

실시간 소각 및 광각 X-선 산란을 이용한 일축 변형된 공단량체 함유 폴리에틸렌의 용융 거동

조태연 · 전해진 · 유석근 · 송현훈[†]

한남대학교 신소재공학과

(2009년 2월 27일 접수, 2009년 3월 5일 수정, 2009년 3월 5일 채택)

Melting Behavior of Uni-Axially Deformed Polyethylenes Containing Comonomers as Studied by *in-situ* Small and Wide Angle X-ray Scattering

Tai-Yon Cho, Hye-Jin Jeon, Seok-Gn Ryu, and Hyun Hoon Song[†]

Department of Advanced Materials, Hannam University,

461-6 Jeonmin-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-811, Korea

(Received February 27, 2009; Revised March 5, 2009; Accepted March 5, 2009)

초록: 일축인장에 의하여 변형된 1-옥텐 공단량체를 함유하는 폴리에틸렌과 고밀도 폴리에틸렌을 대상으로 이들의 온도 상승에 따른 구조 이완 거동을 방사광 가속기를 이용한 실시간 광각 및 소각 X-선 산란법으로 연구하였다. 일축 변형된 폴리에틸렌은 온도가 상승함에 따라 결정의 전이, 부서진 라멜라의 재배열 등 구조적 변화 거동이 수반되었으며 이는 공단량체의 함량에 따라 매우 다르게 나타났다. 공단량체 함량이 2 wt% 이하인 폴리에틸렌의 경우 일축 변형 과정에서 마르텐사이트 전이에 의해 생성된 monoclinic 격자가 온도 상승에 따라 orthorhombic 결정격자로 재전이되고 부서진 라멜라간 재배열 거동을 보였으나 9.5 wt%의 고함량에서는 라멜라의 재배열 거동이 관찰되지 않았으며 결정 격자의 전이 거동도 관찰되지 않았다.

Abstract: Structural rearrangements of uni-axially deformed polyethylenes containing 1-octene comonomer and HDPE upon heating were investigated by time-resolved small and wide angle X-ray scattering techniques. During heating, structural changes including crystal transformation and lamellar rearrangement noted were very different depending on the comonomer contents. At low comonomer content below 2 wt%, inverse martensitic transformation of crystal lattice from monoclinic to orthorhombic cell and the rearrangement of broken lamellar units into more ordered and perfect lamellar stacks were noted with the temperature increase. At high contents above 9.5 wt%, however, polyethylene copolymers showed neither the crystal transformation nor lamellar rearrangement that can be attributed to low crystallinity and high content of branch units.

Keywords: X-ray scattering, uni-axially deformed, ethylene-1-octene copolymers, melting behavior, structural rearrangement.

서 론

고분자의 일축 변형과정에 있어서 짧은 공단량체의 양은 결정화도, 마르텐사이트 전이(martensitic transformation), 결정면의 배향 속도, 장주기(long spacing) 그리고 기포형성(void formation) 등에 매우 중요한 영향을 주며 특히, 선형저밀도 폴리에틸렌의 경우 공단량체의 양에 변형거동이 크게 의존됨을 알 수 있다.¹⁻³ 짧은 결사슬은 결정화 과정 중 라멜라와 라멜라 사이의 비결정 영역으로 밀려나며 이는 라멜라 사이의 타이 분자(tie molecule)의 수를 증가시킨다. 그리고 이는 일축변형에 의한 사슬 풀어짐에 대한 저항력을 증가시킨

으로써 기계적 물성을 크게 향상시킨다.^{4,5} 이러한 타이 분자의 밀도가 증가하면 인성(toughness)의 증가를 가져오는데 특별히 결사슬들이 고분자량의 주사슬에 위치할 때에 가장 효과적으로 기계적 물성을 향상시키며⁶⁻⁸ 그것은 결사슬들이 타이 분자의 역할을 하기 때문이라고 알려져 있다.⁵ 이러한 결사슬의 함량에 따른 일축 인장 거동은 매우 복잡하지만 이와 관련된 많은 현상들이 지난 수 십 년 동안 연구되어 어느 정도 그 변형과정이 알려지게 되었다.⁹⁻²⁴ 반면에 일축 변형된 폴리에틸렌 사슬의 온도 상승에 따른 재배열 및 용융 거동에 관한 연구는 별로 이루어진 것이 없다. 더욱이 공단량체의 양에 따른 열적 거동에 관한 연구는 전무하다.

변형에 의한 고분자 내부 미세구조의 변화 또는 결정화 및 용융에 따른 구조 변화를 연구함에 있어서 산란법은 매우 유용하며 더욱이 매

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: songhh@hnu.kr

우 강력한 광원인 방사광을 이용한 실시간 X-선 산란법은 이러한 변화 과정을 효과적으로 확인할 수 있다.²⁵⁻²⁷ 본 연구에서는 일축 변형된 폴리에틸렌 시료의 열적 거동을 방사광 가속기의 광원을 이용한 실시간 광각 및 소각 X-선 산란 실험을 통해 살펴보았다. 특히 일축 변형에 의해 쪼개진 라멜라의 재배열 과정과 인장시 마르텐사이트 전이(martensitic transformation)에²⁸⁻³³ 의해 형성된 monoclinic 격자가 다시 변형초기 구조인 orthorhombic 결정격자로 재전이되는 과정을 공단량체의 함량 변화를 기준하여 비교 검토하였다.

실 험

시료 및 시편제조. 본 연구에 사용된 시료는 메탈로센 촉매를 이용하여 합성된 삼성종합기술원의 선형고밀도 폴리에틸렌 (HDPE)과 Dow Chemical Company의 선형저밀도 폴리에틸렌 (LLDPE(M))이다. 선형저밀도 폴리에틸렌은 공단량체인 1-octene을 함유하고 있으며 공단량체 함량에 따라 LLD-A, LLD-B로 나타내었으며 각 시료의 분자량과 공단량체 함량 등의 자세한 정보는 Table 1에 나타내었다.

시편은 압축성형 법을 이용하여 160 °C에서 시료를 용융시킨 후 압을 가하여 2분간 유지한 후 상온에서 공냉시켜 제조하였다. 시편의 크기는 가로 12 mm, 세로 20 mm 그리고 두께가 2.5 mm이며 시편 중앙의 폭을 미세하게 감소시켜 시료의 중앙에서 변형이 일어나도록 하였다. 이렇게 제조된 시료를 일축 인장기를 이용하여 HDPE는 100% (변형율 1), 나머지 LLD-A, LLD-B 시료는 140% (변형율 1.4)까지 인장시킨 후 인장된 시편의 중간 부분을 절단하여 직사각형 형태의 시료를 채취하였다.

소각 및 광각 X-선 산란 실험. 실시간 소각 및 광각 X-선 산란 실험은 포항 방사광 가속기의 4C1, 4C2 빔라인에서 수행하였다. 사용된 전압은 2.4 GeV에 전류는 150 mA이고 시료위치에서의 광원의 크기는 0.6×0.6 mm이며 사용된 X-선의 파장(λ)은 각각 1.608 Å와 1.54 Å이었다. 위에서 제조한 시편에 2 °C/min의 승온 속도로 가열하면서 실시간 X-선 산란 실험을 수행하였으며 이를 DSC 결과와 비교함으로써 배향된 폴리에틸렌의 열적 거동과 구조 변화를 연구하였다.

DSC에 의한 열분석. 시료의 승온에 따른 열적 거동은 TA사 DSC 2910을 이용하여 살펴보았으며 질소기류 하에서 2 °C/min의 승온 속도(X-선 산란 실험과 동일한 조건)로 측정하였다.

결과 및 토론

일축 배향된 폴리에틸렌 공중합체의 열적 거동. X-선 산란 실험을 이용하여 얻은 구조 변화에 대하여 언급하기 전에 변형된 폴리에틸

Table 1. Characteristics of Samples

Sample	$M_w \times 10^5$	MWD	Comonomer content (wt%)	M. I. (g/10 min)
HDPE	2.5	3.0	—	—
LLD-A	1.1	2.5	2.0	2.5
LLD-B	1.2	2.9	9.5	3.5

렌의 열적 거동을 먼저 살펴 보았다. 일축 변형 전·후 HDPE 시료의 열적 특성을 확인하기 위하여 DSC 실험을 수행하였으며 그 결과를 Figure 1(a)에 비교하였다.

두 시료의 흡열 피크의 위치는 동일하지만 배향된 시료의 경우 피크 면적과 반가폭이 상대적으로 작다. 이는 변형 전 HDPE 시료의 라멜라 두께가 보다 넓은 분포도를 갖는 반면 배향된 시료의 경우 균일한 두께 분포를 갖고 있음을 암시한다. 일축 변형과정을 겪으면서 라멜라들이 부서지거나 풀어지는 과정을 겪는데 상대적으로 작은 것들이 먼저 영향을 받아 결국 보다 균일한 두께를 갖는 라멜라가 남는 것으로 간주할 수 있다. 낮은 용융 엔탈피는 일축 변형에 의하여 일부 라멜라가 풀어지면서 결정영역이 감소하기 때문이며 앞의 설명을 확인하고 있다.

Figure 1(b)에 나타난 바와 같이 일축 배향된 폴리에틸렌/1-옥텐 공중합체의 경우 공단량체 함량이 증가할수록 용융온도와 용융피크의 면적이 감소한다. 이것은 공단량체에 의한 결사슬의 증가로 규칙적인 충전(packing)이 어려워 결정의 두께와 양이 감소하기 때문이다. 또한, HDPE나 2 wt%로 공단량체 함량이 낮은 LLD-A의 경우 매우 날카로운 흡열피크를 보이는 반면 공단량체 함량이 9.5 wt%인 LLD-B의 경우 피크의 폭이 넓고 작은 흡열피크를 보인다. 이것은 공단량체 함량이 낮은 경우 앞서 설명한 바와 같이 일축 변형과정 동안 라멜라들이 부서지거나 풀어져서 균일한 두께의 결정 라멜라만 남아 날카로운 용융피크를 보이는데 반해 공단량체 함량이 높은 경우 결사슬이 비결정 영역에서 타이 분자 역할을 하며 일축 변형에 대한 저항성을 증가시켜 변화가 제한된다.

일축 변형된 HDPE의 용융 거동. 앞서 언급한 DSC 결과를 바탕으로

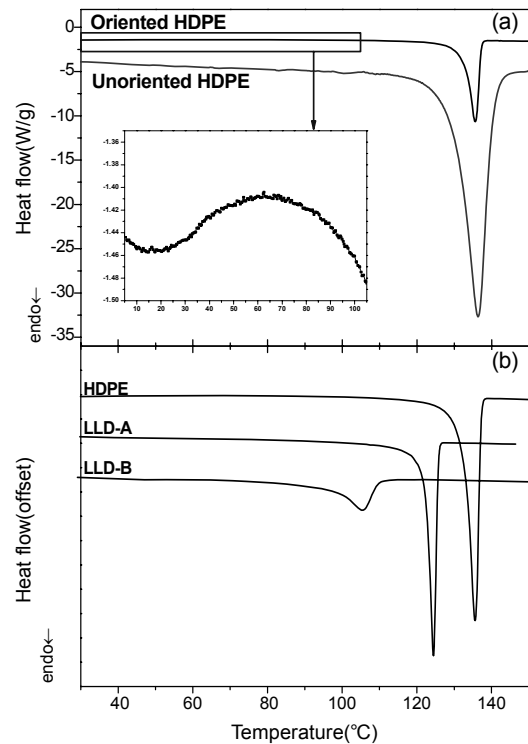


Figure 1. DSC thermograms of (a) HDPE; (b) oriented copolymers with 1-octene.

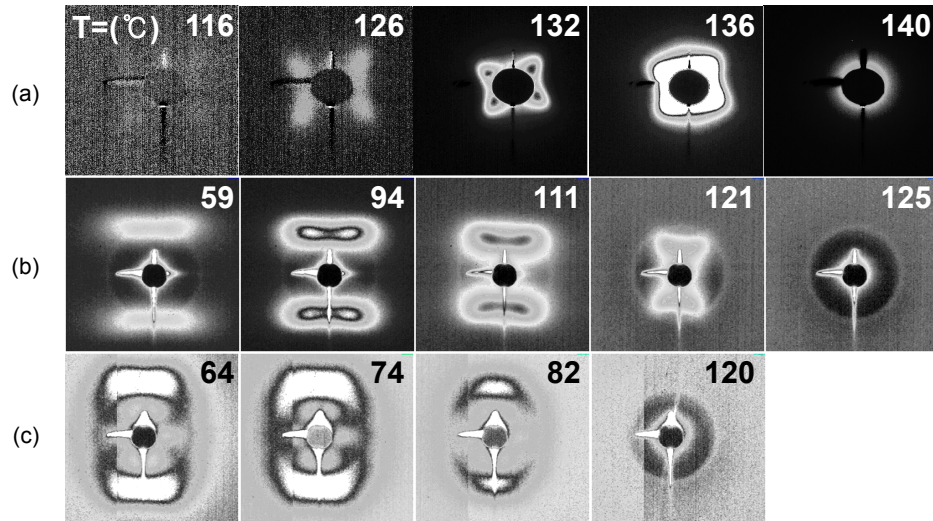


Figure 2. 2-D SAXS patterns of oriented (a) HDPE; (b) LLD-A; (c) LLD-B at corresponding temperatures.

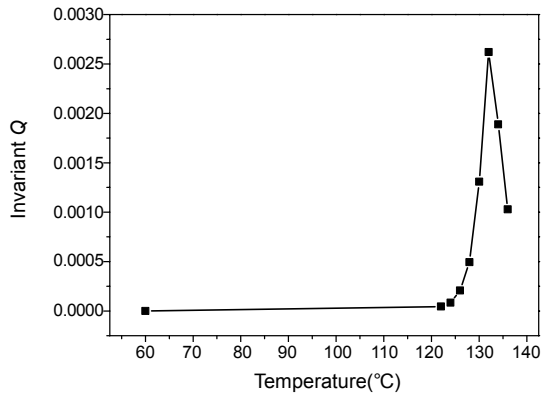


Figure 3. Invariant change of oriented HDPE.

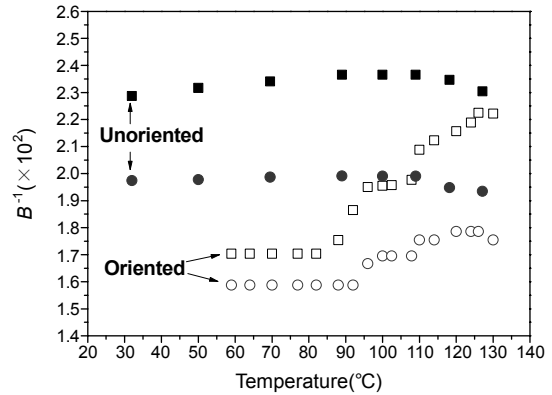


Figure 4. Change of peak width of HDPE samples. ■, □; (110) and ●, ○; (200).

로 온도 변화에 따른 실시간 X-선 산란 실험을 수행하였으며, 배향된 시료의 온도 변화에 따른 2차원 소각 X-선 산란 패턴들의 일부를 Figure 2에 나타내었다. HDPE의 경우(Figure 2(a))를 살펴보면 앞서 언급한 DSC 결과의 흡열피크가 나타나기 이전의 온도에서는 산란 패턴의 강도에 전혀 변화가 보이지 않지만 흡열피크가 시작하는 온도인 약 120 °C 부근에서 서서히 산란 강도가 커지면서 뚜렷한 4점 패턴(four point pattern)을 갖는다. 이후 온도가 지속적으로 증가하면 라멜라가 모두 용융되어 사라지는 것을 관찰할 수 있다. 이러한 사실은 Figure 3의 인베리언트(invariant $Q = \int I(S) \cdot S^2 dS$, $S = (2\sin\theta/\lambda)$) 값의 변화를 통해서 더욱 뚜렷하게 볼 수 있다. 이처럼 용융점 부근에서 보다 뚜렷하며 강한 산란 패턴을 얻게 되는 이유는 작게 부서진 라멜라와 비결정 영역에 충분한 열에너지가 공급됨으로써 사슬의 움직임이 활발해져 구조의 재배열, 즉, 부서진 라멜라의 재결합으로 인한 라멜라-라멜라 간의 규칙성 증가에 기인하며 동시에 배향된 비결정 사슬의 이완에 의한 결정과 비결정 영역간 밀도차이 증가에 의한 것으로 해석할 수 있다. 겉가지를 함유하지 않은 HDPE는 일축 변형에 의하여 비결정 영역의 배향된 사슬들은 자유부피가 매우 낮으며 배향된 사슬간 인력이 작용하여 충분한 열 에너지가 공급되기 이전까지 사슬 운동이 매우 제한될 것으로 예상할 수 있다. 초기의 매우 낮

은 산란 강도는 배향된 비결정 영역의 사슬과 결정 영역의 라멜라 간의 밀도 차이가 작다는 것을 의미한다.

Figure 4는 광각 X-선 산란 실험으로부터 구한 변형 전·후 HDPE 시료의 회절피크의 반기폭의 역수 값을 온도 변화에 따라 나타낸 것이다. 여기서 피크의 반기폭은 해당하는 결정면의 두께와 동시에 결정의 규칙성을 나타낸다. 결정의 두께는 결정의 규칙성의 영향을 무시할 경우 Scherrer 공식으로부터 구할 수 있으며 Figure 4의 값 B^{-1} 은 결정의 두께 변화로 간주할 수 있다. 그림에서 볼 수 있듯이 배향되지 않은 시료의 경우 용융점 근처까지 (110) 결정면과 (200) 결정면의 두께 모두 거의 일정하게 유지되며 용융점 이상에서는 결정두께가 급격하게 감소하면서 사라지는 것을 확인할 수 있다. 한편, 배향된 HDPE의 경우 초기의 결정 두께는 배향되지 않은 시료에 비하여 작은 값을 보이지만 온도가 증가함에 따라 큰 변화를 나타낸다. 저온에서 일정하던 결정 두께는 80-90 °C 부근에서 급격하게 증가하여 (110)과 (200) 결정면 모두 배향되지 않은 시료의 결정 두께와 유사한 값을 갖게 된다. 이후 결정 두께의 지속적인 증가는 일축 변형 과정에서 부서진 작은 크기의 결정 라멜라들이 분자 사슬에 충분한 열에너지가 가해지면서 재결합이 일어나기 때문이다. 이러한 변화는

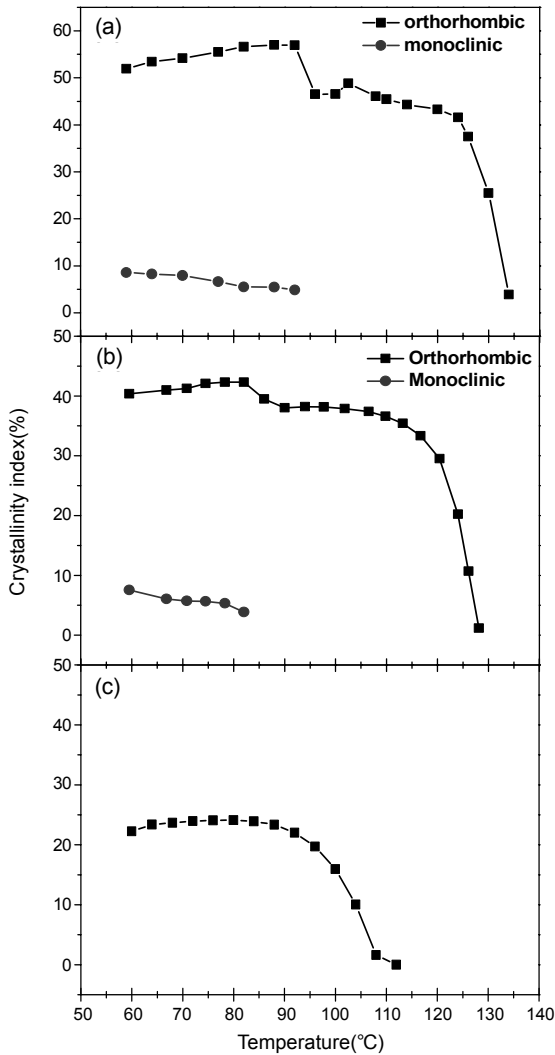


Figure 5. Crystallinity change of oriented polyethylenes: (a) HDPE; (b) LLD-A; (c) LLD-B.

변형 및 파괴 거동이 쉽게 일어나는 사슬 접힘면(fold plane) (110) 면이 (200) 결정면 보다 상대적으로 큰 변화를 보이고 있음을 알 수 있다. 즉, 일축 변형력이 가해질 경우 보다 쉽게 변형되고, 결정의 파괴가 쉽게 일어나는 (110) 면이 상대적으로 쉽게 회복이 되는 것을 의미한다. 80-90 °C 부근에서 일어나는 결정두께의 급격한 증가는 변형과정 중 마르텐사이트 전이에 의해 생성된 monoclinic 결정의 거동과 밀접한 관계가 있으며 이는 Figure 5(a)에 나타난 결정화도 변화로 보다 뚜렷하게 확인할 수 있다. Figure 5(a)에 나타난 바와 같이 일축 변형과정에서 형성된 monoclinic 구조와 orthorhombic 구조 각각의 결정화도 변화를 보면 약 92 °C에서 monoclinic 구조가 완전히 사라지기 전까지 준안정 상태의 monoclinic 구조가 보다 안정적인 orthorhombic 구조로 재전이되어 monoclinic 구조는 감소하는 동시에 orthorhombic 구조의 결정화도는 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이는 DSC 결과(Figure 1)를 확대해서 관찰한 결과 재전이 온도 범위에서 발열 현상이 나타나는 것을 확인할 수 있다. 한편, 92 °C 부근에서 급격한 결정의 손실이 관찰되는데 92 °C에서의 결정화도는

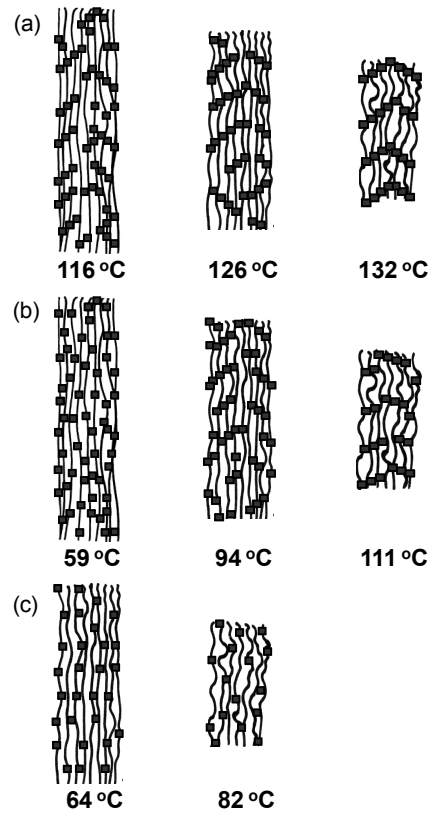


Figure 6. Schematic representation of structural rearrangement in oriented polyethylenes: (a) HDPE; (b) LLD-A; (c) LLD-B. Filled blocks are representing lamellar unit and lines connecting the blocks the oriented chains in the amorphous gap.

초기 orthorhombic 성분의 양과 거의 일치하고 있다. 이는 남아있는 monoclinic 결정과 이미 monoclinic 구조로부터 전이된 orthorhombic 결정이 동시에 녹는 것으로 추측되며 이러한 사실은 monoclinic 구조로부터 전이되어 형성된 orthorhombic 격자 역시 준안정 상태를 암시하고 있다. 또한, 앞에서 언급한 결정두께의 급격한 증가는 monoclinic 구조가 orthorhombic 구조로 재전이는 과정과 매우 밀접한 관계를 갖고 있음을 확인할 수 있다.

이상에서 살펴본 소각 및 광각 X-선 산란 결과를 근거로 배향된 HDPE의 용융과정을 Figure 6(a)에 제시하였다. 배향된 HDPE 시료는 95 °C 이하의 온도에서 마르텐사이트 전이에 의해 생성되었던 monoclinic 구조가 orthorhombic 구조로 전이되지만 이 온도는 배향된 비결정 영역의 사슬운동을 야기하기에는 아직 낮은 온도로 소각 X-선 산란 결과에는 뚜렷한 영향을 주지 못한다. 그러나, DSC 결과의 흡열피크가 시작되는 120 °C 이상에서는 배향된 비결정성 부분의 사슬운동이 가능해져 라멜라의 재배열이 일어나 라멜라 장주기 및 주기성이 증가하며 용융점 이전인 132 °C 부근에서 최대 산란강도를 나타낸다. 실제로 120 °C 이상의 온도에서는 시편의 거시적 형태 변화가 일어나며 변형 이전의 형태로 돌아가는 것을 확인할 수 있었다.

일축 변형된 LLD-A의 용융 거동. 공단량체가 2 wt% 함유된 일축 변형된 LLD-A의 온도 변화에 따른 2차원 소각 X-선 산란 패턴은 Figure 2(b)에 나타내었다. LLD-A는 HDPE(Figure 2(a))와는 매

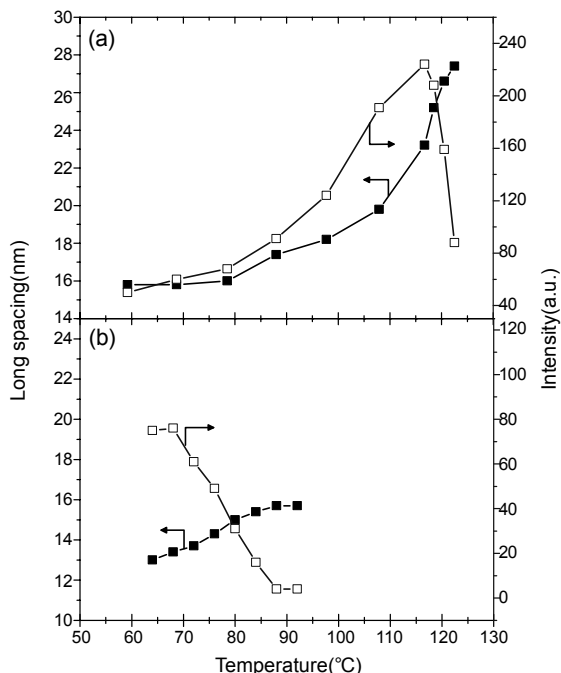


Figure 7. Change of long spacing and scattering intensity with temperature variation: (a) LLD-A; (b) LLD-B.

우 다른 산란 패턴의 모양 및 회복 거동을 보이고 있다. 즉, 초기 저온에서는 2점 패턴(two point pattern)을 나타내다가 약 80 °C 이후부터 산란강도가 크게 증가하여 뚜렷한 4점 패턴으로 변하고 이후 온도가 더욱 증가되어 용융점에 이르면 결국 결정 라멜라가 모두 용융되어 산란 패턴이 사라지는 것을 볼 수 있다.

비록 2 wt%의 적은 양이라 할지라도 공단량체 즉, 결사슬의 존재는 폴리에틸렌의 변형된 구조뿐만 아니라 구조의 재배열 거동에 있어서도 큰 영향을 주고 있음을 알 수 있다. HDPE의 경우 라멜라의 재배열이 용융점 근처인 고온에서 충분한 열에너지가 공급되었을 때 일어나지만 LLD-A는 상대적으로 낮은 온도에서 재배열이 일어나고 있다. 이는 결사슬이 존재함으로써 사슬 운동을 일으킬 수 있는 입체공간을 확보할 수 있기 때문에 용융점보다 훨씬 낮은 온도에서도 구조의 재배열이 일어나기에 충분한 사슬 운동이 가능해지기 때문이다.

Figure 7(a)에 소각 X-선 산란 결과로부터 온도변화에 의한 라멜라 장주기 값의 변화를 구하여 나타내었다. 라멜라 장주기 값은 약 80 °C까지는 거의 변화가 없다가 80 °C부터 110 °C까지는 상당한 정도의 증가를 보이고 110 °C 이상에서는 매우 급격하게 증가한다. 그러나, 이러한 장주기 값의 증가가 라멜라 두께의 증가를 말하는 것은 아니다. 그것은 일축인장에 의해 부서진 라멜라들이 외부에서 가해지는 열에너지에 의해 재배열되는 과정에서 인접한 라멜라들끼리 서로 결합하여 라멜라간 평균거리가 증가되어 나타나는 것으로 결정화도를 이용하여 구한 LLD-A의 라멜라 두께는 거의 일정한 값을 갖는다. 그러나, 라멜라의 재배열이 일어나면서 평균적인 주기성이 증가하고 결정과 비결정 영역 사이의 전자밀도 차이가 증가하여 산란강도가 증가하며 이러한 재배열은 HDPE의 120 °C보다 훨씬 낮은 85 °C 근처에서부터 이루어짐을 알 수 있다.

Figure 8(a)는 배향된 LLD-A의 온도 상승에 따른 결정 피크의

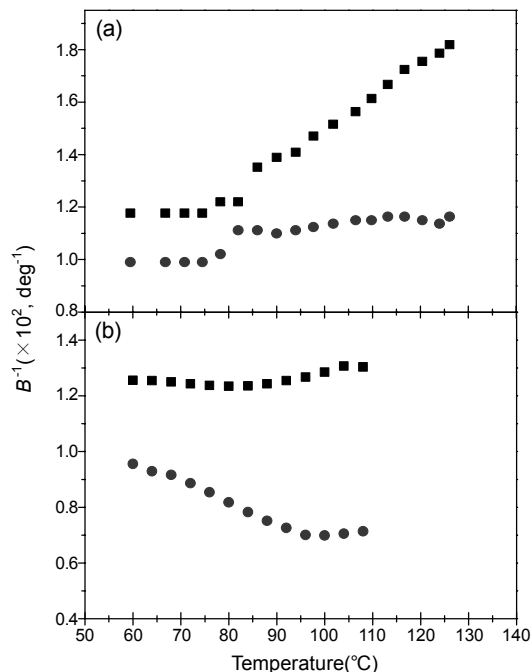


Figure 8. Peak width change of oriented samples with temperature increase: (a) LLD-A; (b) LLD-B. ■ (110) and ● (200).

반가폭의 역수를 나타낸 것으로 용융 온도인 124 °C 보다 매우 낮은 75 °C 근처에서부터 orthorhombic (110), (200) 결정면의 두께가 증가되기 시작하는 것을 볼 수 있다. 이것은 HDPE의 경우에서 설명한 바와 같이 일축 변형과정 중 생성된 monoclinic 결정구조가 온도에 의해 orthorhombic 구조로 전이되고 열에너지에 의한 사슬운동으로 라멜라간 재결합 및 재배열이 일어나기 때문이다. 이러한 변화는 앞의 HDPE 경우에서 설명한 바와 같이 사슬접합 면인 orthorhombic (110)면 방향에서 더욱 크게 나타난다. LLD-A 시료의 monoclinic-orthorhombic 전이는 Figure 5(b)의 온도 상승에 따른 결정화도 변화로 역시 확인할 수 있다. 80 °C 이하의 저온에서 monoclinic 결정양은 감소하는 반면 orthorhombic 결정양은 증가하고 80 °C 이상의 온도에서는 monoclinic 구조가 용융되어 사라짐으로 결정화도가 급격히 감소하는 HDPE와 동일한 경향성을 나타내고 있다.

배향된 LLD-A의 회복 거동은 Figure 6(b)에 나타내었다. 초기 변형된 구조는 HDPE의 경우와는 다른 모습을 보이지만 전반적인 회복 거동 즉 monoclinic 격자가 orthorhombic 결정격자로 재전이는 현상과 라멜라의 재배열되는 과정은 유사하다. 다만 배향된 비결정성 부분의 사슬운동에 필요한 열에너지가 훨씬 낮다. 75 °C 부근의 온도는 배향된 LLD-A 비결정성 부분의 사슬운동이 SAXS 산란 강도에 큰 영향을 주지는 못하지만 일축 변형 과정에서 마르텐사이트 전이에 의해 생성되었던 monoclinic 격자가 orthorhombic 결정격자로 돌아오기에는 충분한 온도로 이러한 재전이 현상은 약 84 °C 이전에서 거의 마무리 된다. 앞서 언급한 바와 같이 이것은 소량이지만 하지만 결사슬이 존재함으로써 배향된 분자 사이에 보다 많은 자유부피를 갖기 때문이다. 또한, 온도가 약 110 °C에 이르면 배향된 비결정성 부분의 사슬운동이 가능해져 라멜라의 재배열이 가능하며 이로 인한 주기성이 증가하여 최대 산란강도를 갖는다.

일축 변형된 LLD-B의 용융 거동. LLD-B로부터 얻은 소각 X-선 산란 패턴의 일부를 Figure 2(c)에 나타내었다. HDPE 또는 LLD-A와는 달리 9.5 wt%의 공단량체를 함유하는 LLD-B는 온도가 상승하더라도 2점 패턴을 유지하며 산란 강도는 오히려 감소한다. 반면에 장주기 값은 일정하게 증가하는 것을 Figure 7(b)에서 볼 수 있다. 이는 결정화도가 상대적으로 높은 HDPE나 LLD-A의 경우 일축 변형된 상황에서도 인접한 라멜라의 수가 많아 온도가 증가하면 부서진 라멜라간 재결합이 가능한 반면 LLD-B는 이러한 재결합이 불가능하며 오히려 어느 정도 주기성이 있던 라멜라들이 열에너지에 의해 주기성이 감소하면서 산란강도의 감소를 가져온 것이라 생각된다. 이는 Figure 5(c)의 결정화도가 일정하게 유지되는 결과에 의하여 확인될 수 있다.

LLD-B의 광각 X-선 산란 결과로부터 구한 결정 피크의 반가폭 변화는 Figure 8(b)에 나타내었다. LLD-B는 일축변형 동안 약간의 마르텐사이트 전이가 관찰되지만 변형 후 시료에 걸려있던 응력이 줄어들면서 monoclinic 구조가 사라져 온도를 증가시키는 동안에 나타나는 결정면의 변화는 오로지 orthorhombic 결정 구조에 의한 것이다. HDPE나 LLD-A의 결정크기가 온도에 따라 상당히 증가된 반면 LLD-B는 orthorhombic (110) 결정면의 두께는 거의 일정하게 유지되며 (200)면의 두께는 오히려 감소하고 있다. 이러한 결과는 앞에서 언급한 바와 같이 결정화도가 22%로 상대적으로 낮은 LLD-B의 경우 인접한 라멜라의 수가 HDPE나 LLD-A 보다 적어서 온도가 증가하여도 인접한 라멜라간 재결합이 불가능하기 때문이다. 특히, 용융점 이하의 온도에서 LLD-B의 결정화도가 거의 일정하게 유지되는 것으로 보아 (200)면의 결정크기의 감소는 온도 상승에 따라 결정의 규칙성이 감소하여 오는 결과라 생각된다. 위의 소각 및 광각 X-선 산란 결과를 바탕으로 배향된 LLD-B의 온도에 의한 변형 과정을 Figure 6(c)에 나타내었다. 9.5 wt%의 공단량체를 함유한 LLD-B는 결사율의 증가로 결정화도가 낮아 결정 라멜라의 수가 낮기 때문에 온도상승에 따른 결정의 재배열 거동은 관찰되지 않았다. 오히려 열에너지에 의한 결정 라멜라의 주기성이 감소하여 용융온도보다도 낮은 약 90 °C에서 이미 소각 산란 패턴이 사라진다.

결 론

공단량체인 1-octene의 함유량을 달리하는 폴리에틸렌에 대하여 일축배향시킨 후 이를 승온시켜 용융되는 과정까지 내부에 일어나는 구조변화를 비교 검토하였다. 일축 배향된 폴리에틸렌 시료들은 모두 승온 과정을 거치면서 거시적으로 거의 일축변형 이전의 형태에 가깝게 돌아오지만 내부에서 일어나는 미세 구조적인 재배열 현상은 함유된 공단량체 양에 따라 매우 달랐다. 공단량체의 양이 상대적으로 적은 HDPE, LLD-A(2 wt%)의 경우 결정화도가 높기 때문에 일축 변형과정에서 부서진 라멜라의 수가 많이 존재하며 온도의 증가에 따른 사슬의 유동성이 확보됨에 따라 인접한 라멜라 간의 재결합이 일어나게 된다. 이러한 재배열은 라멜라의 주기성 증가, 결정의 크기 증가 등을 유발한다. 또한, 일축 과정 중 수반되었던 마르텐사이트 전이의 회복 즉 재전이 현상도 뚜렷하게 관찰되었다. 반면, 결가지의 양이 많은 LLD-B(9.5 wt%) 경우에는 승온시 재배열 과정에서 라멜라 간의 재결합 현상은 관찰되지 않았다. 이는 낮은 결정화도로 인하여 결정 라멜라 간의 재결합이 어려워지기 때문으로 해석되었다. 오

히려 결가지로 인한 높은 자유부피 때문에 저온에서도 열 운동이 가능하여 결정의 주기성을 떨어뜨려 산란강도의 감소를 가져온다.

감사의 글: 본 논문은 한남대학교 연구비 지원(2007)에 의하여 수행되었으며 모든 X-선 실험은 포항 방사광 가속기(4C1, 4C2 빔라인)에서 수행되었기에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. G. Capaccio and I. M. Ward, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **22**, 475 (1984).
2. M. A. Kennedy, A. J. Peacock, M. D. Failla, J. C. Lucas, and L. Mandelkern, *Macromolecules*, **28**, 1407 (1995).
3. B. Goderis, H. Reynaers, and M. H. J. Koch, *Macromolecules*, **35**, 5840 (2002).
4. X. Lu, X. Wang, and N. Brown, *J. Mater. Sci.*, **23**, 643 (1988).
5. Z. Zhou and N. Brown, *Polymer*, **35**, 3619 (1994).
6. A. Lustiger and R. L. Markham, *Polymer*, **24**, 1647 (1983).
7. R. A. Bubeck and H. M. Baker, *Polymer*, **23**, 1680 (1982).
8. R. G. Alamo, B. D. Viers, and L. Mandelkern, *Macromolecules*, **26**, 5740 (1993).
9. P. B. Bowden and R. J. Young, *J. Mater. Sci.*, **9**, 2034 (1974).
10. J. M. Handin, *Plastic Deformation of Amorphous and Semicrystalline Materials*, B. Escaig and C. G' Sell, Editors, pp 291-311, 1982.
11. R. J. Young, P. B. Bowden, J. M. Ritchie, and J. G. Rider, *J. Mater. Sci.*, **8**, 23 (1973).
12. A. Keller and J. G. Rider, *J. Mater. Sci.*, **1**, 389 (1966).
13. T. Hinton and J. G. Rider, *J. Appl. Phys.*, **39**, 4932 (1968).
14. L. A. Simpson and T. Hinton, *J. Mater. Sci.*, **6**, 558 (1971).
15. D. Shinozabi and G. W. Groves, *J. Mater. Sci.*, **8**, 1012 (1973).
16. J. J. Point, G. A. Homes, D. Gezovich, and A. Keller, *J. Mater. Sci.*, **4**, 908 (1969).
17. D. P. Pope and A. Keller, *J. Mater. Sci.*, **9**, 920 (1974).
18. D. P. Pope and A. Keller, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **14**, 821 (1976).
19. D. P. Pope and A. Keller, *J. Mater. Sci.*, **12**, 1105 (1977).
20. L. G. Shadrake and F. Guiu, *Phil. Mag.*, **34**, 565 (1976).
21. L. G. Shadrake and F. Guiu, *Phil. Mag.*, **39**, 785 (1979).
22. T.-Y. Cho, E. J. Shin, W. Jeong, B. Heck, R. Graf, G. Strobl, H. W. Spiess, and D. Y. Yoon, *Macromol. Rapid Commun.*, **27**, 322 (2006).
23. R. Adhikari, R. Godehardt, and W. Lebek, *J. Appl. Polym. Sci.*, **103**, 1887 (2007).
24. Z. Bartczak and E. Lezak, *Polymer*, **46**, 6050 (2005).
25. H. H. Song, M. Ree, D. Q. Wu, B. Chu, M. Satkowski, R. Stein, and J. C. Phillips, *Macromolecules*, **23**, 2380 (1990).
26. H. H. Song, D. Q. Wu, M. Ree, R. S. Stein, J. C. Phillips, A. LeGrand, and B. Chu, *Macromolecules*, **21**, 1180 (1988).
27. M. Ree, T. Kyu, and R. S. Stein, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **25**, 105 (1987).
28. R. H. Pierce Jr., J. P. Tordella, and W. M. D. Bryant, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 282 (1952).
29. G. Natta, *Makromol. Chem.*, **16**, 213 (1955).
30. E. R. Waite and F. P. Reding, *J. Polym. Sci.*, **21**, 557 (1956).
31. W. R. Slichter, *J. Polym. Sci.*, **21**, 141 (1956).
32. P. W. Teare and D. R. Holmes, *J. Polym. Sci.*, **24**, 496 (1957).
33. A. Turner-Jones, *J. Polym. Sci.*, **62**, S53 (1962).