

메탈로센 선형 저밀도 폴리에틸렌의 결정화 거동

김경룡 · 한정우 · 조봉규* · 강호종†

기능성 고분자 신소재 연구센터, 단국대학교 고분자공학과, *산업폐기물 재활용 기술개발 사업단
(2001년 6월 14일 접수)

Crystallization Characteristics of Metallocene Low Density Polyethylene

Kyungryoung Kim, Jungwoo Han, Bonggyoo Cho*, and Ho-Jong Kang†

Center for Advanced Functional Polymers,

Department of Polymer Sci. & Eng., Dankook University, Seoul 140-714, Korea

* Industrial Waste Recycling R&D Center

† e-mail : hjkang@dankook.ac.kr

(Received June 14, 2001)

요약 : 광산란 장치를 이용하여 메탈로센 촉매 하에 제조된 메탈로센 선형 저밀도 폴리에틸렌의 결정화거동을 Ziegler-Natta 촉매에 의하여 제조된 선형 저밀도 폴리에틸렌과 비교하여 보았다. 특히 branching 수와 길이 그리고 공단량체의 함량이 결정화 거동에 미치는 영향을 중점적으로 살펴보았다. 같은 수의 branching 수를 가지고 있는 메탈로센 선형 저밀도 폴리에틸렌은 기존의 선형 저밀도 폴리에틸렌에 비하여 결정화를 시작하기 위한 induction time이 길어짐을 알 수 있으나 구정의 성장속도는 두 경우가 유사함을 확인하였다. 메탈로센 선형 저밀도 폴리에틸렌의 branching 수를 감소시킬 경우 induction time과 구정성장속도가 모두 빨라짐을 알 수 있었다. 또한 일반적으로 최대 구정의 크기는 branching 수에 관계없이 메탈로센 선형 저밀도 폴리에틸렌이 기존의 선형 저밀도 폴리에틸렌에 비하여 커짐을 알 수 있었다.

ABSTRACT : The crystallization characteristics of metallocene linear low density polyethylene was investigated by small angle light scattering and comparison was made with Ziegler-Natta linear low density polyethylene. The special efforts were made to find out the effects of branching number, length of branching and co-monomer content of m-LLDPE on the crystallization behavior of m-LLDPE. It was found that m-LLDPE has longer induction time to start crystallization from the amorphous state than that of conventional LLDPE with similar branching number, but the rate of crystallization seems not change much in both LLDPEs. Lowering of branching number in m-LLDPE resulted in both increasing of rate of crystallization and reducing induction time to crystallize. In general, the maximum size of spherulites of m-LLDPE is bigger than that of conventional LLDPE.

Keywords : metallocene low density polyethylene, crystallization, branching number, small angle light scattering, induction time.

서 론

Ziegler-Natta 촉매의¹ 발견 이후, 폴리올레핀 산업계에 있어서 획기적인 일은 메탈로센 촉매를² 이용하여 생산된 메탈로센 폴리올레핀의 상업화이다.^{3,7}

메탈로센 촉매는 Ziegler-Natta 촉매와는 달리 활성점이 균일하여 좁은 분자량 분포를 가지며 이와 함께 공중합 활성도 우수하여 고분자 내의 공단량체 함량을 크게 높일 수 있는 장점을 갖는다. 또한 메탈로센 촉매는 기존의 Ziegler-Natta 촉매에서 만들지 못하

던 입체 규칙성 고분자의 제조가 가능하여 다양한 종류와 구조를 갖는 고분자의 생산이 가능하다. 결과적으로, 이러한 메탈로센 촉매의 특성은 생산된 메탈로센 폴리올레핀이 기존의 Ziegler-Natta 촉매에 의하여 제조된 폴리올레핀보다 우수한 물성을 갖는 요인으로 작용한다.

메탈로센 폴리올레핀 중 가장 상업적으로 보편화된 선형 저밀도 폴리에틸렌은 일반적으로 기존의 선형 저밀도 폴리에틸렌에 비하여 투명도와 강도가 매우 우수하여 포장용 필름으로서 그 적용 범위를 넓혀가고 있다. 따라서 메탈로센 선형 저밀도 폴리에틸렌(m-LLDPE)을 이용한 포장 필름에 대한 연구가⁸⁻¹⁰ 최근 활발하게 진행되고 있다. 일반적으로 필름의 투명성과 강도는 사용 고분자의 결정화 거동과 매우 밀접한 관계를 갖는다. 특히, 결정화 속도 및 결정의 크기는 필름 표면의 거칠기를 좌우하고 이는 haze 현상을 유발시켜 필름의 투명도를 감소시키는 요인으로 작용한다.¹¹ m-LLDPE의 포장용 필름으로서의 적용을 위해서는 메탈로센 촉매로 인하여 발현된 새로운 특성들이 m-LLDPE의 결정화 거동에 미치는 영향을 고찰할 필요가 있다.

본 연구에서는 메탈로센 선형 저밀도 폴리에틸렌의 결정화 거동을 광산란 장치를 이용하여 고찰하여 보았다. 특히 메탈로센 고분자의 주요한 특징인 사용 공단량체의 종류, branching 수와 길이가 이들의 결정화 거동에 미치는 영향을 증점적으로 살펴보고 이를 기존의 선형 저밀도 폴리에틸렌과 비교하여 보았다.

실 험

재 료 본 연구에서 사용한 선형 저밀도 폴리에틸렌과 메탈로센 선형 저밀도 폴리에틸렌은 한화중합화학과 Dow Chemical사에서 공급받아 사용하였다. 이들의 분자량 및 분자량 분포 그리고 공단량체의 종류, branching 수와 기본 물성을 Table 1에 나타내었다. Table 1의 chain branching number를 측정하기 위하여 Bruker사 고온 ¹³C NMR(AC-300)을 사용하였다. 용매로는 TCB/benzene-d₆를 사용하여 110 °C에서 측정하였다. Decoupling은 inverse gated decoupling(BB:12H), pulse angle은 90°, delay time은 30 sec, acquisition time은 1 sec로 하였으

Table 1. Material Characteristics of Various Polyethylene Used in This Study

	LLDPE (3210)	m-LLDPE (5400)	m-LLDPE (5100)
density	0.920	0.916	0.920
MI	1.0	1.0	0.85
T _m (°C)	119.0	122.5	121.5
M _n	39600	45300	54000
M _w	192800	178700	184000
MWD	4.87	3.94	3.42
co-monomer	1-butene	1-octene	1-octene
branch number/1000 C	17.87	17.4	15.2
wt%	6.9	12.6	11.1

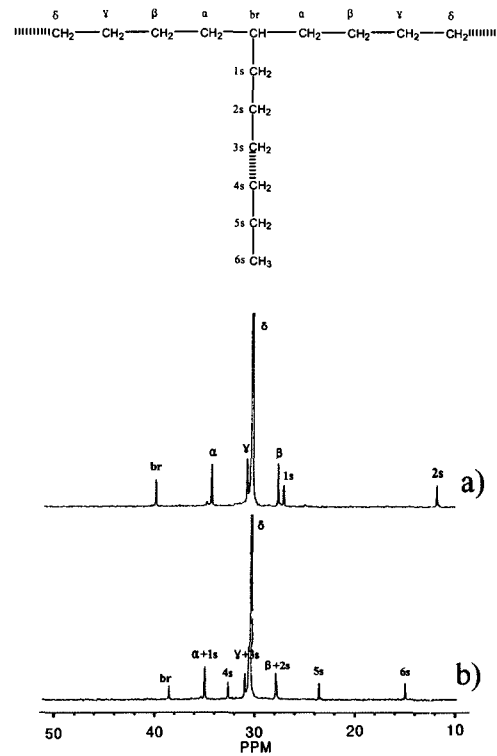


Figure 1. ¹³C NMR spectra for linear low density polyethylene : (a) LLDPE and (b) m-LLDPE 5400.

며, 시료 당 200회 이상 scanning 하여 Figure 1과 같은 spectrum을 얻어 식(1)에 의해 m-LLDPE의 경우에는 long chain branching(LCB)를 LLDPE에서는 short chain branching(SCB)을 계

산하였다¹².

$$LCB = IA_{\alpha+1s}/3IA_{tot} \quad (1)$$

여기서 $IA_{\alpha+1s}$ 는 chain branch의 흡수도, IA_{tot} 는 전체의 흡수도를 나타낸다.

결정화거동 실험. m-LLDPE와 LLDPE의 결정화 거동을 확인하기 위하여 자체 제작된 광산란 장치를 사용하였다. 이때 사용한 광원으로 632.8 nm의 He/Ne laser를 이용하였으며, detector로는 576×384 pixel의 CCD detector를 사용하였다. 시료는 cover glass 위에 용융시킨 후 다시 cover glass로 덮고 압착하여 두께가 30 μm인 필름을 만들어 이를 급냉시켜 사용하였다. 급냉된 시료를 광산란 장치의 hot stage에 장착한 후, 결정화 온도 112-116 °C에서 시간에 따라 H_v pattern을 얻었다. 얻어진 pattern의 45° 방향의 intensity로부터 1 차원적인 H_v profile을 얻고 식 (2)에 의하여 scattering vector q 를 구하여 $I(q)$ vs. q plotting을 한 후 각 온도에서의 최대 scattering angle (θ_{max})을 구하였다. 그리고 식(3)에 의해 생성 구정반경(R_{Hv})을 계산하고 이를 시간에 따라 나타내었다. 이 때 기울기로부터 구정성장속도 $G(\mu\text{m}/\text{sec})$ 와 최대 구정의 크기 ($R_{Hv\ max}$)를 구하였다.

$$q = (4\pi/\lambda)\sin(\theta/2) \quad (2)$$

$$4.09 = 4\pi(R_{Hv}/\lambda)\sin(\theta_{max}/2) \quad (3)$$

또한 각 온도에서의 결정화 시작에 필요한 induction time을 구하기 위하여 얻어진 intensity와 q 를 이용하여 invariant Q_{Hv} 를 아래의 식에 의하여 계산하였다.

$$Q_{Hv} = \int_0^\infty I(q)q^2 dq \quad (4)$$

편광현미경을 이용한 구정관찰. 각 온도에서의 구정을 관찰하기 위하여 Leitz사 편광현미경에 장착된 Mettler hot stage FP-82HT 위에 광산란 실험에서 사용한 시편을 장착하고 같은 온도에서 방치하여 성장

구정을 시간에 따라 관찰하고 이들의 microphotograph를 얻었다.

결과 및 고찰

Figure 2 (a), (b)에 branching 수가 유사한 기존의 선형 저밀도 폴리에틸렌(3210)과 메탈로센 선형 저밀도 폴리에틸렌(5400)의 116 °C에서 시간에 따른 H_v 광산란 pattern을 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 시간에 따라 선형 저밀도 폴리에틸렌의 종류에 상관없이 네잎클로버(four-leaf-clover) 형태의 pattern이 형성됨을 알 수 있다. 이로 보아 초기에 3 차원적인 구정이 형성되어 시간이 진행됨에 따라 구정이 성장함을 확인할 수 있다. 다만 m-LLDPE 5400은 기존의 LLDPE에 비하여 상대적으로 시간에 따른 구정의 성장이 느려 초기에 H_v pattern이 형성되지 않다가 일정시간이 지난 후 H_v pattern을 형성함을 알 수 있다. 하지만 Figure 2(c)에서 알 수 있듯이 branching 수가 m-LLDPE 5400에 비하여 적은 m-LLDPE 5100은 m-LLDPE 5400과는 달리 H_v pattern이 초기에 급격히 성장되는 것으로 보아 기존 LLDPE 보다는 구정이 더 빨리 형성됨을 알 수 있다.

Figure 3은 결정화 온도 116 °C에서 H_v pattern의 45° 방향의 intensity를 scattering angle θ 로 나타낸 그림이다. 그림에서 보는 바와 같이 시간이 경과함에 따라 intensity가 증가함을 알 수 있으며, scattering angle θ 가 소각으로 접근하고 일정시간 이후에는 더 이상의 변화가 없음을 알 수 있다. 이는 일정시간이 지난 후 구정의 성장이 더 이루어지지 않음을 의미한다. Scattering angle θ 의 이동 속도는 m-LLDPE 5100, LLDPE 3210 그리고 m-LLDPE 5400 순이고 이는 Figure 2의 결과와 잘 일치한다. Figure 4에 얻어진 q 와 $I(q)$ 를 이용하여 H_v pattern의 invariant Q 를 나타내었다. 시간이 경과함에 따라 Q 값이 증가하는 것을 알 수 있으며, m-LLDPE 5400의 경우 invariant가 증가하기 시작하는 시간이 가장 느린 반면 LLDPE는 이보다 빨리 invariant가 증가하기 시작하고, m-LLDPE 5100은 기존의 LLDPE보다도 더 빨리 invariant가 증가함을 알 수 있다. H_v pattern의 invariant는 시료의 광학적인 이방성에 기

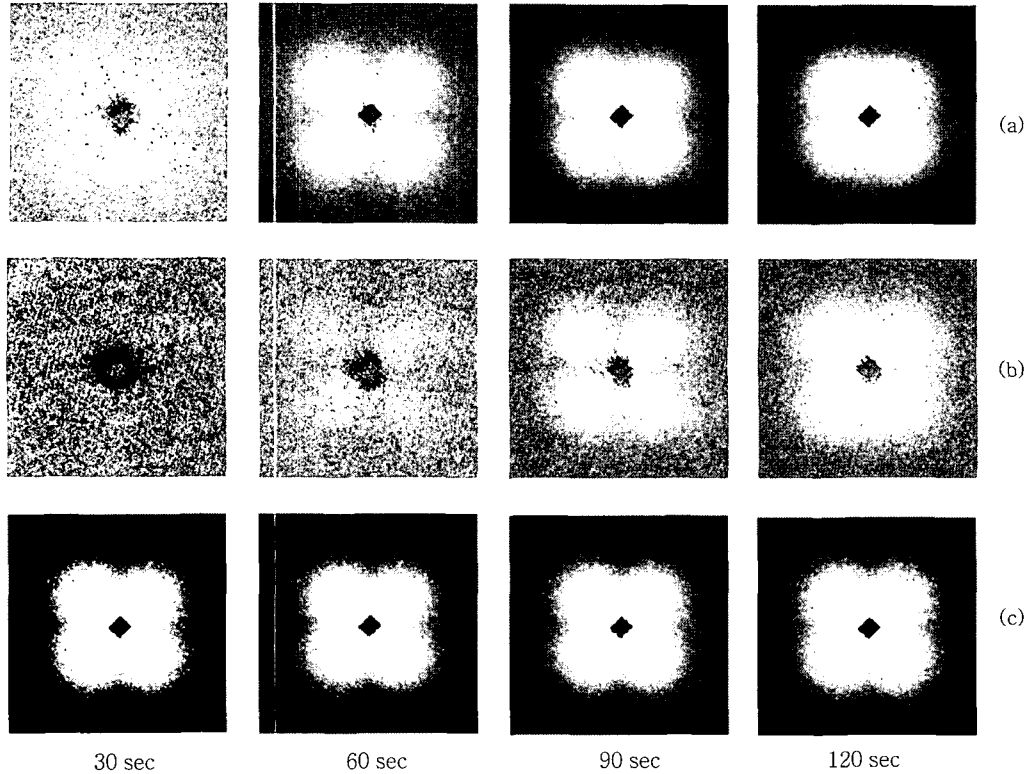


Figure 2. H_v light scattering patterns during the crystallization at $T_c=116\text{ }^\circ\text{C}$: (a) LLDPE, (b) m-LLDPE 5400, and (c) m-LLDPE 5100.

인된다. 즉 결정화 현상에 의한 결정 라멜라의 편극도의 변화에 따라 광산란 시 invariant Q 의 변화가 발현한다. 따라서 invariant가 변화되는 시간까지를 결정화의 시작을 위한 induction time이라 할 수 있다. 즉, induction time은 Gibbs free energy값이 최대가 되는 성장 라멜라의 크기(embroy)의 형성에 필요한 시간이라 할 수 있다. 따라서 m-LLDPE 5400은 LLDPE와 같은 branching 수를 가지고 있어도 기존의 LLDPE에 비하여 embroy의 형성에 걸리는 시간이 길어짐을 알 수 있다. 잘 알려진 바와 같이 m-LLDPE 5400은 기존의 LLDPE에 비하여 활성점이 균일하여 branching도 균일하게 이루어져 있음에 따라 더 쉽게 결정화를 할 수 있어야 한다. 하지만 본 실험의 결과는 이와는 반대로 m-LLDPE가 LLDPE에 비하여 결정화가 쉽지 않음을 나타내고 있다. 이

는 결정화 거동이 branching의 분포보다는 branching의 길이를 좌우하는 공단량체의 종류와 밀접한 관계가 있는 것으로 사료된다. Table 1에서 보는 바와 같이 기존의 LLDPE는 길이가 상대적으로 짧은 butene을 공단량체로 사용하는 반면 m-LLDPE 5400은 octene을 사용하고 있다. 이는 long branching을 사용하여 m-LLDPE의 가장 커다란 단점인 가공성을 향상시키기 위한 방안이다. 이러한 octene의 사용은 본 실험에서 확인된 바와 같이 결정화의 시작을 위한 embroy의 형성을 방해하는 결과를 초래한다. Figure 4로부터 또 하나 주목할 만한 사항은 m-LLDPE에 있어서 branching 수와 induction time의 관계이다. 그림에서 볼 수 있듯이 상대적으로 branching 수가 적은 m-LLDPE 5100은 induction time이 매우 짧음을 알 수 있다. 따라서 결정화의 시작을 위한 embroy

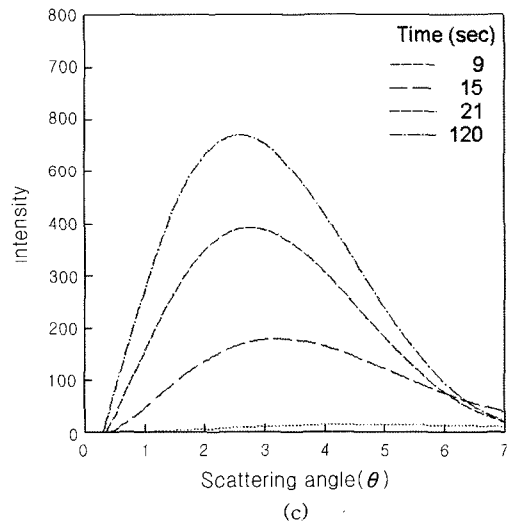
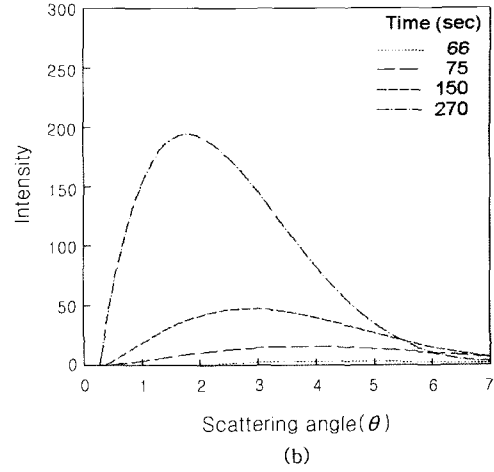
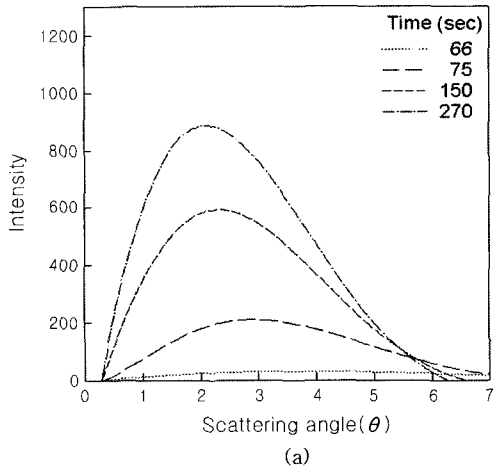


Figure 3. Scattering angle θ vs intensity $I(q)$ at $T_c=116\text{ }^\circ\text{C}$: (a) LLDPE, (b) m-LLDPE 5400, and (c) m-LLDPE 5100.

의 형성은 branching 수 및 이들의 branching 길이와 밀접한 관계가 있음을 확인할 수 있었다.

Figure 5는 얻어진 Figure 3의 θ_{max} 로부터 구한 $116\text{ }^\circ\text{C}$ 에서의 H_v pattern에서의 구정의 크기를 시간에 따라 나타낸 그림이다. 그림에서 보는 바와 같이 m-LLDPE 5400과 기존의 LLDPE는 기울기가 유사한 것으로 보아 구정의 성장속도가 유사한 반면 m-LLDPE 5100은 이들에 비하여 구정의 성장속도가 매우 빠름을 알 수 있다. 이는 branching의 길이는 embryo의 형성에 밀접한 관계를 가지고 있으나 일단 embryo가 형성된 후 라멜라의 성장속도에는 큰 영향을 미치지 못함을 알 수 있다. 하지만 m-

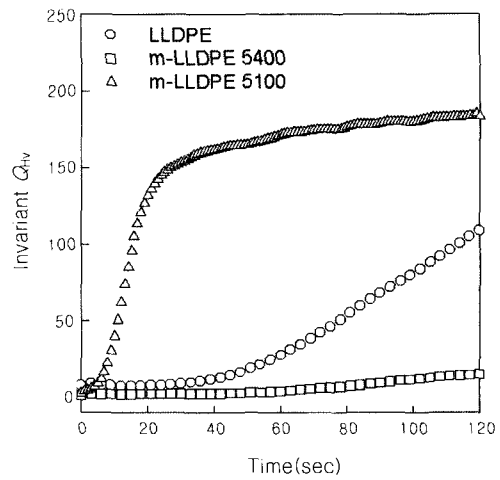


Figure 4. Time variation of the invariant Q_{Hv} at $T_c=116\text{ }^\circ\text{C}$.

LLDPE 5100의 구정성장속도가 매우 빠른 것으로 보아 branching 수는 구정성장속도와 직접적인 관계를 가지고 있음을 알 수 있다. Figure 6은 Figure 5의 기울기로부터 얻은 구정성장속도 G 를 각 결정화 온도에서 나타낸 그림이다. 이미 언급한 바와 같이 결정화 온도에 관계없이 branching 길이가 달라도

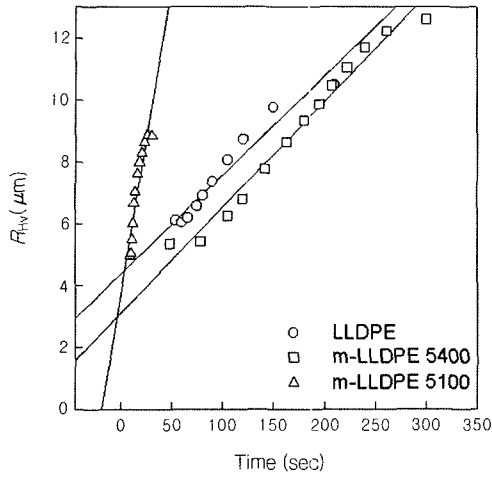


Figure 5. Time variation of the radius of the spherulites at $T_c=116$ °C.

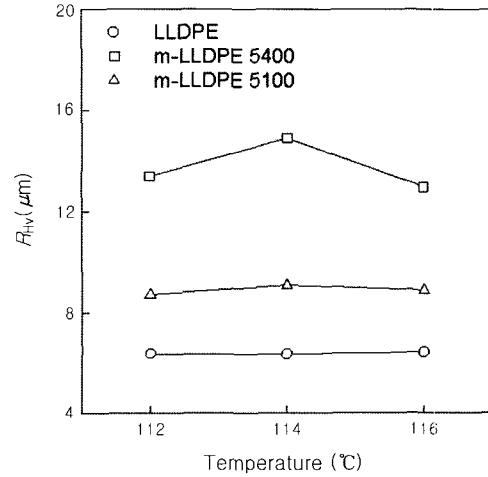


Figure 7. Maximum R_{HV} in various LLDPEs.

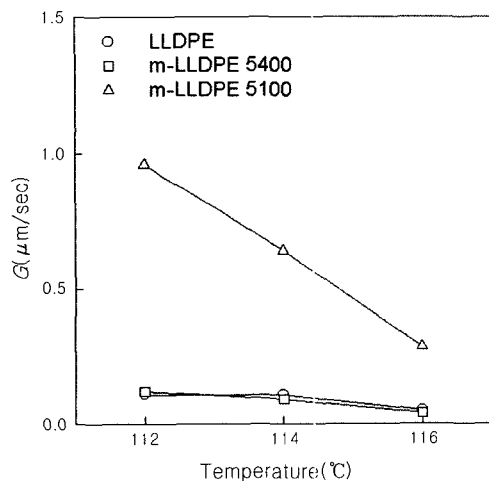


Figure 6. The growth rate of the spherulites in various LLDPEs.

branching 수가 같은 m-LLDPE 5400과 LLDPE는 유사한 반면 branching 수가 적은 m-LLDPE 5100 이 전 온도에서 구정성장속도가 빨라짐을 알 수 있으며, 온도가 증가될수록 구정성장속도가 다소 느려짐을 확인할 수 있었다.

Figure 7은 각 결정화 온도에서의 구정의 최대 크기를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 같은 조건에서 m-LLDPE 5400이 가장 큰 구정을 가지고

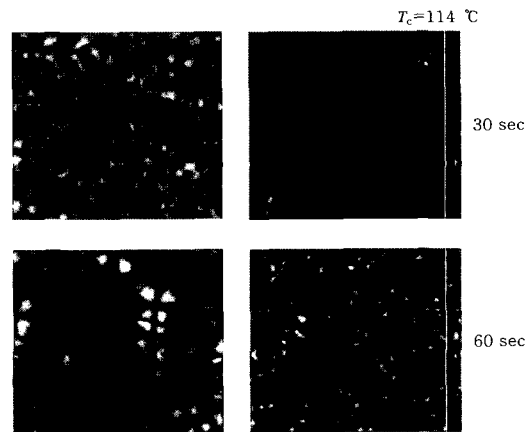


Figure 8. Polarized optical microphotography of LLDPEs at $T_c=114$ °C : (a) m-LLDPE and (b) LLDPE.

있음을 알 수 있으며 기존의 LLDPE는 결정화 속도가 가장 빠른 m-LLDPE 5100보다도 구정의 크기가 작음을 알 수 있다. 이러한 결과는 본 실험에서 사용한 결정화 온도 112-116 °C에서는 크게 변화가 없음을 확인하였다. Figure 8에 편광현미경에 hot stage를 장착한 후 같은 온도, 시간에서 구정을 성장시켜 얻은 microphotography를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 m-LLDPE가 LLDPE에 비하여 상대적으로 구정의 크기가 큼으로 보아 광산란 실험에서의 결과와 잘 일치함을 알 수 있다. Figure 6에

서 언급한 바와 같이 m-LLDPE 5400과 LLDPE는 induction time에서는 차이가 나지만 구정의 성장속도에는 커다란 차이를 보이지 않는다. 일반적으로 구정의 성장속도가 느리면 상대적으로 생성되는 최종 구정의 크기는 커지는 것이 일반적인 현상이다. m-LLDPE 5400이 구정성장속도의 유사함과 빠른 결정화 속도임에도 이러한 구정의 크기가 차이를 보이는 이유는 메탈로센 고분자의 특성인 균일한 활성점에 따른 좁은 분자량 분포와 공단량체의 함량 증가에 따라 용융 상태에서의 결정화 시 매우 작고 잘 조절된 crystallites가 골고루 분포되고, 이의 성장 시 서로 충돌하지 않음에 따라 구정이 크게 성장하는 것으로 생각된다. 하지만 이에 대한 보다 심도 깊은 연구가 요구된다.

결 론

본 연구에서는 메탈로센 선형 저밀도 폴리에틸렌의 결정화 거동을 광산란 장치에 의하여 살펴보고 이를 기존의 선형 저밀도 폴리에틸렌과 비교하여 본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 선형 저밀도 폴리에틸렌의 결정화에 있어서 결정화를 시작할 수 있는 최소 라멜라인 embroy 성장에 걸리는 induction time은 branching의 길이와 밀접한 관계를 갖는다. 따라서 octene을 공단량체로 사용한 m-LLDPE가 butene을 공단량체로 사용한 LLDPE에 비하여 induction time이 길어짐을 확인할 수 있었다. 같은 m-LLDPE의 경우 branching 수가 감소함에 따라 induction time이 현저하게 짧아짐을 확인할 수 있었다.

2. 구정의 성장 속도는 branching 길이 보다는 branching의 수에 의존함을 확인할 수 있었으며, branching 수의 감소는 구정성장속도를 증가시킴을 알

수 있었다.

3. m-LLDPE는 구정의 속도와는 관계없이 최대 구정의 크기가 기존의 LLDPE에 비하여 큼을 확인할 수 있었으며, 이는 m-LLDPE가 갖는 single site 활성점에 의하여 결정화 초기에 crystallites가 골고루 분포함에 기인하는 것으로 생각된다.

감사의 글 : ^{13}C NMR의 사용에 도움을 주신 한화 연구소의 이영대 박사님에게 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. K. Ziegler, *Adv. Organomet. Chem.*, **6**, 1(1968).
2. H. Sinn and W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.*, **18**, 99(1980).
3. K. B. Sinclair and R. B. Wilson, *Chem. Ind.*, **7**, 857(1994).
4. V. Wigosky, *Plastic Eng.*, **17**(7), 51(1995).
5. R. D. Leavernsuch, *Modern Plastics*, **48**(6), 70(1994).
6. W. A. Fraser, J. L. Adams, and D. M. Simpson, *4th International Conference on Metallocenes Polymers Asia* 97, May(1997).
7. G. N. Foster, J. L. Adams, D. C. Lee, R. H. Vogel, and S. H. Wasserman, *Advances in Polyolefins*, Sept., Napa, CA.(1997).
8. C. Lue, *SPE ANTEC Technical Papers*, vol. XL IV, 1816 (1998).
9. N. Rohse, P. Bailey, and S. Ohlsson, *Kunststoffe*, **87**, 1374(1977).
10. M. Inoue, *14th Polymer Processing Society Conference*, p. 152, Yokohama, Japan(1998).
11. J. L. White, Y. Matsukura, H. J. Kang, and H. Yamane, *Intern. Polym. Proc.*, **1**, 83 (1987).
12. D. Yan, W. J. Wang, and S. Zhu, *Polymer*, **40**, 1737 (1999).