

연신 초저밀도 폴리에틸렌 필름의 물리적 특성

김봉식[†] · 이재연^{*}

영남대학교 화학공학 및 공업화학부, *한국 신발·피혁 연구소

(1997년 7월 14일 접수)

Physical Properties of Drawn Very Low Density Polyethylene Films

Bong Shik Kim[†] and Jae Yeon Lee^{*}

School of Chemical Engineering and Technology, Yeungnam University, Gyongsan 712-749, Korea

*Korea Institute of Footwear & Leather Technology, Pusan 614-100, Korea

[†]e-mail : kimbs@ynucc.yeungnam.ac.kr

(Received July 14, 1997)

요약: 용융상에서 VLDPE 필름을 제조하고, 이 필름을 향온 cabinet이 부착된 만능시험기를 이용하여 연신하였다. 연신비와 온도에 따른 이들 필름의 열적, 기계적 특성, 광택도 및 가스투과율을 조사하였으며 포장재로서의 적용에 관해서 검토하였다. 이들 연신필름은 SCB의 조성비에 따라 두 개의 융점을 형성하였으며, 연신비와 연신온도에 따라 HTE와 LTE가 동시에 증가하는 특성을 나타내었다. 연신온도 110 °C의 경우 연신비 8이상에서 LTE가 관찰되지 않았다. 한편 80 °C에서 연신한 필름의 기계적 강도는 110 °C에서 연신한 VLDPE 필름의 그것에 비하여 우수하였으나, 필름의 광택도와 기계 투과율은 측정온도 범위중 110 °C에서 연신된 VLDPE 필름으로부터 우수한 결과를 얻었다.

ABSTRACT: Very low density polyethylene (VLDPE) films were prepared by quenching the pressed melt in ice water. The films were drawn with universal testing machine under constant temperature at four different temperatures, 30, 60, 80, and 110 °C. Thermal, mechanical properties, glossity, and gas permeability of the drawn VLDPE films as a function of draw ratio were investigated to examine their applicability to packaging. The films showed two melting peaks, i.e., low temperature endotherm (LTE) and high temperature endotherm (HTE). The melting temperatures were increased with the draw ratio and the drawing temperature. The mechanical properties of the VLDPE film drawn at 80 °C were superior to those drawn at 110 °C. The glossity and gas permeability of the VLDPE film drawn at 110 °C were found to be best among the drawn films.

Keywords: VLDPE film, thermal properties, mechanical properties, gas permeability.

서 론

최근 필름의 수요가 급격히 증가하면서 이들 소재의 안전성에 관하여 많은 연구가 진행되고 있다.¹⁻³ 연신특성과 생체 안정성이 우수하여 식품용 필름으로 널리 사용되는 가지화 폴리에틸렌은 저밀도 폴리에틸렌 (LDPE), 선형 저밀도 폴리에틸렌 (LLDPE)이

있으며, 최근 고분자 산업의 발전에 기인하여 초저밀도 폴리에틸렌 (VLDPE)과 극저밀도 폴리에틸렌 (ULDPE)이 소개되고 있다. 한편 가지화 폴리에틸렌이 상온에서 유연성을 나타내고, 연신성이 우수한 것은 측쇄의 구조적 특성에 기인한다. LDPE는 라디칼 중합에 의하여 중합됨에 따라 측쇄가 장쇄분지 (LCB)와 단쇄분지 (SCB)가 혼합된 구조를 나타내

는데 비하여,^{3,4} Ziegler-Natta 촉매하에서 에틸렌과 α -올레핀의 공중합에 의해 제조되는 LLDPE는 측쇄로서 SCB만을 형성하며,⁵ 이들의 조성비와 분포특성은 butene-1,^{6,7} hexene-1,⁸ octene-1^{9,10} 또는 4-methyl-pentene-1¹¹ 등 comonomer의 종류 및 조성비, 그리고 중합 조건에 의존한다.⁶⁻⁸ 따라서 최근 이들의 조성비와 분포도를 조절함으로서 다양한 특성을 가지는 것을 얻고자 노력하고 있다.

최근 개발된 VLDPE는 comonomer의 조성비를 조절함으로서 랜덤 공중합체인 분자쇄의 구조적 특성에 대하여 실제적으로는 블록중합체와 거의 유사한 물리적 특성을 얻을 수 있으며, LLDPE에 비하여 인성, 유연성, 광학적 특성, 파열강도, 인열강도 등이 우수하다.¹²⁻¹⁷ 그러나 VLDPE는 측쇄의 조성비가 높고 매우 불규칙적으로 분포하기 때문에 비결정상 구조와 결정상 구조가 혼합된 거동을 나타낸다.⁶⁻⁹ 이것은 comonomer의 조성비가 증가함에 따라 주쇄에 대한 측쇄의 조성비에 대해 서로 다른 라멜라를 형성하게 된다. 이들 라멜라는 SCB의 조성비에 따른 용해도 지수의 차이에 기인하여 상이 분리되는 거동을 나타낸다. 이러한 상분리 거동은 comonomer의 종류에 비하여 조성비에 의존한다.^{12,16} 따라서 VLDPE와 같은 SCB의 조성비가 높은 가지화 폴리에틸렌은 SCB의 조성비에 따라 higher temperature endotherm (HTE)과 lower temperature endotherm (LTE) 등 다수의 endotherm peaks를 형성하며,^{18,19} SCB 조성비가 낮고 밀도가 높은 주쇄는 고온에서 용융되는 HTE 거동을 나타내는 반면, 상대적으로 SCB 조성비가 높고 밀도가 낮은 주쇄는 낮은 온도에서 용융되는 LTE 거동을 나타낸다.²⁰⁻²² 아울러 이들 라멜라의 구조적 특성을 살펴 보면 HTE거동을 나타내는 주쇄의 라멜라는 VLDPE의 결정화거동을 지배하고, LTE 거동을 나타내는 주쇄의 라멜라는 유연성과 용융점도를 지배한다.^{18,21,22}

한편 연신효율과 공기에 대한 차단효과가 우수하여 식품용으로 주로 사용되는 폴리염화비닐 (PVC) 필름은 가소제, 안정제 등의 이행현상이 일어나는 문제점이 있으며, LDPE, LLDPE는 식품에 대한 안정성은 우수한 반면 인열강도가 낮은 문제가 있다. 그러나 VLDPE는 투명성, 유연성, 인성, 저온특성, 내충격성 및 내약품성 특성 등이 우수하고, 폴리에틸렌수

Table 1. Characteristics of the Polymers Used

materials	density g/cm ³	comonomer content, mole%	average molecular weight, M_w	manufacturer
VLDPE	0.881	20	85000	Norsolor Chem. Co.

지와 상용성이 우수하여 블렌드를 통한 개질에 관한 연구도 활발히 진행되고 있다.^{11,23,24} 따라서 본 연구에서는 이러한 안정성과 물리적 특성이 우수한 VLDPE를 연신하여 이들의 물리적 특성을 조사하고 포장재로서의 적용성을 조사하고자 한다.

실 험

시 료. 본 실험에서 사용한 수지는 comonomer인 1-butene의 조성비 20 mole%, 밀도 0.881 g/cm³인 Norsolor사의 VLDPE를 사용하였다. 이들의 물리적 특성을 Table 1에 나타내었다. 중합시 사용된 첨가제를 제거하기 위하여 크실렌을 용매로 하여 80 °C, 10시간동안 교반하여 VLDPE 용액을 제조하고, 이것을 메틸알콜에 침전시켰다. 회수된 수지는 60 °C로 고정된 진공 건조기내에서 7일간 건조시킴으로서 용매를 완전히 제거하였다.

필름의 제조. 순수 VLDPE는 혼합조의 외벽에 냉각조가 설치된 가압식 고무 혼합기 (Irie, model PB-0.3)를 사용하여 용융하고, 150 °C로 고정된 카렌더 (제우기계, model JW-5)를 이용하여 두께 300 μ m의 필름으로 만들었다. 한편 용융에 의하여 제조된 필름은 성형시 재결정 및 열처리 효과를 제거하기 위하여 얼음물로 급냉하였다.

필름의 연신. 항온조가 설치된 (주)신강 정밀사의 만능 시험기를 이용하여 필름을 연신하였다. 즉, 외부로부터 일정한 온도의 외기가 유입되도록 설계된 항온조의 내부에 두께가 $200 \pm 20 \mu$ m, 폭이 50 mm인 원시료 필름을 cross-head에 부착하고 항온조의 온도가 항온에 도달할 때까지 30분동안 외기를 유입시켰다. 이때 외기는 radiator를 통과한 질소를 사용하였다. 한편 본 연구에 사용된 만능시험기에 부착된 항온조의 크기는 $20 \times 20 \times 30$ cm로서 원시료의 초기 길이 (L_0)를 30 mm로 하였을 때 최대 연신비는 8이다. 따라서 이들의 연신비를 16까지 증가시키기 위하

여 1차 연신된 필름을 재차 연신하였으며, 연신온도는 30, 60, 80, 110 °C까지 변화시켰다. 이때 cross-head의 속도는 0.1 cm/min으로 하였다. 한편 연신비는 원시료의 초기 길이 (L_0)에 대하여 늘어난 길이 (ΔL)의 비 ($\Delta L/L_0$)로 구하였으며, 원시료의 초기 길이는 30 mm로 하였다. VLDPE는 상온에서 유연성을 나타냄에 따라 연신필름은 creep, relaxation 등에 의하여 상온에서 변형된다. 따라서 본 연구에서는 연신효율을 조사하기 위하여 연신 필름을 상온에서 24시간동안 데시케이터 내에 보관한 후 이들의 연신비와 초기에 측정된 연신비와 비교하였다.

물성조사. 블렌드의 열적 특성은 시차 주사열량계 (DuPont, model 2100)를 이용하여 조사하였다. 측정온도의 범위는 실온에서 250 °C까지였으며 승온 속도는 10 °C/min였다. 시료의 인장강도 및 파단시의 신장률은 (주)신강정밀사의 만능시험기를 이용하여 조사하였는데, 이때 cross-head의 속도는 10 mm/min로 하였고, 인장 탄성률은 시편의 최초 변형이 0.01% 이하의 기울기로부터 구하였다. 연신필름의 광택도를 조사하기 위하여 Gardner사의 gloss-meter를 사용하였다. 이때 측정각은 20, 60, 85°였다. 한편 연신 필름에 대한 질소가스의 투과율을 측정하기 위하여 permeability tester (Lyssy, model 100-4000)를 사용하였다. 이때 진공도는 1500 torr였으며, 측정온도는 20 °C로 하였다.

결과 및 고찰

VLDPE의 연신효율. 일반적으로 최대 연신비와 연신효율은 고분자의 배향 가능성을 얻는데 유용할 뿐만 아니라 공업적으로 매우 중요하다. 유리전이온도가 낮은 연신 비결정성 고분자는 상온에서 완화거동을 나타내어 배향도가 감소한다.²⁵ 한편 가지화 폴리에틸렌의 측쇄는 주쇄의 folding 거동에 대하여 입체적 장애로 작용한다.¹⁸ 아울러 서로 다른 형태의 라멜라가 혼합된 VLDPE의 경우 라멜라의 구조적 특성에 따라 서로 다른 배향거동을 나타낼 것으로 생각된다. 즉, HTE 거동을 나타내는 라멜라의 경우 우수한 배향 특성을 나타내는데 비하여, LTE 거동을 나타내는 라멜라는 배향 라멜라의 구조를 파괴할 것으로 생각된다. 따라서 본 연구에서는 이들의 연신효율을 조

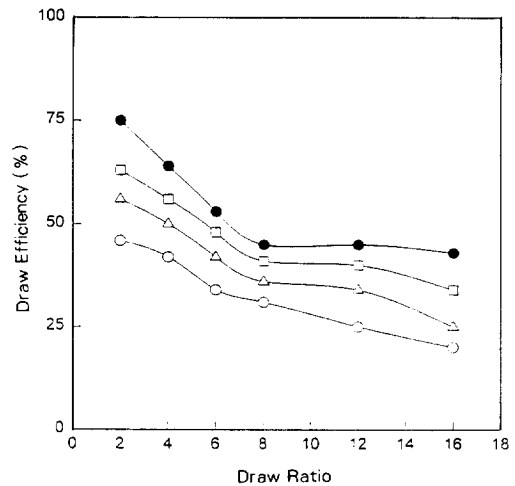


Figure 1. Draw efficiency vs. draw ratio for VLDPE films drawn at 30 °C(○), 60 °C(△), 80 °C(□), and 110 °C(●).

사하기 위하여 항온조 내에서 연신된 필름을 상온에서 변형이 일어나도록 24시간동안 방치한 후 측정된 연신비와 초기에 측정된 연신비를 비교하였다.

Fig. 1은 연신비에 따른 연신효율의 변화를 연신온도에 따라 나타낸 것으로서, 연신비가 증가함에 따라 연신효율은 감소하였으나, 연신비 8이상에서는 거의 일정하였다. 이러한 경향은 연신온도가 증가함에 따라 현저하게 나타났다. 이것은 무정형 라멜라의 특성에 기인하는 것으로서 이들 라멜라는 상온에서 relaxation, creep 등에 의하여 결정성 라멜라의 배향도를 감소시키는 역할을 함에 따라 연신비 8까지 연신효율은 급격히 감소하지만, 그 이상의 연신비에서는 무정형 라멜라 또한 배향됨에 따라 일정한 연신비를 나타내는 것으로 생각된다.

한편 연신온도에 따른 연신효율의 변화를 살펴보면 VLDPE의 용융온도 부근인 110 °C에서 연신된 필름은 우수한 연신효율에 기인하여 연신비 8이상에서는 거의 일정한 연신효율을 나타내었으나, 연신온도 30 °C의 경우 연신비가 증가함에 따라 연신효율은 연속적으로 감소하고 있어 이러한 해석을 확인할 수 있었다.

연신 VLDPE의 열적 특성. VLDPE는 SCB의 분포 특성에 기인하여 HDPE와 동일한 형태의 라멜라와 LDPE와 유사한 형태의 라멜라가 혼합되어 있으

Table 2. Thermal Properties of Drawn VLDPE Films

draw ratio	draw temperature, °C	$T_m, ^\circ\text{C}^a$		$\Delta H_{f, t}^d$ J/g
		LTE ^b	HTE ^c	
undrawn	-	87.3	117.6	70.56
2	30	91.3	117.6	73.50
	60	92.3	118.0	73.50
	80	93.0	118.1	79.38
	110	93.5	118.3	82.32
4	30	92.2	117.8	76.44
	60	93.3	118.3	79.36
	80	93.7	118.2	85.26
	110	94.4	118.3	89.37
6	30	93.1	118.0	82.32
	60	94.0	118.2	85.26
	80	94.7	118.4	91.14
	110	95.5	118.3	95.55
8	30	94.6	118.4	82.32
	60	95.8	119.2	91.14
	80	96.1	120.5	98.49
	110	97.2	121.2	96.43
12	30	95.4	119.3	88.20
	60	96.2	120.5	94.08
	80	97.3	121.8	102.90
	110	-	122.1	101.43
16	30	95.8	119.5	94.08
	60	97.6	121.4	99.96
	80	98.5	123.3	111.72
	110	-	123.5	106.42

^a $T_m(^{\circ}\text{C})$: Melting temperature, ^b LTE: Low temperature endotherm, ^c HTE: High temperature endotherm, ^d $\Delta H_{f, t}$ (J/g): Total calories for fusion.

며, 이들은 각각 HTE와 LTE를 형성한다.¹⁸⁻²² SCB의 조성비가 낮아 밀도와 결정화도가 높은 주쇄는 HTE 거동을 나타내지만, SCB의 조성비가 높아 밀도와 결정화도가 낮은 주쇄는 LTE 거동을 나타낸다.²²

한편 연신 고분자의 열적 특성은 분자쇄의 배향도 밀접한 관계가 있으며, 연신비에 따라 분자쇄의 밀도 증가에 기인하여 용해열과 용점이 증가한다. 따라서 본 연구에서는 연신에 따른 VLDPE의 열적 특성을 조사하고 그 결과를 Table 2에 나타내었다.

VLDPE의 열적 특성은 연신비와 연신온도가 증가함에 따라 HTE와 LTE가 증가하였다. 연신비가 낮은 경우 HTE에 비하여 LTE의 증가가 현저하였으며, 연신온도가 증가함에 따라 HTE가 현저하게 증

가하였다. 이것으로부터 VLDPE의 배향은 SCB의 조성비가 높은 라멜라에서 우선적으로 일어나며, 연신온도가 매우 낮은 경우 SCB의 조성비가 낮은 라멜라의 배향은 일어나지 않았다. 그러나 연신온도가 증가하여 모든 라멜라가 유연화되는 경우 HTE와 LTE가 동시에 증가하는 거동을 나타내었다. 한편 2차 연신필름에서 이러한 현상을 더욱 뚜렷하게 관찰할 수 있었는데, 이것은 SCB의 조성비가 높은 라멜라의 경우 1차 연신에 의하여 어느정도 배향이 이루어진 반면, SCB의 조성비가 낮은 라멜라는 상대적으로 배향되지 않는다. 그러나 2차 연신에서 VLDPE의 배향은 주로 SCB의 조성비가 낮은 라멜라에서 주로 이루어지며, 연신비와 연신온도가 증가함에 따라 HTE가 증가되는 것으로 해석된다.

일반적으로 반결정성 고분자의 용점은 식 (1)에 의하여 결정된다.²⁶ 여기서 LTE와 HTE 거동을 나타내는 라멜라의 구조가 동일한 경우 ν_e , ΔH_v 가 같다. 따라서 이들의 용점을 결정하는 요소는 결정구조의 두께이다. 따라서 낮은 온도에서 용융되는 라멜라의 두께는 높은 온도에서 용융되는 라멜라에 비하여 얇고, 전단력에 의하여 쉽게 배향된다. 한편 이들의 배향거동을 에너지 측면에서 해석하면 라멜라의 용융온도는 표면 에너지에 비례함에 따라 상대적으로 용융온도가 낮고 표면 에너지가 낮은 라멜라에서부터 배향이 일어나는 것이다.

$$T_m = T_m^0 - \frac{2 \nu_e T_m^0}{\epsilon \Delta H_v} \quad (1)$$

여기서

T_m^0 : Melting temperature of 100% crystallized

ν_e : Surface energy of lammellae

ΔH_v : Heat of fusion per unit volume

ϵ : Thickness of lamellae

이러한 결과는 동일 시료에서 측쇄가 많은 주쇄는 크기가 작은 결정을 형성하고 측쇄가 적은 주쇄는 보다 큰 결정을 형성한다는 보고와 동일한 결과이다.²⁷ 한편 연신 VLDPE의 결정화도는 식 (2)와 Table 2에 나타낸 용해열을 이용하여 계산하였다. 이렇게 얻은 결과를 Fig. 2에 나타내었다.

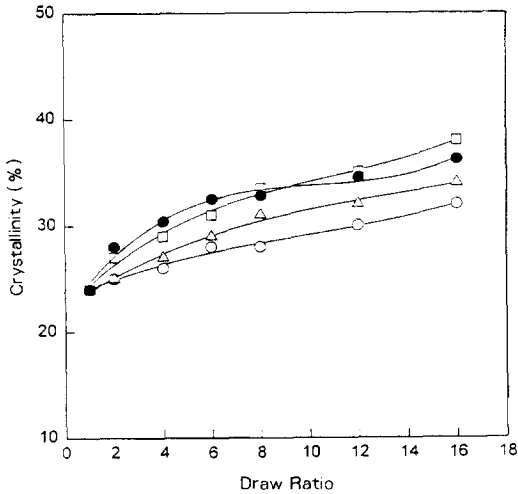


Figure 2. Percent crystallinity vs. draw ratio for VLDPE films drawn at 30 °C(○), 60 °C(△), 80 °C(□), and 110 °C(●).

이때 100% 결정인 LDPE의 용해열 ΔH_f^0 는 294 J/g로 하였다.²⁸

$$\% \text{ Crystallinity} = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} \times 100$$

여기서

ΔH_f : Heat of fusion of sample

ΔH_f^0 : Heat of fusion of 100% crystallized

이들의 결정화도는 연신비와 연신온도에 따라 완만하게 증가하는 경향을 나타내었다. 특히 연신온도 110 °C의 경우 연신비가 8 이상에서는 연신온도 80 °C에 비하여 오히려 낮은 값을 나타내었다. 이것은 연신 VLDPE의 용해열 변화에 기인하는 것으로 Table 2에 나타난 바와 같이 80 °C에서 연신된 VLDPE의 경우 높은 연신비에서도 LTE가 나타나지만, 연신온도가 110 °C까지 증가하는 경우 연신비 8 이상에서 LTE는 사라지고, HTE의 용해열 또한 크게 증가하지 않아 80 °C에서 연신된 VLDPE의 결정화도가 우수한 것으로 생각된다. 한편 110 °C에서 연신비 8 이상까지 연신된 VLDPE에서 LTE가 사라진 것은 높은 전단응력에 의하여 새로운 라멜라 구조

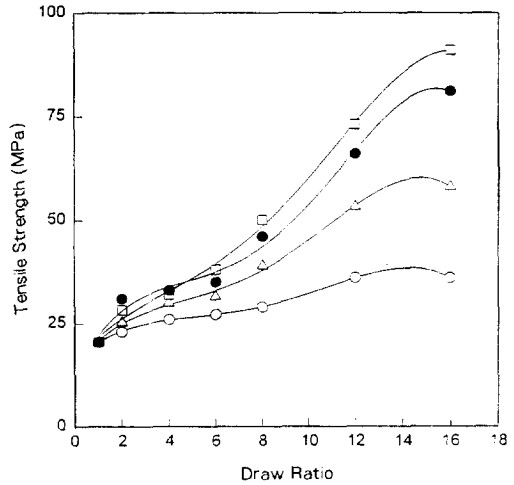


Figure 3. Tensile strength vs. draw ratio for VLDPE films drawn at 30 °C(○), 60 °C(△), 80 °C(□), and 110 °C(●).

로 전이되거나, 파괴된 것으로 생각된다.

연신 VLDPE의 인장 특성. Fig. 3에서 보는 바와 같이 온도와 연신비에 따른 VLDPE의 인장강도에 대해서 보면, 연신비 1에서 16까지 연신비가 증가할수록 인장강도의 증가폭은 30 °C에서 17 MPa, 60 °C에서 40 MPa, 80 °C에서 73 MPa, 110 °C에서 60 MPa를 나타내어 30 °C 부근에서는 거의 배향되지 않음을 알 수 있고, 80 °C 부근에서 인장강도의 최대 증가를 나타내어 배향이 잘 일어났음을 알 수 있었다. 그러나 60 °C와 80 °C에서 연신한 필름의 경우 1차 연신한 연신비 8까지는 완전한 증가를 나타내지만, 2차 연신한 연신비 8이상 부터는 그 값이 급격히 증가하여 라멜라가 거의 배향되었음을 알 수 있었다. 또한 앞에서 논의한 바와 같이 1차 연신은 LTE거동을 나타내는 라멜라의 배향에, 그리고 2차 연신이 HTE거동을 나타내는 라멜라의 배향에 영향을 미치는 것을 감안할 때 이들의 인장특성은 주로 HTE의 거동을 나타내는 라멜라의 배향도에 의존함을 알 수 있다.

한편 Fig. 2에 나타난 바와 같이 연신온도 80 °C에서 결정화도의 상승효과는 이들의 인장특성의 변화에서도 관찰할 수 있다. 즉, 80 °C와 110 °C에서 각각 연신된 VLDPE의 인장강도는 연신비 8까지 유사한 값을 나타내지만, 그 이상에서는 80 °C에서 연신

된 필름의 인장강도가 오히려 높았다. 이것은 여러가지 형태의 라멜라가 혼합된 VLDPE의 구조적 특성에 기인하는 것으로, SCB의 조성이 매우 높아 LTE 거동을 나타내는 라멜라는 HTE 라멜라의 배향에 대하여 유연성을 부여하며, 내부 마찰열을 감소시킨다. 따라서 VLDPE의 인장강도는 항복점에서 비교적 낮은 값을 나타낸다. 그러나 VLDPE가 과단점에 이르게 되면 LTE 거동을 나타내는 라멜라 또한 배향됨에 따라 우수한 인장강도를 나타내는 것이다. 또한 80 °C에서 연신비 16까지 증가시켜 얻은 연신 VLDPE의 인장강도는 배향 LLDPE에 비하여 우수하였다.^{29,30} 한편 Fig. 4에 나타난 신장률의 변화는 연신비가 증가함에 따라 급격하게 감소하였으며, 이러한 변화는 연신온도가 증가함에 따라 현저하게 나타났다. 연신온도 80 °C의 경우 110 °C에 비하여 신장률은 오히려 우수하였다.

배향고분자의 인장탄성률은 분자쇄의 배향도와 밀도, 그리고 결정화도의 변화에 의존한다. 연신비와 연신온도에 따른 VLDPE 필름의 인장탄성률을 Fig. 5에 나타내었으며, Figs. 2와 3에 나타난 결정화도와 인장강도와 거의 유사한 변화를 관찰할 수 있었다. 그러나 110 °C에서 연신된 VLDPE의 인장탄성률은 앞에서 논의한 결정화도와 인장강도에 비하여 다른 변화를 나타내었는데, 연신온도 80 °C에 비하여 연신비 8이상에서 우수한 값을 나타내었다. 이것은 LTE 거동을 나타내는 라멜라의 특성에 기인한다. VLDPE에서 LTE 거동을 나타내는 라멜라는 HTE 거동을 나타내는 라멜라에 대하여 유연성을 부여하는 반면 배향도를 감소시키는 작용을 한다. 한편 80 °C에서 연신된 VLDPE는 LTE 거동을 나타내는 라멜라가 존재함에 따라 인장강도는 우수한 반면 탄성률은 낮은 것으로 해석된다.

연신 VLDPE의 광학적 특성. X-ray 회절과 복굴절은 연신필름의 배향도를 나타내기 위한 평가 수단으로 매우 유용하다.³¹ 그러나 본 연구에서는 연신에 따른 배향특성은 물론 앞에서 언급한 바와 같이 라멜라의 파괴가 필름의 표면에 어떠한 영향을 미칠 것인가를 조사하기 위하여 필름 표면의 광택도를 조사하였다. 이때 광선의 입사각은 60°로 고정하였다. Fig. 6은 연신비와 연신온도에 따른 광택도를 나타낸 것으로, 연신온도에 따라 광택도는 증가하였다. 이러한 변화는 Figs. 2와 3에 나타난 것과는 다르게 연신온

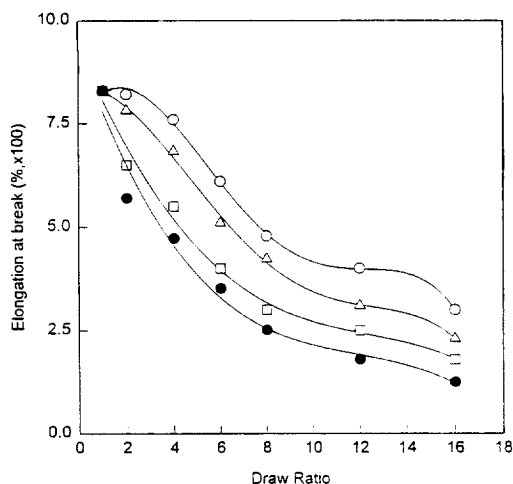


Figure 4. Elongation vs. draw ratio for VLDPE films drawn at 30 °C(○), 60 °C(△), 80 °C(□), and 110 °C(●).

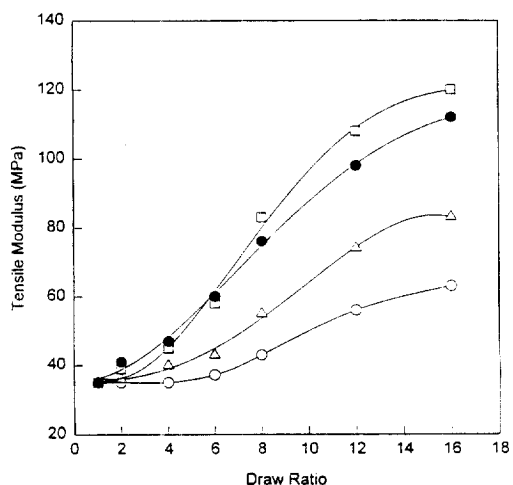


Figure 5. Tensile modulus vs. draw ratio for VLDPE films drawn at 30 °C(○), 60 °C(△), 80 °C(□), and 110 °C(●).

도가 증가함에 따라 순차적으로 증가하는 경향을 나타내었는데, 이것은 VLDPE의 결정화 거동에 기인하는 것으로서, VLDPE는 102 °C 부근에서 재결정 거동을 나타낸다.³²

한편 VLDPE에서 주쇄가 라멜라 내부에서 결정화 거동을 일으키면, SCB의 함량이 많은 주쇄는 라멜라의 외부 또는 경계부분으로 밀려난다.^{21,22,33} VLDPE 결정화 라멜라의 경계부분에는 SCB의 함량이 많은

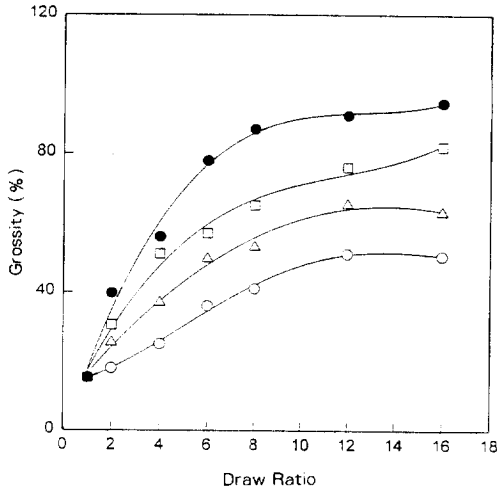


Figure 6. Grossity vs. draw ratio for VLDPE films drawn at 30 °C(○), 60 °C(△), 80 °C(□), and 110 °C(●).

주쇄가 밀집되며, 이들은 배향 라멜라의 배향도를 감소시키는 역할을 하지만 연신비가 높은 경우 이들 또한 배향된다. 따라서 연신 VLDPE의 라멜라는 미연신 VLDPE에 비하여 내부 밀도는 높은, 작은 결정 구조를 형성하여 입사광선에 대하여 정반사된다. 따라서 110 °C 부근에서 연신된 필름의 광택도가 80 °C에서 연신된 필름에 비하여 우수한 것으로 생각된다.

연신 VLDPE의 질소가스 투과율. 용융가공에 의하여 얻어지는 필름에 있어 기체 투과도는 분자쇄의 내부 응집에너지에 의하여 발생하는 pinhole의 수에 의존하며, 필름의 두께에 반비례 한다. 그러나 필름의 물리적, 광학적 특성을 증가시키기 위하여 보편적으로 연신하게 되며, 이러한 경우 공기에 대한 필름의 차단특성은 급격히 감소한다.

따라서 본 연구에서는 이들의 기체투과 특성을 조사하기 위하여 VLDPE를 서로 다른 온도에서 연신하고, 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 미연신 VLDPE의 경우 비교적 높은 투과율을 나타내지만, 연신비가 증가함에 따라 급격히 감소하였다. 이것은 VLDPE의 라멜라의 구조적 특성에 기인하는 것으로서 앞에서 언급한 바와 같이 LTE 거동을 나타내는 라멜라는 SCB의 조성이 많은 분자쇄로 구성됨에 따라 free volume이 비교적 많다. 그러나 HTE의 거동을 나타내는 라멜라는 SCB의 조성비가 매우 낮아 고유밀도가 비교적 높다. 따라서 낮은 연신비에서는

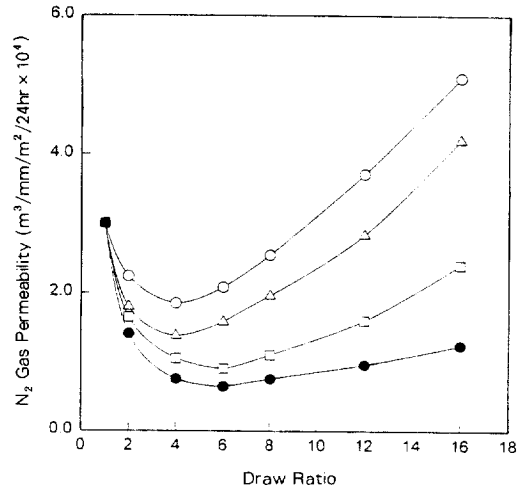


Figure 7. Gas permeability vs. draw ratio for VLDPE films drawn at 30 °C(○), 60 °C(△), 80 °C(□), and 110 °C(●).

주로 LTE 거동을 나타내는 라멜라의 배향이 주로 이루어지며, 이들 라멜라의 배향이 완료되는 연신비 6에서 질소가스 투과율은 분자쇄의 배향에 따른 free volume의 감소에 기인하여 약 0.7×10^{-4} 까지 감소한다.

이들 필름의 연신비가 6이상에서 조사된 질소가스 투과도는 낮은 연신비에서 조사한 것과는 다르게 재차 증가하는 현상을 나타내었으며, 이러한 변화는 연신온도가 감소함에 따라 현저하였다. 이것은 연신에 따른 LTE 거동을 나타내는 라멜라의 파괴현상에 기인한 crazing 현상에 기인하는 것으로 생각된다. 한편 VLDPE의 용융온도 부근인 110 °C에서 연신된 필름의 경우 연신비가 증가함에 따라 가스 투과율이 점차 감소하는 경향을 나타내었다. 이것은 앞에서 언급한 바와 같이 새로운 라멜라의 형성에 따른 것으로 해석된다. 한편 110 °C에서 연신비 6까지 연신시킨 필름의 경우 그 값은 약 0.7×10^{-4} 까지 감소하였다. 이것은 HDPE, LDPE의 질소가스에 대한 차단성에 비하여 매우 우수한 것이며, 이것은 연신 열가소성 폴리우레탄 필름과 거의 유사한 반면,³⁴ 연신 LLDPE와 LDPE에 비하여 매우 우수하였다.^{17,29,30}

결론

1. 연신비가 증가함에 따라 연신효율은 감소하였으

나 연신비 8 이상에서는 거의 일정하였다. 이러한 경향은 연신온도가 증가함에 따라 현저하게 나타났다.

2. 연신비와 연신온도에 따라 HTE와 LTE가 동시에 증가하였다. 낮은 연신비에서는 LTE가 현저하게 증가하였으며, 연신온도가 증가함에 따라 HTE가 현저하게 증가하였다. 한편 연신온도 110 °C의 경우 연신비 8이상에서 LTE가 관찰되지 않았다.

3. 80 °C에서 연신한 필름의 인장강도와 신장률은 110 °C에서 연신한 것에 비하여 우수하였다.

4. 필름의 광택도는 110 °C 부근에서 연신된 필름이 80 °C에서 연신된 경우에 비하여 우수하였다. 이것은 VLDPE의 재결정화 거동에 기인한다.

5. 연신 VLDPE의 기체투과도는 일정 연신비까지 감소하지만, 그 이상에서는 재차 증가하였다. 그러나 VLDPE의 용융온도 부근인 110 °C에서 연신된 필름의 경우 연신비가 증가함에 따라 가스 투과율은 점차 감소하였다.

감사의 글: 이 논문은 1996년도 한국학술진흥재단의 공모과제 연구비에 의하여 연구된 것으로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. V. J. Mimeault, *Plast. Eng.*, **41**, 91 (1985).
2. M. Ree, T. Kyu, and R. S. Stein, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **25**, 105 (1987).
3. B. E. Read, U. K., *Nat. Phys. Lab., Div. Mater.*, **177**, 7143 (1989).
4. I. Sasaki, N. Yamamoto, A. Yanagase, Y. Kawachi, and K. Ito, *JP 8985250 A2* (1989).
5. H. Leder, *Oesterr. Kunstst.-Z.*, **15**, 36 (1984).
6. N. Platzer, *Ind. Eng. Chem.*, **22**, 158 (1983).
7. G. Szekely and P. Siklos, *Magy. Kem. Lapja*, **38**, 449 (1984).
8. L. D. Cady, *Plast. Eng.*, **43**, 25 (1987).
9. L. L. Böhm, *Makromol. Chem.*, **182**, 3291 (1981).
10. T. Usami and Y. Gotoh, *Macromolecules*, **19**, 1351 (1986).
11. D. L. Wilfong, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **28**, 861 (1990).
12. K. Shirayama, S. I. Kita, and H. Watabe, *Makromol.*

- Chem.*, **151**, 97 (1972).
13. T. E. Nowlin, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **26**, 755 (1988).
14. D. Constantin, M. Hert, and J. P. Machon, *Makromol. Chem.*, **179**, 1581 (1978).
15. E. T. Hsieh and J. C. Randall, *Macromolecules*, **15**, 1402 (1982).
16. A. Solti, D. O. Hummel, and P. Simak, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **5**, 105 (1986).
17. S. K. Bahl, P. J. Canterino, and R. G. Shaw, *GB 2152515 A1* (1985).
18. L. Wild, T. R. Ryle, and D. C. Knobloch, *Polym. Prepr.*, **23**, 133 (1982).
19. J. Y. Lee and B. S. Kim, *Polymer (Korea)*, **18**, 746 (1994).
20. D. R. Burfield and N. Kashiwa, *Makromol. Chem.*, **186**, 2657 (1985).
21. P. Schoiterden and G. Groeninckx, *Polymer*, **28**, 2099 (1987).
22. H. French and B. J. Jungnickel, *Plast. Rubber Comp. Process. Appl.*, **16**, 5 (1991).
23. H. Springer, A. Hengse, J. Hohne, A. Schich, and G. Hinrichsen, *Prog. Colloid. Polym. Sci.*, **72**, 101 (1986).
24. A. J. Muller and V. Balsamo, *Advances in Polymer Blends and Alloys Technology*, **5**, 1 (1994).
25. W. T. Mead, C. R. Desper, and R. S. Porter, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **17**, 859 (1979).
26. R. J. Young and P. A. Lovell, "Introduction to Polymers", 2nd Ed., p. 265, Chapman & Hall, England, 1991.
27. E. H. Andrew and G. E. Martin, *J. Mat. Sci.*, **9**, 1507 (1974).
28. B. W. Wunderlich, "Macromolecular Physics", vol. 3, p. 63, Academic Press, New York, 1980.
29. S. K. Bahl, P. J. Canterino, and R. G. Shaw, *GB 2152515 A1* (1985).
30. S. K. Bahl, P. J. Canterino, and R. G. Shaw, *GB 2152516 A1* (1985).
31. S. Hu, T. Kyu, and R. S. Stein, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **25**, 71 (1987).
32. J. Y. Lee and B. S. Kim, *Polymer (Korea)*, **19**, 478 (1995).
33. J. Y. Lee and B. S. Kim, *Polymer (Korea)*, **20**, 593 (1996).
34. L. R. Comstock, *Paint Technol.*, **44**, 574 (1972).