

반응 용융 가공에 의한 고밀도 폴리에틸렌의 가교 특성 연구

이중록 · 이등근 · 홍순만* · 강호중†

기능성 고분자 신소재 연구센터, 단국대학교 고분자공학과

*한국과학기술연구원 고분자하이브리드센터

(2005년 3월 22일 접수, 2005년 7월 7일 채택)

Crosslinking Characteristics of High Density Polyethylene by Reactive Melt Processing

Jong Rok Lee, Dong Gun Lee, Soon Man Hong*, and Ho-Jong Kang †

Center for Advanced Functional Polymers,

Dept. of Polymer Sci. and Eng., Dankook University, #8 Hannam-dong, Yongsan-ku, Seoul 140-714, Korea

*Polymer Hybrid Research Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-796, Korea

(Received March 22, 2005; accepted July 7, 2005)

초록 : 고밀도 폴리에틸렌(HDPE)에 과산화물 가교제인 dicumyl peroxide(DCP)와 perbutyle peroxide(PBP)를 각각 첨가하여 반응 용융 가공 조건이 HDPE의 가교 특성에 미치는 영향을 살펴보았다. 용융 가공 시 가교제 첨가에 따라 가교에 의한 용융점도 증가에 의하여 믹서의 토크가 증가하는 것으로 보아 반응 용융 가공에 의한 가교 HDPE가 형성됨을 확인할 수 있었으며 그 결과, HDPE의 용융점도는 증가하며 밀도 및 용융온도 그리고 용융엔탈피의 감소가 초래됨을 알 수 있었다. 가교 HDPE는 HDPE에 비하여 강도가 우수한 반면 상대적으로 낮은 신율을 보이며 이러한 현상은 가교제로 PBP를 사용했을 경우 더 두드러짐을 확인하였다. 가교 HDPE의 기계적 물성은 반응 가교온도 150 °C에서 가장 높음을 알 수 있는 반면 반응 가공시간에는 큰 영향을 받지 않음을 확인하였다.

Abstract: Reactive melt processing has been carried out to investigate crosslinking characteristics of high density polyethylene (HDPE) with dicumyl peroxide (DCP) and perbutyle peroxide (PBP). The increase of torque in the internal mixer indicated that the crosslinking in HDPE has been occurred by peroxides. As a result, the substantial decrease of density, melting temperature, and melt enthalpy were found while the melt viscosity increased in partially crosslinked HDPE. In the mechanical properties of partially crosslinked HDPE, the increase of maximum strength and the decrease in elongation at break were clearly noticed and these were more pronounced when PBP was applied as a crosslinking agent. It seems that the maximum strength was obtained with reactive processing temperature at 150 °C, however, the mixing time did not affect to the strength of partially crosslinked HDPE.

Keywords: high density polyethylene, reactive processing, crosslinking, peroxide.

1. 서론

폴리에틸렌(PE)은¹ 가장 대표적인 범용 고분자로서 다양한 산업 분야의 기초 소재로 사용되고 있다. PE는 필름가공, 중공성형, 사출성형, 파이프 가공 등에 적용되고 있으며 얻어진 성형체의 물성 증가를 위한 다양한 연구가 수행되어 왔다. 특히, 가교제(crosslinking agent)를 이용하여 PE의 물성을 증가시키는 연구는 다양한 가교제의 종류만큼이나 여러 가지 형태로 그 연구가 진행되어져왔다.^{2,4}

현재 사용되고 있는 가교제는 ketone peroxide, peroxyketals, hydroperoxide, dialkyl peroxide, diacyl peroxide 등의 과산화물이 주로 사용되고 있으며 이러한 과산화물을 이용한 가교는 지방족탄화수소를 갖는 폴리에틸렌과 함께 불포화탄화수소 그룹을 가지고 있는 대표적인 고분자들 즉, 폴리에스테르, EVA, 폴리스티렌, ABS 등에도 적용되고

있다.⁵⁻¹¹ PE 가교는 주로 저밀도 폴리에틸렌(LDPE)과 선형 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE)에 과산화물 가교제를 첨가하여 가교하는 형태가 대부분이었다.^{12,15} 그 이유는 가교 시 고분자 구조 내에 가지 사슬이 많을수록 망상구조의 형성이 용이하여 가교효율이 더 좋아지기 때문이다. 가교제를 이용한 가교 LDPE는 가교제의 종류와 함량, 가교온도 그리고 가교시간을 조절함에 따라 최종 제품의 물성을 결정하는 중요한 요인이 되는 것으로 알려져 있다.¹⁶ 고밀도 폴리에틸렌(HDPE)은 LDPE에 비하여 상대적으로 우수한 물성을 가지고 있기 때문에 가교제를 이용한 물성 증가에 대한 필요성이 상대적으로 적다. 하지만 최근 HDPE의 재활용에 대한 관심이 높아짐에 따라 재활용에 의해 감소된 폐 HDPE의 물성 증가에 대한 연구가 요구되어지고 있다.

본 연구에서는 재활용 HDPE의 물성을 높이기 위한 기초 연구로서 HDPE에 과산화물 가교제를 첨가하여 용융 반응가공에 따른 가교 가능성을 타진하여 보며 아울러 가교 조건을 달리하여 가교시킨 HDPE의 기계적 물성, 밀도 변화, 열적 특성 그리고 유변학적 특성에 대해 살

†To whom correspondence should be addressed. E-mail: hjkang@dku.edu

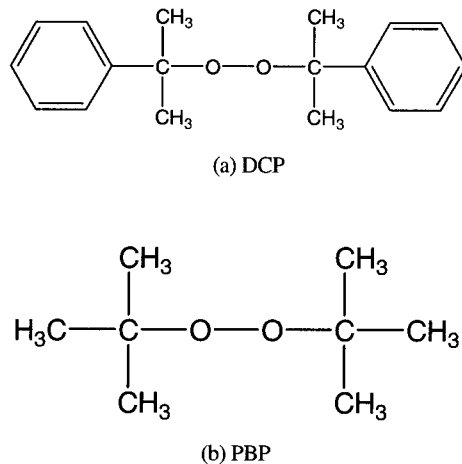


Figure 1. Chemical structure of peroxides used in the study.

펴보았다.

2. 실험

2.1 재료 및 시료 제조

본 연구에서 사용된 고밀도 폴리에틸렌(HDPE)는 melt index(MI)가 0.24인 삼성토탈(주) HDPE(P200A)를 사용하였으며 가교제는 dicumyl peroxide(DCP)와 perbutyle peroxide(PBP)를 시그마 알드리치에서 구입하여 사용하였으며 Figure 1에 이들의 화학구조를 나타내었다. 가교제 열분해특성을 알아보기 위해 Mettler사의 열중량분석기(model : TGA-30)를 사용하여 150 °C에서의 등온 열분해와 상온에서 400 °C 까지 10 °C/min의 가열속도로 동적 열분해를 동시에 수행하였다. 이때 시료의 무게는 5~10 mg으로 하였다. HDPE를 가교제와 혼합하기 위하여 HAAKE사의 internal mixer(model : Rhomix 600P)를 사용하였으며 이때 최적의 가교 조건을 찾기 위하여 가교제의 함량을 0.1~0.3 wt%로 조절하였다. 가공온도와 가공시간은 150~165 °C와 5~20분으로 각각 달리하여 반응 용융 가공하였다. 반응 용융 가공 시 가교의 발생을 확인하는 방법으로서 internal mixer에서 용융 혼합을 하면서 가공시간에 따른 토크의 변화를 측정하였다.

2.2 가교 HDPE의 물성 측정

LLOYDE 사의 만능재료시험기(UTM model : LR-10K)를 사용하여 KS M 3006 규정에 따라 최대강도, 인장강도, 신율을 측정하였으며 충격강도를 측정하기 위하여 Rheometrics사의 고속충격강도측정기(high rate impact tester model : RIT)를 사용하였다. 가교 정도를 확인하는 방법으로서 비중법을 이용하여 HDPE의 밀도를 측정하였으며 이와 함께 Instron사의 용융점도측정기(model : Capillary Rhometer 3211)를 사용하여 용융점도를 함께 측정하였다. 아울러 가교된 HDPE의 열적 특성을 살펴보기 위해 Mettler사 시차주사열량계(model : DSC-822)를 사용하였다. 이때 시료의 무게는 5~10 mg으로 하였으며 질소기류 하에서 10 °C/min의 승온 속도로 상온에서 200 °C까지 scanning 하였다.

3. 결과 및 토론

3.1 반응 용융 가공에 의한 HDPE의 가교

Figure 2는 150 °C에서 HDPE의 반응 용융 가공 시 internal mixer 내

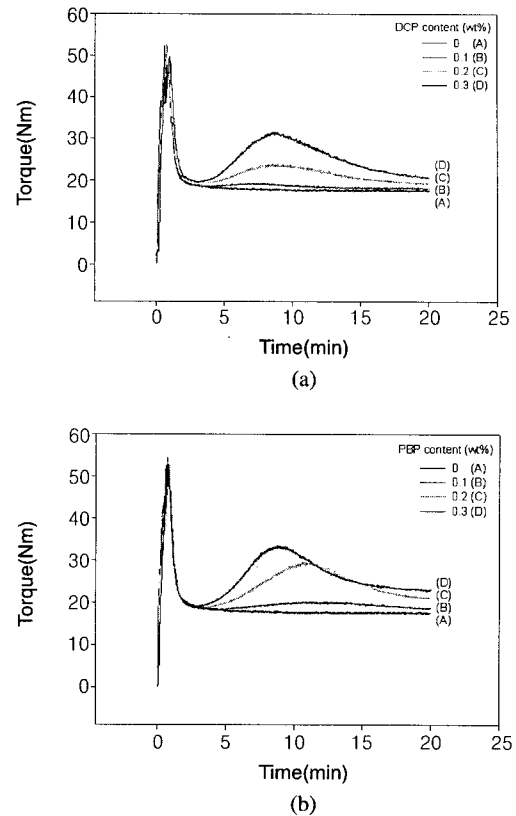


Figure 2. Torque variation in the course of HDPE mixing with crosslinking agents as a function of processing time at 150 °C. (a) DCP and (b) PBP.

부에 걸리는 토크 값을 첨가된 가교제의 종류와 함량에 따라 나타내었다. 믹싱 초기의 토크 값의 증가는 HDPE 펠렛을 internal mixer에 투입할 때 HDPE의 완전 용융이 일어나기 전까지의 높은 점도에 기인하는 것이나 HDPE가 완전히 용융되면 점도가 떨어짐에 따라 토크가 급격히 감소함을 알 수 있다. 가교제가 첨가되지 않은 HDPE와는 달리 가교제가 첨가되면 mixing 시간 3분 이후부터 토크가 다시 증가됨을 보이며 이러한 현상은 가교제의 함량이 증가될수록 보다 선명하게 확인할 수 있다. 토크의 증가는 DCP와 PBP가 열분해되어 HDPE에 라디칼을 형성시키고 이들 라디칼이 가교 결합을 시작하면 HDPE에 부분 망상구조가 형성되어 점도가 증가되기 때문이다. 이러한 토크 값의 증가는 첨가된 가교제의 종류와 함량에 따라 다소 다르지만 mixing 시간이 8~10분이 되었을 때 최대가 됨을 확인할 수 있다. 또한 Figure 2(b)에서 보는 바와 같이 DCP에 비하여 PBP를 가교제로 사용했을 0.2 wt% 첨가의 경우 토크 값이 더 큼을 알 수 있으며 이는 PBP가 DCP에 비하여 가교 효율이 더 높음을 의미한다. 과산화물과 HDPE의 가교 반응에 있어서 과산화물(RO-OR)이 열분해 되면 O-O 결합이 끊어져 라디칼이 형성 되고 이렇게 형성된 라디칼은 HDPE와 결합하여 사슬내에 -CH₂·를 공격해서 새로운 라디칼을 형성하고 이러한 과정들이 반복되면서 HDPE의 가교가 진행된다. Figure 1에서 보는 바와 같이 PBP의 경우 사슬 말단이 메틸기이며 DCP 경우 말단이 페닐기로 되어 있기 때문에 PBP가 DCP에 비해 덜 bulky한 그룹으로 이루어져 라디칼 형성 후 HDPE와 쉽게 결합하고 따라서 PBP를 사용할 경우 DCP에서 보다 가교가 더 잘 이루어지게 된다. PBP의 경우 DCP와는 달리 가교제의 함량이 증가될수록 빠른 mixing 시간에 토크 값이

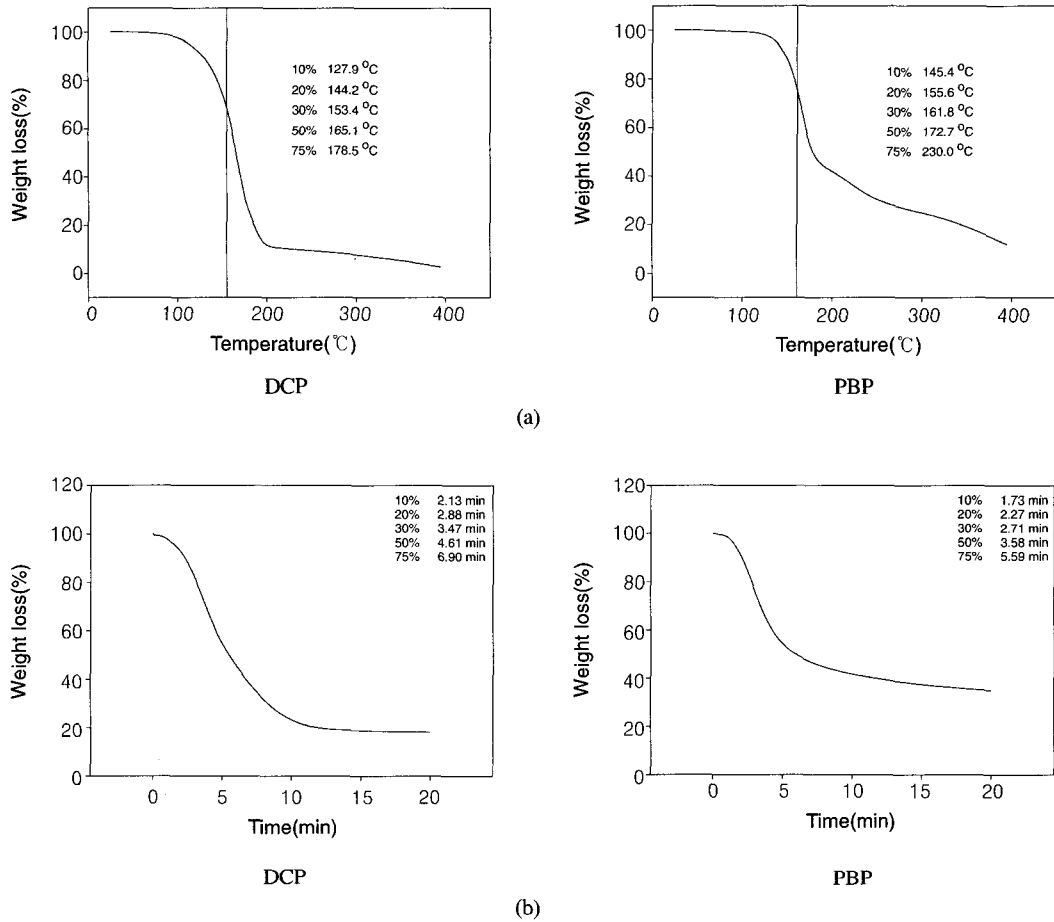


Figure 3. Thermal degradation of peroxides used in this study. (a) dynamic scanning(heating rate 10 °C/min) and (b) isothermal scanning at 150 °C.

최대가 됨을 보이는데 이는 PPB가 DCP에 비하여 열분해 속도가 빠르며 HDPE에 라디칼 형성이 용이하여 가교 반응이 잘 일어나는 것을 다시 한번 반증하며 이러한 라디칼의 형성은 가교제의 함량에 비례하기 때문이다.

Figure 3에 DCP와 PBP의 동적(승온속도 10 °C/min) 및 150 °C에서의 등온 열분해 TGA 곡선을 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 DCP의 경우 165 °C에서 분해가 최대로 일어나며 PBP의 경우 172 °C에서 최대 분해(50% 분해)가 일어남을 알 수 있다. 150 °C 등온 곡선의 경우 그림에서 보는 바와 같이 DCP와 PBP 모두 3분부터 열분해가 일어나기 시작하고 DCP의 경우 13분 후 80%, PBP 15분 후 60%의 가교제가 분해되고 더 이상의 분해가 일어나지 않음을 알 수 있다. 즉, internal mixer의 토크가 최대가 되는 10분 이후에는 가교제의 분해가 최소화되어 더 이상의 가교 반응이 HDPE에 일어나지 않기 때문에 Figure 2에서와 같이 토크 값이 더 이상 증가하지 못하고 감소됨을 알 수 있었다. 이러한 결과로부터 HDPE가 LDPE에 비하여 가지 사슬이 상대적으로 매우 적으나 과산화물의 첨가에 의하여 라디칼이 형성되며 이들이 가교반응을 하는 용융 반응 가공이 가능함을 확인할 수 있다. 반응 용융 가공에 의해 증가된 토크는 다시 감소함을 보이는데 이는 mixing 시간이 증가할수록 viscous heating에 의한 점도 감소가 일어나고 이에 따라 토크가 감소하는 것으로 생각할 수 있다.

3.2 가교 HDPE의 물성 변화

반응 용융 가공에 의하여 HDPE에 부분 가교 반응이 일어났음을

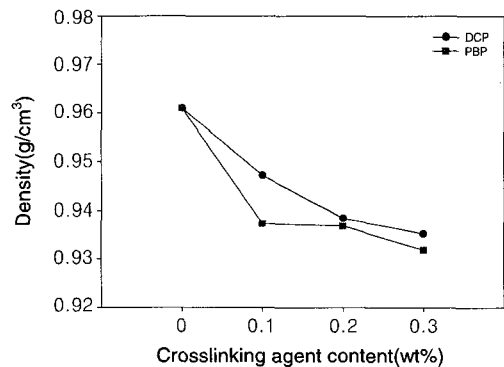


Figure 4. Effect of partial crosslinking on the density of HDPE(processing condition: 150 °C, 40 rpm, 10 min).

확인하기 위하여 용융 가공 후 HDPE의 밀도, 열적특성 그리고 유연 특성을 측정하여 Figures 4~6에 나타내었다. Figure 4에서 보는 바와 같이 가교제의 함량이 증가할수록 밀도가 감소함을 확인할 수 있다. 이러한 감소는 DCP의 첨가에서 보다는 PBP의 첨가 시 감소 폭이 클 수 있다. 용융 반응 가공에 의한 HDPE의 부분 가교는 결정성 고분자인 HDPE의 결정 형성을 방해하고 그 결과, 용융 반응 후 결정화도의 감소에 의하여 HDPE의 밀도가 감소하게 된다. 즉 가교제의 함량이 많아질수록 가교 정도가 증가되며 반면에 밀도는 감소하게 된

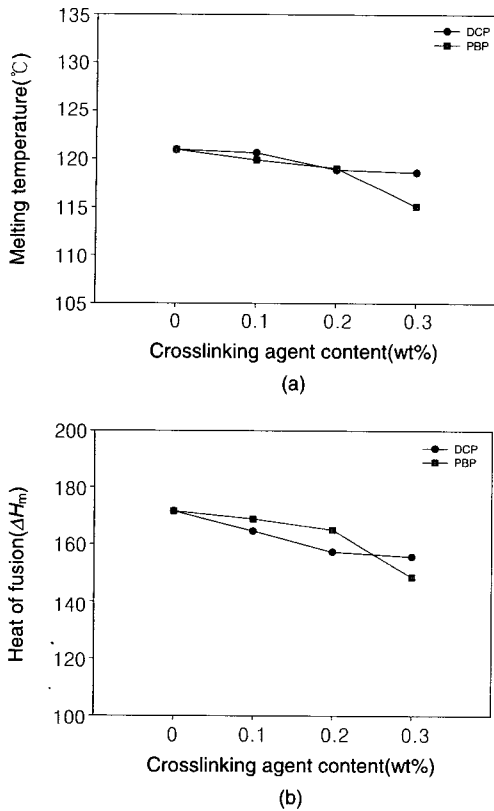


Figure 5. Thermal properties of crosslinked HDPE : (a) melting temperature and (b) heat of fusion (processing conditions: 150 °C, 40 rpm, 10 min).

다. Figure 2의 반응 용융 가공 시 토크 변화의 결과에서 보는 바와 같이 PBP의 경우 가교 효율이 높아 DCP가 첨가된 HDPE에 비하여 가교 정도가 높고 따라서 PBP가 첨가된 HDPE의 밀도가 더 낮아짐을 확인할 수 있다.

Figure 5에 부분 가교된 HDPE의 열적 특성을 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 가교에 의한 결정화도 감소에 따라 가교제의 함량이 증가할수록 용융온도와 용융엔탈피가 감소됨을 알 수 있다. 또한 그림에서 보는 바와 같이 밀도의 결과와는 달리 PBP에 의하여 가교된 HDPE가 DCP에 의하여 가교된 HDPE의 용융온도와 용융엔탈피는 오차범위 내에서 유사함을 보인다. 이는 사용 가교제의 종류에 따른 결정화도의 변화가 열적특성보다는 밀도에 더 민감하게 영향을 미침에 기인한다.

Figure 6에 DCP와 PBP의 함량에 따른 용융점도를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 순수한 고밀도 폴리에틸렌과 비교하여 가교제의 함량을 증가시킬수록 용융점도가 증가됨을 알 수 있다. 이는 가교제의 첨가에 의하여 부분 가교가 HDPE에 일어남을 알 수 있으며 이러한 부분 가교는 HDPE의 흐름 특성을 방해함에 따라 점도가 증가됨을 알 수 있다. 가교제의 함량이 0.2 wt%까지는 점도의 변화를 확인할 수 있으나 그 이상 첨가하였을 경우 점도의 변화가 거의 없음을 알 수 있다. 아울러 가교제의 종류에 따른 점도의 변화 또한 매우 미미함을 알 수 있었다.

3.3 가교제의 함량 및 가공조건에 따른 기계적 물성

반응 용융 가공에 의하여 가교가 일어나는 경우 가교는 HDPE의 기

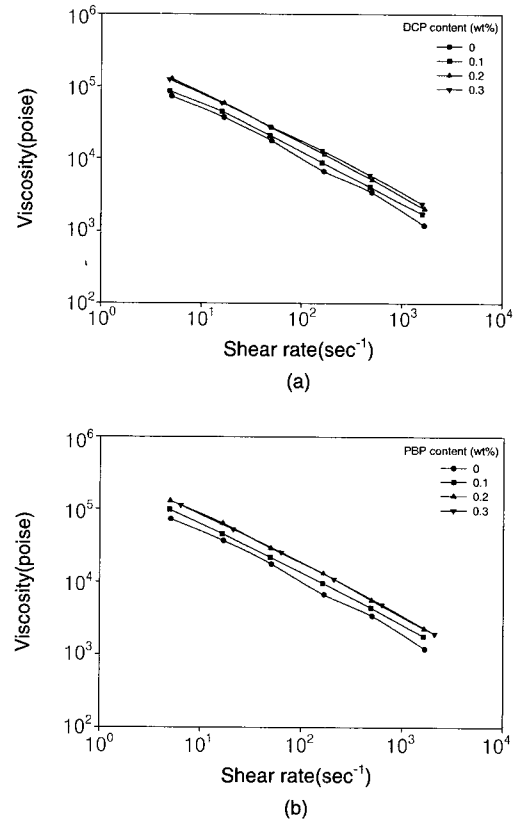


Figure 6. Melt viscosity of partially crosslinked HDPE at 150 °C : (a) HDPE with DCP and (b) HDPE with PBP (processing conditions : 150 °C, 40 rpm, 10 min).

계적 물성에 절대적인 영향을 미친다. Figure 7에 DCP와 PBP를 0.1 ~ 0.3 wt% 첨가하여 반응 용융 가공한 고밀도 폴리에틸렌의 기계적 특성을 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 가교제의 첨가에 의하여 기계적 강도가 증가함을 알 수 있다. 하지만 두 경우 모두 가교제의 함량이 증가할수록 신율은 감소함을 알 수 있다. 이는 부분 가교에 의하여 HDPE에 형성된 망상구조에 따른 결과이다. DCP는 150 °C에서 0.2 wt%를 첨가하였을 때 가장 우수한 최대강도를 나타내는 것을 알 수 있으며 반면 PBP는 160 °C에서 0.3 wt%를 첨가하여 가교하였을 때 가장 우수한 최대강도를 나타냄을 알 수 있었다. 반응 온도 150와 160 °C는 Figure 3(a)에서 보는 바와 같이 분해 속도 10 °C/min에서 각각의 가교제가 30% 분해될 때의 온도이다. 즉 이들 과산화물을 이용한 용융 가공에 있어서 용융 가공 온도는 사용 가교제의 분해가 30% 정도되는 온도로 설정하는 경우 HDPE의 부분 가교 정도가 가장 높아지며 이때 최대 기계적 강도를 가질 수 있음을 의미한다. 이러한 결과로부터 가교 HDPE의 기계적 강도는 가교제 분해를 유발시키는 반응 가공온도와 매우 밀접한 관계가 있음을 알 수 있다. Figure 8은 가교시키지 않은 고밀도 폴리에틸렌과 Figure 7에서 가교제를 첨가하여 제조된 가교 고밀도 폴리에틸렌 중 가장 우수한 기계적 특성을 나타내는 조건을 선택하여 비교하였다. 그림에서 보는 바와 같이 가교제를 첨가하지 않은 순수한 고밀도 폴리에틸렌보다 가교제를 첨가하여 가교한 고밀도 폴리에틸렌의 최대강도와 인장강도가 더 우수함을 알 수 있었다. 이러한 결과로부터 가지 사슬이 많은 저밀도 폴리에틸렌을 가교할 경우와 유사하게 가지 사슬이 적은 고밀도

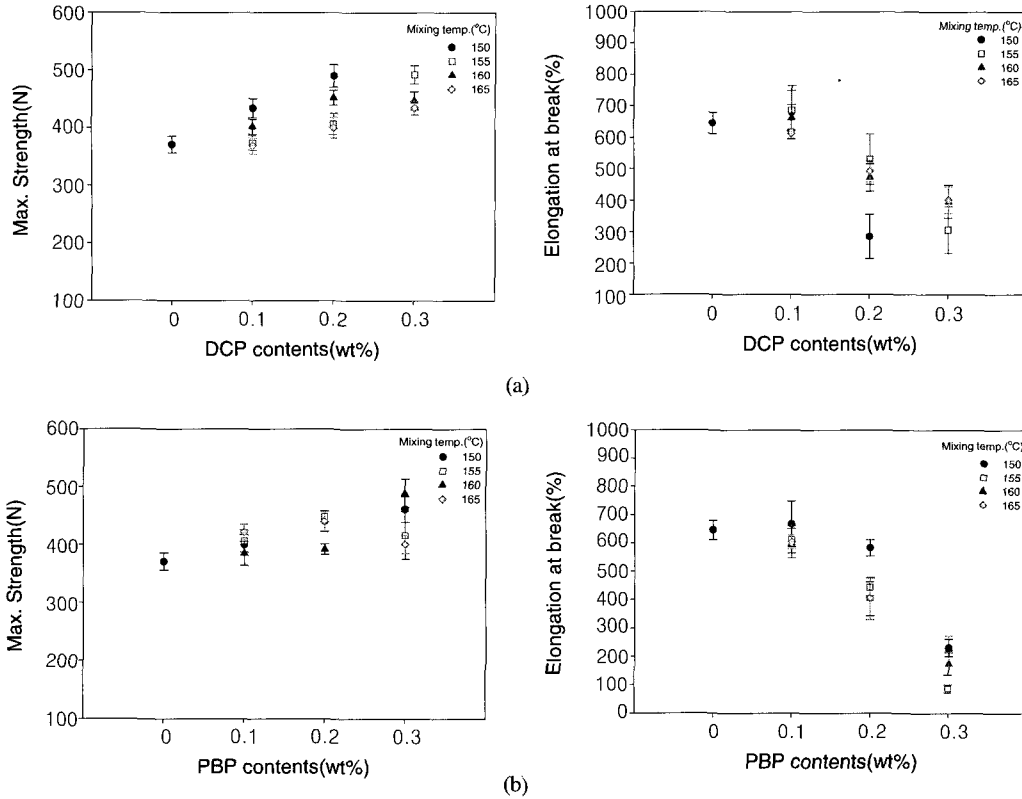


Figure 7. Effect of processing temperature on mechanical properties of partially crosslinked HDPE. (a) HDPE with DCP and (b) HDPE with PBP.

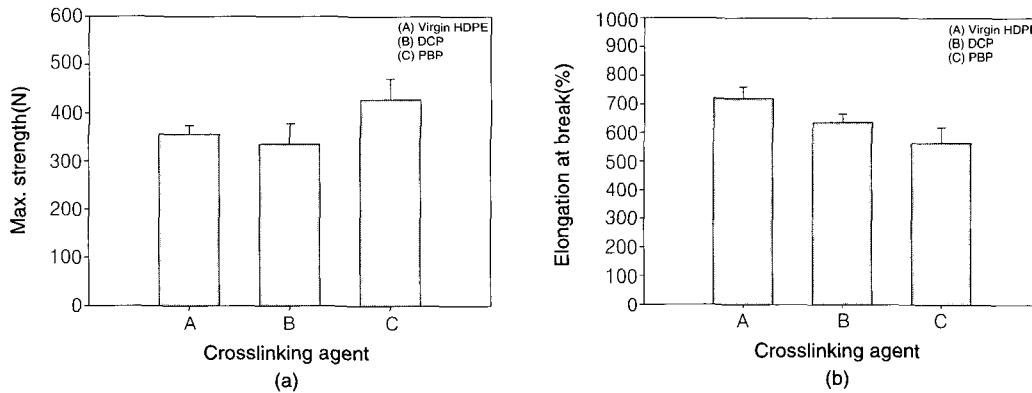


Figure 8. Enhancement of mechanical properties in crosslinked HDPE. (a) max. strength and (b) elongation at break (processing conditions : HDPE ;150 °C, 40 rpm, 10 min, HDPE. with DCP 0.2 wt%; 150 °C, 40 rpm, 10 min, HDPE with PBP; 0.3 wt%, 160 °C, 40 rpm, 10 min).

폴리에틸렌도 화학적 사슬 절단에 의한 라디칼이 생성되어 부분적인 새로운 망상구조가 형성될 수 있으며 이러한 망상구조는 강도의 증가와 신율의 감소라는 기계적 물성의 변화를 초래함을 알 수 있다. Figure 9에 반응 가공 시간에 따른 부분 가교 HDPE의 기계적 물성 변화를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 반응 시간이 5~10분까지는 최대강도가 증가하지만 10분 이상이 되면 크게 증가하지 않음을 알 수 있었다. 이는 Figure 2에서 확인된 바와 같이 가교제에 의한 반응이 10분 이상에서는 최소화되기 때문이다. 하지만 신율은 가공시간이 늘어날수록 더 감소되는 경향을 보이며 PBP의 경우 그 감소 폭이

큼을 알 수 있다. Figure 10은 가교제의 함량에 따른 경도와 충격강도를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 가교제의 함량이 증가함에 따라 경도가 증가함을 알 수 있었으며 충격강도 역시 증가함을 알 수 있었다. 또한 DCP에 비하여 PBP가 같은 함량에서도 경도와 충격강도가 더 높음을 알 수 있었다. HDPE에 망상구조가 형성되는 HDPE 사슬의 유연성이 상대적으로 감소되고 따라서 경도는 증가하게 되며 이러한 경도의 증가는 충격강도의 증가의 요인이 된다. 이상의 결과로부터 저밀도 폴리에틸렌에 비하여 상대적으로 가지 사슬이 적은 고밀도 폴리에틸렌도 적절한 가공 조건하에서 과산화물 가교제에 의한

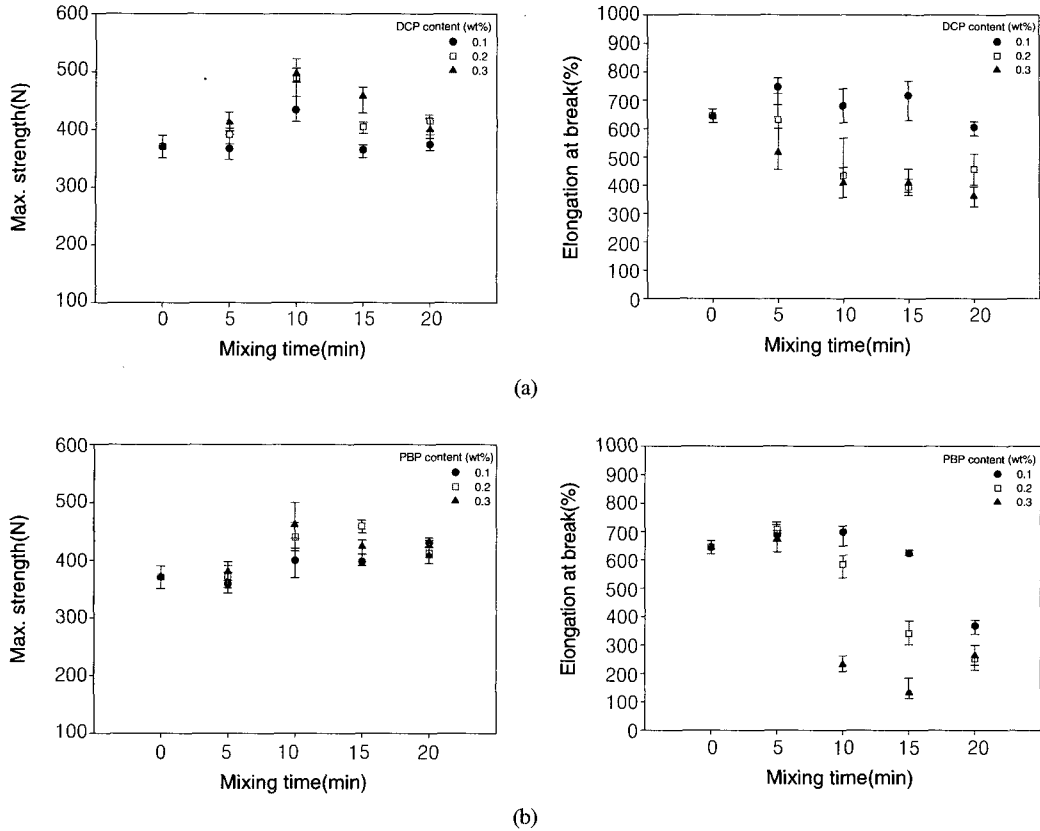


Figure 9. Effect of processing time on mechanical properties of partially crosslinked HDPE. (a) HDPE with DCP and (b) HDPE with PBP.

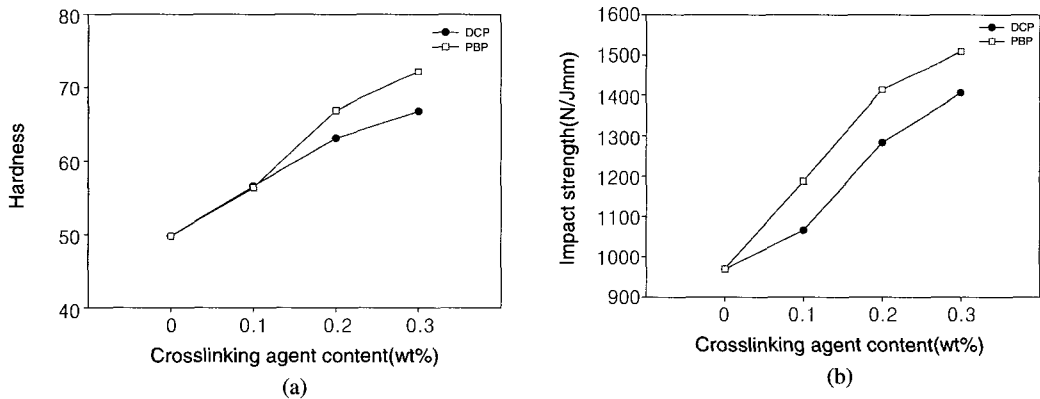


Figure 10. Mechanical properties of partially crosslinked HDPE. (a) hardness and (b) impact strength (processing conditions : HDPE ;150 °C, 40 rpm, 10 min, HDPE with DCP 0.2 wt%; 150 °C, 40 rpm, 10 min, HDPE with PBP; 0.3 wt%, 160 °C, 40 rpm, 10 min).

여 부분 가교가 가능하고 그 결과, 기계적 강도가 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 이러한 결과는 재활용 고밀도 폴리에틸렌의 기계적 강도의 증가에 응용 가능할 수 있을 것으로 사료된다.

4. 결론

본 연구에서는 과산화물 가교제를 이용한 HDPE의 용융 반응 가공 시 반응 조건 및 가교제의 함량과 종류가 가교 반응과 가교된 HDPE의 물성에 미치는 영향을 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있

었다.

1) 과산화물을 HDPE에 첨가하였을 경우, internal mixer 내의 토크 값의 증가에 의하여 HDPE에 부분 가교 반응이 일어남을 알 수 있었다. 가교제 함량의 증가에 따라 가교 반응이 증가되어 점도의 증가를 유발시키고 점도의 증가 폭으로부터 PBP가 DCP에 비하여 부분 가교가 더 잘 일어남을 확인할 수 있었다.

2) 부분 가교 HDPE 폴리에틸렌의 가교에 따른 부분 망상구조의 형성에 의하여 결정화도가 감소하여 HDPE 밀도, 용융온도 그리고 용융엔탈피의 감소를 초래함을 확인할 수 있었다. 또한 이러한 망상구

조의 형성은 HDPE의 흐름성을 둔화시켜 용융점도가 증가함을 알 수 있었다.

3) 부분 가교 HDPE는 순수 HDPE보다 기계적 강도, 경도, 충격강도는 증가하는 반면 신율은 감소함을 확인할 수 있었다. 이러한 기계적 특성의 변화는 가교제의 함량과 가교 정도에 가장 민감한 반응 가공 온도에 밀접한 관계가 있으나 가교제의 분해가 완료된 후의 가공 시간에는 크게 영향을 받지 않음을 알 수 있다.

감사의 글 : 이 연구는 프론티어 사업을 통한 산업폐기물재활용기술개발 사업단의 지원으로 연구되었으며 이에 감사를 드립니다.

참고문헌

1. K. C. Kim, *Polymer Sci. and Tech.*, **4**, 1 (1993).
2. A. G. Andreopoulos and E. M. Kampouris, *J. Appl. Polym. Sci.*, **4**, 31 (1986).
3. R. Saxena, D. Nigam, and G. N. Mathur, *Pop Plastic Package*, **4**, 39 (1994).
4. K. A. Kunert, *J. Polym. Sci. Polym. Lett.*, **20**, 1 (1982).
5. B. Gustaffon, *Polymer*, **38**, 4127 (1997).
6. E. S. Nasr and A. A. Abdel-Azım, *Polymer Advanced Technology*, **7**, 3 (1992).
7. R. Hagen, L. Salmen, and B. Stenberg, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **12**, 34 (1996).
8. L. Gonzales, A. Rodriguez, A. Macros, and C. Chamorro, *Rubber Chem. Technology*, **2**, 69 (1996).
9. S. Lee, H. Pawlowski, and A. Y. Coran, *Rubber Chem. Technology*, **5**, 67 (1994).
10. A. K. Bhowmick and T. Inoue, *J. Appl. Polym. Sci.*, **11**, 49 (1993).
11. S. Sajjadi, S. Keshavarz, and M. Nekomanesh, *Polymer*, **18**, 37 (1996).
12. Y. Kim, W. J. Cho, C. S. Ha, and W. Kim, *Polym. Eng. Sci.*, **20**, 35 (1996).
13. F. W. Shen, H. A. MaKellop, and R. Salovey, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **6**, 43 (1996).
14. P. E. Gloor, Y. Tang, A. E. Kostanska, and A. E. Hamielec, *Polymer*, **5**, 35 (1994).
15. T. Yamazaki and T. Seguchi, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **2**, 35 (1997).
16. T. S. Kang and C. S. Ha, *Polymer Testing*, **19**, 773 (2003).