

폴리에틸렌 블렌드의 열적, 동역학적 및 유변학적 특성

이 호 석** · 조 규 철* · 황 규 먼* · 이 병 형* · 최 순 자†

인하대학교 화학공학과, *유공대덕기술원, **삼양그룹중앙연구소

(1996년 1월 8일 접수)

Thermal, Dynamic Relaxational and Rheological Properties of the Blends with Polyethylenes

Hoseok Lee**, Kyuchool Cho*, Kyumyeon Hwang*, Byoung H. Lee,* and Soonja Choe†

Department of Chemical Engineering, Institute of Polymer Science and Engineering,

*Taedok Institute of Technology, Yukong Ltd., Taejon 305-370, Korea

**Sam Yang Group R & D Center, 63-2, Hwaam-Dong, Yusung-gu, Taejon 305-348, Korea

Inha University, # 253, Yonghyun-Dong, Nam-Ku, Incheon 402-751, Korea

(Received January 8, 1996)

요약: 1 옥텐을 코모노머로 만든 선형 저밀도 (LLDPE), 저밀도 (LDPE) 그리고 고밀도 폴리에틸렌 (HDPE)의 세 블렌드 시스템의 고체와 용융 상태에서의 상용성을 관찰하기 위하여 용융과 결정화 거동, 동역학적 이완 현상 그리고 유변학적 거동을 DSC, DMTA 그리고 RMS를 이용하여 연구하였다. LLDPE/LDPE의 블렌드는 용융과 결정화 과정에서 서로 다른 결정 형성을 보여주는 두 개의 흡열과 발열 피크를 각각 보여 비상용으로 생각되며, 동역학적 완화에서 블렌드의 β 와 γ 이완은 블렌드들이 단중합체들과 연관된 거동을 보여 무정형상에서 두 성분이 상용성을 갖는다고 판단된다. 용융 점도의 블렌드 조성별 분석에서 약한 positive deviating blend (PDB) 경향을 보이나 높은 전단속도에서는 상용성을 보이리라 예상한다. LLDPE/HDPE는 블렌드 전 조성에서 용융과 결정화 과정에서 하나의 흡열 또는 발열 피크가 나타났으며, HDPE의 양이 증가함에 따라 블렌드의 용융열과 결정화열이 선형적으로 증가하였다. 동역학적 α , β 그리고 γ 전이 거동은 전형적인 상용성 블렌드의 특성인 구성 성분의 중간적인 거동을 나타내었으며, 전단속도에 상관없이 전 블렌드 조성에 걸쳐 용융 점도는 log additive rule에 일치한 결과로부터 고체와 용융 상태에서 모두 상용성 블렌드 시스템이다. LDPE/HDPE 블렌드에서는 80% LDPE를 제외한 전 블렌드에서 HDPE가 지배적인 하나의 용융 또는 결정 피크가 관찰되었다. α 전이 거동은 HDPE에 의하여 지배되었으며, β 와 γ 는 구성 성분간의 중간적인 거동을 보였다. 용융 복합 점도의 log additive rule에 의한 분석으로 이 시스템도 용융 상태에서는 상용성의 가능성을 보였다. 세 블렌드 시스템의 WAXD 실험에서, LLDPE/HDPE 블렌드에서 (110) 격자 간격이 약간의 차이점을 보인 것을 제외하고는 격자 간격의 특별한 변화가 관찰되지 않았다.

ABSTRACT: Extensive melting and crystallization behaviors, dynamic mechanical relaxations, and rheological properties in three blends systems between linear low-density (LLDPE) (1-octene comonomer) with low-density (LDPE) and high-density polyethylene (HDPE) have been carried out to investigate the miscibility in the solid and melt states by using differential scanning calorimeter (DSC), dynamic mechanical thermal analyzer (DMTA) and rheometrics mechanical spectrometer (RMS). In the LLDPE/LDPE blends, two distinct endotherms during melting or exotherms in crystallization were observed indicating the formation of separate crystals. The dynamic mechanical relaxations of the blends showed the associated behavior with homopolymers in the β and γ regions, implying that two constituents are miscible in the amorphous phase, while the LLDPE dominates the α transi-

tion. The slight positive deviating blend (PDB) behavior of the melt viscosity indicates a possibility of immiscibility, but miscibility is suggested under severe processing condition. In the LLDPE/HDPE system, a single peak was evident over the entire range of the blend compositions during melting and crystallization due to the cocrystallization. The heat of fusion or crystallization of the blends was linearly varied by the incorporation of HDPE. The dynamic mechanical α , β and γ relaxations of the blends displayed the intermediate behaviors of the constituents, which were reminiscent of the characteristics of typical miscible blends. Log additive behavior of the melt viscosity supports that this system is miscible in the solid and melt states. In the LDPE/HDPE blend, a single melting or crystallization peak which was strongly influenced by the HDPE was observed for the most blend compositions except the 80% LDPE. The α relaxation was dominated by the HDPE, while the β and γ ones showed intermediate behavior of the constituents. Miscibility might be presented based on the log additive rule of the melt viscosity. Thus this system is suggested to be miscible in amorphous phase and melt states, while immiscible in crystalline phase. In the WAXD studies, the three blends systems imply no discrete difference in lattice spacing except a slight increase in (110) diffraction on the LLDPE/HDPE.

Keywords: miscibility, amorphous phase, crystalline phase, solid and melt states, dynamic relaxational and rheological properties, polyethylene blends, 1-octene comonomer LLDPE.

서 론

폴리에틸렌은 제조 방법과 성능면에서 고려될 때 고압법 폴리에틸렌(저밀도 폴리에틸렌)과 경저압법 폴리에틸렌(고밀도 폴리에틸렌)으로 생산되어왔다. 그러나 현대에는 제조 기술의 현저한 혁신에 의해 중저압법에 의한 저밀도 폴리에틸렌의 제조도 가능하게 되었고, 고압법 폴리에틸렌과 중저압법 폴리에틸렌의 개념은 명확하지 않게 되었다.

1-부텐, 1-헥센, 1-옥텐 등의 α -올레핀과 에틸렌의 공중합체인 LLDPE는, 공단량체의 분자내의 변화로 인한 복잡한 용융 거동이 관심의 대상이 되고 있다.^{1~3} LLDPE는 상업용 LDPE와 비교하여 볼 때 인장 강도 뿐만 아니라 heat sealing과 용력 균열 저항도 등에서 우수한 성질을⁴ 나타내는 반면 가공성에 문제가 있다. 그리하여 LLDPE의 용도로는 그 장점인 hot-tack성, 내충격성과 내열성이 좋은 것 등에서 포장용 필름, 식품용기, 전선회복, 파이프 등 많은 분야로 수요가 증대되고 있다. 일반적으로 LLDPE의 물성에 영향을 주는 인자는 분자량, 분자량 분포 그리고 짧은 측쇄(SCB: short chain branch)로서 분자량이 크고 그 분포가 좁을수록 기계적 물성은 증가하게 되

지만 가공성의 저하를 초래하여 문제가 있기도 하다. SCB는 밀도와 직접적인 관계가 있는 것으로 밀도 0.919 g/cm³의 경우 1,000개의 탄소당 약 12개의 SCB가 있으며, 그 수가 증가할수록 밀도는 낮아지면 서^{5,6} 결정화도도 낮아지게 된다. 최근 Dow, Exxon 등에서는 분자량 분포 및 SCB 등을 공정중에서 조정 혹은 설계할 수 있는 소위 CGCT(constrained geometry catalyst technology)라고 불리는 metallocene 촉매 및 공정 기술을 개발하여 LLDPE의 상용 범위를 더욱 확대시키고 있으며, 최근에는 LLDPE가 특수한 응용에서 다른 폴리에틸렌과 블렌딩하여 사용되거나 다른 급의 폴리에틸렌을 대체하는 상황까지 이르렀다. 이에 비하여 LDPE는 1,000개의 탄소당 30여개의 측쇄를 지니고 있으며, LLDPE보다 더 많은 SCB와 LCB(long chain branching)를 함유하고 있어 주쇄와의 분간이 어려울 정도이며, HDPE의 경우에는 1,000개의 탄소당 5개 미만의 측쇄를 지니고 있다.

주쇄 구조에서의 LLDPE, LDPE 그리고 HDPE 사이의 유사성은 공결정화 뿐만 아니라 상용성 혼합물의 가능성을 내포하고 있다.⁷ LLDPE는 많은 긴 사슬을 지니고 있어 그것의 주쇄와 구별할 수 없는

LDPE와 밀도의 차면에서는 유사성을 지니지만, 고밀도이며 측쇄가 거의 없는 HDPE와는 분자적 사슬면에서 유사성을 보인다.

LLDPE와 다른 폴리에틸렌들의 블렌드, 즉, LLDPE/HDPE,⁸ MDPE (medium-density polyethylene)/LLDPE,⁹ LLDPE/LDPE,^{10,11} 그리고 LDPE/HDPE¹² 등이 여러 학자들에 의하여 조사되어 왔다. 상업용 HDPE와 LLDPE (에틸렌-1-부텐 공중합체)의 연구에서는⁹ 결정화 속도에 무관하게 구성 성분 사이에서 공결정화가 일어나고, α , β 그리고 γ 전이 지점에서 이들 블렌드는 전형적인 상용성 블렌드에서 볼 수 있는 중간적인 역학적, 광학적 거동을 보였다. 반면에 에틸렌-1-부텐의 LLDPE/LDPE¹¹ 시스템에서 50/50 블렌드의 경우, β 와 γ 영역에서의 역학적 이완 거동은 LLDPE에 의하여 지배되었으며, α 영역에서는 반대의 경향이 관찰되었다. 분별화된 폴리에틸렌 혼합물의 경우, 다른 결정화 조건들이 다른 결과를 초래하기도 하였다.¹³

Utracki는¹⁴ LDPE를 기준으로 하여 LLDPE, LDPE 그리고 PP (polypropylene) 등과 블렌딩하여 용융 상태에서의 거동을 살펴보았는데, 대부분의 블렌드들이 log additive rule에서 벗어나는 경향을 보였으며 계면에 상호 인력이 작용하였을 경우, 로그 점도의 선형 이로부터의 positive deviation을 나타냈으며, 그들이 서로 반발하였을 경우 negative deviation을 나타내었다.

그리하여 본 논문에서는 생산성, 가공성, 생산 단가 그리고 특히 재활용의 영역에서 점점 그 관심이 증대되고 있는 폴리올레핀류 중 1-옥텐을 코모노머로 하여 만들어진 LLDPE를 이용하여 폴리에틸렌 블렌드의 용융과 결정화 거동, 용융 상태의 유변학과 동역학적 α , β 그리고 γ 전이 현상을 조사하여 이들 블렌드의 고체와 용융 상태에서의 상용성을 연구하였다. DSC와 WAXD로 고체 상태의 결정 영역의 거동을 관찰하였고 I MTA로 고체 상태의 결정과 무정형상의 상거동을 살펴보았으며, RMS로 용융 상태의 유변학적 거동으로 용융상에서의 상용성을 관찰하였다.

실 험

시료 및 시편 제조. 본 연구에서 사용된 시료들은

Table 1. Characteristics of the Materials

	LDPE	LLDPE (1-octene/1-butene) ^c	HDPE
Brand name	5316 ^a /210H ^b	FQ110/FU149M	BD 800
Density(g/cm ³)	0.920/0.920	0.919/0.919	0.953
Melt index (g/10min)	0.80/0.30	0.90/1.0	0.25

^a: used in LLDPE/LDPE system.

^b: used in LDPE/HDPE system.

^c: LLDPE의 공중합체 종류.

상업용 물질들로서 이들 제품의 특징을 Table 1에 나타내었다. LLDPE와 LDPE 그리고 HDPE, LDPE와 HDPE 등은 이축 압출기(Brabender PL 2000)를 이용하여 각각 100/0, 80/20, 60/40, 50/50, 40/60, 20/80 그리고 0/100의 질량비로 85 rpm하에서 용융 블렌딩하였다. LLDPE/LDPE의 경우, 바렐 온도는 170/180/180 °C 이었으며, LLDPE/HDPE와 LDPE/HDPE의 경우는 170/190/200 °C이었다. 이들은 상온의 물에서 냉각된 후 제립되었으며, hot press를 이용하여 1.8×10^2 Pa의 압력으로 2분간 190 °C로 유지한 후 압축 성형하였다. 이들은 각각의 분석기기의 요건에 맞추어 시편으로 제조되었다.

기기 분석. Perkin-Elmer 사의 differential scanning calorimeter DSC-7을 이용하여 질소 기류 하에서 세 블렌드 시스템의 용융과 결정화 거동을 살펴보았다. 시료들은 2 °C/min의 승온 속도로 150 °C까지 가열되었고 150 °C에서 15분 동안 열처리한 후, 2 °C/min의 냉각 속도로 느리게 냉각, 150 °C까지 다시 주사되었으며, 느린 가열과 냉각 속도는 가능한 평형 상태로 도달하기 위하여 행해졌다. 용융열과 용융 온도의 보정을 위하여 indium과 zinc를 사용하였으며, 가열과 냉각과정 동안의 가장 높은 피크로부터 용융과 결정화 온도를 측정하였다.

d spacing을 측정하기 위하여 wide angle x-ray diffractometer(WAXD, Phillips PW 1820)를 사용하였다. $9^\circ \leq 2\theta \leq 29^\circ$ 의 범위에서는 $0.5^\circ/\text{step}$ 으로, 29° 이상에서는 $0.3^\circ/\text{step}$ 으로 2θ 의 데이터를 얻었다. X-ray diffraction pattern은 45 kV/40 mA에서 Ni 필터를 통과한 CuK α 선을 조사하여 측정하였다.

동력학적 이완 거동은 액체 질소의 조건하에서 Poly-

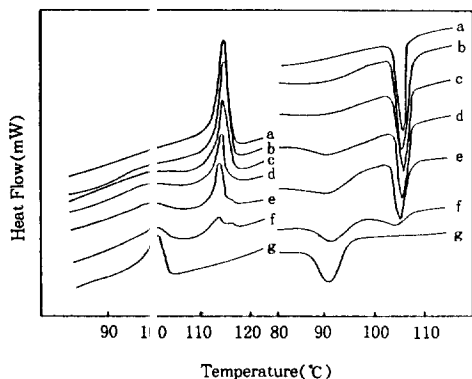


Fig. 1. DSC melting and crystallization thermograms of the LLDPE/LDPE blends. The blend ratio of a : 100/0, b : 80/20, c : 60/40, d : 50/50, e : 40/60, f : 20/80, g : 0/100.

mer Laboratories 사의 DMTA MK-III를 사용하여 인장 모드(frequency; 1 Hz, strain; $\times 1$)로 측정하였다. 저장 탄성률(E'), 손실 탄성률(E'') 및 $\tan \delta$ 는 $-145\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 140\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도로 측정되었고, α , β 및 γ 전이의 거동을 살펴보았다.

각 블렌드들의 유변 특성을 관찰하기 위하여 Rheometrics 사의 RMS-800/RDS-II를 사용하였다. 모든 시료에 대해서 직경 25 mm의 등근판상(plate to plate)을 이용하여 연속적인 전단 모드에서 $10^{-1} \sim 10^2\text{ rad}/\text{sec}$ 의 주파수 범위와 $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 실험을 행하였다.

결과 및 고찰

용융과 결정화 거동. LLDPE/LDPE 블렌드의 용융 및 결정화의 DSC thermograms를 Fig. 1에 도시하였다. 두개의 용융 흡열 곡선과 결정화의 발열 곡선을 볼 수 있는데, a에서 g는 각각 LLDPE/LDPE 100/0, 80/20, 60/40, 50/50, 40/60, 20/80 그리고 0/100의 블렌드 비를 나타낸다. LLDPE(T_{m2})의 용융 온도에 해당되는 높은 온도쪽의 피크는 LDPE(T_m)의 넓게 퍼진 용융 피크보다 상대적으로 날카롭게 나타나고 있으며, 결정화의 경우도 같은 경향이있다. 이들 곡선에서의 피크의 가장 높은 위치를 각각 용융과 결정화 온도로 측정하여 Fig. 2에 옮겼는데, 여기서 T_{c1} 과 T_{c2} 는 각각 LDPE와 LLDPE의 결정화 온도이고, T_{m1} 과 T_{m2} 는 각각

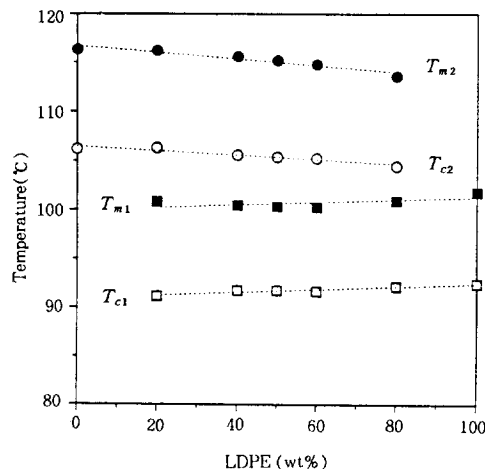


Fig. 2. T_m , T_c and heat of fusion (H_f) as a function of the LDPE content in the LLDPE/LDPE blends.

T_{m1} : melting temperature of LDPE, T_{m2} : melting temperature of LLDPE, T_{c1} : crystallization temperature of LDPE, T_{c2} : crystallization temperature of LLDPE.

LDPE와 LLDPE의 용융 온도이다. LLDPE의 용융 온도는 LDPE보다 약 $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 정도 높게 측정되었는데, 이는 서로 다른 라멜라 두께에 의한 것이라 보고된 바 있다.^{15,16} 이 그림에서 보듯이 실험 오차 범위에서 LDPE쪽의 온도인 T_{m1} 과 T_{c1} 은 LDPE의 양이 증가함에 따라 거의 변화가 없는 반면에 T_{m2} 와 T_{c2} 는 조금씩 낮은 온도로 이동하였다. 용융 과정에서, LLDPE가 녹을 때 LDPE는 이미 녹은 액체 상태로 존재하게 되어 LLDPE 결정의 용융 거동은 액체상의 LDPE에 의하여 영향을 받게 되며, LLDPE가 재결정화될 때 LDPE는 여전히 액체 상태로 존재하기 때문에 LLDPE의 결정화 온도를 낮아지게 영향을 주는 것으로 판단된다. 이러한 현상은 준결정성 고분자에 무정형 고분자가 첨가될 때 수반되는 용융점의 강하 현상과 같은 거동으로 생각된다. 그러므로 두개의 서로 다른 용융과 결정 피크는 라멜라 두께가 서로 다른 결정의 형성으로 기인되며, 이는 LLDPE/LDPE 블렌드가 결정상에서의 비상용성을 나타내는 것이다. 또한 이 시스템의 총 용융열(H_f)과 총 결정화열(H_c)을 Fig. 3에 나타내 보면, 블렌드들은 단중합체의 혼합법칙에 의한 값에서 크게 벗어난 경향을 보이고 있다.

LLDPE/HDPE 블렌드의 용융 및 결정화 거동을

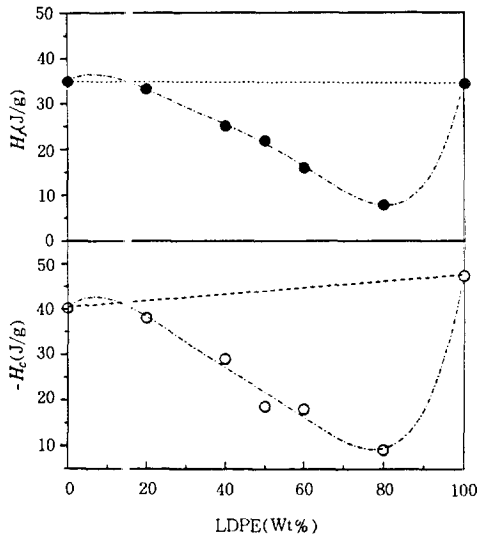


Fig. 3. H_f and H_c of the LLDPE/LDPE blends.

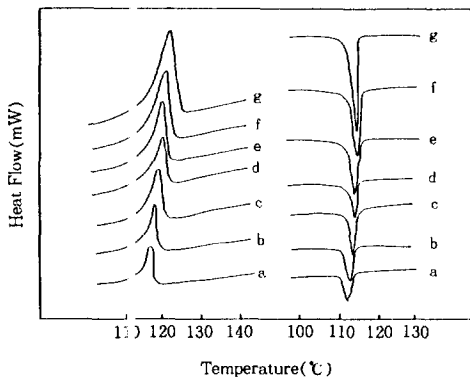


Fig. 4. DSC melting and crystallization thermograms of the LLDPE/HDPE blends. The symbols from a to g are the same as in Fig. 1.

Fig. 4에 도시하였으며, a에서 g는 각각 LLDPE/HDPE 100/0, 80/20, 60/40, 50/50, 40/60, 20/80 그리고 0/100의 블렌드 비를 나타낸다. 이 그림에서 LLDPE와 HDPE의 용융점은 각각 116, 123 °C 이었는데 용융과 결정화 과정에서 전 블렌드 조성에 걸쳐 하나의 피크가 나타나며, HDPE의 양이 증가함에 따라 이 피크들은 높은 온도로 이동하였으며, 이것은 두개의 용융과 결정 피크를 보이는 LLDPE/HDPE 시스템과 대조적이다. Fig. 4를 토대로 Fig. 5에 이 블렌드의 용융(T_m)과 결정화(T_c) 온도 및 총

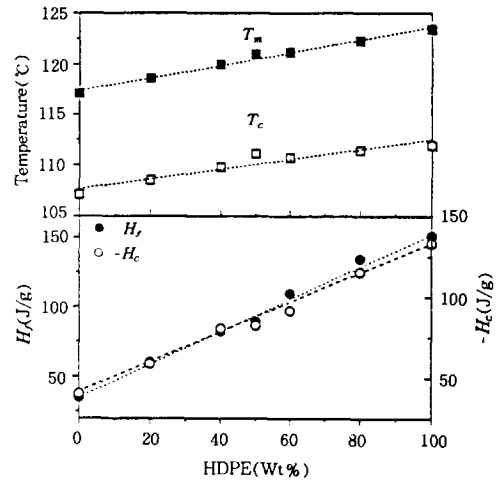


Fig. 5. T_m , T_c , H_f and H_c of the LLDPE/HDPE blends.

용융열(H_f)과 총 결정화열(H_c)을 나타냈는데, 각각의 값들은 HDPE의 양이 증가함에 따라 간단한 혼합 법칙에 따라 선형적으로 증가하였다. 위에서 관찰한 결과로부터 이 시스템은 같은 라멜라 안에서 공결정의 형성에 의하여 상용성을 나타낸다고 생각된다.

LDPE/HDPE의 결정과 용융 거동은 약간 복잡한데, Fig. 6의 각각 순수 LLDPE와 80% LDPE가 함유된 블렌드를 제외하고는 전 조성에서 하나의 피크를 보이는 듯한 결과를 얻어 용융과 결정화 과정이 모두 HDPE에 의하여 강하게 영향을 받고 있음이 관찰되었다. LDPE/HDPE 80/20에서는 HDPE에 해당하는 뚜렷한 피크와 LDPE의 T_m , T_c , H_f 및 H_c 의 넓은 전이를 보이고 있다. 이들로부터 측정된 각각의 T_m , T_c , H_f 및 H_c 을 Fig. 7에 HDPE의 함량에 따라 도시하였다. 이 그림에서 LDPE/HDPE 80/20를 제외한 다른 블렌드들의 T_m 과 T_c 는 HDPE가 첨가됨에 따라 선형적으로 높은 온도로 이동하나, HDPE에 의하여 지배를 받고 있음을 알 수 있다. 또한 H_f 와 H_c 는 LLDPE/HDPE 블렌드에서 보인 선형적인 이동이 아닌 아래쪽으로 벗어나는 경향을 나타내고 있으며 열적 거동으로부터 이 블렌드는 결정 상에서 비상용성 시스템으로 판단된다.

에틸렌-1-부텐 공중합체를 이용한 LLDPE/LDPE와¹¹ LLDPE/HDPE의⁹ 블렌드 시스템을 DSC로 용융과 결정화 과정을 광범위하게 연구하여, 전자의 경

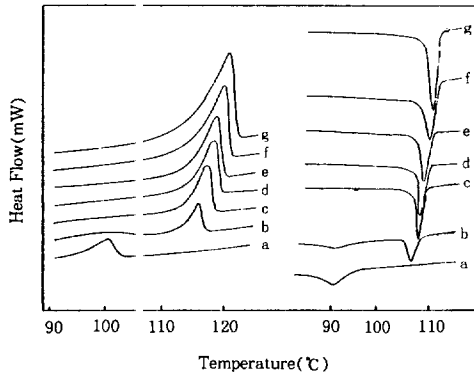


Fig. 6. DSC melting and crystallization thermograms of the LDPE/HDPE blends. The symbols from a to g are the same as in Fig. 1.

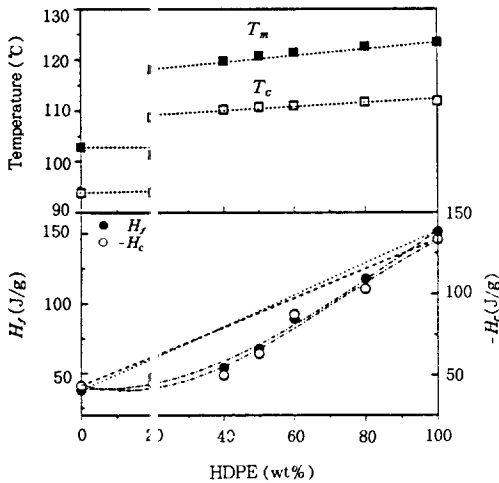


Fig. 7. T_m , T_c , H_f and H_c of the LDPE/HDPE blends.

우 각각의 분리된 결정으로 인하여 비상용성을 보이며, 후자는 WAXD, SAXS (small angle x-ray scattering), Raman LAM (longitudinal acoustical mode) spectroscopy 등의 부수적인 다른 방법에 의한 실험에서 공정정확도 인한 상용성 불렌드임을 보고한 바 있다. Donatelli에 의하면,¹² LDPE/HDPE의 이성분계 불렌드 뿐만 아니라 저, 중 그리고 고밀도 폴리에틸렌의 삼성분계 불렌드 역시 두개의 용융 endotherm을 보이며, 이들은 비상용성 불렌드라고 보고되었다. 용융에서의 상용성을 살핀 본 연구는 1-옥텐을 코모노머로 사용한 LLDPE를 사용했음에

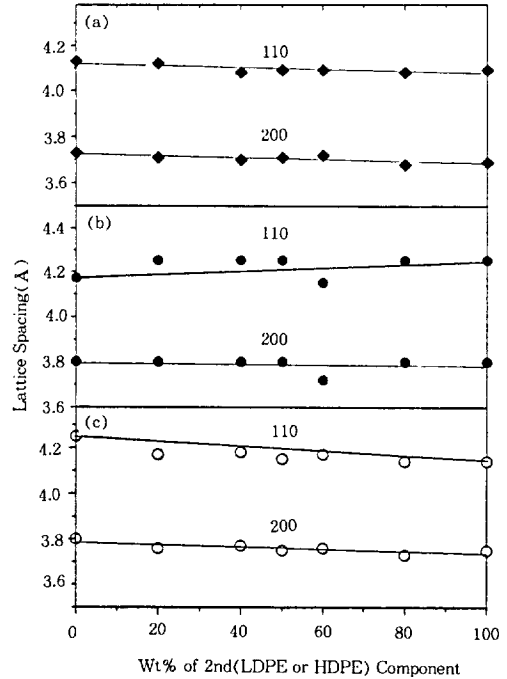


Fig. 8. Lattice spacing in (110) and (200) lattice by WAXD. (a) LLDPE/LDPE, (b) LLDPE/HDPE, and (c) LDPE/HDPE.

도 불구하고 앞서 보고된 다른 연구자들의 연구결과와^{9,11,12} 유사한 결론을 얻었다.

거시적인 결정 구조. 각각 불렌드들의 결정상이 공 결정이나 분리된 결정을 이루는가를 관찰하기 위하여 WAXD에 의하여 불렌드의 결정 격자 간격들이 조사되었는데 (110)과 (200) 격자에 대하여 LLDPE/LDPE, LLDPE/HDPE 그리고 LDPE/HDPE를 Fig. 8에 나타내었다. (110)과 (200) 격자에 대하여, LLDPE는 4.13, 3.73 Å을 LDPE는 4.09, 3.69 Å을 각각 나타내었다. LLDPE와 LDPE는 사방정형의 같은 결정 구조를 지니고 있고, 전체적으로 불렌드 조성에 대한 격자 간격의 변화가 발견되지 않았으므로 이 결과로는 상용성의 여부를 판단하기 어려웠다. LLDPE/HDPE 시스템에서 HDPE의 격자 간격은 (110)과 (200) 각각 4.25, 3.80 Å을 나타내었는데 (110) 격자 간격이 다른 불렌드 시스템에서와는 달리 단중합체의 격자 간격보다 약간 커지는 결과를 보였으며, x-ray 회절,¹⁷ SAXS, 열적 조사 또는 Raman LAM scattering 실험들에서⁹ LLDPE/HDPE 불렌

드는 공결정화 된다고 보고된 바 있다. LDPE/HDPE 시스템도 LLDPE/LDPE 블렌드와 마찬가지로 격자 간격의 특별한 변화가 관찰되지 않았다. 이로써 결정의 격자 간격 조사에 의한 해석은 LLDPE/HDPE 시스템은 공결정화를 형성하는 듯하나 WAXD를 이용한 테크닉으로는 정확한 결론을 내리기는 어려운 것 같다.

동역학적 완화 행동. LLDPE/LDPE 블렌드의 동역학적 이완 거동을 Fig. 9에 도시하였는데 용융 온도 아래에서 온도가 내려감에 따라 α , β 그리고 γ 완화라 명명하였다. γ 완화 또는 α 전이(혹은 T_g 라 함)는 폴리에틸렌 결정의 용융 지점의 아래 온도에서 일어나는데, 동역학적 또는 유전상수(dielectric constant)¹⁸ 측정 방법에 의하여 관찰된다. 이 지점 부근에서, LLDPE는 LDPE보다 높은 온도에서 이완 거동을 보이며 블렌드에 대하여 다소 분산된 피이크 위치를 나타내었다. LLDPE와 LDPE의 라멜라 두께는 각각 13.3 nm와 8.2 nm이며 긴 주기(long period)는 30 nm와 20 nm로 측정되었는데¹⁵ 이는 LLDPE의 라멜라가 더 두껍다는 결론이므로 LDPE보다 높은 온도에서 용융되는 결과를 밑받침해주는 결과라 생각되며, 결정성 고분자의 용융 온도가 라멜라 두께에 비례하여 상승한다는 이론을 뒷받침해준다.¹⁹ 또한 완화 시간에 따라 관찰된 하나의 α 전이 피이크의 모양으로부터 라멜라에는 α 결정만이 존재하며 이것은 McCrum에 의한 주장과¹⁸ 잘 일치하고 있다.

β 완화(T_β)를 살펴보면, Fig. 9에서 $\tan \delta$ 로 살펴본 β 피이크의 높은 언덕과 같은 부분은 LDPE의 양이 증가함에 따라 크기가 커짐과 동시에 더 높은 온도로 이동함을 알 수 있다. 또한 LLDPE/LDPE 시스템에서 β 전이를 주의깊게 살펴보기 위하여 E'' 의 손실율로 관찰하였는데 LDPE의 크기가 LLDPE보다 크게 측정(LDPE; 62.6 MPa, LDPE; 84.9 MPa) 되었지만, LLDPE의 T_β 는 LDPE (-20 °C)보다 더 낮은 온도(-29 °C)에서 측정되었고 LDPE의 함량이 증가할수록 T_β 가 상승하는 것이 관찰되었다. 관찰된 β 전이 거동은 앞서 연구한 사람들의 결과와^{9,20} 부분적으로 다른 실험 결과로 분석되었는데 다음과 같다. Stein group에서 행한 LLDPE (에틸렌 1-부텐 공중합체)와 LDPE 블렌드¹¹ 연구에서 LDPE의 β 피이크의 크기가 LLDPE보다 크며, LLDPE/LDPE 50/50 블렌드의 β 완화 거동은

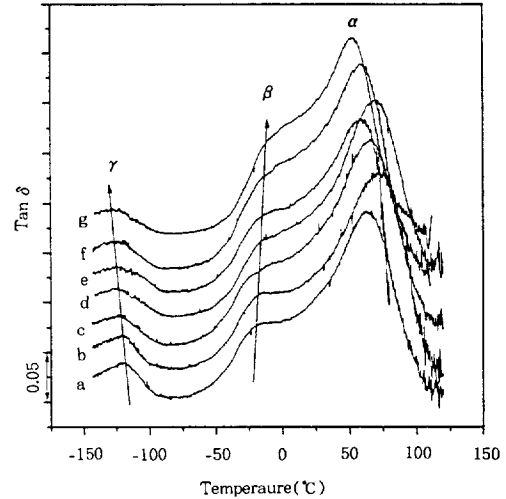


Fig. 9. Dynamic mechanical relaxational behavior in $\tan \delta$ for the LLDPE/LDPE system. The symbols from a to g are the same as in Fig. 1.

LLDPE에 의하여 지배를 받는다고 발표하였는데, 본 연구에서는 LDPE의 β 피이크가 LLDPE보다 크게 측정되었지만 블렌드들은 한가지 단중합체에 지배를 받는 것이 아니라 단중합체의 무게비에 의존한 이완 거동을 보여 Stein의 후자 결과와 상치되었다. 또한 Kline 등은²⁰ 가지의 수에 따른 함수로 β 완화 거동을 연구하였는데, CH_2 100개당 3.2개의 CH_3 를 갖는 폴리에틸렌의 T_β 는 100개의 CH_2 당 1.6개의 CH_3 를 가진 폴리에틸렌보다 낮은 온도에서 관찰되었고, β 전이는 측쇄 그룹이나 짧은 분지점의 완화 거동과 연관지어진다고 보고하였다. Kline의 전자의 보고는 우리의 연구에서 관찰된 결과와 상치된 결과였다. 본 연구에서 사용한 LLDPE와 LDPE는 1,000개의 CH_2 당 각각 16개와 32개의 측쇄를 지니고 있으므로 측쇄기의 숫자 측면에서 관찰한다면 Kline 시스템에서 사용한 전자는 본 연구의 LDPE와 같으며, 후자는 공단량체(1-옥텐)만 제외하고는 본 연구에 사용된 LLDPE와 유사하다고 하겠다. 다시 말하면, LDPE는 LLDPE에 비하여 평균적으로 두 배의 SCB와 LCB를 지니고 있는 것이다. 또 다른 논문에서는 폴리에틸렌의 β 완화 거동은 측쇄 또는 준결정 고분자의 무정형 영역의 특성에 의한 것이라 보고되었다.^{16,17} 본 연구에서 사용된 LLDPE와 LDPE는 유사한 밀도와 결정화도(LLDPE; 0.50, LDPE; 0.48)를

지니고 있으므로 이들 시료의 무정형 영역이 비슷하리라 생각된다. Stein 또는 Kline의 결과를 확인하기 위하여 1-부텐을 공단량체로 하는 LLDPE의 완화 거동을 관찰하였는데, 1-부텐을 공단량체로 하는 LLDPE의 이완 거동은 1-옥텐을 공단량체로 하는 LLDPE의 β 전이와는 명확하게 구분되었다. 즉 Stein의 결과와 같이 β 피이크의 크기는 LDPE가 LLDPE (1-부텐 또는 1-옥텐)보다 크게 측정되었고, β 전이의 최고 세기를 주는 온도인 T_g 는 1-부텐을 공단량체로 한 LLDPE는 LDPE(-20 °C)보다 높은 온도(-11 °C)에서 측정된 반면, 1-옥텐을 공단량체로 한 LLDPE는 LDPE보다 낮은 온도(-29 °C)에서 측정되었다. 이 결과로 보아 β 전이 영역의 면적은 SCB나 LC3 등의 측쇄의 평균수와 연관이 있으며, T_g 는 측쇄를 구성하는 가지친 사슬의 길이와 매우 밀접한 관계가 있다는 것을 강하게 뒷받침해주는 실험 결과라 판단된다.

Fig. 9에서 LLDPE의 γ 전이의 온도(T_g)는 -119 °C, LDPE는 -123 °C이었고 블렌드에서는 두 단량체 사이에서 선형적으로 이동하는 양상을 볼 수 있다. 폴리에틸렌의 유리전이에 대하여 여러 학자들이 연구하여 논란의 대상이 되어 왔는데, Boyer는²¹ 완전히 무정형인 폴리에틸렌의 유리전이온도(T_g)는 -80 °C라 하였고 부분적으로 결정화된 폴리에틸렌은 -80 °C와 -20 °C의 두개의 유리전이를 보인다고 발표하였다. 그는 또한 -130 °C 부근에서 일어나는 전이는 유리전이기가 아니라 유리에서 유리로의 전이라 하였다. Stehling과 Mandelkern은²² 기계적 완화 거동과 NMR로 실험한 분석을 통하여 무정형 CH_2 분자 줄기의 T_g 는 -130 °C 부근이라 하였다. McCrum은²³ 선형 폴리에틸렌에서 -130 °C의 전이가 γ 전이이며 이것이 또한 선형 폴리에틸렌의 유리전이온도라 하였는데, 본 연구실에서 DSC로 측정한 LLDPE와 LDPE의 T_g 가 -140 °C이었고¹⁵ DMTA로 측정한 -120 °C 부근의 전이를 종합할 때 본 연구에서는 -120 °C 부근의 전이를 유리전이온도라고 인정하였다. 또한 일반적으로 무정형 고분자의 상용성은 블렌드 조성별 단일 유리전이온도의 이동으로부터 판단하는데, 준결정성 시료를 사용한 본 연구에서도 조성별 단일 유리전이온도의 이동을 관찰하여 LLDPE/LDPE 시스템은 고체상태의 무정형 상에서 상용성을

갖는다고 생각된다.

LLDPE/HDPE의 동역학적 α , β 그리고 γ 전이 거동은 Fig. 10에 도시하였다. LLDPE에 비하여 다소 넓게 나타난 HDPE의 T_g 는 높은 온도에 위치하였고, 이들 블렌드의 T_g 는 중간에 위치하여 앞선 DSC의 연구와 잘 일치되어 결정상에서 상용성을 보이는 시스템으로 판단된다. 게다가 HDPE의 넓은 α 전이는 Ward에¹⁹ 의하여 명명된 α (낮은 지점)과 α' 으로 구분되어 나타났는데, Tagayanagi는²⁴ α 완화 거동은 결정상 안의 유사한 분자 움직임에 의한 것이고, α' 은 결정 격자 안의 사슬에서 각각의 세그먼트의 전이 거동이라고 설명하였다.

β 영역에서는 LLDPE나 LDPE의 경우와는 달리, β 피이크의 shoulder를 발견할 수 없었는데, 이는 LDPE나 LLDPE에 비하여 상대적으로 측쇄가 없음을 나타내는 증거라 생각된다. 이들 블렌드의 경우에는 LLDPE가 많아질수록 더 큰 shoulder가 관찰되었는데, β 의 최대 피이크는 HDPE의 증가와 무관하게 -27 °C 부근에서 관찰되었다. LLDPE와 HDPE 사이에 무정형상의 분포에는 차이가 있는 것이 사실이지만, 이러한 차이는 단지 β 전이의 세기에 의해서 표출되었을 뿐 측쇄의 정도나 공단량체의 종류를 해석할 수 있는 자료는 되지 못하고 있다.

Fig. 10에서 보이는 LLDPE/HDPE 시스템에서 HDPE의 유리전이온도인 T_g 는 -117 °C이고 LLDPE의 T_g 는 -119 °C이므로 두 개의 T_g 가 비슷하여 블렌드 조성에 대한 각각의 측정치를 구분하기는 쉽지않으나, 블렌드에서 T_g 의 선형적 이동은 무정형상에서의 상용성을 내포하는 LLDPE/LDPE 시스템과 유사하였다. 위에서 열거한 것과 같이 α , β 와 γ 전이를 관찰한 결과, LLDPE/HDPE 블렌드가 무정형상과 결정상에서 모두 상용성을 보인다고 판단된다. R. Stein은⁹ LLDPE/HDPE 50/50 블렌드의 β 그리고 γ 완화가 구성 성분의 중간에 위치하며, β 피이크는 무정형상의 영역에 연관된 것이라 발표하였다. 본 연구는 Stein의 시스템에서 사용된 LLDPE의 공단량체가 다름에도 불구하고 유사한 상용성 거동을 보여주었다.

Fig. 11은 LDPE/HDPE 블렌드의 동역학적 거동을 도시하였다. LDPE/HDPE 80/20 블렌드에서 결정 영역의 이완은 HDPE에서 보여주고 있는 α' 이완 거동을 보이지 않고 α 전이만이 관찰된 반면, 80%

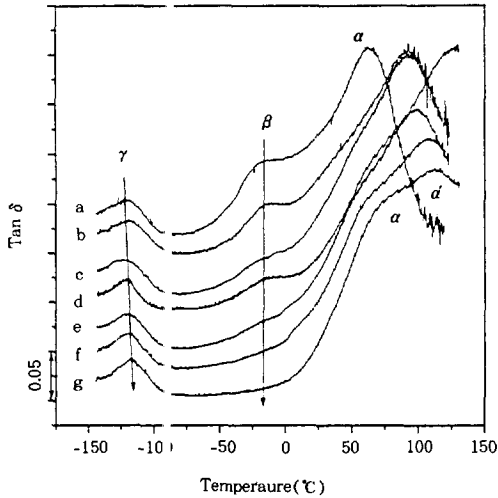


Fig. 10. Dynamic mechanical relaxational behavior in $\tan \delta$ for the LDPE/HDPE system. The symbols from a to g are the same as in Fig. 1.

LDPE를 제외한 다른 조성의 블렌드들은 α 와 α' 을 동시에 보여 피크의 크기와 위치는 HDPE에 의하여 지배받고 있음이 관찰되었다. 이것은 결정상에서 비상 용성을 보여주었던 DSC 결과와 잘 일치하며 라멜라가 두꺼운 HDPE가 상대적으로 라멜라가 얇은 LDPE의 용융 거동에 영향을 주고있는 것으로 생각된다.

β 완화 거동은 LDPE가 증가함에 따라 shoulder가 커지는 경향이 LDPE/HDPE 시스템에서 관찰된 거동과 유사하였으나, 이것 또한 LDPE의 측쇄의 길이와 정도에 의한 영향으로 생각된다. T_g 의 거동은 LLDPE/LDPE 시스템에서와 유사하나 LDPE와 HDPE의 T_g 가 각각 -127°C 와 -117°C 이므로 블렌드 조성에서는 더욱 명확하게 선형으로 이동되고 있음이 관찰되었다. 이 시스템에 사용된 LDPE는 LLDPE/LDPE 블렌드에서 사용된 제품과 다른 용융 점도를 가졌음에도 불구하고 그 전체적 경향은 앞서 살펴본 시스템과 유사하였으며, 그리하여 LDPE/HDPE 블렌드는 무정형상에서 상용성을 보인다고 생각한다.

유변 특성 및 용융 거동. LLDPE/LDPE 시스템의 유변 특성을 살펴 보기 위하여 각각 다른 전단속도에 대한 복합 점도 (complex viscosity; η^*)를 측정하였는데 모든 블렌드는 전형적인 non-Newtonian 거동을 보이고 있다. 낮은 전단속도에서는 LDPE의 함량이 증가함에 따라 높은 점도를 보이고 있으나 전단속

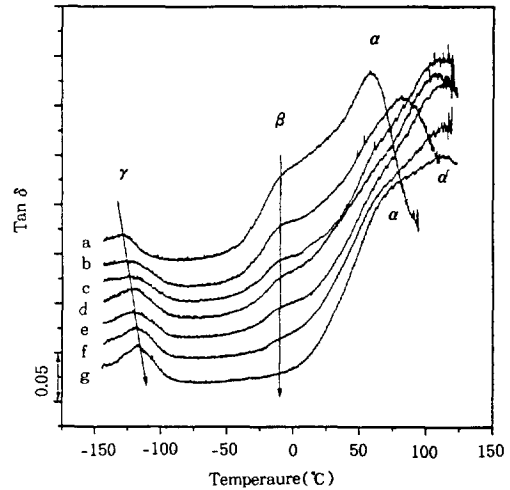


Fig. 11. Dynamic mechanical relaxational behavior in $\tan \delta$ for the LDPE/HDPE system. The symbols from a to g are the same as in Fig. 1.

도가 높아질수록 블렌드의 복합 점도는 낮아지게 되며, LDPE가 LLDPE보다 전단속도에 더욱 민감한 반응을 보이고, 전단속도 증가에 따른 점도 감소 (shear thinning) 현상은 LLDPE에 비하여 LDPE가 더욱 두드러지게 나타났다. 전반적으로 동일한 분자량을 지닌 LLDPE와 LDPE의 유변 특성을 비교하였을 때 LDPE가 전단 속도에 큰 영향을 받는 것은 LDPE의 LCB에 기인하는 것으로 알려져 있는데,^{24,25} 본 실험에서도 유사한 결과를 얻을 수 있었다. 용융 상태에서의 점도 측정으로부터 전단속도 별로 블렌드 조성에 관한 $\log \eta^*$ 함수로 Fig. 12에 도시하여 상용성을 살펴보았는데, 낮은 전단속도 범위에서 log additive rule을 벗어난 PDB (positive deviating blend) 경향을 보였다. 그러나 전단속도 변화에 따른 선형의 벗어남을 관찰할 때, 높은 전단속도에서는 상용성의 가능성도 배제할 수 없다고 생각된다.

LLDPE/HDPE 시스템의 용융 상태에서의 유변 거동을 살펴보면, 낮은 전단속도에서는 HDPE의 점도가 높고, LLDPE와의 점도차가 나지만 전단속도가 커질수록 점도의 차이가 줄어들었다. $\log \eta^*$ 를 HDPE 함량별로 도시한 Fig. 13에서, 복합 점도의 블렌드조성별 값은 실시한 주파수 범위에서 모두 선형적으로 변하고 있어 전형적인 상용성 블렌드 시스템을 나타내고 있다. 그러므로 LLDPE/HDPE 블렌

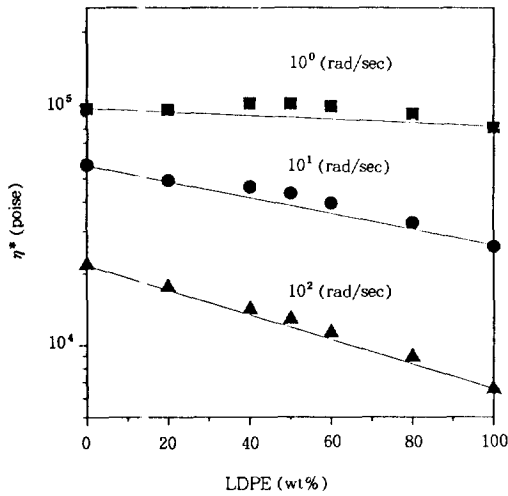


Fig. 12. Shear rate dependency on the η^* of LLDPE/LDPE blend at 90 °C.

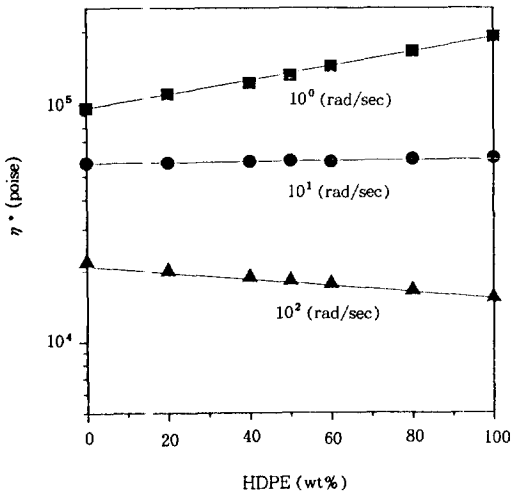


Fig. 13. Shear rate dependency on the η^* of LLDPE/HDPE blend at 90 °C.

드 시스템은 고체상태 뿐만 아니라 용융 상태에서도 상용성을 보인다고 판단된다.

LDPE/HDPE 시스템의 경우 $\log \eta^*$ 를 도시한 Fig. 14에서 두 단중합체의 점도차가 크게 다르지 않았으며, $\log$ additive rule에는 미미하게 벗어나는 경향은 있었지만 비교적 복합 점도가 선형적으로 변화하였으며, 이로부터 용융상태에서 상용성의 가능성을 볼 수 있었다.

용융 상태에서의 점도 측정에 의한 상용성은 Cole-Cole plot과 로:1 점도의 선형 거동을 기준으로 관찰

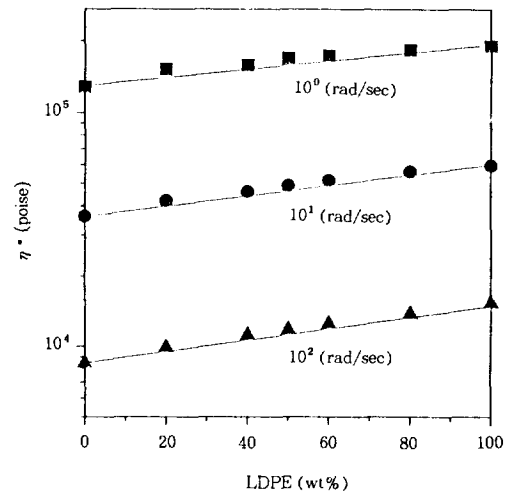


Fig. 14. Shear rate dependency on the η^* of LDPE/HDPE blend at 190 °C.

하였는데 LLDPE/HDPE와 LDPE/HDPE는 용융 상태에서 상용성을 보이는 반면 LLDPE/LDPE는 비상용성 블렌드라 생각된다. 일반적으로 높은 전단속도에서 가공되는 고분자 시료의 가공성 면을 고려할 때 LLDPE/LDPE, LLDPE/HDPE 그리고 LDPE/HDPE 모두, 블렌딩에 의한 점도의 차이를 보이지 않아 가공성의 향상은 그리 기대할 수 없다고 본다.

결 론

1-옥텐을 공단량체로 하는 LLDPE를 기준으로 하여 LDPE, HDPE 등과 블렌드하여 이들의 상용성과 이 상용성이 가공면에서 주는 영향을 관찰하기 위하여 블렌드의 열적, 동역학적 및 유변학적 측면을 연구하였다.

LLDPE/LDPE 블렌드에서 DSC에 의한 용융과 결정화 거동은 이 시스템이 각기 다른 결정들을 형성함으로써 결정상에서 비상용성을 나타내었다. 동역학적 거동에서 용융을 나타내는 α 전이는 다소 분산된 결과를 나타내었으며 선형적으로 이동하는 γ 완화 피크로부터 무정형상에서의 상용성을 예측하였다. 반면에 LDPE가 첨가됨에 따라 T_g 는 높은 온도로 이동하였고 전이 영역의 세기도 증가하여, 공단량체 (1-옥텐)와 측쇄의 수가 β 전이의 거동에 영향을 주었다고 판단한다. 점도 측정에 의한 $\log \eta^*$ 의 선형 거동을 기준으로 관찰하였는데 규칙에서 약간 벗어나

는 positive deviation의 결과이나 높은 가공속도에서는 상용성의 가능성을 보이는 블렌드라 생각된다.

LLDPE/HDPE 블렌드는 용융과 결정화 과정으로 살펴본 결과 결정 상에서 공결정의 형성으로 인하여 상용성을 보였다. 완화 거동에서 α 전이는 HDPE 함량의 증가와 함께 선형적으로 이동하였으며 β 전이 영역에서 $\tan \delta$ 와 E'' 의 크기는 온도의 변화없이 HDPE의 함량에 따라 감소하였는데, 이는 LLDPE와 HDPE사이의 측쇄의 수에 비례하여 나타난 현상으로 사려된다. T_g 는 LLDPE와 HDPE의 값이 비슷하여 정확한 판단은 어려우나 HDPE가 증가함에 따라 높은 온도로 이동하는 것으로 보아 LLDPE/HDPE 시스템은 무정형에서 상용성을 보인다고 생각된다. 전단속도에 관계없이 용융 점도의 log additive rule에 의한 결과에서 이 시스템은 고체 상태와 용융 상태 모두에서 상용성이 있는 블렌드라 생각된다.

LDPE/HDPE의 블렌드에서 용융과 결정화 거동은 HDPE에 의하여 영향을 받았으며 결정상에서 비상용성을 보였다. 동역학적 거동에서 α 전이는 HDPE가 지배적으로 작용하고 있으며, β 전이는 LLDPE/HDPE 시스템과 유사한 경향을 보였는데 HDPE의 증가와 함께 β 전이의 세기가 감소하였으며, γ 전이는 소형으로 이동되어 무정형상에서 상용성을 보이고 있다. 용융 상태에서의 거동으로 log additive rule에 의한 관찰에서는 각속도에 관계없이 상용성의 가능성을 보여주었다.

LLDPE/LDPE, LLDPE/HDPE 그리고 LDPE/HDPE 블렌드에서의 WAXD 연구는 LLDPE/HDPE의 (110) 격자의 미세한 차이 이외에는 격자 간격에 대한 특이한 차이를 보이지 않았다.

감사의 글: 본 연구는 1995년도 (주) 유공 대덕 기술원의 연구비 지원으로 수행되었음에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. P. Shouterde, C. Riekel, M. Koch, G. Groeninckx, and H. Reyniers, *Polym. Bull.*, **13**, 533 (1985).
2. P. Shouterde, G. Groeninckx, B. Van der Heijden, and F. Jansen, *Polymer*, **28**, 2099 (1987).
3. M. F. Mirabels and E. A. Ford, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **25**, 777 (1987).
4. W. F. Maddams and J. Woolmington, *Makromol. Chem.*, **186**, 1665 (1985).
5. E. Karbasheski, Ph. D thesis, Waterloo Univ., Ontario, Canada, 1992.
6. "플라스틱 총람 시리즈", 한국 플라스틱 연구원, 1994.
7. J. N. Hay and Xiao-Qi Zhou, *Polymer*, **34**(11), 2282 (1993).
8. S. L. Sakellarides and A. V. Mchaugh, *Polym. Eng. Sci.*, **25**, 1179 (1988).
9. S-R Hu, T. Kyu, and R. S. Stein, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **25**, 71 (1987).
10. M. R. Schishesaz and A. A. Donatelli, *Polym. Eng. Sci.*, **21**, 869 (1981).
11. T. Kyu, S-R Hu, and R. S. Stein, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **25**, 89 (1987).
12. A. A. Donatelli, *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, 3071 (1979).
13. D. H. Shu, D. J. Burchell, and S. L. Hsu, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **18**, 1421 (1980).
14. L. A. Utracki, *Am. Chem. Soc., Symp. Ser.*, **395**, 153 (1989).
15. H. Lee and S. Choe, *Polymer (Korea)*, **10**, 285 (1994).
16. B. Wunderlich, "Macromolecular Physics", Academic Press, vol. 2, chapter 7, New York, 1976.
17. A. K. Gupta, S. K. Rana, and B. L. Deopura, *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 719 (1992).
18. N. G. McCrum, B. E. Read, and G. Williams, "Anelastic and Dielectric Effects in Polymer Solids", Wiely, London, 1967.
19. I. M. Ward, in "Mechanical Properties of Solid Polymers", 2nd Ed., chapter 8, John Wiely & Sons, 1983.
20. D. E. Kline, J. A. Sauer, and A. E. Woodward, *J. Polym. Sci.*, **22**, 455 (1956).
21. R. F. Boyer, *Macromolecules*, **6**, 288 (1973).
22. F. C. Stehling and L. Mandelkern, *Macromolecules*, **3**, 242 (1970).
23. N. G. McCrum, in "Molecular Basis of Transitions and Relaxations", Eds. by Dale J. Meier, p. 167, Gordon and Bred Sci. Publisher, 1978.
24. F. M. Mirabella, S. P. Westphal, P. L. Fernando, and E. A. Ford, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **26**, 1995 (1988).
25. Dow Plastics Technical Brochure, "Insite Technology", USA.