

초 저밀도 폴리에틸렌과 저밀도 폴리에틸렌 블렌드의 물성

이 재 연* · 김 봉 식†

*한국 신발연구소 신소재 연구실, 영남대학교 공업화학과
(1995년 10월 23일 접수)

Physical Properties of Very Low Density Polyethylene/ Low Density Polyethylene Blends

Jae Yeon Lee* and Bong Shik Kim†

*Korea Institute of Footwear Technology, Pusan 614-100, Korea
Dept. of Industrial Chemistry, Yeungnam University, Gyongsan 712-749, Korea
(Received October 23, 1995)

요약: Torque rheometer를 이용하여 초 저밀도 폴리에틸렌 (VLDPE)과 저밀도 폴리에틸렌 (LDPE)을 용융 블렌드하고, LDPE 함량에 따른 열적, 기계적 특성을 조사하였다. VLDPE의 short chain branch (SCB)의 함량에 따른 블렌드의 상용화 특성을 조사하기 위하여 SCB의 조성비가 서로 다른 VLDPE-1 (SCB 함량 20 mole%)과 VLDPE-2 (SCB 함량 15 mole%)를 사용하였다. VLDPE의 용융거동은 LLDPE와 다르게 두개의 용융피이크인 low temperature endotherm (LTE)과 high temperature endotherm (HTE)을 나타내었으며, 블렌드의 열적 특성은 VLDPE의 SCB 함량에 의존하는 경향을 나타내었다. VLDPE-1/LDPE 블렌드의 LTE 거동에서 VLDPE-2/LDPE 블렌드에 비하여 용점과 융해열은 증가하였지만 HTE 거동은 거의 유사하였다. VLDPE-1과 LDPE 블렌드의 결정화도는 LDPE의 함량에 따라 매우 완만하게 증가하였다. 그러나 VLDPE-2와 LDPE 블렌드의 결정화도는 LDPE의 함량에 따라 급격하게 증가하였으며, VLDPE-2/LDPE가 20/80일때 결정화도는 40.4%로서 가장 우수하였다. 또한 VLDPE-2/LDPE 20/80의 인장 탄성률은 135 MPa로서 LDPE 단독 중합체보다 약 35 MPa 증가하였다. 또한 VLDPE-2/LDPE 40/60의 인장강도는 23.2 MPa로서, VLDPE 단독 중합체 또는 기존의 LLDPE/LDPE 블렌드보다 큰 인장강도를 얻었다. 이것은 VLDPE와 LDPE의 계면에서 발생한 cocrystallization에 의한 것으로 해석된다.

ABSTRACT: Very low density polyethylene (VLDPE) and low density polyethylene (LDPE) were melt blended in a mixer equipped at torque rheometer. Thermal and mechanical properties of the blends were investigated with LDPE content. To investigate compatibilization effect on the blends with VLDPE with different short chain branch (SCB) content, VLDPE-1 and VLDPE-2 with SCB contents, 20 and 15 mole%, respectively were used. VLDPE homopolymer showed two melting peaks, i.e. low temperature endotherm (LTE) and high temperature endotherm (HTE). However, a melting temperature and a heat of fusion at LTE of LDPE blends with VLDPE-1 were higher than them of LDPE blends with VLDPE-2 but they showed the same result at HTE. Thermal properties of blends mainly depended on SCB content of VLDPE. Crystallinity of LDPE blend with VLDPE-1 increased slowly with LDPE content. But it increased abruptly with LDPE content in the blends with VLDPE-2. Maximum crystallinity of 40.4% was obtained in VLDPE-2/LDPE 20/80. Maximum tensile modulus of 135 MPa was also obtained in VLDPE-2/LDPE 20/80 and this is higher than that of LDPE. Maximum tensile strength of 23.2 MPa was obtained in VLDPE-2/LDPE 40/60 and

this is higher than that of pure VLDPE and LLDPE/LDPE blends. These results were explained by cocrystallization at the interface between VLDPE and LDPE.

Keywords: VLDPE, LDPE, blends, thermal properties, mechanical properties.

서 론

최근 저밀도 폴리에틸렌 (LDPE)과 선형 저밀도 폴리에틸렌 (LLDPE) 블렌드의 상용성에 관하여 많은 연구가 있다.¹⁻⁵

일반적으로 LDPE와 LLDPE의 측쇄는 구조적 측면에서 많은 차이가 있다. LDPE의 측쇄는 short chain branch (SCB)와 long chain branch (LCB)로 구성되며, PE 주쇄에 대하여 균일한 분포를 나타낸다.^{6,7} 그러나 배위중합에 의하여 제조되는 LLDPE의 측쇄는 SCB 만으로 구성되어 있으며, 측쇄의 활성점이 불균일함에 따라 SCB가 한꺼번에 물리거나, 또는 거의 없는 주쇄에 생기는 등 주쇄에 대하여 SCB가 편재화된다.⁸⁻¹¹ 한편 이들의 결정구조는 SCB의 분포 특성에 기인하여 다양한 형태를 나타낸다.

일반적으로 branched PE에서 측쇄는 PE의 주쇄가 입체적 상호작용이 최소화되는 구조를 형성하려는 경향에 대하여 입체적 장애로 작용한다. 따라서 LDPE의 경우 구조가 유사한 결정이 형성되지만 LLDPE의 경우 SCB의 불균일한 분포특성에 기인하여 특성이 서로 다른 결정구조가 혼합되어 있다.¹² LLDPE에서 SCB가 거의 없거나 주쇄에 대한 측쇄의 함량이 적은 주쇄는, 고밀도 폴리에틸렌 (HDPE)과 동일한 형태의 결정구조를 구성하지만, SCB의 함량이 많은 주쇄는 LDPE와 유사한 형태의 결정구조를 구성한다.^{13,14} LLDPE의 미세결정의 구조와 이들 구조의 조성비는 중합에 사용된 공단량체의 종류와 함량에 의존하며, 과량의 공단량체를 첨가하는 경우 상분리 현상이 일어난다.¹⁵ 일반적으로 이러한 상분리 현상은 공단량체의 단독 중합체의 생성,¹⁵ SCB 함량의 증가,¹⁶ 주쇄간의 용해도 파라메타의 변화 등이¹⁷ 있지만, 최근까지도 이것에 대한 원인이 규명되지 않고 있다.

LLDPE를 이용한 올레핀계 고분자의 개질에 관하여 이것을 이용한 여러가지의 블렌드가 보고되어 있다.^{2,5,18,19} 이들 블렌드에서 상용성에 관한 논의는 주

로 측쇄의 구조와 결정구조의 유사성에 두고 있다. Ree 등은³ LLDPE/HDPE 블렌드에서 LLDPE의 함량이 증가함에 따라 내충격강도와 인장강도가 동시에 증가하며, LLDPE의 함량 30 wt%에서 인장강도의 상승효과를 보고하였다. 이러한 결과는 LLDPE와 HDPE의 미세 결정구조가 유사한 것이 주된 원인으로 알려져 있다.^{4,5,18} 이러한 고찰을 확인하기 위하여 Bahl 등은¹⁹ LLDPE/LDPE 블렌드를 통하여 얻어진 필름의 광택도와 투명성의 증가를 보고하고, 이것은 미세결정구조의 유사성에 기인한 상용성의 증가로 해석하였다. 이처럼 LLDPE에 관하여 많은 연구가 보고되었으나, VLDPE의 HTE에 관한 보고는 매우 적다.

한편 Lee 등은²⁰ SCB의 함량에 따른 PE의 결정화 거동을 조사하기 위하여 LLDPE에 비하여 SCB의 함량이 매우 많은 초 저밀도 폴리에틸렌 (VLDPE)을 사용하여 HDPE와 블렌드를 만들고 VLDPE의 조성비와 SCB의 함량에 따른 물리적 특성을 조사하였다. 그 결과 LLDPE/HDPE 블렌드가 서로 다른 각각의 용점을 형성하는 것과³ 다르게 VLDPE/HDPE 블렌드는 이들의 조성비에 무관하게 단일의 용점을 형성하였으며, VLDPE의 미세 결정구조가 HDPE와 매우 유사한 것으로 확인하였다.

따라서 본 연구에서는 VLDPE의 미세 결정 구조가 HDPE와 유사한 것에 착안하여 VLDPE/LDPE 블렌드의 구성시 LLDPE/LDPE 블렌드와 서로 다른 특성이 나타날 것을 예상하고, 이들의 물리적 특성이 서로 다르게 나타난다면 이것이 이들의 SCB 조성비에 의한 것인지, 또는 미세 결정 구조의 차이에 기인하는 것인지를 조사하였다.

실 험

시 료. 이 연구에 사용된 시료는 상업적 grade를 그대로 사용하였으며, 이들의 물리적 특성을 Table 1

Table 1. Characteristics of the Polymers Used

materials	abbrevia- tion	density g/cm ³	comonomer content mole%	average molecular weight, \bar{M}_w	manufacturer
VLDPE	VLDPE-1	0.881	20	85000	Norsolor
VLDPE	VLDPE-2	0.910	15	82000	Chem. Co.
LDPE	LDPE	0.960	-	70000	Han Yang Chem. Co.

에 나타내었다. SCB의 함량에 따른 결정화 특성의 변화를 조사하기 위하여 밀도와 SCB의 함량이 서로 다른 VLDPE를 사용하였다.

블렌드. VLDPE와 LDPE의 블렌드는 Haake사의 torque rheometer를 사용하여 제조하였다. VLDPE와 HDPE 블렌드의 조성비는 100/0, 80/20, 60/40, 40/60, 20/80, 0/100 까지 변화시켰다. 이때 블렌드의 제조는 cam type의 blade가 부착된 mixer를 사용하였다. 블렌드의 혼합온도와 blade의 교반속도는 130 °C와 60 rpm이었으며, 블렌드의 용융 torque가 안정화된 후 20분 동안 교반하였다.

물성조사. 블렌드의 열적 특성은 시차 주사열량계(DSC, Du Pont, model 2100)를 이용하여 조사하였다. 측정온도의 범위는 실온에서 250 °C까지였으며 승온 속도는 10 °C/min였다. 각 블렌드 시편의 열 이력은 DSC 내에서 질소 분위기 하에 시료를 200 °C에서 5분간 가열하여 제거하였으며, 이들을 10 °C/min의 속도로 다시 냉각시키면서 결정화 온도 및 결정화열을 측정하였고, 이들의 용융온도와 용해열은 이것과 동일한 속도로 승온하면서 2차 가열하여 얻었다. 시료의 인장탄성율 및 인장강도는 (주)신강정밀사의 만능시험기를 이용하여 조사하였는데, 이때 cross-head 속도는 10 mm/min로 하였고, 인장탄성율은 시편의 최초 변형이 0.01% 이하의 기울기로부터 구하였다.

결정화도. 열적 측정에서 얻어진 용해열을 사용하여 (1)식으로부터 결정화도를 구하였다.

$$\% \text{ Crystallinity} = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} \times 100 \quad (1)$$

여기서

ΔH_f : Heat of fusion of sample

ΔH_f^0 : Heat of fusion of 100% crystallized specimen

결과 및 고찰

블렌드의 열적특성. SCB의 함량을 서로 다르게 하여 만든 VLDPE-1/LDPE와 VLDPE-2/LDPE 블렌드의 endotherm과 crystallization peaks를 Fig. 1과 Fig. 2에 나타내었다. 아울러 이들로부터 얻은 결과를 Table 2에 나타내었다.

본 연구에서 조사된 VLDPE의 용점은 기존 LLDPE의 용융거동과 다르게 low temperature endotherm (LTE)과 high temperature endotherm (HTE)이 분리되는 거동을 나타내었다. 이것은 공단량체의 함량이 증가함에 따라 VLDPE의 주쇄가 미세한 상 분리현상을 나타내는 것에 기인한다. 이러한 용융거동의 분리현상은 공단량체의 조성비가 증가함에 따라 나타나지만, 10 mole% 이하의 공단량체를

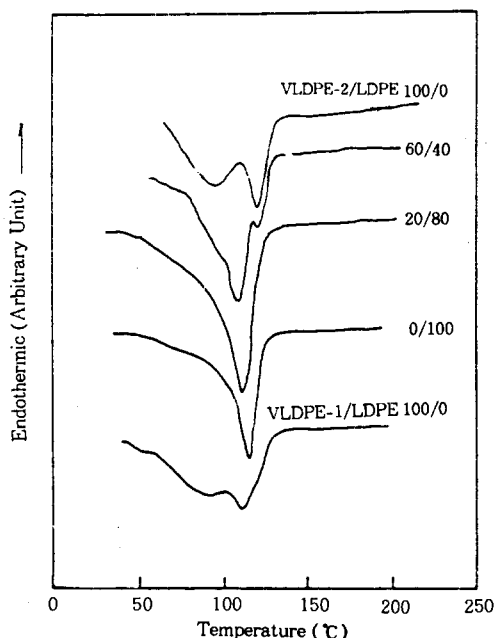


Figure 1. DSC endotherm peaks of VLDPE-2/LDPE blends and VLDPE-1 homopolymer.

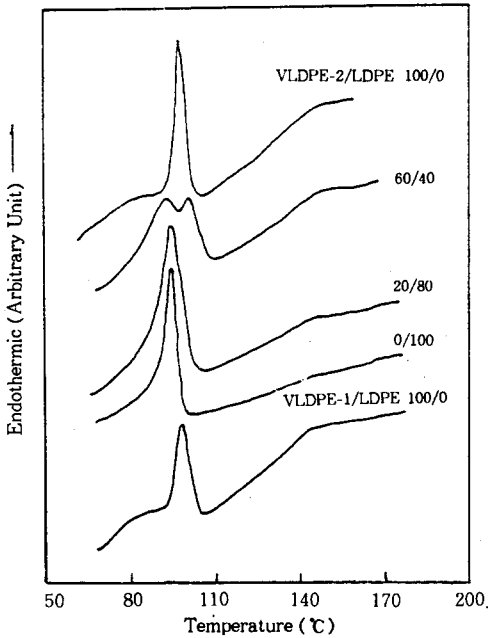


Figure 2. Crystallization thermograms of VLDPE-2/LDPE blends and VLDPE-1 homopolymer.

사용하여 공중합시킨 1-butene 계 LLDPE에서 HTE와 LTE는 거의 나타나지 않는다.²¹ 그러나 과량의 공단량체를 사용하여 공중합시킨 VLDPE는 다수의 용융거동을 나타내었으며, 주쇄에 분포된 SCB의 함량에 따라 HTE와 LTE로 구분되어 나타난다. 상대적으로 SCB의 함량이 적고, 중량평균 분자량이 큰 주쇄는 상대적으로 고온에서 용융되는 HTE 거동을 나타내지만, SCB의 함량이 많고, 밀도와 중량평균 분자량이 낮은 주쇄는 상대적으로 낮은 온도에서 용융되는 LTE 거동을 나타내는 것으로 생각된다.²² 일반적으로 HTE 거동은 높은 용해열과 좁은 온도범위에서 급격하게 용융되는 특성을 나타내며, LTE 거동은 낮은 용해열과 넓은 온도범위에서 용융되는 거동을 나타내는데, 이 연구에서도 이와 유사한 결과를 얻었다. SCB의 조성비가 15 mole%인 VLDPE (VLDPE-2)는 97 °C와 120 °C에서 LTE와 HTE를 각각 형성하였으나, SCB의 함량을 20 mole%까지 증가시킨 VLDPE (VLDPE-1)의 경우 LTE는 약 2 °C 증가한 99 °C에서 형성되었다. 그러나 HTE는 VLDPE-2와 거의 동일한 120 °C에서 나타났다.

Table 2. Thermal Properties of VLDPE-1/LDPE and VLDPE-2/LDPE Blends

blend composition	crystallization			melting			
	T_c , °C ^a		$\Delta H_{c,t}$, J/g ^b	T_m , °C ^c		$\Delta H_{f,t}$, J/g ^d	
	VLDPE	LDPE	J/g	VLDPE	LDPE	J/g	
100/0	VLDPE-1/LDPE	102.49	100	23.58	99.57	—	30.09
					120.65	—	
60/40	VLDPE-2/LDPE	103.57	—	13.7	97.10	—	24.41
					120.52	—	
80/20	VLDPE-1/LDPE	102.44	93.89	21.20	119.91	106.35	38.00
	VLDPE-2/LDPE	110.03	93.80	36.89	118.99	105.86	59.73
60/40	VLDPE-1/LDPE	101.02	96.10	27.79	121.42	107.69	46.47
	VLDPE-2/LDPE	105.66	95.61	54.46	120.02	107.60	75.59
40/60	VLDPE-1/LDPE	—	97.00	45.39	—	108.88	55.18
	VLDPE-2/LDPE	107.31	97.16	73.14	—	108.33	82.68
20/80	VLDPE-1/LDPE	—	98.05	63.91	—	110.36	60.91
	VLDPE-2/LDPE	—	99.52	84.65	—	110.64	110.70
VLDPE/LDPE 0/100	—	97.72	78.09	—	115.45	97.79	

^a T_c (°C): Crystallization temperature.

^b $\Delta H_{c,t}$ (J/g): Total calories for crystallization.

^c T_m (°C): Melting temperature.

^d $\Delta H_{f,t}$ (J/g): Total calories for fusion.

이러한 특성의 변화는 결정구조의 구조적 특성에 기인하는 것으로, 일반적으로 반 결정성 고분자의 용점은 (2)식에 의하여 결정된다.²³

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

여기서

T_m^0 : Melting temperature of 100% crystallized

ν_e : Surface energy of lamellar

ΔH_v : Heat of fusion per unit volume

t : Thickness of lamellar

여기서 LTE 거동을 나타내는 결정구조가 동일한 경우 ν_e , ΔH_v , T_m° 은 같기 때문에 VLDPE의 용점을 결정하는 요소는 결정구조의 두께이다. 따라서 SCB의 함량이 증가함에 따라 LTE를 나타내는 결정구조의 두께가 증가한 것으로 해석할 수 있다. 이러한 결과는 동일 시료에서 측쇄가 많은 주쇄는 크기가 작은 결정을 형성하고 측쇄가 적은 주쇄는 보다 큰 결정을 형성한다는 보고와²⁴ 동일한 결과이다.

HTE는 SCB의 함량과 거의 무관한 변화를 나타내어 VLDPE에 존재하는 결정구조 가운데 HTE 거동을 나타내는 결정구조의 조성비는 거의 일정하며, SCB의 함량에 무관함을 알 수 있다. 아울러 HTE 거동을 나타내는 결정구조는 VLDPE의 결정화 거동을 주도하는 것으로 생각된다. 이러한 설명은 이들의 결정화 온도 변화에서 확인할 수 있다. 즉, VLDPE-1과 VLDPE-2의 결정화 온도는 102 °C와 103 °C로서 SCB의 함량에 따라 변화를 나타내지 않았다. 한편 SCB의 함량이 많은 VLDPE-1의 경우 85 °C 부근에서 결정구조의 전이거동이 관찰되었는데, 이것은 SCB의 함량이 많은 결정구조가 VLDPE의 결정화 거동을 지연시킴에 기인하는 것으로 생각된다. 한편 LDPE의 용점은 115 °C로서 VLDPE의 HTE에 비하여 낮지만 LTE에 비하여 높게 나타났다.

한편 블렌드의 조성에 따른 용점변화는 VLDPE의 함량에 의존하는 경향을 나타내었다. LDPE의 용점은 VLDPE의 함량이 증가함에 따라 감소하였으나, VLDPE의 HTE는 이들의 조성비에 무관하게 일정하였다. 한편 SCB의 함량이 매우 많은 주쇄의 용융 거동으로 생각되는 LTE는 VLDPE 단독 중합체에서만 나타났다. 아울러 VLDPE-1/LDPE, VLDPE-2/LDPE 블렌드의 결정화 온도는 SCB의 함량에 의존하는 경향을 나타내었다. VLDPE-1/LDPE 블렌드에서 LDPE의 결정화 온도는 VLDPE의 함량이 증가함에 따라 대체적으로 감소하였으나, VLDPE-1의 결정화 온도는 증가하였다. 한편 VLDPE-2/LDPE 블렌드의 결정화 거동에서 VLDPE-2의 결정화 온도는 VLDPE의 함량이 증가함에 따라 대체적으로 감소하지만, VLDPE-2/LDPE 80/20에서 가장 높았다.

이러한 경향은 블렌드의 용해열의 변화에서도 나타났다. 즉, VLDPE-1/LDPE 블렌드의 용해열은

LDPE의 함량이 증가함에 따라 완만하게 증가하는 경향을 나타내었다. 그러나 SCB의 함량이 적은 VLDPE-2/LDPE 블렌드의 경우 LDPE의 함량에 따라 급격하게 증가하여 VLDPE-2/LDPE 20/80에서 가장 높은 값을 나타내었다.

용융상태로부터의 결정화 기구는 spontaneous homogeneous nucleation, orientation induced nucleation, heterogeneous nucleation 등이 있다.²⁵ 본 연구에서 조사된 바와 같이 SCB의 함량에 따라 블렌드의 열적 특성이 서로 다르게 나타난 것은 그동안 알려진 결정구조의 유사성으로 해석하기 보다는 VLDPE와 LDPE의 계면형성에 따른 heterogeneous nucleation 기구로 해석하는 것이 타당할 것으로 생각된다. 즉, VLDPE에서 주쇄가 결정구조 내부에서 결정화 거동을 일으키면, SCB의 함량이 많은 주쇄는 결정구조의 외부 또는 결정구조의 경계부분으로 밀려난다. 따라서 VLDPE와 LDPE의 경계부분에는 SCB의 함량이 많은 주쇄가 밀집된다. 이렇게 형성된 계면을 다시 가열하면 결정구조의 경계부분에 밀집해 있던 SCB의 함량이 많은 주쇄는 cocrystallization에 의하여 두께와 long period가 큰 라멜라를 형성한다.^{3,19,26,27} 그러나 SCB의 함량이 매우 많은 VLDPE에서 LTE 거동을 나타내는 주쇄는 입체적 상호작용이 최소화되는 구조를 형성하려는 경향에 기인하여 매우 작은 결정 구조를 형성한다. 이렇게 형성된 결정구조는 LDPE의 기핵작용에 대한 임계 크기 이하의 크기로서 LDPE에 별다른 영향을 주지 못하는 것으로 생각된다.

블렌드의 결정화도. VLDPE-1/LDPE와 VLDPE-2/LDPE 블렌드의 결정화도는 (1)식과 Table 2에 나타난 용해열을 이용하여 계산하였다. 이때 100% 결정인 LDPE의 용해열 ΔH_f° 는 294 J/g로 하였다.²⁸ 이것은 그동안 VLDPE의 결정화도에 관하여 보고된 바 없으며, 이들 블렌드에서 VLDPE와 LDPE의 용점이 중첩되어 나타나기 때문이다. 이렇게 하여 얻은 결과를 Fig. 3에 나타내었다.

Fig. 3에 나타난 바와 같이 LDPE는 약 35.7%의 결정화도를 나타내었다. 그러나 100% 결정인 LDPE의 결정 용해열로부터 계산한 VLDPE-2의 결정화도는 8.9% 이었으나, SCB의 함량이 많은 VLDPE-1의 경우 결정화도는 11.0%를 나타내었다.

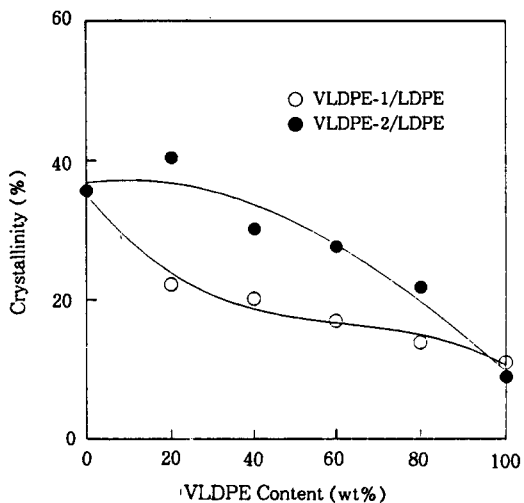


Figure 3. Percent crystallinity of VLDPE-1/LDPE and VLDPE-2/LDPE blends vs. VLDPE content.

이것은 앞에서 논의한 바와 같이 측쇄의 함량이 증가함에 따라 결정구조의 두께가 증가한 것으로 해석할 수 있다. 그러나 VLDPE-1/LDPE 블렌드의 결정화도는 VLDPE-2/LDPE 블렌드의 결정화도에 비하여 오히려 낮게 나타났으며, LDPE의 함량이 증가함에 따라 매우 완만하게 증가하였다. 한편 VLDPE-2/LDPE 블렌드의 결정화도는 LDPE의 함량 증가와 더불어 급격하게 증가하였으며, VLDPE-2/LDPE 20/80에서 가장 큰 결정화도인 40.4%를 나타내었다. 이것은 VLDPE와 LDPE의 계면에서 발생한 cocrystallization에 기인하며, 이것은 SCB의 조성비에 의존하는 것으로 생각된다.

블렌드의 인장특성. VLDPE의 함량에 따른 VLDPE-1/LDPE와 VLDPE-2/LDPE 블렌드의 인장탄성율을 Fig. 4에 나타내었는데, Fig. 3에 나타낸 결정화도의 변화와 거의 유사한 변화를 나타내었다. VLDPE-1/LDPE 블렌드의 인장탄성율은 VLDPE의 함량이 증가함에 따라 완만히 감소하였다. 그러나 VLDPE-2/LDPE 블렌드의 경우 VLDPE의 함량이 증가함에 따라 인장탄성율은 조성비 20/80까지 급격히 증가하였으나, 그 이상의 조성비에서 다시 완만하게 감소하였다. 한편 VLDPE-2/LDPE 블렌드의 조성비 20/80에서 얻은 인장탄성율은 135 MPa은 LDPE 단독 중합체의 값 100 MPa보다 약 35 MPa

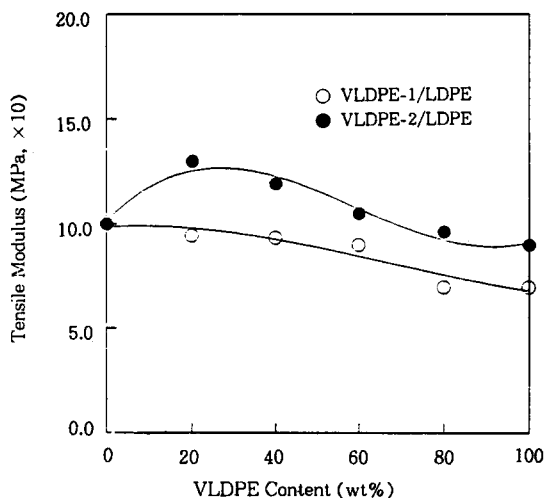


Figure 4. Tensile modulus of VLDPE-1/LDPE and VLDPE-2/LDPE blends vs. VLDPE content.

증가한 것으로, VLDPE와 LDPE의 계면에서 발생한 cocrystallization에 기인한 밀도증가로 해석된다.¹⁹

이러한 해석은 블렌드의 인장강도의 변화에서도 확인할 수 있었으며, VLDPE의 함량에 따른 VLDPE-1/LDPE와 VLDPE-2/LDPE 블렌드의 인장강도의 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 여기서 얻어진 VLDPE-1과 -2의 인장강도는 각각 20.7, 22.5 MPa로서 LDPE의 인장강도 13.3 MPa보다 높다. 이것은 연신에 따른 VLDPE 분자쇄의 배향과 그에 따른 밀도의 증가에 기인하는 것으로서, LDPE를 상온에서 연신하면 넥킹 현상이 일어나며 미세결정 구조는 배향한다. 한편 다양한 형태의 결정구조가 혼합된 VLDPE의 경우 냉연신시 결정화도와 밀도가 매우 낮은 결정구조(LTE)는 결정화도와 밀도가 높은 결정구조(HTE)의 배향에 대하여 가소화 효과를 부여한다. 따라서 VLDPE의 인장강도와 탄성율은 항복점에서 비교적 낮은 값을 가진다. 그러나 VLDPE가 연속적으로 연신됨에 따라 LDPE와 유사한 형태를 가진 결정구조 또한 배향되어, 파단점에서 배향 고분자의 거동을 나타냄에 따라 우수한 인장강도를 나타낸다. 이러한 특성 변화는 본 연구에서 확인할 수 있었다.

한편 이들 블렌드의 인장강도는 Fig. 4에 나타낸 블렌드의 인장탄성율의 변화와 유사하게 SCB의 합

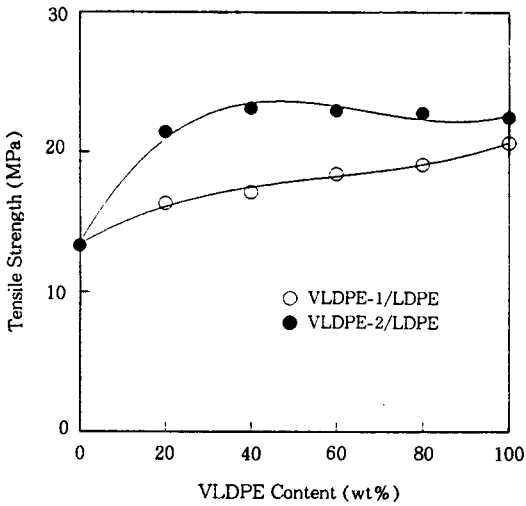


Figure 5. Tensile strength of VLDPE-1/LDPE and VLDPE-2/LDPE blends vs. VLDPE content.

량에 의존하는 경향을 나타내었다. VLDPE-1/LDPE 블렌드의 인장강도는 VLDPE의 함량이 증가함에 따라 완만한 증가를 보였다. 그러나 VLDPE-2/LDPE 블렌드의 경우 이들의 조성비 20/80까지 급격하게 증가하지만 그이상의 조성에서는 VLDPE-2의 인장강도와 유사한 값을 나타내었다. 한편 이들의 조성비 40/60에서 얻은 최대치 23.2 MPa은 VLDPE 단독 중합체에 비하여 큰 값이며, Bahl 등이¹⁹ 보고한 LLDPE/LDPE 블렌드의 것보다 큰 값이다. 이러한 증가는 앞에서 논의한 VLDPE와 LDPE 계면에서의 cocrystallization 거동을 확인하는 것으로 볼 수 있다.

결 론

1. VLDPE는 LLDPE와 다르게 두개의 용점을 형성하였다. VLDPE의 HTE는 기존 LLDPE의 용점과 일치하여, 이러한 용융거동의 분리는 SCB의 증가에 기인하여 주쇄의 미세한 상분리에 기인함을 알 수 있었다.

2. VLDPE에서 SCB의 조성비가 증가함에 따라 LTE의 용점과 용해열은 증가하였으나, HTE의 그것들은 변화하지 않았다. 이것으로부터 VLDPE에서 HTE의 거동을 나타내는 주쇄가 형성하는 미세 결정

구조는 LLDPE와 동일한 특성을 나타냄을 알 수 있었다.

3. SCB의 함량이 많은 VLDPE-1/LDPE 블렌드의 결정화도는 LDPE의 함량에 따라 매우 완만하게 증가하였다. 그러나 SCB의 함량이 적은 VLDPE-2와 LDPE 블렌드의 결정화도는 LDPE의 함량에 따라 급격하게 증가하였으며, 그의 조성비 20/80에서 가장 큰 결정화도인 40.4%를 나타내었다. 이것은 VLDPE와 LDPE의 계면에서 발생한 cocrystallization에 기인하며 SCB의 함량에 의존하였다.

4. VLDPE-2/LDPE 20/80에서 얻은 최대 인장강도를 135 MPa은 LDPE 단독 중합체의 값 100 MPa보다 약 35 MPa 증가한 것으로, 이것은 VLDPE와 LDPE의 계면에서 발생한 cocrystallization에 의한 밀도증가에 기인하였다.

5. 인장강도는 VLDPE-2/LDPE 20/80까지 급격하게 증가하지만, 그이상의 VLDPE-2 함량 증가에서는 VLDPE-2의 것과 유사한 값을 나타내었다. 조성비 40/60에서 얻은 23.2 MPa은 VLDPE 단독 중합체에 비하여 큰 값이고, 기존의 LLDPE/LDPE 블렌드의 것보다 큰 값을 나타내었는데, 이것은 LTE 거동을 나타내는 주쇄가 HTE거동을 나타내는 주쇄의 배향 거동에 대하여 가소화 효과를 부여하기 때문이라 생각하였다.

감사의 글: 본 연구는 영남대학교 학술연구 조성비에 의해 이루어진 것으로 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. D. Rigby and R. J. Roe, *Macromolecules*, **17**, 1778 (1984).
2. V. J. Mimeault, *Plast. Eng.*, **41**, 91 (1985).
3. M. Ree, T. Kyu, and R. S. Stein, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **25**, 105 (1987).
4. B. E. Read, U. K., *Nat. Phys. Lab., Div. Mater.*, **177**, 7143 (1989).
5. I. Sasaki, N. Yamamoto, A. Yanagase, Y. Kawachi, and K. Ito, JP 8985250 A2 (1989).
6. S. Bork, *Kunststoffe*, **74**, 474 (1984).
7. H. Leder, *Oesterr. Kunstst.-Z.*, **15**, 36 (1984).
8. N. Platzer, *Ind. Eng. Chem.*, **22**, 158 (1983).

9. G. Szekely and P. Siklos, *Magy. Kem. Lapja*, **38**, 449 (1984).
10. L. L. Böhm, *Makromol. Chem.*, **182**, 3291 (1981).
11. T. Usami and Y. Gotoh, *Macromolecules*, **19**, 1351 (1986).
12. D. L. Wilfong, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **28**, 861 (1990).
13. K. Shirayama, S. I. Kita, and H. Watabe, *Makromol. Chem.*, **151**, 97 (1972).
14. T. E. Nowlin, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **26**, 755 (1988).
15. D. Constantin, M. Hert, and J. P. Machon, *Makromol. Chem.*, **179**, 1581 (1978).
16. E. T. Hsieh and J. C. Randall, *Macromolecules*, **15**, 1402 (1982).
17. A. Solti, D. O. Hummel, and P. Simak, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **5**, 105 (1986).
18. S. K. Bahl, P. J. Canterino, and R. G. Shaw, GB 2152515 A1 (1985).
19. S. K. Bahl, P. J. Canterino, and R. G. Shaw, GB 2152516 A1 (1985).
20. J. Y. Lee and B. S. Kim, *Polymer (Korea)*, **18**, 746 (1994).
21. L. Wild, T. R. Ryle, and D. C. Knobloch, *Polym. Prepr.*, **23**, 133 (1982).
22. D. R. Burfield and N. Kashiwa, *Makromol. Chem.*, **186**, 2657 (1985).
23. R. J. Young and P. A. Lovell, in "Introduction to Polymers", 2nd Ed., p. 265, 1991.
24. P. Schoiterden and G. Groeninckx, *Polymer*, **28**, 2099 (1987).
25. H. French and B. J. Jungnickel, *Plast. Rubber Comp. Process. Appl.*, **16**, 5 (1991).
26. T. Usami and S. Takayama, *Polymer J.*, **16**, 731 (1984).
27. H. S. Lee and S. J. Choi, *Polymer (Korea)*, **18**, 338 (1994).
28. B. W. Wunderlich, "Macromolecular Physics", vol. 3, p. 63, Academic Press, New York, 1980.