

<연구논문>

전자선조사에 의한 선형저밀도폴리에틸렌의 개질

오장훈 · 천성득 · 황규면

SK(주) 대덕기술원
(1998년 9월 16일)

Modification of Linear Low Density Polyethylene by Irradiation of Electron Beam

Jang-Hoon OH, SungDeuk CHUN and Kyumyun HWANG

SK Corporation, Daedok Institute of Technology
Taejon 305-370, KOREA
(Received September 16, 1998)

요 약

선형저밀도폴리에틸렌(LLDPE)의 필름 제조시 가공성 및 필름의 투명성을 개선하기 위한 실험을 하였다. LLDPE에 전자선을 조사하여 분자구조를 변형시켜줌으로써 가공 특성 및 광학적 특성이 향상된 필름을 얻을 수 있었다. 전자선 조사량의 세기를 조절하여 일정량만 조사하고 자외선 안정제를 소량 처방하면 필름 가공시 젤이 생기지 않았고 투명성 및 가공성이 개선되었다.

Abstract—An experimental study was done to improve the processability and optical property of linear low density polyethylene(LLDPE) film. By modifying the molecular structure of LLDPE with electron beam we could get the improved processability and optical property of film. By appropriate dosing of electron beam and a small addition of UV-stabilizer it was possible to produce gel-free film with low haze. The processability was also improved.

Keywords: Linear low density polyethylene, Electron beam, Haze, Film

1. 서 론

선형저밀도폴리에틸렌(linear low density polyethylene, LLDPE)은 제조 공정상에 α -olefin 계열의 comonomer를 공중합함으로써 폴리에틸렌 주쇄(main chain)에 짧은 사슬가지(short chain branch)가 선형으로 배열되어 있다. LLDPE 필름은 인열 강도, 인장 강도, 충격 강도, 열접착 및 열 융합성이 뛰어나며 뻗힘성(drawability)이 우수하므로 보다 얇은 두께로 만들 수 있다. 그러나 LLDPE의 구조적인 특징에 의하여 점도의 낮은 전단속도 의존성을 보이므로 필름 가공시 부하가 많이 걸리며, 다이랜드에서 높은 전단 응력을 받게 되어 표면 불량이나기 쉽다. 이로써 필름의 표면 상태가 나빠져 광학적 특성인 투명성이 떨어지기 쉽다. LLDPE 필름의 기계적 강도는 우수하나 투명성 및 가공성은 문제가 있으므로 이를 개선할 필요성이 있어 많은 연구가 진행되어 왔다.

전자선 조사에 의한 고분자 물질의 개질은 오래전부터 연구되어 왔고 여러 분야에서 응용되고 있다[1-4]. 일반적으로 전자가속기(electron accelerator)에 의해 방출된 전자선은 고분자 제품을 투과함으로써 고분자 분자 구조에 라

디칼을 형성시킨다. 전자선을 일정세기 이상 조사하면 가교 반응(crosslinking)이 일어나는데 이 특성을 이용하여 파이프, 전선 등과 같은 열경화성 폴리에틸렌 제품을 만든다. 이 밖에도 열수축 필름, 폴리에틸렌/폴리프로필렌 발포 폼(foam)[5,6]에 활용되고 있다. 전자선 조사에 의한 그라프트 공중합체(graft copolymerization) 반응이, 폴리에틸렌에 아크릴산을 그라프트시켜 알루미늄과의 접착성을 향상시키는데 이용되고 있기도 하다[7].

B.D. Dickie는 LLDPE에 전자선을 조사하면 가교 반응이 일어나지 않는 정도의 낮은 조사량 범위에서 장쇄 분자(long-chain branching; LCB)가 형성됨을 SEC (size exclusion chromatography)와 LALLS (low angle laser light scattering)를 사용하여 실험적으로 밝히면서 유변 물성의 변화를 보았다[8].

LLDPE의 투명성과 가공성을 향상시키기 위하여 LLDPE에 고압법으로 만들어진 폴리에틸렌(low density polyethylene, LDPE)을 일정량 블렌딩하는 방법도 있으나 본 연구에서는 LLDPE에 전자선을 일정량 조사하였을 때의 효과를 고찰하고자 한다. 즉 전자선 조사후의 유변물성의 변화, 가공성의 변화, 필름 물성의 변화를 살펴보고자 한다.

2. 실험

2.1. 원료 및 전자선 조사

본 연구에 사용된 원료는 상용 LLDPE(octene comonomer)로서 용융흐름지수(melt index, MI)가 0.3~2.8 g/10min 범위, 밀도가 0.919 g/cm³ 였다. 산화안정제는 700 ppm, 자외선 안정제는 500 ppm 정도 처방이 되었다. Pellet형태의 수지를 Roller Type의 금속 평판에 일정두께로 (Pellet 1개 두께) 균일하게 펼친후 공기중에서 전자선 가속기(삼성중공업, ELV-4)에서 0.3 Mrad~2.5 Mrad 정도로 전자선을 조사하였다[4]. 이 조사량은 G(S) [G-value for chain scissions]와 G(X) [G-value for crosslinks] 범위 내의 조사량이다[9]. 1 rad는 1 g의 시료가 100 ergs의 에너지를 흡수할 때의 단위이다. 사용 장비에서의 1 Mrad 조사량은 1 MeV, 3 mA 전류 조건에서 시편을 13 m/min으로 2회 통과시킬 때의 조사량이다.

2.2. 필름 제조 실험 및 물성 측정 실험

필름은 19 Φ 소형 압출기와 50 Φ 압출기를 사용하여 블로우 방식으로 제조하였다. 필름의 두께는 50 μm이었고, 팽창비(blow up ratio, BUR)는 2.0, 인취 속도는 7 m/min이었다. 배럴의 각 구간별 온도는 170-190-190-190-190°C, 다이의 각 구간별 온도는 200-200-200°C이었다.

제조된 필름의 물성은 ASTM 방법에 의하여 측정하였다. 유변 물성 측정은 Capillary Rheometer를 이용하여 측정하였고, 미용융 젤은 다음과 같은 방법으로 측정하였다. 즉 2 g의 시료를 금속 메쉬에 봉해서 250 ml의 끓는 자일렌에 7시간 녹인후, 80°C의 감압 진공 건조기에서 건조후 잔류물의 무게를 측정함으로써 미용융된 젤의 백분율을 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 점도 특성의 변화

Fig. 1은 전자선을 조사하기 전과 후의 점도 변화를 그린 그림이다. 전자선을 조사하면 높은 전단율보다는 낮은 전단율에서의 점도가 상대적으로 많이 커져 점도의 전단속도 의존성이 커지는 경향을 보이고 있다. 이것은 전자선 조사에 의하여 LLDPE의 주쇄가 끊어져(degradation) 저분자량 분율이 커지는 한편 재결합(recombination)에 의한 고분자량 분율도 커지고, LCB도 생기기 때문이다. 이 결과는 B.D. Dickie의 결과와 잘 일치한다[8]. Fig. 2의 GPC(Gel Permeation Chromatography) 곡선을 보면 중간 정도의 분자량 분율이 감소하고 고분자량 및 저분자량 분율이 증가한 것을 볼 수 있다. Table 1에는 전자선 조사에 따른 용융흐름지수(melt flow index, MI) 및 분자량의 변화를 나타내었다. 전자선 조사량이 많을수록 용융흐름지수가 감소하며 분자량이 증가하는 것을 볼 수 있다. 그러

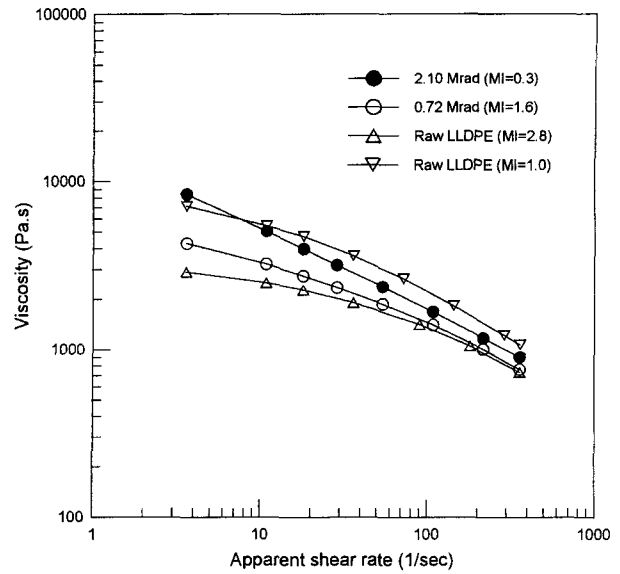


Fig. 1. Viscosity curves of raw and irradiated LLDPE at 190°C.

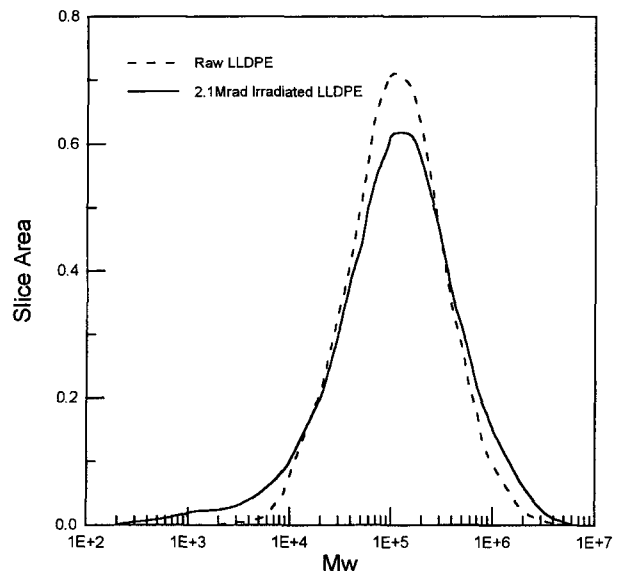


Fig. 2. Comparison of GPC curve between raw LLDPE and irradiated (2.1Mrad) LLDPE.

Table 1. Effect of radiation dose on MI and Mw

Radiation dose (Mrad)	-	0.36	0.72	2.1
MI (g/10min)	2.8	2.3	1.6	0.3
M _w (GPC)	205508	208145	227087	250125
M _n (GPC)	55166	51267	53084	55303
MWD (M _w /M _n)	3.72	4.06	4.27	4.52
T _m (°C, DSC)	118.45	118.55	118.6	117.5
J/g (DSC)	93.4	93.1	93	93.2
Unmelting gel (wt%)	0	0	0	0

나 2.1 Mrad 조사량 범위에서는 미용융 젤이 발생하지 않았다. 자외선 안정제의 처방 유무는 점도 변화 및 가공성 변화에 영향이 없었다.

Table 2. Effect of radiation dose on torque

Radiation dose (Mrad)	0.5	1	-	-
MI (g/10min)	1.0	0.6	1.0	0.6
Torque (NM)	51	53	61	66

3.2. 가공성의 변화

전자선 조사에 따른 가공 부하 변화는 동일 용융흐름지수를 갖는 조건에서 비교하였다. 즉 전자선을 조사하여 MI=1이 된 원료와 전자선을 조사하지 않고 원래 MI=1인 원료의 가공 부하를 비교하였다. Table 2를 보면 전자선을 조사한 원료가 상대적으로 작은 토크(torque)가 걸림을 볼 수 있다. 이 실험은 Torque 변화를 보기 위하여 19 Φ 소형 압출기에서 하였다. 앞의 Fig. 1의 점도 곡선에서 보았듯이 전자선을 조사한 원료가 점도의 큰 전단속도 의존성을 갖고, LCB가 생기기 때문에 가공성이 개선되는 방향으로 기여하였다. 일반적으로 LLDPE의 낮은 전단속도 의존성 점도 (less shear sensitive viscosity) 특성이 LLDPE의 가공성을 현저하게 저하시키고 있는데 전자선을 조사함으로써 점도 특성이 높은 전단 속도 의존성(높은 전단 속도 의존성은 LCB가 형성되는 것에도 기인한다)을 갖는 쪽으로 변화하여 가공을 원활하게 하고 있다고 볼 수 있다.

3.3. 물성의 변화

Table 3에는 전자선을 조사한 후의 필름 물성의 변화를 정리하였다. 자외선 안정제의 처방 효과까지 같이 정리되어 있다. 일반적으로 폴리에틸렌에 전자선을 조사하면 가교(cross-linking) 반응과 주쇄 절단 반응이 동시에 일어나는데, 화학 구조, 물리적 상태, 전자선 조사 조건 등에 따라 달라진다. 전자선에 의하여 생성된 자유 라디칼의 반응 형태에 따라 분지된(branched) 분자 구조를 가질 수도 있고, 가교된 분자 구조를 가질 수 있다[4]. 그러나 일정량의

Table 3. Effect of radiation dose on physical properties of 50 μm film

Radiation dose (Mrad)	0.5	0.5	-	-
UV-stabilizer (ppm)	500	-	-	-
MI (g/10min)	1.0	1.0	1.0	2.8
Tensile strength (kg/cm ²) ASTM D0882	425	410	450	350
Elmendorf tear strength (kg/cm ²) ASTM D1922	14.1	14	16	12
Dart impact strength (g/μm) ASTM D1709	4.1	4.2	6	3.5
Haze (%) ASTM D1003	13	32	24	22
Unmelting gel (%)	0	0	0	0

전자선을 조사하면서 자외선 안정제를 처방하면 가교반응을 최대한 억제하여 젤이 없는(gel-free) 필름을 제조할 수 있게 된다. 자외선 안정제가 처방됨으로써 가교 반응에 참여하는 자유 라디칼의 수를 줄이거나 제거시켜 주는 역할을 하는 것으로 판단된다. 앞의 유변 물성의 변화와 미용용 젤이 없는 것을 고려하면 장쇄 분지된 분자 구조의 형태가 주로 형성된 것으로 보여진다[8]. 전자선을 조사하면서 자외선 안정제를 일정량 처방하지 않으면 다른 물질들은 크게 변하지 않으나 필름의 광학적 특성인 Haze가 현저하게 나빠지는 것을 볼 수 있다. 자외선 안정제가 처방되지 않았을 때에는 필름에 아주 미세한 젤과 같은 것이 형성되어서 필름의 Haze를 나쁘게 하였다. LLDPE에 전자선을 일정량 조사하면서 생긴 저분자량은 높은 전단율에서 수지의 점도를 낮추며 다이렌드에서 전단 응력을 적게 받게 함으로써 수지의 흐름성을 개선하는데 기여한 것으로 보여진다. 이러한 현상이 가공된 필름의 Haze를 낮추는데 기여하였다.

4. 결 론

LLDPE에 전자선을 일정 세기 이상 조사하면서 자외선 안정제를 처방하지 않으면 가교 반응이 일어나지만 그 세기를 조절하여 일정량만 조사하고 자외선 안정제를 소량 처방하면 필름 가공시 젤이 생기지 않았고 투명성이 개선되었다. 또한 필름 가공시에 가공 부하가 적게 걸리는 것을 확인할 수 있었다. LLDPE에 산화 안정제 및 자외선 안정제를 일정량 처방한 후 전자선을 2.5 Mrad 세기 이하로 조사할 때 좋은 결과를 얻을 수 있었다.

참고문헌

1. A. Chapiro, "Radiation Chemistry of Polymeric Systems", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1962.
2. F. A. Makhlis, "Radiation Physics and Chemistry of Polymers", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1975.
3. J. W. T. Spinks and R. J. Woods, "Introduction to Radiation Chemistry", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1990.
4. R. J. Woods and A. K. Pikaev, "Applied Radiation Chemistry: Radiation Processing", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1994.
5. D. A. Trageser, *Radiat. Phys. Chem.*, **9**, 261 (1977).
6. S. Sagane and H. Harayama, *Radiat. Phys. Chem.*, **18**, 99 (1981).
7. C. Guimon, *Radiat. Phys. Chem.*, **14**, 841 (1979).
8. B. D. Dickie and R. J. Koopmans, *J. Polym. Sci.*, **28**, 193 (1990).
9. M. Dole, *Radiat. Phys. Chem.*, **22**, 11 (1983).