

선형 저밀도폴리에틸렌의 결정화에 관한 연구

박근호 · 서정원 · 장영민¹
 창원대학교 화학시스템공학과, ¹(주) 디앤코텍
 e-mail : khopark@changwon.ac.kr

A Study on the Crystallization of a Linear Low Density Polyethylene

Keun-Ho Park · Jeong-Won Seo · Young-Min Jang¹
 Dept. of Chemical Engineering, Changwon National University,
¹Dee Aen Coteck Co., Ltd. R&D center,
 e-mail : khopark@changwon.ac.kr

1. 서론

선형저밀도 폴리에틸렌(linear low density polyethylene, LLDPE)은 보통 저밀도에틸렌과 동일하지만 긴 측쇄가 없고 공중합에 의해 짧은 측쇄가 있는 분자구조를 가진다[1].

최근 들어 실제산업에서 적용되고 있는 고분자 혼합물의 열유도 상분리법은 고분자 미세입자 제조관점에서 광범위한 연구가 이루어지고 있음이 보고되고 있다 [2-4].

본 연구에서 기존에 사용하고 있는 입자크기가 300 마이크로 이상의 LLDPE 계통의 입자를 10 micro 이하로 제조하여 기존에 사용되고 있는 코팅에 대한 질적 향상과 경제성을 개선하기 위하여 용액상에서 micro-LLDPE 입자의 결정화를 시도하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 분석

본 연구에 사용한 시약은 시판용의 EP급을 사용하였으며, LLDPE(평균분자량 128,600 ~ 131,700, CAS No: 9002-88-4)는 Sigma-Aldrich(USA)에서 제조한 시판용을 사용하였다.

그리고 실험에서 결정화시킨 LLDPE 입자의 특성 측정 및 분석에 사용한 기기는 Shimadzu사의 FT-IR 8100 series를 사용하였으며, 열분해 특성을 알아보기 위해서는 열 유속형 DSC(Shimadzu TA-B50 WSI)를 사용하였다. LLDPE 입자 등의 열분해는 반응생성물을 전처리를 하지 않고 그대로 실험에 사용하였다. 시차주사열량계에 의한 실험조건은 질소분위기(100 mL/min)하에서 시료량은 1.08 mg으로 하고 승온속도 10°C/min으로 유지했다. 시료용기는 평행용기로 알루미늄제를 사용하고, 실험개시 온도는 25°C, 실험종료 온도는 400°C를 유지했다.[5]. 제조된 각 반응생성물과 표준 물질을 조사하기 위해서는 일본국의 HITACHI(社)에서 제작한 model S-2400 SEM을

통하여 각각의 물질을 조사하였다[6].

2.2 실험방법

실험에 사용한 장치는 injection nozzle을 부착한 4구 플라스크에 교반장치, 온도계 및 환류냉각기를 부착시켜 사용하였다. 그리고 반응은 LLDPE 소피상 입자와 라우릴 알코올(Sigma-Aldrich에서 제조한 특급시약)을 출발물질로 하여 140°C로 가열 용융시킨 후에 LLDPE가 완전히 용해될 때까지 계속 온도를 일정하게 유지하여야 하며, 완전히 용해시킨 다음 1시간 정도 동일온도로 지속시키고 계속 교반시키면서 냉각속도를 시간당 10°C로 제어시켰다. 이후 정지시켜 담점(cloud point)을 측정하고 충분히 정지하여 결정화한 후 여과하고 에탄올과 아세톤으로 세척한 후 감압 건조시켜 micro powder를 제조하였다. 그리고 결정생성물을 완전하게 분리시키기 위하여 사전에 에탄올을 60°C로 가열한 후 연속적으로 추가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. LLDPE의 결정화에 의한 마이크로입자의 제조

본 연구에서는 열유도상분리법[7]을 사용하여 라우릴 알코올 등을 140°C로 가온한 다음 여기에 LLDPE 과상을 용융시킨 LLDPE 용융액을 가한 후 이를 800 rpm으로 교반한 후 결정화를 행하여 이들 미세입자를 제조할 수 있었으며, 제조된 미세입자는 에탄올로 결정화를 행한다. 이렇게 얻어진 LLDPE 입자를 다량의 아세톤 등의 용제로 세척하였다.

LLDPE의 입자를 제조하기 위하여 용액의 냉각속도를 10°C/min로 일정하게 유지한 조건에서 냉각시켰으며, 선형저밀도폴리에틸렌의 농도를 0.05%에서 0.10%로 변화시켜 제조된 저밀도폴리에틸렌 과상입자의 광학현미경 사진을 Fig. 1에 나타내었다. 사진으로부터 입자의 형상은 대체적으로 구형임을 알 수 있었으며, 농도를 증가시키에 따라 입경이 커졌다. 또한, 농도가 증가함에 따라, 구형입자들 주위에 일부 판상형 입자들이 많이 생성됨을 알 수 있다. 제조된 입자의 평균입경에 대한 경향을 살펴보면 고분자의 농도가 0.025%일 때 1.10 μm , 0.05%일 때는 1.36 배, 0.1%일 때는 2.5 μm 을 얻었다. 그리고 0.2%일 때 3.5 μm 의 평균입경을 얻었으며, 입경이 대략적으로 1.5배 증가하였다.

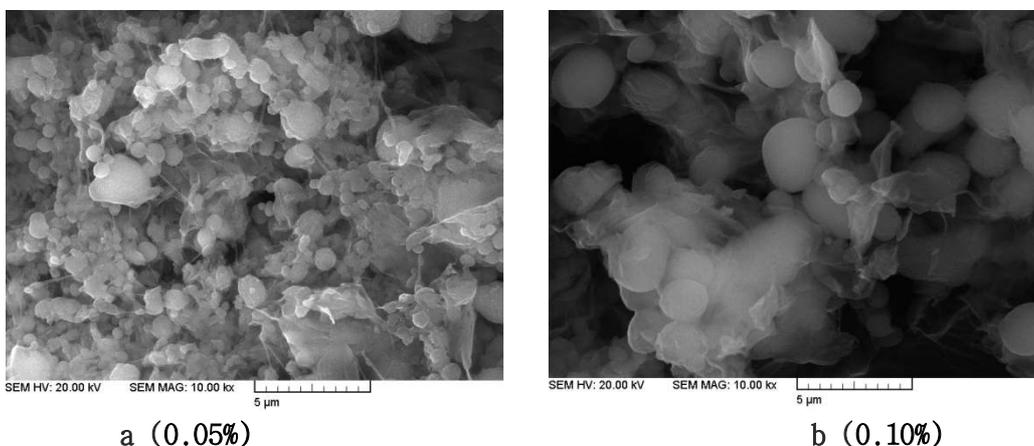


Fig. 3. SEM micrographs of LLDPE particles.

3.2. PE의 용매변화에 따른 LLDPE Microparticles

용매변화에 따르는 LLDPE의 입자제조시에도 전자의 경우와 같은 동일 조건을 유지시켰다. 용액의 냉각속도를 역시 10°C/min로 일정하게 유지한 조건에서 냉각시켰으며, 용매변화에 따르는 선형저밀도폴리에틸렌의 농도도 마찬가지로 0.025%에서 0.1%로 변화시켰으며, 제조된 선형저밀도폴리에틸렌 입자의 광학현미경 사진을 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 입자의 형상은 대체적으로 구형임을 알 수 있었으며, 농도를 증가시킴에 따라 입경 또한 커졌다. 제조된 입자의 평균입경에 대한 경향을 살펴보면 고분자의 농도가 0.025%일 때 2.40 μm , 0.05%일 때는 3.5 μm 로 1.5배, 0.075%일 때 4.7 μm , 그리고 0.10%일 때 7.1 μm 의 평균입경을 얻었으며, 0.1%일 때는 입경이 대략적으로 1.64배 증가하였다. 0.10%의 농도에서는 제조된 입자가 5.0 - 9.2 μm 범위에 집중적으로 분포되어 있음을 알 수 있었다.

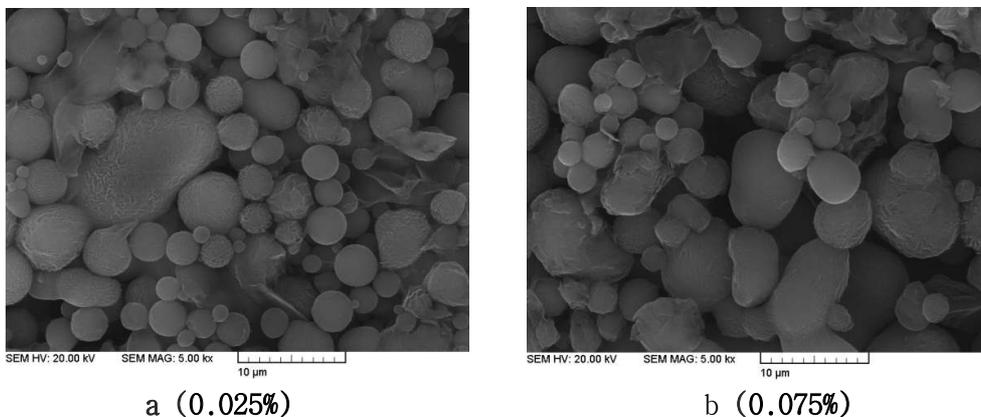


Fig. 2. SEM micrographs of LLDPE particles in n-decanol solution.

Fig. 3은 용매를 n-decanol을 사용하였을 경우이며, PE 농도가 0.05% 및 0.10%의 경우 각각의 LLDPE의 입자분포도를 나타낸 것이다. 제조된 입자의 평균입경을 보면 고분자의 농도가 0.025%일 때 1.5~10.0 μm , 0.1%일 때 5.0~12.0 μm 의 입자분포도를 얻었으며, 입경의 크기는 대략적으로 2.96배 증가하였다.

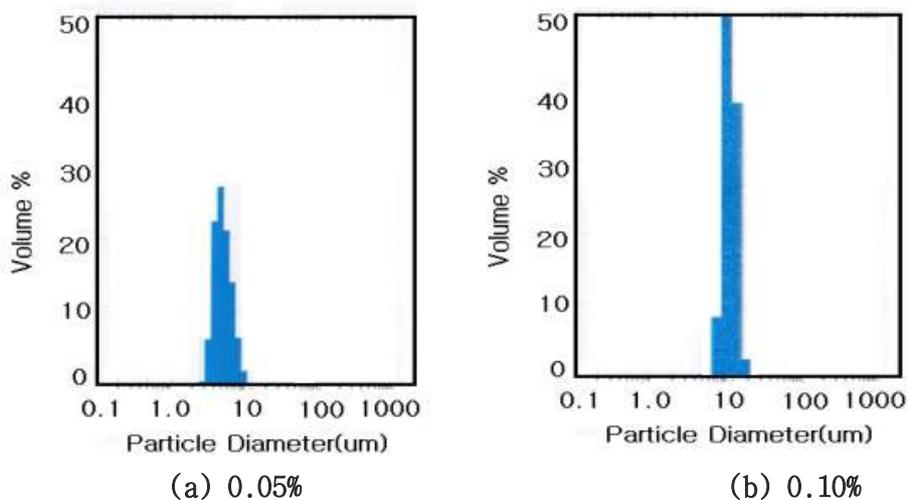


Fig. 3. Distribution chart of LLDPE particles.

4. 결론

LLDPE 결정화 입자를 형성할 때 용매로 n-dodecanol, n-decanol 등의 알코올을 사용하여 LLDPE 입자를 제조한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. SEM을 사용하여 제조된 각 PE 생성물의 이미지 분석을 보면 용액의 냉각속도를 10°C/min로 일정하게 유지한 조건에서 결정화시킨 폴리에틸렌의 농도가 0.025%에서 2배씩 증가시켜 0.2%까지 농도를 변화시킨 입자의 형상은 대체적으로 구형임을 알 수 있었으며, 농도를 증가시키에 따라 입경이 커졌다.
2. 결정화된 micro-LLDPE 입자의 평균입경은 고분자의 농도가 0.025%의 농도에서 제조된 입자가 0.9 - 1.3 μm 범위에 집중적으로 분포를 하였으며, 0.2%의 농도에서는 3.4 - 3.8 μm 범위에 평균입경을 얻었으며, 입경이 약 3.1배 증가하였다.

감사의 글

본 연구는 경상남도과 경남지방중소기업청에서 부분 지원하는 2011년도 산학협력 기업부설연구소 지원사업의 지원에 의한 것이며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. James, D.E. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, ed by Mark, H.F., Bikales, N.M., Overberger, C.G., Menges, G. and Krcschwitz, J.I. Vol. 6, 2nd ed. pp. 385, 429, John Wiley & sons Inc., New York(1985).
2. Park, K.H., "A Study on the Crystallization of Low Density Polyethylene Microparticles in n-Dodecanol Solution", *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **28(3)**, 306-312(2011).
3. La Carrubba, V., Carfi Pavia, F., Brucato, V., Piccarolo, S. and Gherzi, G. "PLLA biodegradable scaffolds for angiogenesis via Diffusion Induced Phase Separation (DIPS)", *Int. J. Mat. Form.*, **1(1)**, 623-626(2008).
4. Schaaf, P., Lotz, B. and Wittmann, J. C., "Liquid-liquid phase separation and crystallization in binary polymer systems", *Polymer*, **28(2)**, 193-200 (1987).
5. Lee, K.C. and Park, K.H., "A Study on the Stability of Carpet by Thermal Decomposition", *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **23(2)**, 147-152(2006).
6. Park, K.H., "Electrochemistry Characterization of Metal Using Corrosion Inhibitors Containing Amide Functional Group", *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **28(1)**, 48-56(2011).
7. Kim, J.K. and Kim, K.J., "Phase equilibrium of polyethylene-dodecanol system", *Theo. App. Chem. Eng.*, **8(2)**, 3481-3484(2002).