. Birefringence as a function of draw ratio at various drawing temperatures (drawing rate: 32 mm/s).

결과 및 고찰

PEN의 연신 조건에 따른 배향도 변화. Figure 1은 120 °C의 온도에서 속도를 달리하여 연신할 때 PEN의 복굴절의 변화를 보여주고 있다. 예상되는 바와 같이 어떠한 연신속도가 채택되든지 연신비가 커질수록 복굴절은 증가하고 있으며 연신속도가 빠를수록 복굴절 또한 증가하고 있다. 이것은 연신속도가 빠를수록 고분자 사슬의 완화가 억제되기 때문이다. Figure 2는 PEN의 T_g 이상에서 온도를 달리하여 연신할 때 복굴절의 변화를 살펴보았다. 낮은 온도에서 연신한 필름일수록 높은 복굴절률을 나타내고 있는데, 이것은 높은 온도에서는 배향된 고분자 사슬의 완화속도가 빨라 최종적으로 배향된 상태로 남아있는 사슬의 수가 적지만 낮은 온도에서는 배향된 고분자 사슬의 완화속도가 느리기 때문에 배향된 무정형 사슬은 그 자체로서 복굴절에 기여하거나 또는 응력유도에 의해 결정화되어 배향된 결정으로 복굴절에 기여하기 때문이다. 이와 같이 연신온도가 낮을수록, 연신속도가 빠를수록, 그리고 연신비가 클수록 배향도가 더 크다는 것은 이미 여러 연구자들에 의해 잘 알려져 있으며, 본 실험에서도 같은 결과를 보여주었다.^{4,12,13}

Figure 3은 120 °C에서 2.5배 연신된 PEN 필름의 편광 방향에 따른 적외선 흡수도를 보여주고 있다. 이 스펙트럼은 Ouchi 등이 보고한 PEN의 적외선 흡수 band와 일치한다.¹⁴ 결정과 무정형 사슬의

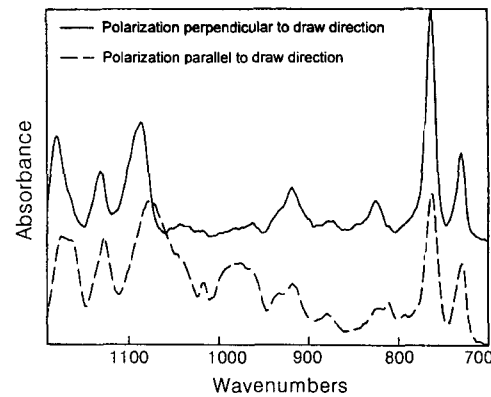


Figure 3. Polarized IR spectra of 2.5 times drawn PEN at 120 °C.

평균적인 배향도를 비교하기 위하여 스펙트럼에서 가장 특징적인 765 cm^{-1} 피크를 이용하였는데, 이 band는 aromatic C-H의 out of plane vibration에 의한 perpendicular band로써 PEN의 평균적인 배향을 해석하는데 적당하다. Figure 4와 5는 각각 연신속도와 연신온도를 달리하여 PEN을 연신시켰을 때 FTIR-ATR dichroism 방법에 의해 구해진 dichroic ratio의 변화를 보여주고 있다. 연신속도가 빠를수록 연신온도가 낮을수록 dichroic ratio가 보다 작은 값을 보여주는데, 이는 복굴절 실험결과를 뒷받침하고 있다.

무정형 사슬의 배향거동. 지금까지 기술한 것은 이

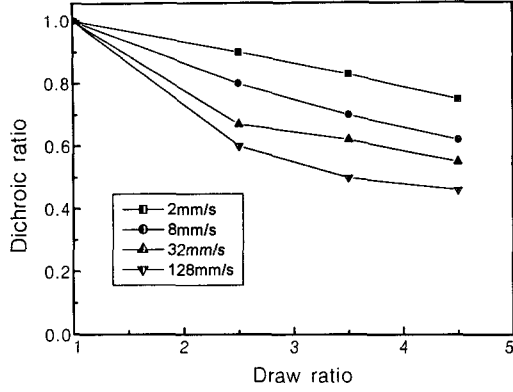


Figure 4. Dichroic ratio as a function of draw ratio at 120 °C and various drawing rates.

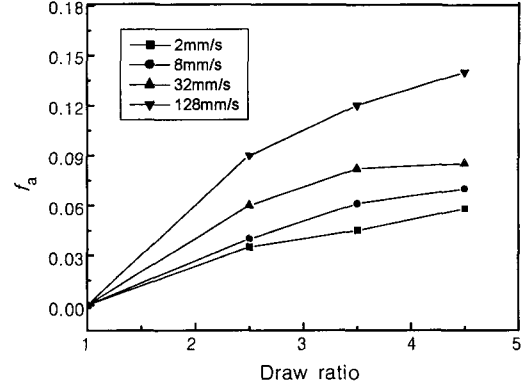


Figure 6. Amorphous orientation function as a function of draw ratio at 120 °C and various drawing rates.

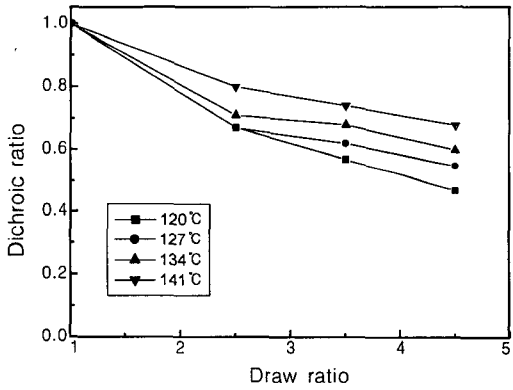


Figure 5. Dichroic ratio as a function of draw ratio at various drawing temperatures (drawing rate : 32 mm/s).

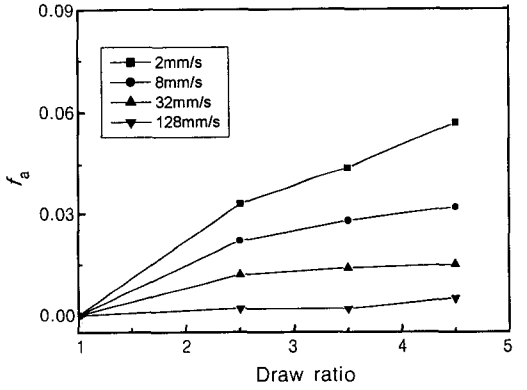


Figure 7. Amorphous orientation function as a function of draw ratio at 141 °C and various drawing rates.

전에 다른 연구자들에 의해 잘 밝혀져 있는 내용들이 다. 그러나 본 연구에서 무정형 사슬의 배향함수를 구해본 결과 색다른 사실을 알게 되었다. Figure 6 과 7은 각각 120 °C와 141 °C의 온도에서 연신된 PEN의 무정형 사슬의 배향함수, f_a 의 변화를 보여준다. f_a 값은 편광현미경으로부터 구한 복굴절률과 밀도 측정으로부터 계산한 결정화도를 이용하여 구하였다. 120 °C에서 연신한 경우에는 복굴절 실험이나 FTIR-ATR dichroism 방법에 의해 구한 dichroic ratio의 변화와 마찬가지로 연신속도가 빠를수록 f_a 증가폭이 크다. 그러나 141 °C에서 연신한 경우에는 120 °C에서 연실했을 때와는 반대로 느린 연신속도에서 보다 높은 f_a 값을 보여준다. 이와 같은 상반된

결과는 결정화속도와 사슬완화속도의 측면에서 설명될 수 있다.

주사슬에 naphthalene group과 같은 강직한 구조를 포함하고 있는 PEN은 분자사슬의 유동성(mobility)이 낮기 때문에 유리전이온도 근처에서는 결정화속도가 매우 느리다. 따라서 연신시킨다 할지라도 배향된 무정형 사슬이 결정화에 참여하는 수는 제한적일 수밖에 없다. 결정화에 참여하지 못한 무정형 배향사슬의 일부는 사슬완화를 통하여 무정형 랜덤사슬로 돌아가거나, 일부는 무정형 배향사슬 그대로 남게 된다. f_a 는 이러한 일련의 연신과정에서 결정화에 참여하지 못하고 랜덤사슬로도 돌아가지 못한 무정형 배향사슬의 양에 의해 지배를 받는다. 120 °C 연신온도에서 결정화도 변화에 대한 연신비와 연신속도의

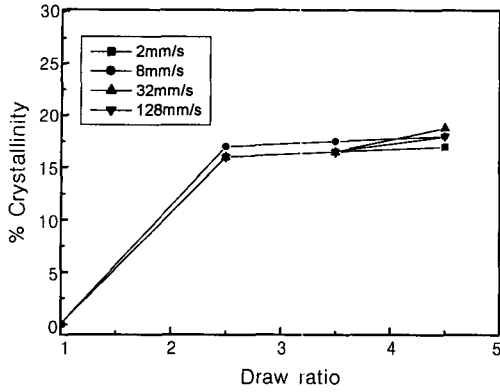


Figure 8. Crystallinity as a function of draw ratio at 120 °C and various drawing rates.

영향은 Figure 8과 같다. 저 연신비에서는 연신됨에 따라 결정화도가 크게 증가하였으나 그 이후에는 연신비에 관계없이 결정화도가 일정하였다. 또한 결정화도 변화에 대한 연신속도 효과는 미미하였다. 연신비가 3 이상인 경우에 연신비에 따라 결정화도의 차이가 없다는 것은 매우 이해적인 결과로서 다음과 같이 설명할 수 있다. 고분자 물질은 분자량 분포를 가지고 있으며 분자량 높은 분자사슬은 상대적으로 유동성이 낮다. PEN의 유리전이온도 근처인 120 °C 연신온도에서는 분자사슬의 확산이 매우 제한적으로 일어나며, 그 결과 특정 분자량 이상의 분자사슬은 극히 낮은 유동성으로 인하여 결정화에 참여하지 못하는 것으로 추정된다. 즉 120 °C 연신온도에서는 무정형 배향사슬이 결정화에 참여할 수 있는 임계 분자량이 있으며, 임계 분자량보다 큰 분자량을 가지는 사슬들은 연신비에 따라 결정화도 증가보다는 f_a 증가에 주로 기여하는 것으로 생각된다. 따라서 결정화에 참여할 수 있는 임계 분자량 이하의 분자사슬이 소진된 고 연신비에서는 결정화도의 차이가 나타나지 않는다. 한편, 배향된 무정형 분자사슬의 완화속도는 온도에 의존하며, 온도가 일정할 경우에 완화된 분자사슬의 총량은 완화경과시간에 의해 결정된다. 연신속도가 증가할수록 일정 연신비까지 도달하는 시간이 짧아지고, 아울러 사슬완화가 일어날 수 있는 경과시간도 짧아진다. 이에 따라 빠른 연신속도에서 보다 많은 무정형 배향사슬들이 존재하게 되며, 그 결과로 Figure 6에서 볼 수 있는 바와 같이 빠른 연신속도

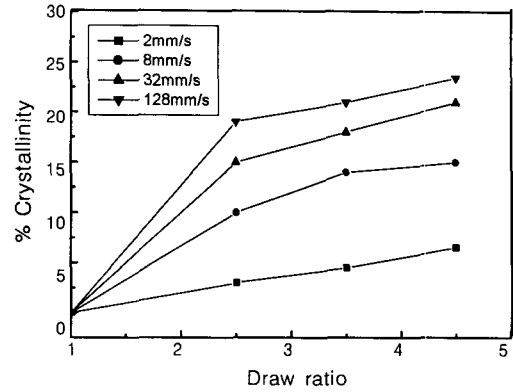


Figure 9. Crystallinity as a function of draw ratio at 141 °C and various drawing rates.

에서 더 큰 f_a 값을 보인다.

Figure 9는 141 °C 연신온도에서 연신비와 연신속도에 따른 결정화도 변화를 보여준다. 120 °C 연신온도의 경우와는 달리 결정화도가 연신비와 연신속도에 따라 단순 증가한다. 이러한 차이는 PEN 분자사슬의 유동성과 결정화의 상관 관계로부터 그 원인을 찾을 수 있다. 모든 분자사슬들이 결정화하기에 충분한 유동성을 가지는 연신온도에서는 결정화에 참여하는 분자사슬의 양, 다시 말해 결정화도는 일차적으로 연신비에 비례하여 증가하며, 부수적으로는 사슬배향속도와 사슬완화속도의 상대적 비에 영향을 받는다. 사슬배향속도가 빠르고 사슬완화속도가 느린 조건에서 보다 많은 무정형 배향사슬이 존재할 가능성이 있으며, 이로 인하여 보다 빠른 결정화도의 증가를 기대할 수 있다. 사슬완화속도는 온도만의 함수이기 때문에 연신온도가 141 °C로 일정한 경우에는 결정화도의 변화가 사슬배향속도에 의해 지배받는다. 따라서 사슬배향속도가 빠른 높은 연신속도에서 보다 빠른 결정화도의 증가가 나타난 것이다. 한편 Figure 7에서 볼 수 있는 바와 같이 141 °C에서 연신할 경우에는 동일 연신비에서는 연신속도가 빠를수록 f_a 가 작다. 이것은 PEN이 결정화 속도가 응력 수준에 크게 영향을 받기 때문이라고 생각된다. 처음에 랜덤 상태로 있던 무정형 분자사슬은 연신속도가 증가할수록 보다 큰 인장응력을 받게 되며, 큰 응력하에서는 보다 빠르게 응력 유도 결정화가 진행된다. 따라서 결정화에 참여하지 못하고 남아있는 무정형 배향 사

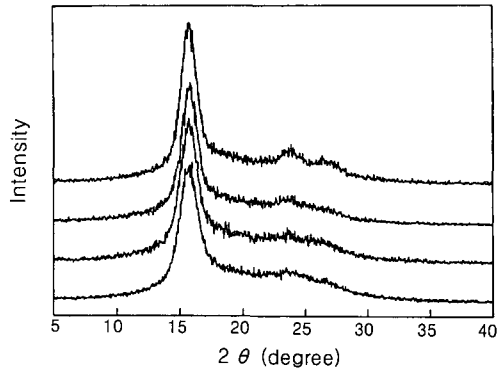


Figure 10. Wide angle X-ray diffractogram of 4.5 times drawn PEN at various drawing temperatures (from bottom to top; 120, 127, 134, 141 °C).

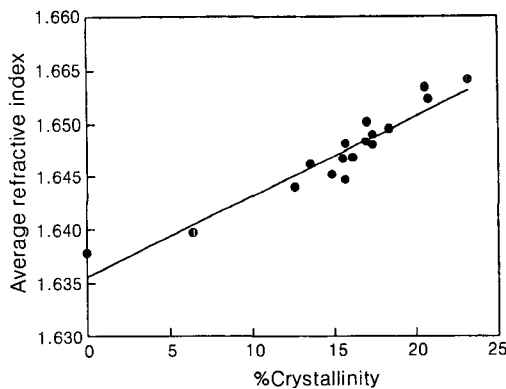


Figure 11. Crystallinity versus average refractive index.

슬의 수는 인장응력 수준이 높은 빠른 연신속도에서 상대적으로 더 적게 존재하며, 그 결과 f_a 값은 작아진다. 이상에서 살펴본 바와 같이 연신조건에 따른 f_a 의 변화는 사슬배향속도, 사슬완화속도, 결정화속도, 분자사슬의 유동성 및 응력수준 등에 복합적으로 영향을 받는 것으로 판단된다.

면 배향 및 굴절률과 결정화도 관계식. PEN 연신 시에는 연신방향으로의 분자사슬 배향 뿐만 아니라 필름의 표면에 naphthalene ring이 평행하게 배열되는 현상을 예상할 수 있다. 연신조건에 따라서 PEN의 naphthalene ring이 어떻게 거동하는지 X-선 회절실험을 통하여 조사하였다. Figure 10을 보면 낮

은 온도에서 연신한 필름에서는 보이지 않던 (-1 1 0) 면이 연신온도가 높아짐에 따라 나타나는 것을 볼 수 있다. 약 26° 정도의 회절각에서 나타나는 (-1 1 0) 면은 naphthalene ring과 거의 평행한 면으로 이 (-1 1 0)면이 높은 온도에서 나타나는 것은 연신온도가 증가할수록 naphthalene ring이 필름 표면에 평행하게 배열되는 경향이 적어진다는 것을 의미한다. Figure 11은 결정화도에 따른 세 방향의 평균굴절률, $(n_x + n_y + n_z)/3$ 변화를 보여준다. Cakmak 등은 %결정화도 X_c 와 평균굴절률 n_{ave} 의 관계를 선형 회귀(linear regression)를 이용하여 실험식으로 유도하였다.¹⁵ 같은 방법으로 본 연구에서도 PEN의 결정화도와 굴절률에 대해 선형회귀하여 0.93의 신뢰도로 아래와 같은 실험식을 얻었다.

$$n_{ave} = 7.5754 \times 10^{-4} \times (X_c) + 1.6356$$

결론

본 연구에서는 연신온도, 연신속도, 연신비 등을 달리하여 연신조건에 따른 PEN의 배향도를 조사하였다. 연신온도가 낮을수록, 연신속도가 빠를수록, 연신비가 클수록 복굴절은 큰 값을 보였고, FTIR-ATR dichroism 방법으로 조사한 배향특성 또한 복굴절 실험결과를 뒷받침하였다. 무정형사슬 배향함수, f_a 를 구하여 본 결과, 120 °C에서는 연신속도가 빠를수록 높은 f_a 값을 보였지만 141 °C에서는 연신속도가 빠를수록 낮은 f_a 값을 보였다. 이것은 결정화에 참여하지 않고 남아있는 무정형 배향사슬의 수가 사슬배향속도, 사슬완화속도, 결정화속도, 분자사슬의 유동성 및 응력수준 등에 복합적으로 영향을 받기 때문이다. PEN을 높은 온도에서 연신할수록 (-1 1 0) 결정면에 의한 회절이 더 강하게 나타났다. 따라서 높은 온도에서 연신할 경우에는 naphthalene ring이 필름 표면에 평행하게 배열되는 경향이 감소한다는 것을 알 수 있다.

감사의 글: 이 논문은 2000학년도 인하대학교의 지원에 의하여 연구되었음(INHA-21077).

참 고 문 헌

1. R. J. Samuels, *Polym. Eng. Sci.*, **23**, 257 (1983).
2. R. J. Samuels, *Polym. Eng. Sci.*, **28**, 852 (1988).
3. A. Misra and R. S. Stein, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **17**, 235 (1979).
4. K. H. Lee and C. S. P. Sung, *Macromolecules*, **26**, 3289 (1993).
5. H. G. Zachmann and H. A. Stuart, *Makromol. Chem.*, **49**, 131 (1960).
6. P. A. Flournoy and W. J. Schaeffers, *Spectrochim. Acta*, **22**, 5 (1966).
7. A. Pirnia and C. S. P. Sung, *Macromolecules*, **21**, 699 (1988).
8. M. Cakmak and J. C. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **40**, 729 (1997).
9. S. K. Sharma and A. Misra, *J. Appl. Polym. Sci.*, **34**, 2231 (1987).
10. K. Nakamae, T. Nishino, and Y. Gotoh, *Polymer*, **36**, 1401 (1995).
11. K. Nakamae, T. Nishino, and K. Tada, *Polymer*, **34**, 3323 (1993).
12. M. Ito, K. Honda, and T. Kanamoto, *J. Appl. Polym. Sci.*, **46**, 1013 (1992).
13. S. Murakami, Y. Nishikawa, M. Tsuji, A. Kawaguchi, S. Kohjiya, and M. Cakmak, *Polymer*, **36**, 291 (1995).
14. I. Ouchi, M. Hosoi, and S. Shimotsuma, *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 3445 (1977).
15. M. Cakmak and J. L. White, *Polym. Eng. Sci.*, **29**, 1534 (1989).