

## 메탈로센 수지와 폴리에틸렌 블렌드의 물리적 특성

김기섭\* · 홍성권†

\*LG화학, 충남대학교 고분자공학과  
(1999년 2월 22일 접수)

## Characteristics of the Blends of Metallocene Catalyzed Polymer and Polyethylene

Ki-Seob Kim\* and Sung-Kwon Hong†

\*LG Chemical Ltd.

Department of Polymer Science and Engineering,

Chungnam National University, Taejeon, Korea

†e-mail : skhong@hanbat.chungnam.ac.kr

(Received February 22, 1999)

요약: 메탈로센 촉매로 제조된 폴리에틸렌은 물성이 뛰어나 범용 플라스틱의 물성 보완을 위한 개질제 또는 블렌딩을 통한 응용 연구가 활발히 진행되고 있다. 본 연구에서는 범용 LDPE와 HDPE의 물성 보완을 위하여 메탈로센 촉매로 제조된 PE (m-PE)로 블렌딩하여 조성별 기계적 물성, 열적특성, 가공특성 등을 조사하였다. HDPE/m-PE 및 LDPE/m-PE 블렌드 수지의 물성은 m-PE 조성이 증가함에 따라 항복강도와 연신율은 감소하는 반면 파단강도는 점점 증가하였다. 특히 LDPE의 경우 신율 및 파단강도 향상으로 미루어 보아 LDPE 필름 충격강도 보완에 효과가 있을 것으로 판단된다. 열적 특성은 m-PE 함량 증가에 따라 용융온도가 점차 감소하면서 용융피크가 분리되지 않는 점으로 미루어 용융 상태에서의 상용성은 우수하였으며, 결정화도가 급격히 떨어지면서 용점이 비례적으로 낮아졌다. 유변특성으로는 m-PE 함량이 증가함에 따라 일정 전단속도에서 점도와 전단응력이 증가하였으며 가공성 측면에서도 가공성을 추정할 수 있는 melt flow rate ratio (MFRR) 값이 감소하여 가공성은 저하될 것으로 판단된다.

ABSTRACT: The metallocene PE (m-PE)/HDPE and m-PE/LDPE blend systems show typical miscible behavior in the solid state. The yield strength and elongation decreased with the addition of m-PE, while the tensile strength at break, contrary to the yield strength, increased with the content of m-PE. The melting and crystallization behavior of the blend were dominated by HDPE. The melting temperature and the heat of fusion were linearly decreased with the m-PE content. This result shows that the metallocene PEs have a good low temperature heat-sealability. The flow rate of blends under large load (21.6 kg) increased with the addition of m-PE, but the flow rate under small load (2.16 kg and 5 kg) decreased with the m-PE content. The melt flow rate ratio decreased with the m-PE content while the torque value of blend increased. These results indicate that the processibility of m-PE/HDPE or LDPE decreases with m-PE content.

**Keywords:** metallocene, polymer blend, LDPE, HDPE.

서 론

1980년 이후 Ziegler-Natta 촉매 개발 이래 소위 제 4세대 기술혁신이라고 일컬어지는 새로운 균일계 메탈로센 촉매 개발로 폴리에틸렌 산업계에 커다란 변혁을 가져오고 있다.<sup>1,2</sup> 특히 1991년 이후 세계적인 석유화학 회사들이 경쟁적으로 연구결과를 발표하고 있는데 이것은 아마도 향후 플라스틱 제조를 선도할 메탈로센 촉매분야의 주도권을 장악하기 위한 노력으로 보인다.<sup>3-8</sup>

미국 Exxon사는 메탈로센 촉매를 이용하여 폴리에틸렌을 상업적으로 생산한 최초의 회사로서, 현재 Exact라는 상품명으로 판매되고 있는 이 제품은 종래의 LLDPE에 비해 투명도 및 강도가 우수하며, heat seal 온도가 낮고 hexane 추출성이 월등히 적을뿐 아니라 내한 충격강도, hot tack성 등이 매우 우수하다.<sup>9</sup> 이러한 메탈로센 촉매에 의한 폴리에틸렌은 의료용 제품, 사출성형 제품, 포장용 필름에 널리 응용되고 있으며, 앞으로 PVC 대체용이나 PP 공중합체의 변형 및 보완 등에 쓰일 수 있을 뿐 아니라 가까운 장래에는 자동차 소재부품으로 사용될 것으로 예상된다. 게다가 최근에는 플라스틱 폐기물에 의한 환경오염 문제도 심각히 대두되고 있어 물성이 우수한 메탈로센 촉매에 의한 고분자 사용으로 플라스틱 사용량을 줄임으로서 폐기물을 줄이는데 크게 공헌할 수 있을 것으로 여겨진다.

현재 가장 많이 사용되고 있는 범용 플라스틱인 HDPE와 LDPE의 물성 보안을 위하여 메탈로센 촉매로 중합한 선형 초 저밀도 폴리에틸렌의 개질화제 또는 블렌드로의 사용에 관한 연구가 활발히 이루어지고 있으며 이 분야의 응용범위가 크게 확대될 것으로 본다.

메탈로센 촉매의 특성중 기존의 Ziegler-Natta 촉매와 다른 대표적 특성은 균일한 활성점을 갖기 때문에 좁은 분자량 분포를 갖고 에틸렌과 프로필렌 등을 원료로 한 고분자의 분자량과 분자량 분포를 자유자재로 조절할 수 있는 tailor-made polymer synthesis가 가능하다.<sup>10-13</sup>

또 다른 특성은 iPP 생성되는 고분자 종류 및 구조의 다양성이다. Ziegler-Natta 촉매로는 VLDPE, LLDPE, HDPE 등의 PE와 iPP만을 생산할 수 있

으나 메탈로센 촉매로는 PE와 iPP뿐 아니라 sPP, sPS, sPMMA, polycycloalkene 등 기존의 Ziegler-Natta 촉매나 기존의 자유 라디칼 중합으로 만들 수 없었던 입체 규칙성 고분자의 제조가 가능하며, 그 적용범위 또한 점점 넓어질 것으로 기대된다.<sup>14-16</sup>

따라서 본 연구에서는 탁월한 물성을 가진 메탈로센 촉매로 제조된 PE와 범용 LDPE, HDPE를 각각 블렌드하여 이들의 조성에 따른 열적 특성, 기계적 물성, 가공특성을 조사하고자 한다.

실 험

실험재료 및 시편제조. 메탈로센 촉매 사용 수지 (m-PE)는 미국 Exxon사에서 생산되는 필름용으로서 밀도는 0.9, 용융지수는 1.2이다. LDPE와 HDPE는 LG 화학에서 생산되는 제품으로서 밀도는 각각 0.921, 0.949이며 용융지수는 0.8과 0.3이다.

m-PE/LDPE, m-PE/HDPE의 혼합비율은 질량 비로 각각 100/0, 80/20, 60/40, 40/60, 20/80, 0/100로 하였으며 압출혼련은 Hakke사의 모델 Rheocord 90 single screw extruder (스크류 직경 19.05 mm, L/D 25)를 사용하여 바렐 온도 180/185/195/180 °C에서 스크류의 rpm을 60으로 고정하여 용융 블렌딩하였으며 냉각후 펠렛화하였다.

시편제작은 Tetrahedron사의 가열프레스로 두께 1 mm의 사각 성형판을 이용하여 온도 200 °C에서 10 kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 3분간 예열하고 50 kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 3분간 유지한 뒤, 100 °C로 급냉시킨 후 같은 압력으로 3분간 냉각하여 시편을 제작하였다.

분석 및 평가. 블렌드의 열적 특성은 differential scanning calorimeter (Polymer Laboratory사, STA-625)로 측정하였으며, 측정 시료중량 차이에 의한 데이터의 오차를 최소화하기 위해 각 블렌드별로 13.5~15.0 mg이내의 중량으로 시편을 채취하여 용융온도 ( $T_m$ ) 및 용융열 ( $\Delta H_f$ )을 측정하였다. 시험조건으로 질소 분위기에서 10 °C/min 승온속도로 30 °C에서 200 °C까지 1차 주사하고, 5 °C/min 속도로 30 °C까지 냉각하였으며, 다시 30 °C에서 200 °C까지 2차 주사하여 측정하였다.  $T_m$  및  $\Delta H_f$ 는 2차 주사에서 측정되었으며,  $T_m$ 은 최대 피크 온도를 사용하였다.

인장강도 및 연신율은 universal testing machine (UTM, Zwick사 1445)을 사용하여  $1.0 \pm 0.1$  mm 두께의 시편을 항온 항습실 ( $23 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ , 상대습도  $60 \pm 5\%$ )에서 24시간 방치한 후 KSM 3001의 2호 형 인장시험편을 사용하여 KSM 3012 4.3 규격에 따라 측정하였으며 이때의 cross head 속도는 200 mm/min로 설정하였다.

투명도는 Toyo Seiki사의 Digital Haze Meter 모델 XL-211를 사용하여 ASTM D 1003-61에 의거하여 haze (%)로서 평가하였으며 시편 두께는  $1.0 \pm 0.1$  mm를 사용하였다.

블렌드 수지의 유변학적 특성을 측정하기 위하여 Instron사의 capillary rheometer 280을 사용하였다. 길이와 직경이 각각 2.0075, 0.502 cm인  $L/D=40$ 의 capillary no. 1753를 사용하여 온도  $190 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 측정하였으며 모세관벽에서의 전단속도 변화를 위한 풀린저 하향속도는 20, 60, 2.0, 0.6, 0.2, 0.06 cm/min으로 변화시키면서 시료를 측정하였다.

블렌드의 압출 부하는 Hakke사 Rheocord 90모델을 사용하여 압출 블렌딩시와 같은 조건에서 측정하였다.

블렌드 수지의 용융지수 (MI)는 Gottfert사의 Melt Index MPX 62.92 모델을 사용하여 온도  $190 \text{ }^\circ\text{C}$ , 하중 2.16, 5.0, 21.6 kg에서 각 하중별로 10분간 흘러나온 수지의 중량 (g/10min)을 측정하였다. 이때 블렌드의 가공성을 추정할 수 있는 melt flow rate ratio (MFRR)은 고하중 MI (21.6 kg)/저하중 MI (5 kg)의 비율로 나타내었으며 MFRR 값이 클수록 가공성이 우수한 것을 의미한다.

### 결과 및 고찰

기계적 물성. HDPE, LDPE 함량별 항복강도를 Fig. 1에 나타내었는데 HDPE의 경우 m-PE 함량이 증가할수록 항복강도는  $290 \text{ kg/cm}^2$ 에서  $75 \text{ kg/cm}^2$ 까지 비례적으로 감소하였다. 이는 cocrystal상을 이루고 있는 블렌드가 HDPE의 증가에 따라 밀도와 결정화도가 높아지게 되어 항복강도의 증가를 가져온 것으로 판단된다. LDPE의 경우 m-PE의 함량이 증가할수록 각각의 항복강도가 약간씩 감소함을 알 수 있다.

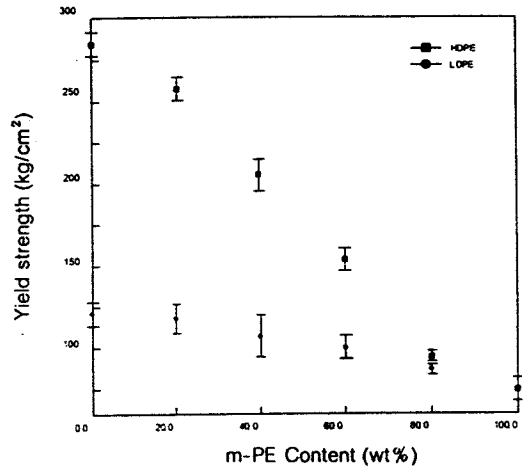


Figure 1. Variation in yield strength of m-PE/HDPE and m-PE/LDPE blends.

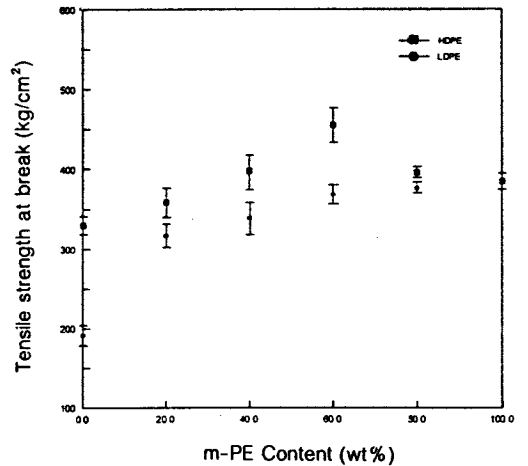


Figure 2. Variation in tensile strength at break point of m-PE/HDPE and m-PE/LDPE blends.

Fig. 2는 시료 조성에 따른 파단강도를 나타내었다. 파단강도는 항복강도의 결과와는 정반대로 m-PE 함량이 증가할수록 파단강도가 비례적으로 증가하였는데, LDPE의 경우 m-PE를 20% 첨가시 LDPE 단독때보다 파단강도가 상당히 증가하였다. 이것은 LDPE의 물성보완을 위해서 m-PE를 소량 블렌딩시 상당한 효과가 있음을 입증하는 것이다. HDPE의 경우 m-PE의 조성이 증가할수록 파단강도가 증가함을 보이다가 m-PE가 60%인 조성에서 최대의 값을 나타내었으며 그 이상의 조성에서는 m-PE

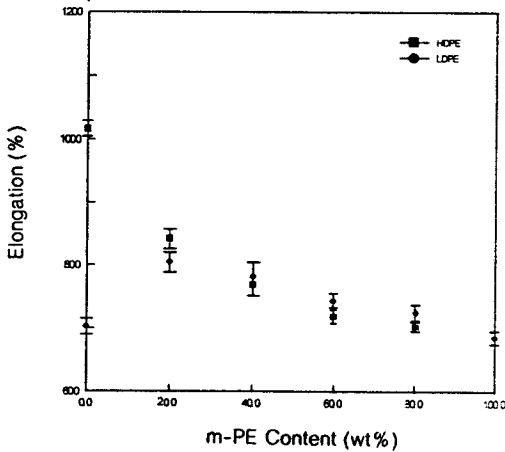


Figure 3. Variation in elongation of m-PE/HDPE and m-PE/LDPE blends.

의 조성이 증가할수록 파단강도가 점차 떨어졌다. 이는 균일한 공단량체의 조성과 좁은 분자량 분포를 가진 m-PE의 우수한 고체물성에 상당한 영향을 받은 것으로 여겨진다. 그리고 HDPE의 경우 m-PE 함량이 일정 비율 (60%)까지는 혼합에 따른 상승 작용으로 파단강도가 증가하였으나 그 이상이 되면 파단강도가 상대적으로 낮은 m-PE의 지배적인 영향을 받아 감소하는 것으로 보인다.

Fig. 3은 시료조성별 신장율을 나타내었는데 항복강도와 유사한 경향을 나타내는데 대체로 m-PE의 함량이 증가할수록 신장율은 감소함을 나타내었다. 특히 LDPE의 경우 m-PE의 조성이 20%까지 급격히 증가하였다가 서서히 감소하였는데 이것은 파단강도의 경향과 일치하게 나타났다.

광학적 특성인 haze도를 Fig. 4에 나타내었다. HDPE의 투명도는 일반적으로 결정화도가 커서 결정들 사이 경계면에서의 빛의 분산, 굴절로 인해 투명성이 저하되기 때문인데, 이에 반하여 m-PE는 균일한 결정핵 생성으로 결정 라멜라 두께가 얇기 때문에 투명성이 매우 우수하다. HDPE에 m-PE를 혼합할 경우 m-PE의 함량이 증가할수록 투명성이 향상되나 그 범위는 어느 정도 제한된 것으로 나타났다.

이와 같이 m-PE에 HDPE나 LDPE를 블렌드할 경우 항복강도는 m-PE 함량 증가에 따라 단순한 혼합 법칙에 따라 감소함을 보이나, 필름 등의 물성에 중요한 신율 및 파단강도는 m-PE 함량 증가에 따라

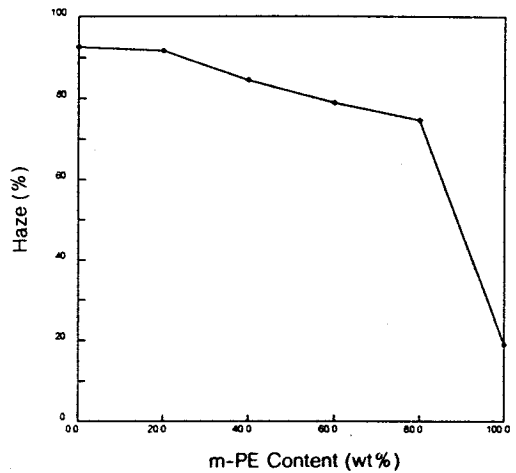


Figure 4. Effect of blend composition on the haze of m-PE/HDPE blends.

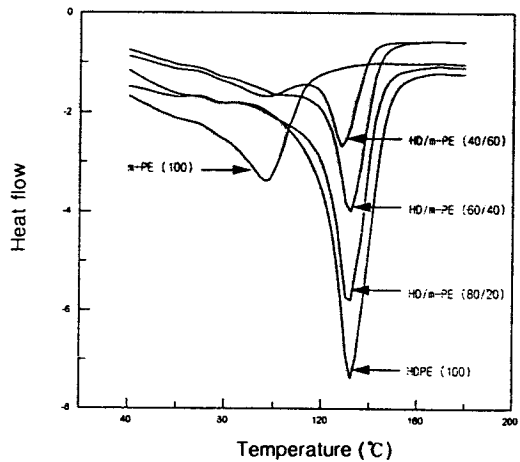


Figure 5. DSC curves of m-PE/HDPE blends.

일정 비율까지는 혼합에 의한 상승작용으로 증가하다가 일정 비율 이상이 되면 감소하였다. 따라서 이와 같은 블렌드 시스템은 필름 등의 산업계에 응용시 블렌드 비율이 상당히 중요할 것으로 판단된다.

열적 특성 변화. DSC thermogram을 Fig. 5, 6에 나타내었는데, 용융온도 ( $T_m$ ) 및 용해열 ( $\Delta H_f$ )은 2차 가열과정에서 얻었다. 이때 결정화도는 DSC 용해 곡선의 아래면적으로 계산된 용해열로부터 계산되었다.

$$\text{Crystallinity}(\%) = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_0} \times 100$$

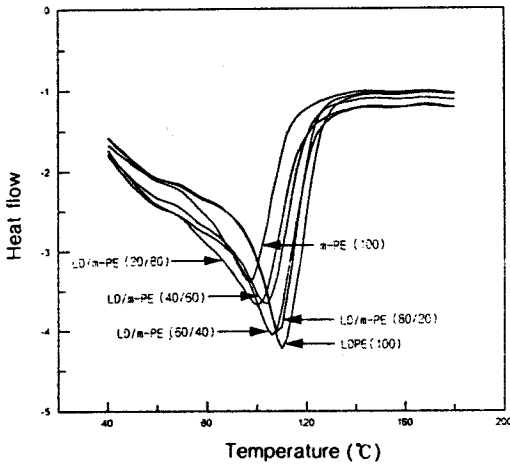


Figure 6. DSC curves of m-PE/LDPE blends.

$\Delta H_f$ : 부분적으로 결정화된 시료의 용해열  
 $\Delta H_0$ : 100% 결정화된 시료의 용해열

본 연구에서는 100% 결정화된 폴리에틸렌의 이론적인 용해열은 68.4 mcJ/mg으로 하였다. 일반적으로 고분자를 가교시켰을 때 가교결합이 결정성 성분에 상당한 결합으로 작용하여 결정화도가 감소하는 것으로 보고되고 있다.<sup>17,18</sup>

Fig. 5는 m-PE와 HDPE 블렌드의 DSC thermogram으로 m-PE 함량 증가에 따라 용해열은 비례적으로 낮아졌으며 용점 변화는 HDPE 용점(133 °C)에서 크게 변화하지 않았으나 m-PE 조성이 60% 이상이 되었을 때는 m-PE 고유 용융 피크가 나타났는데, 이는 HDPE/m-PE 블렌드에서의 열적 성질은 HDPE가 지배적으로 작용함을 알 수 있으며 이 블렌드를 본 시스템에서와 같이 천천히 냉각시킬 경우 두 고분자 상이 분리되고 있음을 알 수 있다.

Fig. 6은 m-PE와 LDPE 블렌드의 DSC thermogram으로 용융 온도 및 용해열은 m-PE 함량이 증가할수록 각각의 고유 용융 피크는 나타나지 않고 단일 피크로 선형으로 감소하는 경향이 나타남에 따라 LDPE/m-PE간의 상용성은 양호한 것으로 보인다.

Fig. 7에 HDPE와 LDPE의 함량에 따른 용해열을 나타내었는데 HDPE의 경우 m-PE의 함량이 증가함에 따라  $\Delta H_m$ 이 급격히 비례적으로 감소하였으며 LDPE의 경우 m-PE의 함량이 증가할수록 거의 선

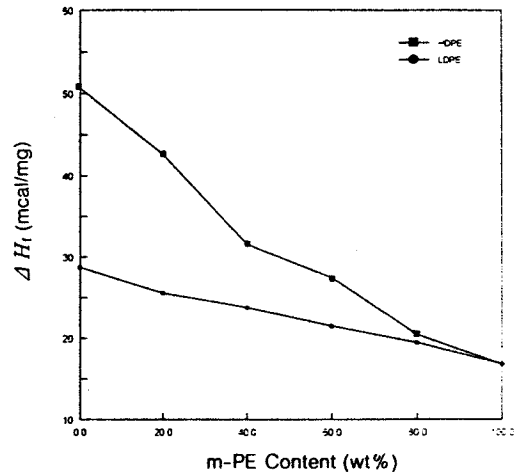


Figure 7. Effect of blend composition on the  $\Delta H_f$  value of m-PE/HDPE, LDPE blends.

형적으로 감소하였는데, 이는 폴리에틸렌의 밀도가 높을수록 라멜라가 두꺼워지며, 결정화도가 높아 용융시 많은 에너지의 이동이 요구된다는 것을 알 수 있다. 특히 HDPE의 경우 m-PE 함량 증가에 따라 용해열이 급격히 감소하고 있어 HDPE에 m-PE를 블렌딩할 경우 저온 실링 온도를 낮추는데 큰 효과가 있음을 알 수 있다.

Fig. 8은 HDPE와 LDPE의 함량에 따른 용융온도를 나타내었는데 HDPE의 경우 m-PE 조성이 증가할수록  $T_m$ 이 133 °C에서 127 °C까지 거의 선형적으로 감소하다가 순수한 m-PE일 경우는 급격히 떨어졌다. 이것은 HDPE/m-PE의 블렌드에서 HDPE가 증가함에 따라 라멜라 두께가 선형적으로 두꺼워지며 cocrystal을 형성하고 있기 때문인 것으로 판단된다. LDPE의 경우는 m-PE 조성이 증가할수록  $T_m$ 이 112 °C에서 99 °C까지 거의 일직선으로 낮아지는 경향을 보였다.

유변 특성과 가공성. HDPE/m-PE 블렌드 수지의 전단속도에 따른 점도 변화를 Fig. 9에 나타내었는데 전단속도의 증가에 따라 각 조성별 블렌딩 수지는 비뉴톤 유동 거동을 나타냈으며, 이는 일반적인 고분자의 점도 거동 특성과 일치하였다. 또한 HDPE에 m-PE를 첨가함에 따라 점도가 점점 증가하였는데 이는 HDPE에 긴 사슬 가지가 많은 m-PE가 블렌딩되어 m-PE의 긴 사슬 분쇄가 고분자의 흐름성을 방해하

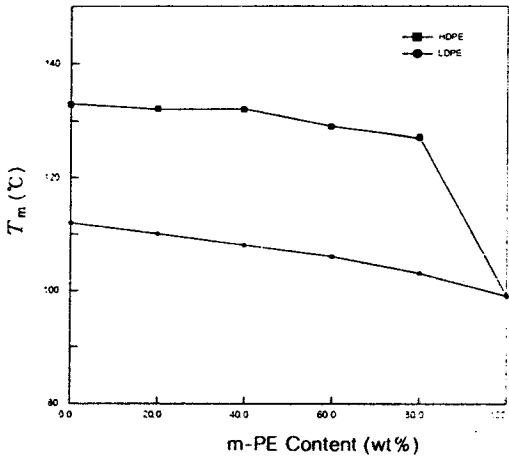


Figure 8. Effect of blend composition on the melting temperatures of m-PE/HDPE and m-PE/LDPE blends.

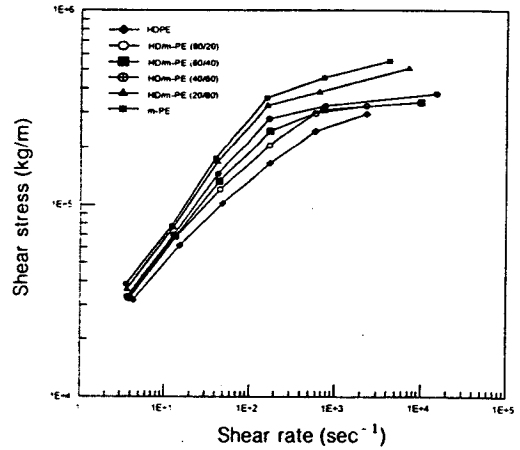


Figure 10. Comparison of shear stress vs. shear rate of m-PE/HDPE blends.

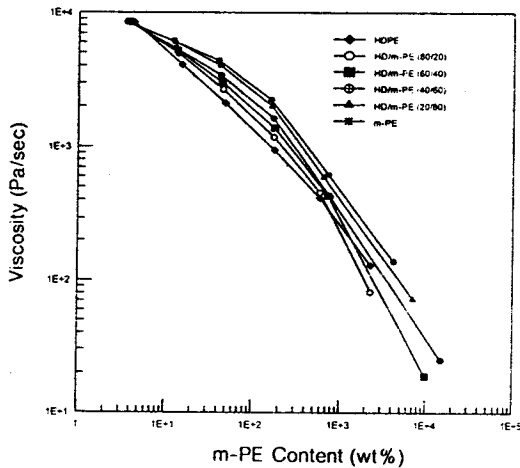


Figure 9. Comparison of viscosity vs. shear rate of m-PE/HDPE blends.

는 것으로 예상된다.

Fig. 10은 HDPE/m-PE 블렌드 수지의 전단속도에 대한 전단응력 변화를 나타낸 것으로 Fig. 9에서와 같이 HDPE에 m-PE 조성을 증가함에 따라 전단응력이 증가하였다.

HDPE/m-PE 수지의 가공성을 추정하기 위하여 m-PE조성에 따른 MI와 MFR를 Fig. 11에 나타내었는데 하중 2.16 kg 및 5 kg에서 MI는 m-PE 함량이 증가할수록 거의 선형적으로 증가하였으나 하중

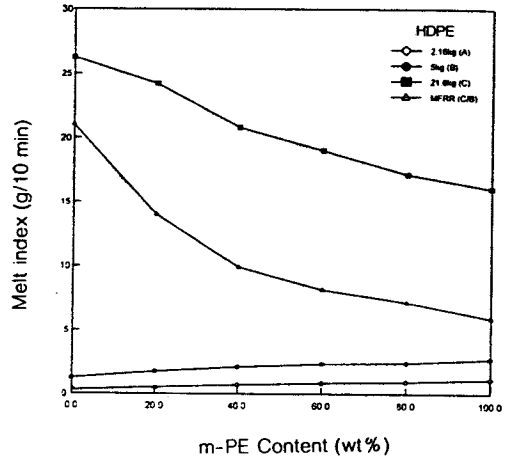


Figure 11. Variation in melt index of m-PE/HDPE blends.

21.6 kg에서의 MI는 정반대로 m-PE 함량이 증가할수록 MI가 급격히 떨어졌다. 가공성을 추정할 수 있는 MFR은 m-PE 함량증가에 따라 MFR 값이 감소하였다. 따라서 Fig. 9 및 Fig. 10의 경향에서와 같이 m-PE의 조성이 증가함에 따라 가공성은 저하될 것으로 판단된다.

Fig. 12는 HDPE, LDPE/m-PE 블렌드 수지의 torque value를 나타내었는데 m-PE 조성이 증가함에 따라 torque value가 증가하였으며 이는 m-PE가 HDPE나 LDPE 보다 분자량 분포가 좁기 때문

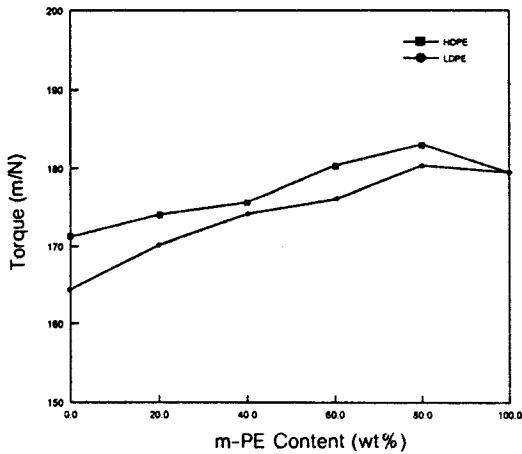


Figure 12. Dependence of torque on m-PE content of m-PE/HDPE, LDPE blends.

인 것으로 판단된다. 또한 이와 같은 거동으로 미루어 HDPE/m-PE 및 LDPE/m-PE 블렌드 수지는 m-PE 수지 함량이 늘어날수록 가공성이 떨어질 것으로 예상된다.

### 결 론

1. HDPE/m-PE 및 LDPE/m-PE 블렌드 수지의 기계적 물성은 m-PE 조성이 증가함에 따라 HDPE의 경우 항복강도와 신율은 감소하였으나 파단강도는 일정 비율까지는 블렌드에 의한 상승 효과로 증가하였으며, LDPE의 경우 항복강도는 약간씩 떨어지는 반면, 파단강도는 증가하였다. 특히 HDPE/m-PE 블렌드의 경우 투명성은 향상되었다.

2. DSC를 이용한 열적 특성을 시험한 결과 HDPE/m-PE 블렌드 수지는 m-PE 조성이 증가함에 따라 용해열은 점차 낮아졌으나 용점은 약간씩 떨어지면서 m-PE 조성 60% 이상에서는 m-PE 고유 용융 피크가 나타났으며, LDPE/m-PE 경우 각각의 용융 피크가 나타나지 않아 상용성이 우수한 것으로 보인다.

3. Rheometer를 이용한 유변학 특성을 분석한 결과 m-PE 조성이 증가함에 따라 일정 전단속도에서의 점도와 전단응력이 증가하였으며 가공성을 추정할 수 있는 MFRR 값이 감소하여 가공성은 떨어짐을 알 수 있었다.

감사의 글: 본 논문을 위해 지원을 아끼지 않으신 LG 화학측에 감사 드립니다.

### 참 고 문 헌

1. W. Kaminsky, "Transition Metal Catalyzed Polymerization; Alkyls and Diene", p. 225, Warwood, New York, 1983.
2. W. Kaminsky et al., *Angew. Chem., Int. Edn. Engl.*, **24**, 507 (1985).
3. J. A. Ewen, M. J. Elder, R. L. Jones, L. Haspelslagh, J. L. Atwood, S. G. Bott, and K. Robinson, *Macromol. Chem., Macromol. Symp.*, **48/49**, 253 (1991).
4. J. C. Stevens, *Proceeding of MetCon '93, World Metallocene Conference*, p. 157, Houston, Tx, U.S.A., 1993.
5. A. Zambelli, P. Longo, and A. Grassi, *Macromolecules*, **22**, 2186 (1989).
6. C. S. Speed, B. C. Thrudell, A. K. Mehta, and F. C. Stehling, *Society of Plastics Engineers Polyolefins VII International Conference*, p. 45, Houston, Tx., U.S.A., 1991.
7. *Modern Plastics International*, p. 35, July (1991).
8. *Plastics Technology*, p. 29, March (1992).
9. *Chemical Engineering*, p. 23, July (1991).
10. N. Kashiwa, "Metallocenes as Promising Catalysts for New Generation of Polyolefins", ed. by K. Soga, p. 25, CMC, Tokyo, 1993.
11. T. E. Ready, R. O. Day, and M. D. Rausch, *Macromolecules*, **26**, 5822 (1993).
12. U. Giannini, *Makromol. Chem., Suppl.*, **5**, 216 (1981).
13. L. L. Boehm, *Proc. IUPAC Macromol. Symp.*, 245 (1982).
14. J. A. Ewen, L. Haspelslagh, L. Atwood, and H. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 6544 (1987).
15. J. A. Ewen, R. Jones, A. Razavi, and J. D. Ferrara, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 6255 (1988).
16. W. Kaminsky, A. Bark, and I. Dake, "Catalyst Olefin Polymerization", eds. by T. Keii and K. Soga, p. 425, Kodansha, Tokyo, 1989.
17. C. S. Ha, B. T. Yang, J. K. Lee, and W. J. Cha, *Polymer (Korea)*, **15**, 364 (1991).
18. C. S. Ha and W. J. Cho, *J. Korea Inst. Rubber Ind.*, **26**, 15 (1991).