

Ziegler-Natta와 메탈로센 촉매로 합성된 폴리올레핀 2원 블렌드의 상 형태학

곽한진·김학림·최순자

인하대학교 화학공학과
(1999년 8월 6일 접수, 1999년 9월 13일 채택)

Morphological Properties of Binary Blends of Polyolefins Synthesized by Metallocene and Ziegler-Natta Catalysts

Hanjin Kwag, Hak Lim Kim, and Soonja Choe

Department of Chemical Engineering, Research Institute of Polymer Science and Engineering,
Inha University, Incheon 402-751, Korea

(Received August 6, 1999; accepted September 13, 1999)

요약: 메탈로센 촉매로 만든 폴리에틸렌(MCPE)과 Ziegler-Natta 촉매로 만들어진 4가지의 폴리올레핀으로 구성된 2원 블렌드의 상 형태학을 통하여 미세 분자 구조의 변화가 이들 블렌드의 상 형태학과 계면 거동에 미치는 영향을 연구하였다; 연구한 네 쌍의 블렌드는 고밀도 폴리에틸렌(HDPE)-MCPE, 폴리프로필렌(PP)-MCPE, poly(propylene-co-ethylene) (CoPP)-MCPE, poly(propylene-co-ethylene-co-1-butylene) (TerPP)-MCPE이며 모두 상 분리된 시스템이다. HDPE-MCPE는 HDPE성분이 증가할수록 HDPE 결정이 MCPE 연속상에서 고르게 성장하는 동질상(homogeneous phase)을 나타내는 반면에, 나머지 세 쌍의 블렌드는 복잡한 이중의 상(heterogeneous phase) 형태학을 보였다. PP-MCPE는 PP와 MCPE의 상과 계면이 완전히 분리된 상 형태학을 보였고, MCPE가 50% 함유된 조성에서 상전이가 일어났다. CoPP-MCPE와 TerPP-MCPE는 이들 코폴리머에 함유한 에틸렌기로 인해 두 계면 사이의 혼화성이 증가하는 현상을 보였으며 MCPE가 40%인 블렌드에서 상전이가 일어났다. 특히 TerPP-MCPE 블렌드는 TerPP의 코폴리머가 MCPE와 같은 화학구조를 보이는 1-부텐과 에틸렌기를 가지고 있어 다른 두 블렌드인 PP-MCPE, CoPP-MCPE 보다 두 상간의 계면이 서로 부분적으로 섞이는 양상을 보였다. 상 형태학에서 본 미세 분자구조에 의한 부분적 상용성은 기계적 특성이나 유변학적 성질과도 밀접한 관계를 나타냈다. 그러므로 본 연구에 사용한 네 가지 블렌드는 두 상이 완전히 분리되어 열역학적으로 비 혼화성을 나타내지만 다음과 같은 특성을 제시할 수 있다. 즉 계면의 세기는 HDPE-MCPE > TerPP-MCPE > CoPP-MCPE > PP-MCPE 순이며, 이는 미세 분자 구조 측면에서 공통의 화학 구성물이 계면 접착력(interfacial adhesion)의 증가를 가져오는 중요한 요인으로 작용하기 때문으로 여겨진다.

Abstract: The morphological properties of four binary blends of polyethylene synthesized by metallocene catalyst(MCPE) and four polyolefins prepared by Ziegler-Natta catalyst have been investigated to interpret the effect of micro-molecular structure on the phase morphology and interfacial behavior; four binary blend systems studied are high density polyethylene(HDPE)-metallocene polyethylene (MCPE), polypropylene(PP)-MCPE, poly(propylene-co-ethylene) (CoPP)-MCPE, and poly(propylene-co-ethylene-co-1-butylene) (TerPP)-MCPE, and they are all phase separated. The HDPE-MCPE blend shows evenly growing homogeneous HDPE domain on the continuous MCPE phase, on the other hand, the rest of three blends show complex heterogeneous phase behavior. The PP-MCPE blend shows that PP and MCPE are completely phase separated and phase inversion takes place at 50% MCPE. The CoPP-MCPE and TerPP-MCPE show enhanced interface due to the same micro-molecular structure of ethylene, and phase inversion takes place at 40% MCPE. In particular, TerPP-MCPE blend shows improved phase morphology between interfaces, and this may be arisen from the comonomer contents in TerPP, which are 1-butene and ethylene having the same chemical structure as that of MCPE. The enhancement of the phase morphology in the TerPP-MCPE blend is correlated with the mechanical and morphological properties. Thus, although the four blend systems are phase separated, the phase morphology suggests that the order of interfacial adhesion strength be HDPE-MCPE > TerPP-MCPE > CoPP-MCPE > PP-MCPE and that micro-molecular structure between constituents be one of major factors giving enhanced interfacial adhesion

Keywords: metallocene polyethylene(MCPE), phase morphology, miscible, interfacial adhesion

1. 서론

폴리에틸렌은 1898년 von Pechmann[1]에 의해 만들어진 이래 제조 방법의 향상을 거듭하면서 산업분야에서 널리 이용되고 있는 매우 유용한 고분자이다. 특히 Ziegler-Natta촉매를 사용하여 저압에서 에틸렌에 프로필렌, 1-부텐, 1-옥텐 등의 α -올레핀을 공중

합시켜 짧은 측쇄(short chain branch, SCB)를 도입한 선형저밀도 폴리에틸렌(linear low density polyethylene)은 측쇄분포를 조절할 수 없는 약점을 가지고 있다. 이들은 기존의 폴리올레핀과 혼합하여 농업용용분이나 포장산업분야에 널리 이용되고 있다. 최근에는 Dow Chemical, Exxon 등에서 분자량 분포 및 짧은 측쇄 등을 공정 중에서 조절, 설계 할 수 있는 metallocene 촉매 및 공정기술을 개발하여 짧은 측쇄의 분포 및 길이를 조절함으로써 LLDPE의 사용범위를 확대시킨 폴리에틸렌을 합성하였는데 이를 metallocene polyethylene이라 부른다[2].

† 주 저자 (e-mail: sjchoe@dragon.inha.ac.kr)

폴리올레핀 블렌드의 상 형태학과 상용성에 대한 흥미 있는 연구 결과는 많은 연구자들에 의해 보고되었다. Utraki와 Schlund [3,4]는 LLDPE끼리의 블렌드와 선형저밀도 폴리에틸렌(LLDPE)과 저밀도 폴리에틸렌(LDPE) 블렌드의 다양한 유변학적 성질들을 폭넓게 연구하였다. 그들의 지적에 의하면 LLDPE끼리의 블렌드는 혼화성(miscibility)을 가지는 반면 LLDPE와 LDPE 블렌드는 열역학적으로 혼화성이 없었으나 emulsion 형태의 상용성 혼합의 가능성을 제안하였다. LLDPE, LDPE, HDPE(high density polyethylene)에 의한 세 개의 이원 블렌드의 유변학적, 기계적 성질에 대한 연구가 보고되었는데, 용융온도 측정으로 해석한 결과 LLDPE-HDPE 블렌드는 하나의 용융 피이크를 보이는 반면, LLDPE-LDPE, HDPE-LDPE 블렌드는 두 가지 구성물의 고유 용융점을 나타내어 서로 다른 결정이 서로 밀어내는 상황이나[5], 용융 상태에서는 모든 블렌드가 상용성이 있는 것으로 보고되었다[6]. 이 밖에도 본 연구실에서는 폴리올레핀 블렌드의 혼화성과 가공성에 대한 연구를 하였다[7-9]. 또한 metallocene 촉매로 만들어진 고분자량의 HDPE와 저분자량 HDPE는 비록 그들의 분자량에 차이가 있을지라도 그들 서로간에 혼화성이 있음을 유변학적 거동으로 보고하였다[10,11].

최근 Eric Baer 연구팀은 metallocene 촉매로 만들어진 폴리올레핀의 특성을 강조하는 연구 논문을 발표하였다[12,13]. 그들이 만들어낸 MCPE의 용융면을 확대하기 위하여 본 연구실에서는 메탈로센과 Ziegler-Natta 촉매로 합성된 폴리올레핀 블렌드에 관한 연구를 해 왔는데, 주로 Ziegler-Natta 촉매로 합성된 conventional LLDPE (ethylene-1-Octene Copolymer: EOP로 부름)와 metallocene EOP와의 블렌드에서 그들의 열적, 유변학적, 형태학적, 기계적 특성을 연구하였다[14-16]. 최근에 HDPE, PP, poly(propylene-co-ethylene) (CoPP), poly(propylene-co-ethylene-co-1-butylene)(TerPP)와 MCPE의 열적 기계적 거동을 발표하였는데[17], HDPE-MCPE, PP-MCPE, CoPP-MCPE, TerPP-MCPE 블렌드의 DSC측정에서 각 구성물의 고유 용융 피이크가 관찰되어 열역학적으로 혼화성이 없으며, DMTA를 통한 β 전이에 대한 관찰로부터 4개의 블렌드 시스템이 무정형 영역에서 상용성이 없음(immiscible)을 보고하였다. 모듈러스와 항복강도는 MCPE의 함량이 증가함에 따라 감소하였으나 파단점에서의 신율은 HDPE-MCPE, PP-MCPE 블렌드의 경우 MCPE함량과 함께 증가하였으며 CoPP-MCPE, TerPP-MCPE 블렌드는 MCPE함량이 20%인 때까지는 증가하다가 20~60% 함량에서는 감소하는 경향을 보였으며, 60% 이후로 다시 증가함을 나타냈다. 순수한 고분자에 대해 실온과 -27 °C에서의 충격강도를 측정한 결과는 MCPE > TerPP > CoPP > PP > HDPE 순으로 크게 나타났다. HDPE-MCPE 블렌드에서는 MCPE 함량이 40% 이상이 되면 파단되지 않아 충격강도가 매우 큼을 알 수 있었다. HDPE-MCPE와 TerPP-MCPE 블렌드는 -27 °C에서 MCPE함량이 50% 이상이 되었을 때 파단이 되지 않았는데 모든 블렌드에서 MCPE 함량이 증가함에 따라 충격강도가 증가하였다. 이들 네 가지 블렌드에 대한 유변학적 연구[14]에서 HDPE-MCPE 블렌드의 Cole-Cole plot은 각각의 블렌드 구성비에 대해 같은 직경의 반원을 보였으며, 각각의 혼합물의 동적 저장 탄성률(G')과 동적 손실 탄성률(G'')로 도시한 그림에서 블렌드의 기울기가 순수 성분의 기울기와 같았으며, 이와 같은 결과를 이용하여 용융상태에서의 상용성에 대하여 거론하였다.

본 연구에서는 위에서 사용한 네가지 블렌드 HDPE-MCPE, PP-MCPE, CoPP-MCPE, TerPP-MCPE의 형태학적 거동을 통하여 이들 블렌드의 계면거동과 미세 분자 구조변화가 이들 블렌드의 상 형태학과 계면 거동에 미치는 영향을 연구하였다. CoPP와 TerPP 코폴리머는 PP에 각각 적은 양의 에틸렌이나 에틸렌과 부

틸렌을 코모노머로 함유한 재료로서 순수한 PP보다 더 좋은 표면 상태와 cell상태를 나타냈다. 여기서 HDPE-MCPE 블렌드는 고상에서 상분리 되었으나 homogeneous한 상 형태학을 보인 반면 나머지 세 개의 블렌드는 heterogeneous한 상 형태학을 보였다.

2. 실험

2.1. 시 료

MCPE와 2원 블렌드를 구성하는데 사용한 각종 폴리올레핀에 대한 정보는 Table 1에 기록하였다. 이 연구에서 사용된 폴리머는 상업용 등급이고 주로 필름용으로 사용할 목적이므로 비슷한 용융 흐름지수에 기초를 두고 선택하였다. Grade 이름이 Engage 8200인 MCPE는 미국의 Dow Elastomers에서 메탈로센 촉매를 이용하여 1-octene을 코모노머로 하여 만든 제품이다. HDPE, PP, CoPP와 TerPP는 (주)SK의 생산품을 사용하였다. CoPP는 propylene과 낮은 비율의 ethylene의 copolymer이다. TePP는 propylene과 2.5%의 ethylene 및 5%의 1-butene을 사용한 terpolymer이다.

2.2. 열적 성질과 분자량 측정

용융온도와 결정화 온도, 용융 엔탈피는 Perkin-Elmer사의 DSC-7을 사용하여 구하였다. 시료를 승온속도 10 °C/min으로 하여 50 °C에서 180 °C까지 주사하고 이 온도에서 5분간 annealing 하였으며, 이를 다시 10 °C/min로 하여 50 °C까지 냉각시켰다. 다시 같은 승온과 냉각 속도로 같은 온도 범위에서 2차 주사를 하였다. 순수한 MCPE는 냉각 온도를 0 °C까지 하여 측정하였다. 용융온도(T_m)와 결정화 온도(T_c), 용융열(ΔH_m), 결정화 열(ΔH_c)은 DSC를 2차 열주사한 그래프로부터 얻어졌다. 용융온도와 용융열 등을 보정하기 위하여 Indium과 Zinc를 사용하였다.

고분자의 분자량은 온도 140 °C에서 Waters GPC 150C로 측정하였는데, 용매로는 1, 2, 4-trichlorobenzene을 사용하였으며 polystyrene을 표준물질로 사용하였다. 수 평균분자량(M_n)과 중량 평균분자량(M_w), 분자량 분포도(polydispersity index)(PDI, M_w/M_n)는 GPC를 이용한 점도와 만능보정 곡선을 통하여 계산하였다.

고분자의 열적 데이터와 분자량에 대한 정보는 Table 1에 기록하였다.

2.3. 혼 합

HDPE, PP, CoPP, TerPP 각각은 MCPE와 함께 무게 비율로 80/20, 60/40, 50/50, 40/60, 20/80으로 용융혼합되었다. 블렌딩은 Brabender PL 2000의 twin screw extruder를 사용하여 고도의 혼합조건을 가진 counter rotating mode에서 이루어졌다. Feed 영역에서는 190 °C, 압축영역에서는 200 °C, metering과 die end에서는 210 °C로 온도 profile을 구성하여 50 rpm의 스크류 속도로 하였으며 압출된 물질들은 25 °C의 찬물에서 식힌 후 pellet형태로 만들어졌다. 블렌딩 공정은 같은 twin screw 압출기에서 행하여졌고 일정한 열적 이력을 주기 위해서 같은 조건에서 이루어졌다.

2.4. 주사전자현미경을 통한 상 형태학

Pellet형태의 resin은 190 °C에서 Carver laboratory hot 프레스로 녹여 5분 동안 약 12×10^4 Pa의 압력으로 용융 압축된 후 대기 온도하에서 냉각시켰다. 시료들은 미세절단(microtoming)을 하기에 가장 적절한 형태인 사다리꼴로 만들어졌다.

미세절단을 한 시료는 에칭용액에 120분 동안 담근 후 세척을 하였다. 에칭용액은 부피 비 1:1로 혼합된 황산과 인산의 용액에 과망간산칼륨을 1 wt %/vol로 넣어 만든다. 에칭용액은 24시간 동안 냉장고에서 냉각되었다. 에칭 된 시료는 다섯 번 세척되었는데,

먼저 황산과 물을 부피 비로 2:7로 한 혼합용액과 과산화수소로 세척 한 다음, 증류수로 두 번, 그리고 최종적으로 아세톤으로 세척을 마쳤다. 세척이 끝난 시료는 실온에서 건조하였다.

에칭 된 시료는 voltage 20 kV에서 주사전자현미경(SEM) Jeol JSM-840A로 분석하였다. 각 시료는 주사 전자 빔으로부터 local charging을 막기 위해 높은 전도 물질인 금으로 코팅하여 SEM 사진을 찍었다.

3. 결과 및 토론

Table 1에 보인 바와 같이 HDPE-MCPE, PP-MCPE, CoPP-MCPE, TerPP-MCPE 네 가지 블렌드에 대한 열적 및 분자량 조사에서 보듯이 각 시료는 비슷한 용융점도로서 $1.73 \sim 4.76 \times 10^5$ 의 무게평균 분자량 분포를 갖고 있다. 이들 물질의 화학구조식을 보면 HDPE는 주쇄가 에틸렌인 반면, PP는 전혀 다른 프로필렌으로 구성되어 있다. 그러나 MCPE, CoPP, TerPP는 코모노머가 각각 1-octene, ethylene 및 ethylene과 1-butene으로 구성된 공중합체로서 미세구조가 이들의 특성에 미치는 영향을 연구하는 것이 흥미롭다. HDPE-MCPE, PP-MCPE, CoPP-MCPE, TerPP-MCPE 에 대한 주사전자현미경에 의해 관찰된 미세절단 단면의 상 형태학을 Figures 1, 2, 3, 4에 도시하였다.

HDPE-MCPE 블렌드의 상 형태학은 두 개의 상이 확실히 분리되었음에도 불구하고 재미있는 현상을 보이고 있다. Figure 1을 보면 HDPE-MCPE 블렌드에서 MCPE가 연속상을 이루는 것을 확인할 수 있다. 20% HDPE에서는 MCPE의 매트릭스(matrix)에 HDPE가 속주나물과 같은 모양으로 도메인(domain)을 형성하는데 HDPE의 함량이 증가하면서 속주나물 모양의 도메인의 크기가 커지고 50%일 때 MCPE 매트릭스를 완전히 덮는 상 형태를 볼 수 있다. 60% HDPE이후로는 MCPE 매트릭스에 더 크게 자란 버섯 모양의 형상이 나오고 있음을 볼 수 있다. 이것은 MCPE가 고무(rubber)와 같은 형태학을 나타내므로 에칭에 의해 MCPE 상이 추출되어 필름 단면 표면에 결정을 이루는 HDPE가 전체적으로 퍼져있는 것과 같은 형태를 나타내는 것으로 보여진다. HDPE-MCPE 시스템은 미세구조가 같은 에틸렌 분자 구조를 가져 다른 세 개의 시스템보다 더 강한 계면 접착력(interfacial adhesion)을 가져 MCPE 매트릭스에 HDPE가 섞여진 것 같은 상을 이루는 것으로 판단된다. 이는 HDPE/MCPE 블렌드의 유연학적 연구에서도 일관성 있는 결과를 보였는데, 두 물질의 블렌드 조성별 용융 점도($\log \eta^*$) 측정결과[14], log additive 법칙에 잘 따르는 결과를 보였다. 이는 용융점도 측면에서 혼화성이 있는 블렌드에서 나타나는 현상으로서 상 분리된 두 물질의 형태학이 동질성(homogeneous)을 나타내는 결과로 판단된다.

Figure 2는 PP-MCPE의 상형태학을 나타냈는데 20~40% PP함량에서는 MCPE 매트릭스에 PP가 droplet의 형태로 표면속으로 박히는 모습을 보여주고 있다. 특히 20%의 PP블렌드에서 초코칩 쿠키와 같이 MCPE 매트릭스에 초코칩이 함침되었던 상이, 40%의 PP블렌드에서는 칩 도메인이 MCPE 매트릭스 밖으로 표출되고 있는 현상을 보이고 있다. MCPE 매트릭스에서 PP상의 크기는 20% PP 함량에서 $4.3 \mu\text{m}$ 이고 40% PP에서 $2.9 \sim 8.6 \mu\text{m}$ 로 증가하였다. PP가 50%인 블렌드에서 상전이가 생겨 PP 매트릭스에 MCPE가 스며 들어가는 상을 보이고 있다. 이러한 상은 60% PP까지 두 상(dual phase)이 연속하여 있다가 80% PP에서는 PP매트릭스에 MCPE가 박히는 현상을 보여주고 있다. 그리고 두상의 계면이 명확하게 분리된 것은 두 물질의 화학 구조물이 폴리에틸렌과 폴리프로필렌이므로 두 계면 사이의 interfacial adhesion이 약하기 때문인 것으로 생각된다. PP함량이 80%에서는 skin-core의 형태를

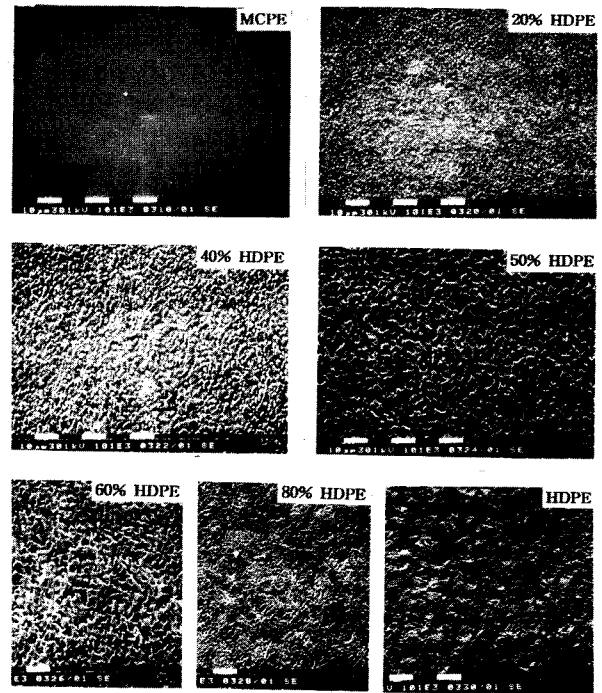


Figure 1. SEM micrograph of HDPE-MCPE.

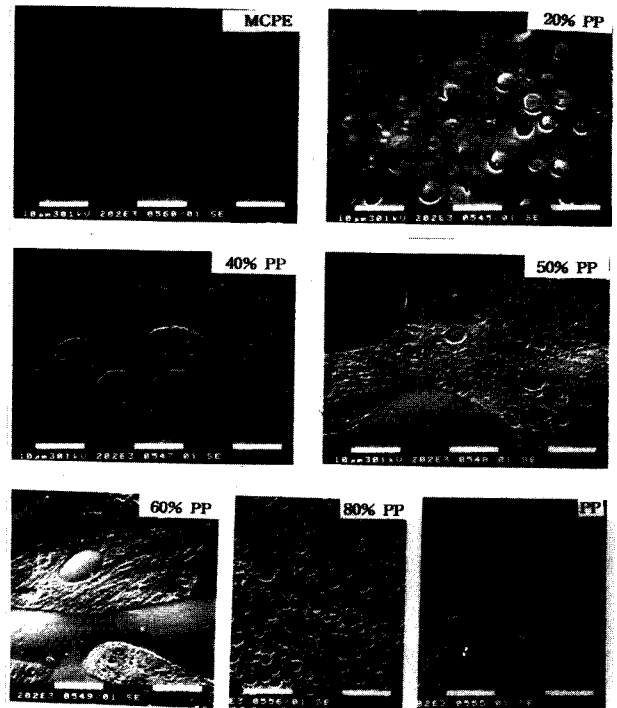


Figure 2. SEM micrograph of PP-MCPE.

나타냈다.

CoPP-MCPE 블렌드의 SEM 사진은 Figure 3에 정리하였는데 두 상의 변화가 PP-MCPE 블렌드와 크게 다르지 않음을 나타내고 있다. 그러나 두 상의 계면이 PP-MCPE보다는 부분적으로 혼화된 것으로 보이는데, 이는 CoPP에 함유된 3.4%의 에틸렌이 MCPE의 주쇄 구성성분과 같이 미세구조면에서 부분적인 혼화성

Table 1. The Characterization Data of the Polymers Used in this Study

Sample	MCPE	HDPE	PP	CoPP	TerPP
Supplier	Dupont Dow	SK Corp.	SK Corp.	SK Cprp.	SK Corp.
Grade name	Engage 8200	7200	H730F	R141N	T131N
MI, g/10 min	5	5	3.5	6	5
Density	0.87	0.968	0.9	0.898	0.919
Comonomer content, wt %	24, 1-octene	-	-	3.4, ethylene	2.5, ethylene 5, 1-butene
$M_n \times 10^4$	8.29	2.68	11	7.47	9.83
$M_w \times 10^5$	1.73	2.6	4.76	4.22	4.44
PDI	2.09	9.71	4.33	5.65	4.52
$T_m, ^\circ\text{C}$	58.2	134	159.8	144, 152.9	134.1, 153.4
$T_c, ^\circ\text{C}$	40.1	112.7	109.4	99.6	89.6
$\Delta H_m, \text{J/g}$	19.7	183.2	83.1	57.2	47.1
$\Delta H_c, \text{J/g}$	24.8	187.6	87.9	66.1	54.6

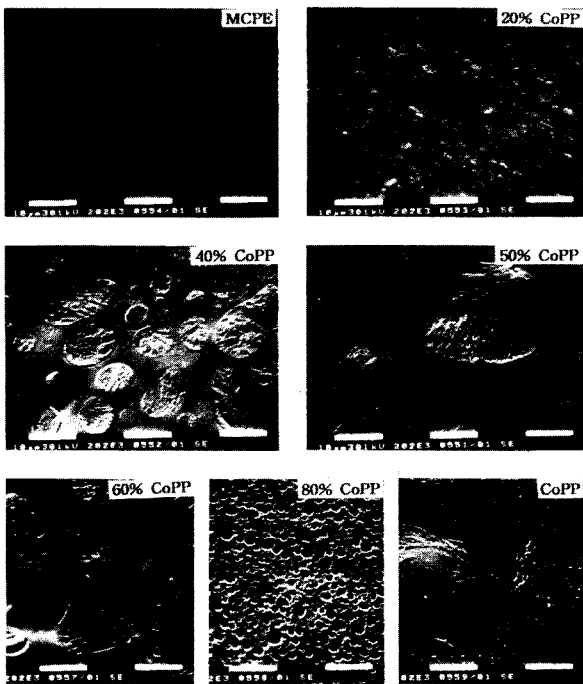


Figure 3. SEM micrograph of CoPP-MCPE.

을 보이는 것으로 판단된다. 또한 CoPP함량이 60%일 때 매트릭스와 도메인이 바뀌어 상전이 현상이 일어나고 있다. 80% CoPP에서는 PP-MCPE에서 나타난 것과 같은 skin-core 형태를 나타냈다. PP함량이 증가하면서 PP 도메인의 크기가 점점 증가하여 2.3 μm (20% PP)에서 6.3, 그리고 24 μm (60% PP)로 증가함을 알 수 있다.

Figure 4는 TerPP-MCPE의 상 형태학으로 훔킷 보기에는 CoPP-MCPE나 PP-MCPE 블렌드와 크게 다를 것이 없어 보이나 두 상의 계면 사이가 현저하게 다르게 나타남을 관찰할 수 있다. CoPP-MCPE, PP-MCPE 블렌드들에서는 60~40%의 MCPE에서 매트릭스-도메인의 계면이 분리됨을 보았는데, TerPP-MCPE 블렌드에서는 두 상이 분리된 계면임에도 불구하고 일부의 계면에서 계면 사이가 서로 섞여서 정확한 경계면을 구분하기가 쉽지 않다. 그리하여 두 상이 마치 연속상을 이루는 것과 같이 보이는 상 형태학을 볼 수 있다. 이것은 terpolymer의 주 성분이 프로필렌이나 코모노머가 MCPE와 구조가 비슷한 에틸렌과 고무상을 나타내는 1-butene으로 이루어졌기 때문에 MCPE와 TerPP 계면 사이에 같은 미세 분자 구성물로 이루어짐에 따라 두 상의 혼화성이 향상된

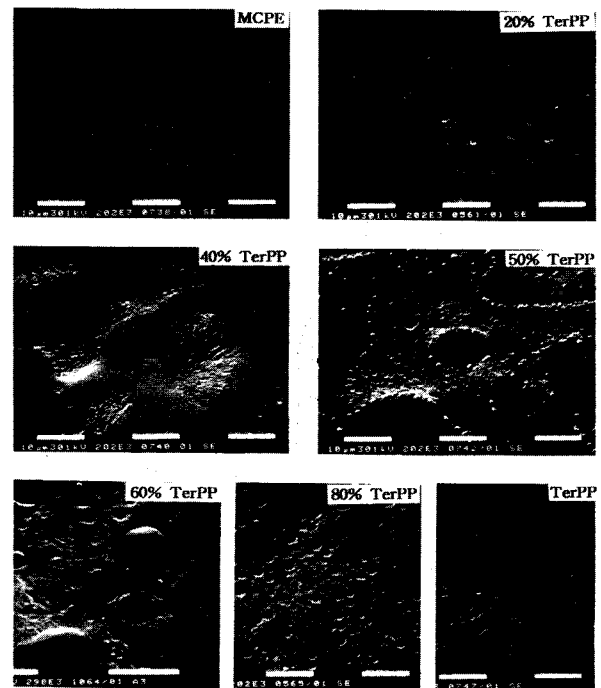


Figure 4. SEM micrograph of TerPP-MCPE.

것으로 판단된다. TerPP-MCPE 블렌드도 앞의 CoPP-MCPE 블렌드와 마찬가지로 60% TerPP에서 상전이가 일어나 매트릭스와 도메인이 바뀌는 현상을 관찰할 수 있다. 80% TerPP에서는 앞에서와 같이 skin-core의 형태를 나타냈다.

PP-MCPE, CoPP-MCPE 및 TerPP-MCPE 블렌드 중 두 계면 사이의 부분적 혼화성이 TerPP > CoPP > PP 순으로 나타난 이유는 미세분자 구조에 의한 영향 이외에 이들 분자들이 구성하고 있는 결정화도에 의한 영향도 배제할 수 없다. 즉 CoPP나 TerPP는 PP에 비해 결정성이 떨어지므로 SEM사진 촬영을 위해 준비하는 과정에서 무정형 영역을 에칭으로 녹여버려 결정부분의 상이 상대적으로 달리 보였을 가능성이 있다.

본 연구에서 관찰된 네 가지 블렌드의 상 형태학은 유변학적 특성[14] 결과와도 일관성을 보이는데, 용융점도($\log \eta^*$)와 블렌드 조성물과의 관계를 나타낸 그림에서, HDPE-MCPE는 log additive rule에 따르는 반면, 나머지 세 가지 블렌드는 log additive rule로부터 양·음의 편차를 보였다. 용융점도가 선형으로부터 편차의 크기가 작아 두 상 사이에 혼화성이 크게 있으리라고 예상되는 순서

를 나열하면 HDPE-MCPE > TerPP-MCPE > CoPP-MCPE > PP-MCPE로 되어 상 형태학에서 본 결과와 일관성 있는 결과를 나타내고 있다. 또한 상 형태학은 고상에서 측정된 충격강도 결과와도 상통되는데[17], 순수한 고분자들의 충격강도는 MCPE > TerPP > CoPP > PP > HDPE 순이며, 40% MCPE가 함유된 블렌드에서는 HDPE-MCPE > TerPP-MCPE > CoPP-MCPE > PP-MCPE 순으로 나타나 순수한 HDPE의 충격강도가 가장 낮았음에도 불구하고 HDPE/MCPE(40/60)의 블렌드의 충격강도 값이 향상됨을 볼 수 있다. 이는 HDPE가 MCPE와 같은 미세 화학 구조식을 가지므로 어떤 블렌드 조성 이상에서는 좋은 충격강도 값을 나타내는 것으로 판단된다. 또한 HDPE-MCPE 블렌드의 충격 강도 값이 큰 이유는 다른 3개의 블렌드와 비교해 볼 때 서로 비슷한 미세 분자 구조물 사이에서 나타나는 계면 접착력(interfacial adhesion)이 향상되기 때문인 것으로 여겨진다. 나머지 3개의 블렌드 중 TerPP-MCPE 블렌드의 충격강도 값이 큰 것은 앞에서 설명되었던 것과 같이 미세구조 코폴리머인 에틸렌과 1-부텐의 영향인 것으로 판단된다.

4. 결 론

SEM사진을 통해 연구한 HDPE, PP, CoPP, TerPP와 MCPE 블렌드는 네 쌍의 블렌드 모두 상 분리되었지만, 이들의 계면 특성은 모두 상이한 특성을 나타냈다. 즉 HDPE-MCPE 블렌드는 두 상이 완전히 분리되었음에도 불구하고 homogeneous 한 HDPE가 MCPE의 연속상 위에 일정하게 자라는 형태학을 보였는데, 이는 두 물질의 미세구조가 같은 분자로 이루어져 계면 사이의 interfacial adhesion이 강하게 작용한 것으로 판단된다. 반면에 PP-MCPE 블렌드는 MCPE와 PP의 상이 완전히 분리됨은 물론 계면 또한 완전히 분리된 상 형태를 나타내었는데, 이는 두 물질의 화학 구조물이 전혀 다른 분자로 구성되어 비롯된 결과로 여겨진다. CoPP-MCPE와 TerPP-MCPE 블렌드는 PP-MCPE와 비슷하게 두 상이 완전히 분리되었으나 계면에서 차이가 나는 형태학을 보였는데, 분리되는 상의 계면 중 일부에서 혼화성이 증가되고 있음을 관찰할 수 있었다. 이는 CoPP와 TerPP에 MCPE의 구성 성분인 에틸렌이 소량 함유되어 있어 같은 종류의 미세 분자가 계면에서 서로 침투하므로 상의 계면에 영향을 끼친 것으로 생각된다. 특히, TerPP-MCPE 블렌드는 코모노머가 MCPE와 같은 구조인 에틸렌 이외에 고무상의 1-butene을 함께 보유하고 있어 경계면을 구분하기가 힘들 정도로 두 상의 계면이 더 잘 섞인 결과를 나타냈다고 생각된다. 이러한 상 형태학의 결과는 본 연구실에서 발표한 유변학[14]이나 기계적 특성[17]과도 매우 밀접한 결과를 가져왔는데, 미세분자 구조의 혼화성이 빚어낸 계면의 접착력이 기계적 성질이나 충격강도의 향상을 가져온 것으로 생각된다. 그러므로 본 연구에 사용한 네 가지 블렌드는 열역학적으로 혼화성이 없고 상 분리되었지만 두 상의 계면 사이에 존재하는 interfacial adhesion의 세기는 향상되고, 그 순서는 HDPE-MCPE > TerPP-MCPE > CoPP-MCPE

> PP-MCPE순으로 예측되어진다. 이와 같이 상 분리된 블렌드 시스템에서 계면 접착력이 향상된 것은 같은 화학 구조물을 가지는 미세 분자구조가 각각의 고분자 체인이 혼합될 때 혼화성을 향상시키는 주된 역할을 하기 때문인 것으로 여겨진다.

감사의 글

본 연구는 (주)SK의 지원에 의해 이루어졌으므로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. H. Von Pechmann, *Chem. Ber.*, **31**, 2643 (1898).
2. R. D. Leaversuch, *Modern Plastics International*, June, **38**, (1995).
3. B. Schlund and L. A. Utracki, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 359, 280 (1987).
4. L. A. Utracki and B. Schlund, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 367, 1512, 1523 (1987).
5. H. Lee, K. Cho, T. K. Ahn, S. Choe, I. J. Kim, I. Park, and B. H. Lee, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **35**, 1633 (1997).
6. K. Cho, H. Lee, B. H. Lee, and S. Choe, *Polym. Eng. Sci.*, **38**, 1969 (1998).
7. K. Cho, T. K. Ahn, B. H. Lee, and S. Choe, *J. Appl. Polym. Sci.*, **63**, 1265 (1997).
8. K. Cho, T. K. Ahn, I. Park, B. H. Lee, and S. Choe, *J. Ind. Eng. Chem.*, **3**, 147 (1997).
9. D. Rana, C. H. Lee, S. Choe, K. Cho, and B. H. Lee, *Polymer(Korea)*, **6**, 158 (1998).
10. J. F. Vega, A. Munoz-Esvalona, A. Santamaria, M. E. Munoz, and P. Launte, *Macromolecules*, **29**, 960 (1996).
11. A. Munoz-Esvalona, P. Launte, J. F. Vega, M. E. Munoz, and A. Santamaria, *Polymer*, **38**, 589 (1997).
12. S. Bensason, J. Minick, A. Moet, S. Chum, A. Hiltner, and E. Baer, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **34**, 1301 (1996).
13. S. Bensason, S. Nazarenko, S. Chum, A. Hiltner, and E. Baer, *Polymer*, **28**, 3513 (1997).
14. H. Kwag, D. Rana, H. Kim, J. Rhee, T. Woo, B. H. Lee, and S. Choe, *Polym. Eng. Sci.*, submitted.
15. D. Rana, H. L. Kim, H. Kwag, T. Woo, B. H. Lee, and S. Choe, *Polymer*, in press.
16. D. Rana, K. Cho, T. Woo, B. H. Lee, and S. Choe, *J. Appl. Polym. Sci.*, in press.
17. D. Rana, C. H. Lee, K. Cho, B. H. Lee, and S. Choe, *J. Appl. Polym. Sci.*, **69**, 2441 (1998).