

# 제 13 강의

*Polyethylene*를 포함한  
고분자 블렌드

## 제 13장 Polyethylene (PE)을 포함한 고분자 블렌드

### 13.1 PE와 Polypropylene (PP)과의 블렌드

#### 13.1.1 PE/PP 블렌드의 일반적인 성질

PE/PP 블렌드에서 PE는 충격 개질제 (impact modifier)로서 작용하여 낮은 온도에서 PP가 가지는 충격강도와 환경 응력 균열 (stress cracking)을 향상시키며 여기에 대한 연구는 광범위하게 진행되어 왔다.

또한, 충격강도 외에 PE와 PP를 블렌드함으로써 여러 물성적인 측면들이 향상됨과 동시에 경제적으로도 부합하여 PE/PP 블렌드 연구는 여러 방면에서 진행되어져 왔다. HDPE/PP의 용융 흐름은 Alle와 Lyngaae-Jorgensen과 Alle등에 의해 연구되었는데, 180~210°C 범위에서 HDPE/PP 점도는 (13-1)식에 따라 Arrhenius 의존성 [(13-2)식]을 보이며  $n_0$  (zero shear viscosity)에 시간-온도 중첩성 (superposition)을 보인다.

$$G'_{(w)} = \frac{6n_0\omega^2\tau_1}{\pi^2[1+(\omega\tau_1)^2]} \quad (13-1)$$

$$\ln a_T = \ln A + \frac{\Delta E_n}{RT} \quad (13-2)$$

여기서  $\Delta E_n \approx 176$  KJ/mole이며,  $G'(w)$ 는 저장탄성율,  $w$ 는 주파수, 그리고  $\tau_1$ 은 이완시간을 의미한다. 그러나, 이러한 식의 적용은 PE 조성비와 PE와 PP의 점도비에 따라 제한 받으며 변형에 따라 다른 용융 거동을 보인다.

광학 현미경이나 시차 주사 열량계 (DSC) 등을 통하여 고분자의 결정 속도연구가 많은 그룹들에 의해 진행되었는데, 결정화가 진행되는 동안 밀도의 변화, 구점의 크기 변화, 엔트로피의 변화 등을 측정하고, Avrami 식을 통해 분석하였다. 이러한 세 가지 방법중 핵 생성 밀도 (nucleation density)의 직접적인 관찰은 단지 광학 현미경 기법에 의해서만 가능하고, 비디오 기록기나 디지털 영상분석의 발달로 인해 데이터를 얻는 작업이 간편화 되었다하더라도, 상당히 지루한 작업이다. 이러한 방법을 개선하고자 Teh 등은 동적 기계적 시험을 이용하여 PE/PP 블렌드의 결정화 거동을 연구하였다. 이들은 레오미터 (RMS)를 이용하여 블렌드 시스템의 전단 탄성율 (shear modulus)을 측정하고 Kener-Halpin-Tsai식을 통해  $\phi_s$  (고체상의 부피분율)를 얻었으며 아울러 결정상의 양을 측정하였다.

$$G/G_1 = (1 + AB\phi_s)/(1 - B\Phi\phi_s)$$

(13-3)

여기서  $G$ 는 블렌드의 전단 탄성율을,  $G_1$ 은 연속상의 전단 탄성율을,  $A$ ,  $B$ , 그리고  $\Phi$ 는 poisson 비를, 탄성율비를, 그리고 고체의 최대 충전율을 각각 나타낸다. 이러한 유변학적 관계식을 통해 이들은 단일 중합체에서 PP/HDPE (85/15) 블렌드까지 PE가 증가할수록 핵 생성 밀도 (탄성률의 곡선으로부터 구함)는 감소하지만 이후에 PE가 증가함에 따라 다시 증가함을 알 수 있었고, 또한 핵 생성율도 이와 비슷한 추세를 보인다고 보고하였다.

한편, 이제까지의 PP/HDPE 블렌드와 달리 다양한 PE를 사용하여 새로운 물성의 블렌드를 얻으려는 노력도 다각도로 모색되었는데 PP/LDPE, PP/LLDPE등이 연구되어졌다. Lee등은 PP/ULDPE 블렌드에서의 형태학적, 열적, 유연학적, 그리고 기계적 성질 등을 조성에 따라 연구하였으며, ULDPE의 첨가로 현저하게 PP의 충격 강도 향상을 도모할 수 있었다.

이상 살펴본 것과 같이 PP/PE 블렌드 시스템은 상호 보완적인 장점을 지니고 있지만 상용성이 없기 때문에 상용성을 높이는 방안이 강구되고 있으며 상용성을 높이기 위한 방안으로 두 물질의 계면을 이해하는 것이 무엇보다 중요한 과제로 떠올랐다. 다음 장에서는 두 물질의 계면에서 이루어지는 전달 현상과 가교제를 넣어서 블렌드의 물성을 증가시키는 방법에 대해 알아보기로 한다.

### 13.1.2 PP/PE 블렌드의 상용성 증가방법

PP/PE 블렌드 시스템을 보다 근본적으로 이해하기 위해 Kryszewski등은 PP/PE의 블렌드 계면에서 일어나는 전달현상에 대해 연구하였다. 그들은 기존에 두 물질이 상용성이 없다는 극단적인 관찰에서 벗어나 용융 상태에서는 적어도 이 두 고분자가 서로간에 상호확산을 할 수 있다는 가능성을 제시하였는데, 이러한 가정은 PP/PE 블렌드의 결정화가 일어나는 동안에 관찰되는 현상들을 이해 할 수 있게 해주었다. 이들은 블렌드 시스템의 온도를 올려가면서 주사 전자 현미경과 편광 현미경으로 계면을 관찰한 후 두 상의 상호확산을 확인하였는데, 각 조성의 확산 방향과 속도는 PE 구조의 규칙성에 의존한다. 또한, 상호확산은 조성에 따른 성분의 무게 분율과도 관계 있으며, 블렌드내에 물질 A와 물질 B의 전체 성분비를  $Y_A$ 와  $Y_B$ 로 표시하고 각각의 상에 포함된 성분의 무게분율을  $X_1$ ,  $X_2$ 로 나타내었을 때 각 성분이 상대물질의 상에 확산될 경우 다음과 같은 식으로 표현된다.

$$Y_A = (1 - X_1) C_A^* + X_1(1 - C_B^*)$$

(13-4)

$$Y_B = (1 - X_2) C_B^* + X_2(1 - C_A^*)$$

(13-5)

이식들은 다시  $X_1$ 과  $X_2$ 로 변환시킬 수 있다.

$$X_1 = (Y_A - C_A^*) / [1 - (C_A^* + C_B^*)]$$

$$X_2 = (Y_B - C_B^*) / [1 - (C_A^* + C_B^*)]$$

(13-6)

그림 13.1은 이러한 식들을 선도로 보인 것이며, 여기서  $C_A^*$ 와  $C_B^*$ 는 PE와 PP의 임계농도를 각각 나타낸다.

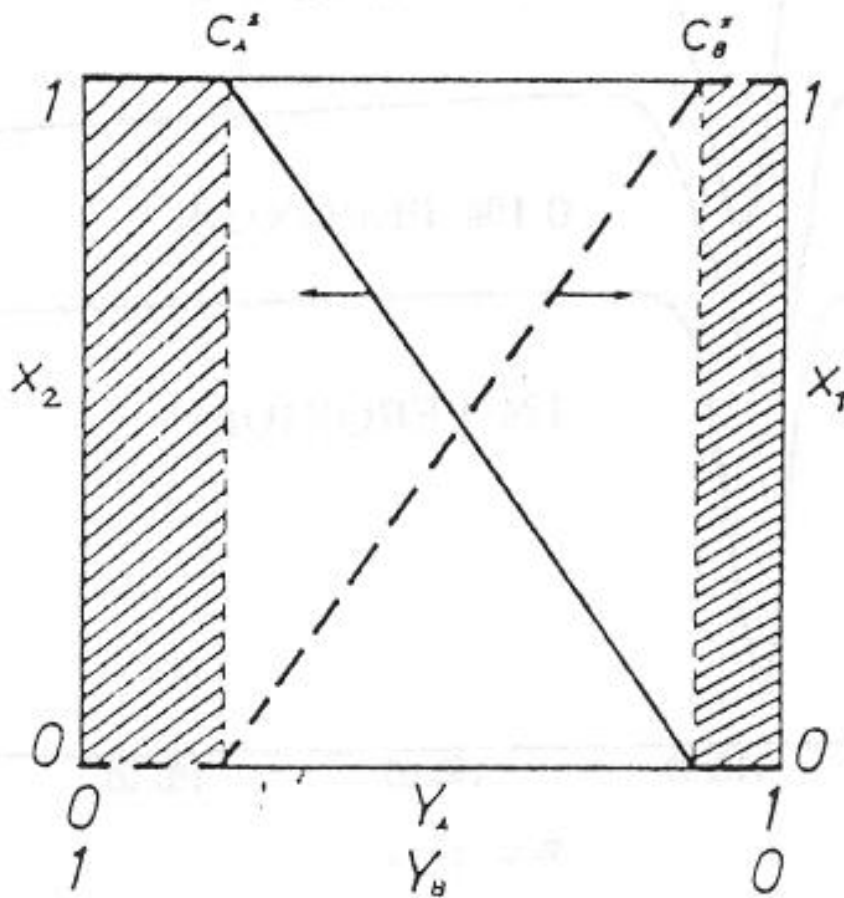


그림 13.1 경계에 근접한 지역의 PP와 PE 분포선도. ( $C_A^*$  = PE 농도,  $C_B^*$  = PP 농도)

결국 PP/PE 블렌드의 경우 PP 연속상에서 10~20% 정도의 PE를 함유하고 있을 때 그리고 PE 연속상일 경우 10% PP를 함유한 경우에 상호확산이 일어나며, 이 값들은 이 시스템의 임계 농도 값과 관련이 있다. 또한 이들은 좀 더 정확한 상호 확산에 대한 일반적인 모델이 개발되기 위해서는 열역학적 고찰이 수반되어야 한다고 주장하였다. 그러나 이렇게 일반적인 방법으로 PE와 PP를 블렌드할 경우에는 상용성이 없거나 극히 제한된 가공을 거친다고 해도 부분 상용성 밖에 없어서 여러 방면에 이용되기는 어려웠다. 이러한 약점을 극복하고자 많은 연구자들이 상용성이 없는 블렌드 시스템에 기능기가 포함된 성분 첨가, 블록이나 그래프트 공중합체 첨가, 상호침투 고분자 가교 구조형성 (interpenetrating polymer network, IPN), 공가교반응 (co-crosslinking) 그리고 공결정화 (co-crystallization) 등의 방법들을 사용하여 상용성을 증가시켜왔다.

상용화제를 통한 상용성 증가 방법으로 peroxide를 첨가하여 상용성을 늘리는 방법이 널리 사용되고 있으며, Yu 등은 PE/PP 블렌드 제조시 peroxide를 첨가하여 블렌드의 상용성을 높이고 유변학적 물성을 연구함으로써 상용화제 첨가에 따른 가공성 문제에 대해 강조하였다. PE/PP 블렌드는 용융 상태에서 서로의 점도차 때문에 비상용성 문

제뿐만 아니라 가공성에 많은 영향을 미친다.

그러나 상용화제 첨가로 인한 상용성 증가가 곧바로 가공성 향상을 의미하지는 않는다. 우선 상용화제 첨가로 인해 PE와 PP는 서로 다른 반응을 하게 되는데 PP는 대부분 라디칼 공격에 사슬 절단(chain-scission)이 일어나며, LDPE는 좀 더 많은 가지를 만들며 결국 가교된다.

가교된 LDPE는 점도와 탄성이 증가하게 되며 이는 산업적인 가공 생산에 많이 응용되고 있으며 가교된 물질의 점성과 탄성은 첨가된 상용화제( Peroxide)의 농도에 따라 다르다. 그러므로 실제 가공을 위해 농도별 기계적 물성과 유변학적 물성 데이터가 필요하게 된다. 또한 시차 주사 열량계(DSC)를 이용하여 PE와 PP (25/75) 블렌드의 녹는점과 결정화 온도를 그림 13.2에 나타내었는데, Peroxide 농도에 따라 녹는점과 결정화 온도가 변하는 것을 볼 수 있다.



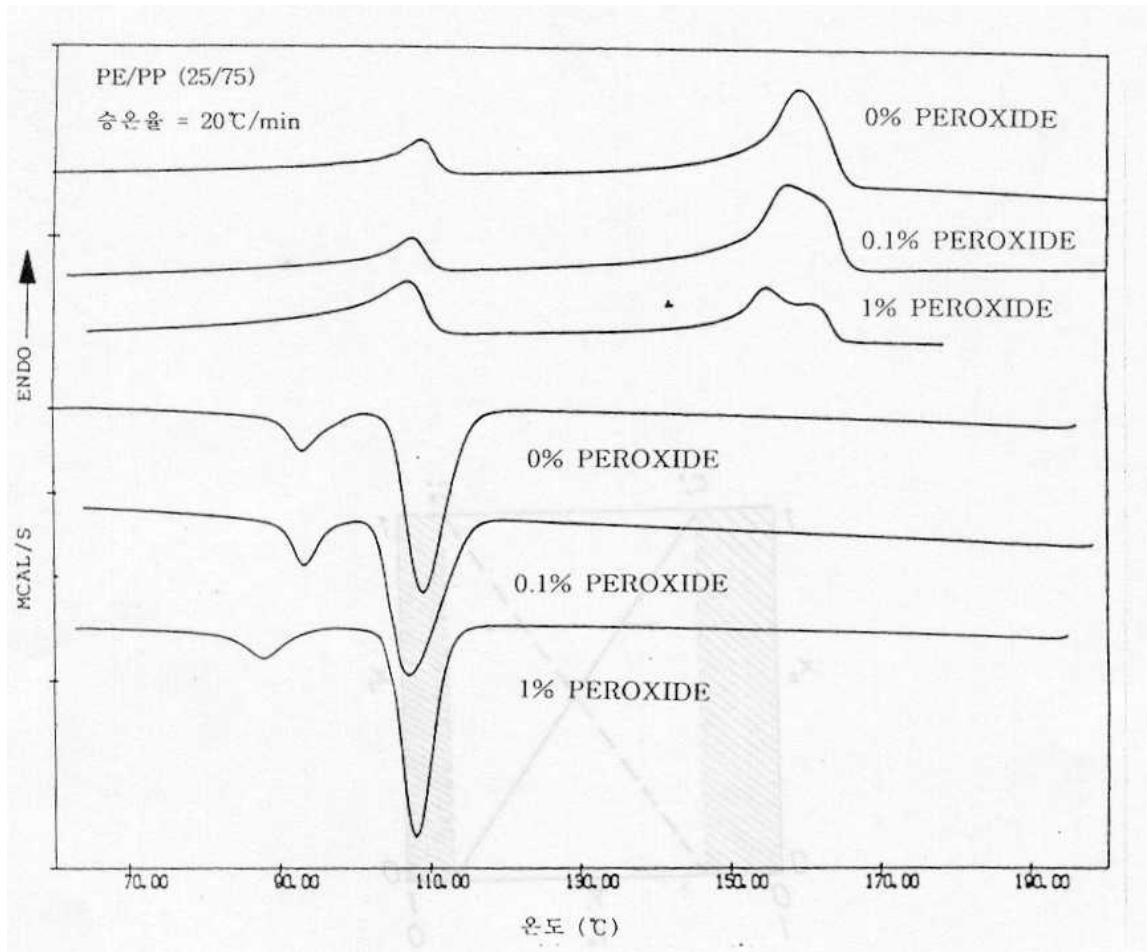


그림 13.2 과산화물 반응에 따른 LDPE/PP 블렌드의 DSC 열분석도.

이들은 이러한 실험결과를 토대로 PP 연속상에 PE가 분산상으로 가교될 때 분산상이 유동을 어렵게 만든다는 것을 관찰하였다. 이들 연구자들은 같은 LDPE/PP 블렌드에 복사기법을 이용하여 무기 물질로부터 자유 라디칼을 생성시킨 결과 LDPE는 가교되었고 PP는 열분해 됨을 확인하였다. 또한 시스템에 새로운 상용화제를 첨가시켰을 경우 PP의 열분해가 LDPE의 가교보다 우세하게 작용하였고, 상용화제를 조사 (irradiation) 했을 경우 이 반대의 경우가 됨을 유변학적 측정으로부터 확인하였다. 따라서 조사기법이 PP 연속상을 덜 파괴시키며 이는 기계적 물성의 향상을 가져온다.

이와 같이 블렌드 시스템에 상용화제를 사용하는 경우에 상용화제의 첨가 방법이나 생성기법에 따라 기계적 물성이 달라짐을 확인할 수 있었다. 한편, Borsig등은 상용화제로 peroxide를, 가교를 높이기 위해 가교제로 pentaerytrations tetrally ether (PETA)를 첨가하여 PE/PP 블렌드 시스템에 적용한 결과 가교제의 효과는 PP가 PE보다 훨씬 많이 존재할 때 나타났으며, PE/PP 블렌드에서보다 순수한 PP에서 훨씬 더 우수한 효과가 보임을 보고하였다. Flaris등은 상용화제로서 에틸렌-프로필렌 블록 공중합체 (EP)를 LLDPE/PP 블렌드 시스템에 적용시켰고, 그 결과 그림 13.3에서 보는 바와 같이 두 계면사이를 접착시켜 주는 역할을 하고 있다. 그리고 EP는 두 계면사이 접착 효과뿐만 아니라 PP 연속상의 강화제 역할을 하고 있기 때문에 충격강도의 증가를 가져왔다.

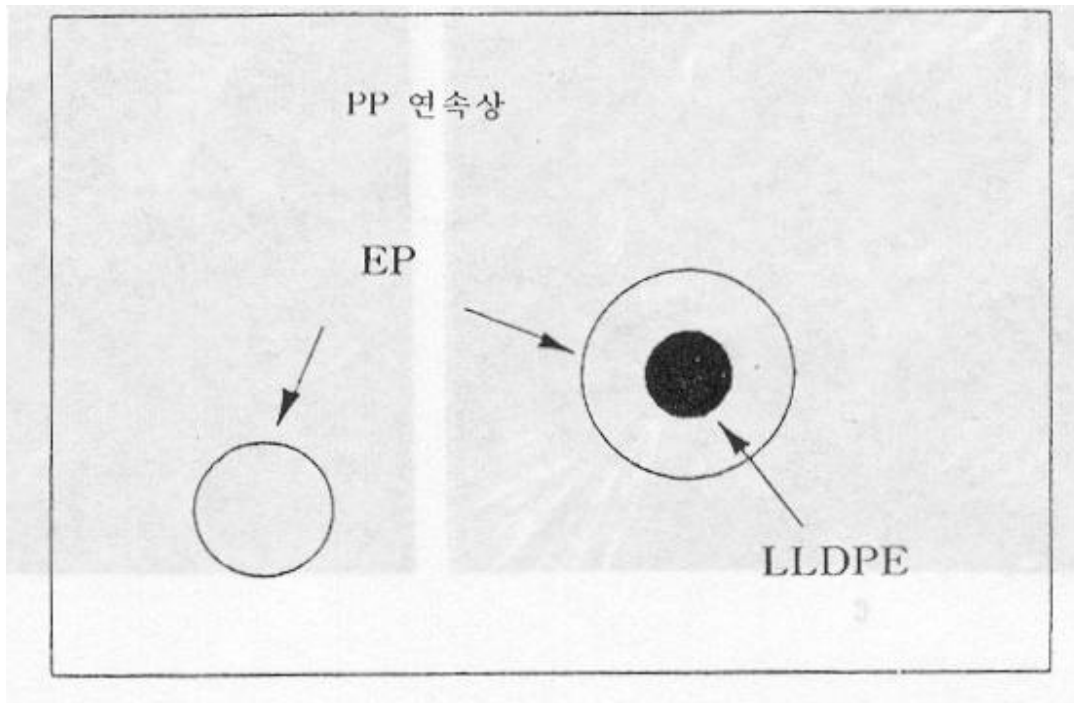


그림 13.3 PP/EP/LLDPE 삼성분 블렌드의 미세구조에 관해 제안된 모델.

이상과 같이 PE/PP 블렌드의 특성과 물성 향상을 위한 방법들에 대해 살펴보았다. 다음절에서는 PP에 탄성중합체를 첨가할 때 기계적 물성과 상용성 등에 어떤 영향을 미치는지 알아보기로 하자.

### 13.2 PE와 Ethylene Propylene Rubber 및 탄성중합체의 블렌드

PE의 물성 향상을 위해 개발된 블렌드 시스템으로써 HDPE와 LDPE에 에틸렌-프로필렌-고무 (EPR) 또는 에틸렌-프로필렌-디엔 삼원공중합체 (EPDM)를 혼합하여 강인성과 내충격성을 향상시키는 고무 강인화 (toughening) 방법이 연구되어 왔다. 많은 문헌에서 확인된 바 PE와 EPR 또는 EPDM과의 블렌드가 갖는 형태학적 구조가 혼합 방법, 혼합시간, 혼합강도, 그리고 온도 등에 따라 변하고 있음을 보고하고 있다. 언뜻 보기에 PE와 EPR은 화학적 구조가 비슷하기 때문에, 전혀 다른 두 비상용성 고분자 물질의 블렌드보다 약간 나은 상용성이 기대되지만 분자량, 분자량 분포, 가지화도, 결정성 등도 상용성에 큰 영향을 미치므로 둘 사이의 상용성은 그다지 좋지 않은 것으로 발표되고 있다.

HDPE는 가지화도가 비교적 낮고 또 짧은 가지화로 인해 90% 정도의 높은 결정성을 지니고 있고, 반면 LDPE는 상당히 크고 높은 가지화로 인해 결정성은 60% 정도이다. 그러나, 에틸렌과 프로필렌의 불규칙 공중합체인 EPR은 거의 결정성이 없거나 매우 낮아 블렌드시 HDPE나 LDPE와 공결정화를 이루기 어렵다. 따라서 HDPE/EPR 또는 LDPE/EPR 블렌드는 비록 분자량이나 분자량 분포가 비슷하다 하더라도 결정성의 차이로 인해 상용성이 거의 없음을 추측할 수 있다. 이렇게 상용성이 없는 두 고분자 물질의 블렌드는 거시적 상분리가 일어난다. 그러나, PE/EPR의 경우는 비록 공결정화가 없다 해도 무정형 PE상과 EPR은 상용성이 있으므로 결정 영역과 비결정 영역으로 구분해서 생각할 수 있으며, 이에 따라 HDPE와 같이 높은 결정성을 가진 PE는 결과적으로 상분리가 일어난다.

PE/EPR 블렌드의 비상용성 문제와 강인성을 주기 위한 사소한

기술적 문제 등으로 PE/EPR 블렌드에는 많은 관심이 기울여지지 않은 것은 사실이다. 그러나 Kanger-Kocsis 등은 Kalfoglous가 사용한 EPR의 C<sub>2</sub> 함량을 다양화하여 HDPE/EPR (80/20) 시스템에 적용함으로써 C<sub>2</sub> 함량에 따라 HDPE/EPR간의 상용성 관계, 기계적 물성 관계 등을 조사하였다. 이들은 광각 X-선 회절을 이용하여 EPR에 C<sub>2</sub> 함량이 높으면 HDPE와의 상용성이 증가함을 관찰하였고, 기계적 물성 또한 증가함을 보고하였다. 한편 PE/EPDM 블렌드에 대한 연구는 상대적으로 활발하게 진행되고 있는데 Kim 등은 PE/EPDM 블렌드 시스템에 dicumyl peroxide (DCP)를 첨가하고, 경화시켜서 제조한 후 경화 조건에 따른 기계적 물성과 유변학적 물성에 대하여 연구하였다. 이들이 제조한 블렌드 기법은 동적인 경화 시스템으로써 블렌드를 구성하고 있는 물질이 가교된 고무라 할지라도 열가소성 수지를 제조하는 압출이나 사출과 같은 방법으로 미세젤 (microgel) 고무의 가공등에 사용되며, 가공중 고무상이 삼차원적인 무한구조를 형성하지 못하게 하는 장점을 가지고 있다. 한편 동적인 경화 시스템 기법을 사용하여 블렌드를 제조한 경우 고무의 함량이나 PE의 함량 또는 경화제의 농도, 전단율에 따라 블렌드의 구조 및 성질 등에 많은 영향을 미친다. 예를 들어 HDPE/EPDM (85/15)에서 DCP 농도가 증가하면 점도가 증가하고 전단율이 증가하면 점도가 감소하는 것을 볼 수 있으며, DCP 농도가 증가함에 따라 기계적 물성이 향상됨을 보고하였다.

Choudhary 등은 PP/HDPE (90/10) 블렌드에 EPDM을 첨가시키면

서 점도를 관찰한 결과 낮은 농도의 EPDM은 PP/HDPE 블렌드에서 상용화제와 같은 역할로 작용하여 PP에 EPDM과 PE가 소량 첨가되었을 때 EPDM은 HDPE 입자의 표면에 분산제와 같이 작용하며, PP 연속상에 EPDM-HDPE 입자를 형성하는 것을 관찰하였다. 아울러 EPDM의 농도를 0, 5, 10, 15, 20, 그리고 25% (무게비)증가함에 따라 기계적 물성을 조사한 결과 Young's 탄성율과 인장 탄성율은 감소하고, 충격강도는 증가함을 관찰하였다.

Kim (W.N. Kim, S. -I, Hong, J. -S. Choi, and K. -H, Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **54**, 1741 (1994))등은 HDPE와 PP 및 EP 랜덤 공중합체, EP 블록 공중합체, 그리고 ethylene-propylene-butylene (EPB) 삼원공중합체와의 블렌드에 관하여 연구하였다. 그림 13.4 (a)-(d)는 PP 단일 공중합체, EP 랜덤 공중합체, EP 블록 공중합체, 그리고 EPB 삼원 공중합체 구정 (spherulite)의 편광 현미경 사진을 나타내는 것으로서 구정의 지름이 고분자 종류에 따라 약 50~100 $\mu$ m 정도를 나타낸다. 그림 13.5 (a)-(d)는 PP, EP 랜덤 공중합체, EP 블록 공중합체, 그리고 EPB 삼원 공중합체에 HDPE를 25% (무게비) 첨가한 후, 구정의 편광현미경 사진을 나타낸것으로서, 특히 그림 13.5 (d)에서 보면 구정의 크기가 HDPE 첨가에 따라 급격히 감소함을 볼 수 있는데 이는 EPB 삼원 공중합체가 가지고 있는 고무 (rubber) 성질 때문인 것으로 사료된다.

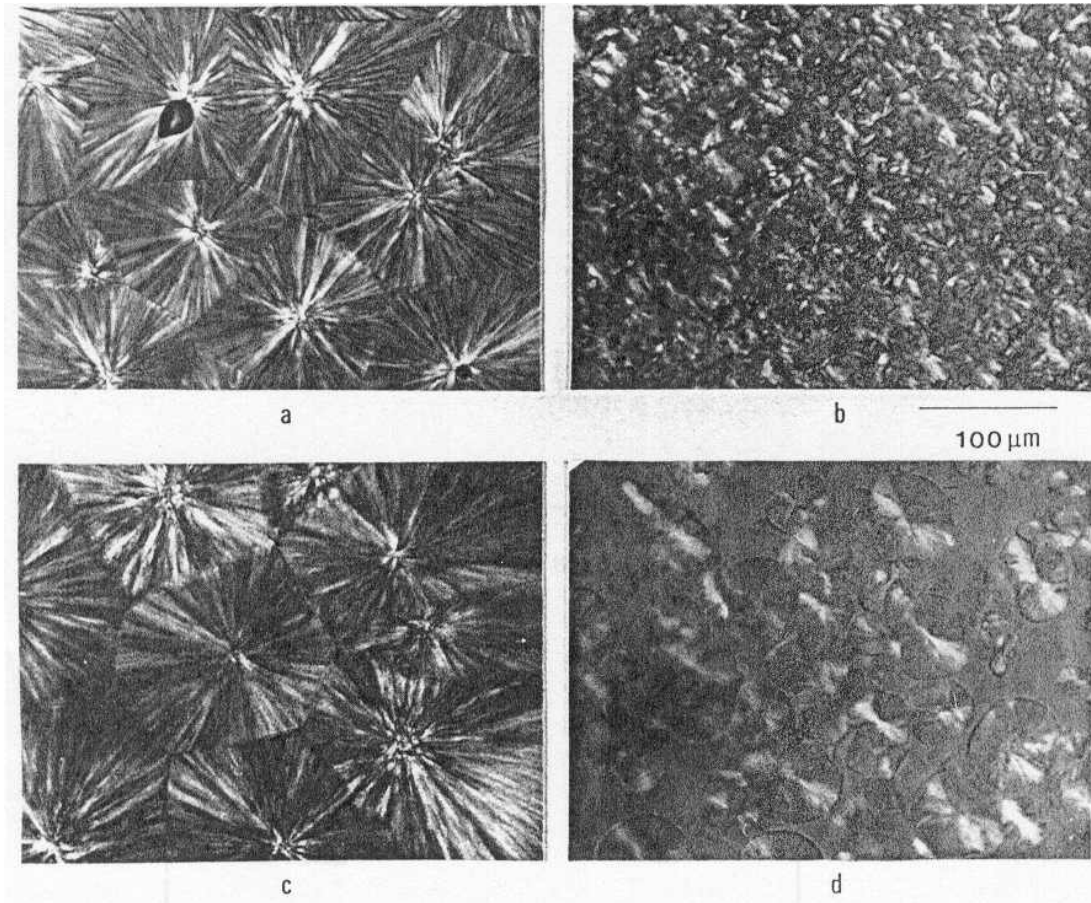


그림 13.4 이축 연신된 고분자 필름의 구정 (spherulite)에 대한 편광현미경 사진: (a) PP 단일 중합체; (b) EP 랜덤 공중합체; (c) EP 블록 공중합체; (d) EPB 삼원 공중합체. (W.N. Kim, S. -I, Hong, J. -S. Choi, and K. -H, Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **54**, 1741 (1994))

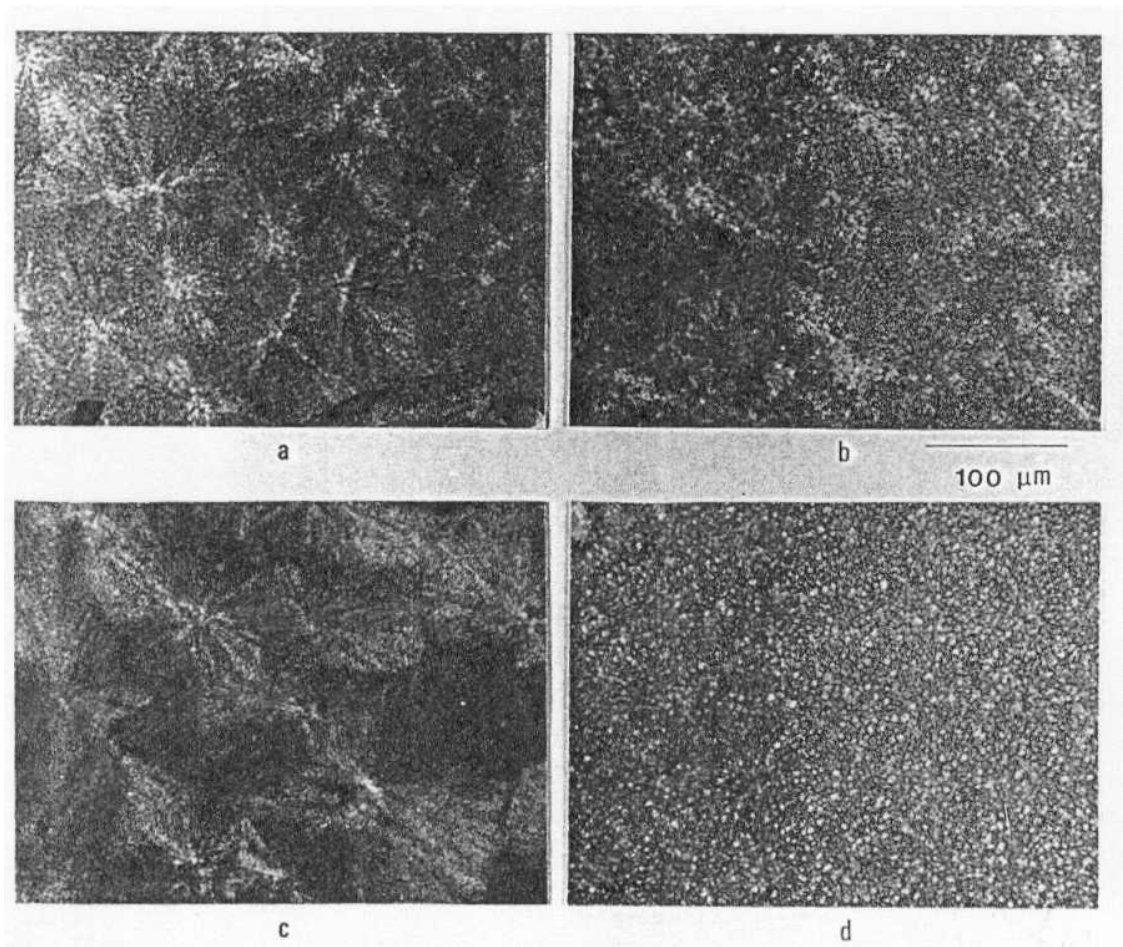


그림 13.5 이축 연신된 고분자 블렌드 필름의 구정 (spherulite)에 대한 편광 현미경 사진: (a) PP 단일 중합체/HDPE (75/25); (b) EP 랜덤 공중합체/HDPE (75/25); (c) EP 블록 공중합체/HDPE (75/25); (d) EPB 삼원 공중합체/HDPE (75/25). (W.N. Kim, S. -I, Hong, J. -S. Choi, and K. -H, Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **54**, 1741 (1994))

구정의 크기와 블렌드의 기계적 성질, 즉 인장강도와 인장 강성



율과의 관계에 관한 연구가 많이 진행되어 지고 있는데, 블렌드 후 구정의 크기가 감소된 HDPE와 EPB 삼원 공중합체의 블렌드 경우 HDPE 첨가량에 따라 인장강도와 인장강성율이 증가하며, PP, EP 랜덤 공중합체, 그리고 EP 블록 공중합체와 HDPE 블렌드 경우는 HDPE 첨가에 따라 인장강도와 인장강성율이 감소하고 있어 구정의 크기와 인장 강도등의 기계적 성질과 관계가 있음을 나타내고 있다.

### 13.3 PE와 기타 고분자를 포함한 블렌드

Ray와 Khastgir는 LDPE와 에틸렌 비닐 아세테이트 (EVA)를 블렌드한 후 EVA의 조성비율에 따른 기계적 물성과 전기적 저항 실험을 통해 블렌드 시스템이 단순 모델에 적용됨을 보고하였다. 우선 이들은 SEM을 통해 EVA가 50% 이상일 경우 용융 혼합되는 동안 전단이 가해지는 상황 아래서 상호침투고분자 (IPN)가 형성됨을 관찰하였고, 특히 전기적 저항 실험을 통해 블렌드 시스템이 단순 모델에 적용되는지를 확인하였다. 즉 EVA의 조성이 50% 이상일 경우 EVA는 연속상을 이루며 블렌드의 저항은 (13-7)식과 같이 표현되고 EVA의 조성이 30% 정도일 경우 EVA는 분산상으로 존재하며 (13-8)식과 같이 표현된다.

$$\frac{1}{R_{\text{블렌드}}} = \frac{1}{R_{PE}} + \frac{1}{R_{EVA}} \quad (13-7)$$

$$\frac{1}{R_{\text{블렌드}}} = \frac{1}{R_{PE}} + \frac{1}{R_X} \quad (13-8)$$

여기서,  $R_X = R_{PE} + P_{EVA}$ 를 나타낸다.

(13-8)식에서 구한 값과 실제 값을 비교해서 비교적 잘 일치함을 보였다. 따라서, EVA가 연속상일 경우는 단순모델을 EVA가 분산상일 때는 (13-8)식처럼 수정된 단순 모델에 부합됨을 알 수 있었다.

한편 PE와 기존의 비상용성 고분자 블렌드와의 상용성을 증가시키기 위한 공중합체의 사용이 광범위하게 진행되었는데, Fayt와 그의 연구자들은 다양한 종류의 PE에 PS를 블렌드함에 있어서 이중 블록공중합체인 폴리부타디엔-폴리스티렌 (HPB-b-PS)을 사용하였고, PVF<sub>2</sub>와 PE의 블렌드시 PBD-b-PMMA를 사용하여 상용성 증가를 보고하

였다. 그들은 또한 PE와 SAN 블렌드에 hydrogenated PBD-b-PMMA를 함께 블렌드 시킨 후 Charpy 충격 강도를 측정하였으며, 공중합체의 첨가로 충격강도가 향상됨을 알 수 있었다.

Schwarz등은 HDPE와 PS 그리고 HDPE와 PEC (polyether copolymer)에 SEBS 공중합체를 함량별로 첨가하여 인장응력 (tensile stress)을 측정하였으며 실험을 통하여 HDPE/(PEC/PS) 블렌드 제조 시 계면에 일어나는 공소 (void)가 이런 부피 팽창 (volume dilatation) 메카니즘에 기인한다고 주장하였다. 또한 이런 부피 팽창은 계면간의 접착력을 향상시키는데 많은 효과를 보이는 SEBS가 첨가될 때 줄어든다고 보고하였다.

이 밖에 PE와 polyethyleneoxide (PEO) 블렌드, PE와 PET 블렌드 등 많은 블렌드 시스템이 연구되었으며, 앞으로도 보다 상용성이 있고 우수한 기계적 물성을 가진 블렌드가 개발되리라 생각되어진다. 아울러 이장에서는 다루지 않았지만 여러 종류의 PE 즉 LDPE와 HDPE, HDPE와 VLDPE 등 분자량, 비중, 그리고 결정화도가 다양한 PE들끼리의 블렌드를 통해 순수한 PE가 갖는 약점을 극복하고 있으며, 이러한 노력은 PE보다 훨씬 저렴하고 생산하기 쉬운 고분자 수지가 개발되지 않는 한 계속되어지리라 생각되어진다.