

## 저밀도 Polyethylene 의 内部摩擦 Spectrum 과 그 해석에 관한 研究

金 鳳 洽

한양대학교 공과대학

(1979년 11월 20일 접수)

### Study on the Internal Friction Spectrum of Low Density Polyethylene and the Interpretation

Bong-Heup KIM

*College of Engineering, Hanyang University,  
Seoul 133, Korea*

(Received December 20, 1979)

**요약:** 저밀도 폴리에틸렌의 일종에 대하여 100k~370k 사이의 내부마찰특성을 Ke형 진자를 사용하여 자유감쇄법으로 측정하였으며 I·R 및 기타의 시험방법으로 본시료는 상대적 결정도 0.25, 수평균 분자량 5,500, 탄소원자 100개당의 분岐도는 3.55정도이며 분기는 주로 ethyl형 및 長鎖의 vinyl형으로 되어있음을 알았다.

또 관측된 특성의  $\gamma$  영역은 명백히 복합피이크이며 여기서 그 概要만을 소개한 분해방법으로 Debye 單-緩和피이크 성분들로 분해하여본 결과 비슷한 활성화 에너지를 갖는 5개의 단일 완화 피이크群을 얻었다.

제 4 군은 12Kcal/mol의 에너지를 가지고 150K에서 일어나는 잘 알려진  $\gamma$  피이크에 해당하며 제 5 군은 9Kcal/mol의 에너지를 가지며 이미 Sinnott에 의하여 암시된  $\gamma_2$ 에 대응한다고 본다면 방법에 의하면 그다음에 7Kcal/mol의 에너지를 갖는  $\gamma_3$ 가 존재함을 알 수 있다.

제 2 군이 존재하는 곳은 일반적으로  $\gamma$ 와  $\beta$ 의 끝부분이 중첩되는 곳 또는 피이크가 존재하지 않는 곳으로 간주되고 있으나 17Kcal/mol의 에너지를 갖는 작은 피이크들이 있으며 제 1 군은  $\beta$ 의 시작 부분이고 22Kcal/mol의 에너지를 가짐을 알 수 있다.

다음 각 피이크군들 사이의 상호관련을 살펴보기 위하여 local mode 이론의 개념에 立脚한 해석을 시도하였다. 즉 일정길이의 主鎖가 주위의 자유체적안에서 제동을 받는 회전운동을 한다고볼때 제 2진동양식을 제 4군인  $\gamma$ 에 대응시키면 제 3, 제 4진동양식은 활성화 에너지나 피이크점온도의 면에서  $\gamma_2$ ,  $\gamma_3$ 에 잘 부합함을 알수있다. 다만, 기본 진동양식은 형식상으로는 제 1 군에 대응하고 있지만 이부분은  $\beta$ 완화영역이므로  $\gamma$ 완화 기구로는 설명될 수 없다.

**Abstract:** The internal friction spectrum ranging from 100K to 370K has been observed by the method of free decay measured with Kê type torsion pendulum on a kind of low density polyethylene characterized, through a series of proposed techniques, by the values of 0.25 as relative crystallinity, 5,500 as number average molecular weight, 3.35 as the degree of branch per 100 carbon atoms and, with the side branches consisted of ethyl as well as long vinyl types chain.

Furthermore the observed  $\gamma$  range, which is obviously a complex peak, has been resolved into the numbers of Debye single relaxation by means of the proposed decomposition procedure.

As the result, were obtained five groups of single relaxation set classified by the about same activation energy.

The fourth group represented well the conventional  $\gamma$  peak observable at 150k with activation energy, 12 Kcal/mol. The fifth group with activation energy, 9Kcal/mol, may correspond to  $\gamma_2$  peak suggested the existence by Sinnott, further it is also possible to predict the existence of another peak  $\gamma_3$  with the energy, 7Kcal/mol, below the temperature where  $\gamma_2$  takes place.

The existence of the second group means that several peaks should be in the transition region between  $\beta$  and  $\gamma$  with the energy ca. 17Kcal/mol, where it is normally regarded as no peak exists or the place of the overlap both  $\beta$  and  $\gamma$  tails.

It is also suggestive to indicate that the rising part of  $\beta$  peak corresponding to the first group<sub>2</sub> has to have the energy ca. 22Kcal/mol.

In order to examine the correlation among those groups, an interpretation has been carry out on the concept of the local mode theory.

Assuming that the fourth group corresponds to the second mode of the damped torsional vibration of the definite length of main chain in the ambient free volume, the third and the fourth modes fit well respectively to the fifth group and the next part below it in the scheme of peak point temperature and activation energy.

The fundamental mode formally corresponded to the first group, however, the temperature where it occurs is the region of  $\beta$  relaxation, so that the mechanism should be different from the present consideration.

### 1. 序 論

일반으로 고분자 물질에서 重合度 및 morphology(組織樣相)는 그 물질의 기계적, 전기적 특성을 결정하는 중요한 因子들이며, 조직내에서 分子鎖의 緩和過程의 해명은 物性 연구에 유용한 한 방법이다. 내부마찰은 交番應力場내에서의 分子鎖의 動的緩和 과정을 관측하는 수단이며 誘電緩和에 비하면 分子鎖上에 전기 雙極子能率<sup>2</sup>이 없어도 緩和현상을 觀測할 수 있다는 利點이 있다. 元來 polyethylene(이하 PE)은 半結晶組織의 수지로서 1934년 Fawcett 및 Gibson에 의하여 發見된 이후 그 組織에 대한 연구도 많은 사람들에 의해 이루어졌으며 그 全貌는 거의 밝혀진것으로 생각되고 있으나 그 細部에 대해서는 近間에도 새로운 修正이 제안되고 있다. P.E의 내부마찰 특성에 대해서도 1960년 以來 相當數의 사람들에 의하여 研究되어 왔으

며 결정적 결론에 도달한 내용도 많이 있지만 아직도 論議의 대상이 되어있는 문제들이 있다. 그 一例로서 150K에 나타나는  $\gamma$  피크의 발생 원인과 그 解釋에 관한 문제이다. 즉 Schnieider<sup>2</sup>, Oaks, Robinson<sup>3</sup> 및 Willbourn<sup>4</sup> 등은 主鎖上에서 數個의 methylene 單位가 非結晶質部에서 緩和할때 일어나는 피크라고 제안하였으며 그후 Boyer<sup>5</sup>는 分子鎖의 모양을 한“C”자 모델을, Schatzki<sup>6</sup>는 有名한 crankshaft 모델을 提案하였다. 일본의 Saito 및 기타 사람들은 소위 “local mode” 理論을 提案하고 역시 分子鎖片이 非結晶質相에서 制動을 받아가며 局部的으로 回轉振動을 한다고 結論을 내렸다. 그러나 反面에 Pechold<sup>8</sup>, Sinnott<sup>9</sup>, Illers<sup>10</sup> 및 Takayanagi<sup>11</sup> 등은 結晶相内の 缺陷에 起因하는 緩和과정이란 증거를 提示하였으며 Peterline<sup>12</sup>은 lamellae 구조에서 結晶相과 非結晶質相의 경계부분의 결합을 많이 포함하고 있는 準結晶相에서 일어나는

현상이라 설명하고 있다.

피이크의 종류에 대해서는  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  등은 일찍부터 잘 알려져 있었으나 1971년에 Papir 및 Baer<sup>13</sup>는 고밀도 polyethylene (HDPE)에서 40K 부근에 일어나는  $\delta$  피이크의 존재를 확인하였으나 그 生成原因에 대해서는 아직도 확실하지 않다하다. 1961년에 Wolf<sup>14</sup>는 HDPE에서  $\alpha$ 보다 더 높은 온도영역에서  $\alpha'$  및  $\alpha''$ 은 작은 피이크들의 존재를 확인하고  $\alpha'$ 은 結晶의 용접 부근에서 結晶粒들이 새로운 組織의秩序를 찾기위한 운동에 起因하며  $\alpha''$ 는 結晶의 용융과정과 관련이 있을 것이라고 제안하였다.

Sinnott<sup>9</sup>는 1966년에  $\gamma$ 의 지은부에 새로운  $\gamma_2$  피이크가 존재하는 것 같으나 따로 분리해 낼 수 없다고 하였다. 이런 문제들에 관련하여 고찰해 볼 목적으로 본인은 入手된 저밀도 polyethylene (이하 LDPE)의 一種에 對하여 100K 부터 용접인 380K 부근의 온도 범위에서 내부마찰의 온도특성을 관측하였으며 複合피이크를 單一緩和 피이크로 分解하는 방법과 "local mode" 이론의 개념에 立脚하여  $\gamma$  피이크에 對한 새로운 解釋을 試圖하여 보았으므로 우선 검토된 內容을 발표하고자 한다.

## II. 試料의 特徵

試料은 용접용으로 사용되는 시판의 LDPE를 사용하였으며 그의 詳細한 特性은 不明하였으므로 다음과 같은 實驗으로 그 特徵의 概要를 調査하였다.

### A. 延伸率

Instron에서 5cm/min의 引張速度로 파괴시까지의 延伸길이를 測定한 결과 延伸율은 4.5 정도였으며 HDPE에 對한 값은 10정도 임으로 우선 LDPE임이 확인 되었다.

### B. 相對的 結晶度

X線 特性에서 結晶部에 起因하는 (110) 및 (200) 피이크의 面積과 그 밑部分에 나타나는 halo의 面積比로 부터 相對的 結晶度を 計算한 결과 약 0.25 정도이었으며 보통의 LDPE에서의

값 0.3~0.4보다 相當히 적음이 확인되었다.

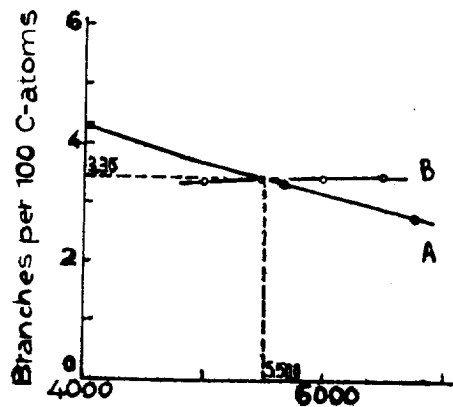
### C. 數平均的 分子量과 側鎖의 分岐度

I·R에서 1,460cm<sup>-1</sup> 부근의 큰 피이크는 methylene에서 H원자의 scissoring에 起因하고 있으며 1,337cm<sup>-1</sup> 부근의 중간세기의 피이크는 分子鎖端 또는 側鎖端에 位置한 methyl기의 bending 운동에 起因하고 있다. 1,460cm<sup>-1</sup>을 기준으로 보고 計算된 1,337cm<sup>-1</sup>의 mm<sup>-1</sup>當의 吸收係數를 K<sub>1,337</sub>이라 하면 炭素原子 100個當 methyl기의 농도는  $[\frac{|\text{CH}_3|}{|\text{C}|}] \% = 1.30 \times K_{1,337}$ 의 관계<sup>15</sup>가 있으며 또 炭素原子 100個當 分岐度는 數平均分子量을  $\bar{M}_n$ 라 할때  $[\text{branches}/100 \text{ cabon}] = \frac{14}{15} \left[ \left( \frac{|\text{CH}_3|}{|\text{C}|} \right) \% - \frac{3,000}{\bar{M}_n} \right]$ <sup>16</sup>의 관계가 있다.

Perkin Elmer 225로 測定된 값은 K<sub>1,337</sub>=3.32 mm<sup>-1</sup>이었으며 이 값으로부터

$$[\text{branches}/100 \text{ cabon}] = \frac{14}{15} \left( 4.32 - \frac{3,000}{\bar{M}_n} \right) \quad (1)$$

의 식을 얻었다. 한편 一連의 PE에 있어서 分子鎖의 길이가 길어질수록 分岐度나 不飽和度는 줄어드는 경향이 있으며  $\bar{M}_n$ 와  $[\text{branches}/100 \text{ cabon}]$ 의 관계는 다음 Fig. 1에서 特性A<sup>17</sup>와 같이 표시된다. 식 (1)에서 계산된 特性 B를 Fig. 1에 同時에 그려넣어 그 交點으로부터는 방



number averaged molecular weight

Figure 1. A method of the simultaneous determination for the degree of branch per 100 carbon atom and number average molecular weight on a LDPE.

법으로 分岐度는  $3.35 \cdot \bar{M}_n$ 는 5,500 정도의 값을 얻었다.

D. 側鎖길이의 分布

I·R에서  $880\text{cm}^{-1}$ ,  $900\text{cm}^{-1}$ ,  $947\text{cm}^{-1}$  부근의 적은 피크들은 側鎖의 길이와 관계되어 있으며 각각 vinyl형의 긴 側鎖, butyl 및 ethyl기의 농도에 비례한다.

Fig. 2에서 알 수 있는 바와같이 側鎖는 거의 ethyl형으로 되어 있으며 vinyl형 長側鎖가 상당량 들어 있음을 알 수 있었다.

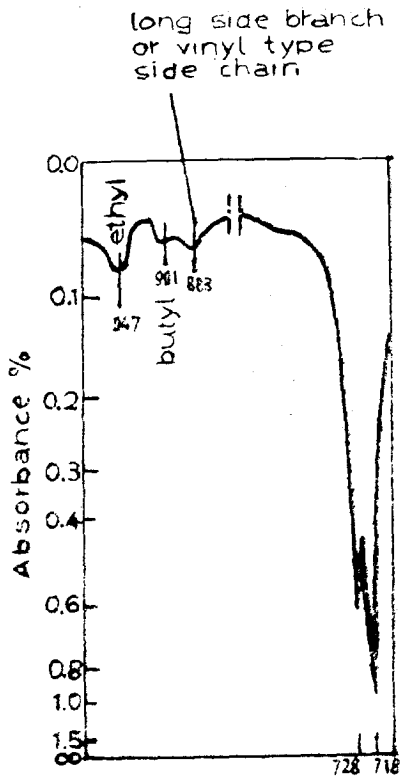


Figure 2. Infrared spectrum ranging from  $1000\text{cm}^{-1}$  to  $700\text{cm}^{-1}$  for the specimen.

III. 測定結果

粘彈性에서 應力과 變形사이의 位相差角  $\delta$ 의 測定方法은 여러가지 있으나 여기서는 비틀림 振子の 自由減衰法을 사용하였다. 잘 아는 바와

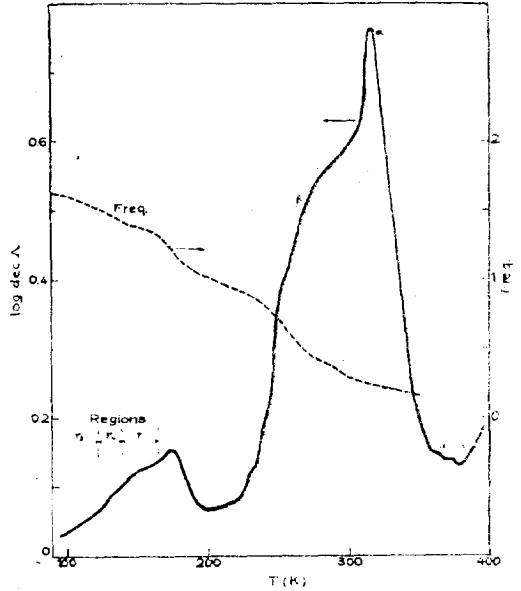


Figure 3. The characteristics of internal friction dependent on temperature for the test specimen of a kind of LDPE.

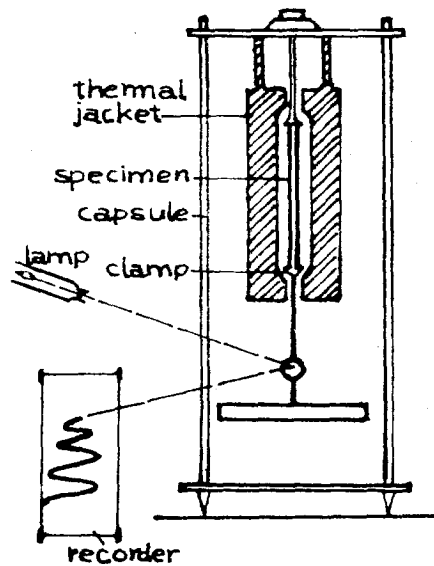


Figure 4. Schematic drawing to show the principle of torsion pendulum.

같이 減衰振動에서 인접한 두 진폭을 각각  $A_n, A_{n+1}$  이라하면 對數減衰率  $A = \ln \frac{A_n}{A_{n+1}} \approx \pi \tan \delta$ 의 관계가 있다. 測定器로서는 100K 부터 常溫까지의 범위인 경우에는  $K\epsilon$  型振子를 사용하였으며 常溫에서 軟化點(약 380k)까지의 범위인 경우에는 試料의 溫度分布를 고르게 할 수 있게 考案된 Inverse  $K\epsilon$  型 振子를 사용하였다. 진폭의 기록장치로는 Paris Sefram社製 Photodyne을 利用하였고 振子が 장치된 캐슬안은  $4 \times 10^{-1}$  torr 정도로 排氣하였으며 본 진자의 진동수는 200k에서 1Hz 정도 되게 추의 무게를 조절하였다. 이와같은 조건에서 測定된 시료의 내부마찰 특성은 Fig. 3과 같고 Fig. 4는  $K\epsilon$  型 비틀림진자의 원리를 표시한 약도이다.

IV. 檢 討

일반적으로 내부마찰의 연구에 있어 관심은 그 緩和機構의 해명에 집중되어 왔다.  $\gamma$ 에 對하여는 서론에서 一部言及 한바 있으며, 活性化에너지에 對하여는 LDPE의 경우 12Kcal/mol, HDPE에서는 1.5Kcal/mol 정도임이 알려져 있다.  $\beta$ 에 對하여는 Kline<sup>18</sup> 등에 依하여 非結晶 質相에서 側鎖의 완화과정에 起因함이 明白하게 입증되었으며 그 활성화 에너지는 測定者에 따라 큰 差異가 있으나 大略 20~100Kcal/mol의 넓은 범위에 분포 된다고 보고되어 있다<sup>25</sup>.  $\alpha$ 에 對하여는 여러사람들에 依하여 結晶相에서 일어나는 현상임이 밝혀졌으며 Takayanagi 등은 "local mode" 理論에 따라  $\gamma$ 와 類似한 緩和過程이라 보았다. 그러나 여기서 明白한 사실은 각 피이크들은 單一緩和 피이크가 아니고 複合피이크란 점이다. 본 研究에서는 複合피이크는 有限 個로된 Debye의 單一緩和 피이크의 疊으로 近似的 分解가 가능하다는 假定下에 實驗結果를 解析하고자 한다. 一般의 粘彈性物質에서 Debye의 單一緩和 피이크에 對하여  $\tan \delta = \frac{M_U - M_R}{\sqrt{M_U M_R}} \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}$ ,  $\tau = \frac{1}{\nu_0} e^{\frac{E}{RT}}$  임으로  $\omega \tau = e^z$ 라 하면 對數減衰率  $A = A \operatorname{sech} z \dots (2)$ 로 표시된다. 여기서  $M_U, M_R$ 은 緩和前後의 彈性率이며  $\tau$ 는 應力緩和時間과 變形緩和時間의 幾何平均이

다.  $\nu_0$ 는 소위 preexponential 因子이며  $e^{\frac{E}{RT}}$ 의 엔트로피項까지 포함되어 있고 E는 活性化에너지  $R \approx 2 \text{cal/mol}$ 은 가스常數,  $\omega$ 는 실험진동수, A는 緩和의 세기를 표시한다. 지금  $z = \ln \frac{\omega}{\nu_0} + \frac{E}{RT}$  임으로  $|z| \geq 2$ 에서  $\ln A = \ln A \pm \left( \ln \frac{\omega}{\nu_0} + \frac{E}{RT} \right) = \cos n t \pm \frac{E}{RT}$ 로 되며 半對數 눈금에서  $\frac{1}{T}$ 에 對한 A特性的의 兩脚部는 直線이 되고 그 傾斜로부터 활성화에너지가 계산된다. 본인은 半對數 눈금에 옮긴 複合緩和特性을, 미리 마련된 각 활성화에너지에 對한 單一緩和曲線의 標準型들과 比較하는 方法으로, 單一緩和 피이크群으로 分解하는 方法을 연구하여 그 實用性을 立證한 바 있다<sup>19</sup>. 이 方法으로  $\gamma$  및  $\beta$ 의 低溫部를 分解한 결과는 Fig. 5와 같고 분해된 각 피이크의 세기,

Table I. The Activation Energy, Temperature and Relaxation Strength for the Respective Single Peak obtained by The Proposed Decomposition Method

peak number	activation energy Kcal/mol	Peak temperature		peak height (A)
		$(1/T) \cdot 10^3 (K^{-1})$	T(K)	
1	28.5	4.04	248	0.150
2	22.5	4.20	238	0.100
3	22.0	4.40	228	0.084
4	18.0	4.68	214	0.045
5	17.0	4.89	205	0.038
6	16.0	5.21	192	0.034
7	16.0	5.48	183	0.064
8	14.0	5.72	175	0.100
9	14.0	5.98	167	0.069
10	14.0	6.21	161	0.060
11	12.5	6.44	155	0.060
12	12.0	6.67	150	0.059
13	12.0	6.94	144	0.055
14	11.5	7.26	138	0.054
15	10.0	7.58	132	0.047
16	9.25	7.64	126	0.041
17	9.25	8.36	118	0.034
18	9.25	8.77	114	0.028
19	9.25	9.18	109	0.020
20	9.25	9.52	105	0.014
21	7.00	9.80	102	0.012

에너지, 온도 등에 대한 값은 Table I.과 같다. 또 이 분해방법에서는 測定과정에서 들어오는 background는 미리 推定하여 測定値에서 除去되어 있음을 言及하여 둔다.

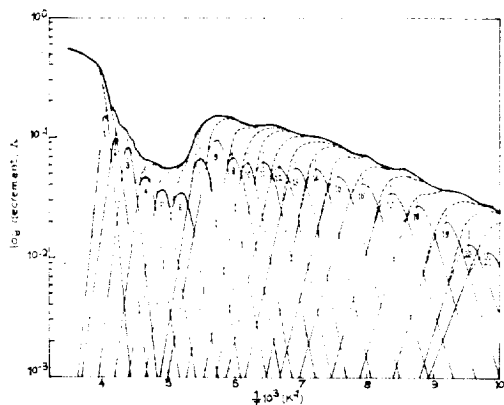


Figure 5. The results obtained by the method to decompose into single relaxation peaks for the low temperature region of  $\gamma$  and  $\beta$  peaks.

Fig. 5를 참조 하면서 Table I을 검토하여 보면 분해된 피이크는 몇개의 群으로 나눌수 있다. 즉 제 1군(1~3)은  $\beta$ 의 저온부이며 활성화 에너지는 22~28kcal/mol 이고 본 분해방법을 고온측으로 확대하면 더높은 에너지의 성분 피이크로 분해될수 있음이 쉽게 짐작 된다.

실로  $\beta$ 는 20kcal/mol 이상에서 넓은 범위의 에너지 분포를 가진 단일피이크들의 複合體임을 알수 있다. 제 2군(4~7)은 16~18kcal/mol의 값을 가지며 이 부분은 일반적으로  $\beta$ 와  $\gamma$ 의 左右 끝부분이 重疊되는 곳 또는 피이크가 존재하지 않는 곳으로 처리되고 있으나 測定器의 background는 既述한바와 같이 이미 除去되어 있으므로 세기가 적은 一群의 피이크가 존재하는 영역임이 확실하다. 제 3군(8~10)의 複合곡선의 피이크점은 170k 부근에 나타나며 에너지는 약 14kcal/mol 정도이다. 이 값을 참고하면 HDPE에서 관측되는  $\gamma$ 의 값과 비슷하나 이것은 150k 부근에서 관측되고 있으므로 같은 機構라고 판

단하기는 困難하며 앞으로의 研究가 必要하다. 다음 제 4군(11~14)의 複合곡선의 피이크점은 150k 부근에 나타나고 있으며 에너지도 12kcal/mol 이어서 LDPE에서 잘 알려져 있는 전형적인  $\gamma$  피이크이다. 제 5군(15~20)의 複合곡선의 피이크점은 Fig 3에서도 125~130k 사이에서 그 存在의 흔적을 찾아볼 수 있으며 9~10kcal/mol의 에너지를 가지고 있다.

Sinnott<sup>9</sup>는 單結晶에 對한 관측에서 113 k 부근에서 적은 피이크점을 관측하고  $\gamma_2$ 의 존재를 암시하였는데 外見上의 온도에는 약간 차이가 있으나 제 5군을  $\gamma_2$ 에 對應시켜 보면 그 활성화 에너지는 9~10kcal/mol 정도의 값이 되어야 할 것이다. 또  $\gamma_2$  以下에도 약 7kcal/mol의  $\gamma_3$ 가 存在함도 Table I에서 豫見할 수 있다. 일반적으로 Debye의 單一緩和理論에서 피이크점은  $\omega\tau=1$ 에서 일어남으로 피이크점 온도를  $T_m$ 이라 하면  $E=RT_m \ln\left(\frac{\nu_0}{\omega}\right)$  또  $\nu_0=\nu_0' e^{\frac{4S}{R}}=10^{18}$ 라 하면 본 실험에서  $\omega \approx 1$ ,  $R=2\text{cal/mol}=2 \times 10^{-3} \text{ kcal/mol}$  임으로  $E=4.6nT_m 10^{-3} [\text{kcal/mol}]$ 이 된다. 여기서 指數 n의 값으로서 금속에서는 大略 11~16 범위에 있으나 高分子물질에서는 온도에 의한 체적 팽창이 금속보다 크므로 엔트로피 변화  $\Delta S$ 도 커서 n의 값도 커질 것이 豫想된다. 지금 Table I의 각 피이크의 활성화에너지와 피이크점온도의 관계를 그려보면 Fig. 6에서 볼수 있는 바와같이  $n=18$  선상을 中心으로 分散되어 있다.

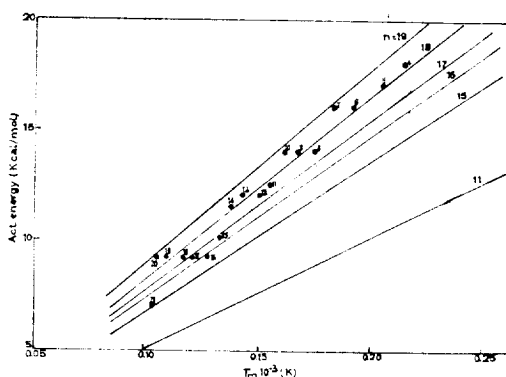


Figure 6. Interrelation between peak point temperature and activation energy of the decomposed relaxation peaks.

따라서  $\gamma$  영역에서의 활성화에너지에 대한 실험식은  $E=82.8T_m \times 10^{-3} \text{kcal/mol} \dots (3)$ 으로 近似시킬수 있으며 Table I.의 값이 (3)식에서 구한 값과 다소 차이가 있는 부분이 있는 것은 본 분해 방법의 기술상 제약 때문이다.

一般的으로 高分子物質의 分子鎖의 緩和에 관한 理論에서 大部分의 모델은 分子鎖片이 퍼텐셜 장벽을 넘나드는 것을 토대로 하고 있으나 Saito<sup>72)</sup>등에 의하면 分子鎖片이 부근에 형성된 임계체적 안에서 周圍의 制動을 받아가며 定常波的인 回轉振動을 한다는 假定하에서 local mode 理論을 전개시켰다. 지금 임계체적을 자유체적의 개념으로 해석할수 있다면 온도 T에서 자유체적<sup>21</sup>  $V_f$ 는  $V_f = \frac{1}{6\pi} (KT)^{3/2} = K_1 T^{3/2} \dots (4)$ 이며 여기서  $\epsilon$ 는 單位面積當의 표면 에너지이며  $K_1$ 은 溫度T를 제외한 나머지 부분을 통합한 상수이다. 따라서 전표면 에너지 E는  $V_f^{2/3}$ 에 비례할것이므로  $E=K_2 T \dots (5)$ 가 된다. 分子鎖片에 回轉振動을 하기위하여 隣接分子鎖로부터 離脫하는데 필요한 에너지는 E에 비하여 대단히 적

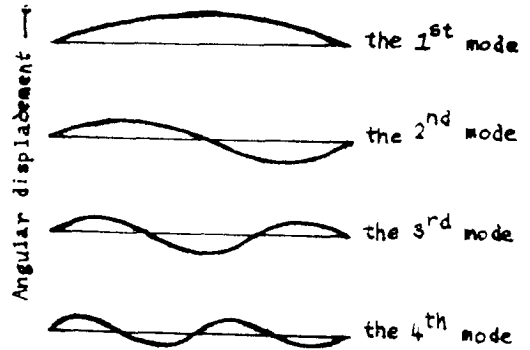
**Table II.** Comparison of Peak Temperatures and Activation Energies between the Groups of Peaks Obtained by the Decomposition Method and those Obtained by the Use of the Concept Based on Local Mode Theory

items	modes	1 <sup>st</sup>	2 <sup>nd</sup>	3 <sup>rd</sup>	4 <sup>th</sup>
$(1/T)10^4$	calculation	4.22	6.67	8.77	10.6
	analysis	4.20	6.67	8.77	9.80
W	calculation	19.2	12	9.12	7.50
	analysis	22.5	12	9.25	7.00

음으로 자유체적의 형성에너지를 分子鎖片의 緩和에 필요한 활성화 에너지로 본다면 (3)과 (5)는 동일 내용을 표시하는 식으로서 그 내용이 잘 一致하고 있다.

지금 150k에서의  $\gamma$  피이크를 Fig. 7에서 제 2 mode에 對應시키고 각 mode의 완화에 필요한 자유체적은 인접한 마디점 사이의 길이에 비례한다는 가정하에 (4) 및 (5)식으로 부터 각 mode

의 진동이 일어날 피이크점 온도와 에너지를 구하고 또 Table I의 내용과 대조하여 보면 Table II를 얻을수 있다.



**Figure 7.** Schematic representations for the fundamental and higher modes in the stationary torsional vibration of molecular chain segment within the restricted free volume.

Table I, II를 비교하여 볼 때 제 2차 mode를 제 4群的  $\gamma$ 에 對應시키면 제 3次 mode는 제 5群的  $\gamma_2$ 에 또 제 4次 mode는 제 5群 以下の  $\gamma_3$ 에 對應함을 알 수 있다.

다만 제 1차 mode는 外見上 제 1群的 피이크에 對應하고 있으나 이 부분은 元來  $\beta$ 의 低溫부분이며  $\beta$ 는  $\gamma$ 와는 다른 機構에 의하여 發生하는 것이므로 對應관계를 論하는 것은 無意味하다. Willbourn等에 의하면 LDPE는 半結晶質수지이므로 非結晶質部에서 methylene 主鎖가 完화하는  $T_{g1}$ , 즉 150k 부근과 alkylidene 側鎖가 完화하는  $T_{g2}$ , 즉 230k 부근의 二重 유리전이 온도를 인정하고 있다. 제 一群的 피이크가 일어나는 온도 240k는  $T_{g1}$ 보다 너무 높으므로 methylene 主鎖에서 회전진동에 필요한 양단의 마디점을 얻을 수 없어 제 1차 mode는 일어날수 없는 것으로 생각된다. 또 제 2차 mode가 非結晶質部의 主鎖의 完화에 起因한다면 제 3, 제 4次 mode가 일어나는 온도는 非結晶質部가 完화할 수 있는 온도 이하이므로 非結晶質部 근처의 準結晶部에서 缺陷부근의 自由體積을 利用하여 일어나는 것이라고 看做할 수 밖에 없다. 제 2

군 피이크의 발생 기구에 대해서는 현재로서 전연 언급할 자료나 연구가 없다. 다만 Tobolsky<sup>23</sup>는 여기서 제 2군의 의제 3 차피이크점 온도에 해당하는 192k 를 유리전이 온도로 提案한 바 있으며 Boyer<sup>24</sup>는 제 2차 피이크 온도에 해당하는 205k 를 유리전이 온도로 提案한 바 있음을 지적하여 둔다.

V. 結 論

入手된 試料의 特性을 확인하기 위한 一連의 物理的 실험방법을 紹介하였다. 이와같은 方法에 따라 결정된 본시료의 特性으로, 相對的 結晶度는 약 0.2, 數平均分子量은 약 5,500, 炭素原子 100個當의 側鎖分岐度는 약 3.35이며 側鎖는 주로 ethyl 형이며 vinyl 형 長側鎖도 상당량 들어 있는 것으로 나타났다.

이 시료에 對하여 內部마찰의 溫度特性을 觀測하고  $\gamma$  피이크 부근 領域을 近似的으로 Debye의 單一緩和 피이크군으로 分解해 본 결과 活性化에너지를 상당히 달리하는 5개群의 單一緩和集團을 얻었다. 결과적으로  $\beta$ 에서  $\gamma$ 로 轉移하는 溫度영역에는 16~18kcal/mol의 에너지를 가진 제 2群의 적은 피이크들이 存在하며 제 4群은 LDPE에서 잘 알려진 12kcal/mol의  $\gamma$ 에 對應함을 알았다.

또 제 5群은 Sinnott가 指摘한  $\gamma_2$ 에 該當하며 그 활성화 에너지는 약 9kcal/mol이며 또  $\gamma_2$ 以下에서도 7kcal/mol의  $\gamma_3$ 가 存在함을 豫言할 수 있었다. 各群의 상관관계를 검토하기 위하여 "local mode" 理論의 基本概念에 立脚하였으며, 지금 一定길이의 主鎖가 溫度에 따라 許容된 自由體積內에서 制動을 받아가며 定常波의 回轉振動을 한다고 생각하고 제 2振動 양상을 제 4群의  $\gamma$ 에 對應시켜 보면 제 3振動樣相은 제 5群의  $\gamma_2$ 에 第4振動樣相은 제 5群以下의  $\gamma_3$ 에 對應되며 피이크點 溫度나 활성화 에너지의 값은 計算에서 얻은 결과와 分解方法에서 직접 얻어진 결과와 잘 一致하였다. 또 LDPE에 관한 Willbourn의 二重전이온도에 관한 提案을 참고하면서,  $\gamma$ 의 緩和가 lamellae 層間의 非質部에서 일어나는 현상이라 가정 한다면,  $\gamma_2, \gamma_3$ 는 當然

히 이 부근의 準結晶內에서 일어나는 緩和이며 Peterlin 및 Takayanagi 등이 제안한 結晶相內의 缺陷緩和論에 매우 접근함을 알 수 있다.

References

1. N. Kusumoto, T. Yamamoto, and M. Takayanagi *J. Polym. Sci. Part A-2*, Vol. 9 (1971).
2. K. Schnieder Wolf, *K. Kolloid.* 8, 127 (1953).
3. W. G., Oaks, Robinson, D. W., Robinson, D. W., *J. Polym. Sci.*, 14, 505 (1954).
4. A. H., *Trans. Faraday Soc.*, 54, 717 (1958).
5. R. F., Boyer, *Rubber chem. Technol.*, 36, 1303 (1963).
6. T. E., Schatzki, *J. Polym. Sci.*, 57, 496 (1963).
7. S., Saito, *Kolloid Z.* 189, 116 (1963).
8. W. S., Pechold, Blasenbrey, S., Woerner, S., *Kolloid Z. J. Polym.*, 189, 14 (1963).
9. K. M., Sinnott, *Rheol. Acta*, 3, 194, 202 (1964).
10. K. H., Illers, *J. Appl. Phys.*, 37, 3385 (1966).
11. M., Takayanagi, *Proc. Intern. Congress Rheol. 4<sup>th</sup>*, Kyoto, Japan 1963, 161 (1964).
12. E. W., Fisher, Peterlin, A., *Makromol. chem.*, 74, 1 (1964).
13. Yoram. Papir, Eric, Baer, *J. Appl. Phys.*, 42, 4667 (1971).
14. K., Wolf, *z. Elektrochem.*, 65, 604 (1961).
15. Zbinden, *Infrared Spectroscopy of High Polymers*, p. 23, Academic Press (1964).
16. F. M., Rugg, Smith, J. J., Wartman, L. H., *J. Polym. Sci.*, 11, 1 (1953).
17. *Discussions Faraday Soc.*, 9, 238 (1950).
18. D. E. Kleine, J. A. Sauer, and A. E. Woodward, *J. Poly. Sci.*, 22, 455 (1956).
19. B. H. Kim, An Internal Friction Study of Morphology and Radiation Effedts in Low Density Polyethylene., Thesis submitted to *Polymer (Korea)* Vol. 4, No. 1, January 1980



저밀도 Polyethylene의 内部摩擦 Spectrum과 그 해석에 관한 研究

- the Universite Libre de Bruxelles, (1972).
20. N. G. McCrum, et al, Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids p,p 182~185, John Wiley and Sons (1967).
  21. F., Bueche, Physical Properties of Polymers, p. 87, Wiley-Interscience John Wiley, (1967).
  22. A. H., Willbourn, *Trans. Faraday Soc.*, **54**, 717 (1958).
  23. A. V., Tobolsky, et al, *J. polym. Sci.*, **54**, 175 (1961).
  24. R. F. Boyer, *Rubber Rev.*, **34**, 1303(1963).
  25. W. P. Mason, physical Acoustics vol. II - Part B p.108 Academic press (1965).