

## 신디오택틱 폴리프로필렌과 아이소택틱 폴리프로필렌의 용융과 재결정화

이상원<sup>†</sup> · 허완수 · 현욱 · 이동호\* · 노석균\*\*

숭실대학교 환경화학공학과, \*경북대학교 고분자공학과, \*\*영남대학교 응용화학공학과

(2002년 1월 26일 접수, 2003년 9월 8일 채택)

## Melt and Recrystallization Behavior of Syndiotactic Polypropylene and Isotactic Polypropylene

Sang-Won Lee<sup>†</sup>, Wansoo Huh, Uk Hyun, Dongho Lee\*, and Seok Kyun Noh\*\*

Department of Chemical & 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 & Technology, Yeungnam University,

214-1, Dae-dong, Gyeongsan 712-749, Korea

<sup>†</sup>e-mail : lswon@ssu.ac.kr

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

**초록 :** 신디오택틱 폴리프로필렌 (sPP)과 아이소택틱 폴리프로필렌 (iPP)은 용융과정에서 결정의 재배열이 나타나며 이와 같은 재결정 현상을 해석하기 위하여 결정화도와 결정구조의 변화, 동역학적 물성을 고찰하였고 DSC, FT-IR, SAXS, DMA를 이용하였다. 본 연구에서 실험된 조건에서는 sPP의 재결정화 현상을 확인할 수 없었으며, iPP는 용융으로부터 냉각되는 속도가 빠르게 될 수록 재가열시 재결정화 현상이 두드러졌다. iPP의 재결정화가 진행되는 동안  $\tan \delta$ 가 0.119에서 0.101로 감소하여 탄성율이 증가한 결과를 보이나 결정화도는 거의 일정하게 유지되었다. 더욱이 재결정 현상이 진행되는 동안 SAXS 산란피크의 반가폭이 약 30% 감소하여 라멜라의 질서가 증가하는 거동을 보였다.

**ABSTRACT :** It was found that polypropylene shows rearrangement of crystal structure during the melting process. For the analysis of recrystallization behavior, the change of dynamic mechanical property, crystallinity, and crystal structure were studied by DSC, FT-IR, SAXS, and DMA. Melt-recrystallization-remelting behavior of iPP was clearly observed when iPP was cooled down from the melt more rapidly. Elastic modulus of iPP increased during the recrystallization process but crystallinity of iPP shows constant value. Furthermore, the full width of half mean of SAXS pattern decreased about 30%, and intra-lamella ordering of iPP increased during the melt process but is was not found for sPP.

**Keywords :** polypropylene, recrystallization, SAXS, lamella.

### 1. 서론

결정성 고분자의 용융거동은 다양한 결정구조와 승온과정에서 구조적 재배열이 나타나 명확한 해석이 곤란하다.<sup>1,4</sup> 아이소택틱 폴리프로필렌 (iPP)에 관한 재결정화 현상에 관하여 많은 연구들이 이루어져 왔으나 결정구조나 물성의 변화에 관하여 명확하지는 않다.<sup>5,6</sup> iPP

의 결정구조는 용융으로부터 냉각되는 열이력에 따라  $\alpha$  형과  $\beta$  형은 열역학적 안정성에서 차이를 보이는  $\alpha'$  과  $\beta'$  이 유도되어 용융 중 재결정 현상 (melt-recrystallization-remelting) 거동을 나타내며, 신디오택틱 폴리프로필렌 (sPP)도 유사한 거동을 보이는 것으로 보고되고 있다.<sup>5,6</sup> sPP의 사슬구조는 시료의 열이력에 따라 일반적으로 안정한 구조인 TTGG 나선과 보다 불안정한

trans 지그재그 구조의 두 가지 형태를 갖게 되며 sPP의 결정의 trans 구조가 나선 구조로의 전이현상을 수반하는 것으로 알려져 있다.<sup>7</sup> 이와 같은 재결정 현상 거동을 보다 정량적으로 고찰하기 위하여 DMA, FT-IR, 그리고 SAXS 분석을 하였다. 실험적으로 결정이 용융되는 동안 결정의 구조적 재정렬이 발생한다면 결정화도, 라멜라 구조의 변화가 수반되며 그에 따라 점탄성 거동의 차이가 나타날 것으로 가정하였다.

2. 실험

**시료.** 고분자 시료의 분자량과 분자량 분포는 젤 투과 크로마토그래피 (GPC, Polymer Lab. Co., PL GPC-210)로 분석하였고 안정제와 용매는 Irganox 1010과 1,2,4-trichlorobenzene을 사용하였다. sPP와 iPP의 입체규칙성을 정량하기 위하여 <sup>13</sup>C 핵자기 공명 (<sup>13</sup>C NMR, JEOL 300 MHz FT-NMR) 분석을 하였다. 용매는 1,2,4-trichlorobenzene을 사용하였고 130 °C에서 측정하였다. 본 연구에 사용된 시료는 sPP는 메탈로센 촉매로 합성되었으며, iPP는 Ziegler-Natta 촉매로 합성된 상용화된 제품 (효성 T&C, F300)을 사용하였다. Table 1에 이들 시료의 물성값을 나타내었다. 시료는 압축 몰딩 장치를 사용하여 180 °C에서 두께 0.5 mm와 1 mm의 필름몰드에서 5 atm 하에서 5분 동안 용융시킨 후, 압력을 풀어주어 필름에 잔류하게 될 응력을 제거하였다. 만들어진 필름에서 부분 절취하여 열분석과 X-선 산란 실험의 시료로 사용되었다.

**시차주사 열량분석 (DSC).** 모든 열분석에서 시료를 200 °C에서 5분간 질소 기류하에서 용융시켜 열이력을 일정하게 유지하였다. 결정화 거동은 Mettler DSC 821 module을 사용하였고 등온과 비등온조건에서 각각 분석하였다. 시료는 분석에서의 오차를 줄이기 위하여 지름 3 mm, 두께 0.5 mm의 원판형으로 절취하여 약 4 mg으로 정량하였으며 질소기류 (100 mL/min)하에서 실험하였다. 결정화 실험조건은 용융으로부터 5, 7, 10, 15, 20 °C/min의 속도로 냉각하였으며 이들 각각 다른 냉각조건에서 결정화된 시료들을 10 °C/min의 동일한 가열속도로 용융거동을 고찰하였다.

Table 1. Sample Characteristics

	tacticity(triad)		<i>M<sub>n</sub></i>	<i>M<sub>w</sub></i>	MWD
	syndiotactic	isotactic			
iPP	no signal (Atactic : 17.35)	85.18	69000	713000	10.28
sPP1	86.3	1.96	83000	208000	2.46

**X-선 소각산란 (SAXS).** X-ray 산란실험을 위하여 포항 가속기연구소(PAL, Korea)의 1B2 White beam line (2 GeV)을 사용하였다. 두께 1 mm의 시료 필름의 결정화 조건을 정량하게 유지하기 위하여 LinKam Heating Stage THMS 600 module (controller, TP92 & LNP)로 10 °C/min의 냉각속도로 준비하였다. 시료와 detector의 거리는 110 cm였으며 산란결과는 dark current, polyimide 필름의 배경과 main beam의 세기를 보정하여 분석하였다.

**적외선 분광분석 (FT-IR).** 두께 0.1 mm의 필름을 사용하였고 상온~200 °C의 실험온도 범위에서 해상도 2 cm<sup>-1</sup>, 16 scan의 조건으로 DTGS detector를 사용하여 측정하였다. 시료는 용융으로부터 0 °C 물에 급랭된 시료를 사용하였으며, Glaseby heating cell에서 2 °C/min의 승온속도로 가열되었고 지름 1inch, 두께 5mm의 KBr window로 시료를 고정하였다.

**동역학적 특성분석 (DMA).** 점탄성 거동을 분석하기 위해 두께 0.5 mm의 필름을 25 mm×5 mm 크기로 절단하여 Seico Ins. DMS module을 사용하여 실험하였다. 용융으로부터 0 °C 물에 급랭된 시료를 사용하였으며, 실험조건은 진동수 1 Hz (pretension, 900gf), -150 °C~용융온도의 범위에서 2 °C/min의 속도로 가열하며 측정하였다. 냉매로서 액체질소를 사용하였고 100 mL/min의 질소기류 하에서 실험하였다. 유리 전이 온도 영역에서 활성화에너지의 산출을 위하여 동일한 열이력하에서 진동수를 log scale로 변화시키며 측정하였다.

3. 결과 및 토론

**열분석.** Figure 1, 2에 sPP와 iPP의 결정화 거동 (a)과 각 시료를 연속적으로 재 가열한 용융거동 (b)을 도시하였으며 열분석 결과를 Table 2에 나열하였다.

시료가 용융으로부터 냉각될 때, 냉각속도가 5에서 20 °C/min으로 증가함에 따라, *T<sub>c</sub>*는 sPP와 iPP가 각각 15.5, 6.7 °C 감소하였고, 저온 용점 (*T<sub>m1</sub>*)은 3.9, 2.8 °C 감소하였다. 그러나 고온 용점 (*T<sub>m2</sub>*)은 sPP가 약 150 °C로 일정하게 유지되고 흡열량만 증가하는 반면, iPP는 냉각속도가 10에서 20 °C/min으로 증가함에 따라 163.0에서 164.9 °C로 증가하였다. 결정화 과정과 용융과정에 수반되는 열량 변화는 시료의 냉각속도를 빠르게 할수록 sPP와 iPP 모두  $\Delta H_f$ 와  $\Delta H_c$ 가 일정한 비율로 감소되는 경향을 보였다. 전반적으로  $\Delta H_f$ 는  $\Delta H_c$  보다 크게 나타났으며 이것은 저온 어닐링 효과에 의한 2차 결정화로 인해 유도된 결과라고 사료된다. 이론적으로 100% 결정화된 sPP와 iPP에 대하여 다양한 용융열 값들이 보고되고 있는데<sup>8,9</sup> 본 연구에서는 결정화도를 구하기 위하

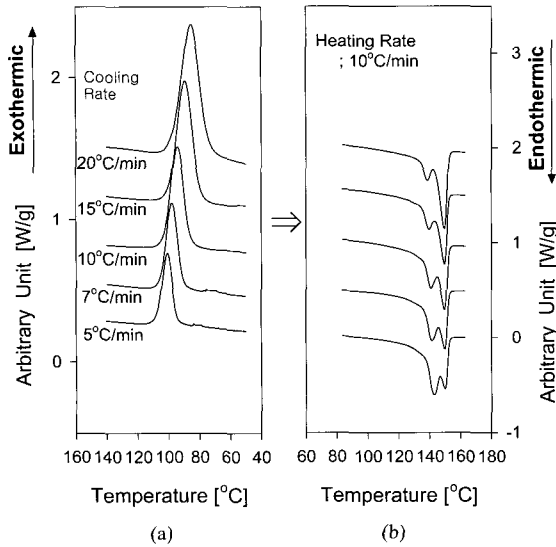


Figure 1. DSC thermograms of sPP with different cooling rate ; (a) crystallization and (b) melting.

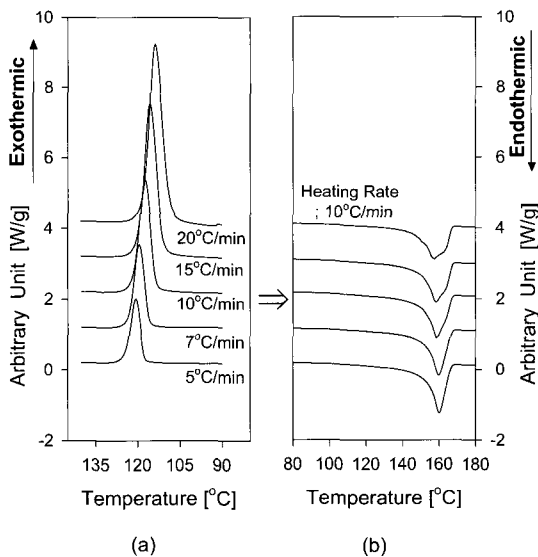


Figure 2. DSC thermograms of iPP with different cooling rate ; (a) crystallization and (b) melting.

여 sPP의 경우 그 중 가장 큰 값 (196.6J/g)을 사용하였고, 100% iPP에 대해서는 209 J/g을 사용하였다.<sup>8</sup> Table 2를 보면 sPP가 iPP보다 20% 정도 낮은 결정화도를 보이며, 냉각속도가 증가함에 따른  $\Delta H_f$  변화는 sPP가 5%, iPP가 6% 감소하는 유사한 경향을 보였다. 단일 고분자의 용융거동에서 두 개 이상의 흡열 피크가 나타나는 것은, 결정구조가 서로 다르거나 동일한 구조를 갖더라도 열역학적인 안정성의 차이에서 나타날 수 있으며

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

cooling rate (°C/min)	$T_c$ (°C)	$T_{m1}$ (°C)	$T_{m2}$ (°C)	melting		cooling		Avrami exponent, n	
				$\Delta H_f$ (J/g)	crystal- linity(%)	$\Delta H_c$ (J/g)	crystal- linity(%)		
sPP	5	100.63	142.68	150.37	57.33	29.2	48.32	24.6	(100 °C ~ 104 °C)
	7	97.59	141.54	150.27	56.39	28.7	47.38	24.1	
	10	94.14	140.61	150.14	52.67	26.8	46.06	23.4	3.02~3.29
	15	89.16	139.80	149.99	49.21	25.0	42.92	21.8	avg. 3.17
iPP	5	120.59	160.16	-	103.21	49.4	96.91	46.4	(118 °C ~ 122 °C)
	7	119.34	159.86	-	99.6	47.7	96.16	46.0	
	10	117.36	158.76	162.97	98.55	47.2	93.21	44.6	3.14~3.31
	15	115.58	158.28	163.30	98.46	47.1	92.96	44.5	avg. 3.21
20	113.87	157.36	164.92	95.76	45.8	89.82	43.0		

용융과정에서 재결정화가 이루어지는 경우로 설명될 수 있다. 안정한 형태의 결정구조가 지배적이면 단일한 용융경로를 나타낼 것이나 불완전한 구조가 지배적일 경우에는 두 가지의 가능성이 있다. 재결정화하지 않으면 안정한 구조의 용점보다 저온에서 단일한 경로로 용융될 것이나 재결정화하면 두 개의 용점을 나타낼 것이다. 더욱이 시료의 결정구조가 두 가지 형태를 모두 갖고 있을 경우에는 매우 복잡한 용융거동을 보이게 된다. sPP와 iPP의 용융거동은 두 개의 용점을 보이나 iPP는 sPP와 차이가 있다. sPP는 용융으로부터 냉각속도가 증가할수록 고온에서의 피크는 상대적으로 점차 증가하는 경향을 보이는데 이때 저온과 고온용점은 각각 열역학적, 동역학적 안정성에 의해 형성된 결정에 의한 것으로 알려져 있다.<sup>10</sup> iPP는 용융으로부터 냉각속도가 10 °C/min 이상으로 커질 경우만, 고온에서 흡열 곡선의 변곡점이 나타나며 냉각속도가 빠를수록 명백해지는 경향을 보였다. 이것은 용융으로부터 결정화될 때 가혹한 조건에서 결정화될수록 상온에서 불안정한 구조가 지배하게 되고 이를 용융시킬 때 불안정한 구조가 안정한 구조로 전환된 결과로 해석할 수 있다. iPP의 용융거동에 관련된 많은 연구들이 이러한 현상을 재결정 현상이라 표현하고 있는데 본 연구에서는 iPP의 냉각속도가 10 °C/min 이상으로 증가될 때에만 확인할 수 있었으며, 7 °C/min이하로 결정화시킨 경우에는 상대적으로 안정한 구조가 형성되어 재결정하지 못한 것으로 판단된다. 그러나 sPP는 냉각조건에 따라 상온에서 예측 가능한 안정한 구조와 불안정한 구조의 비율과 동일한 경향을 나타내어 재결정화가 이루어지지 않은 것으로 판단된다. 서론에서 언급한 바와 같이 sPP도 재결정화 현상을 수반한다는 기존의 연구들을 고려하면 10 °C/min로 승온될 때는 재결정화 시간이 충분하지

못한 경우로 해석된다. 실험적으로 재결정화 현상의 유무를 판별하기 위한 방법으로는 동일한 조건에서 결정화된 시료를 서로 다른 승온속도로 용융시키면 재결정이 일어날 수 있는 온도범위에서 유지되는 시간이 변화하게 된다. 이러한 재결정화 시간을 변수로 고찰한 결과, sPP도 동일한 재결정화 현상이 있는 것으로 보고되었다.<sup>10</sup> 따라서 sPP와 iPP의 불안정한 구조의 재결정화 속도는 iPP가 sPP보다 빠르며, 또한 용이하게 재결정화되는 것으로 판단되며 상세한 MRM 거동에 대한 고찰은 뒷장에 설명되었다.

Figure 3은 재결정화 현상이 나타나는 온도 범위에서 결정화 시간을 충분히 부여했을 때 고분자 시료의 열적 성질을 분석한 것이다. 200 °C의 용융으로부터 10 °C/min의 냉각속도로 결정화된 시료를 재결정화 온도 ( $T_{rc}$ )에서 20분 동안 유지시킨 시료를 상온까지 냉각 후, 재가열한 결과이며 이때의 냉각 및 가열속도는 10 °C/min으로 일정하게 하였다. (a)의 sPP의  $T_{m1}$ 과  $T_{m2}$ 가 전반적으로 상승하였고 재결정화 온도가 상승할수록 고온영역의 흡열량이 증가하는 경향을 보인다. 그러나 (b)의 iPP는 재결정화 온도가 높아짐에 따라 고온영역의 흡열량은 감소되었다. 재결정화 온도를 증가시키에 따른  $T_{m2}$ 의 변화는 Figure 4에 나타난 바와 같이 sPP가 약 5 °C상승된 반면, iPP는 161에서 176 °C까지 상승하여 15 °C 정도 증가하였다.

**동역학적 특성과 결정화도의 변화.** 동역학적 물성의 고찰은 시료내부에서 점성과 탄성의 변화를 민감하게 반영하기 때문에 시료들의 MRM 거동을 분석하는데 적절하다. 본 연구에서 DMA는 인장모드로 측정하였으며 Young 탄성률 (storage modulus,  $E'$ )과 그에 대응하는 점성률 (loss modulus,  $E''$ )이 측정된다. 일반적으로  $E'$ 과  $E''$ 은 결정과 비결정에 비례하는 물성값이며  $E'$ 에 대한  $E''$ 의 상대적인 비율에서  $\tan \delta$  (damping)를 구할 수 있다. 기본적으로 시료가 용융되는 온도영역에서 재결정화를 하게 된다면  $\tan \delta$  값은 증감을 보일 것으로 기대하였다. iPP의 용융거동에 대한 열분석 결과, 시료가 급랭될수록 MRM 거동이 명확히 나타나므로 DMA의 측정에 사용된 시료는 200 °C에서 용융시킨 후 0 °C의 물에 급랭시켜 사용하였다.

Figure 5는 0 °C 물에 급랭시킨 sPP와 iPP 필름의 lose factor를 분석한 것이며 900 gr의 pretension을 부가하여 1 Hz로 측정하였다. 유리 전이 온도로 되는  $\beta$  분산은 iPP 4.5 °C, sPP 14.71 °C로 측정되었으며, Arrhenius 식으로부터 산출된 활성화 에너지는 sPP 306 kJ/mol, iPP 388 kJ/mol로 문헌과 일치하였다.<sup>11</sup> 그리고 이 전이영역의 감쇄가 sPP가 iPP보다 크게 나타난 것은 결정화도

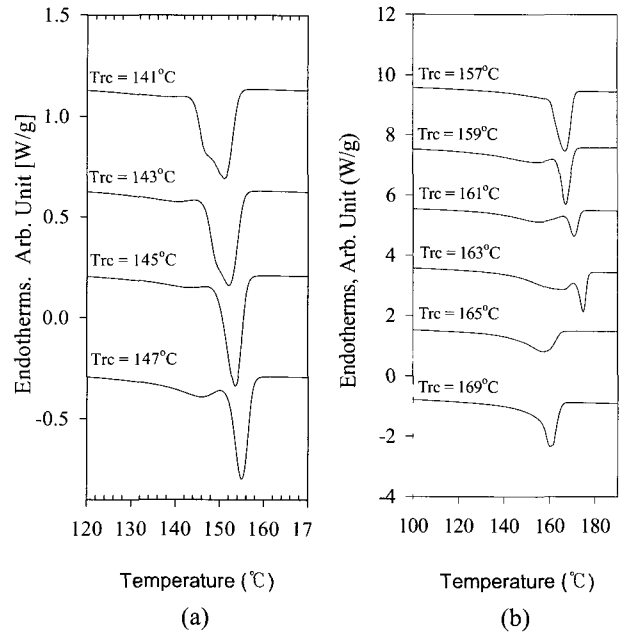


Figure 3. DSC endotherms of sPP and iPP with different recrystallization temperature ; (a) sPP and (b) iPP.

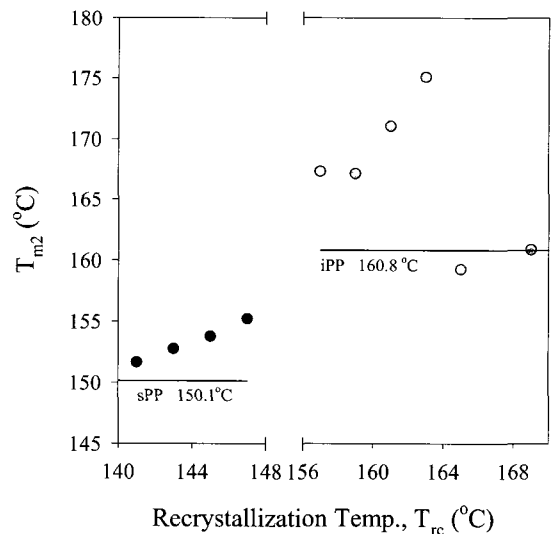


Figure 4. Changes in  $T_{m2}$  of sPP and iPP with recrystallization temperature.

의 차이에서 기인한 것으로 판단된다.  $T_g$  이상의 고무 상태는 결정영역 안에 이웃 하는 분자쇄의 구조적인 속박하에서 비결정영역의 미세 브라운 운동에 의하여 일어날 수 있다. 특히 결정성 고분자는 고무상태에서 또 다른 분산이 나타나는데  $\alpha$  분산이 결정상 내부의 분자운동에 의해 나타나며 결정면 사이의 마찰점도에

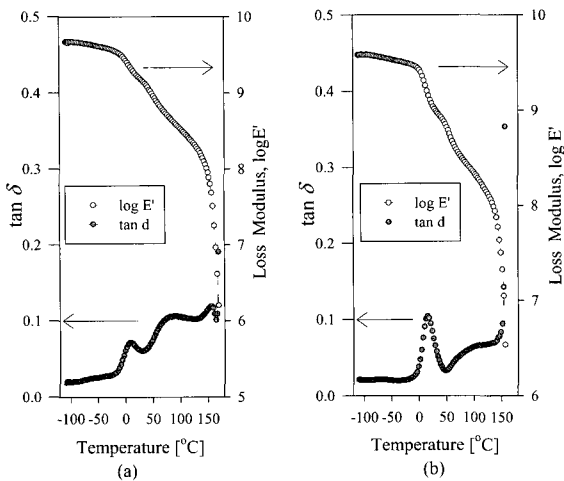


Figure 5. Plots of lose factor of sPP and iPP ; (a) iPP and (b) sPP.

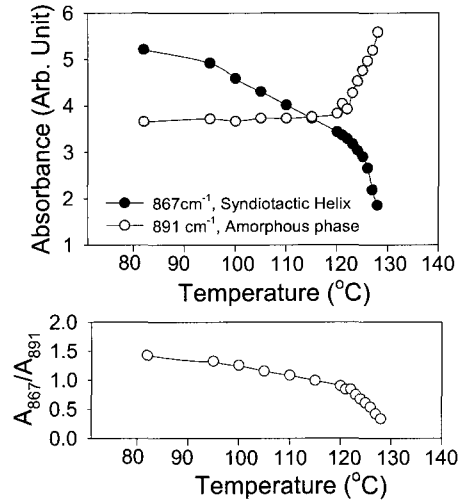


Figure 7. Analysis of sPP FT-IR absorption band.

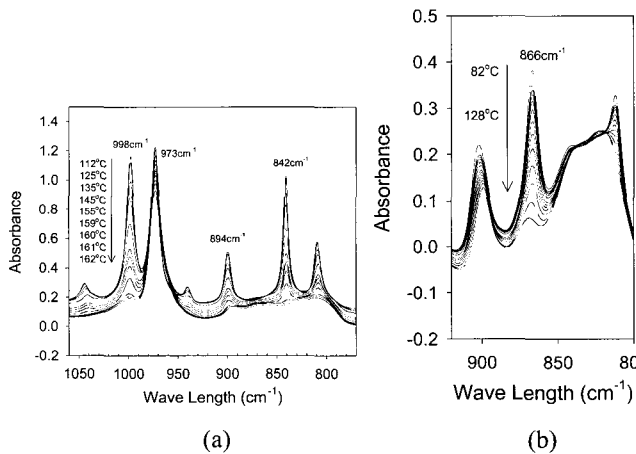


Figure 6. Temperature dependence of FT-IR characteristics during the melt process ; (a) iPP and (b) sPP.

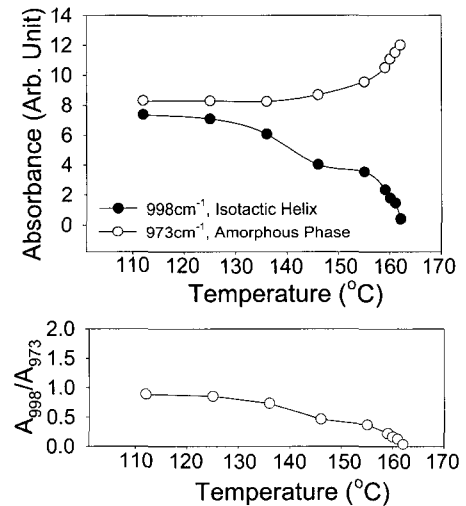


Figure 8. Analysis of iPP FT-IR absorption band.

의해 발생한다고 알려져 있다.<sup>12</sup> 시료가 용융되는 온도 범위에서 sPP와 iPP의  $\tan \delta$ 는 다른 결과를 보였다. iPP는 156 °C에서 또 하나의 감쇄가 나타나며 측정된  $T_{m2}$ 의 최대값 보다 높은 165.2 °C까지  $\tan \delta$  값이 감소하는 현상을 보이는데 반하여, sPP의 용융과정에서는 감쇄가 발견되지 않았다. 따라서 iPP는 156~165.2 °C에서 탄성률이 증가하는 경향이 나타나며 이것은 용융중에서 시료의 재결정화 현상을 반영한 결과라고 해석할 수 있다. 그러나 탄성률의 증가에 기여하는 것이 결정화도의 증가에 의해서인지, 낮은 탄성률을 보이는 구조가 보다 높은 탄성률을 보이는 구조로 전이된 것인지는 명확하지 않다. 본 연구의 실험조건에서 iPP가 재결정화하는 것은 명확하나 sPP의 MRM 거동은 확인할 수 없었으며

열분석 결과와 비교하면 재결정화하지 않은 것으로 판단된다. 용융과정에서 수반되는 결정과 비결정영역에 대한 변화량, 즉 결정화도의 변화는 FT-IR 분석으로 얻을 수 있었다. 폴리프로필렌의 경우, 입체규칙성에 따라 결정상의 sequence sensitive band들이 각각 독립적으로 존재한다. 아이소택틱 나선띠는 809, 842, 894, 998  $\text{cm}^{-1}$ 에서 나타나며 신디오택틱 나선띠는 867, 977  $\text{cm}^{-1}$ 에서 나타난다.<sup>13,14</sup>

Figure 6은 급랭시킨 시료를 10 °C/min 가열속도로 용융시키며 관찰한 IR 스펙트럼의 변화를 도시한 것이다. 그리고 결정영역의 helix band와 비결정영역의 regularity band를 비교하여 Figure 7, 8에 나타내었다. sPP의 신디오택틱 나선띠와 비교하여, iPP는 용융될 때까지 아이소택틱

나선띠가 일정한 값을 보이는 온도구간을 확인할 수 있다. 그리고 이 구간에서 iPP regularity band가 증가되는 것은 결정내부에 속박되어 있는 불규칙한 구조 등이 외부로 배제되어 전체적인 비결정영역은 증가되는 것으로 판단된다. 또한 Figure 8에서 A998/A973의 비율은<sup>15,16</sup> 결정화도와 밀접한 값으로서 iPP는 재결정화 과정에서 결정화도가 비교적 일정하게 유지되는 것이 확인된다. 이것은 열분석 실험의 용융구간에서 지속적인 흡열을 보인 것과는 다른 결과이며, iPP의 재결정화 과정에서 결정내부의 규칙성이 증가하는 것으로 판단된다. 이러한 규칙성의 변화는 결정격자보다는 라멜라 수준에서 보다 크게 나타날 것으로 판단되어 SAXS분석을 시도하였다.

**라멜라 구조변화.** 용융으로부터 10 °C/min의 속도로 상온까지 냉각된 시료에 대하여 재가열 과정에서 나타나는 다단계 용융 흡열현상을 고찰하기 위하여 실시간 SAXS 분석하였다. 지금까지 고찰한 바와 같이 실험적으로 좁은 용융 온도구간에서 재결정화 현상이 나타났기 때문에 싱크로트론 방사광을 이용하여 분석하였다.

Figure 9에 sPP와 iPP를 10 °C/min의 승온속도로 가열하여 용융시킬 때 용융과정중의 실시간 산란 형태를 나타내었는데 이때 방사광 노출시간은 6초로 하였다. 시료의 측면을 폴리이미드 필름으로 지지시켜 측정 중 시료의 두께변화는 거의 없을 것으로 가정하였다. 측정결과 산란강도  $I(q)$ 는 sPP가 약 2배까지 증가되며 iPP는

7배 이상 증가하였다.

이를 1차원 전자밀도함수 (one dimensional electron density)로 환산하여 얻은 매개변수들을 Figure 10에 나타내었다.<sup>17</sup> SAXS 분석으로부터 계산할 수 있는 가장 보편적인 매개변수는 라멜라 장주기이며 1차원 상관함수 (1-dimensional correlation function)나  $I(q)q^2_{max}$ 를 나타내는  $q$ 값으로부터 계산될 수 있다.<sup>18,19</sup> 라멜라는 결정영역과 비결정영역이 규칙적으로 반복되는 구조를 보이며 장주기는 하나의 반복단위 즉, 결정영역과 비결정영역 두개의 합을 의미한다. (a)의 sPP는 용융 이하의 온도범위에서  $I(q)q^2_{max}$ 와 반가폭 (FWHM, full width of half mean)이 일정한 값으로 유지되나, (b)에서 iPP의  $I(q)q^2_{max}$ 는 지속적으로 증가하며 이때 FWHM은 약 150 °C까지 급격히

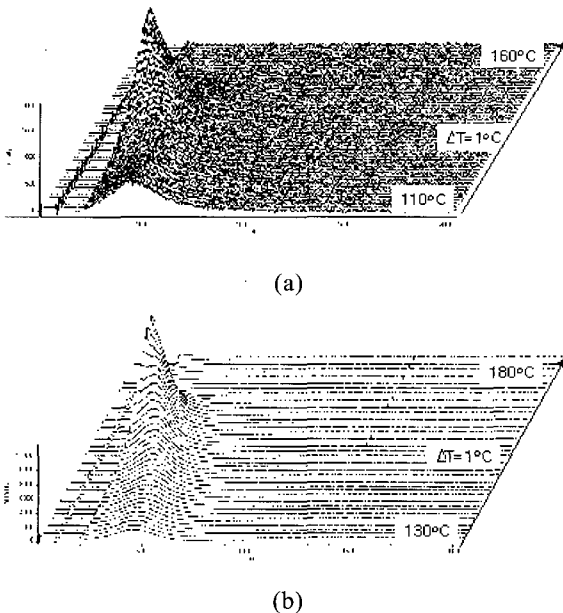


Figure 9. Temperature dependence of SAXS patterns during the melt process ; (a) sPP and (b) iPP.

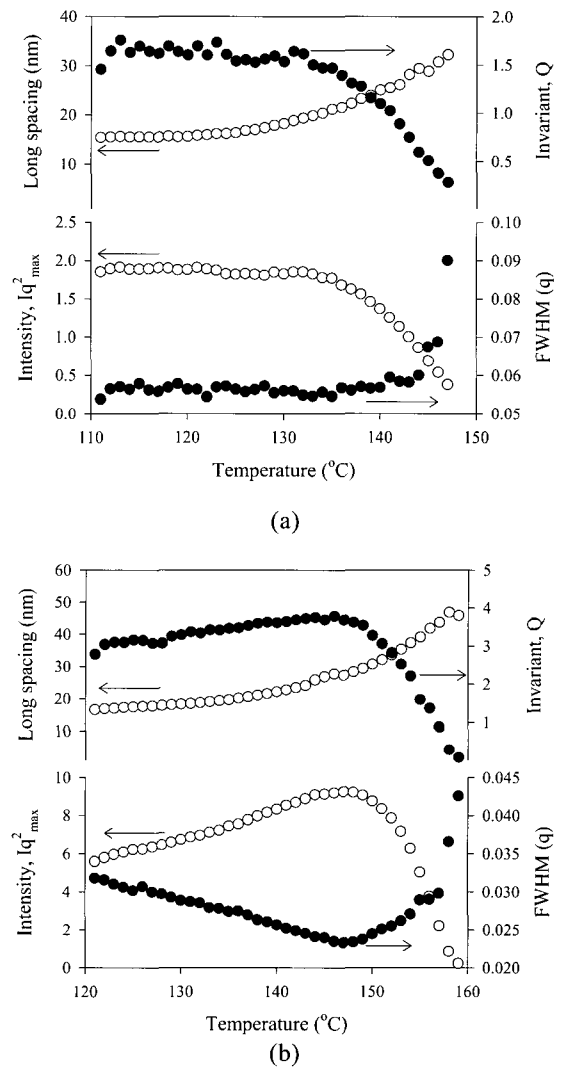


Figure 10. Temperature dependence of long spacing and FWHM ; (a)sPP and (b)iPP.

감소하였다.

그리고 장주기는 용융이 진행되는 동안 지속적으로 증가하였는데 이는 라멜라의 비결정영역이 확장된 결과로 해석된다. 이때 sPP는 15.4에서 32.2 nm로 증가하였고 iPP는 16.6에서 45.8 nm까지 증가하여 sPP보다 급격한 변화를 보였다. FT-IR의 결과에서 재결정화 과정에서 결정화도가 거의 일정한 수준으로 유지되므로 SAXS 산란강도의 증가는 라멜라의 질서가 증가한 것이며 반가폭도 감소하는 결과를 보인 것으로 판단된다. 따라서 재결정화 거동은 라멜라의 질서가 증가하여 라멜라 결정면과 수직한 방향의 두께가 증가되는 효과를 주는 것으로 판단된다. 실험적으로 편광현미경을 통하여 iPP 구정을 용융시킬 때, 상온에서 관찰된 maltese cross가 고온에서 선명해지는 현상도 이러한 재결정화 중, 라멜라의 질서가 증가하는 것으로 설명될 수 있을 것으로 사료된다.

#### 4. 결론

용융으로부터 냉각되는 열이력에 따른 고온융점은 sPP가 약 150 °C로 일정하였으며 iPP는 163~165 °C로 비교적 작은 변화를 보이거나 고온에서 재결정시킨 경우 sPP는 5 °C, iPP는 15 °C 정도 상승하였다. 본 연구에서 실험된 조건에서 sPP의 재결정화 현상을 확인할 수 없었으며, iPP는 용융으로부터 냉각되는 속도가 빠르게 될수록 재가열시 재결정화 현상이 두드러졌다. iPP의 재결정화가 진행되는 동안 탄성률이 증가하였으나 결정화도는 거의 일정하게 유지되었다. 따라서 재결정화 거동은 결정내부의 구조가 보다 규칙적으로 전이되는 것이며 이때 라멜라의 구조는 라멜라의 질서가 증가하는 재정렬이 일어나는 것으로 판단된다.

**감사의 글 :** 본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(96-0502-01-01-3) 지원으로 수행되었음.

#### References

1. J. T. Yeh and J. Runt, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **27**, 1543 (1989).
2. P. B. Rim and J. P. Runt, *Macromolecules*, **17**, 1520 (1984).
3. Y. Lee, R. S. Porter, and J. S. Lin, *Macromolecules*, **22**, 1756 (1989).
4. Y. Lee and R. S. Porter, *Macromolecules*, **20**, 1336 (1987).
5. R. A. Philips and R. L. Jones, *Macromol. Chem. Phys.*, **200**, 1912 (1999).
6. R. A. Philips and M. D. Wolkowicz, *Polypropylene Handbook*, Hanser Publishers, Munich, 1996.
7. R. A. Jonahira, B. Zhengzheng, et. al., *J.M.S-Macromol. Chem. Phys.*, **C35(1)**, 117, 154 (1995).
8. S. J. Bobbs and C. F. Partt, *Polymer*, **16**, 462 (1975).
9. G. Groeninckx, H. Reynaers, H. Berghmans, and G. Smets, *J. Polym. Phys.*, **16**, 261 (1980).
10. C. DeRosa, F. Auriemma, and V. Viniti, *Macromolecules*, **31**, 6206 (1998).
11. J. F. Gerard, *Polym. Eng. Sci.*, **28**, 568 (1998).
12. K. P. Menard, *Dynamic Mechanical Analysis*, CRC Press, 1999.
13. I. Kim, S. W. Lee, and Y. T. Kim, *Polymer(Korea)*, **22**, 240 (1998).
14. D. R. Burfield and S. T. Patrick, *J. Appl. Polym. Sci.*, **36**, 279 (1988).
15. J. A. Ewen, R. L. Jones, A. Razvi, and J. D. Ferrara, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 6255 (1988).
16. L. Resconi, R. L. Jones, A. L. Rheingold, and G. P. Yap, *Organometallics*, **15**, 998 (1996).
17. L. A. Foeign and D. I. Svergun, *Structure Analysis by Small-Angle X-ray and Neutron Scattering*, Plenum, New York, 1987.
18. G. R. Strobl and M. Schneider, *J. Polymer Sci., Polym. Phys. Ed.*, **18**, 1343 (1980).
19. M. Imai, K. Kaji, and T. Kanaya, *Macromolecules*, **27**, 7103 (1994).