

## LLDPE와 ter-PP의 블랜드

### I. 열적특성과 형태학

조 규 철\*·최 순 자†

\*(주)유공 대덕기술원, 인하대학교 화학공학과

(1995년 5월 27일 접수)

## LLDPE and ter-PP Polymer Blends

### I. Thermal Characterization and Morphology

Kyucheol Cho\* and Soonja Choe†

\*Taedok Institute of Technology, Yukong Ltd, Taejon, Korea

Department of Chemical Engineering, Inha University, Inchon 402-751, Korea

(Received May 27, 1995)

**요약 :** LLDPE (ethylene-octene-1 copolymer)에 순수폴리플로필렌 고분자의 투명성, 내충격성 및 열봉합성 등을 개선한 상업용 ter-PP (ethylene-propylene-butene-1 terpolymer)를 함량별로 압출블랜딩하여 이들의 상용성 및 상거동에 관한 기초연구를 DSC, DMTA, WAXS, SEM, 편광현미경(PM) 등으로 수행하였다. 열분석 결과 블랜드의 전반적인 열적 성질은 LLDPE에 영향을 받으며 LLDPE/ter-PP가 80/20인 조성에서 상용성이 있는 거동을 보이는듯 하나, SEM 사진에서는 비상용성을 나타내는 상분리 현상이 관찰되었고, DMTA 및 WAXS 분석결과에서도 전 블랜드 조성에 대하여 두 물질의 상용성은 발견되지 못하였다. 특히 저온(-145°C~실온)에서 나타나는 특성 피이크인  $\beta$ 와  $\gamma$  전이는 블랜드조성에 관계없이 이를 단위중합체의 특성이 그대로 표출되는 비상용성 형상이 뚜렷하였다. 형태학 관찰에서도 비상용성이 나타났으며 상전이 현상은 LLDPE/ter-PP(60/40)에서 발생하였고 구정(spherulite)의 크기는 LLDPE의 지배를 받는 경향이 관찰되었다.

**Abstract :** Miscibility and phase behavior of the conventional LLDPE (ethylene-octene-1 copolymer) and ter-PP (ethylene-propylene-butene-1 terpolymer) blend system which were mixed in a twin screw extruder have been investigated by DSC, DMTA, WAXS, SEM, and PM. Phase separation was observed from DSC, DMTA, WAXS, and SEM studies, however, in LLDPE rich phase under 20 wt.% of ter-PP in blends, compatibility was observed in DSC thermogram. In addition, the  $\beta$  and  $\gamma$  transitions observed from the dynamic mechanical relaxation study showed the characteristic peak solely arised from that of the constituents. Morphology observed from SEM showed that the phase inversion was taking place in LLDPE /ter-PP(60/40) blend. In addition, the spherulite size of the blends was dominated by LLDPE due to the nucleation effect of LLDPE.

**Keywords :** LLDPE, ter-PP, polymer blends, thermal property, morphology.

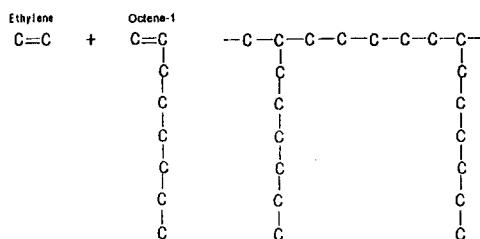
## 서 론

폴리에틸렌과 폴리프로필렌의 블렌드는 비상용성<sup>1~3</sup>을 보임에도 불구하고 상업적 관심의 대상이다. 그 이유의 첫번째는 서로의 단점을 보완하여 가공성, 물성보강 및 원가절감을 가져오기 위함이며, 두번째는 전 세계 플라스틱 산업<sup>4</sup>의 약 45% (물량기준)를 차지하고 있는 폴리올레핀이 사용 후 폐플라스틱으로서의 처리가 환경문제로 부각되기 때문이다. 이는 폴리에틸렌과 폴리프로필렌을 모두 사용하는 가공업체가 많고 이들의 분리재생이 용이치 않아 폐플라스틱을 물리적인 방법에 의해 재생처리할 때 두 소재의 상용성 문제가 중요하게 작용하기 때문이다.

LDPE (low density polyethylene), HDPE (high density polyethylene)와 PP (polypropylene)는 폴리올레핀이면서도 비상용성을 나타내므로 이들의 블렌드는 부분적인 물성 개선효과만을 얻을 수 있으며, 이 블렌드 시스템에 EPDM (ethylene-propylene-diene-terpolymer)을 첨가하였을 때는 EPDM이 계면간 상용화제 역할을 할 수 있다는 보고가 있다.<sup>5~7</sup> 또한, LLDPE와 PP 블렌드의 유변특성 및 기계적 특성 연구결과 LLDPE (용융지수(MI), 0.3)/PP(MI, 0.8) 블렌드 시스템에서 소량의 PP (5 wt.% 미만)가 함유된 경우 블렌드의 상용성이 있다는 보고<sup>8,9</sup>가 있기도 하다. 이 밖에도 각종 폴리올레핀 블렌드의 형태학적, 유변학적, 기계적 특성, 광학특성 및 상용성에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.<sup>10~14</sup>

본 연구는 폴리올레핀 블렌드의 물성보강과 원가 절감을 위하여 Fig. 1과 같이 LLDPE와 유사한 분자구조를 일부 지니고 있는 ethylene-propylene-butene-1 random terpolymer(이하 ter-PP) 와 ethylene-octene-1 copolymer의 LLDPE를 함량별로 용융블렌딩하여 LLDPE/ter-PP 블렌드 시스템의 상용성에 관한 기초연구를 열분석, 동적 점탄성 분석, 단위세포크기(unit cell dimension)의 변화 및 형태학적인 면에서 연구하였으며 유변

## • LLDPE : Ethylene - Octene-1 Copolymer



## • ter-PP : Propylene - Ethylene - Butene-1 Terpolymer

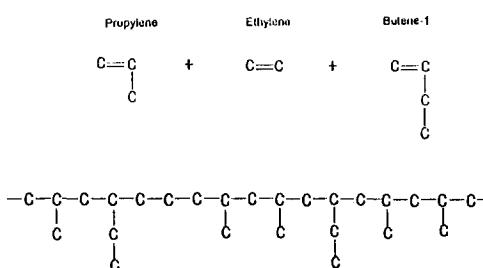


Fig. 1. Chemical microstructures of LLDPE and ter-PP.

특성과 기계적 특성에 관한 연구는 본 논문의 후속으로 발표할 예정이다.

## 실 험

**물질 및 시료제조.** 사용된 두 가지 수지는 (주) 유공에서 생산되는 제품을 사용하였으며 제품특성을 Table 1에 나타내었다. 제품공급자가 제시한 유동지수와 밀도는 ASTM D-1238, D-1505에 따랐으며, LLDPE의 코모노머분석은 <sup>13</sup>C NMR을, ter-PP는 FTIR을 이용하여 측정된 결과이다.

LLDPE/ter-PP의 혼합비율은 질량비로 계산하여 100/0, 80/20, 60/40, 50/50, 40/60, 20/80, 0/100로 하였으며 압출혼련은 Brabender사의 모델 PL2000, 2축 압출기(스크류직경 42 mm, L/D 7, counter rotating)로 바렐 온도 190/200/210 °C에서 스크류RPM을 50으로 혼합하고, 상온의 물에서 냉각한 후 제립하여 DSC 및 SEM 분석을 수행하였으며, WAXS와 DMTA 측정을 위한 시

**Table 1.** Main Characteristics of Commercial Resins

Sample	Melt Index (g/10min)	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Monomer Content (wt %)	Plant Process
LLDPE	0.91	0.919	1) ethylene 90.6	Solution
	at 190 °C	at 23 °C	2) octene-1 9.4	
ter-PP	4.8	0.89	1) ethylene 2.9	Bulk
	at 230 °C	at 23 °C	2) propylene 92.4	
			3) butene-1 14.7	

\* Data reported by supplier, YUKONG Ltd.

편제작은 200°C의 가열프레스에서 길이 13 cm의 사각 성형판을 이용하여 217 kgf/cm<sup>2</sup>의 압력으로 5분간 유지한 후, 50°C의 가열프레스에 옮겨져 같은 압력으로 압축성형하였다.

**분석 및 평가.** 블랜드수지의 분자량 변화를 측정하기 위하여 Waters사의 고온용 GPC-150C를 사용하였다. 단일 분상상의 폴리에틸렌 표준물질로 용액의 용출시간으로부터 만능커브를 보정하였으며 본 시료의 분자량은 용매 TCB (tri-chlorobenzene)를 이용하여 140°C에서 측정하였다. 용융온도( $T_m$ ), 결정화온도( $T_c$ )와 용해열( $\Delta H_f$ )은 Perkin-Elmer DSC-7으로 측정하였으며, 질소분위기에서 10°C/min의 승온속도로 30°C에서 180°C까지 1차 주사하고, 180°C에서 5분간 열처리한 후 10°C/min로 180°C에서 30°C까지 냉각하였으며, 다시 30°C에서 5분간 열처리한 후 10°C/min로 180°C까지 2차 주사 후 측정하였다.  $T_m$ 과  $\Delta H_f$ 는 2차 주사에서 측정되었으며,  $T_c$ 는 1차 주사 후 냉각하는 과정에서 발생한 발열 피이크에서 얻어졌다.

동적점탄성은 Polymer Laboratories사의 DMTA (dynamic mechanical thermal analyzer), MK-III를 사용하여 주파수 1 Hz, 승온속도 2°C/min, 온도범위 -145~120°C에서 인장 모우드로 측정하였다.

WAXS(wide angle x-ray scattering)를 이용하여 블랜드의 결정화도와 LLDPE, ter-PP 결정 구조의 단위세포크기의  $a$ ,  $b$ 값을 관찰하였다. 결정도는 X-선의 산란에 의하여 얻어지는 전체면적에 대한 결정상의 면적비로 계산하였으며, 단위세포의

크기는 Bragg 식인  $n\lambda=2d \sin\theta$ 에 의해 계산하였다. WAXS는 MAC사 M03XHR이며 X선 파장이  $\lambda=0.15418$  nm인 CuK $\alpha$  튜브를 이용하여 회절각에 따른 X선 diffractogram을 얻었다.

블랜드의 형태학 중 단면관찰은 시편을 액체질소에서 냉각한 후 절단하여 그 단면을 ion sputter (bio-red)로 300 두께의 금을 입힌 후, Philips사의 주사전자현미경(SEM-515)을 사용하여 가속전압 20 kV와 5,000배의 배율로 하였으며, 구정은 Leitz사 Orthoplan 편광현미경을 사용하였고 구정의 충분한 성장을 위하여 200°C에서 30°C까지 3°C/min으로 천천히 냉각하여 640배의 배율로 관찰하였다.

## 결과 및 고찰

**블랜드의 분자량 변화 분석.** 각각의 함량에 따른 중량평균분자량( $M_w$ )과 수평균분자량( $M_n$ )을 Fig. 2에 나타내었다. ter-PP는 높은 용융지수에도 불구하고 LLDPE에 비해 큰 분자량을 갖고 있으며 구성비율에 따른  $M_n$ 과  $M_w$ 는 비례적으로 변하였다. 이 결과는 LLDPE/PP 블랜드 시스템과 유사한<sup>15</sup> 결과이다. 일반적으로 폴리올레핀은 상온에서 용매에 용해되지 않아 신속한 분석이 요구되는 생산현장에서는 그 측정이 쉽지 않으므로 GPC를 이용한 분자량이나 분자량분포의 측정대신, 유변학적 측정을 통하여 얻은 한계전단 모듈러스와 한계주파수로서 분자량에 관한 정보를 얻기도 한다.<sup>16</sup>

**열분석에 의한 블랜드 분석.** 블랜드 시료의  $T_m$ ,  $T_c$ 를 측정한 DSC thermogram을 각각 Fig. 3과

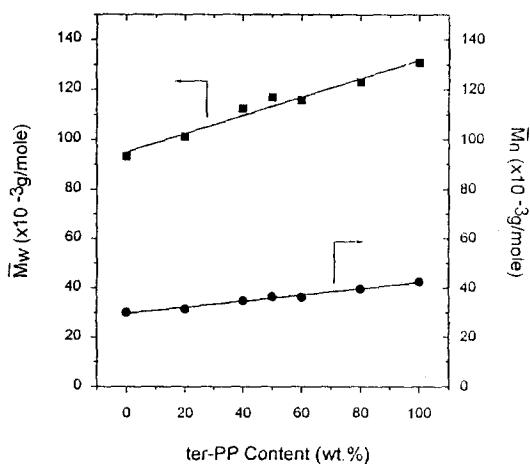


Fig. 2. Change of molecular weight in LLDPE/ter-PP binary blends.

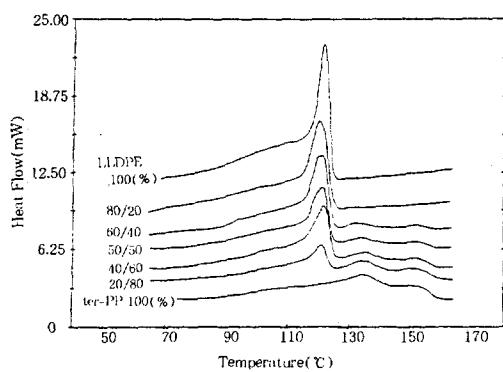


Fig. 3. DSC melting thermograms of LLDPE/ter-PP blends system.

4에 그렸는데 순수 ter-PP의  $T_m$ 은 약 135 °C와 153 °C에서 약한 흡열 피이크를 보이며 LLDPE는 123 °C에서 크고 좁은 흡열 피이크를 나타냈다. 블렌드의 용융 피이크는 ter-PP 함량에 관계없이 거의 일정한  $T_m$ 을 유지하고 있으며 LLDPE/ter-PP=80/20에서는 순수 ter-PP가 나타내는 2개의 용융 피이크가 나타나지 않아 이 블렌드의 용융온도는 LLDPE의 지배를 받는 것으로 보인다. 결정화 온도면에서 LLDPE의  $T_c$ 는  $T_m$ 과 같은 양상으로 날카롭고 예민하게 발열 피이크를 보이는 반면 ter-PP의  $T_c$ 는  $T_m$ 의 작고 완만한 모양의 흡

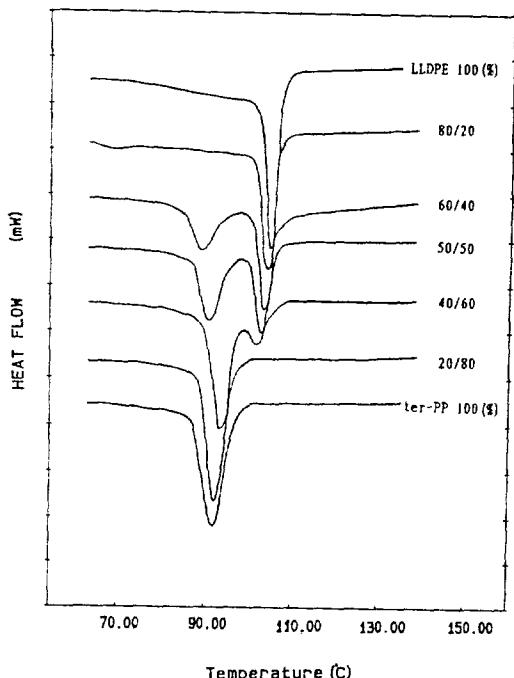


Fig. 4. DSC crystallization thermograms of LLDPE/ter-PP blends system.

열 피이크와는 대조적으로 크고 날카로운 발열 피이크를 나타내고 있다. 또한, 일반적으로 높은  $T_m$ 을 보이는 시료는  $T_c$ 도 높게 나타나는데, ter-PP가 LLDPE보다 높은 용융온도를 나타내고 있음에도 불구하고  $T_c$ 는 LLDPE에 비해 약 10 °C 정도 낮게 나타났다. LLDPE나 ter-PP가 각각 20 wt. % 함유된 블렌드에서는 두개의 서로 다른 결정화 피이크를 보이는 다른 블렌드 조성물과 달리 결정화 온도가 하나만 나타나 위의 결과만을 고려할 때 이 블렌드 조성에서는 cocrystallization에 의하여 결정상태에서 상용성을 보이는 듯 하나 후에 거론 할 다른 실험방법에 의한 결과에서는 모두 비상용성을 나타냈다.

Fig. 5는 ter-PP 조성별 각 구성요소의  $T_m$ 을 Fig. 3에 근거하여 도시한 결과인데 LLDPE/ter-PP 80/20 블렌드를 제외한 모든 영역에서 조성비에 관계없이 각각 구성성분의 고유  $T_m$  값이 나타났다. 블렌드의  $T_c$ 에 관한 결과가 Fig. 5에 동시에

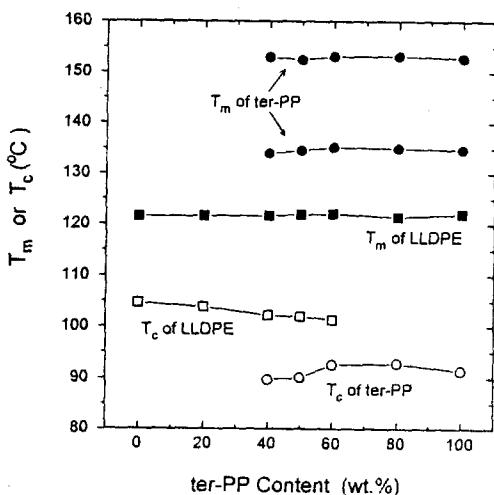


Fig. 5. Effect of blend composition on the melting and crystallization temperatures.

그려졌는데  $T_m$ 의 현상과는 달리 LLDPE와 ter-PP의  $T_c$ 가 각각 하나씩 나타나고 있음을 보여주고 있다. 이러한 경향은 LLDPE/ter-PP 중 ter-PP 가 소량 함유된 경우에만 부분적인 상용성을 나타낼 뿐 전체적으로 비상용성임을 나타낸다고 생각할 수 있는데, 이는 폴리에틸렌과 폴리프로필렌이 열역학적으로 비상용성임에도 불구하고 혼련방법이나 조성비에 따라 부분적으로 상용성이 있는 거동을 나타낸다는 연구결과와 일치하는 것이다.<sup>8,17</sup>

Fig. 6에는 블랜드 조성별 총 용융엔탈피( $\Delta H_m$ )와 총 결정화엔탈피( $\Delta H_c$ )를 나타내었는데 ter-PP 함량이 증가할수록  $\Delta H_m$ 은 약간 감소하는 반면  $\Delta H_c$ 는 다소 증가하는 거동을 보였다. 용융엔탈피와 결정화엔탈피는 수지가공시 가공조건 즉 가열, 냉각, 열처리 등의 설정에 참고되는 주요인자로서 현재의  $\Delta H_m$ 과  $\Delta H_c$ 의 결과는 LLDPE에 ter-PP의 블렌딩이 가공성을 향상시킬 수 있다는 가능성을 제시하고 있다. 실제로 LLDPE에 ter-PP가 소량 첨가됨에 따라 동일한 전단속도에 대해 가공성의 향상이 관찰되었다.<sup>18</sup>

DMTA 스펙트럼을  $-145^{\circ}\text{C}$ 에서  $120^{\circ}\text{C}$ 의 온도별 범위에서 측정된 damping  $\tan\delta$  값을 Fig. 7에 도식하였는데 높은 온도에서부터 차례로  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$

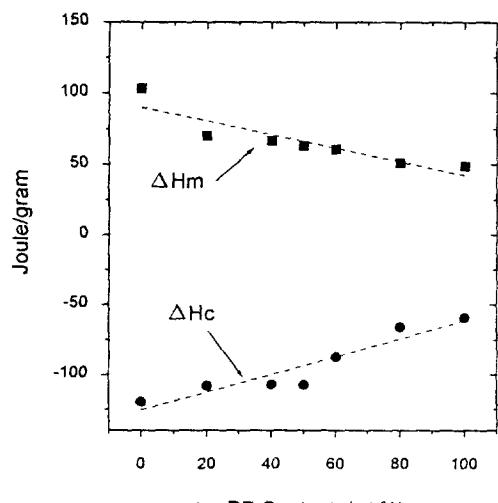


Fig. 6. Effect of blend composition on the  $\Delta H_m$  and  $\Delta H_c$ .

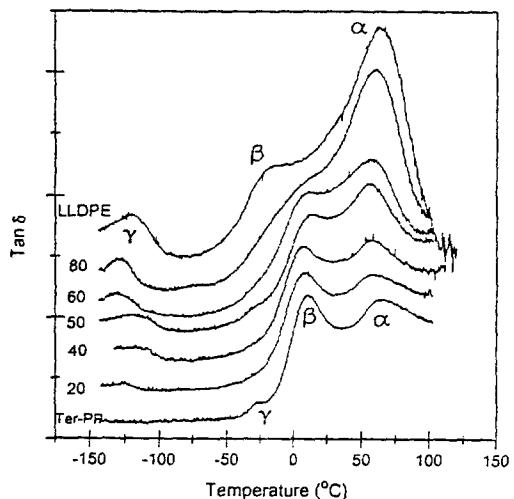


Fig. 7.  $\tan\delta$  as a function of temperature for LLDPE/ter-PP binary blends.

전이라고 불리운다. 일반적으로 용융영역의 전이로 알려져 있는  $\alpha$ 전이 현상은 결정상의 분자운동에 따라  $\alpha$ 와  $\alpha'$ 로 구분되기도<sup>19</sup> 하는데 본 연구의 시료는 모두  $\alpha$  전이만 있는 것으로 나타났다. 또한 ter-PP를 제외한 전블랜드의 조성에 걸쳐 거의  $T_\alpha$  ( $\alpha$  전이온도)의 변화는 없었으나 피크의 크기는 LLDPE의 함량에 따라 감소하였다.  $T_\alpha$ 의 피크

크기는 라멜라 두께에 반비례한다는 Ward<sup>20</sup>의 보고와 같이 ter-PP의 라멜라의 long period가 LLDPE에 비해 길고 라멜라 두께도 짙을 것으로 예상된다.

일반적으로 미세 결정상의 고분자는 DMTA상에서 용융온도 부근에서 나타나는  $\alpha$  전이 보다 낮은 온도에서  $\beta$ 전이 또는 LLDPE의 유리전이온도( $T_g$ )로 인정되는<sup>21,22</sup>  $\gamma$ 전이 등의 피이크가 나타나는데 LLDPE와 ter-PP의  $\beta$ 전이가 각각 -20°C와 10°C 부근에서 나타나고 있다(Fig. 7). LLDPE에 ter-PP 함량이 증가함에 따라 각 구성의 특성 피이크의 위치는 변하지 않고 피이크의 강도만 변하는 것으로 보아 이 블렌드는 비상용성을 보여준다. 또한  $\gamma$ 전이의 경우 ter-PP는  $T_g$ 로 판단되는 -10°C 부근에서 나타나고 -125°C 부근에서 LLDPE의  $T_g$ 가 나타나고 있다. 이러한  $\beta$ 와  $\gamma$ 전이를 살펴볼 때 LLDPE가 ter-PP의 그것보다 낮은 온도에서 나타나므로 LLDPE가 ter-PP보다 유연한 고분자임을 설명해 주고 있다. LLDPE의  $\gamma$ 전이 피이크는 DSC연구결과와 유사하게 ter-PP 함량에 관계없이 그 고유의 피이크를 유지하고 있는데 이 피이크와 ter-PP의  $\gamma$ 전이점인 -10°C, LLDPE의  $\beta$ 전이인 -20°C와 중복되는 스펙트럼을 보일 뿐 LLDPE의  $T_g$ 인 -125°C 쪽으로의 이동이 관찰되지 않은 것으로 보아 이들 블렌드는 무정형 상태에서도 비상용성을 보인다고 생각된다. 그러므로 블렌드의 저온특성은 LLDPE에 영향을 받을 것으로 판단되며 무정형 부분의 거동을 나타내는 ter-PP의  $\gamma$ 전이와 LLDPE의  $\beta$ 전이 부근도 LLDPE의 영향을 받을 것으로 생각된다.

이들의 거동을 좀더 자세히 관찰하기 위하여 Fig. 8에  $E''$ (loss modulus)으로 도시하였다. 그림에서 보듯이 ter-PP의  $\gamma$ 와  $\beta$ 는 -25°C와 0°C 부근에 최대 피이크를 나타내는데 LLDPE는 -30°C 부근에서 ter-PP보다는 미약한  $\beta$ 전이가 나타난다. 폴리에틸렌의 경우 일반적으로  $\beta$ 전이는 측쇄의 함량이나 무정형영역의 특성을 나타낸다고 보고되었는데,<sup>23</sup> ter-PP의 측쇄는 무정형영역의 LLDPE

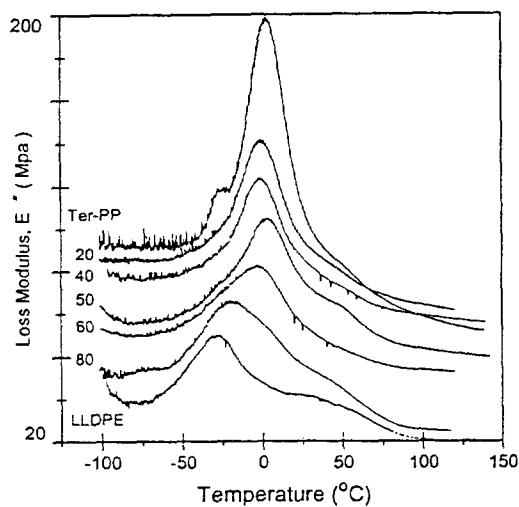


Fig. 8. Loss modulus as a function of temperature for LLDPE/ter-PP binary blends.

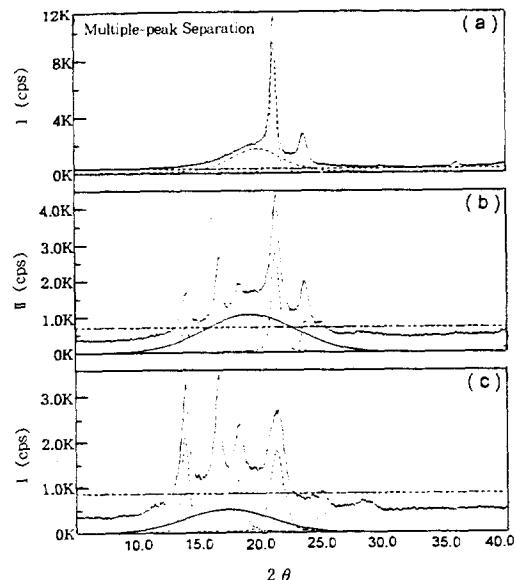


Fig. 9. X-ray diffraction scans of LLDPE/ter-PP binary blends : (a) LLDPE 100%, (b) 50/50, and (c) ter-PP 100%.

측쇄와 관계없이 작용하고 있음을 보여주고 있다.

**WAXS분석.** LLDPE/ter-PP 블렌드의 X-ray diffractogram을 Fig. 9에 나타내었다. 순수 LLDPE와 ter-PP의 결정구조는 전형적인 사방정

계 (orthorhombic)와 PP 결정의  $\alpha$  형태인 단사정계 (monoclinic)를 나타내고 있다. 프로필렌-에틸렌 랜덤 코폴리머의 결정구조를 분석한 Zimmermann,<sup>24</sup> Guidetti 등<sup>25</sup>은 결정화 과정에 따라  $\beta$  형태인 육방정계(hexagonal) 및  $\gamma$  형태인 삼사정계(triclinic)가 존재한다고 발표하였으나 본 연구에서 사용한 ter-PP의 경우  $\alpha$  형태가 대부분인 것으로 관찰되었다.

Table 2에는 블랜드 함량별 총 결정화도와 각각의 단위세포의 크기 변화를 표시하였는데 LLDPE의 결정화도 38.1 wt.%는 Choe 등<sup>21</sup>이 측정한 값과 다른데 이는 시료처리 과정에서 달라질 수 있는 결정화도에 기인하는 것으로 판단된다. WAXS에 의한 각 블랜드의 결정화도가 38~40 %의 범위에 있는 것으로 보아 실험 오차를 감안할 때 블랜드 조성에 따른 결정화도의 변화가 없는 것으로 판단된다. Fig. 10은 Table 2의 경향성 파악을 나타낸 그림으로서 라멜라 구조에 영향을 주는 블랜드수지의 unit cell 변화를 관찰하였는데 LLDPE와 ter-PP 블랜드는 조성비에 관계없이 각각 일정한  $a$ 와  $b$  값을 유지하고 있었다. 이러한 결과는 LLDPE와 ter-PP가 미세구조 측면에서도 상호작용이 전혀 없다는 해석을 가능하게 한다.

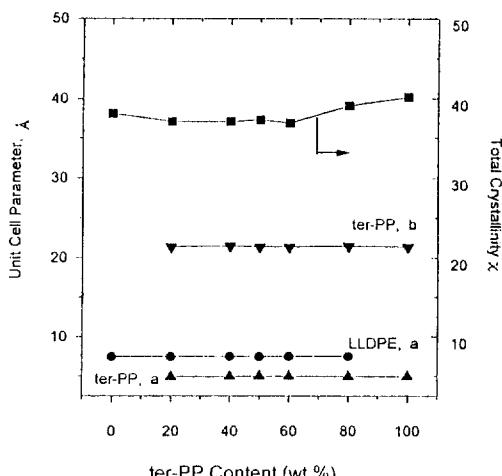
**형태학.** 블랜드수지의 파단면의 SEM 사진을 Fig. 11에 나타내었는데 LLDPE, ter-PP 단면과는 달리 블랜드에서는 두개의 상이 뚜렷하게 존재함을 알 수 있으며 시편 절단시 도메인(domain) 부분이 손실된 것으로 미루어 두 상간의 상호작용도 미미함을 알 수 있다.

제2의 상의 크기는 LLDPE/ter-PP가 80/20일 때 비교적 작으며 50/50에서 가장 크며 쉽게 분리된 것처럼 보인다. 두 상의 전이 과정을 살펴보면 LLDPE 메트릭스에 ter-PP 도메인이 형성되는 과정에서 시작하여 (Fig. 11의 b) 약 40 %의 ter-PP 함량에서 상전이가 개시 (Fig. 11의 c)되고, 50/50부터는 ter-PP 매트릭스에 LLDPE 도메인이 형성 (Fig. 11의 d)되는 것으로 보인다. 이러한 결과는 상분리를 유도하는 방법에 따라 약간

**Table 2.** XRD Data of LLDPE/ter-PP Binary Blends System

Blending Ratio	Total Crystallinity* $\chi$ , (wt.%)	Unit Cell Parameter (Å)		
		LLDPE	ter-PP	
		$a$	$a$	$b$
LLDPE 100 (%)	38.1	7.52	—	—
LLDPE80/ter-PP20	37.1	7.51	4.93	21.4
LLDPE60/ter-PP40	37.1	7.56	4.98	21.5
LLDPE50/ter-PP50	37.3	7.52	4.99	21.4
LLDPE40/ter-PP60	36.9	7.53	4.97	21.4
LLDPE20/ter-PP80	39.1	7.53	4.98	21.5
ter-PP 100 (%)	40.2	—	4.97	21.4

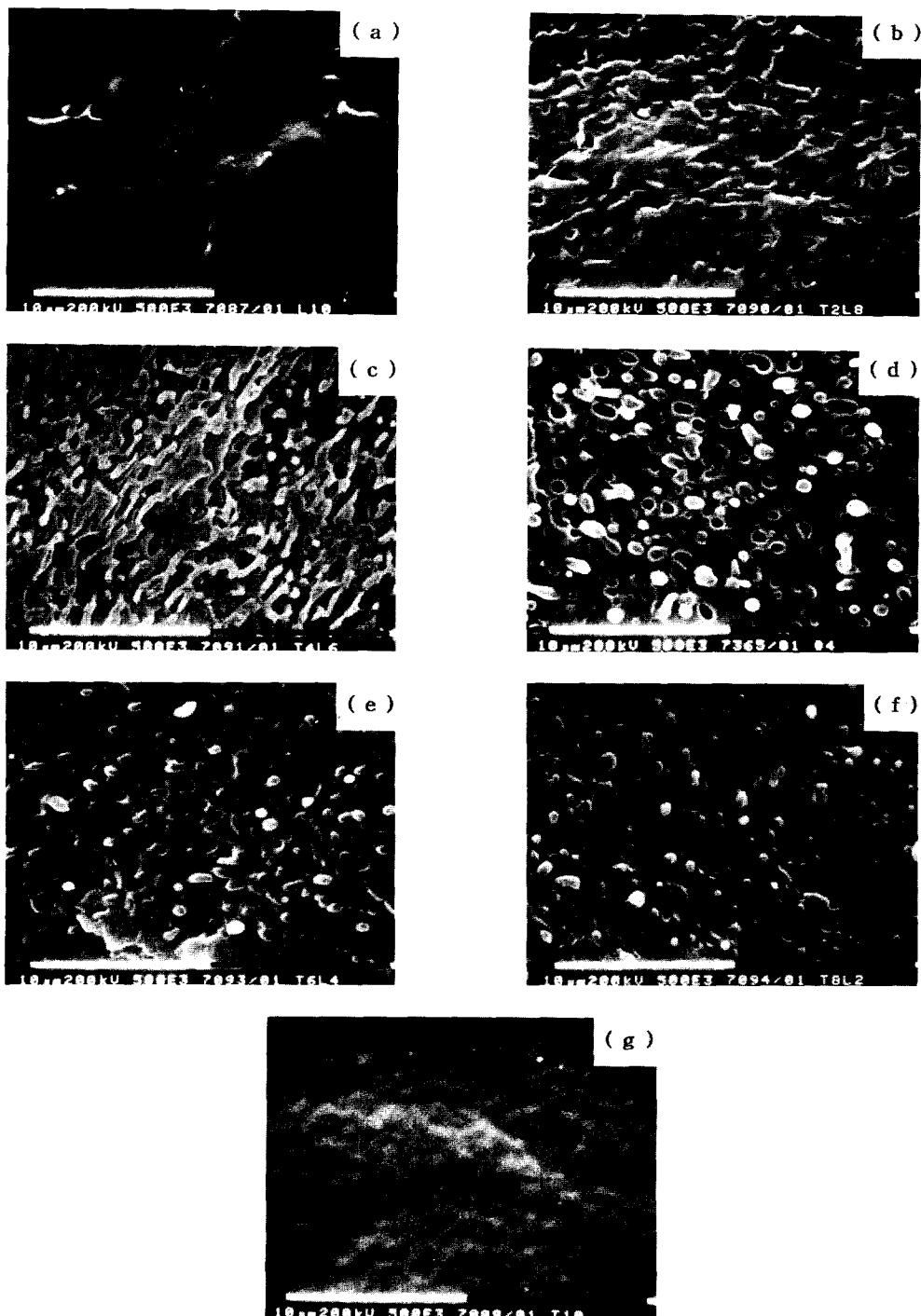
\* measured by WAXS.



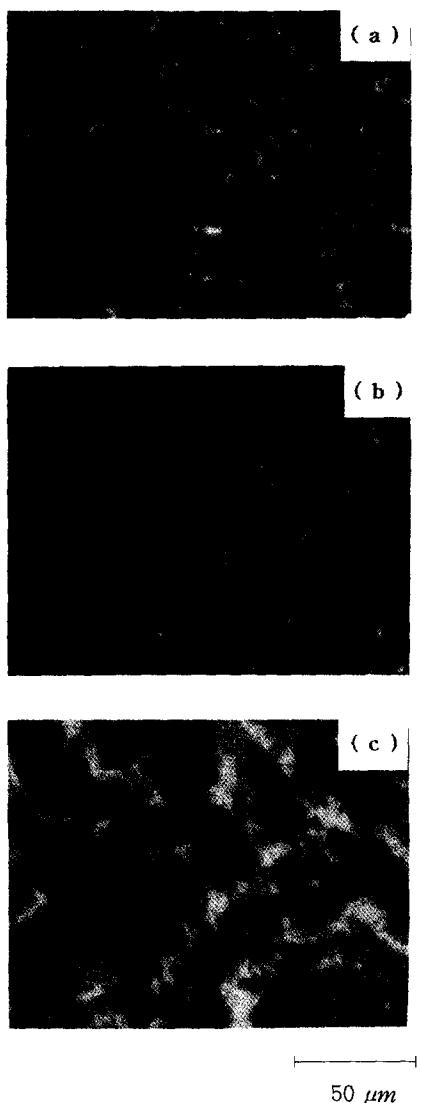
**Fig. 10.** Total crystallinity and unit cell parameter of LLDPE/ter-PP binary blends system.

의 차이를 보일 수 있으나 PE/PP 블랜드의 경우 대체적으로 50/50을 중심으로 상전이가 이루어 진다는 보고<sup>1,2</sup>와 유사한 결과로 생각된다.

편광현미경을 이용한 구조의 사진을 Fig. 12에 나타내었는데 순수한 LLDPE와 ter-PP의 구조크기는 각각 약 40  $\mu\text{m}$ , 100  $\mu\text{m}$ 인 반면 상전이가 형성된 50 wt.%의 ter-PP가 함유된 블랜드인 경우, LLDPE와 비슷하게 약 40  $\mu\text{m}$  정도의 크기로 나타났다. 이는  $T_c$ 가 높은 LLDPE가 ter-PP에 핵제로서 작용했기<sup>8</sup> 때문으로 판단되며 이로써 LLDPE/ter-PP 블랜드의 형태는 LLDPE의 결정의 지배를 받는 것으로 보여진다.



**Fig. 11.** Scanning electron micrographs of LLDPE/ter-PP binary blends (X5000) : (a) LLDPE 100%, (b) LLDPE 80/ter-PP 20, (c) 60/40, (d) 50/50, (e) 40/60, (f) 20/80, and (g) ter-PP 100%.



**Fig. 12.** Morphologies of LLDPE/ter-PP binary blends in polarizing microscope (X640) : (a) LLDPE 100%, (b) 50/50, and (c) ter-PP 100%.

## 결 론

순수 폴리프로필렌의 투명성, 내충격성 및 열봉합성 등을 개선한 상업용 ter-PP를 LLDPE에 함량별로 용융블렌딩하여 이들의 특성을 비교하였다. DSC 분석결과 LLDPE/ter-PP=80/20에서는

다른 블렌드 조성과는 달리 ter-PP의 용융이나 결정화 피크가 관찰되지 않은 단일 피크만을 보이는 조성비라고 생각되었지만, SEM 사진에서 비상용성을 나타내는 상분리 현상이 명확히 관찰되었다. 저온에서의 전이를 살펴본 DMTA 실험 결과 두물질은 무정형 상태에서도 비상용성을 보이며 특히 저온 (-145 °C ~ 실온)에서 나타나는 특성피크  $\beta$ 와  $\gamma$  전이는 블렌드조성에 관계없이 이를 단위중합체의 특성이 그대로 표출되는 비상용성 형상이 뚜렷하였다.

WAXS 분석결과 LLDPE와 ter-PP의 회절무늬 및 각각 단위세포의 길이에 변화가 없어 미세구조 측면에서도 상호작용이 없는 것으로 판단된다.

형태학의 관찰결과 상전이는 LLDPE/ter-PP가 60/40에서부터 시작되어, 50/50에서 각각 매트릭스와 도메인이 바뀌었으며 구정의 크기는 LLDPE 특성에 영향을 받았다.

이로써 LLDPE/ter-PP 블렌드는 두가지 순수고분자가 소량 함유된 고분자를 제외한 모든 블렌드 조성에서 비상용성을 보이므로 서로의 일부 기능을 보완하는 측면에서만 블렌딩의 장점을 찾을 수 있을 것으로 판단된다.

**감사의 글 :** 본 연구는 1995년 (주) 유공의 연구지원으로 수행된 결과의 일부이며, 지원기관에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

1. O. F. Noel III and J. F. Carley, *Polym. Eng. Sci.*, **24**, 488 (1984).
2. M. J. Hill, *Polymer*, **35**, 3332 (1994).
3. V. Flaris, M. D. Zipper, G. P. Simon, and A. J. Hill, *Polym. Eng. Sci.*, **35**, 28 (1995).
4. Modern Plastics, **24**, January, 1994.
5. R. E. Robertson and D. R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, **17**, 2579 (1973).
6. J. O. Lee, B. K. Kim, C. S. Ha, K. W. Song, J. K. Lee, and W. J. Cho, *Polymer (Korea)*, **18**, 68 (1994).

## 조 규 철·최 순 자

7. V. Choudhary, H. S. Varma, and I. K. Varma, *Polymer*, **32**, 2541 (1991).
8. M. M. Dumoulin and D. J. Carreau, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 1627 (1988).
9. W. N. Kim, S. I. Hong, J. S. Choi, and K. H. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **54**, 1741 (1994).
10. M. M. Dumoulin, C. Farha, and L. A. Utracki, *Polym. Eng. Sci.*, **24**, 1319 (1984).
11. M. M. Dumoulin, L. A. Utracki, and P. J. Carreau, 36th Canadian Chem. Eng. Conference, Sarnia, Ontario, Canada, Oct., 1986.
12. U. Flawky and W. Wenig, *J. Materials. Sci. Letter*, **13**, 863 (1994).
13. V. Flaris, A. Wasiak, and W. Wenig, *J. Materials. Sci.*, **28**, 1685 (1993).
14. V. Flaris, A. Wasiak, and Z. H. Stachurski, *Materials Forum*, **16**, 181 (1992).
15. L. A. Utracki, in "Two Phase Polymer Systems", ed. by L. A. Utracki, Hanser Publishers, Munich, 1991.
16. H. J. Yoo, SPE ANTEC, 3037 (1993).
17. David A. Blackadder, Michael J. Richardson, and Norman G. Savill, *Makromol. Chem.*, **183**, 1271 (1981).
18. K. Cho, I. Park, and S. Choe, *Polymer (Korea)*, **19**, 625 (1995).
19. M. Tagayanagi, in Proceedings of the Fourth International Congress of Rheology, part 1, p. 161, Interscience Publishers, New York, 1965.
20. I. M. Ward, in "Mechanical Properties of Solid Polymers", 2nd ed., p. 181, John Wiley & Sons, 1983.
21. H. Lee and S. Choe, *Polymer (Korea)*, **18**, 338 (1994).
22. N. G. McCrum, B. E. Read, and G. Williams, "An Elastic and Dielectric Effect and Polymer Solids", Wiley, London, 1967.
23. H. Lee, K. Cho, and S. Choe, submitted to *Macromolecules*.
24. H. J. Zimmermann, *J. Macromol. Sci.-Phys.*, **B32**, 141 (1993).
25. G. P. Guidetti, P. Busi, and I. Giulianelli, *Eur. Polym. J.*, **19**, 757 (1983).