

n-Dodecanol 용액에서 저밀도폴리에틸렌 마이크로 입자 결정화에 관한 연구

박근호[†] · 장영민^{*}

[†]창원대학교 화공시스템공학과, ^{*}(주) 디앤코텍
(2011년 9월 1일 접수 ; 2011년 9월 26일 채택)

A Study on the Crystallization of Low Density Polyethylene Microparticles in *n*-Dodecanol Solution

Keun-Ho Park[†] · Young-Min Jang^{*}

[†]*Dept. of Chemical Engineering, Changwon National University,*
**Dee Aen Coteck Co., Ltd. R&D center,*
Changwon, Gyeongnam, 641-773, Korea
(Received September 1, 2011 ; Accepted September 26, 2011)

Abstract : In this study, we are crystallized to the low density polyethylene (LDPE) micro-particles in *n*-dodecanol solution by thermally induced phase separation(TIPS) method. The Low density polyethylene micro-particles is used in a wide variety of polymer coatings and industrial application. The utility of that for a particular application depends on a number of factors such as the particle size and distribution, and chemical composition of the materials. However, there are still needs for new methods of preparation which will provide the structure with unique sizes. The widely used processes for micro-size particles are crystallization method and thermally induced phase separation. TIPS process based on the phase separation mechanism was performed for the LDPE system which undergoes liquid-solid phase separation. Effects of various operating parameters were examined on the structure variation of the particles. Professionality, take-up speed and crystallization rate depended on temperature and concentration of polymer in solution.

Keywords : *polymer coating, micro-particles, thermally induced phase separation(TIPS), Low density polyethylene(LDPE), liquid-solid phase separation.*

1. 서론

세계적으로 현재 범용으로 사용되고 있는

Low Density Polyethylene(LDPE, CAS No: 9002-88-4)은 영국의 F.W. Fawcett에 의해 처음으로 합성되었으며, 1933년 영국 ICI사의 연구진들에 의해 발견되어 1930년대 말경에 이르러서야 비로소 최초로 고압법의 공업적 생산이 이루어졌다. 그 후 촉매를 사용한 중압법, 저압

[†]주저자 (E-mail : khopark@changwon.ac.kr)

법에 의한 폴리에틸렌의 제조가 잇따라 개시되었다[1-3]. 현재는 국내에서는 LG화학 등에서 대량으로 생산하고 있다. 그리고 사출성형 용도로서의 LDPE는 생산성, 가격 및 가공성이 요구되는 제품에 사용되는데 유연성, 용이한 착색성 등으로 인해 쓰레기통, 주방용품, 장난감, 뚜껑, 인조 잔디 등으로 사용되어 용융지수 2~60 정도의 수지가 주로 사용된다. 주요한 용도를 살펴보면 LDPE는 중공성형, 전선피복, 발포제품, 파이프, 회전성형, 분말 코팅 등 여러 분야에 쓰이고 있는 중공성형의 대표적인 예로는 마요네즈나 케첩 용기 등의 눌러 짜내는 플라스틱 병(squeeze bottle)과 액체비누, 표백제, 부동액, 우유, 기타 음료나 화장품용기에도 강도와 내화학성이 우수하여 많이 사용된다.

최근 들어 실제산업에서 적용되고 있는 고분자 혼합물의 열유도 상분리법은 공업적으로 유용한 공중합체나 여러 가지 축합고분자화합물, 폴리올레핀, 블렌드를 포함한 열가소성 고분자를 이용한 여러 가지 다공성 고분자막 등의 제조에 많이 이용되고 있으며, 또한 고분자 미세입자 제조관점에서 광범위한 연구가 이루어지고 있음이 보고되고 있다[4].

상분리법으로 비용매 첨가에 의해 상분리가 유도되는 diffusion induced phase separation; DIPS법[5]과 냉각이나 가열에 의해 유도되는 열유도상분리법(thermally induced phase separation; TIPS)[6,7]이 있으며, 상분리는 고분자를 용매에 용해시킨 다음 냉각이나 가열시켜 상분리를 유도한다[8]. 이 두가지 방법은 모두 액-액 상분리와 액-고 상분리가 동반된다.

본 연구에서는 기존에 사용하고 있는 300 micro 이상의 LDPE 계통의 입자를 10 micro 이하로 제조하여 기존에 사용되고 있는 코팅에 대한 질적 향상과 경제성을 개선하기 위하여 용액상에서 micro-LDPE 입자의 결정화를 조사하였다.

2. 실험방법

2.1. 시약 및 분석

본 연구에 사용한 시약은 시판용의 EP급을 사용하였으며, PE는 LG화학에서 제조한 등록번호 MSDS-PE-031, 상품명 폴리에텐

(POLYETHENE), 분자량 13만~25만인 시판용을 사용하였다.

그리고 실험에서 결정화시킨 LDPE 입자의 특성 측정 및 분석에 사용한 기기는 Shimadzu사의 FT-IR 8100 series를 사용하였으며, 열분해 특성을 알아보기 위해서는 열 유속형 DSC (Shimadzu TA-B50 WSI : Differential Scanning Calorimeter)를 사용하였다. LDPE 입자 등의 열분해는 반응생성물을 전처리하지 않고 그대로 실험에 사용하였다. 시차주사열량계에 의한 실험조건은 질소분위기(100 mL/min) 하에서 시료량은 1.08 mg으로 하고 승온속도 10°C/min으로 유지했다. 시료용기는 평행용기로 알루미늄계를 사용하고, 실험개시온도는 25°C, 실험종료 온도는 400°C를 유지했다.[9-11]. 제조된 각 반응생성물과 표준물질을 조사하기 위해서는 일본국의 HITACHI Co.에서 제작한 model S-2400 SEM을 통하여 각각의 물질을 조사하였다[12].

2.2. 실험방법

열유도상분리법을 이용하여 *n*-dodecanol 등의 알코올 용매 속에서 LDPE 분말을 제조할 수 있으며, 제조된 분말은 에탄올로 정제를 하였다. 이렇게 얻어진 LDPE 입자를 다량의 용제 아세톤으로 세척을 행하였다.

본 연구에 사용한 장치는 injection nozzle를 부착한 4구 플라스크에 교반장치, 온도계 및 환류냉각기를 부착시켰으며, 반응장치는 Fig. 1에 나타내었다. 그리고 반응은 입상 LDPE와 라우릴 알코올을 출발물질로 하여 140°C로 가열 용융시킨 후에 폴리에틸렌이 완전히 용해될 때까지 계속 온도를 일정하게 유지하여야 하며, 완전히 용해시킨 다음 1시간 정도 동일온도로 지속시키고 계속 교반시키면서 냉각속도를 시간당 10°C로 제어시켰다. 이후 정치시켜 담점(cloud point)을 측정하고 충분히 정치하여 결정화한 후 여과하고 에탄올과 아세톤으로 세척한 후 감압 건조시켜 micro powder를 제조한다. 그리고 결정생성물을 완전하게 분리시키기 위하여 사전에 에탄올을 60°C로 가열한 후 연속적으로 추가하였다.



Fig. 1. Experimental apparatus.

3. 결과 및 고찰

3.1. LDPE의 결정화

본 연구에서는 열유도상분리법을 사용하여 라우릴 알코올 등을 140°C로 가온한 다음 여기에 LDPE 피상을 용융시킨 LDPE 용융액을 injection nozzle를 통하여 가한 후 이를 800 rpm으로 캡슐화하여 반응시키고, 결정화를 행하여 이들 마이크로 입자를 제조할 수 있었으며, 제조된 마이크로 입자는 에탄올로 결정화를 행한다. 이렇게 얻어진 LDPE 입자를 다량의 아세톤 등의 용제로 세척한다.

캡슐화된 결정생성물을 완전하게 분리시키기 위하여 미리 에탄올을 60°C로 가열한 후 5회를 반복하여 가하고 여과하여 결정화 된 LDPE 결정을 얻을 수 있었다[13,14].

LDPE 마이크로 입자의 결정화 생성시 형성되는 담점분포는 용매에 따라 다소 상이 하며, J. K. Kim 등[8,15,16]은 전체적인 담점 분포는 *n*-decanol계가 *n*-dodecanol 계보다 높은 경향을 나타낸다고 하였다. 그리고 LDPE, *n*-dodecanol 및 *n*-decanol의 용해도 매개변수(solubility parameter)는 16.6 MPa^{1/2}, 21 MPa^{1/2} 및 20.5 MPa^{1/2} 으로 나타났다[13]. 이 값으로부터 LDPE-*n*-dodecanol 계의 용해도 매개변수 값의 차가 4.4 MPa^{1/2}로 LDPE-*n*-decanol 계의 용해도 매개변수 값의 차 3.6 MPa^{1/2}보다 0.5 MPa^{1/2}이 더 크다. 따라서 LDPE-*n*-dodecanol 계의 상용성이 LDPE-*n*-decanol 계보다 더 나은 것으로 판단되어 낮은 담점분을 보일 것으로 예상되어진다.

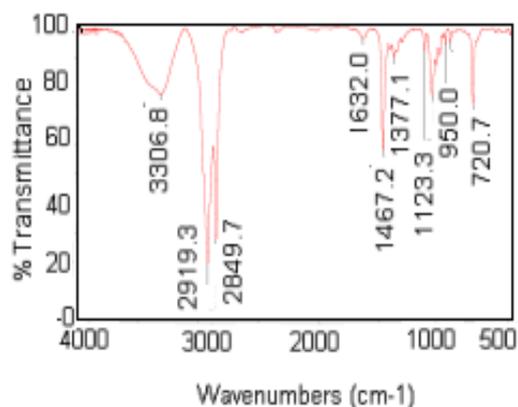


Fig. 2. FT-IR spectra of LDPE micro particle product.

Fig. 2는 결정화한 LDPE의 FT-IR을 분석한 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 폴리에틸렌에서의 전형적으로 나타나는 CH 신축진동은 파동수 2850 cm⁻¹과 2920 cm⁻¹ 부근에서 나타나며, 비교적 피크폭이 넓은 OH 신축진동 피크는 파동수 3310 cm⁻¹ 부근에서 나타남을 볼 수 있는데, 이것은 주로 공기 중에 함유되어 있는 수분의 영향으로 간주된다. 그리고 특히 첨가물에서 나타나는 1630cm⁻¹ 부근에서 나타나는 C=O 신축진동은 볼 수 없으며, 1470 cm⁻¹, 1380 cm⁻¹에 나타나는 피크는 에틸렌기의 CH₂-CH₂ 피크로 추정되어진다.

그리고 PE의 중요한 열적 특성을 알아보기 위하여 열 유속형 DSC를 사용하여 측정하였으며, DSC는 단위시간당 열량측정이 가능한 것으로 PE 등의 열분해는 결정화시켜 생성된 반응생성물을 전처리하지 않고 그대로 실험에 사용하였다. 시차주사열량계에 의한 실험조건은 질소분위기(100 mL/min)하에서 시료량은 1.08 mg으로 하고 승온속도 10°C/min으로 유지하였으며 시료용기는 평행용기로 알루미늄제를 사용하였다. 열분해 개시온도는 25°C에서 스타팅하였고, 종료 온도는 400°C로 세팅하여 측정된 결과를 Fig. 3에 나타내었다.

Fig. 3에서 보는 바와 같이 폴리에틸렌이 용융하는 온도인 110~133°C임을 알 수 있으며, LDPE는 106°C 부근에서 용융함을 확인할 수 있다.

Fig. 4는 생성된 결정성 LDPE powder의 형태를 알아보기 위하여 SEM 이미지의 크기를

각각 30,000배로 하여 그 형태를 검토한 것이다.

Fig. 4의 SEM 이미지에서 보는 바와 같이 주로 1.5 um 부근의 입자들로 이루어진 표면을 관찰할 수 있었으며, 이는 구의 형태를 취하는 입자가 많아 코팅용으로 사용하기에 적합한 것으로 추정할 수 있다. 전체적으로 관찰된 입자의 크기가 1.5 um에서 5.0 um에 이르는 것을 확인할 수 있어 크기를 만족하는 것으로 사료된다.

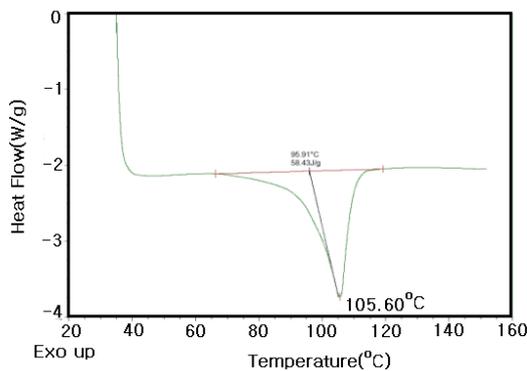


Fig. 3. DSC curve of LDPE micro particle product.

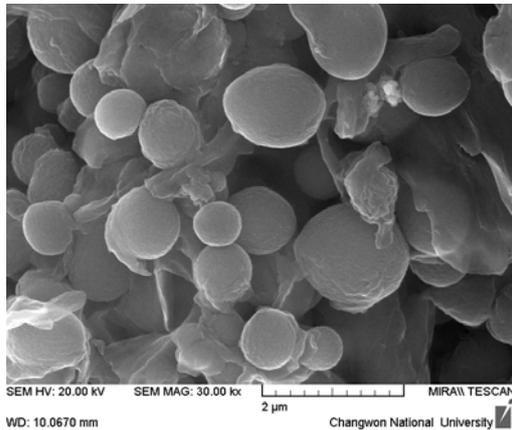


Fig. 4. SEM image of a polyethylene crystal(LDPE).

3.2. 폴리에틸렌 농도변화에 따른 마이크로 LDPE 입자 제조

마이크로캡슐화를 이용하여 제조한 용액은

냉각속도를 10°C/min로 일정하게 유지한 조건에서 결정화를 진행시켰으며, 폴리에틸렌의 농도를 0.025%에서 0.4%까지 농도를 증가시키면서 제조한 저밀도 폴리에틸렌 입자의 광학현미경 사진을 Fig. 5에 나타내었다. 사진으로부터 입자의 형상은 대체적으로 구형입을 알 수 있었으며, 농도를 증가시키에 따라 Fig. 5의 C와 D는 유사하나 전체적인 경향으로는 입경이 커짐을 볼 수 있다. 그리고 LDPE 농도를 증가시키에 따라 형성된 구형입자들 주위에 일부 판상형 입자들이 생성됨을 알 수 있다. Fig. 6은 마이크로 LDPE의 입자분포도를 나타낸 것이다. 제조된 입자의 평균입경, 가중평균입경을 각각 Table 1에 나타내었다. 고분자의 농도가 0.025%일 때 3.27 um, 0.4%일 때 7.01 um의 평균입경을 얻었으며, 입경이 대략적으로 2.14 배 증가하였다. 한편, 0.05%의 농도에서는 제조된 입자가 3.27~5.79 um범위에 분포를 하였으며, 0.4%의 농도에서는 5.79~8.48 um 범위에서 집중 분포되었다.

3.3. 용매변화에 따른 마이크로 LDPE 입자 제조

용매변화에 따라 제조되는 LDPE 입자의 형태를 알아보기 위하여 용매를 *n*-decanol 변화시켜 결정화를 진행시켰다.

Table 1. The average Crystal Grain Size in Formed LDPE/*n*-Dodecanol Solution According to Concentration of Polyethylene(%)

Concentration of LDPE(%)	Average crystal grain size(um)	Add to crystal grain size(um)
0.025	3.27	3.39
0.05	3.95	4.01
0.10	4.80	5.06
0.20	5.79	5.87
0.40	7.01	7.08

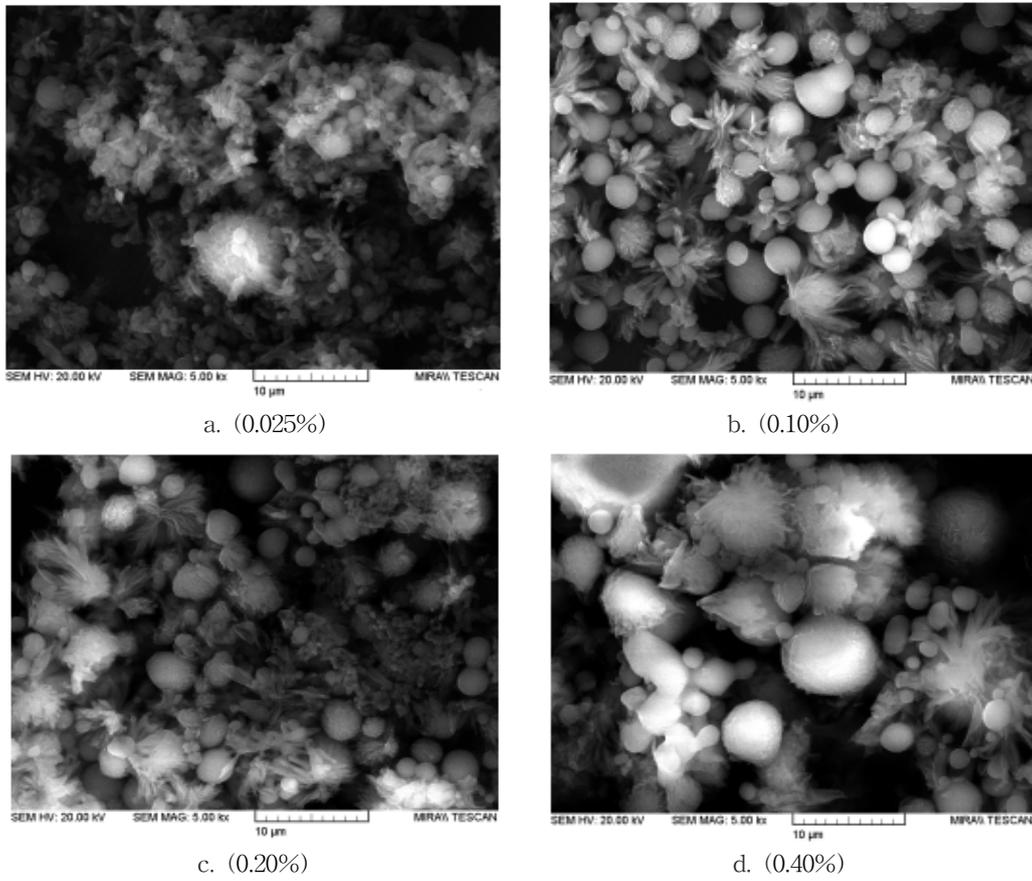


Fig. 5. SEM micrographs of LDPE particles.

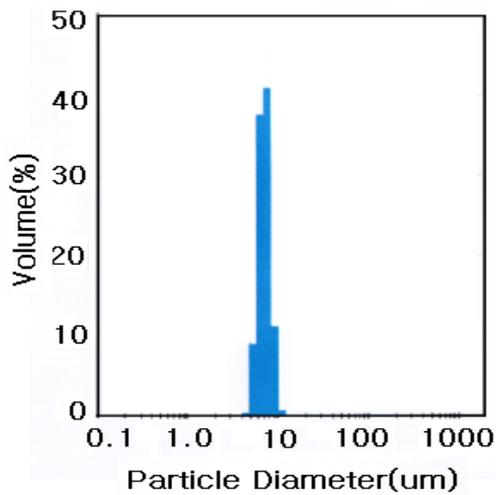
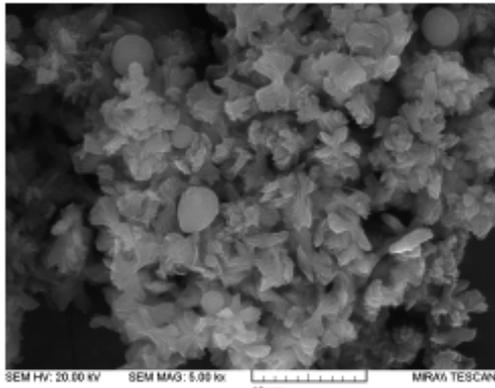
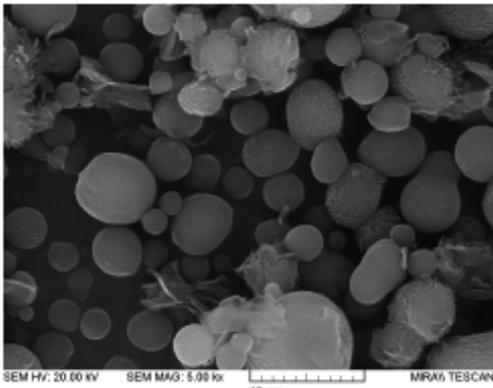


Fig. 6. Distribution chart of LDPE particles.

Fig. 7로부터 입자의 형상은 대체적으로 구형임을 알 수 있으며 농도를 증가시키면 LDPE 입경이 커짐을 볼 수 있다. 또한 고분자의 농도가 0.025%일 때 5.0 μm, 0.075%일 때 10 μm의 평균입경을 얻었으며, 입경이 대략적으로 2배 증가하였다. 입자의 분포를 나타내는 다분산도의 경우 0.025%에서 1.04, 0.075%에서 1.09가 얻어졌다. 실험결과로부터 0.075%의 농도에서는 제조된 입자가 5.0~7.0 μm범위에 집중적으로 분포를 하였으며, 0.1%의 농도에서는 6.0~10 μm 범위에 입경이 집중적으로 분포되었다.



a. (0.025%)



b. (0.075%)

Fig. 7. SEM micrographs of LDPE particles in 1-decanol solution.

4. 결론

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

1. 열분해시 25°C에서 400°C로 세팅하여 그 안정성을 측정한 결과 약 106°C 부근에서 용융하는 것을 알 수 있었으며, 분해개시온도 약 310°C, 그 후 분해상태를 지속하다가 약 330°C(T_g) 이상에서 에틸렌기가 완전히 분해됨을 알 수 있다.
2. SEM을 사용하여 제조된 각 PE 생성물의 이미지 분석를 보면 용액의 냉각속도를 1

0°C/min로 일정하게 유지한 조건에서 결정화시킨 폴리에틸렌의 농도가 0.025%에서 2배씩 증가시켜 0.4%까지 농도를 변화시킨 입자의 형상은 대체적으로 구형임을 알 수 있었으며, 농도를 증가시키에 따라 입경이 커졌다. 또한, 농도가 증가함에 따라, 구형 입자들 주위에 일부 판상형 입자들이 소량 생성됨을 알 수 있다.

3. 결정화된 micro-LDPE 입자의 평균입경은 고분자의 농도가 0.05%일 때 3.27 µm, 0.4%일 때 7.01 µm의 평균입경을 얻었으며, 입경이 약2.4배 증가하였다.

감사의 글

본 연구는 경상남도와 경남지방중소기업청에서 부분 지원하는 2010년도 산학협력 기업부설 연구소 지원사업의 지원에 의한 것이며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. 禹福均, "最新플라스틱材料", pp. 127-133, 大光書林, Seoul (1990).
2. H. Matsuyama, M. Teramoto, and M. Kuwana, Formation of polypropylene particles via thermally induced phase separation, *Polymer*, **41**, 8673 (2000).
3. H. Matsuyama, S. Berghmans, and D. R. Lloyd, Formation of anisotropic membranes via thermally induced phase separation, *Polymer*, **40**, 2289 (1999).
4. H. C. vedalia H. K. Lee Allan S. Myerson K. lemon, Thermally induced phase separation in ternary crystallizable polymer solutions, *J. Mem. Sci.*, **89**, 37 (1994).
5. V. La Carrubba, F. Carfi Pavia, V. Brucato, S. Piccarolo, and G. Ghersi, PLLA biodegradable scaffolds for angiogenesis via Diffusion Induced Phase Separation (DIPS), *Int. J. Mat. Form.*, **1(1)**, 623, 1960 (2008).
6. W. H. Hou and T. B. Lloyd, A new

- technique for preparing mono disperse polymer particles, *J. App. Poly. Sci.*, **45**, 1783(1992).
7. P. Schaaf, B. Lotz, and J. C. Wittmann, Liquid-liquid phase separation and crystallization in binary polymer systems, *Polymer*, **28**, 193 (1987).
 8. J. K. Kim and K. J. Kim, Phase equilibrium of polyethylene- dodecanol system, *Theo. App. Chem. Eng.*, **8(2)** 3481 (2002).
 9. Y. S. Lee and K. H. Park, A Study on the Thermal Stability of Chemical Products using Thermosetting Resin, *Eng. Res. Tech.*, **5**, 377 (2005).
 10. Chemical Engineering Research Information Center, "Differential Scanning Calorimeter (DSC)", 3rd ed, pp.25-28, Seoul (1980).
 11. K. C. Lee and K. H. Park, A Study on the Stability of Carpet by Thermal Decomposition, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **23(2)**, 147 (2006).
 12. K. H. Park, Electrochemistry Characterization of Nickel Using Ethanolamine Compound Additives, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **27(4)**, 531 (2010).
 13. J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Gulke, "Polymer handbook" 4th. ed., John Wiley & Sons, (1999).
 14. S. M. Yu and S. Mecking, Variable Crystallinity Polyethylene Nanoparticles, *Macromolecules*, **42**, 3669 (2009).
 15. K. J. Kim, J. K. Kim, and J. M. Lee, *Spring Conference of the Kor. Soc. Ind. Eng. Chem.*, P. 120 (2000).
 16. K. J. Kim, J. K. Kim, J. M. Lee, and I. H. Kim, *Fall Conference of the Kor. Soc. Ind. Eng. Chem.*, P. 95 (2001).