

열유도 상분리에 의한 선형 저밀도 폴리에틸렌 입자 제조에 관한 연구

박근호[†] · 장영민^{*}

[†]창원대학교 화공시스템공학과, ^{*}(주) 디앤코텍
(2011년 11월 10일 접수 ; 2011년 12월 10일 채택)

A Study on the Preparation of a Linear Low Density Polyethylene particles by Thermally Induced Phase Separation

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 November 10, 2011 ; Accepted December 10, 2011)

Abstract : We are crystallized to the linear low density polyethylene(LLDPE) particles by a thermally induced phase separation(TIPS). TIPS process based on the phase separation mechanism was performed for the LLDPE system which undergoes liquid-solid phase separation. The linear low density polyethylene particle formation occurred by the nucleation and growth mechanism in the metastable region. Although the growth rates depended on the experimental conditions such as the polymer concentration and temperature, the particles were larger when the polymer concentration was higher or temperature was higher. The particles were observed by SEM. The LLDPE particle size distribution became broader when the polymer concentration was higher.

Keywords : crystallization, thermally induced phase separation, leaner Low density polyethylene(LLDPE), polymer particle.

1. 서론

선형저밀도 폴리에틸렌(linear low density polyethylene, LLDPE)은 1968년에 Phillips Petroleum사가 낮은 압력에서 LLDPE를 개발하였다. 저밀도폴리에틸렌은 정제된 에틸렌을 고압, 고온에서 중합시키기 때문에 측쇄가 많고

그 측쇄의 길이나 늘어선 모양도 일정하지 않다[1-3]. 선형저밀도폴리에틸렌은 밀도가 0.915-0.940 g/cm³로 보통 저밀도에틸렌과 동일하지만 긴 측쇄가 없고 공중합에 의해 짧은 측쇄가 있는 분자구조를 가진다[1]. 선상저밀도폴리에틸렌의 제조법은 기상법과 액상법으로 크게 나뉘고 기상법은 상당히 낮은 압력과 온도에서 중합할 수 있고 액상법은 보통 고밀도 폴리에틸렌을 제조하는 저압법과 같이 지글러(Ziegler)

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

축매계에서 중합이 실시되고 있다. 모든 경우 정제된 에틸렌에 소량의 α -올레핀 co-monomer를 첨가하여 중합을 행한다. 한편, LLDPE의 용도를 보면 일반적으로 필름용은 LDPE만이 사용 중이었으나 고강도의 장점을 갖는 LLDPE가 출현함에 따라 LLDPE가 계속적으로 시장에서 다양하게 쓰이고 있다. 일반 포장용은 쇼핑백, 의류포장용 폴리백(Poly-bag), 펠렛(Pellet) 포장용, 수축필름용 등이고 농업용은 온상용, 텐넬용, 보온못자리 및 멀칭 필름 등이며 중포장용은 비료 수지 소금 및 세제 포대용 등이다.

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

상분리법으로 비용매 첨가에 의해 상분리가 유도되는 diffusion induced phase separation(DIPS)법[5]과 냉각이나 가열에 의해 유도되는 열유도 상분리법(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 연구에서 기존에 사용하고 있는 300 micro 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 : Differential Scanning Calorimeter)를 사용하였다. LLDPE 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 알루미늄제를 사용하고, 실험개시온도는 25°C, 실험종료 온도는 400°C를 유지했다.[9-11]. 제조된 각 반응생성물과 표준물질의 조사를 위해서는 일본국의 HITACHI(社)에서 제작한 model S-2400 SEM을 통하여 각각의 물질을 조사하였다[12].

2.2. 실험방법

열유도상분리법(thermally induced phase separation:TIPS)을 이용하여 n-dodecanol등의 알코올 용매 속에서 LLDPE입자를 결정화시켜 제조할 수 있었으며, 제조된 분말은 에탄올로 정제하였다. 이렇게 얻어진 LLDPE 입자를 다량의 용제 아세톤으로 세척하였다.

본 연구에 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 출발 물질로 하여 140°C로 가열 용융시킨 후에 폴리 에틸렌이 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 제조한다. 그리고 결정생성물을 완전하게 분리시키기 위하여 사전에 ethanol을 60°C로 가열한 후 연속적으로 추가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. LLDPE의 결정화

본 연구에서는 열유도상분리법을 사용하여 라우릴 알코올 등을 140°C로 가온한 다음 여기에 LLDPE 피상을 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.

구형화된 결정생성물을 완전하게 분리시키기 위하여 사전에 에탄올을 60°C로 가열한 후 5회를 반복하여 가하고 여과하여 결정화된 LLDPE 결정을 얻을 수 있었다[13].

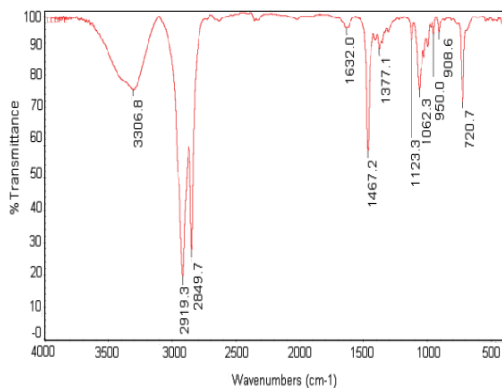


Fig. 1. FT-IR spectra of LLDPE micro particle product.

PE 미세입자의 결정화 생성시 형성되는 담점 분포는 용매에 따라 다소 상이 하며, J.K. Kim 등[14,15]은 전체적인 담점 분포는 decanol 계가 dodecanol 계보다 높은 경향을 나타낸다고 하였다. 그리고 polyethylene, dodecanol 및 decanol의 용해도 매개변수(solubility parameter)는 $16.6 \text{ MPa}^{1/2}$, $21 \text{ MPa}^{1/2}$ 및 $20.5 \text{ MPa}^{1/2}$ 으로 나타나 있다[13]. 이 값으로부터 PE-dodecanol 계의 용해도 매개변수 값의 차가 $4.4 \text{ MPa}^{1/2}$ 로 PE-decanol 계의 용해도 매개변수 값의 차 $3.6 \text{ MPa}^{1/2}$ 보다 $0.5 \text{ MPa}^{1/2}$ 이 더 크다. 따라서 PE-dodecanol 계의 상용성이 PE-decanol 계보다 더 나은 것으로 판단되어 낮은 담점을 보일 것으로 예상되어진다. Fig. 1은 결정화된 LLDPE의 FT-IR을 분석한 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 polyethylene에서의 전형적으로 나타나는 CH stretch는 wavenumber 2920cm^{-1} 과 2920cm^{-1} 부근에서 나타나며, 아주 OH stretch peak는 wavenumber 3430cm^{-1} 부근에서 나타남을 볼 수 있는데 이것은 주로 공기 중에 함유되어 있는 수분의 영향으로 간주된다. 그리고 특히 침

가물에서 나타나는 1630cm^{-1} 부근에서 나타는 C=O stretch는 볼 수 없으며, 1470cm^{-1} , 1380cm^{-1} 에 나타나는 peak는 ethylene group의 $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ peak로 추정되어진다.

그리고 LLDPE의 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 mg 으로 하고 승온속도 10°C/min 으로 유지하였으며 시료용기는 평행용기로 알루미늄제를 사용하였다. 열분해 개시온도는 25°C 에서 개시하였고, 종료 온도는 400°C 로 설정하여 측정된 결과를 Fig. 2에 나타내었다.

Fig. 2에서 보는 바와 같이 LLDPE가 용융하는 온도인 $120\sim 160^\circ\text{C}$ 임을 알 수 있으며, LLDPE는 70°C 에서 용융하기 시작하여 130°C 부근에서 완전히 용융하는 것임을 알 수 있다.

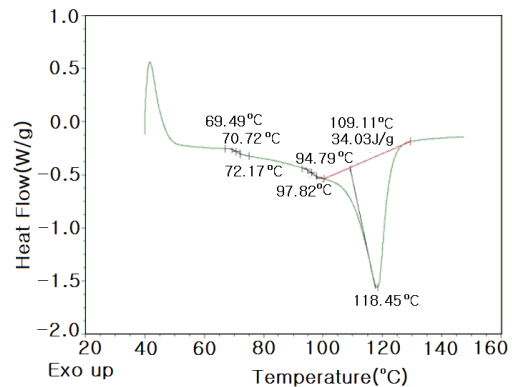


Fig. 2. DSC curve of LLDPE micro particle product.

3.2. PE의 농도변화에 따른 LLDPE Microparticles 제조

LLDPE의 입자를 제조하기 위하여 용액의 냉각속도를 10°C/min 로 일정하게 유지한 조건에서 냉각시켰으며, 선형저밀도폴리에틸렌의 농도를 0.025%에서 0.2%로 변화시켜 제조된 저밀도 폴리에틸렌 피상입자의 광학현미경 사진을 Fig. 3에 나타내었다. 사진으로부터 입자의 형상은 대체적으로 구형임을 알 수 있었으며, 농도를 증가시킴에 따라 입경이 커졌다. 또한, 농도가

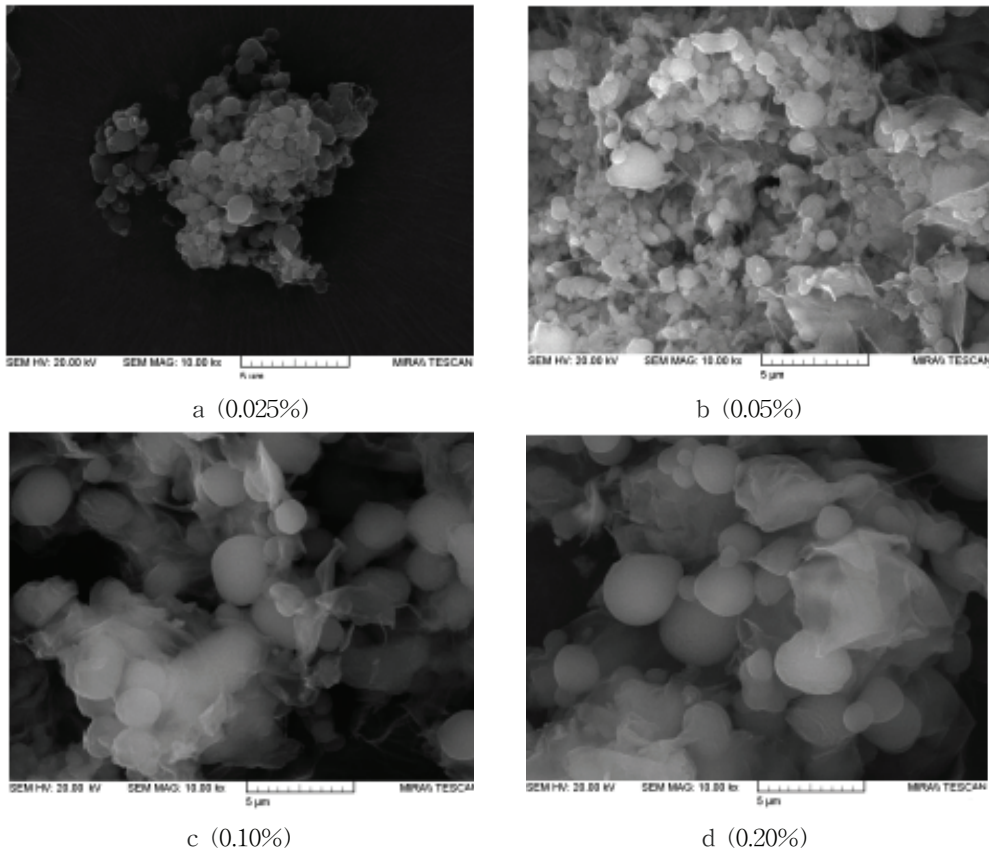


Fig. 3. SEM micrographs of LLDPE particles.

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.

실험결과로부터 TIPS법에 의해서 단분산도를 가진 입자제조가 가능함을 알 수 있다. 0.025%의 농도에서는 제조된 입자가 0.9 - 1.3 μm 범위에 집중적으로 분포를 하였으며, 0.2%의 농도에서는 3.4-3.8 μm 범위에 입경이 집중적으로 분포되어 있음을 알 수 있었다.

3.3. PE의 용매변화에 따른 LLDPE Microparticles

용매변화에 따르는 LLDPE의 입자제조시에도

전자의 경우와 같은 동일 조건을 유지시켰다. 용액의 냉각속도를 역시 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 로 일정하게 유지한 조건에서 냉각시켰으며, 용매변화에 따르는 선형저밀도폴리에틸렌의 농도도 마찬가지로 0.025%에서 0.1%로 변화시켰으며, 제조된 선형저밀도폴리에틸렌 입자의 광학현미경 사진을 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 입자의 형상은 대체적으로 구형임을 알 수 있었으며, 농도를 증가시킴에 따라 입경 또한 커졌다. 그리고 폴리머의 농도가 증가함에 따라, 구형입자들 주위에 일부 타원상형 입자들이 생성됨을 볼 수 있다. 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 0.1%일 때 7.1 μm 의 평균입경을 얻었으며, 0.1%일 때는 입경이 대략적으로 1.64배 증가하였다. 실험결

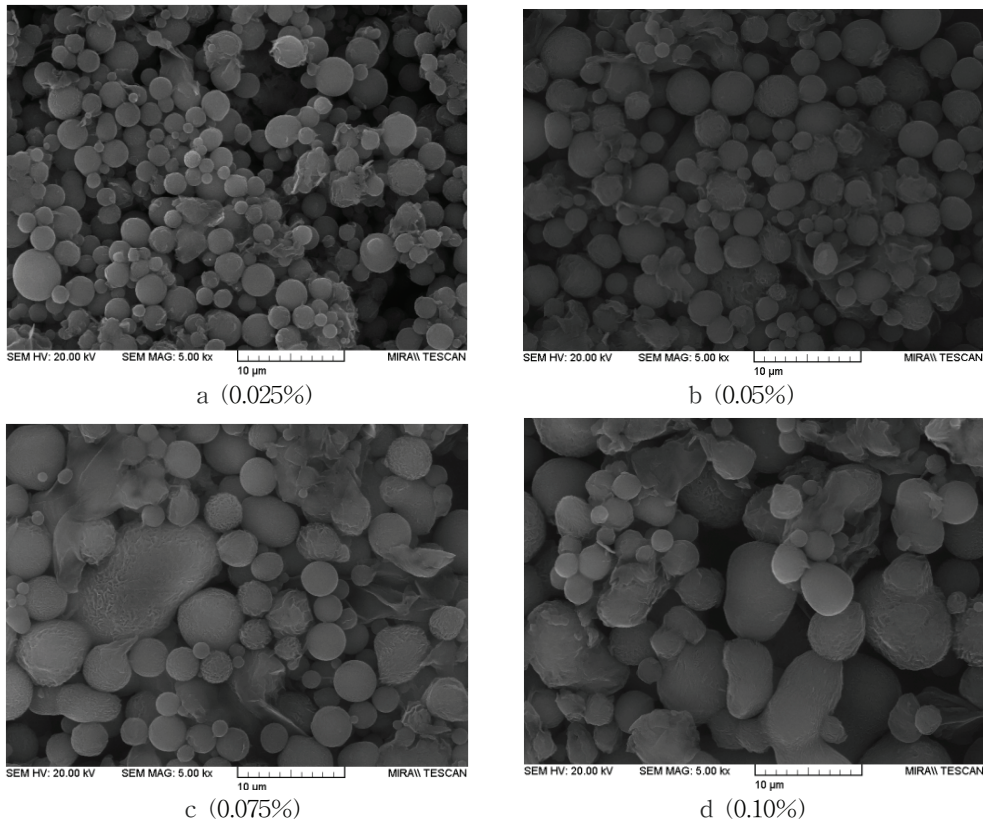


Fig. 4. SEM micrographs of LLDPE particles in n-decanol solution.

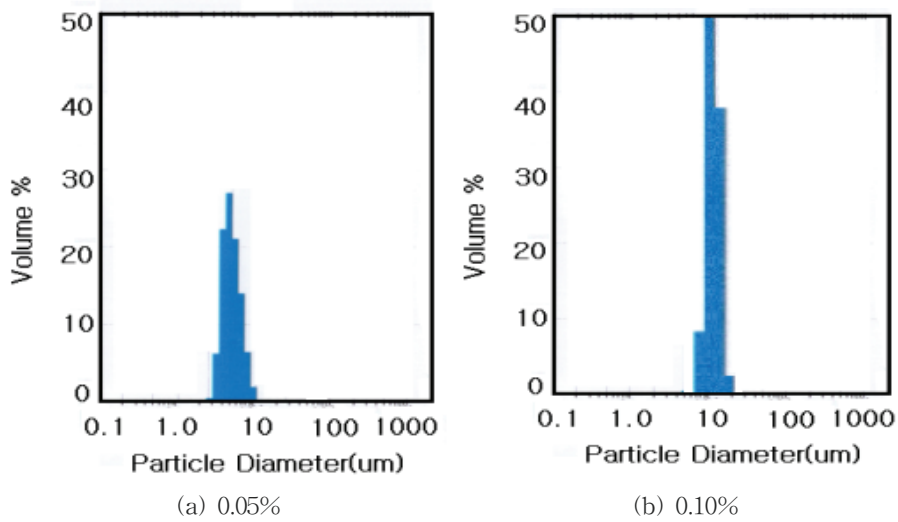


Fig. 5. Distribution chart of LLDPE particles.

과로부터 전자와 마찬가지로 단분산도를 가진 입자제조가 가능함을 알 수 있다. 0.10%의 농도에서는 제조된 입자가 5.0 - 9.2 μm 범위에 집중적으로 분포되어 있음을 알 수 있었다.

Fig. 5는 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.

4. 결론

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

1. 열분해시 25°C에서 400°C로 setting하여 그 안정성을 측정된 결과 약 120°C 부근에서 용융하는 것을 알 수 있었다.
2. 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. 또한, 농도가 증가함에 따라, 구형 입자들 주위에 일부 판상형 입자들이 소량 생성됨을 알 수 있다.
3. 결정화된 micro-LDPE 입자의 평균입경은 고분자의 농도가 0.025%의 농도에서는 제조된 입자가 0.9 - 1.3 μm 범위에 집중적으로 분포를 하였으며, 0.2%의 농도에서는 3.4 - 3.8 μm 범위에 평균입경을 얻었으며, 입경이 약3.1배 증가하였다.

감사의 글

본 연구는 경상남도와 경남지방중소기업청에서 부분 지원하는 2010년도 산학협력 기업부설

연구소 지원사업의 지원에 의한 것이며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. D. E. James "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", ed by H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, G. Menges, and J. I. Kruschwitz, Vol. 6, 2nd ed. pp. 385, 429, John Wiley & sons Inc., New York (1985).
2. Z. J. A. Komon and G. C. Bazan, *Macromol Rapid Commun.*, **22**, 407 (2001).
3. R. Quijada, R. Rojas, G. C. Bazan, Z. J. A. Komon, R. S. Mauler, and G. B. Galland, *Macromolecules*, **34**, 2411 (2001).
4. K. H. Park, A Study on the Crystallization of Low Density Polyethylene Microparticles in n-Dodecanol Solution, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **28(3)**, 306 (2011).
5. V. La Carrubba, F. Carfi Pavia, V. Brucato, S. Piccarolo, and G. Gherzi, 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 Metal Using Corrosion Inhibitors Containing Amide Functional Group, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **28(1)**, 48(2011).
 13. J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke, "Polymer handbook" 4th. ed., John Wiley & Sons, (1999).
 14. K. J. Kim, J. K. Kim, and J. M. Lee, *Spring Conf. Kor. Soc. Ind. Eng. Chem.*, P. 120 (2000).
 15. K. J. Kim, J. K. Kim, J. M. Lee, and I. H. Kim, *Fall Conf. Kor. Soc. Ind. Eng. Chem.*, P. 95 (2001).