

線膨脹 溫度特性에 의한 低密度 폴리에틸렌의 유리遷移溫度에 對한 考察

論 文
30~7~1

Investigation on Glass Transition Temperature of Low Density Polyethylene by the Characteristics of Temperature Dependent Linear Expansion

金 鳳 治* · 姜 道 烈** · 金 在 煥***
(Bong-Heup Kim · Do-Youl Kang · Jae-Hwan Kim)

Abstract

As a preceeding work for the study on dielectric characteristics of a kind of low density polyethylene introduced morphological change by mechanical method, glass transition temperature which is regarded as a macroscopic aspect for relaxation of molecular chain segments has been observed by means of temperature dependent dilatometric measurement.

The original specimen clearly shows two knees which correspond to two peaks (γ and β peak) in the internal friction measurement, suggesting the existence of separated glass transition temperatures at 150°k and 260°k respectively.

On the specimen irradiated to 100 Mrad both glass transition temperatures tend to shift towards high temperature sides because of crosslinking by irradiation. Furthermore an evidence can be seen that radiation effect, even in amorphous phase, is also selective depending on slight morphological differences.

The specimen extended to four times in length shows a peculiar nature such as negative linear thermal expansion coefficient increasing with temperature between 220°k and ambient temperature and that this fact is interpreted by considering that c axis of the lattice aligns along the extended direction by drawing, further c axis inherently possesses the characteristics of negative linear thermal expansion coefficient.

For the observations that the relatively small positive linear expansion on the specimen extended to ca. two times as well as the part below 220°k of the specimen extended to four times, it is considered for the reason of the facts that the incompletely oriented region indicated as the middle part of Peterlin's model tends to restore partially to original arrangement-a kind of phase transition-as increasing with temperature.

1. 序 論

高分子物質의 誘電 및 機械的 特性은 Morphology (組織樣相)內에서 分子鎖의 緩和過程에 따라 支配되며

導電特性도 緩和過程中 퍼텐셜陷井으로부터 脫出하는 캐리어의 影響을 받아 크게 左右된다.

低密度 Polyethylene(이하 LDPE)은 高壓電力케이블의 絕緣材로서는 勿論 誘電體損이 微小하기 때문에 通信線의 絕緣材로 넓게 사용되는 材料이다. 本研究은 機械的 引張으로 組織變化를 導入시킨 同試料에 對한 誘電特性中 β 피크의 變化與否와 變化가 있을 때 그 物性的 解析을 爲한 先行研究로서 緩和過程의 巨視的 尺度인 유리遷移溫度에 對한 論究를 線膨脹溫度特性에

* 正會員: 漢陽大 工大 電氣工學科 教授 · 工博

** 正會員: 弘益大 工大 電氣工學科 教授 · 工博

*** 正會員: 光云工大 電氣工學科 助教授

接受日字: 1981年 4月 13日

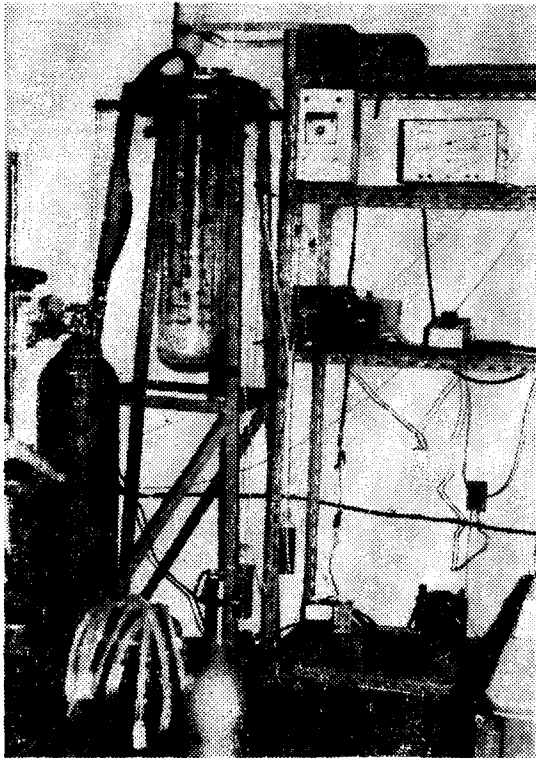


그림 1. 製作組立된 $K\epsilon$ 型 비틀림 진자
 Fig. 1. Arrangement of the Constructed $K\epsilon$ Type Torsion Pendulum

依하여 考察함과 同時に 内部摩擦特性과의 相應性を 言及하였다. 元來 高分子物質의 유리遷移溫度(T_g)에 關한 研究는 粘彈性을 研究하는 學者들에게도 重要한 課題이며 粘度和 T_g 사이의 關係를 提示한 W-L-F의 式⁽¹⁾ (Williams, Landel, Ferry) 또는 共重合體(Copolymer)에서 T_g 의 遷移를 各成分의 重量比의 按配로서 表示한 Golden-Taylor의 關係式⁽²⁾은 原則的으로 非晶質 高分子物質에서 適用性이 좋으며 Polyethylene(이하 PE) Nylon 6-6 등의 半晶質 物質에서는 그 組織樣相이 複雜한 만큼 T_g 에 對한 論議도 多樣하며 嚴密한 意味에서는 아직도 未定의 問題이다. 本人들은 最近 機械的 緩和의 一種인 内部摩擦測定器인 $K\epsilon$ 型 비틀림 振자의 製作組立을 完成하였고(그림 1), 同型의 振子를 利用하여 LDPE의 一種인 試料에 對하여, 또한 放射線照射 및 機械的 引張加工 등으로 組織變化를 誘發시킨 試料 등과 아울러 液體窒素溫度에서 常溫까지의 領域에서 線膨脹溫度特性을 觀測하는 한편 誘電特性과의 比較研究의 基礎가 될 内部摩擦特性測定을 實施한 後 그 結果에 對한 檢討가 끝났으므로 여기에 報告한다.

2. 實驗 및 結果

試料는 이미 揭載된 바 있는 論文⁽³⁾⁽⁴⁾에서 使用한 LDPE이며 여러가지 物理的 實驗方法으로 相對的 結晶度 0.25, 數平均分子量 5,500, 炭素原子 100개當의 分岐度는 3.5이며 分岐는 주로 Ethyl형 및 長鎖의 Vinyl 型으로 되어 있는 것으로 推定되었다.⁽⁴⁾

試料는 棒狀으로 長이는 약 400mm, 直徑은 약 3mm이며 그림 1의 冷却筒 上下端의 夾持部 사이에 매달았으며 玻璃管內는 低溫에서 的 結露를 防止하기 爲해서 4×10^{-1} torr. 程度로 排氣하였다.

그림 2는 測定의 原理圖이며 下端에 매달린 거울을 Cathetometer에 달린 望遠鏡으로 들여다 보면서 $10\mu\text{m}$ 의 精度로서 溫度의 變化에 따른 長이의 伸縮을 측정하였다.

그림 3은 原試料(No.1)와 이것에 100Mrad의 γ 선을 照射한 것(No.2), 또 引張比 2.2 및 4인 것(No.3 및 No.4)에 對하여 $100^\circ\text{K} \sim 300^\circ\text{K}$ 사이에서 觀測한 引張軸方向의 線膨脹溫度特性이며 常溫 300°K 에서의 표준長이에 對한 膨脹 또는 收縮量만을 縱軸에 기록하였다. 놀라운 일은 No.4試料에서 溫度의 下降과 더불어 $220^\circ\text{K} \sim 300^\circ\text{K}$ 사이에서는 膨脹이 일어나고 있는 所謂

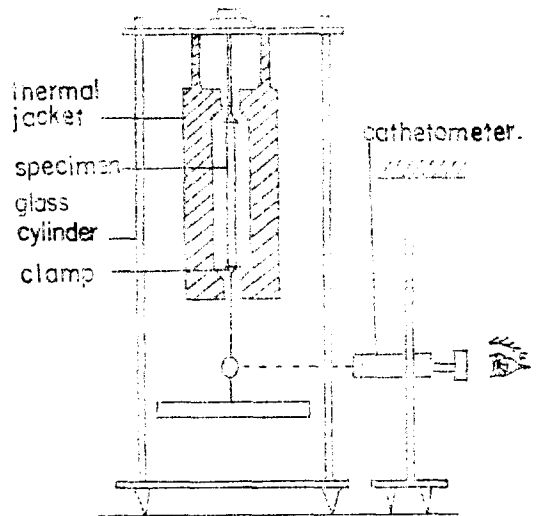


그림 2. 線膨脹特性을 觀測하기 위한 $K\epsilon$ 型 비틀림 진자
 Fig. 2. $K\epsilon$ Type Torsion Pendulum for the Observation of the Cathetometer.

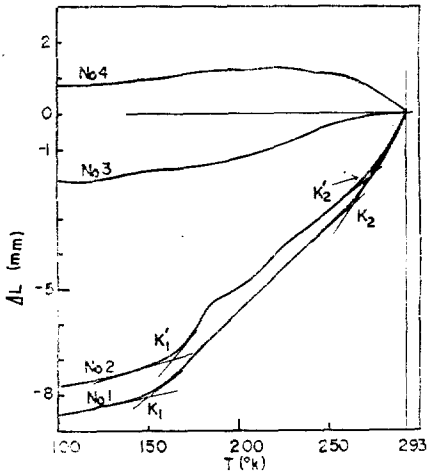


그림 3. 試料의 線膨脹溫度特性
試料: No.1 原試料

No.2 100Mrad 照射한 것
No.3 引張比 2.2
No.4 引張比 4

但, ΔL 값은 $5^\circ K$ 間隔으로 各各 觀測되었음.

Fig. 3. Temperature Dependence of the Linear Expansion of the Specimens. Specimen No. 1: as Received; No.2: Gamma Irradiated to 100Mrad; No.3: Draw Ratio 2.2; No.4: Draw Ratio 4. Where the Data Were Observed Respectively at Every $5^\circ K$ Interval.

溫度에 대한 負의 線膨脹係數를 갖는다는 點이다.⁽⁶⁾

No.1試料에서는 약 $150^\circ K$ 및 $260^\circ K$ 부근에서 緩曲部 (knee) K_1 및 K_2 가 觀測되었는데 이는 그림 4에서 同試料에 對한 內部摩擦測定 結果의 γ 피크 및 β 피크의 頂點溫度에 相應함을 알 수 있으며 No.2에서는 $170^\circ K \sim 270^\circ K$ 사이에서 組織樣相의 變化를 暗示하는 혹 모양의 두개의 屈曲이 나타나 있다. 또 試料 No.3는 溫度下降에 依한 收縮率이 顯著하게 減少되었으므로 이 傾向은 結果의 由 No.4에서 $100^\circ K$ 에서의 길이 가 원길 이보다 僅少하나마 늘어난 結果가 되고 있다.

3. 檢 討

그림 3에서 觀測된 引張軸方向의 線膨脹量을 比體積 (cm^3/gr) 變化量으로 看做하고 推論하고자 한다. 一般적으로 結晶質이나 非晶質樹脂를 莫論하고 유리遷移溫度 T_g 附近에서 分子鎖片의 熱的緩和에 依한 比體積

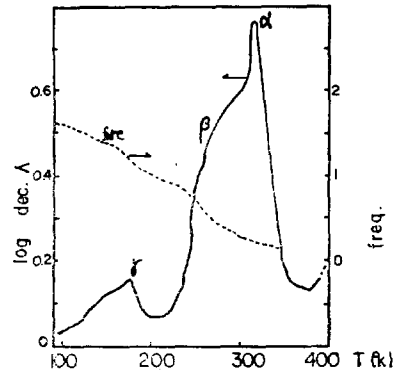


그림 4. 低密度폴리에틸렌試料의 溫度變化에 따른 內部摩擦測定

但, 對數減衰率(log dec.)은 $1^\circ K$ 間隔으로 連續的으로 觀測되었음.

Fig. 4. The Characteristics of Internal Friction Dependent on Temperature for the Test Specimen of a kind of LDPE.

Where the Data Were Observed Continuously at Every $1^\circ K$ Interval

의 變化가 일어나며 一定壓力 P 밑에서 體積을 V 라 할 때

$$\alpha = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P, \alpha_r, \alpha_l \text{을 각 } T_r \text{ 및 } T_r \text{ 조금 위에서의}$$

값이라면 Mandelkern 및 Stehling 등은 많은 Polymer 에 對한 觀測結果로 부터 統計的으로 $(\alpha_l - \alpha_r) T_r \approx 0.113$ 이란 所謂 S-M-S⁽⁶⁾關係式을 發表하고 있다. 이 關係式의 定量的 妥當性에는 여러 論議가 있는 것으로 알고 있으나 最小限 T_g 부근에서 比體積의 急激한 變化가 일어남을 알 수 있다. 일찍이 Mandelkern⁽⁷⁾은 高密度 Polyethylene (밀도 0.9607, 이하 HDPE)인 Marlex에 對하여 比體積의 溫度變化를 測定하였고 Cole 및 Holmes⁽⁸⁾는 X線分析으로 同試料의 結晶領域만에 對하여 比體積의 溫度變化를 測定하여 比較檢討한 結果 그림 5에서 알 수 있는 바와 같이 $253^\circ K$ 부근에서 顯著한 比體積의 增加를 보이고 있으므로 이 溫度를 HDPE의 유리遷移溫度로 決論하고 있다.

本實驗의 No.1에서는 確實히 $150^\circ K$ 및 $260^\circ K$ 부근에 두개의 緩曲部가 觀測되며 S-M-S關係에 依하면 두개의 유리遷移溫度를 規定할 수밖에 없다. 元來 半結晶質樹脂인 PE의 유리遷移溫度에 對한 論議는 特別한 關心의 對象이 되어 왔다. 本 內部摩擦測定結果를 보면 LDPE에 있어서 主로 非晶質部에 들어있는 側鎖가

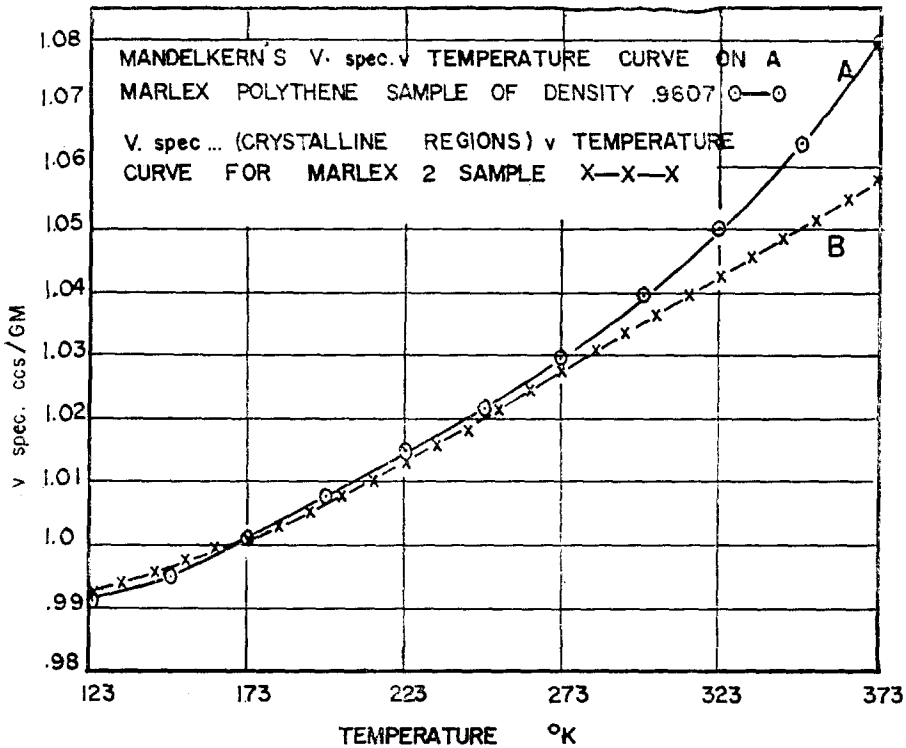


그림 5. 高密度 Polyethylene에서 Mandelkerne의 비體積溫度特性和 結晶領域만에 對한 비體積溫度特性和의 比較
 Fig. 5. Comparison of Mandelkern's Specific Volume vs. Temperature Curve for High Density Polyethylene with the Specific Volume Temperature Curve for the Crystalline Regions.

緩和하는 β피익이 260°K에서 나타나는데 이는 線膨脹溫度特性測定結果에서 나온 第二緩曲部 K₂가 일어나는溫度 T₂와 잘 一致하고 있다. 그러나 Cole 및 Holes는 自己들의 實驗으로부터 253°K를 T₂로 보고 있다.

또한 Tobolsky⁽⁹⁾는 LDPE를 結晶부와 非晶質部の 二系로 된 共重合體로 看做하고 Golden-Taylor의 式으로부터 192°K로 主張하였으며 Boyer는 또 다른 理由로부터 205°K라고 主張한다. 그러나 分子의 尺度에서 結晶부와 非晶質部가 均一하게 混合되어 있지 不는 限 Golden-Taylor式의 適用에는 問題가 있으며 非晶質部란 말은 結晶부에 對應하는 말이며 完全無秩序를 意味함은 아니므로 非晶質部에도 組織樣相에 部分的의 差異가 있을 것이며 따라서 各部分이 相異한 溫度에서 獨立의으로 緩和될 可能性이 있다.

事實 LDPE의 組織에서의 非晶質部는 Lamellae層間과 Spherulite層間外에 또 Micelle組織模型에서 말하는 一般非晶質部로 區分된다.

한편 第一緩曲部 K₁이 일어나는 溫度 150°K는 内部 摩擦測定結果에서 γ피익이 일어나는 頂點近處 溫度임으로 γ피익은 Lamellae層間的 非晶質部와 結晶部の 境

界에서 일어나는 것으로 되어 있으므로 第一유리遷移溫度는 層間非晶質部の 緩和에 起因한다고 생각할 수 있다.

第二緩曲部 K₂가 일어나는 溫度 260°K 부근은 内部 摩擦特性에서 β피익의 頂點溫度에 該當하며 β피익은 側鎖가 있는 LDPE에서만 일어나고 鎖側의 末端 CH₃는 結晶領域에서는 排除되며 一般非晶質部에 수용되어 있음으로 第二유리遷移溫度 K₂는 一般非晶質의 緩和에 起因한다고 推論할 수 있다. Willbourn⁽¹⁰⁾은 PE의 T₂를 論함에 있어 高密度에서는 150°K, 低密度에서는 243°K라고 結論하고 있으나 本實驗에서는 LDPE에서 各各의 痕跡이 獨立의으로 觀測되고 있다.

다음으로 放射線을 照射한 試料 No.2에서는 170°K ~ 270°K 사이에서 두개의 峰이 생겼으며 K₁, K₂에 對應하는 K₁', K₂'는 더욱 高溫側으로 移動하고 있다. 이것은 PE는 放射線照射로서 架橋하는 樹脂이며 架橋가 일어나면 分子鎖의 運動은 制約을 받는다는 事實로부터 T₂는 高溫側으로 移動하게 됨을⁽¹¹⁾ 理解할 수 있다. 또한 架橋는 一次結合본드의 長이나 이웃에 있는 分子鎖사이의 距離를 縮少시켜 組織을 더욱 緻密하게

함으로써 溫度에 따른 比體積의 變化도 작게 할 것임으로 No.2특성은 No.1특성보다 전반적으로 上部에 位置하고 있다. 그리고 PE에서 放射線 照射效果는 選擇的이어서 結晶相보다 非晶質相에서 더욱 큰은 일반적으로 알려진 事實이다.

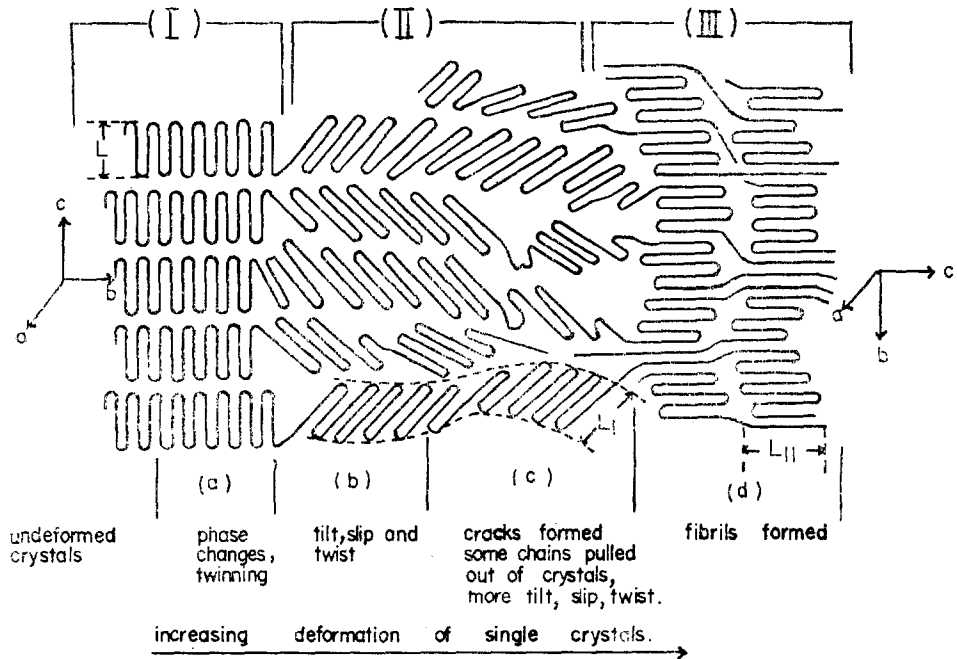
185°K와 220°K 부근에 나타나 있는 두개의 혹은 非晶質相內에서도 微細的 見地에서 組織樣相에 差異가 있으며 이 差異에 따라 照射效果도 選擇的으로 나타남을 暗示하고 있다. No.3, No.4의 特性을 理解하기 爲하여 먼저 引張에 依한 組織의 變化를 考察해 보고자 한다.

그림 6은 Peterlin⁽¹²⁾이 提案한 引張된 PE內部에 일어난 變化된 組織模型이다. 引張에 依하여 (I)領域의 Lamellae層은 (II)領域에서와 같이 層面이 서로 미끄러지고 또 찢겨진 Lamellae破片들이 傾斜져 있는 不完全한 領域을 거쳐서 終局에는 (III)領域에서와 같이 格子構造의 c軸이 引張方向으로 整然하게 配列하게 된다. 한편 溫度에 對한 格子軸의 길이變化를 觀測한 Davis 및 Colson⁽¹³⁾의 報告에 의하면 그림 7에서 알 수 있는 바와 같이 溫度上昇과 더불어 a, b軸은 늘어나지만 c軸은 反對로 줄어들고 있다.

이와 같은 事實들은 No.4에서 常溫과 220°K 사이에서 溫度下降과 더불어 길이가 도리어 늘어난 事實을 잘 說明할 수 있다. 그리고 그림 6에서 不完全配列의 (II)領域은 溫度의 下降과 더불어 配列엔트로피(configurational entropy)의 減少를 爲하여 더욱 秩序의 인 (I)領域으로 되돌아 오는 相移轉의 可能性도 排除되지 않는다. 이와같은 境遇에 걸이는 다시 줄어들 것이며 220°K 以下에서 다시 일어나는 길이縮小은 이런 見地에서 理解할 수 있다. No.3에서는 不充分한 引張 때문에 (III)領域보다 (II)領域의 比率이 더욱 많아져서 溫度下降과 더불어 上述한 相移轉이 일어나는 分量도 더욱 많게 되어 (III)領域의 特性인 c軸伸張(溫度下降時)의 影響이 劣勢여서 觀測되지 못하는 것으로 풀이된다. 또 No.1 No.2에 比하여 全般的으로 縮小量이 적은 것도 (III)領域에서의 伸張影響이 部分的으로 相殺되기 때문이라고 說明할 수 있다.

4. 結 論

以上の 考察에서 얻어지는 結論은 다음과 같다.
가. 一般的으로 PE에서는 高低密度別로 各各 相異



Indicated arrows show the direction of lattice axes.

그림 6. 層塊의 破壞에 따른 分子鎖의 傾斜나 미끄러짐에 依한 組織形成에 提示된 모델(Peterlin 1967)
Fig. 6. Suggested Model for Texture Formation by Molecular Chain Tilting and Slipping Followed by Breaking off of Blocks of Lamellae. (Peterlin 1967)

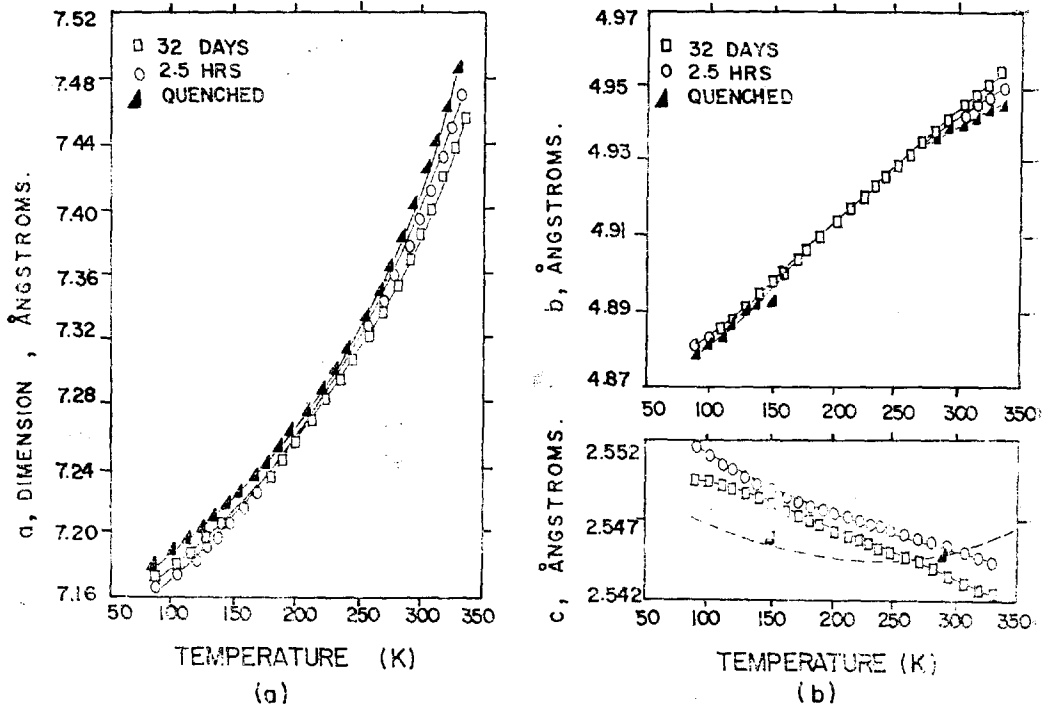


그림 7. 폴리에틸렌 結晶에서 格子距離 a, b, c의 溫度上昇에 따르는 膨脹 및 收縮特性
 Fig. 7. Temperature Dependent Expansion or Contraction Characteristics of Lattice Distance a, b, c in Polyethylene Crystal.

한 單一유리遷移溫度를 規定하고 있음으로 本試料과 같은 極低密度級에서는 線膨脹特性的 觀測으로부터 150°K 및 260°K 부근에 두개의 유리遷移溫度를 同時에 觀測할 수 있는데 이는 內部摩擦測定에서 얻은 γ 피크 및 β 피크의 頂點溫度와 거의 같은 溫度에서 서로 對應한다.

나. 放射線으로 照射된 試料에서는 架橋結果로 上述한 두 유리 遷移溫度는 高溫側으로 移動하고 있으며 非晶質相內에서도 照射効果는 選擇的임을 暗示하는 證據가 있다.

다. 約 4倍로 引張된 試料에서 常溫으로부터 220°K 사이에서 負線膨脹溫度係數가 觀測되며 이와같은 事實은 PE에서 引張結果로 일어나는 組織變化에 對한 Peterlin의 模型과 Davis 및 Colson의 格子軸길이의 溫度變化特性으로 잘 說明된다. 또한 220°K 以下の 特性은 Peterlin模型에서의 (II)領域이 溫度變化와 더불어 (I)領域으로 相轉位한다는 概念으로 說明할 수 있다. 이와같은 結論은 引張된 試料의 誘電特性的 變化에 對한 解明에 利用될 것이다.

라. 約 2倍로 引張된 試料의 溫度特性은 Peterlin模

型에서 不充分하게 配向된 領域(II)가 完全配向된 領域보다 相對的으로 많다는 前提에 說明된다. 끝으로 本 研究은 漢陽大學校에 寄贈된 現代建設研究基金의 一部로 이루어졌으며 同 財團에 對하여 깊은 感謝를 드린다.

References

- [1] L.E. Nielson; Mechanical Properties of Polymers, p.13, Van Nostrand Reinhold Co. 1962.
- [2] ibid, p.27
- [3] 金鳳治; 韓國高分子學會. Vol.4, No.1, p.47 1980.
- [4] 金鳳治, 姜道烈, 金在煥; 大韓電氣學會, Vol. 23, No.5, p.54 1974.
- [5] B.H. KIM, R.D. Batist; Polymer Letter Ed. Vol. II, p.121~122 1973.
- [6] S.C. Sharma, L. Mandelkern, and F.C. Stehling; J. Polym. Sci., B, 10, 345 1972.
- [7] F.A. Quinn and L. Mandelkern; J. Am. Chem.

- Soc. 80, 3178 1958.
- [8] E.A. Cole and D.R. Holmes; J. Polym. Sci., 46, 147 1960.
- [9] A.V. Tobolsky, D.W. Carlson and N. Indicator; J. Polym. Sci., 54, 175 1961.
- [10] A.H. Willbourn; Trans. Faraday Soc., 54, 717 1958.
- [11] T.G. Fox and S. Loshaek; J. Polym. Sci. 15 pp. 371~390 1955.
- [12] F.W. Billmeyer, Jr. Text Book of Polymer Science, Sec. Ed. p.178, Wiley-Interscience, John Wiley and Sons, Inc. 1971.
- [13] G.T. Davis, R.K. Eby and J.P. Colson; J. Appl. Phys. Vol.41, No.11 1970.