

## 고밀도 폴리에틸렌/폴리에틸렌-옥텐 공중합체 블렌드의 결정화 거동 및 기계적 물성에 관한 연구

<sup>1</sup>손영곤

공주대학교 신소재공학부<sup>1\*</sup>

### Crystallization Behavior and Mechanical Properties of High Density Polyethylene/metalocene catalyzed Poly(ethylene-co-octene) Blends

Younggon Son<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Advanced Materials Science and Engineering, Kongju National University

**요 약** 이 연구에서는 옥텐의 함량이 다른 4가지 메탈로센 LLDPE (mLLDPE)를 각각 HDPE와 여러 조성에서 혼합한 후 시료들의 결정화 거동 및 기계적인 물성을 관찰하여 mLLDPE/HDPE의 혼화성에 관하여 연구하였다. 옥텐의 함량이 4.1, 6.8, 9.8 및 12.5 mol.% 인 네 종류의 mLLDPE에 HDPE를 100/0, 80/20, 60/40, 40/60/ 20/80 및 0/100의 비율로 용융 혼합하여 시료를 제조하였고, 이 시료의 결정화 온도, 용융온도를 DSC를 이용하여 측정하였다. 또한 각 시료의 기계적 물성을 인장 시험기를 이용하여 측정하였다. HDPE와 mLLDPE의 결정화 온도 및 용융온도는 상대편 고분자의 존재에 의하여 변하는 것으로 보아 용융상태에서 두 물질이 서로 같이 존재하는 구조, 즉 완전히 균일상이거나 최소한 부분적 상용성이 있음을 알 수 있었다. 용융온도가 낮은 mLLDPE의 용융피크는 HDPE를 첨가함에 따라 증가하는 것으로 보아 mLLDPE의 결정상에는 HDPE가 같이 결정화가 되어 있는 것을 알 수 있었다. 그러나 HDPE 결정에 mLLDPE가 같이 결정화 되어있는지는 확인할 수 없었다. 열분석과 기계적 물성을 측정한 결과 HDPE와 mLLDPE의 상용성은 mLLDPE에서 존재하는 옥텐의 함량이 낮을수록 증가하는 것을 알 수 있었다.

**Abstract** Compatibility between mLLDPE and HDPE was investigated by observing the crystallization behavior and mechanical properties of their blends. HDPE and mLLDPE blends were prepared by a melt-blending with compositions of 100/0, 80/20, 60/40, 40/60/ 20/80 and 0/100. Four different mLLDPEs containing various octene contents (4.1, 6.8, 9.8 및 12.5 mol.%) were investigated. The melting temperature and crystallization peak temperature of the blends were measured by DSC and the mechanical properties were measured in an universal testing machine. By observation that the melting and crystallization peak temperatures of one component were affected by its counterparts, it was revealed that HDPE and mLLDPE are miscible or at least partially miscible at molten state. It was also found that the crystalline phase of mLLDPE contains HDPE crystals. However, it was not clear that mLLDPE was cocrystallized in the crystalline phase of HDPE. By various investigation with DSC and mechanical properties, it was concluded that the compatibility between mLLDPE and HDPE decreases with the octene content in the mLLDPE.

**Key Words** : Metallocene catalyzed LLDPE, HDPE, Miscibility, Crystallization behavior

### 1. 서론

폴리에틸렌 (polyethylene, PE)은 폴리프로필렌 (polypropylene, PP)과 더불어 가장 많이 사용되는 범용 고분자이다[1]. PE는 고밀도 폴리에틸렌 (high-density

polyethylene, HDPE)과 저밀도 폴리에틸렌 (low-density polyethylene, LDPE) 및 선형 저밀도 폴리에틸렌 (linear low-density polyethylene, LLDPE)으로 나뉘는데 HDPE는 PE 중 강성이 가장 높아 우유병, 화장품 병과 같은 용

\*Corresponding Author : Younggon Son(Kongju National Univ.)

Tel: +82-17-224-6135 email: sonyg@kongju.ac.kr

Received February 7, 2013

Revised March 20, 2013

Accepted June 7, 2013

기로서 주로 사용되고 LDPE 및 LLDPE는 연성이 높아 필름, 식품 포장재로 주로 사용된다. PP는 HDPE 보다 경도 및 강성이 더욱 높아 사출성형 공정을 통하여 주로 강성이 필요한 구조용 제품에 사용된다. 폴리에틸렌을 생산하는 기업체에서는 다양한 그레이드를 개발하기 위해서 HDPE에 LDPE 및 LLDPE를 혼합하는 연구를 수행하는데 이때 우수한 물성이 발현되기 위해서는 두 고분자간의 혼화성(miscibility)이 중요하므로 HDPE/LDPE 및 HDPE/LLDPE의 혼화성에 관한 연구가 많이 진행되어왔다[2-7].

LDPE는 주쇄에 장쇄 분지(long chain branch)가 소량 붙어있는 PE로 용융상에서는 HDPE와 혼화성을 보이고 결정상에서는 상분리 되는 것으로 알려져 있다 [8-10]. LLDPE는 에틸렌과  $\alpha$ -올레핀의 랜덤 공중합체로서  $\alpha$ -올레핀종류와 함량에 따라서 다양한 LLDPE를 만들 수 있다. 따라서 LLDPE와 HDPE의 혼화성은  $\alpha$ -올레핀 종류 및 함량에 따라 다양한 결과를 보일 수 있다. LLDPE에서 차지하는  $\alpha$ -올레핀 함량이 많아지면 HDPE와는 다른 고분자가 되는 것이므로  $\alpha$ -올레핀양이 적은 경우에는 균일상을 보이다가 그 양이 많아질수록 부분적 균일상을 보이다가 양이 더 증가하면 비 균일한 상을 보인다[11]. 그러나  $\alpha$ -올레핀 종류는 혼화성에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 보고되어 있다[12-14]. LLDPE는 지글러-나타 촉매와 메탈로센 촉매로 생산할 수 있다. 기존의 지글러-나타 촉매로 제조한 LLDPE (ZN-LLDPE)는 분자량 분포가 아주 넓고 공단량체의 분포가 균일하지 않고 분자량이 낮은 고분자에 주로 붙는 경향이 있다. 따라서 ZN-LLDPE는 분자량이 높고  $\alpha$ -올레핀으로 이루어진 단쇄 분지(short chain branch)가 소량 붙어 있는 HDPE에 가까운 고분자와 단쇄 분지가 많이 붙어있는 저분자량 LLDPE의 혼합물이라고 할 수 있다. 반면 메탈로센 촉매로 제조된 LLDPE (mLLDPE)는 분자량 분포가 좁고, 공단량체의 분포가 균일하여 분자량이 높은 고분자와 낮은 고분자에서 거의 비슷한 함량의 단쇄 분지가 붙어있다. 따라서 두 촉매로 제조된 LLDPE는 서로 다른 거동을 보여준다. 일반적으로 ZN-LLDPE가 mLLDPE보다 HDPE와의 혼화성이 더 좋은데 [Husein, 2003] 전술한 바와 같이 공단량체의 분포가 균일하지 않기 때문이다. 즉 ZN-LLDPE의 경우 높은 분자량에는 공단량체가 적게 붙어있어서 HDPE와 유사한 구조를 보이기 때문에 혼화성이 좋은 것이다.

mLLDPE와 HDPE와의 혼화성에 대한 연구는 유변학적 방법 등을 통해 관찰되었는데[15] 이는 용융 상에서의 혼화성을 주로 관찰하는 방법이다. mLLDPE/HDPE 혼합물이 용융 상에서 혼합된 후 냉각 과정을 거치면서

결정화가 진행되는데 이 때 상에 어떤 변화를 보일지는 열분석(thermal analysis)을 통해 분석할 수 있다. 몇몇 연구에서 이에 대한 연구가 있었으나, 이는 한 종류의 공단량체 함량에 국한 되었다[12].

이 연구에서는 공단량체의 함량이 다른 4가지 mLLDPE를 각각 HDPE와 여러 조성에서 혼합 한 후 시료들의 결정화 거동 및 기계적인 물성을 관찰하여 mLLDPE/HDPE의 혼화성에 관한 체계적인 연구를 진행하였고 그 결과를 본 논문에 나타냈다.

## 2. 실험

### 2.1 재료

연구에 쓰인 mLLDPE는 네 가지 종류였다. 모두 Dow Chemical사에서 제조된 상업화된 그레이드로 에틸렌과 1-옥텐의 공중합체이다. HDPE는 SK Chemicals사에서 입수하였다. 사용된 고분자들에 대한 정보를 Table 1에 요약하였다. mLLDPE는 ZN-LLDPE에 비하여 연성과 고무 탄성이 높기 때문에 PP의 충격보강제로 많이 사용된다. 산업체에서는 이 연구에서 사용된 메탈로센 poly(ethylene-co -octene)을 EOC (ethylene-octene copolymer)라 흔히 부르기 때문에 이 연구에서는 약어로 EOC라 정하였고 뒤에 표기된 숫자는 옥텐의 몰분율을 나타낸다.

### 2.2 HDPE/mLLDPE의 제조

HDPE/mLLDPE의 비가 100/0, 80/20, 60/40, 40/60, 20/80 및 0/100인 블렌드를 제조하였다. 각 재료의 혼련은 본 실험실에서 자체 제작한 micro compounder를 사용하였고, 온도는 200℃로 고정하고, mixing cycle 횟수는 50회로 하였다. 사용된 micro compounder는 혼련이 끝난 후 시료를 바로 채취하지 않고 고압으로 사출하여 인장 시편과 충격강도 시편을 제작할 수 있는데 compounder의 자세한 사양은 참고 문헌에서 찾을 수 있다[16].

[Table 1] Characteristics of polymer used in this study.

polymer	abbreviation	manufacturer	Trade Name	MFI (dg/min)	Octene (mol %)
HDPE	HDPE	SKChem	3300	0.8	-
mLLDPE	EOC4	Dow Chemical	8480	1.0	4.1
	EOC7		8003	1.0	6.8
	EOC10		8100	1.0	9.8
	EOC13		8842	1.0	12.5

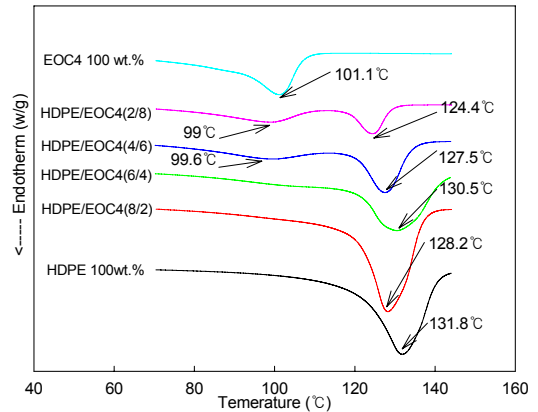
### 2.3 특성 분석

준비된 HDPE/mLLDPE 블렌드의 결정화 및 용융 특성을 조사하기 위하여 시차주사 열량계 (DSC)를 이용하여 열분석을 하였다. 먼저 시료의 온도를 200 °C 까지 최대 속도로 승온시킨 후 3 분 동안 등온 유지시켰다. 그리고 상온까지 -10 °C/min의 속도로 냉각시켜 cooling thermogram을 얻었다. 상온에서 3분간 등온을 유지시킨 후 다시 200 °C까지 10 °C./min로 속도로 승온시켜 heating thermogram을 얻었다. 사용된 DSC 장비는 TA사의 모델명 DSC Q1000이었다.

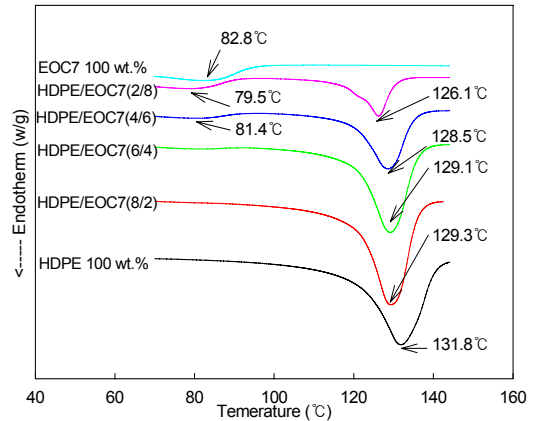
인장테스트는 만능시험기(model Hounsfield H25KS)를 사용하였다. 인장 속도 50 mm/min로 상온에서 5 kN의 load cell을 이용하여 측정하였고 인장 시편의 규격은 ASTM D412이다.

### 3. 결과 및 토론

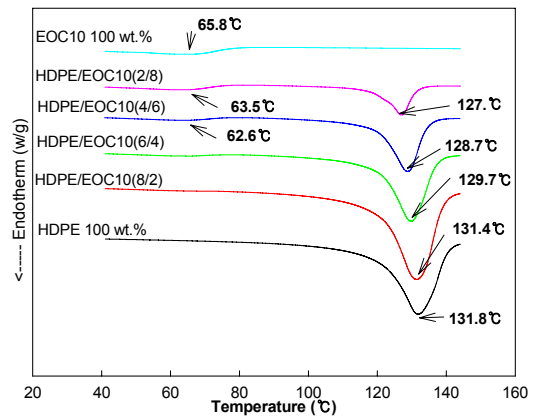
Fig. 1에 옥텐의 함량이 다른 네 종류의 mLLDPE와 HDPE를 조성별로 혼합한 블렌드의 DSC melting thermogram을 나타냈다. 전체 시료 중에서 HDPE 100 wt.% 시료의 용융 피크가 가장 높게 관찰되었다. 이 연구에서 사용된 네 가지 mLLDPE은 에틸렌과 1-옥텐의 랜덤 공중합체인데 Fig. 1에서 볼 수 있듯이 옥텐의 함량이 증가할수록 결정화 온도 및 용융열 (heat of fusion,  $DH_f$ )이 감소하는 것을 관찰할 수 있다. EOC13의 경우는 옥텐의 함량이 12.5 mol. %로 아주 높아서 결정화 피크가 거의 보이지 않음을 관찰할 수 있다. 이는 옥텐의 양이 증가할수록 결정화를 방해하고 완벽하고 두꺼운 결정 형성에 불순물로 작용하기 때문이다. HDPE/mLLDPE 블렌드에서는 두 개의 용융피크가 관찰되었는데 높은 온도는 HDPE 용융피크이고 낮은 온도는 mLLDPE 용융피크이다. EOC4와 EOC7에 대해서는 (Fig. 1(a)와 (b)) 높은 온도에서 관찰되는 HDPE의 용융피크가 mLLDPE의 양이 증가할수록 감소하는 것을 관찰 할 수 있다. 또한 낮은 온도에서 관찰되는 mLLDPE의 피크도 HDPE의 양이 많아질수록 감소하는 것을 관찰 할 수 있다.



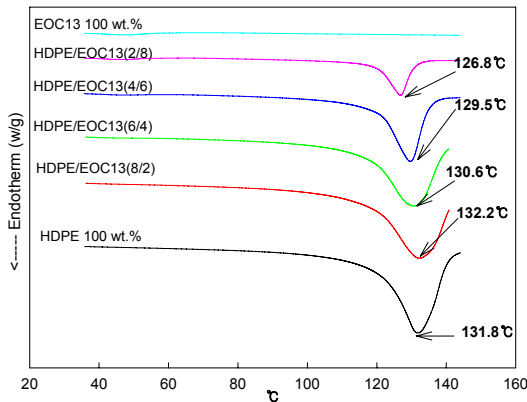
(a) EOC4



(b) EOC7



(c) EOC10



(d) EOC13

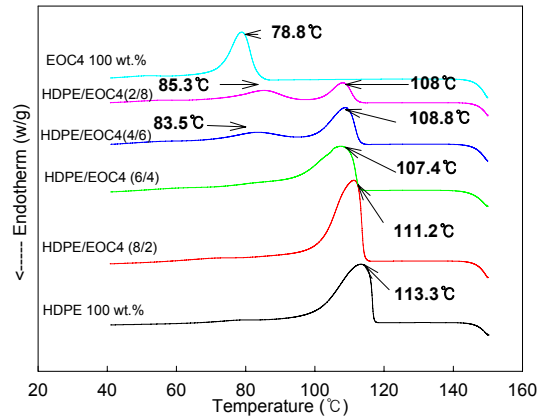
[Fig. 1] DSC heating thermograms for HDPE, mLLDPE and their blends.

만일 HDPE와 mLLDPE가 완벽하게 상분리되는 구조를 보인다면 각 상이 서로의 결정화에 전혀 영향을 주지 않을 것이다. 그러나 이 연구에서 보이는 것처럼 두 성분의 존재가 상대편의 용융온도에 영향을 미친다는 것은 서로간의 상호 작용이 있다는 것을 나타낸다. 일반적으로 용융온도가 낮다는 것은 결정상에서 라멜라의 두께가 얇다는 것을 의미한다. HDPE의 용융온도가 감소한 것은 HDPE가 결정화 할 때 mLLDPE가 HDPE의 결정화를 방해한 것으로 생각할 수 있다. 따라서 용융상태에서 두 성분이 최소한 부분적인 상용성을 보인다는 것을 알 수 있다. 그러나 용융온도와 결정화 온도가 HDPE 보다 훨씬 낮은 mLLDPE의 용융 온도가 감소한 것은 용융상태 뿐만 아니라 결정상 (최소한 mLLDPE 상) 에서 두성분이 같이 있다는 사실을 이야기 한다. HDPE의 결정화 온도가 mLLDPE 보다 높으므로 용융 온도에서 냉각 시 HDPE의 결정화가 먼저 이루어지고 그 후 더 낮은 온도에서 mLLDPE의 결정화가 일어난다. 이때 mLLDPE의 용융온도가 모두 약간씩이라도 감소한 것으로 보아 mLLDPE가 결정화 할 때 HDPE가 같이 존재했다는 것을 의미한다. 그러나 EOC10 및 EOC13에 대해서는 (Fig.1 (c) 및 (d)) HDPE의 용융온도가 mLLDPE의 존재에 거의 영향이 받지 않는 것으로 보아 두 mLLDPE와 HDPE는 용융 상에서 상분리가 일어나는 것을 알 수 있다. 즉 mLLDPE에서 옥텐의 양이 많아질수록 mLLDPE가 PE과는 점점 다른 고분자가 되는 것이므로 이해할 수 있는 결과이다.

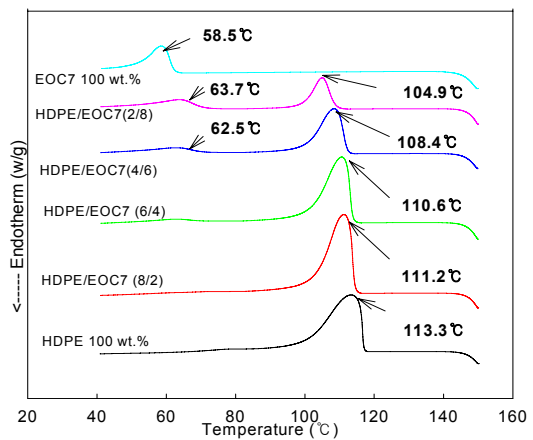
Fig. 2에 Fig. 1에 나타난 같은 시료에 대하여 DSC cooling thermogram을 나타냈다. EOC4와 EOC7에 대하여 HDPE의 결정화 피크 온도는 mLLDPE의 양이 많아질수록 낮아지는 것을 볼 수 있는데 이는 용융 상에 HDPE

와 mLLDPE가 같이 존재하여 HDPE의 결정화에 방해가 되어 결정화 속도를 늦추기 때문으로 생각된다. 이는 melting thermogram에서 관찰했던 용융 온도 저하와 같은 이유에서이다. 그러나 mLLDPE의 결정화 피크 온도는 HDPE의 양이 증가함에 따라 약간씩 증가함을 볼 수 있는데 이는 HDPE의 존재가 mLLDPE의 결정화 속도가 증가시킨다는 것을 의미한다.

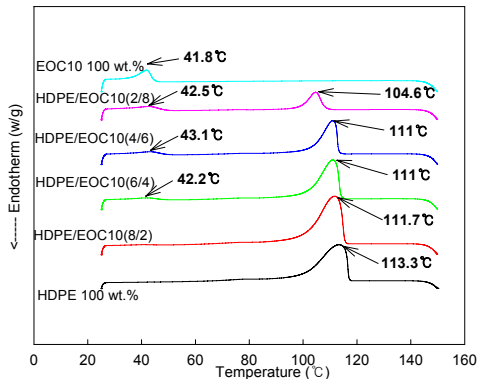
이는 mLLDPE가 결정화 시 HDPE 가 같이 존재하여 결정화 속도에 영향을 줄 뿐만 아니라 두 성분이 같이 결정화 (cocrystallization)하여 결정화 속도가 증가했기 때문으로 판단된다. 그러나 EOC10 및 EOC13 (Fig. 2(c) 및 (d)) 에 대해서 HDPE의 결정화 피크 온도가 크게 영향을 받지 않음을 볼 수 있는데 이는 전술 한바와 같이 옥텐의 양이 많은 mLLDPE와 HDPE의 친화력이 떨어져서 상 분리된 구조를 보이기 때문이다.



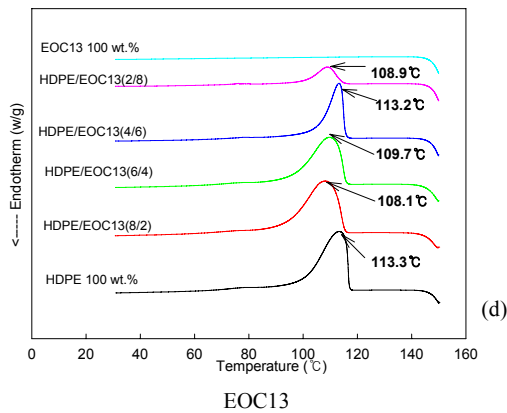
(a) EOC4



(b) EOC7



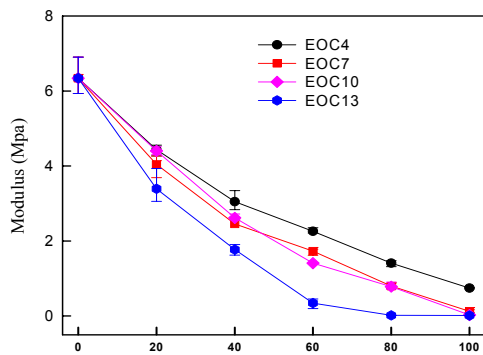
(c) EOC10



(d)

[Fig. 2] DSC cooling thermogram for HDPE, mLLDPE and their blends.

결정화 및 용융실험에서 알 수 있는 것은 mLLDPE에서 옥텐의 함량이 높아질수록 HDPE와 친화력이 떨어진다는 점과 옥텐의 양이 적은 mLLDPE에서는 용융온도가 낮은 결정 성분에 mLLDPE와 HDPE가 같이 존재한다는 점이다.



[Fig. 3] Tensile modulus for HDPE, mLLDPE and their blends.

Fig. 3에 옥텐의 함량이 다른 네 종류의 mLLDPE와 HDPE를 조성별로 혼합한 블렌드의 인장 탄성률 (tensile modulus)을 나타냈다. 탄성률이 높은 HDPE에 탄성률이 낮은 mLLDPE가 혼합될수록 블렌드의 탄성률이 낮아짐을 볼 수 있다. 그런데 그 형태는 mLLDPE의 종류에 따라 약간 다른 것을 볼 수 있다. 전체적으로 linear relation에서 약간씩 negative deviation을 보이는 것으로 관찰되었는데 이는 연구에서 관찰된 mLLDPE와 HDPE가 고체상에서 불 균일 상을 보이기 때문이다. 그러나 EOC4의 경우에는 linear relation에서 아주 많이 벗어나있지 않은 것으로 보아 어느 정도 친화성은 있는 것으로 판단된다. 옥텐의 양이 많아질수록 negative deviation이 점점 커지는 것으로 보아 고체상에서 상 분리 되는 정도가 옥텐의 양이 많아질수록 심해지는 것을 알 수 있다. 이는 앞에서 설명한 바와 같다. 옥텐의 양이 많아질수록 mLLDPE가 HDPE와 구조가 점점 달라지기 때문이다.

#### 4. 결론

옥텐의 함량이 다른 4가지 mLLDPE와 HDPE의 블렌드를 제조한 후 시료들의 결정화 거동 및 기계적인 물성을 관찰하여 다음과 같은 사실 들을 알 수 있었다. HDPE와 mLLDPE의 결정화 온도 및 용융온도는 상대편 고분자의 존재에 의하여 변하는 데 이를 통하여 용융상태에서 완전히 균일상이거나 최소한 부분적 상용성이 있을 수 있었다. 또한 mLLDPE의 결정상에는 HDPE가 같이 결정화가 되어 있는 것을 알 수 있었다. HDPE와 mLLDPE의 상용성은 mLLDPE에서 존재하는 옥텐의 함량이 낮을수록 증가하는 것을 알 수 있었다.

#### References

- [1] D. Nwabunma and T. Kyu, Polyolefin Blends (Wiley Series on Polymer Engineering and Technology): 1st edition, Wiley-Interscience, 2007.  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/9780470199008>
- [2] Y. Zhao, "Crystallization behavior of blends of high-density polyethylene with novel linear low-density polyethylene", Macromol. Chem. Phys., Vol. 198, pp. 1427-1436, 1997.  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/macp.1997.021980511>
- [3] P. Micic, "Melt strength and elastic behaviour of LLDPE/LDPE blends", Int. Polym. Proc., Vol. 11, pp.

- 14-20, 1996.
- [4] I. A. Hussein, "Rheological study of the miscibility of LLDPE/LDPE blends and the influence of Tmix", *Polym. Eng. Sci.*, Vol. 41, pp. 696-701, 2001.  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/pen.10764>
- [5] D. Rana, "Thermal and mechanical properties for binary blends of metallocene polyethylene with conventional polyolefins" *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 69, pp. 2441-2450, 1998.  
DOI: [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19980919\)69:12%3C2441::AID-APP15%3E3.3.CO;2-T](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19980919)69:12%3C2441::AID-APP15%3E3.3.CO;2-T)
- [6.] F. P. La Mantia, "Influence of the structure of linear density polyethylene on the rheological and mechanical properties of blends with low density polyethylene", *Eur. Polym. J.*, Vol. 22, pp. 647-652, 1986.  
DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0014-3057\(86\)90163-1](http://dx.doi.org/10.1016/0014-3057(86)90163-1)
- [7] K. Cho, "Rheological and mechanical properties in polyethylene blends", *Polym. Eng. Sci.*, Vol. 38, pp. 1969-1975, 1998.  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/pen.10366>
- [8] R. G. Alamo, "Small Angle Neutron Scattering Investigations of Melt Miscibility and Phase Segregation in Blends of Linear and Branched Polyethylenes as a Function of the Branch Content", *Macromolecules*, Vol. 30, pp. 561-566, 1997.  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/ma961196j>
- [9] M. J. Hill, "Phase segregation in melts of blends of linear and branched polyethylene", *Polymer*, Vol. 32, pp. 1384-1393, 1991.  
DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0032-3861\(91\)90418-I](http://dx.doi.org/10.1016/0032-3861(91)90418-I)
- [10] R. G. Alamo, "Phase behavior of blends of linear and branched polyethylenes in the molten and solid states by small-angle neutron scattering", *Macromolecules*, Vol. 27, pp. 411-417, 1994.  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/ma00080a014>
- [11] I.A. Hussein, "Influence of composition distribution and branch content on the miscibility of m-LLDPE and HDPE blends: Rheological investigation", *Macromolecules*, Vol. 36, pp. 2024-2031, 2003.  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/ma0257245>
- [12] I. A. Hussein, "Melt miscibility and mechanical properties of metallocene linear low-density polyethylene blends with high-density polyethylene: influence of comonomer type", *Polym. Int.* Vol. 54, pp. 1330-1336, 2005.  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/pi.1860>
- [13] F. P. La Mantia, "Influence of the structure of linear density polyethylene on the rheological and mechanical properties of blends with low density polyethylene", *Eur. Polym. J.*, Vol. 22, pp. 647-652, 1986.  
DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0014-3057\(86\)90163-1](http://dx.doi.org/10.1016/0014-3057(86)90163-1)
- [14] F. P. La Mantia, "Mechanical properties of blends of low density with linear low density polyethylene", *Eur. Polym. J.*, Vol. 21, pp. 811-813, 1985.  
DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0014-3057\(85\)90156-9](http://dx.doi.org/10.1016/0014-3057(85)90156-9)
- [15] C. Liu, J. Wang and J. He, " Rheological and thermal properties of m-LLDPE blends with m-HDPE and LDPE", *Polymer*, Vol. 43, pp. 3811-3818, 2002.  
DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00201-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00201-X)
- [16] Y. Son, "Development of a novel microcompounder for polymer blends and nanocomposite", *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 112, pp. 609-619, 2009.  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/app.28890>

손 영 곤(Young-Gon Son)

[정회원]



- 1988년 2월 : 서울대학교 화학공학 학과 (공학사)
- 1990년 2월 : 한국과학기술원 화학공학과 (공학석사)
- 1998년 2월 : 서울대학교 화학공학과 (공학박사)
- 2002년 9월 ~ 현재 : 공주대학교 신소재공학부 교수

<관심분야>

고분자가공, 고분자 블렌드