

Compositional Quenching 공정에 의한 LDPE/LLDPE 블렌드의 물성에 관한 연구

조수민* · 이영철 · 황석호 · 이상원* · 김수경**

생산기술연구원 화학공정기술연구팀, *숭실대학교 화학공학과

**전남대학교 고분자공학과

(1996년 2월 8일 접수, 1996년 5월 6일 채택)

A Study on the Properties of LDPE/LLDPE blends Prepared by Compositional Quenching Process

Soo-Min Cho*, Youngchul Lee, Seok-Ho Hwang, Sang-Won Lee*, and Su-Kyung Kim**

Korea Academy of Industrial Technology, Chemical Process Technology Team, Seoul 153-020, Korea

*Dept. of Chem. Eng., Soong Sil Univ., Seoul 156-743, Korea

**Dept. of Polymer Eng., Chonnam Nat'l Univ., Kwangju 500-757, Korea

(Received February 8, 1996, Accepted May 6, 1996)

요약 : 새로운 상용성 조절 기법인 compositional quenching 공정을 이용하여 LDPE(Low-density polyethylene)/LLDPE(Linear low-density polyethylene) 블렌드를 제조하고, 기존의 mechanical blending과 solution blending 방법으로 제조한 블렌드와 물성 등을 비교 고찰하였다. DSC thermogram에서는 T_m peak와 T_c peak가 세 가지 블렌드 방법에 따라 변화하였다. Compositional quenching 공정에 의한 블렌드의 열적 성질은 solution blending에 의한 블렌드와 거의 유사하였으나 mechanical blending에 의한 블렌드와는 서로 다른 경향을 보였다. 이러한 결과는 matrix 내에 분산된 domain 크기에 의한 것으로 생각된다. 인장실험에서는 compositional quenching 공정과 solution blending에 의한 블렌드의 파괴신율이 mechanical blending방법에 의한 것에 비해 상대적으로 컸으며, Young's modulus는 mechanical blending에 의한 결과가 상대적으로 컸다. 또한 compositional quenching 공정과 solution blending에 의한 블렌드의 인장강도가 mechanical blending에 의한 것보다 큰 경향을 보였다.

Abstract : Low-density polyethylene(LDPE)/Linear low-density polyethylene(LLDPE) blends were prepared by the compositional quenching process, a new morphology control method. The blends were characterized in terms of melting and crystallization behavior and mechanical properties. The results were compared with those of mechanically blended and solution blended samples. From DSC experiments, it was found that the melting temperatures and crystallization temperatures of the blends were dependent on the blending methods. In thermal property, LDPE/LLDPE blends prepared by compositional quenching process were similar to the blends prepared by solution blending but different from the blends prepared by mechanical blending. This result is explained to be due to the domain size dispersed in the matrix. The elongation-at-break and tensile strength of the samples blended by compositional quenching showed similar to those of the samples blended by solution blending method but larger than those of samples prepared by mechanical blending. Also, the Young's modulus showed the same trends as elongation-at-break. The tensile strength of the blends prepared by compositional quenching was not as high as the samples prepared by the other two blending methods.

1. 서 론

오늘날 고분자 공업 및 이와 관련된 산업기술의 급속한 발달로 그에 상응하는 새로운 물질개발이 요구되고 있으나, 새로운 단량체에 대한 새로운 화학구조를 갖는 중합체의 개발은 거의 한계점에 달해 기존의 중합체를 물리적·화학적 방법을 이용하여 복합화시키는 블렌드 기술과 이에 수반되는 제반현상에 관련된 많은 연구가 활발히 진행되고 있다[1, 2]. 고분자 블렌드를 통해 새로운 물성을 지닌 고기능성 고분자를 얻는 방법은 이미 공업적으로 널리 응용되고 있다. 이것은 구성 고분자를 사용 목적에 맞게 선택하여 적절한 최적의 가공을 거치면, 얻어지는 최종 블렌드의 물성이 상승효과를 얻을 수 있다는 점을 이용한 것으로, 현재 구조재료로 사용되는 고분자 신소재 개발의 대부분이 고분자 블렌드를 이용하는 방법이 주를 이루고 있다. 이러한 고분자 블렌드는 요구하는 물성을 충족시킬 수 있고, 경제적이라는 장점을 가지고 있기 때문에 오래전부터 산업계나 학계에서 광범위하고 중요하게 다루어져 왔다.

고분자 블렌드에 있어 우선적으로 고려되어야 할 사항은 복합체의 최종 물폴로지 및 물성거동에 영향을 주는 조성 고분자간의 상용성이며[3-5], 특히 비상용계에 있어 상용성 향상을 위한 기술개발이 필수적이다[6, 7]. 블렌드 기법에는 roll-mill, twin screw 압출기 등과 같은 compounding 장치를 이용하는 mechanical blending과 공용매(co-solvent)에 녹여서 film casting, freeze drying, spray drying하는 solution blening, latex blending, fine powder mixing 기법들이 있다. 이 기법들은 두 개 이상의 고분자의 microdispersion 형성에 대하여 연구되어 왔으며 상업적으로도 이용되고 있다.

본 연구에서 사용한 새로운 상용성 조절 기법인 compositional quenching 기법[8, 9]은 둘 또는 그 이상의 혼합되지 않는 고분자를 균일 혼합물 형태로 만들기 위해 대량의 공용매에 용해시킨 후, 공용매를 진공상태에서 급속히 제거하여 조성간의 상용성을 조절·향상시키는 방법이다. 이 공정의 특성 및 이론적인 배경은 Flory-Huggins의 이론[9, 10], Landau-Ginzburg 함수[11] 및 modified Cahn-Hilliard의 확산식[12, 13]으로 설명하고 있다. 이 공정은 rubber를 도입시킨 내충격 강화 수지 제조시 종래에 이용되던 방법과는 달리 공정 중에 화학적 반응을 수반하지

않으며, 또한 공용매를 찾을 수만 있으면 어떠한 성분 및 조성에도 적용 가능하고, 상용성 조절, 분산성 등의 조절에 매우 효과적이며 물성 역시 크게 개선시킬 수 있다.

따라서 본 연구에서는 compositional quenching 기법으로 LDPE/LLDPE 블렌드를 제조하여 mechanical blending, solution blending과 비교함으로써, 공정 수행시의 제반 물리적·화학적 변수가 블렌드의 물폴로지와 물성 거동에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 실험

2.1. 실험 재료

본 실험에 사용한 고분자를 Table 1에 정리하였다. 사용된 고분자들은 시중에서 시판되고 있는 상업용 고분자(한화중합화학 제품)를 사용하여 실험하였다. 용매는 용해온도에서 용해도 지수, 용매의 안정성, 각 수지에 대한 용해속도 등을 고려하여 xylene을 선택하였다. Xylene은 공업용으로서 석탄화학제품을 사용하였으며, 두 고분자와 xylene은 정제과정 없이 직접 사용하였다.

Table 1. Characteristics of the Polymeric Materials used in This Study

Polymer	Mn	MI	Source
LDPE	80,000	3.0	HANHWA Co.
LLDPE	100,000	1.0	HANHWA Co.

2.2. 블렌드 제조

LDPE와 LLDPE를 80/20, 60/40, 40/60, 20/80의 무게 조성비로 세 가지 블렌드 방법(compositional quenching, solution blending, mechanical blending)에 따라 블렌드를 제조하였다.

2.2.1. Mechanical blending에 의한 블렌드 제조

LDPE와 LLDPE를 무게비에 따라 Haake Rheocord Internal Mixer를 사용하여 블렌드를 제조하였다. 가공온도는 160℃로 하였고, rotor 속도는 80rpm으로 설정하여 10분동안 맬트 블렌딩하였다.

2.2.2. Solution blending에 의한 블렌드 제조

용매인 xylene에 두 고분자를 충분히 녹인 후 비용매인 아세톤에 침전시키는 전형적인 solution blend

ing으로 블렌드를 제조하였다. 두 고분자를 각각 무게비로 하여 전체 용액의 5wt%가 되게 xylene에 용해시켰으며 용해온도는 95°C로 고정하여 블렌딩하였다. 충분히 용해시킨 용액을 10배의 비용매인 아세톤에 부어 공침시킨 후 흡입여과하여 블렌드를 얻었고, 이를 다시 아세톤으로 3번 세척한 후, 60°C 진공오븐에서 2일간 건조시켰다.

2.2.3. Compositional quenching 공정에 의한 블렌드 제조

용매로 xylene을 사용하여 두 고분자를 정해진 무게비로 고분자 용액의 농도가 5wt%가 되도록 고분자와 용매 비율을 조절하여 dissolution tank에 넣고 95°C에서 충분히 용해시켰다. 두 고분자가 용해된 용액을 진공상태인 flash chamber 내에 있는 노즐을 통해 분사시켰다. 이때 노즐 전후의 압력강하가 크기 때문에 용매인 xylene이 대부분 단열증발(adiabatic flash)이 진행되어 고상의 블렌드를 얻었다. 얻어진 블렌드에 잔류하고 있는 xylene을 없애기 위해 60°C 진공오븐에서 2일간 건조시켰다.

2.3. 분석방법

2.3.1. 시차주사열분석(DSC)

블렌드의 열적인 성질은 시차주사열량계(DSC)를 사용하여 측정하였다. 사용한 기기는 Perkin Elemer사의 모델 DSC-7을 사용하였다. 블렌드 샘플을 약 10mg 정도 채취하여 40°C에서 190°C까지, 승온속도는 20°C/min로 하여 녹는점(T_m)을 관찰하였으며, 190°C에서 2분간 어닐링한 뒤 다시 40°C까지 20°C/min의 속도로 강온시켜 강온결정화온도(T_c)를 관찰하였다.

2.3.2. 인장실험

세 가지 블렌드 방법으로 제조된 블렌드의 기계적 물성을 측정하기 위하여 sheet를 제조하였다. Sheet는 Carver hot press를 190°C에서 10ton의 힘으로 가압하여 제조하였다. 제조한 sheet를 ASTM D-638 type IV[14]에 준하여 잘라 시편을 만들어 인장실험을 하였으며, 기기는 Instron사의 4204 series UTM을 실온에서 사용하였다. Crosshead 속도는 100mm/min로 하였고, grip distance는 64mm로 하여 각 샘플당 5회씩 측정하여 그 평균값을 얻었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 열적 성질

각 블렌드 방법에 따라 제조된 블렌드의 DSC 승온 thermogram을 Fig. 1~Fig. 3에 나타내었다.

Fig. 1은 세 가지 블렌드 방법에 따른 LLDPE/LDPE(80/20) 블렌드의 열적 거동으로 compositional quenching 기법과 solution blending, 그리고 mechanical blending의 순서대로 순차적으로 증가하는 LLDPE의 T_m peak를 보여주고 있으며 LDPE의 T_m peak는 거의 관측되지 않았다. Fig. 2는 세 가지 블렌드 방법에 따른 LLDPE/LDPE(60/40) 블렌드의 열적 거동으로, T_m peak가 Fig. 1과 같은 순서대로 순차적으로 증가하는 것을 보여주고 있으며, 특히하게 mechanical blending에서 다른 두 방법에 의한 thermogram과 달리 108°C 부근에서 좀 더 뚜렷한 LDPE의 T_m peak가 나타나는 것을 보여주고 있다. 세 가지 블렌드 방법에 따른 LLDPE/LDPE(40/60) 블렌드의 열적 거동 또한, Fig. 2와 같은 경향을 보여 주었다. Fig. 3은 세 가지 블렌드 방법에 따른 LLDPE/LDPE(20/80) 블렌드의 열적 거동으로, compositional quenching 기법과 solution blending은 경향이 서로 비슷한 데 비해서 mechanical blending

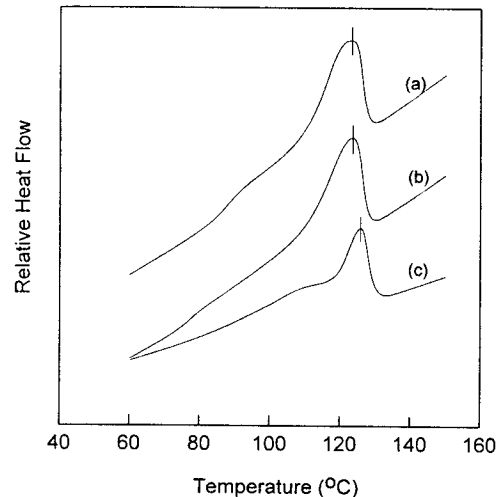


Fig. 1. DSC heating thermograms of LLDPE/LDPE (80/20) blends.

(a) by Compositional quenching

(b) by Solution blending

(c) by Mechanical blending

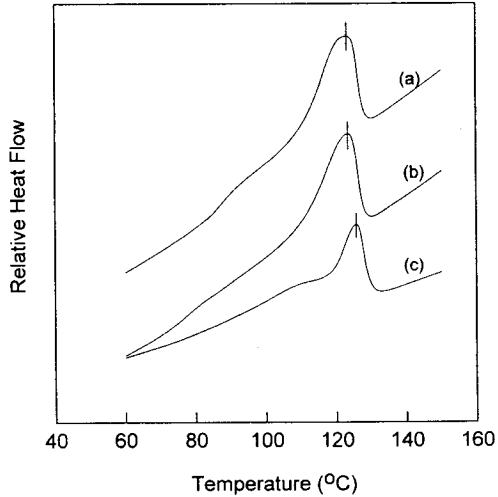


Fig. 2. DSC heating thermograms of LLDPE/LDPE (60/40) blends.
 (a) by Compositional quenching
 (b) by Solution blending
 (c) by Mechanical blending

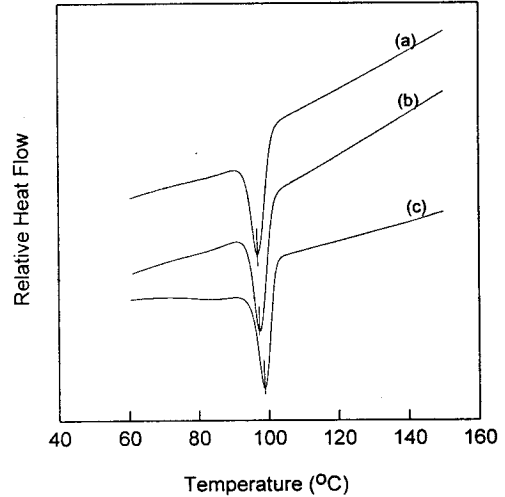


Fig. 4. DSC crystallization thermograms of LLDPE /LDPE(80/20) blends.
 (a) by Compositional quenching
 (b) by Solution blending
 (c) by Mechanical blending

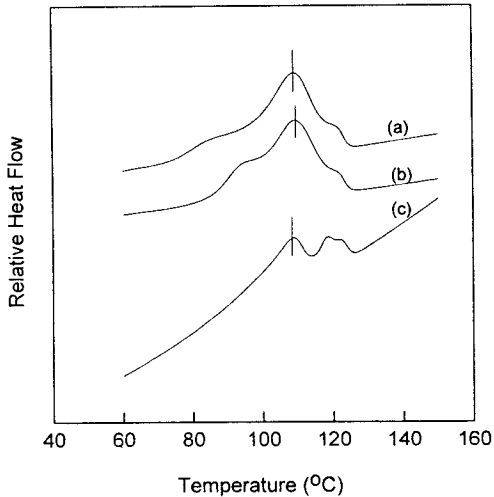


Fig. 3. DSC heating thermograms of LLDPE/LDPE (20/80) blends.
 (a) by Compositional quenching
 (b) by Solution blending
 (c) by Mechanical blending

에서는 두 개의 T_m peak가 뚜렷이 구분되어 나타나는 것을 보여주고 있다. 위의 thermogram의 관찰 결

과로 compositional quenching 기법에 의해 제조된 블렌드가, mechanical blending에 의해 제조된 블렌드보다 matrix 내에 domain이 작고 미세하게 분산되어 domain이 충분한 결정을 형성할 수 없어 DSC 상에서 관측되지 않은 것으로 생각된다. 반면 Fig. 3에서와 같이 mechanical blending에 의한 블렌드는 domain이 충분한 결정을 형성할 수 있는 크기로 분산되어 T_m peak가 선명하게 관측된 것으로 생각된다. 또한 DSC thermogram 결과에서 solution blending이 compositional quenching 기법과 비슷한 경향을 나타내는 것을 볼 때, 이들이 서로 유사한 블렌드 형태 즉, 크기가 비슷한 domain이 미세하게 분산된 결과로 생각된다.

각 블렌드의 강온결정화온도(T_c)를 측정하기 위하여 190°C에서 2분간 어닐링한 후 40°C까지 20°C/min의 속도로 강온하면서 얻은 DSC 강온 thermogram을 Fig. 4~Fig. 7에 나타내었다.

Fig. 4는 세 가지 블렌드 방법에 따른 LLDPE/LDPE(80/20) 블렌드의 열적 거동으로, compositional quenching 기법, solution blending, mechanical blending의 순서대로 순차적으로 높아지는 하나의 T_c 를 보여주고 있다. Fig. 5는 세 가지 블렌드 방

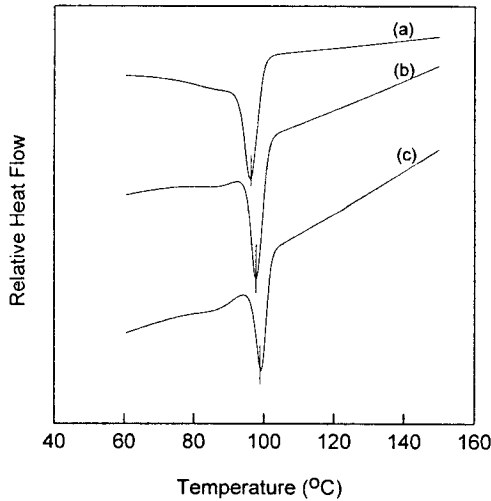


Fig. 5. DSC crystallization thermograms of LLDPE/LDPE(60/40) blends.
 (a) by Compositional quenching
 (b) by Solution blending
 (c) by Mechanical blending

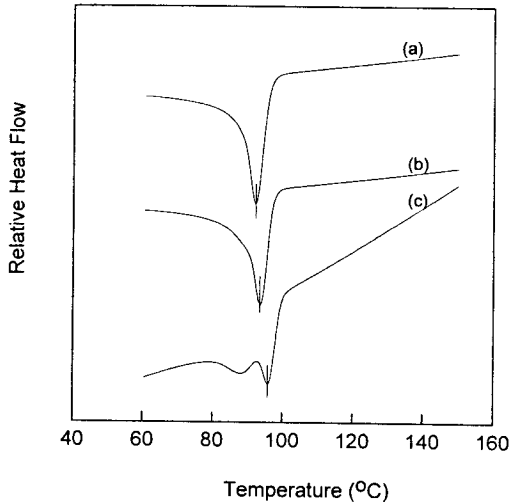


Fig. 6. DSC crystallization thermograms of LLDPE/LDPE(20/80) blends.
 (a) by Compositional quenching
 (b) by Solution blending
 (c) by Mechanical blending

법에 따른 LLDPE/LDPE(60/40) 블렌드의 열적 거동으로 compositional quenching 기법, solution

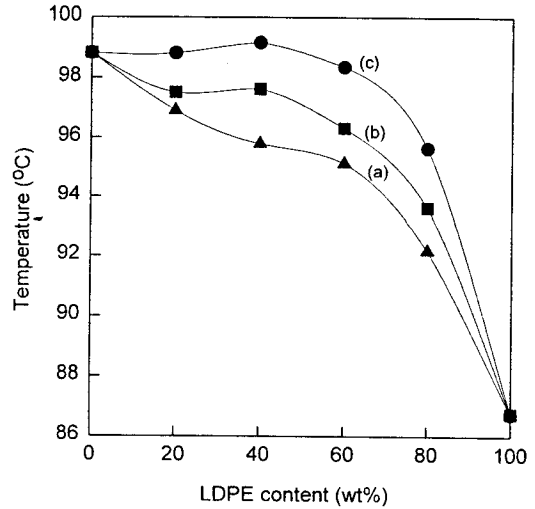


Fig. 7. Peak temperature of LLDPE in crystallization curve of LLDPE/LDPE blends as a function of LDPE content.
 (a) Compositional quenching
 (b) Solution blending
 (c) Mechanical blending

blending의 thermogram은 Fig. 4와 마찬가지로 T_c 가 순차적으로 변화하는 것을 보여주고 있으나, mechanical blending에서 다른 두 thermogram과는 달리 앞쪽에 하나의 T_c 가 약하게 분리되어 나타나는 것을 보여주고 있다. 세 가지 블렌드 방법에 따른 LLDPE/LDPE(40/60) 블렌드의 열적 거동 또한, Fig. 5에서와 같은 경향을 보여주고 있다. Fig. 6은 세 가지 블렌드 방법에 따른 LLDPE/LDPE(20/80) 블렌드의 열적 거동으로, compositional quenching 기법과 solution blending은 경향이 거의 비슷한 데 비해서 mechanical blending에서는 Fig. 5에서 나타났던 작은 첫번째 T_c peak가 뚜렷이 구분되어 나타나는 것을 보여주고 있다. Compositional quenching 기법에 의한 블렌드의 경우, matrix 내에 있는 domain의 크기가 작고 미세하게 분산되어 있는 domain들이 기핵제 역할을 하여 다른 방법으로 제조된 블렌드보다 T_c 가 고온에서 형성하는 것으로 생각된다. Fig. 6에서 보았듯이 mechanical blending은 domain 크기가 기핵제 역할을 하기 보다는 자체적으로 충분한 LDPE의 결정 성질이 형성되어 두 고분자의 T_c peak가 뚜렷하게 구분되는 것으로 생각된다. 따라서

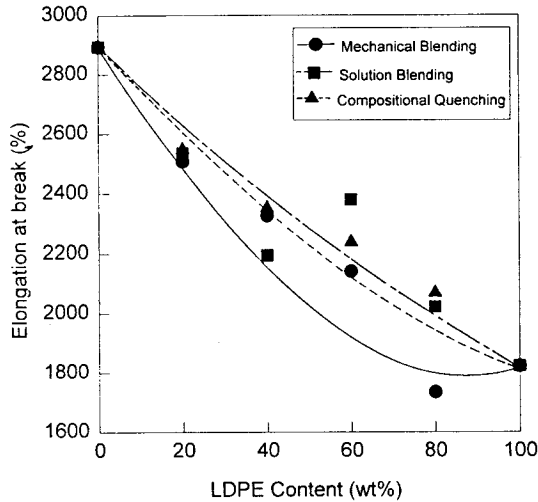


Fig. 8. Elongation at break for LLDPE/LDPE blends prepared by various blending methods.

domain 크기 순서가 compositional quenching인 경우가 가장 작고 solution blending, mechanical blending 순임을 간접적으로 시사하고 있다고 생각된다. Fig. 7에 세 가지 방법에 의해 제조된 블렌드의 T_m peak 거동을 요약하여 나타내었다.

3.2. 기계적 물성

고분자 블렌드의 상용성 정도를 판단하는 하나의 기준으로서 인장실험 또는 충격실험(impact testing)을 이용한다[15]. 본 실험에서는 인장실험을 통해 파괴신율과 Young's modulus, 인장강도 값을 취하였다.

Fig. 8에 각각의 블렌드 방법으로 얻은 블렌드들의 파괴신율 값을 나타내었다. 순수한 고분자들의 파괴신율 값을 연결한 직선상에서의 negative deviation의 정도에 따라 상용성을 논하는 연구들이 보고된 바 있다. 이 그림들을 보면 100% LDPE와 100%의 LLDPE의 값을 연결한 직선상에서 mechanical blending이 solution blending이나 compositional quenching에 의한 것보다 negative deviation이 더 큰 것을 알 수 있으며, 이것으로 mechanical blending에 의해 제조된 블렌드 상의 domain의 분산성이 solution blending이나 compositional quenching에 의한 domain의 분산성보다 떨어지는 것을 간접적으로

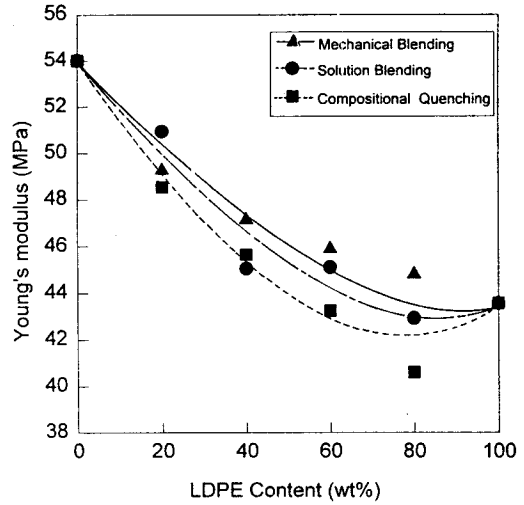


Fig. 9. Young's modulus for LLDPE/LDPE blends prepared by various blending methods.

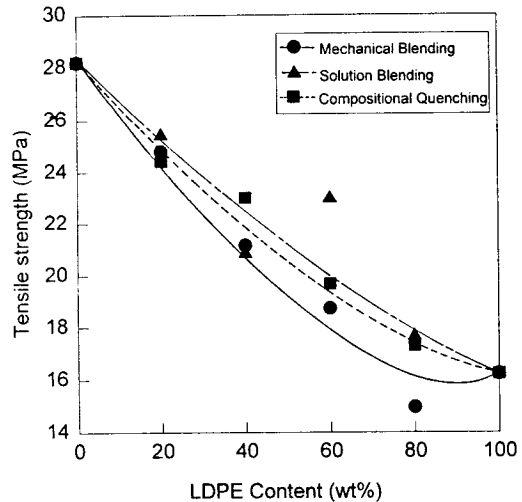


Fig. 10. Tensile strength for LLDPE/LDPE blends prepared by various blending methods.

보여주고 있다. 그러나 solution blending과 compositional quenching 기법은 negative deviation 정도가 거의 차이가 없는 것으로 두 블렌드 방법은 domain 분산 정도가 비슷하다고 판단되어 진다. 인장실험의 파괴신율에서 나타나는 경향은 DSC를 이용한 T_m , T_c peak의 경향에서 얻은 결과와 거의 비슷하였다.

Fig. 9에 각각의 블렌드 방법으로 얻은 블렌드들의

Young's modulus값을 나타내었다. 이 그림에서 mechanical blending의 Young's modulus 값이 compositional quenching이나 solution blending에 의한 것보다 더 큰 값을 가짐을 볼 수 있었다.

Fig. 10에 각각의 블렌드 방법으로 얻은 블렌드들의 인장강도를 나타내었다. Solution blending, compositional quenching, mechanical blending의 순서대로 인장강도가 순차적으로 저하하는 경향을 볼 수 있다. 이러한 경향 또한, 앞의 파괴신율의 경향과 비슷하므로 matrix 내의 domain 크기에 영향을 받은 것으로 판단된다.

4. 결 론

Compositional quenching 공정을 이용하여 LDPE/LLDPE 블렌드를 제조하였으며, 공용매로는 xylene을 사용하였다. 공용매에 충분히 용해된 고분자 용액은 flash devolatilization을 이용하여 용매를 급속히 제거함으로써 상분리를 spinodal decomposition으로 유도하였다. Compositional quenching 공정에 의한 블렌드 제조는 solution blending과 블렌드 형태가 서로 유사하여 기계적 물성이 거의 차이를 보이지 않았으며, mechanical blending보다는 파괴신율과 인장강도가 좋은 결과를 보였다. Compositional quenching 공정으로 제조된 블렌드는 다른 방법으로 만들어진 블렌드보다 matrix 내에 domain을 작고 미세하게 분산시킨 작은 상분리 형태를 가지며 이것이 좋은 물성을 보이는 이유라고 생각된다.

감 사

본 연구는 한국자원재생공사의 자원재활용기술개발 사업비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. D. R. Paul and S. Newman Ed., "Polymer Blends", Academic Press, New York(1978).
2. C. D. Han, "Multiphase Flow in Polymer Processing", Academic Press, New York(1981).
3. L. A. Utracki, "Polymer Alloys and Blends", Hanser, Munich(1989).
4. J. K. Yeo., L. H. Sperling, and D. A. Thomas, *Polymer*, **24**, 307(1983).
5. Y. S. Lipatov, V. V. Shilov, Y. P. Gomza, G. P. Kovernik, O. P. Grigoreva, and L. M. Sergeeva, *Makromol. Chem.*, **185**, 347(1984).
6. O. S. Olabisi, M. T. Shaw, and L. M. Robeson, "Polymer-Polymer Miscibility", Academic Press, New York(1979).
7. K. Solc, "Polymer Compatibility and Incompatibility", MMI Press, New York(1982).
8. E. B. Nauman, *Chem. Eng. Comm.*, **66**, 29-55 (1988).
9. N. P. Balsara, Ph. D. Dissertation, Renssler Polytechnic Institute Troy, New York, Feb. (1988).
10. P. J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry", Cornell Univ. Press., New York(1953).
11. E. B. Nauman and N. P. Balsara, *Fulid Phase Equilibria*, **45**, 229-250(1989).
12. J. W. Cahn and J. E. Hilliard, *J. Chem. Phys.*, **28**, 258(1958).
13. J. W. Cahn and J. E. Hilliard, *Spinodal Decomposition : A Reprise, Acta, Metall.*, **19**, 151 (1971).
14. ASTM D638-82a
15. A. Rudin, *Macromol. Chem.*, **19**, 267(1980).