

LLDPE/LDPE 혼합물의 유변 물성과 필름 제조

오 장 훈

(주)유공 대덕기술원
(1995년 5월 1일 접수)

Rheological Properties and Film Fabrication of LLDPE/LDPE Blends

Jang Hoon Oh

Yukong, Ltd., Taedok Institute of Technology, Taejeon 305-370, Korea
(Received May 1, 1995)

요 약

LLDPE/LDPE 혼합물의 유변 물성, 필름 가공 특성, 필름 물성 및 LLDPE의 extrudate 표면 상태를 살펴 보았다. LLDPE에 LDPE를 혼합함으로써 용융 강도가 크게 향상 되는 것을 볼 수 있었으며 혼합비에 따라 필름의 기계적 물성이 변화하는 것을 볼 수 있었다. 즉 최고의 물성을 나타내는 적절한 혼합 비율이 존재하였다. 본 논문에 사용된 LLDPE/LDPE 혼합물에 있어서는 LDPE의 함량이 15~30 wt% 일 때 가장 우수한 기계적 물성을 얻을 수 있었다. LLDPE 필름의 표면 불량 문제를 보기 위하여 capillary를 이용하여 LLDPE extrudate의 표면 뒤틀림(distortion)의 진행 순서를 살펴 본 결과, 전단 응력이 0.23 MPa일 때 sharkskin이 발현함을 볼 수 있었다.

Abstract - Rheological properties and film fabrication characteristics of LLDPE/LDPE blends were studied. Mechanical properties of blown film were also studied. The melt strength of LLDPE was increased by increasing LDPE blend ratio and maximum mechanical properties were obtained at specific blend ratio. Synergistic effects in zero-shear viscosity, melt strength and mechanical properties of blown film were observed when 15~30 wt% of LDPE was blended. The phenomenon of extrudate distortion, which is called melt fracture, was studied for LLDPE using capillary die. Sharkskin of the extrudate was experimentally observed at the shear stress of 0.23 MPa.

Keywords: LLDPE/LDPE blends, melt strength, sharkskin, melt fracture, rheological properties, mechanical properties, film

1. 서 론

1970년대 후반 선형 저밀도 폴리에틸렌(linear low density polyethylene, LLDPE)이 상용화된 후 20여 년 동안 가공성 및 물성에 대한 연구가 계속되어 왔으며, 그 용도가 지속적으로 개발되어 왔다. LLDPE는 제조 공정상에 butene-1, hexene-1, octene-1 등의 α -olefin 계열의 comonomer 사용으로 인해 폴리에틸렌 주쇄(main chain)에 짧고 규칙적인 사슬가지(chain

branch)가 선형으로 배열되어 있다. 즉 LLDPE에는 일정 길이(예로 octene-1 copolymer의 경우 hexyl branch)의 사슬가지가 존재한다. 따라서 긴 사슬가지 구조를 갖는 고압법 저밀도 폴리에틸렌(low density polyethylene, LDPE)에 비해 그 분자 구조는 선형에 가까운 편이고, 분자량 분포는 일반적으로 중량평균분자량(M_w)과 수평균분자량(M_n)의 비의 값(M_w/M_n)이 4보다 작다.

LLDPE 필름은 인열 강도, 인장 강도, 충격 강도, 열

접착 및 열융합성이 뛰어나며 기존의 고압법 LDPE보다 뽑힘성(drawability)이 우수하므로 보다 얇은 두께의 필름까지도 생산이 가능하다. 하지만 위의 구조적인 특징에 의하여 LLDPE의 블로우 필름 가공시 낮은 전단 속도 의존성 및 온도 의존성으로 인해 높은 점도 특성을 갖기 때문에 가공할 때 부하가 많이 걸리며 표면 불량이 나기 쉽다. 또 LLDPE의 특성상 용융 강도(melt strength 또는 melt tension)가 약하기 때문에 버블 안정성(bubble stability) 측면에서 어려움이 있다. 이를 해결하기 위하여 필름 제조시 2~3 mm 정도의 갭(gap)을 갖는 다이를 사용하면 멜트프랙처와 같은 필름의 표면 불량 현상을 줄여 줄 수 있지만 버블 안정성 및 냉각 측면에서는 불리한 면이 있다. 또한 넓은 다이 갭에서 얇게 뽑은 필름은 machine direction(MD) 및 tranverse direction(TD) 물성의 균형이 원하는 만큼 되지 않을 수도 있기 때문에 되도록이면 좁은 다이 갭으로 표면 불량 없이 필름을 뽑을 수 있으면 여러 물성 측면이나 냉각 측면에서 잇점이 있으나 가공성이 떨어지는 단점이 있다.

LLDPE 필름의 가공성 향상 및 버블 안정성을 위해서 많은 경우 LDPE를 혼합하여 필름을 제조한다[1]. 따라서 본 연구에서는 LLDPE/LDPE 혼합물의 유변 물성 특성, 필름 제조 특성 및 필름 물성에 대해 고찰하고, 아울러 LLDPE 가공에서 혼하게 될 수 있는 표면 불량 현상에 대해서 고찰하고자 한다.

2. 실 험

2.1. 원료 및 블렌드의 물성 측정

본 연구에 사용된 원료는 상용 LLDPE와 LDPE였으며, 이들의 분자량, 분자량 분포 및 열적 특성을 Table 1에 나타내었다. 블렌드의 물성을 측정하기 위하여 각각의 조건에 해당하는 원료를 소형 twin screw plasticorder (Brabender PL2000)를 이용하여 용융 혼합(melt blending)하였다. 순수 LLDPE에서부터 LDPE 함량이 15, 30, 50 그리고 70 wt%인 LLDPE와 순수 LDPE를 100 RPM, 170~190°C 배럴 온도 조건에서 용융 혼합한 후 시편을 만들어 동적 점도를 Rheometrics Mechanical Spectrometer (RMS 800)로 측정하였고, Instron capillary를 이용하여 전단 점도를 측정하였으며, 광학 현미경을 이용하여 extrudate의

Table 1. Characteristics of experimental samples

	M_w	M_w/M_n	T_m	T_c	ΔH_f
LLDPE	186000	4.0	123.5°C	103.8°C	127.9 J/g
LDPE	161000	5.2	109.6°C	93.1°C	101.1 J/g

표면 상태를 관찰하였다. 또한 capillary 및 GÖ TTFERT사의 Rheotens를 이용하여 용융 강도[2,3]를 측정하였다. 용융 강도를 측정할 때 사용된 capillary는 3 mm 직경에 $L/D=25$ 이었고, 피스톤 속도는 2 cm/min (토출량 $Q=1$ g/min) 이었다. 인취 거리를 8 cm로 하여 1.2 mm/sec²의 조건에서 실험하였다.

2.2. 필름 제조 실험 및 물성 측정 실험

블로우 필름기의 스크류는 직경이 50 mm, 길이(L/D)가 24인 배리어(barrier) 스크류를 사용하였으며, 2.3 mm 갭을 갖는, 직경이 150 mm인 spiral 다이로 두께가 190 μ m인 필름을 제조하였다. 냉각은 dual-lip air ring으로 하였는데 결빙선(frost line)은 55 cm 높이에 형성되었고, 팽창비(blow up ratio, BUR)는 2.0이었다. 이 때의 인취 속도는 3.3 m/min이었다. 배럴의 구간별 온도는 160-170-180-190-200°C, 다이의 구간별 온도는 200-210-210°C이었고, 스크류 회전 속도는 66 rpm이었다. 제조된 필름의 기계적 물성은 Instron 4301 인장시험기를 사용하여 ASTM D0638 및 D 1004의 방법으로 측정하였다. 상온에서 인장 시험기의 인취 속도(crosshead speed)는 500 mm/min이었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 유변 물성

3.1.1. 점도 특성

Fig. 1에 순수 LLDPE와 LDPE의 점도 특성을 나타내었다. LDPE는 frequency(ω)가 증가함에 따라 LLDPE에 비하여 점도가 급격하게 감소하여 낮은 전단 속도에서는 LLDPE의 점도가 훨씬 작지만 상업적인 압출 생산 라인의 전단 속도인 높은 전단 속도에서는 LDPE의 점도가 훨씬 작음을 알 수 있다. LLDPE 함량에 따른 $\omega=0.1$ rad/sec에서의 점도 특성을 Fig. 2에, $\omega=100$ rad/sec에서의 점도 특성을 Fig. 3에 나타내었다. $\omega=100$ rad/sec에서는 LLDPE 함량에 따라 점도가 선형적으로 증가하는 반면 $\omega=0.1$ rad/sec에서는

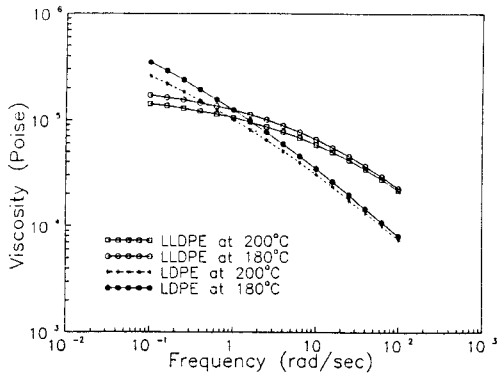


Fig. 1. Viscosity characteristics of experimental samples.

positive deviation을 하는 것을 볼 수 있다. 이러한 이유는 긴 사슬가지를 가진 LDPE가 선형인 LLDPE와 혼합될 때 branching 정도에 따라 그 효과가 달리 나타나기 때문이다. Branching의 정도가 낮을 때에는 분자간 얽힘(intermolecular entanglements)이 우세한 반면, branching 정도가 심할 때에는 분자 크기(molecular size)가 작아지는 hydrodynamic volume 효과가 우세하다. 동일 분자량을 갖는 선형 고분자와 긴 사슬가지를 가진 고분자를 비교하면 branching 정도가 낮을 때에는 긴 사슬 가지를 가진 고분자의 점도가 높지만, branching 정도가 심할 때에는 선형 고분자의 점도가 높다. 긴 사슬가지를 가진 고분자의 농도에 따라 이러한 현상이 나타나기 때문에 LLDPE/LDPE 혼합물에서만 이 현상을 볼 수 있고 LLDPE/HDPE 혼합물이나 LDPE/LDPE 혼합물에서는 이 현상을 볼 수 없다(4-6). Fig. 2에서 보면 약 30 wt%의 LDPE가 섞였을 때 가장 높은 점도를 나타낼 수 있다. Fig. 2에 심벌로 표시된 실험 데이터는 Dobrescu(7)가 제안한 다음의 실험식(그림에서 실선으로 표시됨)으로 잘 나타낼 수 있었다.

$$\log \eta = v_{LD}^2 \log \eta_{LLD} + 2 J v_{LD} v_{LD} (\log \eta_{LLD} \log \eta_{LD})^{\frac{1}{2}} + v_{LD}^2 \log \eta_{LD}$$

여기서 η , η_{LLD} 및 η_{LD} 는 $\omega=0.1$ rad/sec에서의 블렌드, LLDPE 및 LDPE의 점도이고 J는 변수인데 1.058로 계산이 되었다. v_{LLD} 와 v_{LD} 는 각각 LLDPE와 LDPE의 부피분율이다.

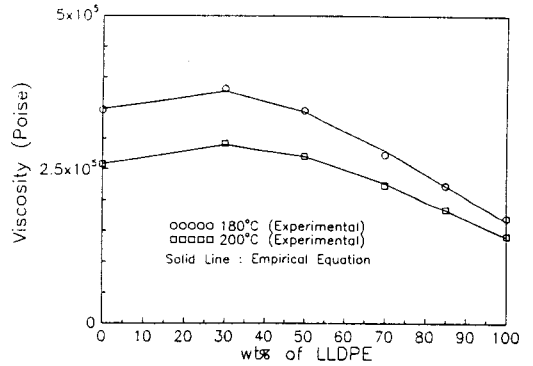


Fig. 2. Viscosity characteristics at 0.1 rad/sec as a function of wt% of LLDPE.

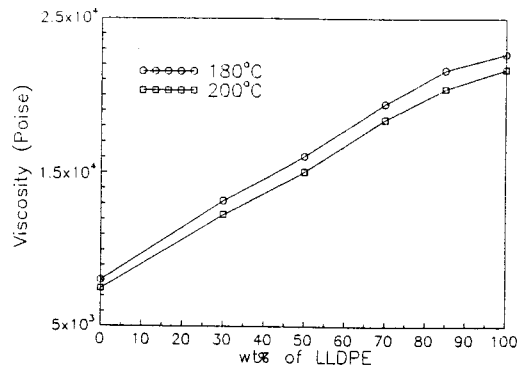


Fig. 3. Viscosity characteristics at 100 rad/sec as a function of wt% of LLDPE.

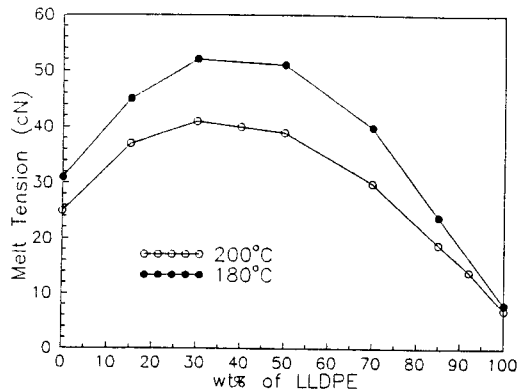


Fig. 4. Melt tension characteristics as a function of wt% of LLDPE.

3.1.2. 용융 강도 특성

Fig. 4에 LLDPE 함량 변화에 따른 용융 강도 특성

을 나타내었다. 그림에서 보듯이 LLDPE만의 용융 강도는 상당히 약하지만 LDPE를 혼합할수록 급격하게 커지는 것을 볼 수 있다. LLDPE/LDPE 혼합물의 용융 강도가 LDPE 단독의 용융강도보다 커지는 것도 볼 수 있다. 이러한 이유도 위에서 설명한 바와 같다. 역시 30 wt%의 LDPE가 섞였을 때 용융강도가 제일 크다. LLDPE/LDPE 혼합물에서 zero-shear viscosity, 용융 강도 및 extrudate swell에 있어서 synergistic effects가 나타남은 잘 알려져 있다(4). LDPE를 혼합하면 LLDPE단독만으로 필름을 생산할 때보다 버블 안정성이 훨씬 좋아지는 이유는 이러한 현상에 기인한다.

3.2. 필름 가공 및 필름 물성

3.2.1. 필름 가공시 압출 특성

Fig. 5는 plasticorder에서 용융 혼합할 때의 용융 온도와 스크류에 걸리는 토크(torque)를 나타낸 것이다. LLDPE 원료의 점도 특성상 LLDPE 함량이 증가할수록 내부 마찰에 의한 발열로 용융 온도가 증가하고 토크가 많이 걸림을 알 수 있다. 이러한 이유로 인해 LLDPE 전용 압출기의 스크류와 배럴이 다른 원료에 비해 마모가 더 빨리 되는 편이다. Fig. 6은 LLDPE 함량 변화에 따른 압출량의 변화를, Fig. 7은 스크류 선단부에 걸리는 용융 압력의 변화를 나타낸 그림이다. 같은 rpm에서 LDPE의 압출량이 LLDPE보다 작은 것은 온도 및 전단 속도에 따른 점도 변화가 훨씬 커서 점도가 상당히 작아졌기 때문으로 볼 수 있다. 즉 LDPE의 경우 LLDPE에 비한 ΔP 의 감소량보다 η 의 감소량이 훨씬 크기 때문이다. 이러한 결과는 다음 식에 의하여 잘 설명될 수 있다(8).

$$Q = \alpha N - \beta \frac{\Delta P}{\eta}$$

여기에서 α, β 는 스크류 구조에 따라 정해지는 값이고 N은 회전수, ΔP 는 압력 손실, η 는 점도를 나타낸다.

3.2.2. 필름 물성

Fig. 8~Fig. 11은 LLDPE 함량 (즉 LDPE 함량) 변화에 따른 필름의 여러 기계적 물성들을 정리한 그림이다. Fig. 8~Fig. 10은 ASTM D0638 방법으로 측정된 것이고, Fig. 11은 ASTM D1004 방법으로 측정된 것이다. 그림에서 보듯이 LDPE 대비 LLDPE의 우수한 물성들을 확인할 수 있고 적정한 LDPE 함량에서 각 물성들의 최고치가 존재함을 알 수 있다. TD toughness와 TD tear strength는 LDPE 함량이 15 wt%일

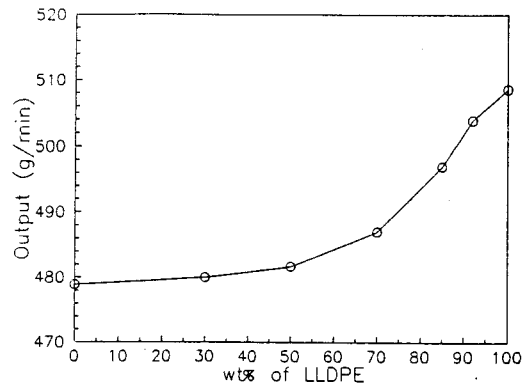


Fig. 6. Output characteristics of blend as a function of wt% of LLDPE.

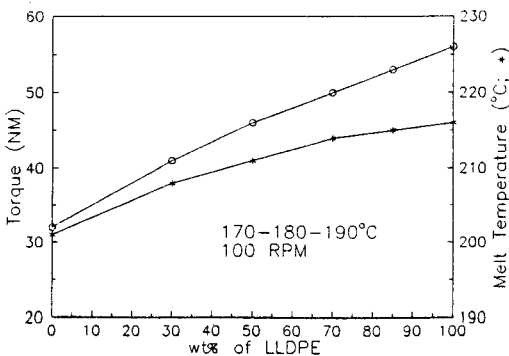


Fig. 5. Torque and melt temperature characteristics at 100 rpm as a function of wt% of LLDPE.

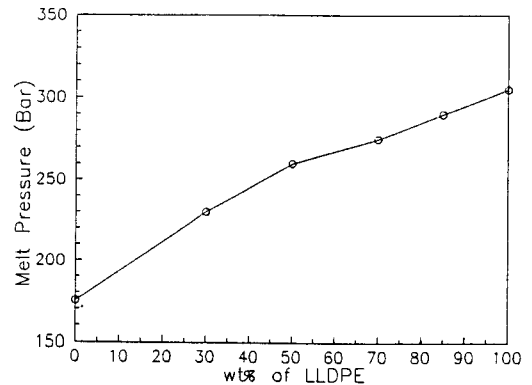


Fig. 7. Melt pressure at screw tip as a function of wt% of LLDPE.

때, MD toughness, MD tear strength와 % strain at break는 LDPE 함량이 30 wt%일 때 최고의 물성을 나타내었다. 따라서 LDPE의 혼합 비율을 조절함으로써 원하는 기계적 물성을 갖는 필름을 제조할 수 있을 것으로 사료된다.

3.3. Extrudate 표면 상태

LLDPE 블로운 필름을 가공할 때 가장 문제가 될 수 있는 것은 표면 불량 문제이다. 실제로 필름 가공에 있어서 압출량의 증대를 막는 것은 표면이 깨끗하게 나오지 않는 경우이다. 이것은 다이 내에서의 전단 응력의 크기, 다이 직경, 다이 L/D, 다이 재질, 다이 내부의 표면 상태, 수지의 종류, 고분자 첨가제 등에 따라 많이 달라진다(9-11). 따라서 이에 대한 연구도 최근에 와서 활발하게 진행되고 있다. Capillary를 이용한 실험 결과와 실

제 필름 가공의 결과는 많이 다를 수 있지만 LLDPE의 특성을 살피고 간접적인 도움을 얻고자 capillary extrudate를 관찰하였다. Capillary 결과와 실제 다이의 결과가 다른 이유는, capillary에서는 유동면의 평형 상태가 이루어지지 않는 반면(원료가 capillary 배럴 내에 대략 5분 정도 있다가 밀려 나옴), 필름 가공시에는 고분자 용융체가 연속적으로 공급되면서 평형 상태가 이루어지기 때문이다. 또한 다이 구조 및 재질, 표면 상태가 다른 것도 원인이 될 수 있다. 이와 같은 이유들로 인해 capillary에서 구한 임계값(critical value)보다 큰 영역에서도 필름이 별 무리없이 가공되는 경우가 있다. Fig. 12를 보면 extrudate의 표면 상태가 압출 속도에 따라 어떻게 변해 가는지 알 수 있다. 깨끗한 표면(그림(a)의 AB부분)이 광택을 잃고(그림(a)의 BC부분)나면 sharkskin 형태의 표면 이상(그림(a)의 CD부분)이 생

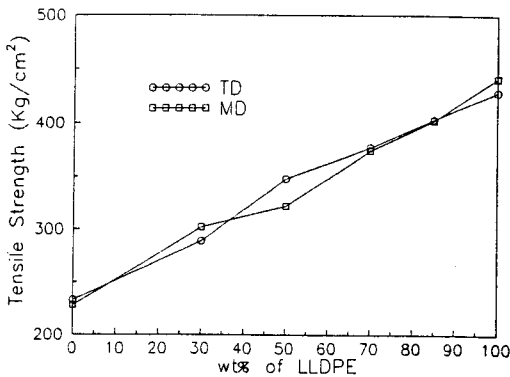


Fig. 8. Tensile strength of film as a function of % of LLDPE.

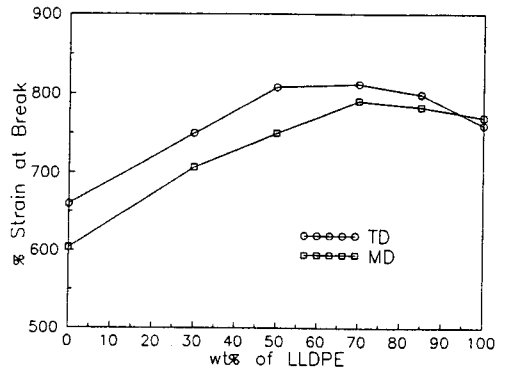


Fig. 10. % strain at break of film as a function of wt% of LLDPE.

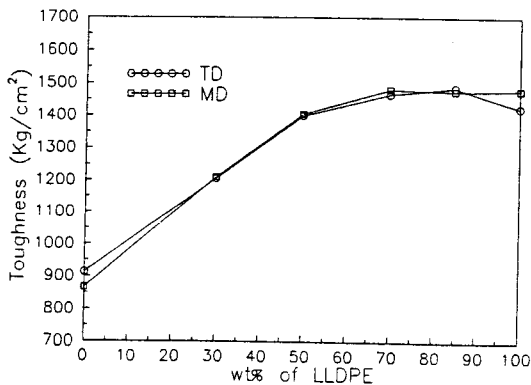


Fig. 9. Toughness of film as a function of wt% of LLDPE.

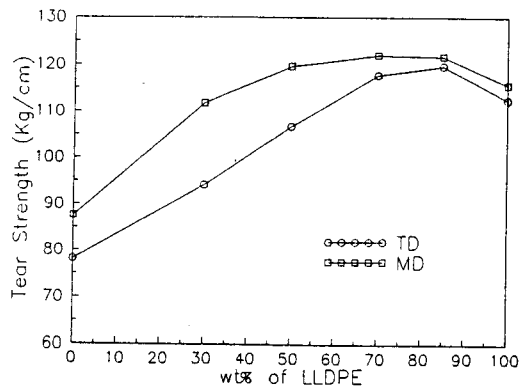


Fig. 11. Tear strength of film as a function of wt% of LLDPE.

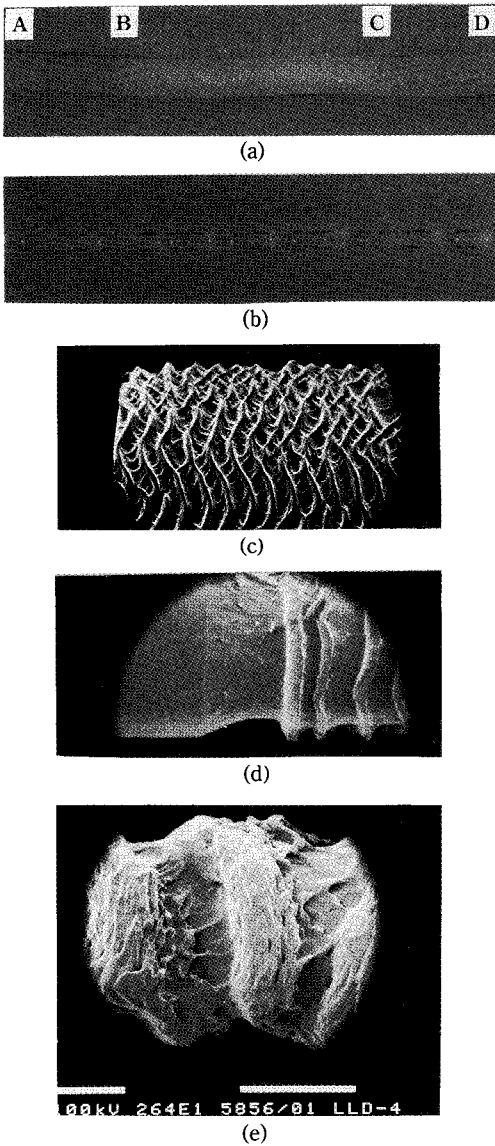


Fig. 12. Photographs of the extrudate: (a) development of surface distortion, (b) periodic slip-stick phenomenon at shear stress of 0.34 MPa. (c) sharkskin surface (26X) at shear stress of 0.23 MPa, (d) slip-stick surface (26X) at shear stress of 0.34 MPa (e) irregular melt fracture surface (26X) at shear stress of 0.54 MPa.

김을 알 수 있다. 좀 더 속도가 빨라지면 slip-stick 현상이 생기고, 더 속도가 빨라지면 불규칙한 melt fracture가 생김을 볼 수 있다[12]. Sharkskin이 생길 때에는

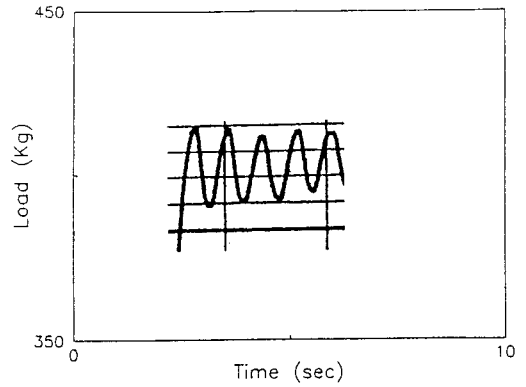


Fig. 13. Load oscillation at shear stress of 0.34 MPa.

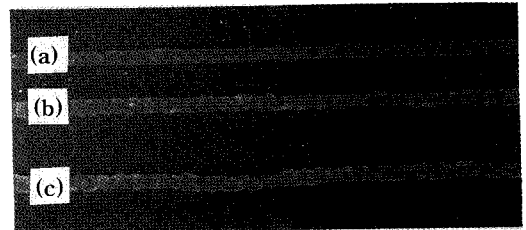


Fig. 14. Photograph of extrudate at shear stress of (a) 0.19 MPa, (b) 0.3 MPa, (c) 0.48 MPa in LLDPE/LDPE blend (70/30).

규칙적인 ridge가 흐름 방향에 수직으로 생김을 볼 수 있다. Sharkskin이 생기기 시작하는 점에서 전단 속도에 따른 전단 응력의 기울기가 변한다고 보고되어 있다 [13, 14]. Fig. 13에서 보듯이 slip-stick 현상이 주기적으로 생기는 영역에서는 압력(즉 capillary에 걸리는 load 값)이 주기적으로 변함을 볼 수 있었다[15, 16]. Fig. 13은 전단 응력이 0.34 MPa일 때의 시간에 따른 load 값의 변화를 나타낸 것이다. 다이 랜드 영역에서의 slip 현상이 필름의 melt fracture와 같은 표면 이상의 원인일 것으로 자주 거론되고 있다. 따라서 다이 재질을 바꾸어 고분자 원료와 금속 다이엔 사이의 adhesion을 향상시키거나, 고분자 원료에 adhesion promoter를 처방하면 표면 이상 현상을 많이 없앨 수 있는 것으로 나타나 있다[13, 17]. melt fracture가 생기는 임계 전단 응력(critical shear stress)은 0.1~0.4 MPa 정도로 알려져 있지만, 그 원인에 대해서는 통일된 이론이 없다[18-21]. Fig. 14는 LLDPE/LDPE가 70/30 비율로 섞인 혼합물의 표면 뒤틀림의 진행 순서를 나타낸 것인데 순수 LLDPE만의 경우보다 경계가 분명하지

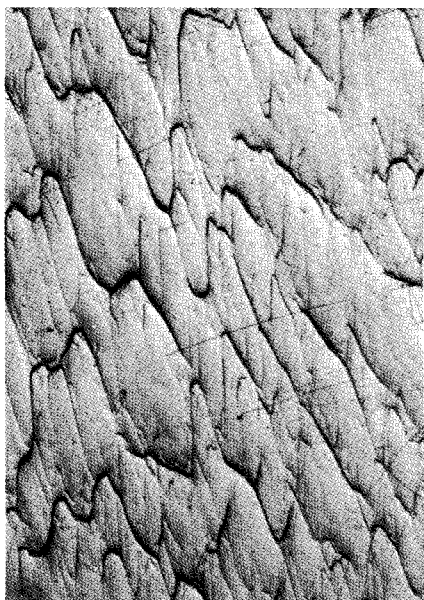


Fig. 15. Photograph of film surface with sharkskin (10X).

않고 뒤틀림의 정도가 작으며 불규칙한 멜트 프랙처가 생김을 알 수 있다. LDPE를 섞었을 때에는 slip-stick 현상이 나타나지 않았다. Fig. 15는 표면 불량인 생김 필름의 한 예인데 가공시 다이 온도가 충분히 올라가지 않거나 다이 랜드 면이 깨끗하지 못하였을 때 생겼다. 이와 같이 필름의 표면 불량이 생기면 필름이 상품으로서의 가치가 없기 때문에 이를 없애기 위해서 많은 연구가 진행되고 있다[21-24].

4. 결 론

상용 LLDPE와 LDPE를 사용하여 LLDPE/LDPE 혼합물의 유변 물성, 필름 가공 특성, 필름의 기계적 물성을 살펴 보았다. LLDPE 단독으로는 용융강도가 약하여 두꺼운 두께의 블로운 필름을 가공하기가 어렵지만 LDPE를 혼합하면 용융 강도가 크게 향상되어 쉽게 가공되는 것을 볼 수 있었다. LDPE가 30 wt% 섞었을 때 LLDPE/LDPE 혼합물의 용융강도가 제일 크게 나타났다. 같은 rpm에서는 LDPE의 압출량이 LLDPE보다 작았는데 이는 전단속도에 따른 LDPE의 점도 변화가 LLDPE에 비해 훨씬 커서 LDPE의 점도가 작기 때문이었다. 제조된 필름의 기계적 물성이 LDPE 혼합비에 따라 변화하는 것으로부터, 최고의 기

계적 물성을 나타내는 적절한 혼합 비율이 존재함을 볼 수 있었다. 본 논문에 사용된 LLDPE/LDPE 혼합물에 있어서는 LDPE가 15~30 wt% 섞었을 때 최고의 물성이 나왔다. 이로부터 LDPE의 혼합 비율을 조절함으로써 원하는 기계적 물성을 갖는 필름을 제조할 수 있음을 볼 수 있었다. LLDPE 필름의 표면 불량 원인을 파악하기 위하여 capillary를 이용하여 LLDPE extrudate의 표면 뒤틀림(distortion)의 진행 순서를 살펴 보았는데, 전단 응력이 0.23 MPa일 때에는 육안으로 sharkskin을 볼 수 있었다.

참고문헌

1. T. A. Huang and G. A. Campbell, *Adv. Polym. Technol.*, **5**(3), 181 (1985).
2. R. K. Bayer, H. Schreiner and W. Ruland, *Rheol. Acta*, **17**, 28 (1978).
3. R. K. Bayer, *Rheol. Acta*, **18**, 25 (1979).
4. A. Ghijssels, J.J.S.M. Ente and J. Raadsen, *Intern. Polym. Proc.*, **VII**, 44 (1992).
5. B. H. Bersted et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 1001 (1981).
6. B. H. Bersted, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 3751 (1985).
7. V. Dobrescu, *Polymer Bulletin*, **5**, 75 (1983).
8. J. F. Agassant et al., "Polymer Processing - Principles and Modeling", Hanser Publishers, Munich, 1991, p196.
9. X. Wang, B. Clement, P.J. Carreau and P. G. Lafleur, *Polym. Eng. Sci.*, **34**(13), 1047 (1994).
10. R. H. Moynihan, D. G. Baird and R. Ramanathan, *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, **36**, 255 (1990).
11. A. V. Ramamurthy, *J. Rheol.*, **30**(2), 337 (1986).
12. A. Aji, S. Varennes and H. P. Schreiber, *Polym. Eng. Sci.*, **33**(23), 1524 (1993).
13. A. V. Ramamurthy, *Adv. Polym. Technol.*, **6**(4), 489 (1986).
14. D. S. Kalika and M. M. Denn, *J. Rheol.*, **31**(8), 815 (1987).
15. A. Weill, *Rheol. Acta*, **19**, 623 (1980).
16. J. Molenaar and R. J. Koopmans, *J. Rheol.*, **38**(1), 99 (1994).
17. P. J. Halley and M. E. Mackay, *J. Rheol.*, **38**(1), 41 (1994).
18. C. Rauwendaal, "Polymer Extrusion", Hanser

- Publishers, Munich, 1986, p315.
19. C. Tzoganakis and B. C. Price, *J. Rheol.* **37**(2), 355 (1993).
 20. S. J. Kurtz, *Proc. IX Intl. Congress on Rheology*, Mexico, 399 (1984).
 21. D. G. Baird and P. P. Tong, *ANTEC*, 1095 (1995).
 22. V. Firdaus and P. P. Tong, *J. Plastic Film & Sheeting*, **8**, 333 (1992).
 23. S. J. Kurtz, *ANTEC*, 454 (1993).
 24. P. P. Tong and V. Firdaus, *ANTEC*, 457 (1993).