

저밀도 폴리에틸렌/메탈로센 선형 저밀도 폴리에틸렌 블렌드의 열적 거동 및 물성

김장엽 · 현욱 · 이동호* · 노석균** · 이상원 · 허완수[†]
 숭실대학교 환경화학공학과, *경북대학교 고분자공학과, **영남대학교 응용화학공학부
 (2003년 6월 16일 접수, 2003년 9월 19일 채택)

Thermal Behavior and Physical Properties of Low Density Polyethylene/Metallocene Linear Low Density Polyethylene Blends

Jang Yup Kim, Uk Hyun, Dong-Ho Lee*, Seok Kyun Noh**,
 Sang-Won Lee, and Wansoo Huh[†]

Department of Chemical & Environmental Engineering, Soongsil University,
 1-1, Sangdo-dong, Dongjak-gu, Seoul 156-743, Korea

*Department of Polymer Science, Kyungpook National University,
 1370, Sangyeok-dong, Buk-gu, Daegu 702-701, Korea

**School of Chemical Engineering & Technology, Yeoungnam University,
 214-1, Dae-dong, Kyeongsan 712-749, Korea

[†]e-mail : wshuh@ssu.ac.kr

(Received June 16, 2003; accepted September 19, 2003)

초록 : 메탈로센 선형 저밀도 폴리에틸렌 (*m*-LLDPE)과 저밀도 폴리에틸렌 (LDPE)을 용융 블렌딩 방법으로 블렌드를 제조하여 열적 거동 및 물성을 관찰하였다. LDPE/*m*-LLDPE1 블렌드는 LDPE 조성이 50% 이상이면 두 개의 용융 피크가 관찰된 반면 다른 블렌드들은 단일한 용융 피크를 나타내었다. *m*-LLDPE에서 공단량체 함량이 감소할수록 용융 온도와 상대 결정화도가 증가하였다. 공단량체 함량이 2 wt%인 *m*-LLDPE1이 초기 탄성률이 가장 높게 관찰되었고, 공단량체 함량이 증가함에 따라 감소하였다. 블렌드에서 조성에 따른 초기 탄성률의 변화는 상대 결정화도의 거동과 유사하게 나타났다. 블렌드의 파괴 신율은 LDPE/*m*-LLDPE1과 LDPE/*m*-LLDPE2 블렌드에서 평균값보다 낮은 파괴 신율을 나타내었다. *m*-LLDPE2의 용융 지수가 가장 높게 관찰되었고 공단량체 함량이 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내었다.

ABSTRACT : The thermal and physical properties of low density polyethylene melt-blended with Metallocene linear low density polyethylenes were investigated. Since the Metallocene polyethylenes have similar MW and MWD except *m*-LLDPE4, it can be said that the thermal behavior and mechanical properties of the blends depend upon the 1-octene comonomer content. The melting behavior of LDPE/*m*-LLDPE1 blends shows two melting peaks with LDPE contents higher than 50%, while the other blends show only one melting peak. It was observed that the blends show higher crystallization temperature and higher crystallinity with lower comonomer content. Initial modulus of a blend exhibited the behavior proportional to the crystallinity and the elongation at break of the blends was increased with increasing the *m*-LLDPE composition. Melt indices of the blends decreased with increasing the comonomer content of Metallocene LLDPE. Melt Index values of the blends show negative deviation.

Keywords : blend, metallocene LLDPE, LDPE, physical properties, thermal properties.

1. 서론

폴리올레핀은 구조가 간단하지만 다양한 물성을 나타

내면서도 상대적으로 상대적으로 낮은 생산비 때문에 매년 전세계적으로 상업 생산되는 고분자의 44%를 차지한다.¹ 또한 사용자가 원하는 특별한 물성을 지닌 고기능

성 고분자를 얻기 위해 폴리올레핀의 블렌드에 관한 연구가 많이 진행되었다.^{2,6} 선형 저밀도 폴리에틸렌과 저밀도 폴리에틸렌의 블렌드는 폴리올레핀의 상업적인 중요성 때문에 널리 연구되어지고 있다.⁹⁻¹³ LLDPE는 가지구조, 분자량 분포와 같은 분자 구조와 구경 구조, 라멜라 크기 그리고 결정과 비결정상의 계면이 LDPE와 다르다고 알려져 있으며, LLDPE의 구경은 고밀도 폴리에틸렌보다 작고 규칙성이 적지만, 비슷한 밀도와 용융 지수 (melt index)의 LDPE보다는 매우 큰 것으로 보고되어지고 있다.^{14,15} 최근에 메탈로센 (Metallocene) 촉매를 이용하여 중합한 선형 저밀도 폴리에틸렌 (*m*-LLDPE)은 Ziegler-Natta 촉매를 이용하여 중합한 LLDPE보다 뛰어난 물성을 나타낸다고 보고되어지고 있다.¹⁶⁻²⁰ 메탈로센 촉매는 Ziegler-Natta 촉매와 다르게 균일한 활성점을 지니고 있기 때문에 메탈로센 촉매를 이용하여 제조한 폴리올레핀은 좁은 분자량 분포를 갖고 또한 분자량과 분자량 분포를 자유롭게 조절할 수 있어 원하는 구조 및 물성을 지닌 고분자의 제조가 가능하다.

본 연구에서는 메탈로센 촉매를 이용하여 공단량체 (1-옥텐) 함량이 다르게 생산된 *m*-LLDPE들을 사용하여 LDPE와 10, 30, 50, 70, 90%의 무게 비율로 용융 블렌딩 하였다. DSC를 이용하여 *m*-LLDPE의 공단량체 함량에 따른 블렌드의 용융 온도 (T_m)와 결정화 온도 (T_c)를 관찰하였고, 만능시험기를 이용하여 블렌드의 기계적 물성인 인장 강도, 파단 신율 그리고 초기 탄성률을 확인하였다. 또한 용융 지수 시험기를 사용하여 용융 지수를 조사하였다.

2. 실험

물질. 본 연구에서는 미국 Dow사에서 메탈로센 촉매를 이용하여 공단량체 (1-옥텐)의 함량이 다르게 제조한 선형 저밀도 폴리에틸렌 (*m*-LLDPE)들을 사용하였고, 저밀도 폴리에틸렌 (LDPE)은 한화중합화학에서 생산된 제품을 구입하여 실험하였다. 열안정제로는 Ciba Specialty Chemicals사의 Irganox1010을 사용하였다. 실험에 사용된 모든 고분자는 정제과정 없이 직접 사용하였

Table 1. Characteristics of Polymers

polymer	wt% of comonomer	density (g/cm ³)	M_w	M_w/M_n
<i>m</i> -LLDPE1	2	0.935	114000	2.50
<i>m</i> -LLDPE2	9.5	0.915	118000	2.87
<i>m</i> -LLDPE3	14	0.895	134000	2.83
<i>m</i> -LLDPE4	25	0.868	280000	2.84
LDPE	-	0.920	148000	8.35

다. *m*-LLDPE들과 LDPE의 자세한 물성은 Table 1에 나타내었다.

블렌딩 및 시편제작. *m*-LLDPE와 LDPE를 무게비로 10:90, 30:70, 50:50, 70:30, 그리고 90:10로 준비하여 Haake Rheocord 90을 사용하여 용융 블렌드시켰다. 혼련 온도는 160 °C였고 혼련 속도는 50 rpm을 유지하였으며, 혼련 시간은 8분이었다. 열분해를 방지하기 위하여 전체 무게의 0.1 wt%에 해당하는 Irganox1010을 용융 블렌딩 시 첨가하였다. 기계적 물성 시험용 시편은 Carver 압축 몰딩 장비를 이용하여 제작하였다. 제작조건은 160 °C에서 4분간 1 mm 두께로 압축한 후 부가압력을 제거하고 1분간 동일온도에서 유지하여 시편의 압축 몰딩시에 발생할 수 있는 고분자 사슬의 배향을 방지하였다. 제작된 샘플은 ASTM D 638의 Type V에 맞게 제작된 절단기를 이용하여 기계적 물성 시험용 시편으로 절단하였다.

분석. 용융 온도 (T_m)와 결정화도를 관찰하기 위하여 Mettler Toledo사의 DSC821e를 사용하였으며, 시료의 양은 5~10 mg 정도로 칭량하여 알루미늄 팬 (40 μ L)에 넣어 분석하였다. 시료는 열전달이 시료에 고르게 전달될 수 있도록 기계적 물성 시험용으로 제작된 시편의 중간부분을 절단하여 사용하였다. 실험에 들어가기 전에 고순도의 Indium을 사용하여 기기의 정밀도를 확인하였다. 150 °C에서 30초간 유지한 후 50 °C까지 10 °C/min으로 냉각시키며 결정화 거동을 확인하였고, 다시 150 °C까지 10 °C/min으로 가열시키며 용융 온도를 측정하였다. 냉각시 측정된 DSC 열량 곡선의 면적은 기기 자체에 내장된 프로그램에서 열량 곡선의 양쪽 기준선을 연결하여 구하였고, 구한 면적을 폴리에틸렌의 이론용해열 (293J/g)로²¹ 나누어서 결정화도를 구하였다. 블렌드의 기계적 물성인 인장 강도, 파단 신율 그리고 초기 탄성률은 Instron사의 4204 series UTM을 이용하여 실온에서 관찰하였다. Cross head speed는 127.0 mm/min이었고, 50 Kg_r load cell을 사용하였다. 시험은 7번 수행하여 제일 큰 값과 제일 작은 값을 제외하고 평균값을 취하였다. Kayeness사의 용융 지수 시험기를 사용하여 올레핀 단일중합체 및 블렌드의 용융 지수를 ASTM D 1238에 따라 190 °C에서 측정하였다. Load cell은 2.16 Kg을 사용하여 10분간 토출된 시료의 무게를 Mettler Toledo사의 AT261 저울을 이용하여 3번 측정하여 평균값을 취하였다.

3. 결과 및 토론

열적 성질. LDPE, *m*-LLDPE1, *m*-LLDPE2, *m*-LLDPE3, *m*-LLDPE4 단일중합체의 DSC 열곡선을 Figure 1에 도

시하였다. *m*-LLDPE인 경우 공단량체인 1-옥텐 함량이 증가함에 따라 용융 온도 (T_m)가 낮아지는 것을 볼 수 있으며, LDPE의 용융 온도는 *m*-LLDPE1과 *m*-LLDPE2의 용융 온도 사이에서 측정되었다. 공단량체 함량이 25 wt%인 *m*-LLDPE4의 용융 온도는 관찰되지 않았다. Lee는 폴리에틸렌 사슬이 접히면서 결정화 될 때 가치를 만나면 결정에 포함시키지 못하고 결정 바깥으로 밀어내며 따라서 공단량체 함량이 증가함에 따라 가치와 가치사이의 선형분절의 길이가 짧아져, 형성된 라멜라 결정 두께가 얇아지고 용융 온도가 낮아진다고 보고하였다.²⁴ 따라서 *m*-LLDPE4의 경우 공단량체 함량이 25 wt%로 높아 가치와 가치사이의 선형분절이 라멜라 결정 형성이 불가능할 정도로 좁아 비결정성 고분자를 형성하는 것으로 판단되어진다.

m-LLDPE1, *m*-LLDPE2, *m*-LLDPE3 그리고 *m*-LLDPE4

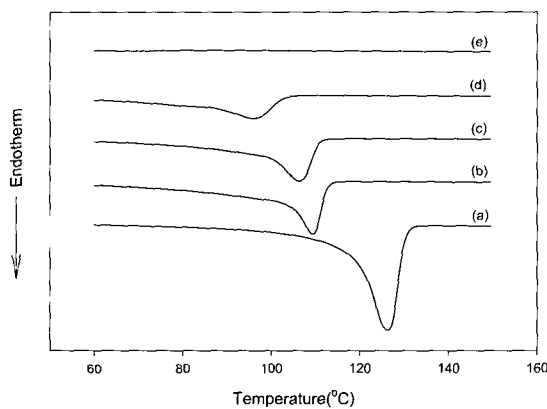


Figure 1. DSC thermograms of homo-polymers : (a) *m*-LLDPE1, (b) LDPE, (c) *m*-LLDPE2, (d) *m*-LLDPE3, and (e) *m*-LLDPE4.

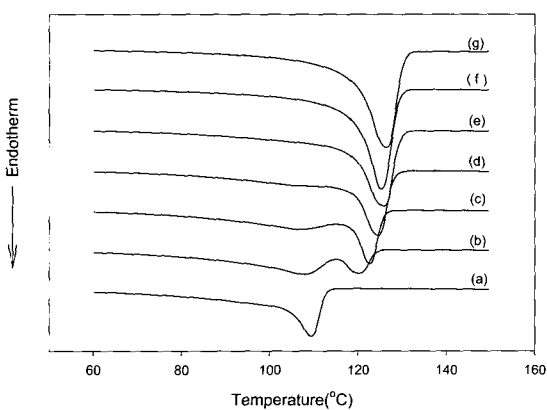


Figure 2. DSC thermogram of LDPE/*m*-LLDPE1 blends : (a) 100 wt% LDPE, (b) 90 wt%, (c) 70 wt%, (d) 50 wt%, (e) 30 wt%, (f) 10 wt%, and (g) *m*-LLDPE1.

와 LDPE 블렌드의 DSC 흡열 곡선을 Figures 2~5에 각각 나타내었다. Figures 2에서 LDPE/*m*-LLDPE1 블렌드는 *m*-LLDPE1 함량이 70% 이상에서는 단일 용융 피크가 확인되었으나, 50% 이하에서 두 개의 용융 피크가 관찰되었다. 이러한 두 개의 용융 피크는 LDPE/*m*-LLDPE1 블렌드가 단일한 결정 형성을 하지 못하고 두 개의 분리된 상이 형성된 것으로 볼 수 있고, *m*-LLDPE1 함량이 70% 이상에서는 LDPE와 *m*-LLDPE1이 하나의 결정을 형성하여 블렌드의 상용성을 나타내는 공결정을 형성하는 것으로 판단된다. *m*-LLDPE1의 함량이 50%이하에서는 *m*-LLDPE1 조성이 감소함에 따라 *m*-LLDPE1의 의해서 발현되는 고온 용융 온도는 감소하고, LDPE에 의해 발현되는 저온 용융 온도는 *m*-LLDPE1의 함량이 증가함에 따라 순수한 LDPE의 용융 온도보다 약간 낮은 일정한 값을 나타내었다. 이러한 결과는 고온에서 *m*-LLDPE1이 결정을 형성할 때 LDPE의 사슬 중 비교적 가치의 함량이 적은 사슬부위를 포함하여 결정을 형성하고, 그보다 낮은 온도에 도달하였을 때 고온에서 *m*-LLDPE1과 결정을 형성하지 못한 가치 함량이 많은 LDPE가 따로 결정을 형성하기 때문으로 생각할 수 있다. 따라서 LDPE/*m*-LLDPE1 블렌드의 저온 용융 온도는 순수한 LDPE의 용융 온도보다 약간 낮은 온도를 나타내는 것으로 판단된다. Figure 3에 나타난 바와 같이 LDPE/*m*-LLDPE2 블렌드는 전조성에서 단일한 용융 피크가 관찰되었지만, LDPE와 *m*-LLDPE2의 용융 온도 차이가 3 °C로 크지 않아 블렌드에서 LDPE와 *m*-LLDPE2가 각각 분리된 상으로 존재하여도 피크의 중첩으로 인하여 하나의 용융 피크가 관찰되는지는 확인할 수 없었다.

Figure 4에 나타난 LDPE/*m*-LLDPE3 블렌드에서는 하나의 용융 피크를 보이고 LDPE와 *m*-LLDPE3의 용융

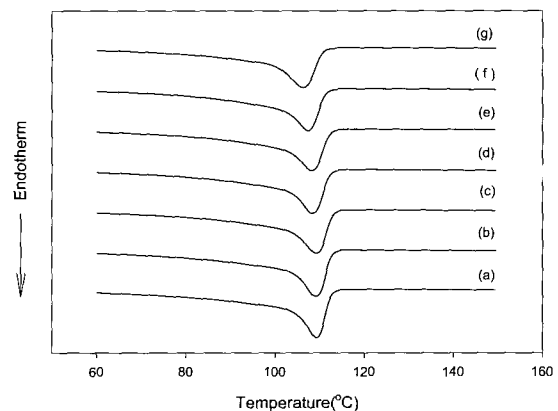


Figure 3. DSC thermogram of LDPE/*m*-LLDPE2 blends : (a) 100wt% LDPE, (b) 90 wt%, (c) 70 wt%, (d) 50 wt%, (e) 30 wt%, (f) 10 wt%, and (g) *m*-LLDPE2.

온도 차이가 13 °C로 용융 온도의 증첩은 일어나지 않는 것으로 판단되어지며 따라서 단일한 하나의 결정을 형성하는 것으로 판단된다. 이때 *m*-LLDPE 조성이 증가함에 따라 형성된 공결정의 용융 온도는 감소하였는데 이것은 형성된 *co*-lamellar의 두께가 *m*-LLDPE 조성이 증가함에 따라 감소하는 것으로 볼 수 있다.²² Figure 5에서 LDPE/*m*-LLDPE4 블렌드는 하나의 단일한 용융 피크를 나타내었지만 *m*-LLDPE4 조성이 증가함에 따라 LDPE 결정에 의한 용융 피크가 저온으로 약간 이동하였다. Nishi 등은 결정성 고분자와 비결정성 고분자 또는 결정성 고분자와 결정성 고분자 블렌드계가 상용성이 있는 경우 용융 온도의 하락현상이 일어난다고 보고하였다.²³ 따라서 LDPE/*m*-LLDPE3 그리고 LDPE/*m*-LLDPE4 블렌드 계에서 용융 온도의 하락현상은 두 고분자 사이에 분자단위의 상용성이 있다는 것을 간접적

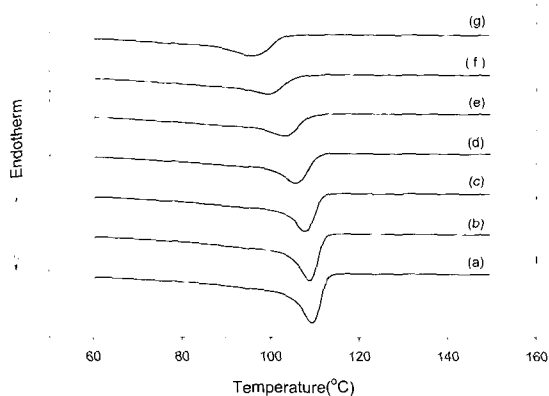


Figure 4. DSC thermogram of LDPE/*m*-LLDPE3 blends : (a) 100 wt% LDPE, (b) 90 wt%, (c) 70 wt%, (d) 50 wt%, (e) 30 wt%, (f) 10 wt%, and (g) *m*-LLDPE3.

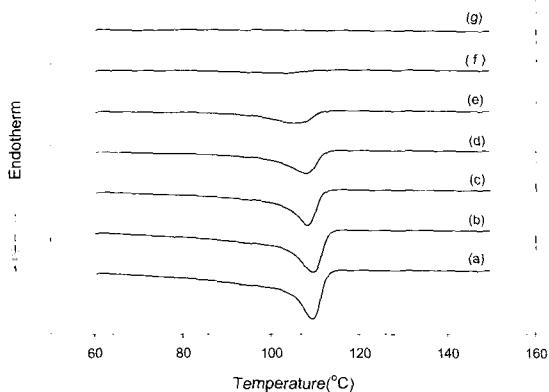


Figure 5. DSC thermogram of LDPE/*m*-LLDPE4 blends : (a) 100 wt% LDPE, (b) 90 wt%, (c) 70 wt%, (d) 50 wt%, (e) 30 wt%, (f) 10 wt%, and (g) *m*-LLDPE4.

으로 시사해주는 결과로 볼 수 있다.

기계적 성질. 결정성 고분자의 기계적 성질은 결정화도와 밀접하게 관련되어 있다고 알려져 있다.²⁴ Mandelkern 등은 HDPE와 LLDPE의 항복 강도는 분자량이 직접적인 영향을 주기보다는 결정화도가 지배적인 영향을 미친다고 보고하였으며 같은 결정화도를 가진 HDPE가 LLDPE보다 항복 강도가 크게 관찰되었다고 보고하였다.²⁵ 따라서 LDPE/*m*-LLDPE 블렌드에서 기계적 성질과 결정화도의 관계를 살펴보기 위해 Figure 6에 블렌드의 상대 결정화도를 나타내었다.

m-LLDPE의 경우 1-옥텐 공단량체의 함량이 증가함에 따라 상대 결정화도가 감소하였고, LDPE는 상대 결정화도가 26%로 *m*-LLDPE1과 *m*-LLDPE2 사이에서 관찰되었다. LDPE/*m*-LLDPE1 블렌드에서는 *m*-LLDPE 조성이 증가함에 따라 블렌드의 상대 결정화도는 증가하였고, LDPE/*m*-LLDPE2, *m*-LLDPE2, *m*-LLDPE3 블렌드에서는 *m*-LLDPE 조성이 증가함에 따라 감소하였다. LDPE/*m*-LLDPE 블렌드들에서 상대 결정화도는 식 (1)과 같은 “혼합 법칙”에 따른 평균값과 유사하게 나타내었다. 식 (1)에서 P_b 는 블렌드의 물성값이고 P_1 과 P_2 는 각각의 순수한 고분자의 물성값을 나타내며 X_1 과 X_2 는 각각의 순수한 고분자의 무게 분율을 나타낸다

$$P_b = P_1X_1 + P_2X_2 \quad (1)$$

고분자 블렌드의 상용성 정도를 판단하는 하나의 기준으로서 인장 실험 또는 충격 강도 실험을 이용하기도 한다.²⁶ 본 실험에서는 인장 실험을 통해 파괴 신율, 초기 탄성률, 항복 강도, 그리고 인장 강도 값을 구하였다. Figure 7는 *m*-LLDPE 조성에 따른 블렌드들의 초기 탄성률을 나타내었다. 공단량체 함량이 2 wt%인 *m*-LLDPE1

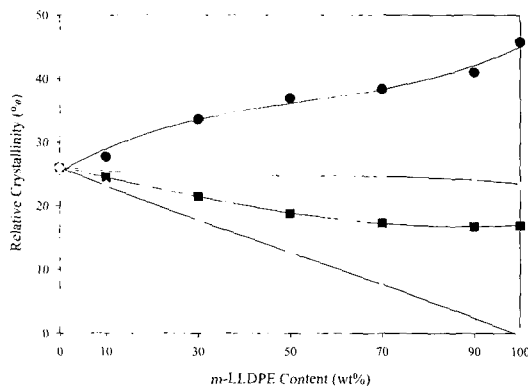


Figure 6. Relative crystallinity of LDPE/*m*-LLDPE blends : ●-LDPE/*m*-LLDPE1, ▽-LDPE/*m*-LLDPE2, ■-LDPE/*m*-LLDPE3, ◇:LDPE/*m*-LLDPE4.

이 초기 탄성률이 가장 높게 나타났고, 공단량체 함량이 증가할수록 초기 탄성률은 감소하는 것을 확인할 수 있었다. LDPE/m-LLDPE1 블렌드에서는 *m*-LLDPE1의 조성이 증가함에 따라 초기 탄성률은 증가하였고 LDPE/m-LLDPE2, LDPE/m-LLDPE3 그리고 LDPE/m-LLDPE4 블렌드의 경우 *m*-LLDPE의 조성이 증가함에 따라 초기 탄성률은 감소하였다. 각 블렌드에서 조성에 따른 초기 탄성률의 변화는 Figure 6에 나타난 상대 결정화도의 거동과 유사하게 나타나 고분자의 결정 영역이 초기 탄성률에 영향을 미친다는 보고와 일치하는 결과를 나타내었다.²⁷

블렌드의 파괴 신율을 Figure 8에 나타내었다. LDPE의 파괴 신율이 가장 낮게 관찰되었고, *m*-LLDPE에서는 1-옥텐 공단량체의 함량이 증가함에 따라 파괴 신율이 증가하는 것으로 나타났다. LDPE/m-LLDPE1 블렌드에서는 평균값보다 낮은 파괴 신율을 나타내었다. LDPE/m-

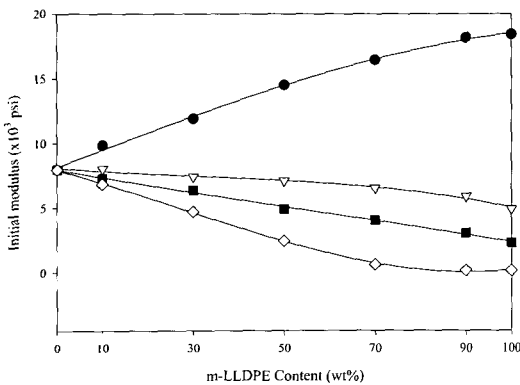


Figure 7. Initial modulus of LDPE/m-LLDPE blends : ● LDPE/m-LLDPE1, ▽ LDPE/m-LLDPE2, ■ LDPE/m-LLDPE3, ◇ LDPE/m-LLDPE4.

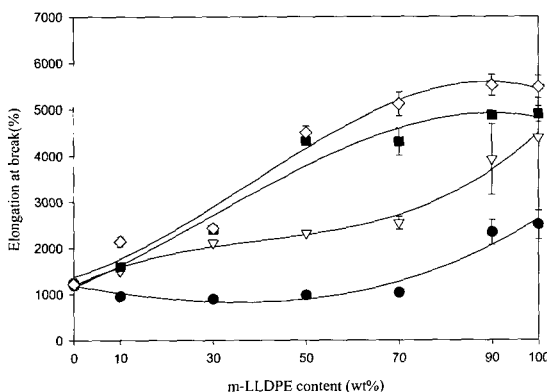


Figure 8. Elongation at break of LDPE/m-LLDPE blends : ● LDPE/m-LLDPE1, ▽ LDPE/m-LLDPE2, ■ LDPE/m-LLDPE3, ◇ LDPE/m-LLDPE4.

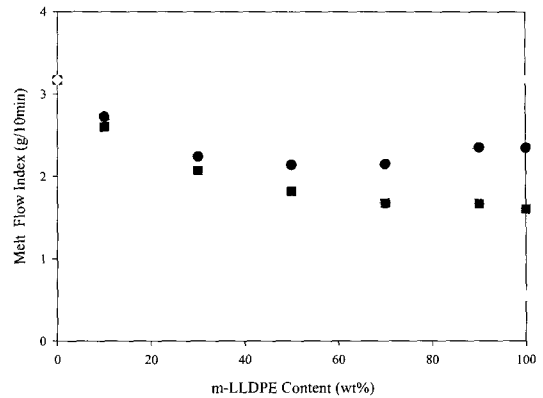


Figure 9. Melt Indices of LDPE/m-LLDPE blends : ● LDPE/m-LLDPE1, ▽ LDPE/m-LLDPE2, ■ LDPE/m-LLDPE3, ◇ LDPE/m-LLDPE4.

LLDPE2 블렌드도 LDPE/m-LLDPE1 블렌드와 같이 평균값보다 낮은 파괴 신율을 나타내었는데 이러한 파괴 신율의 저하는 블렌드의 비상용성을 나타낸다고 Shishesaz 등은 보고한 바 있다.²⁸

이러한 실험결과로 보아 DSC 분석에서 LDPE/m-LLDPE2 블렌드의 경우 하나의 용융 피크가 관찰되었지만 하나의 단일한 결정이 생성된 것이 아니라 *m*-LLDPE가 많이 존재하는 상에서는 분리된 결정을 형성하였지만 LDPE와 *m*-LLDPE2의 용융 온도가 비슷함에 따른 용융 피크의 중첩으로 하나의 용융 피크가 발견되었다고 생각되어진다. Figure 9에 LDPE/m-LLDPE 블렌드들의 용융 지수를 나타내었다. *m*-LLDPE2가 3.2 g/10 min으로 용융 지수가 가장 높게 측정되었고, 공단량체 함량이 증가할수록 용융 지수가 감소하는 것을 알 수 있다. 모든 블렌드의 용융 지수는 순수한 고분자의 용융 지수를 연결한 직선에서 아래 쪽으로 일탈한 모습을 보여주고 있다. 이러한 현상은 고분자의 용융 지수를 용융 점도의 반대개념으로 생각할 때 용융 상태에서는 상용성이 있다고 생각되어진다.

4. 결론

m-LLDPE내의 1-옥텐의 공단량체 함량이 증가할수록 *m*-LLDPE의 용융 온도와 상대 결정화도는 감소하였다. LDPE/m-LLDPE1 블렌드에서는 LDPE 조성이 50 wt% 이상에서 두 개로 분리된 형태의 용융 피크가 관찰되었으며, LDPE/m-LLDPE2 블렌드의 경우 하나의 단일한 용융 피크가 관찰되었다. 블렌드의 기계적 특성 중 파괴 신율은 LDPE/m-LLDPE1과 LDPE/m-LLDPE2 블렌드에

서 음의 편차를 나타내었고, LDPE/*m*-LLDPE3와 LDPE/*m*-LLDPE4 블렌드의 경우 양의 편차를 나타내었다. 블렌드의 초기 탄성률의 변화는 블렌드의 상대 결정화도 변화와 유사한 경향을 나타내었다. 열적 그리고 기계적 성질에 의하면 *m*-LLDPE 내의 공단량체 함량이 9.5 wt% 이하에서는 LDPE/*m*-LLDPE 블렌드가 비상용성계의 경향을 나타내었으며, 14 wt% 이상에서는 상용성계의 경향을 보여주었다. *m*-LLDPE 단일중합체에서 용융 지수는 *m*-LLDPE2가 3.2g/10 min으로 가장 높게 관찰되었고, LDPE/*m*-LLDPE 블렌드의 용융 지수는 음의 편차를 나타내 용융 상태에서 상용성이 있음을 확인하였다.

감사의 글 : 본 연구는 숭실대학교 교내연구비 지원에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

References

1. S.-M. Cho, Y. C. Lee, S. H. Hwang, S. W. Lee, and S. K. Kim, *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **7**, 504 (1996).
2. L. A. Utracki, *Polymer Alloys and Blends*, Hanser, Munich, 1989.
3. J. K. Yeo, L. H. Sperling, and D. A. Thomas, *Polymer*, **24**, 307 (1983).
4. Y. S. Lipatov, V. V. Shilov, Y. P. Gomza, G. P. Kovernik, O. P. Grigoreva, and L. M. Sergeyeva, *Makromol. Chem.*, **185**, 347 (1984).
5. O. S. Olabisi, M. T. Shaw, and L. M. Robeson, *Polymer-Polymer Miscibility*, Academic Press, New York, 1979.
6. K. Solc, *Polymer Compatibility and Incompatibility*, MMI Press, New York, 1982.
7. O. Olabisi, L. M. Robeson, and M. T. Show, *Polymer-Polymer Miscibility*, Academic Press, New York, 1979.
8. L. H. Sperling and J. A. Manson, *Polymer Blends and Composites*, Plenum Press, New York, 1976.
9. C. S. Speed, *Plast. Eng.*, July, 39 (1982).
10. S. Haghghat and A. W. Bireley, *Plast. Rub. Proc. Appl.*, **13**, 197 (1990).
11. A. K. Babel and G. A. Campbell, *Tappi J.*, **78**, 199 (1995).
12. A. C. Y. Wong, *Plast. Rub. & Comp. Proc. & Appl.*, **20**, 159 (1993).
13. G. M. McNally, C. Bermingham, and W. R. Murphy, *Chem. Eng. Res. & Des.*, **71**, 223 (1993).
14. A. Furuyama, Y. Abana, Y. Ushida, T. Masuda, and A. Nakajima, *Pure Appl. Chem.*, **57**, 824 (1985).
15. R. A. Bubeck and H. M. Baker, *Polymer*, **23**, 1680 (1982).
16. R. D. Leaversuch, *Mod Plast. Int.*, **70**, 18 (1995).
17. J. H. Schut, *Plast. World*, **53**, 12&18 (1995).
18. J. R. De Garavilla, *Tappi J.*, **78**, 191 (1995).
19. A. A. Montagna and J. C. Floyd, *Hydrocarbon Proc.*, **73**, 57 (1994).
20. L. Woo, M. T. K. Ling, and S. P. Westphal, *Therm. Acta*, **272**, 171 (1996).
21. Vasale, *Handbook of Polyolefins*, Marcel Dekker, New York, 1993.
22. Yong Shao, Shengsheng Liu, and Decai Yang, *Macromol. Chem. Phys.*, **198**, 1427 (1997).
23. T. Nishi and T. T. Wang, *Macromolecules*, **8**, 909 (1975).
24. S. Y. Lee, *Doctor thesis*, Seoul National University, 110 (1999).
25. R. Popli and Mandlkern, *J. polym. Sci. : Polym. Phys. Ed.*, **25**, 441 (1987).
26. A. Rudin, *Macromol. Chem.*, **19**, 267 (1980).
27. R. J. Cella, J. P. Runt, and M. M. Coleman, *Polymer*, **24**, 37 (1983).
28. M. R. Shishesaz and A. A. Donatelli, *Polym. Eng. & Sci.*, **21**, 869 (1981).