

重炭 충전 LDPE Blown Films의 구조와 물성

柳得洙·崔榮煒·任承淳

漢陽大學校 工科大学 纖維工學科

(1985년 3월 20일 접수)

The Structure and Properties of Low Density Polyethylene Blown Films Filled with Calcium Carbonate

Deuk Soo Ryu, Young Youp Choi and Sung Soon Im

Dept. of Textile, College of Engineering, Hangyang Univ. Seoul 133, Korea

(Received March 20, 1985)

Abstract: Stress-strain behavior, orientation and crystallinity were measured for the LDPE blown films filled with CaCO_3 to establish relationship between mechanical properties and processing condition with different filler content. It has been found that, under the constant extrusion temperature and cooling condition, the mechanical properties of CaCO_3 -LDPE polymeric composite blown films were depended on the processing condition, and that MD and TD mechanical properties were balanced at blow-up ratio of 2, and draw-down ratio of about 8. The Young's modulus of films was increased but tensile strength and elongation decreased with increasing CaCO_3 content. At constant blow-up ratio, the increase in draw-down ratio increases the MD molecular orientation and decreases the TD molecular orientation, thus we conclude that molecular chains were taken preferential orientation to MD. But for the constant draw-down ratio, the increase in blow-up ratio increases the TD molecular orientation. For the composite films the MD and TD molecular orientation were decreased with increasing filler content. At constant blow-up ratio of 2, the degree of crystallinity of films was slightly increased with increasing draw-down ratio and filler content.

1. 序 論

最近 各種産業의 刮目할만한 發展으로 因하여 高分子産業分野에 있어서도 큰 變革을 가져오고

있다. 즉, 過去의 homopolymer를 使用하던 時代로부터 2種 以上の 서로다른 素材를 混入 내지는 blend하는 등의 複合材料가 電氣, 電子部分, 包裝部分 및 一般 生必品部分에 까지 널리

使用되고 있다. 이러한 複合材料중 特히 無機質의 粒子を 充填한 高分子材料가 原價面에서 큰 長點을 내세워 많이 使用되게 되었으며, 그에 대한 研究도 상당히 進行되고 있다.

無機物이 充填된 高分子 複合材料에 關한 研究는 粒子の 크기, 充填劑의 含量을 다르게 하였을 때 나타나는 流動學의 性質의 變化 및 機械的 性質의 變化를 考察한 것이 大部分이며^{1~4}, 最近에는 結合劑(coupling agent)로써 充填劑의 表面을 處理하여 filler 充填時 低下하였던 機械的 性質 및 流動學의 性質이 向上되었음을 報告하였다^{5,6}. 特히 Han 等⁵은 表面處理된 CaCO_3 를 polypropylene에 充填하여, 流動學의 性質 및 機械的 性質에 미치는 結合劑의 影響외에도, 紡糸時의 最大延伸比로써 加工性(processibility)을 評價하고 morphology와 關聯지어 報告했다. Chacho等은 分子量을 다르게 한 高密度 polyethylene에 CaCO_3 를 充填하여 morphology⁷, 動力學의 舉動⁸, 物理的 性質⁹等を 體系的으로 考察하고, 母體의 諸般性質이 充填劑의 含量, 高分子-充填劑의 界面, 母體의 分子量에 依存함을 究明하였다. 그러나 이들 대부분의 研究는 未配向 複合材料에 關한 것으로서 實際의 加工工程에 應用한 例는 매우적다.

一般的으로 結晶性 高分子材料를 延伸하면 分子鎖가 延伸方向으로 配列하여 비로소 高分子 特有의 性質을 나타내게 된다는 것은 잘 알려진 事實이다. 高分子 加工方法중 이러한 延伸을 行하는 方法에는 filament 紡糸時에 行하는 一軸延伸과 film製造時에 行하는 二軸延伸을 들 수가 있는데, 特히 二軸延伸製品인 film은 用途面에서 包裝用으로 뿐만 아니라 各種 産業用으로 널리 擴張되어 가고 있다. 二軸延伸 film의 代表的인 製造方法은 blown film工程을 들 수가 있는데, 이 方法은 Fig. 1에 보인바와 같이 extruder를 거친 高分子融體가 環型 die를 통해 tube 狀으로 押出되는 方法이다. 이때 die 出口에 부착되어 있는 air cooling ring에 의해 融體가 冷却되며 이 冷却되는 點을 freeze line이라

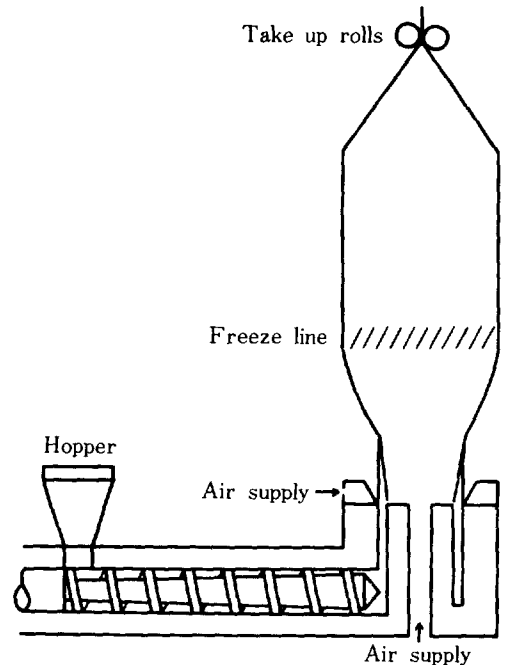


Fig. 1. Blown film process.

고 한다. 또한 die 出口에서의 film의 速度와 捲取速度의 差異에 의해 machine direction(MD)으로 延伸되는데 이 延伸比를 draw-down ratio라고 말하고, 捲取 roller의 壓力에 의해, bubble 內는 air tight seal을 形成하게 된다. 이렇게 air tight seal을 形成하고 있는 bubble 內에 die 下部로부터 供給되는 空氣에 의해 bubble은 transverse direction(TD)으로 膨脹되어 freeze line 以上부터는 一定幅을 維持하면서 MD方向으로 進行하게 되는데 이 膨脹比를 blow-up ratio라고 한다. 이와같이 blown film 工程은 그 工程의 特殊性 및 複雜性때문에 많은 研究의 對象이 되고 있다.

Pearson等^{10~12}은 數學的 model을 設定하여 blown film 工程과 關聯된 因子를 流動學의 側面에서 計算하려고 試圖하였으며, 工程중의 freeze line height, film 안팎의 壓力差, 軸方向의 張力 등이 blow-up ratio, film의 두께 減少比 등의 系를 支配한다고 報告하였다. Han 研究팀은 blown film 工程중의 變形, 熱傳達,

bubble의 安定性 및 伸張粘度 等 流動學的 側面에서 폭넓게 考察하였으며¹², 또 LDPE blown film工程에 있어서 樹脂의 分子量分布, 長鎖分枝度(degree of long chain branching) 等の 因子와 blowability間의 關係 및 blown film의 製造條件과 機械的性質間의 關係를 考察하고, 樹脂의 分子量分布가 좁을수록, 長鎖分枝度가 적을수록, 伸張粘度가 적을수록 film의 blowability가 增加한다고 報告했다¹³.

流動學的側面과는 달리, blown film의 製造條件과 그에 따른 film의 配向分布 및 分子構造에 對해서는 주로 X線回折法, 極點圖法, 複屈折法, 赤外二色法 等を 利用하여 結晶의 3主軸의 配向을 評價하였으며^{14~16}, Maddams等¹⁷은 X線回折法 및 極點圖法을 利用하여 HDPE blown film의 配向도에 對해 製造條件에 따라 폭넓게 報告하였다. 또한 White 팀은 주로 複屈折法과 X線回折法 및 極點圖法을 利用하여 polystyrene¹⁸, HDPE¹⁹ 그리고 P.P blown film²⁰의 分子構造 및 配向도를 評價하고, 製造條件과 이들 性質을 서로 關聯지우려고 試圖했다. 특히 加工條件을 바꿔서 一軸 및 二軸配向性 film을 製造하여 그 配向을 評價하고, 그 配向係數를 求하여 配向三角圖에 圖示하였다. 그러나 이들 대부분의 研究는 單一成分의 高分子를 가지고 研究했을뿐, 複合材料를 blown film工程에 應用한 例는 거의 없는 實情이다.

따라서 本 研究에서는 LDPE를 母體로 하고, 原價 및 熱安定性面에서 큰 長點을 가지고 있는 CaCO₃를 充填劑로 한 結晶性高分子 複合材料를 blown film工程에 應用하였다. 充填劑의 含量 및 製造條件을 다르게 한 blown film의 力學的性質, 結晶性 配向性을 測定한 다음, 充填劑가 이들 性質에 미치는 影響을 檢討하고 또한 製造條件과 이들 性質間의 關係를 究明하였다.

2. 實 驗

2-1. 試料 및 混合

母體는 溶融指數가 6.0, 密度 0.918인 韓洋化

學(株) 製 film用 LDPE를 使用하였고, 充填劑로는 CaCO₃(325 #)가 35wt%로 充填된 相互化成(株) 製 LDPE concentrates를 使用했다.

母體인 LDPE에 CaCO₃의 含量이 5, 10, 15, 20, 25wt%가 되도록 LDPE와 concentrates를 計算한 다음, barrel直徑 16mm, 길이에 對한直徑의 比(L/D) 25 : 1, 壓縮比 2 : 1인 實驗室用 extruder를 使用하여 混合하였다. 이때 押出溫度는 170℃, screw의 回轉은 40rpm 으로 하였으며 同一造作을 2回 反復하여 混合한 것을 pellet으로 만들어 blown film用 試料로 하였다.

2-2. blown film 製造

barrel直徑 200mm, 길이에 대한 直徑의 比(L/D) 20인 extruder와 內徑 19.1mm, 外徑 19.6mm인 環型 die를 使用하여 blown film을 製造하였으며, 이때의 押出溫度는 170℃로 하였다. film 製造時 bubble內에 供給되는 空氣의 量을 調節하여 充填劑 含量別로 blow-up ratio가 1배, 1.5배, 2배가 되도록 하였으며, 捲取速度를 調節하여 各 blow-up ratio마다 延伸比가 約 4 ~ 20배가 되도록 하여 製造하였다.

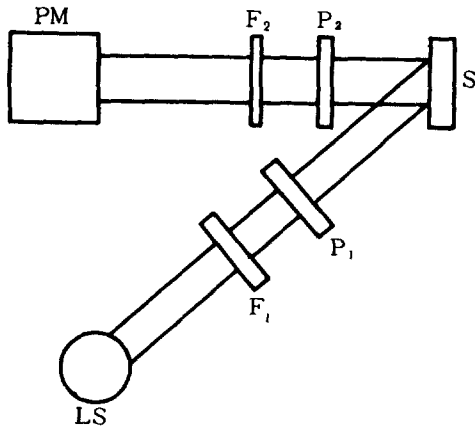
2-3. 測定 方法

2-3-1. 機械的 性質

blown film의 stress-strain 拳動은 Toyo Baldwin社(日本) 製 萬能試驗機 UTM 4-100 Tensilon을 使用하여 얻었으며, 얻어진 曲線으로부터 引張強度, 破斷伸度 및 初期彈性率을 求하였다. 初期彈性率は 變形率이 零에 接近하는 점에서 曲線의 기울기로 얻었으며, 이 값들은 試料當 6回 測定한 값중 거의 同一한 값을 擇하여 平均해서 求했다.

2-3-2. 偏光螢光強度

母體의 分子配向을 檢討하기 爲하여 이들 film을 Sumitomo 化學製 polyolefine用 螢光染料(Whitex)로 85℃에서 90分間 染色해서 分子內에 螢光性基를 導入하였다. 偏光螢光強度는 Hitachi社 製 螢光分光光度計를 使用하여 反射法으로 測定하였으며 그 光學系는 Fig. 2와 같다.



LS: Light source
F₁: Monochromatic filter
P₁: Polarizer
S: Sample
P₂: Analyzer
F₂: Cut-off filter
PM: Multiplier phototube

Fig. 2. Optical system for measuring the polarized fluorescence intensity

그림에서 光源(LS)으로부터의 빛은 勵起光波長の 單色光 filter(F₁) 및 偏光子(P₁)을 통하여 線偏光勵起光으로 試料(S)에 入射된다. 試料에서 發生되는 螢光의 偏光成分은 檢光기를 통하여 測定되는데, 이때 試料를 回轉시킴으로써 偏光螢光強度의 角度分布를 얻을 수 있게 된다. 이와같은 光學系로서 測定한 吸收 및 螢光 spectra를 螢光染料의 化學構造와 함께 Fig. 3에 나타냈다. 그림에서 吸收波長은 352nm, 螢光發光波長은 416nm로 나타났다.

2-3-3. 熱的性質

blown film의 熱分析은 Daini Seikosa 製 D SC(model SSC-560)를 使用하였으며, 測定溫度範圍는 30℃에서 150℃까지로 하고, 昇溫速度는 10℃/min, sensitivity range는 250μv, 試料重量은 5 ± 1 mg으로 하였다. 이렇게 하여 얻은 融解 peak의 面積으로부터 LDPE의 融解熱을 求하고, 完全結晶體의 融解熱(ΔH₁₀₀=69cal/g)에 對한 百分率로 結晶化度를 計算했다.

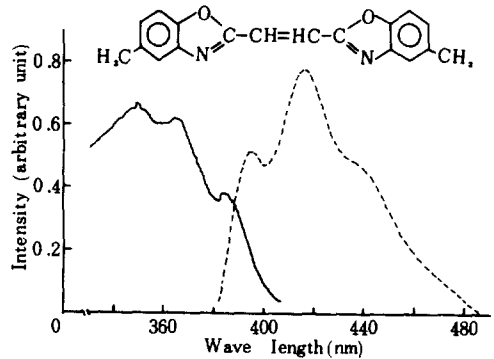


Fig. 3. Chemical structure and fluorescence spectra of Whitex.
(—) absorption (---) fluorescence

3. 結果 및 考察

3-1. 機械的性質

3-1-1. 引張強度

Fig.4는 blow-up ratio를 다르게 하였을때 充填劑의 含量別로, MD 및 TD方向의 引張強度를 延伸比의 函數로 나타낸 것이다. 그림에서 延伸比가 增加할때 MD方向의 引張強度는 增加하는 反面, TD方向의 값은 減少함을 알 수 있는데, 이것은 一定 blow-up ratio, 低延伸比에서 高2軸性 配向을 하고있던 것이 延伸比의 增加와 더불어 MD方向으로 優先的인 配向을 하게 되기 때문이라고 생각되며, 一定 blow-up ratio, 低延伸比에서 film의 두께 方向으로 分布되어 있던 結晶의 b軸이 延伸比의 增加와 더불어 MD方向에 垂直으로 配列하게 된다는 White²⁰의 報告에 비추어 볼때 매우 妥當한 結果라고 생각된다.

또한 그림에서 blow-up ratio가 增加할 수록 MD方向의 引張強度는 低下하는 反面, TD方向의 값은 增加함을 알 수 있다. 이것은 blow-up ratio의 增加와 더불어 TD方向의 配向度가 增加하기 때문이라고 생각되며, 低 blow-up ratio, 一定延伸比에서 MD方向으로 優先的인 配向을 하고 있던 結晶의 c軸이 blow-up ratio의 增加

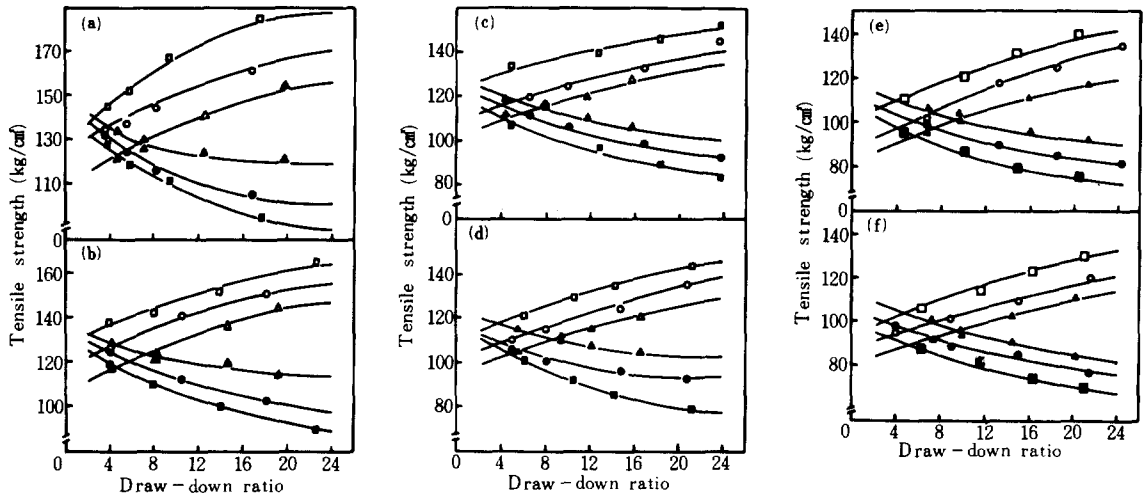


Fig. 4. Tensile strength of CaCO_3 -filled LDPE-blown films at different blow-up ratio. (a) pure LDPE; (b) 5wt%; (c) 10wt%; (d) 15wt%; (e) 20wt%; (f) 25wt% : (□) 1x, MD; (■) 1x, TD; (○) 1.5x, MD; (●) 1.5x, TD; (△) 2x, MD, (▲) 2x TD.

와 함께 b축을 중심으로結晶의回轉이 일어나, a軸이 MD方向에 平行으로 配列하게 된다는 Holmes¹⁴, Desper¹⁶의 結果로 부터도 推測할 수 있다.

한편 充填劑의 含量이 增加할수록 MD 및 TD方向의 引張強度가 모두 減少되었음을 알 수 있다. 이것은 Fig.5에서와 같이 CaCO_3 가 分散된 LDPE blown film에 應力이 加해질때 充填劑와 母體間의 不完全한 結合으로 因해, CaCO_3 粒子附近에서 應力集中現象을 일으켜, 그 界面에서 craze가 發生한 結果 crack으로 連結되기 때문이라고 생각된다. 無機物이 充填, 分散된 複合材料의 強度에 對해서는 많은 理論들이 提案되고 있으나, Nielsen²²의 理論에 따르면, 充填劑의 含量이 增加할수록 引張強度는 低下하며, 充填劑에 依한 材料중의 應力集中을 考慮한 複合材料의 引張強度는 (1)式으로 表示된다.

$$\sigma_c = \sigma_p (1 - v_f^2) \cdot S \dots \dots \dots (1)$$

여기서 σ_c , σ_p 는 各各 複合材料 및 未充填 母體의 引張強度, v_f 는 充填劑의 부피分率, S는 材料중의 應力集中因子로서 系内に 應力集中이 없는 경우는 最大值 1, 普通의 경우는 0.5程

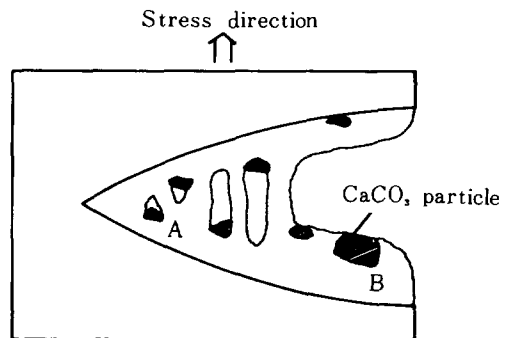


Fig. 5. Schematic for crack preceded by craze formation in CaCO_3 filled LDPE blown films.

- (A) craze formation at CaCO_3 - LDPE interface,
(B) crack.

度이다.

Fig.6은 blown film의 引張強度에 對한 力學的 等方性을 나타낸 것으로서, Fig.4의 MD 및 TD方向의 曲線이 交差하는 點으로부터 이들 두方向의 引張強度가 同一하게 되는 製造條件을 決定할 수 있다. 理論의으로는 MD 및 TD方向의 變形率이 同一한 (2)式을 滿足할때 力學的으

로 等方性인 性質의 film이 얻어진다.

$$\frac{V_f}{V_o} = \frac{R_f}{R_o} \dots \dots \dots (2)$$

여기서 V_o 및 V_f 는 各各 die出口 및 freeze line에서 film의 表面速度이고, R_o 및 R_f 는 die 直徑 및 freeze line에서 bubble의 直徑이다. 그러나 實驗値에서는 MD 및 TD方向의 引張強度가 同一한 條件의 blow-up ratio를 延伸比의 函數로 圖示한 Fig. 6에서 알수 있는바와 같이 (2)式으로 計算한 理論値와 상당히 큰 差異를 보였다. 따라서 (2)式의 理論은 blown film 工程에 잘 適用되지 않고 實驗으로 決定되는 것이며, 다만 이와 같은 差異는 3-2項에서 論하는 바와 같이 MD와 TD方向에서의 分子配向도가 다른 것과 밀접한 關係가 있다고 사료되나 그에 對한 正確한 mechanism은 아직 究明되어 있지 않다.

3-1-2. 破斷伸度

Fig. 7은 充填劑의 含量別로 blow-up ratio를 다르게 하였을때의 破斷伸度を 延伸比의 函數로 圖示한 것이다. 그림에서 延伸比가 增加함에 따라 MD, TD方向의 破斷伸도가 모두 減少하였으며, 低下하는 程度는 TD方向보다도 MD方向이 다소 큰 幅으로 低下하는 傾向을 보이고 있다. 또한 blow-up ratio가 增加할수록 MD方向의 破斷伸도는 增加한 反面 TD方向의 값

은 減少하는 傾向을 보였다. blow-up ratio가 1.5倍 以下인 경우에는 TD方向의 破斷伸도가 MD方向의 값보다 더 컸으나, 2倍인 경우는 力學的 等方性인 點 以下の 延伸比에서는 $MD > TD$, 以上에서는 $MD < TD$ 의 傾向을 보였다. film의 破斷伸도에 對한 力學的 等方性은 1.5倍 以下の blow-up ratio에서는 觀察되지 않았으

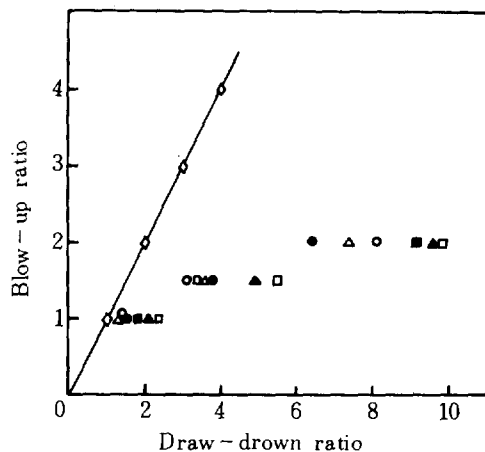


Fig. 6. Mechanical anisotropic condition for CaCO_3 -LDPE composite blown films; filler content, (●) pure, (△) 5wt%, (○) 10wt%, (□) 15wt%, (■) 20wt%, (▲) 25wt%.

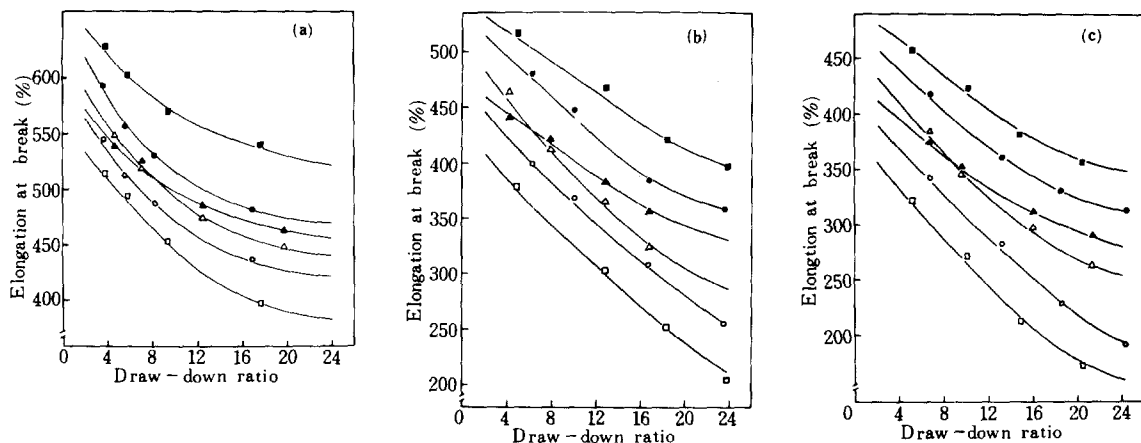


Fig. 7. Elongation at break as function of draw down ratio and blow-up ratio. Symbols are same as in Fig. 4, (a) pure LDPE, (b) 10wt% CaCO_3 filled LDPE, (c) 20wt% CaCO_3 filled LDPE.

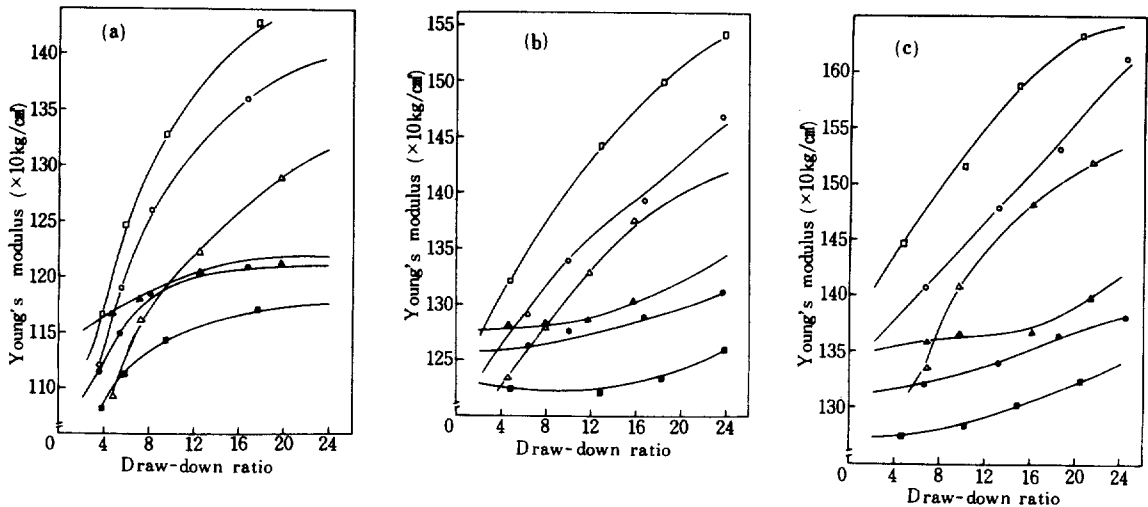


Fig. 8. Young's modulus as function of draw-down ratio and blow-up ratio. Symbols are same as in Fig. 4. (a) pure LDPE; (b) 10wt%; (c) 20wt%

며, 2 배의 blow-up ratio에서는 充填劑의 含量에 따라 다소 差異는 있으나 約 8 배의 延伸比에서 MD, TD方向의 破斷伸도가 同一함을 觀察할 수 있었다.

無機物이 充填된 複合材料의 破斷伸도는 一般의 充填劑의 含量이 增加할수록 減少하며, Nielsen²²은 粒子가 充填된 複合材料를 一軸延伸한 경우의 破斷伸도를 (3)式으로 나타냈다.

$$\epsilon_c = \epsilon_f (1 - v_f^{\frac{1}{3}}) \dots \dots \dots (3)$$

여기서 ϵ_c 및 ϵ_f 는 各 充填 및 未充填 film의 破斷伸도이고, v_f 는 充填劑의 부피分率이다. 여기에서 延伸比가 8 배로 一定할때 未充填 film에 對한 充填 film의 相對的인 破斷伸도를 延伸比가 blow-up ratio보다 더 크기 때문에 一軸延伸이라 假定하고, (3)式으로 計算한 값과 blown film의 測定值로부터 求한 相對값을 比較하면 類似한 傾向으로 低下한다. 그러나 TD方向의 相對값이 MD方向의 相對값보다 理論值에 비해 벗어나는 程度가 더 크게 나타나는데, 이것은 二軸性配向을 取하고 있는 blown film의 TD方向에 (3)式의 適用이 無理임을 示唆하는 것이라고 생각된다.

3-1-3. 初期彈性率

Fig.8은 充填劑 含量別로 blow-up ratio를 다르게 하였을때, MD 및 TD方向의 初期彈性率을 延伸比의 函數로 圖示한 것이다. 그림에서 延伸比가 增加할수록 MD 및 TD方向의 初期彈性率이 모두 增加하였으며 그 增加하는 程度는 TD方向보다 MD方向에서 훨씬 크게 나타났다. 또한 blow-up ratio가 增加할수록 MD方向의 값은 低下하는 反面, TD方向의 값은 커지는 傾向을 보였다. 이것은 앞에서도 論한 바와 같이 延伸比가 增加할때는 MD方向으로 優先的인 分子配向을 하게되고, blow-up ratio가 增加할때는 TD方向의 配向度가 向上되기 때문이라고 생각된다. 그러나 延伸比의 增加와 함께 MD方向의 配向度가 增加함에도 TD方向의 Young's modulus가 增加하는 傾向을 보이는 것은 一定 blow-up ratio에서 延伸比가 增加할때, TD方向으로 收縮하려는 데 대한 抵抗力, 즉 一定幅을 維持하려는 抵抗力의 增加로 因하여 確認되지는 않았지만 結晶鎖나 非晶鎖가 아닌 또다른 分子鎖의 緊張度가 커졌기 때문이라고 생각되며, 그에 대한 正確한 mechanism에 關해서는 아직 究明되어 있지 않다.

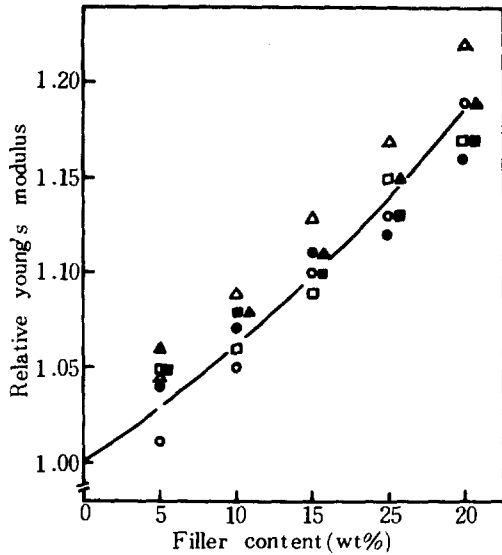


Fig. 9. Effect of filler on Young's modulus for CaCO_3 -filled LDPE blown films. Symbols are same as in Fig. 4.

Fig. 9는 延伸比가 8 倍로 一定할 때, 未充填 film의 初期彈性率에 대한 充填 film의 相對的인 값을 充填率의 函數로 나타낸 것이다. 充填劑의 含量이 增加함에 따라 MD 및 TD方向의 初期彈性率이 增加하였다. 이것은 母體인 LDPE의 彈性率이 $1.02 \times 10^3 \text{ kg/cm}^2$ 充填劑인 CaCO_3 의 彈性率인 $2.652 \times 10^5 \text{ kg/cm}^2$ 인 점을 考慮해 볼때, 充填劑가 母體인 LDPE內에서 強化役割을 하고 있기 때문이라고 생각된다.

3-2. 螢光法에 依한 分子配向

一般的으로 螢光性分子는 特定波長의 光을 吸收하여 勵起된 다음 螢光을 發하게 된다. 이 原理를 利用해서 高分子鎖內에 化學的으로 螢光性基(例: polyen基)를 生成시키거나 螢光染料를 吸着시킴으로서 그 螢光強度를 測定할 수 있게 된다. 이러한 反應 및 染色은 結晶性 高分子材料의 非結晶部分에서 일어난다고 定說化 되어 있다. 따라서 本 研究에서는 이러한 理論에 基礎를 두고, LDPE blown film을 螢光染料로 染色하여 分子鎖內에 螢光基를 導入한 다음 그 偏光螢光強度의 角度分布의 變化로부터 非結晶의

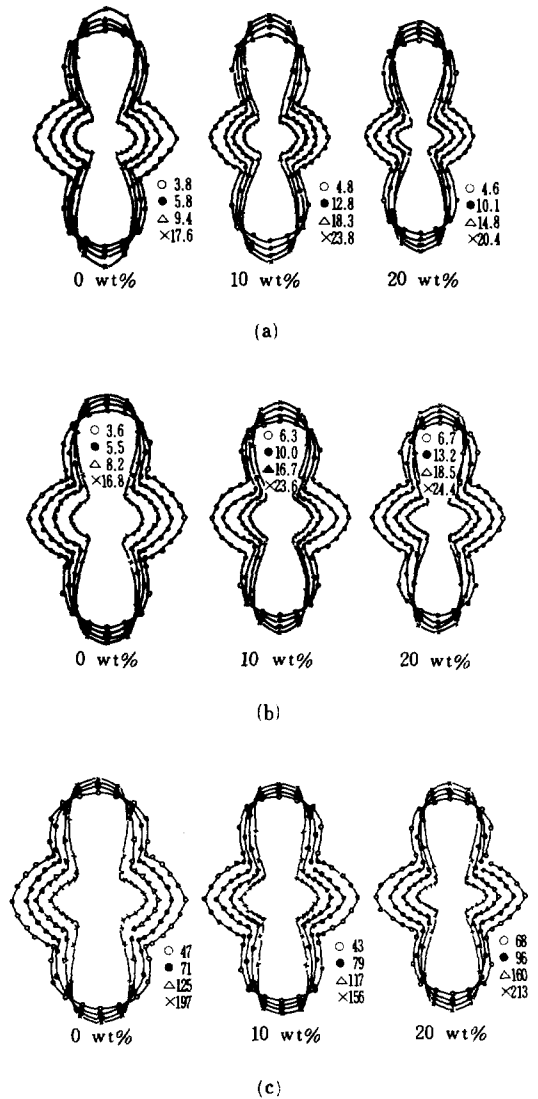


Fig. 10. Effect of filler and draw-down ratio on angular distribution of the parallel component of polarized fluorescence intensity. Numbers indicate the draw-down ratio, and wt% filler contents. (a) blow-up ratio 1x; (b) 1.5x; (c) 2x.

配向變化를 評價하고, 延伸比, blow-up ratio, 充填劑 등이 film의 分子配向에 미치는 影響을 檢討하였다.

Fig. 10(a)는 blow-up ratio가 1 배로 일정하고 충전劑의含量이 0, 10, 20 wt% 일때, 延伸比의變化에 따른 偏光螢光의 平行成分의 強度分布를 나타낸 것이다. 그림에서 延伸比가 增加할수록 TD方向의 強度가 顯著히 低下하여 MD方向으로 一軸性分布를 取하고 있음을 알 수 있는데 이것은 一定 blow-up ratio, 低延伸比에서 二軸性 分子配向分布를 하고있던 것이 延伸比의 增加와 더불어 應力이 加해진 MD方向으로 優先된 配向을 取하게 되기 때문이다. 또한 充填劑의 含量이 增加할수록 MD 및 TD方向의 配向도가 低下했음을 알 수 있는데 이것은 blown film工程중 melt의 流動 및 變形에 있어서 充填劑가 分子의 配向을 支配의으로 防害한데 起因된 것이라고 생각된다.

Fig. 10(b), (c)는 各各 blow-up ratio가 1.5 배, 2 배일때의 配向樣式을 나타낸 것으로서 延伸比와 充填劑의 影響은 blow-up ratio가 1 배인 境遇와 類似한 傾向을 보이고 있음을 알 수 있다. Fig. 10에서 blow-up ratio가 增加함에 따라 TD方向의 配向도가 增加함을 觀察할 수

있는데 이로서 blow-up ratio가 TD方向의 配向度 및 性質을 支配한다는 것을 알 수 있다.

지금 Fig. 11과 같은 座標系에서 試料film중에 1個의 螢光分子를 選定하면 이 螢光分子의 集合體가 film을 形成한다고 생각할 수 있다. 試料內에 存在하는 1個의 螢光分子의 吸光軸과 發光軸을 同一振動方向으로 하였을때 그 電氣 vector를 A라 하고, 偏光子와 檢光子의 電氣 vector 振動方向을 各各 P₁, P₂라 하면 한개의 螢光分子에 依해 發하는 偏光螢光強度는 (4) 式으로 주어진다.

$$i = K \Phi \cos^2 \alpha \cos^2 \beta \dots \dots \dots (4)$$

여기서 α 및 β 는 各各 A와 P₁, 그리고 A와 P₂가 이루는 角이고, K는 A와 P₁이 平行일때의 最大勵起確率, Φ 는 螢光收率이다. 試料內에 存在하는 모든 螢光分子에 依한 螢光強度는 A의 모든 配位에 對해 積分하면 (5)式으로 주어진다.

$$I_{\psi} = \frac{1}{2\pi} K \cdot \Phi \int_0^{\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos^2 \alpha \cos^2 \beta \sin \alpha d\alpha d\varphi \dots \dots \dots (5)$$

여기서 ψ 는 P₁과 P₂가 이루는 角, φ 는 分子軸 A를 XY平面에 射影했을때 X軸과 이루는 角이다.

入射光의 電氣 vector振動方向이 纖維軸에 平行인 偏光 및 垂直인 偏光에 對한 吸光度는 各各 (6), (7)式으로 주어진다.

$$K_{\parallel} = \log (I_0 / I_{\parallel}) \dots \dots \dots (6)$$

$$K_{\perp} = \log (I_0 / I_{\perp}) \dots \dots \dots (7)$$

여기서 I₀는 入射光의 強度, I_{||}는 入射光의 振動方向과 纖維軸이 平行일때의 螢光強度, I_⊥는 垂直일때의 螢光強度이다. 이때 螢光二色比는 (8)式으로 定義되며 波長에 關係없이 一定하다.

$$D = K_{\parallel} / K_{\perp} \dots \dots \dots (8)$$

分子鎖가 一軸性으로 配向하고 있는 경우 螢

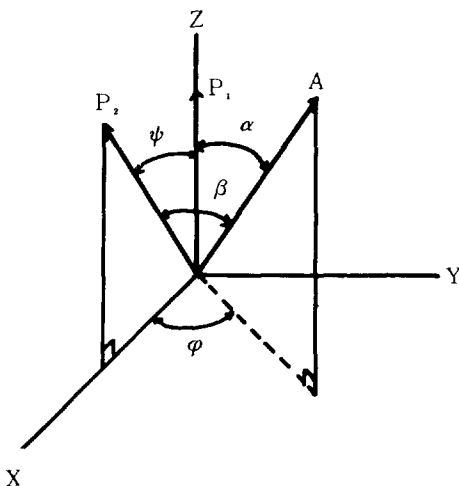


Fig. 11. Angular specifying the orientations of the molecular axis(OA), the electric vector of exciting light (OP₁), and that of the polarized component of fluorescence (OP₂).

光配向度 f_D' 는 (9) 式으로 表示된다.

$$f_{Df} = C \cdot (D - 1) / (D + 2) \dots\dots\dots (9)$$

여기서 C는 高分子와 螢光分子와 組合으로서 決定되는 常數로서, 螢光分子의 光學主軸이 完全一軸配向한 高分子鎖와 어느角 γ 를 이루고 染色되었을 때의 螢光系數를 K'_{f0} 라 했을때 (10) 式으로 定義된다.

$$C^{-1} = \{ (K'_{f0} - K'_{f0}) / (K'_{f0} + 2K'_{f0}) \} \times (\frac{2}{3} \cos^2 \gamma - \frac{1}{2}) \dots\dots\dots (10)$$

3-3. 熱的性質

Table 1에는 blow-up ratio가 2배로 一定하고 filler의 含量이 0, 10, 20 wt %일때, 延伸比 變化에 따른 融解熱, 結晶化度 및 融點을 나타냈다.

Table 1에서 延伸比가 增加할수록 結晶化度が 높아졌음을 알수 있는데 이것은 blown film 工程중 一定量으로 供給되는 冷却氣流에 依해 melt가 冷却, 結晶化할때, 延伸比가 增加하면 配向도가 增加한데도 그 原因이 있지만, bubble의 表面速度 增加로 因하여 表面이 冷却氣流에 接觸하는 時間이 짧아져 結局 freeze line he-

Table 1. DSC Analysis of $CaCO_3$ -LDPE Composites

wt% of $CaCO_3$	Draw ratio	Heat of fusion(cal / g)	Crystallinity (%)	T _m (°C)
0	4.7	17.95	26.0	104.5
	7.1	18.31	26.5	103.5
	12.5	18.65	27.0	103.0
	19.7	18.91	27.4	104.0
10	4.3	19.51	28.3	104.3
	7.9	19.79	28.7	105.0
	11.7	20.07	29.1	104.0
	15.6	20.31	29.4	104.3
20	6.8	20.15	29.2	104.5
	9.6	20.33	29.5	105.0
	16.0	20.67	30.0	105.0
	21.3	20.89	30.3	104.5

• blow-up ratio; 2 x.

ight가 높아졌기 때문이라고 생각된다.

또한 充填劑의 含量이 增加할수록 結晶化도가 增加하는 傾向을 보였는데, 이것은 充填劑가 結晶化時 起核劑로 作用하기 때문이라고 생각된다.

4. 結 論

以上과 같이 LDPE에 $CaCO_3$ 를 充填한 結晶性高分子 複合材料를 blown film으로 製造하여 機械的性質, 配向性, 結晶性 등을 測定하고, 製造條件과 이들 性質間的 關係 및 充填劑가 이들 性質에 미치는 影響을 檢討한 結果 다음의 結論을 얻었다.

1. 一定押出溫度, 冷却條件下에서 MD 方向의 性質은 延伸比에 依해서, TD方向의 性質은 blow-up ratio에 依해서 支配되며, $CaCO_3$ 를 充填했을때 強伸度の性質은 低下한 反面 初期彈性率은 增加하였다.

2. 力學的으로 等方性인 film의 製造條件은 實驗的으로 決定되며, blow-up ratio가 2배일 때 約 8배의 延伸比에서 MD方向과 TD 方向의 強伸度の性質이 同一하였다.

3. 一定 blow-up ratio에서 延伸比가 增加할때 MD方向의 初期彈性率이 增加함은 물론, TD方向의 값도 다소 增加함을 보였는데, 이것은 TD方向으로 收縮하려는 힘에 抵抗力이 作用하여 分子鎖가 緊張된 結果라고 말할 수 있다.

4. 一定 blow-up ratio에서 延伸比가 增加할수록 MD方向의 配向도는 增加하고 TD 方向의 配向도는 低下하여 MD方向으로 優先的인 配向을 하게 되며, blow-up ratio가 增加할수록 TD方向의 配向도가 向上되었다. 또한 $CaCO_3$ 의 含量이 增加할수록 MD 및 TD方向의 配向도가 모두 減少하였다.

5. blow-up ratio가 2배로 一定할때, 結晶化도는 延伸比가 增加할수록, $CaCO_3$ 의 含量이 增加할수록 커지는 傾向을 보였다.

REFERENCES

1. L. E. Nielsen, Mechanical Properties of

- Polymer and Composites, Marcel Dekker, New York, 1974.
2. V. M. Lobe, J. L. White, *Polym. Eng. Sci.*, **19**, 618 (1979).
3. H. Ishida, J. L. Koenig, *Polym. Eng. Sci.*, **18**, 128 (1978).
4. D. L. Faulkner, L. R. Schmidt, *Polym. Eng. Sci.*, **17**, 657 (1977), **17**, 666 (1977).
5. C. D. Han, C. Sandford, H. J. Yoo, *Polym. Eng. Sci.*, **18**, 849 (1978), **21**, 196 (1981).
6. J. L. White, Y. Suetsugu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 1481 (1983).
7. V. P. Chacko, F. E. Karasz, R. J. Farris, E. L. Thomas, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Eds.*, **20**, 2177 (1982).
8. V. P. Chacko, F. E. Karasz, R. J. Farris, *Polym. Eng. Sci.*, **22**, 965 (1982).
9. V. P. Chacko, R. J. Farris, F. E. Karasz, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 2701 (1983).
10. J. R. A. Pearson, C. J. S. Petrie, *J. Fluid Mech.*, **40**, 1 (1970), **42**, 609 (1970).
11. J. R. A. Pearson, C. J. S. Petrie, *Plastics & Polymers*, **38**, 85 (1970).
12. C. D. Han, J. Y. Park, *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 3257 (1975), **19**, 3277 (1975), **19**, 3291 (1975).
13. C. D. Han, T. H. Kwack, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 2399 (1983), **28**, 3419 (1983).
14. D. R. Holmes, R. P. Palmer, *J. Polym. Sci.*, **31**, 345 (1958).
15. P. H. Lindenmeyer, S. Lustig, *J. Appl. Polym. Sci.*, **9**, 227 (1965).
16. C. R. Desper, *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 169 (1969).
17. W. F. Maddams, J. E. Preedy, *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 2721 (1979), **22**, 2739 (1978), **22**, 2751 (1978).
18. J. L. White, K. J. Choi, J. E. Spruiell, *J. Appl. Polym. Sci.*, **25**, 2777 (1980).
19. J. L. White, J. E. Spruiell, K. J. Choi, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Eds.*, **20**, 27 (1982).
20. J. L. White, J. E. Spruiell, Y. Shimomura, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 2663 (1982).
21. J. L. White, J. E. Spruiell, *Polym. Eng. Sci.*, **21**, 859 (1981).
22. J. E. Nielsen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **10**, 97 (1966).
23. H. S. Katz, J. V. Milewski, Handbook of Fillers and Reinforcements for plastics, Van Nostrand Reinhold, New York (1978).