

Temperature Rising Elusion Fractionation법에 의하여 분리된 초저밀도 폴리에틸렌의 열적특성

이 재 연* · 김 봉 식†

*한국 신발연구소, 영남대학교 공업화학과
(1994년 12월 26일 접수)

Thermal Properties of Fractionated Very Low Density Polyethylene by Temperature Rising Elusion Fractionation

Jae Yeon Lee* and Bong Shik Kim †

*Korea Institute of Footwear Technology, High Performance mat'l. Lab., Pusan 614-100, Korea
Department of Industrial Chemistry, Yeungnam University, Gyongsan 712-749, Korea
(Received December 26, 1994)

요 약 : Short chain branch (SCB)의 조성비에 따른 초저밀도 폴리에틸렌 (VLDPE)의 물리적 특성을 조사하기 위하여 용리온도별로 분리하였다. 새로운 TREF (temperature rising elusion fractionation)법에 의하여 분리된 VLDPE의 구조적 특성은 ¹³C-NMR과 FT-IR, 열적특성은 DSC를 이용하여 조사하였다. 각 용리온도에 따라 분리된 VLDPE에서 주쇄에 대한 SCB의 조성비는 용리온도가 증가함에 따라 기존의 보고와 같이 불규칙적으로 감소하였다. 고온에서 용리된 VLDPE는 기존의 보고와 다르게 high temperature endotherm (HTE)과 low temperature endotherm (LTE)을 동시에 나타내었다. 또한 용리온도가 증가함에 따라 SCB의 조성비가 감소하며, HTE, LTE 그리고 결정화 온도가 증가하였다. 한편 형태학적 특성에서 VLDPE는 미세한 상분리가 관찰되었으며, 이것은 용리온도에 무관하였다. 또한 저온에서 분리된 VLDPE의 경우 poly(1-butene)으로 생각되는 겔이 관찰되었다.

Abstract : Very low density polyethylene (VLDPE) was fractionated with elusion temperature by temperature rising elusion fractionation (TREF). Structural and thermal properties of the fractionated VLDPE were investigated by ¹³C-NMR, FT-IR, and DSC. The fractionated VLDPE with elusion temperature showed two endotherms, i. e., higher temperature endotherm (HTE) and lower temperature endotherm (LTE), and they continuously increased with increasing elusion temperature. Crystallization behavior of the fractionated VLDPE depended upon branch content in VLDPE. Melting and crystallization temperatures increased with decrease of SCB content. Branch content decreased with increasing elusion temperature. Phase separation was shown in fractionated VLDPE regardless of elusion temperature. Micro-gel was shown in fractionated VLDPE at low temperature by TREF, which it assumes to be poly(1-butene) in VLDPE.

Keywords : fractionation, VLDPE, structure properties, thermal properties.

서 론

Polyethylene (PE)은 기계적 특성과 생체 안정성, 그리고 가공성이 우수하여 넓은 범위에 걸쳐 사용되는 대표적인 범용성 고분자로서, 축쇄의 길이, 분포 및 조성비에 따라 다양한 물성을 나타낸다.¹⁻⁴ 대표적인 branched PE로서 low density polyethylene (LDPE)과 linear low density polyethylene (LLDPE)은 축쇄의 구조적 측면에서 많은 차이를 나타낸다. LDPE의 축쇄는 short chain branch (SCB)와 long chain branch (LCB)로 구성되지만,⁵ LLDPE는 SCB만으로 구성된다.⁶ 또한 LDPE에서 SCB는 주쇄에 대하여 균일한 분포를 나타내지만, LLDPE의 SCB는 주쇄에 대하여 편재화된다.^{7,8} 또한 LLDPE는 LDPE와 다르게 주쇄에 대한 SCB의 불균일한 분포 특성에 기인하여 다수의 용점을 가지는데, 주쇄에 분포된 SCB의 조성비에 따라 higher temperature endotherm (HTE)과 lower temperature endotherm (LTE)이 구분되어 나타난다.⁹⁻¹¹ SCB의 조성비가 낮고, 중량평균 분자량이 큰 주쇄는 밀도가 높아 고온에서 용융되는 HTE 거동을 나타내지만, SCB의 함량이 높고 밀도와 중량평균 분자량이 낮은 주쇄는 낮은 온도에서 용융되는 LTE 거동을 나타낸다.¹² HTE 거동은 높은 용해열과 좁은 온도 범위에서 급격하게 용융되는 특성을 나타내며, LTE 거동은 낮은 용해열과 넓은 온도 범위에서 용융되는 거동을 나타낸다.^{13,14}

한편 LLDPE의 미세결정 구조는 SCB의 조성비에 따라 서로 다른 형태로 나타난다.¹⁵ 이것은 SCB가 주쇄의 미세 결정구조 형성에 대하여 입체적 장애로 작용하기 때문으로, SCB의 조성비가 낮은 주쇄는 HDPE와 동일한 형태의 라멜라를 구성하지만, SCB의 조성비가 높은 주쇄는 SCB가 입체적 장애로 작용함에 따라 LDPE와 유사한 형태의 라멜라를 구성한다. 따라서 LLDPE에는 HDPE와 동일한 형태의 라멜라와 LDPE와 유사한 형태의 라멜라가 혼합되어 있다. 이들 라멜라 가운데 HTE

거동을 나타내는 주쇄의 라멜라는 LLDPE의 결정화 거동을 지배하며,¹⁶ LTE의 거동을 나타내는 주쇄의 라멜라는 LLDPE의 유연성과 용융점도를 지배한다.¹⁴

LLDPE는 SCB의 조성비와 라멜라의 구조적 차이에 기인하여 상이 분리되는 거동을 나타내며,¹⁷ 공단량체의 종류에 비하여, 공단량체의 함량에 많은 영향을 받는다.¹⁴ 이처럼 LLDPE에서 상분리 거동은 중합시 생성된 공단량체의 단독 중합체의 함량 증가, 또는 SCB 조성비의 증가로 설명할 수 있다. 그러나 최근까지도 상분리에 대한 정확한 원인이 규명되지 않고 있으며, 이를 규명하기 위하여 여러가지 방법이 제안되고 있다.

한편 LLDPE의 분리법 중에서 temperature rising elusion fractionation (TREF) 법은 LLDPE의 주쇄를 결정화 온도별로 분리하는 방법이며,^{18,19} size exclusion chromatography (SEC) 법은 LLDPE를 주쇄의 크기별로 분리하는 방법이다.^{20,21} TREF와 SEC 법을 이용한 LLDPE의 분리에 관한 연구에서 용리온도가 증가함에 따라 SCB의 조성비는 감소하지만, 주쇄의 중량평균 분자량과 밀도가 증가하는 것으로 보고된 바 있다.²¹

그동안 사용된 TREF법은 용점이 65.4°C에 이르는 1,2,4-trichlorobenzene (TCB)을 용매로 사용하여 120°C 부근에서 LLDPE용액을 만들고, 이것을 상온까지 냉각하여 고화시킨 다음 분말상으로 얻은 것이다.^{18,19} 이렇게 제조된 시료를 stainless steel bead가 충전된 column에 투입하고 TCB의 용점까지 가열하면, 분말상의 시료는 용융되어 stainless steel bead 사이로 흘러간다. 이때 가열된 stainless steel bead에 비하여 결정화 온도가 낮은 주쇄는 column의 아래쪽으로 흘러간다.

그러나 가열된 stainless steel bead에 비하여 결정화 온도가 높은 주쇄는 stainless steel bead의 표면에서 결정화 거동을 일으켜 다시 고화된다. 따라서 column의 내부온도를 일정한 속도로 승온하면 LLDPE의 주쇄를 결정화 온도별로 분리시킬 수 있다.

그러나 이러한 방법은 TCB의 용점에 비하여, 결정화 온도가 상대적으로 낮은 주쇄와 결정화 거동을 일으키지 않는 short fragment와 시료 제조시 형성된 꼬인 주쇄는 분리할 수 없다. 또한 stainless steel bead의 표면에 시료가 체류하는 시간이 짧고, column 내부의 승온속도가 일정한 경우 결정화 온도가 상대적으로 낮은 주쇄가 혼합되어 용출되는 확률이 높다.

따라서 본 연구에서는 이러한 단점을 개선하기 위하여 VLDPE 용액에 실리카 겔을 분산시켜 시료를 고정화하고, 시료의 분리에서 용리매에 대한 시료의 접촉면적을 증가시켜 분리특성을 증가시켰다. 시료 제조에서 실리카 겔은 충분히 용해된 VLDPE의 주쇄에 대하여 기핵제로 작용한다. 따라서 VLDPE 주쇄는 실리카 겔의 표면에서 결정화 거동을 일으켜 흡착되며, 이들은 결정화 온도에 따라 순차적으로 흡착된다. 또한 short fragment는 실리카 겔의 바깥쪽에 흡착되어 multilayer coating층을 형성하여, 시료의 분별시 우수한 분리특성을 얻을 수 있다.

한편 LLDPE의 분리에 관한 보고는 공단량체의 함량이 비교적 낮은 것에 관한 것 뿐이며, 공단량체의 함량이 매우 높고, short fragment가 많은 VLDPE의 분리에 관한 보고는 없다.

또한 이렇게 분리된 분자쇄의 열적특성에 관하여 전혀 보고된 바 없다. 따라서 본 연구에서는 기존의 LLDPE에 비하여 공단량체의 함량이 매우 높은 VLDPE²²를 TREF법으로 분리하고, 용리온도에 따른 분자쇄의 구조적 특성과 SCB의 조성비에 관하여 조사하였다. 그리고 SCB의 조성비에 따른 VLDPE 주쇄의 결정화 거동 및 형태학적 특성을 조사하였다.

실 험

시 료. 본 연구에서 사용한 수지는 공단량체인 1-butene의 조성비가 32 mole%에 이르는 Nosolor사의 VLDPE (LW 2230)를 사용하였다. Styra-

gel column을 부착한 GPC (Waters, model 510)를 사용하여 조사한 VLDPE의 수평균 분자량은 1.7×10^4 이었으며, 중량 평균분자량은 8.1×10^4 이었다. 또한 VLDPE의 분자량 분포는 4.80으로 비교적 넓은 분포를 나타내었다. 한편 용매인 xylene (Junsei, 특급)은 시판품을 그대로 사용하였다. 또한 입자경이 $15 \mu\text{m}$ 에 이르는 실리카 겔 (Fluka, 60PF)을 사용하였다.

시료의 분리. 반응기의 상부에 냉각기와 교반기를 설치하고, xylene과 증량비를 조정한 VLDPE를 투입한 후, 질소를 공급하여 반응기내의 산소를 제거하였다. 그리고 온도조절이 가능한 순환조를 이용하여 반응기의 온도를 120°C 까지 높이고, 약 1시간 동안 50 rpm의 속도로 교반하였다. 이때 VLDPE의 조성비를 10 wt% 이상으로 증가시킬 경우 VLDPE는 겔이 형성된다. 따라서 VLDPE의 조성비는 용매에 대하여 5 wt%로 하였다.

한편 TREF법을 이용한 VLDPE의 분리에서, 용리매에 대한 시료의 접촉면적을 증가시키기 위하여, 이 연구에서는 입자경이 $15 \mu\text{m}$ 에 이르는 실리카 겔을 사용하였다. 충분한 교반을 통하여 제조한 VLDPE용액에 실리카 겔을 투입하였다. 그리고 실리카 겔에 포함된 기포를 제거하기 위하여 감압하에서 교반속도를 100 rpm까지 증가시켰다. 이때 반응기의 온도는 100°C 까지 감소하였다. 아울러 VLDPE용액에 투입한 실리카 겔의 함량은 VLDPE에 대하여 200 wt%이었다.

VLDPE의 주쇄가 실리카 겔의 표면에 흡착되도록 분산시킨 용액은 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 천천히 냉각시켰으며, 교반속도는 30 rpm까지 감소하였다. 이때 short fragment의 흡착특성을 증가시키기 위하여 -10°C 까지 냉각시켰다. VLDPE의 주쇄가 흡착된 실리카 겔은 진공 건조기를 이용하여 향량이 될 때까지 건조한 후 미세하게 분쇄하였다. 이와 같이하여 얻은 분말상의 실리카 겔의 입도분포는 약 80~100 m의 범위였다.

한편 temperature rising elution column (TR-EC)은 직경이 5 mm, 길이가 450 mm인 유리관을

이용하여 만들었다. 즉, 유리관의 아래쪽을 유리섬유로 막고, 아래쪽으로 부터 1 cm가량 Junsei사의 sea sand로 채운 다음, 실리카 겔을 약 20 cm가량 다시 채우고, VLDPE가 흡착된 분말상의 시료 10 g을 충전하고, 유리관의 상부는 유리섬유로 막았다.

본 연구에서 사용한 TREF장치를 Fig. 1에 나타내었다. 즉, 질소탱크(a)로부터 질소를 일정하게 공급하여 안정화된 용매탱크(b)내의 xylene은 펌프(c)를 이용하여 예열관(d)에 공급된다. 용리온도까지 충분히 예열된 용매는 TREC(e)로 공급되며, 과량의 용매는 drain line을 거쳐 흘러가게 하였다. 이와 같은 동작은 column의 상부에 부착된 압력 게이지에 감지된 신호를 바탕으로 controller와 solenoid valve(f)로 조절하였다. 이때 solenoid valve에 설정한 한계 압력은 0.031 MPa이었다.

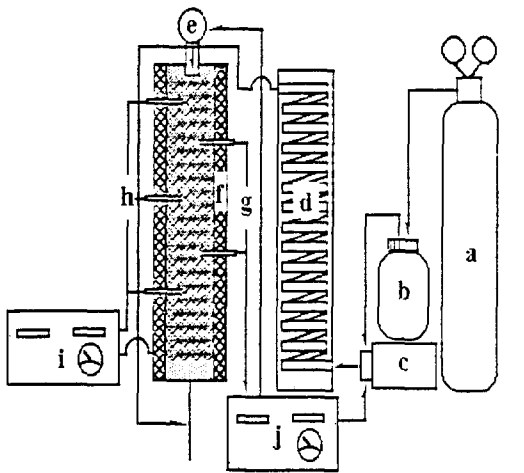
한편 TREC가 설치된 가열로(f)의 승온속도는 2.5 °C/min였으며, 설정된 온도의 범위는 30°C 부터 VLDPE의 용점 부근인 120°C 까지로 하였다. 아울러 시료의 분리를 위하여 TREC내부로 xylene을

흘려 보냈으며, 이때 공급 속도는 50 mL/min였다. 또한 각 용리온도에 따라 분리된 VLDPE의 무게비를 조사하기 위하여 column의 하부에는 화학천칭을 고정하였다.

일반적으로 LLDPE에서 SCB의 조성비는 불균일하며, 각 용리온도에 따라 분리되는 VLDPE의 무게비도 다양하다. 따라서 TREC의 승온속도를 일정하게 설정할 경우, 결정화 온도가 서로 다른 주쇄가 혼합되어 분리된다. 이 연구에서 설정한 column 내부온도의 승온속도는 TREC에 공급하는 전류의 변화로서 조절하였는데, 공급되는 전류에 대하여 출력 전류의 비율이 일정한 범위 이하의 경우에만 승온될 수 있도록 프로그램을 작성하였다. 한편 이 연구에서 제작한 TREF의 가열로에는 3개의 열전대를 설치하였다. 즉, 상부와 중간의 열전대는 온도 조절용 열전대이며, 하단의 열전대는 온도 측정용 열전대이다. 가열로의 온도는 silicone controlled rectifier (SCR)가 부착된 온도 조절기(i)로 조절하였으며, 이들 온도의 변화는 X-Y recorder에 나타내었다.

특성조사. 각 용리온도에 따라 분리한 VLDPE를 100°C로 고정된 반응기에 넣고 xylene을 용매로 하여 5 wt% 용액으로 만들었다. 이 용액을 applicator를 이용하여 두께가 100 μm의 필름으로 만들고, FT-IR (Nicolet, model 710)을 이용하여 적외선 분광특성을 조사하였다. 한편 용리온도에 따른 SCB의 분광특성과 조성비는 ¹³C-NMR (Bruker, model 1131)을 이용하여 조사하였다. 이때 공명 주파수는 75.47 MHz였으며, 용매는 o-dichlorobenzene/C6D6를 4/1로서 혼합한 공용매를 사용하였고, 측정온도는 130°C로 하였다. 한편 ¹³C의 90° pulse는 14.5 μsec였으며, pulse delay time은 40 sec였다. Acquisition number는 300이었으며, pulse program은 inverse gated decoupling법을 사용하였다.

용리온도에 따라 분리된 VLDPE의 ¹³C-NMR 스펙트라에서 SCB의 조성비는 다음식을 이용하여 구하였다.



a. N₂ gas tank
 b. Solvent tank
 c. Liquid pump
 d. Preheat column
 e. Solenoid valve
 f. Temperature rising elusion column (TREC)
 g. Pressure gauge
 h. Thermocouple
 i. Thermocontroller
 j. Pressure controller

Fig. 1. Systematic diagram of temperature rising elusion fractionation.

$$\frac{I(CH_3)}{\sum_i I_i} = \frac{B}{2E + 3B}$$

- $\sum_i I_i$: total peak area
- B : molar fraction of 1-butene
- E : molar fraction of ethylene

이때 VLDPE 주쇄에 대한 SCB의 조성비를 mole%로 나타내었으며, 각 용리온도에 따라 분리된 VLDPE의 무게비는 초기에 투입된 VLDPE 원시료에 대하여 각 온도별로 분리된 VLDPE의 무게비로 나타내었다. 한편 용리 온도에 따라 분리된 VLDPE의 wide angle X-ray diffraction (WAXD) pattern은 Cu-K α target에 Ni 필터를 부착시킨 X-ray diffractometer (Rigaku, model D/Max III A)를 사용하여 조사하였다. 이때 측정각은 3~90°으로 설정하였으며, 주사속도는 4 deg/min이었고, 측정온도는 상온이었다.

또한 용리온도에 따라 분리된 VLDPE의 열적 특성은 differential scanning calorimeter (DSC, Du Pont, model TA 9900)를 이용하였다. 용리온도별로 분리한 VLDPE의 결정화 거동을 조사하기 위하여 150℃까지 가열한 후, 열량 조절기를 이용하여 승온과 동일한 속도로 냉각시켰다 이때 측정온도의 범위는 상온에서 250℃까지, scan speed는 10℃/min이었다. 그리고 시료에 균일한 열적 이력을 부여하기 위하여 200℃까지 가열한 후, 상온까지 냉각하면서 결정화 온도를 구하였다. 한편 VLDPE의 형태학적 특성은 주사형 전자현미경 (JEOL, model JSM-6100)을 이용하여 조사하였다. 액체질소 속에서 파단된 시료 단면의 배율은 3,000배로 고정하였다.

결과 및 고찰

용리온도에 따른 SCB의 조성비. 용리온도에 따라 분리한 VLDPE의 구조적 특성을 적외선 분광법으로 조사하고, 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다.

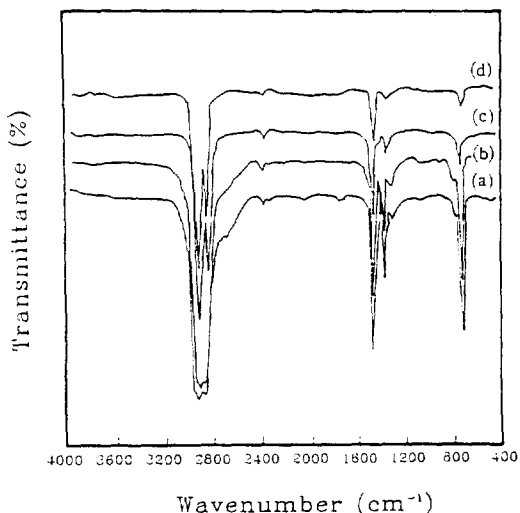


Fig. 2. FT-IR spectra of (a) uneluted VLDPE, eluted VLDPE at (b) 45℃, (c) 70℃, and (d) 90℃.

VLDPE에서 SCB 말단기인 메틸기의 특성 띠는 720, 1380, 2964 cm⁻¹ 부근에서 관찰되었다. 또한 1800 cm⁻¹ 부근에서 케톤의 특성 띠가 나타나, VLDPE의 주쇄가 열화되었음을 알 수 있었다. 한편 주쇄의 말단에 존재하는 메틸렌기의 특성 띠를 2930 cm⁻¹ 부근에서 관찰할 수 있는데, 용리온도가 증가함에 따라 메틸렌기 특성 띠의 흡수강도는 감소하며, 70℃이상의 용리온도에서 분리된 VLDPE의 경우 메틸렌기 특성 띠가 나타나지 않아, 용리온도가 증가함에 따라 short fragment의 수가 감소함을 알 수 있었다. 이와 같은 변화는 1380 cm⁻¹에서 관찰된 메틸기의 특성 띠에서도 확인할 수 있는데, 용리온도가 증가함에 따라 이들의 특성 띠의 intensity 또한 감소하여 용리온도가 증가함에 따라 SCB의 조성비가 감소함을 알 수 있다. 그리고 90℃에서 분리한 VLDPE 주쇄에서도 메틸기를 관찰할 수 있었다.

이것에 대하여 Wilbourn²³은 100℃ 부근에서 용리한 LLDPE의 분광학적 특성이 HDPE와 일치함을 보고하였으며, Constantin등²⁴은 TiCl₃·0.33 AlCl₃/siloxalan을 이용하여 1-butene계 LLDPE를 제조한 후, TREF법을 이용하여 이들을 분리시킨

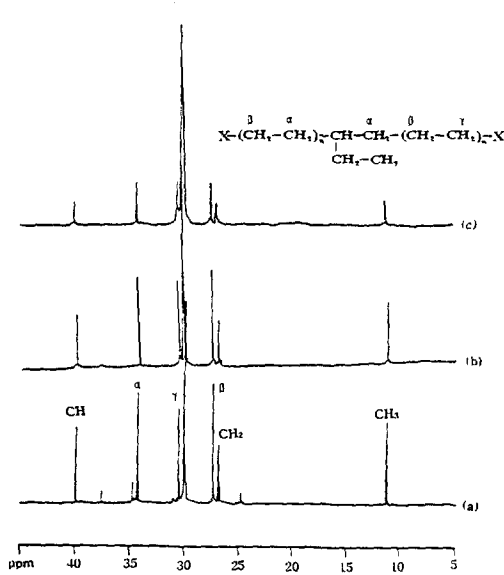


Fig. 3. ^{13}C -NMR spectra of eluted VLDPE at (a) 45 °C, (b) 60 °C, and (c) 90 °C.

결과, 고온에서 분리된 LLDPE의 주쇄에는 SCB가 관찰되지 않는, 본 연구와 상반된 결과를 보고하였다. 이처럼 본 연구에서 얻은 결과가 기존의 보고^{23,24}와 다른 것은 중합시 사용된 공단량체 함량의 차이에 기인하는 것으로 생각되며, 이에 관하여 앞으로 많은 연구가 있어야 될 것으로 생각된다.

각 용리온도에 따라 분리한 VLDPE의 ^{13}C -NMR 분광특성을 Fig. 3에 나타내었다. 용리된 VLDPE는 11, 27, 28, 30, 31, 그리고 34 ppm에서 chemical shift를 나타내어, Ray 등²⁸이 LLDPE에 대하여 얻은 값과 동일한 분광특성을 나타내었다. 여기서 VLDPE 주쇄의 구조적 특성은 27, 30, 31, 34 ppm에 나타난 chemical shift로부터, SCB의 말단기에 존재하는 메틸기의 구조적 특성은 11 ppm에서 얻은 chemical shift로부터 확인하였다. 또한 SCB에서 떨어진 PE 주쇄의 메틸렌기는 28 ppm에 나타났다. 낮은 온도에서 분리된 VLDPE의 경우 24, 37, 35, 31 ppm에서 poly(1-butene)의 특성 chemical shift²⁵가 나타났으나, 용리온도가 증가함에 따라 사라졌다. 한편 30 ppm

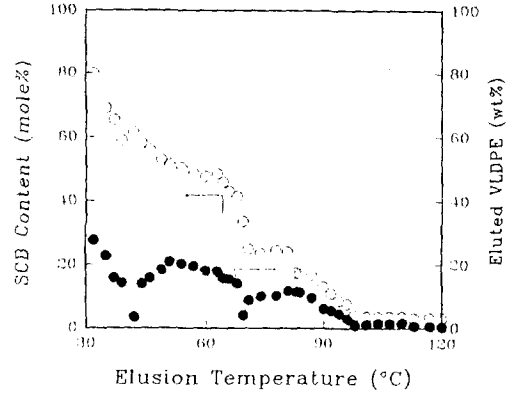


Fig. 4. SCB content and weight percent of eluted VLDPE vs. elution temperature.

부근에 나타난 chemical shift의 거동으로부터 VLDPE의 tacticity는 atactic임을 알 수 있었다.

용리온도에 따라 분리된 VLDPE의 ^{13}C -NMR 스펙트라에서 용리온도가 증가함에 따라 30 ppm 부근에서 형성되는 γ 위치의 CH_2 의 integral number가 증가하여, VLDPE에서 주쇄의 길이는 SCB의 조성비에 의존함을 알 수 있었다.

각 온도별로 분리한 VLDPE의 무게비와 SCB 조성비의 관계를 Fig. 4에 나타내었다. 이때 VLDPE 주쇄에 대한 SCB의 조성비를 mole%로 나타내었으며, 초기에 투입한 원시료에 대하여 각 용리온도에 따라 용리된 VLDPE의 무게비를 Fig. 4의 왼쪽에 나타내었다.

SCB의 조성비는 용리온도가 증가함에 따라 Wilfong 등²⁶의 보고와 같이 불규칙적으로 감소하였다. 용리온도 30 °C의 경우 용리된 VLDPE의 주쇄에 대하여 SCB의 조성비는 85 mole%로 매우 높지만, 용리온도가 50 °C의 경우 약 43 mole%까지 급격히 감소하였다. 또한 70 °C에서 분리된 VLDPE에서 SCB의 조성비는 20 mole%이지만, 90 °C에서 분리된 VLDPE에서 SCB의 조성비는 5.1 mole%까지 급격히 감소하였다. 그러나 용리온도가 90 °C 이상의 고온에서 얻은 VLDPE에서 주쇄에 대한 SCB의 조성비는 일정하였다.

이처럼 주쇄에 대한 SCB의 분포가 불균일한 것은

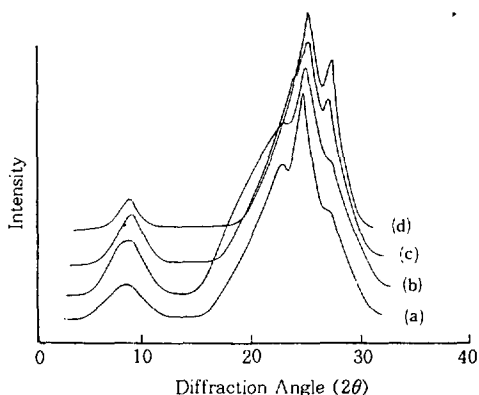


Fig. 5. X-ray diffraction intensity profiles of (a) uneluted VLDPE, eluted VLDPE at (b) 45°C, (c) 70°C, and (d) 90°C.

불균일한 촉매의 반응성에 기인하는 것으로서, 이와 같은 설명은 용리온도와 분리된 주쇄의 무게비의 관계에서도 확인할 수 있다. 각 용리온도에 따라 분리된 VLDPE의 무게비는 SCB 조성비와 같이 용리온도에 따라 불규칙적으로 감소하며, 35, 50, 75 그리고 117°C 부근에서 주쇄 용출 피크를 형성하였다. 이것으로부터 VLDPE는 모두 4개의 분리된 구조로 존재하며, 이들은 SCB의 분포가 서로 다른 주쇄가 상이 분리된 형태로 존재함을 알 수 있다. 또한 이 연구에서 얻은 결과와 Hosoda 등²⁷과 Wilfong 등²⁶의 보고를 비교할 때 공단량체의 조성비가 증가함에 따라 SCB 분포의 불균일도는 증가하며, 이것은 SCB 조성비의 증가에 기인하는 것으로 생각된다.

이와 같은 해석은 X-ray 회절법을 이용한 VLDPE의 특성 피크와 열적 특성의 변화에서 확인할 수 있다. 각 용리온도에 따라 분리한 VLDPE를 X-ray 회절법으로 조사한 특성 피크를 Fig. 5에 나타내었는데, VLDPE는 5, 23, 25, 그리고 28°에서 X-ray 회절각도가 나타났다.

Fig. 5에 나타난 바와 같이 5° 부근에서 나타난 피크는 반응에 참여하지 못한 공단량체가 형성한 poly(1-butene)과 SCB의 조성비가 매우 높은 VLDPE의 short fragment가 형성한 domain으로, 그리고 23°에서 나타난 회절은 SCB의 조성비

가 매우 높은 VLDPE 주쇄의 거동으로 생각된다. 또한 25°에서 나타난 회절은 SCB의 조성비가 매우 낮은 VLDPE 주쇄의 거동으로, 그리고 28° 부근에서 얻은 회절 피크는 SCB를 거의 가지지 못한 VLDPE 주쇄의 거동으로 생각된다. 5° 부근의 회절강도는 대체적으로 용리온도에 따라 감소하는 경향을 나타내었다. 한편 용리온도가 증가함에 따라 23° 부근의 회절강도는 감소하는 반면 25°와 28° 부근의 회절강도는 오히려 증가하였다.

이것은 용리온도가 증가함에 따라 분리된 무정형 분자쇄의 조성비가 감소되기 때문으로 해석된다. 또한 용리온도가 증가함에 따라 주쇄에 대한 SCB의 조성비가 감소하며, 주쇄의 밀도와 결정화도가 증가함을 알 수 있다.

SCB의 조성비에 따른 VLDPE의 열적특성. 각 용리온도에 따라 분리된 VLDPE의 용융거동을 Fig. 6과 Fig. 7에 나타내었다. 용리온도에 따라 분리된 VLDPE는 기존의 LLDPE와 다르게 HTE와 LTE의 거동을 동시에 나타내며, 용리 온도가 증가함에 따라 HTE는 서서히 증가하였다. 그러나 80°C 이상의 고온에서 용리된 VLDPE의 용융거동은 저온에서 용리된 VLDPE와 다르게, LTE 거동은 사라지며 HTE는 용리온도에 따라 증가하였다. 용리온도 45°C에서 분리된 VLDPE의 용점을 약 50°C와 79°C에서 관찰할 수 있었다. 그러나 용리온도가 50°C인 경우 50°C에서 형성된 LTE는 감소하며, 89°C에서 형성된 HTE는 용리온도가 5°C 증가함에 따라 용점은 10°C 증가하였다. 그리고 용리온도가 70°C로 증가하면, HTE는 99.6°C로서 약 10°C 증가하였다.

이러한 변화에 대하여 Wunderlich 등²⁸과 Gedde 등²⁹은 공단량체의 함량이 높은 LLDPE는 다수의 용점을 형성하지만, 각 용리온도별로 분리된 LLDPE에서 각각의 주쇄에 대한 SCB의 조성비는 서로 같기 때문에 단일의 용점을 나타낸다고 보고하였다.

그러나 본 연구에서 나타난바와 같이 저온에서 용리된 VLDPE가 Wunderlich 등²⁸의 보고와 다르게 다수의 용점을 형성하는 것은 이들이 사용한 TREF와

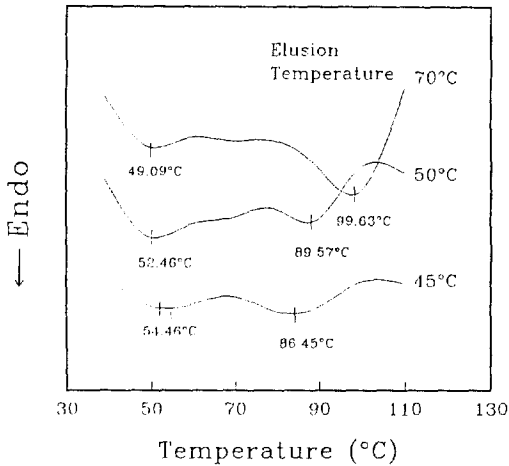


Fig. 6. The endotherm peaks of eluted VLDPE at 45, 50, and 70°C.

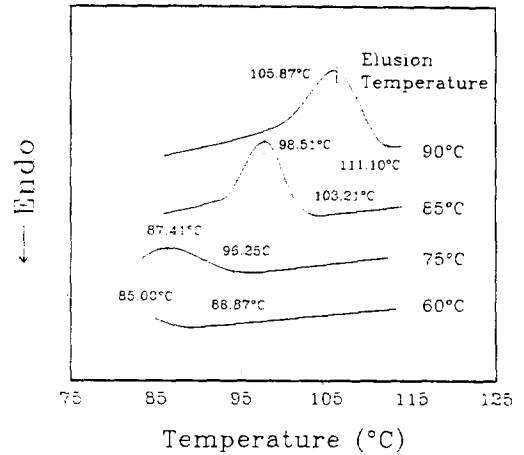


Fig. 8. Crystallization temperatures of eluted VLDPE at 60, 75, 85, and 90°C.

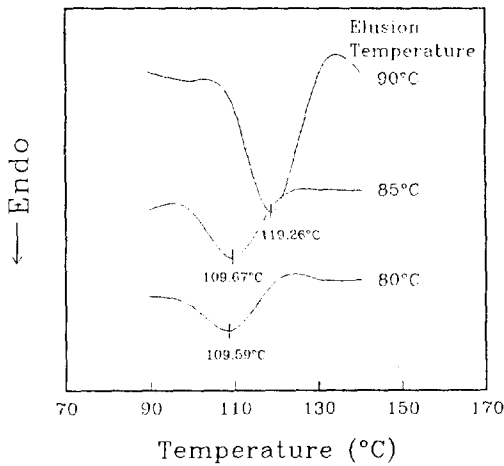


Fig. 7. The endotherm peaks of eluted VLDPE at 80, 85, and 90°C.

본 연구에서 사용한 장치가 서로 다른 것에 기인한다. 즉, Wunderlich 등²⁸이 사용한 TREF는 앞에서 언급한 바와 같이 주쇄의 결정화 온도차에 의하여 분리하는 방법이며, 이들이 조사한 LLDPE는 100°C 부근에서 용리된 것으로서 저온에서 분리된 LLDPE의 열적 특성에 관하여 논의하지 않았다.

한편 저온에서 분리된 VLDPE가 다수의 용점을 형성하는 것은 다음과 같이 설명할 수 있다. 즉, VLDPE에서 주쇄의 용해도 지수는 SCB 조성비에

따라 서로 다르며, SCB의 불균일한 분포 특성에 기인하여 주쇄의 용해도 지수 또한 매우 다양한 변화를 나타낸다. 따라서 VLDPE에서 주쇄들은 이러한 용해도 지수에 의존하여, SCB의 조성비가 매우 높은 주쇄가 형성하는 domain과 SCB의 조성비가 낮은 주쇄가 형성하는 domain으로 서로 분리되며, 이들 domain은 cluster와 같은 거대 구조를 형성할 것으로 생각된다. 한편 저온에서 분리된 VLDPE의 경우 SCB의 조성비가 매우 높아 거대 구조의 밀도는 고온에서 분리된 주쇄에 비하여 높을 것으로 생각된다. 따라서 이들 domain에서 거대 구조의 바깥쪽에 배열되며, SCB의 조성비가 낮아 용융거동을 나타내는 주쇄가 용융거동을 나타내는 경우 cluster와 같은 거대구조의 간섭효과에 의하여 두개의 흡열 피크가 형성되는 것으로 생각된다. 그러나 고온에서 분리된 VLDPE는 Wunderlich 등²⁸의 보고와 같이 단일의 용점을 형성하며 용리온도에 따라 서서히 증가하는 경향을 나타내었다. 이것은 거대 구조의 간섭 효과에 비하여 결정화 거동을 가질 수 있는 주쇄의 조성비가 상대적으로 높기 때문으로 생각된다.

한편 DSC로부터 얻은 VLDPE의 결정화 거동을 Fig. 8에 나타내었는데, 앞에서 논의한 바와 같이 낮은 온도에서 용리된 VLDPE의 경우 결정화

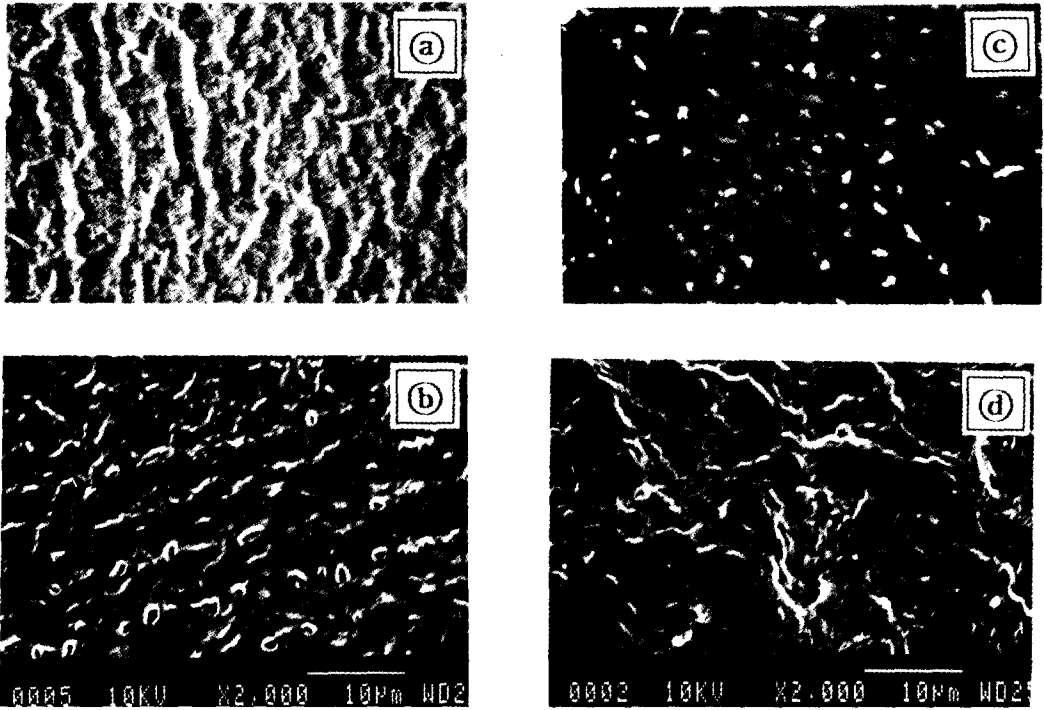


Fig. 9. SEM micrograph of fractured surface of VLDPE eluted at (a) 45°C, (b) 50°C, (c) 70°C, and (d) 90°C.

거동을 나타내지 않았다. 그러나 용리온도 60°C에서 분리된 VLDPE는 89°C 부근에서 결정화 거동을 나타내기 시작하지만, SCB가 주쇄의 결정화 거동을 방해하여 85°C 부근에서 VLDPE의 결정화 거동은 중지된다. 이와 같은 경향은 75°C에서 분리된 VLDPE에서도 확인할 수 있다. 그러나 85°C에서 분리된 VLDPE는 103°C 부근에서 결정화 거동을 나타내기 시작하며, 90°C에서 분리된 VLDPE는 111°C에서 결정화하기 시작하며, 결정화 속도는 약 120초로 기존의 보고²⁸와 유사한 결정화 거동을 나타내었다.

SCB의 조성비에 따른 VLDPE의 형태학적 특성. 각 용리온도별로 분리한 VLDPE의 형태학적 특성을 Fig. 9에 나타내었다. VLDPE는 용리온도가 감소함에 따라 현저하게 상분리를 일으켰다. 용리온도 60°C에서 분리된 VLDPE는 이오노머와 매우 유사한 형태학적 특성을 나타내며, 이들 do-

main은 분리된 형태로 나타났다.

그러나 용리온도가 증가함에 따라 이와 같은 상 분리 현상은 감소하였다. 한편 용리온도가 증가함에도 불구하고 poly(1-butene)으로 생각되는 겔 형태의 미세한 입자가 관찰되며, 90°C에서 용리된 VLDPE에서도 관찰할 수 있다. 이것은 앞에서 언급한 바와 같이 에틸렌과 1-butene의 공중합에 의하여 얻어지는 VLDPE는 에틸렌과 1-butene의 함량에 따라 주쇄의 용해도 지수가 변화한다. 따라서 1-butene의 조성비, 즉, SCB의 조성비에 따라 상이 분리된 형태로 나타난다.

결론

1. VLDPE는 SCB의 조성비에 따라 구조적 특성이 서로 다른 domain으로 구성되어 있다.
2. 용리온도가 증가함에 따라 SCB의 조성비는

감소하였으며, 용리온도에 따라 불규칙적으로 감소하였다.

3. VLDPE에서 SCB의 조성비는 기존의 LLDPE에 비하여 약 2배 높았으며, LLDPE에 비하여 약 10°C 낮은 온도에서 부터 용리되었다.

4. 용리온도에 따라 분리된 VLDPE의 무게비는 SCB의 조성비와 같이 불규칙적으로 감소하였으며, 용리온도에 따라 4개의 주된 용출 피이크를 형성하였다.

5. 저온에서 분리된 VLDPE의 경우, LTE와 HTE의 거동을 동시에 나타내었으며, 80°C이상의 고온에서 분리된 VLDPE의 경우, LTE 거동은 사라지고 HTE는 용리온도에 따라 증가하였다.

참 고 문 헌

1. A. K. Mukherjee, S. K. Dhara, and P. K. Sharma, *Pop. Plast.*, **30**, 15 (1985).
2. C. P. Ratra, *Pop. Plast.*, **30**, 34 (1985).
3. C. D. Lee, I. R. Peat, L. Wild, and P. L. Fernando, *Plast. Eng.*, **44**, 43 (1988).
4. D. Rigby and R. J. Roe, *Macromolecules*, **17**, 1778 (1984).
5. N. Platzler, *Ind. Eng. Chem.*, **22**, 158 (1983).
6. G. Szekeley and P. Siklos, *Magy. Kem. Lapja*, **38**, 449 (1984).
7. T. Usami, Y. Gotoh, and S. Takayama, *Macromolecules*, **22**, 2722 (1989).
8. K. Kimura, S. Yuasa, and Y. Maru, *Polymer*, **25**, 441 (1984).
9. M. E. Cudby, Golden Jubilee Conference, June, London, The Plastic and Rubber Institute, New York, 9 (1983).
10. A. Solti, D. O. Hummel, and P. Simak, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **5**, 105 (1986).
11. G. J. Ray, J. Spanswick, J. R. Knox, and C. Serres, *Macromolecules*, **14**, 1323 (1981).
12. G. J. Ray, *Macromolecules*, **15**, 351 (1982).
13. T. Housaki, *Makromol. Chem.*, **189**, 525 (1988).
14. T. Usami and S. Takayama, *Polymer J.*, **16**, 731 (1984).
15. S. Nakano and Y. Goto, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 4217 (1981).
16. E. T. Hsieh and J. C. Randall, *Macromolecules*, **15**, 1402 (1982).
17. V. F. Mathot and M. J. Pijpers, *Thermochem. Acta*, **93**, 3 (1985).
18. J. C. Randall, *ACS Symposium Series, ACS*, Washington, 247 (1984).
19. M. Kakugo, Y. Naito, K. Mizunuma, and T. Miyatake, *Macromolecules*, **15**, 1150 (1982).
20. L. Wild, T. R. Ryle, D. C. Knobloch, and I. R. Peat, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **20**, 441 (1982).
21. L. D. Cady, *Plast. Eng.*, **43**, 25 (1987).
22. L. Wild, T. R. Ryle, and D. C. Knobloch, *Polym. Prepr.*, **23**, 133 (1982).
23. A. H. Willbourn, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **34**, 569 (1959).
24. D. Constantin, M. Hert, and J. P. Machon, *Makromol. Chem.*, **179**, 1581 (1978).
25. H. Springer, A. Hengse, J. Hohne, A. Schich, and G. Hinrichsen, *Prog. Coll. Polym. Sci.*, **72**, 101 (1986).
26. D. L. Wilfong, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **28**, 861 (1990).
27. S. Hosoda, K. Kojima, and M. Furuta, *Makromol. Chem.*, **187**, 1501 (1986).
28. B. W. Wunderlich, *Trans. Farad. Soc.*, **68**, 239 (1979).
29. U. W. Gedde and J. F. Janson, *Polymer*, **24**, 1521 (1983).