

Decalin 용액에서 선형 저밀도 폴리에틸렌 입자의 결정화에 관한 연구

박근호[†] · 장영민^{*}

[†]창원대학교 화공시스템공학과, ^{*}(주) 디앤코텍
(2012년 6월 6일 접수 ; 2012년 8월 21일 수정 ; 2012년 9월 21일 채택)

A Study on Crystallization of Linear Low Density Polyethylene Particles from Decalin Solution

Keun-Ho Park[†] · Young-Min Jang^{*}

[†]*Dept. of Chemical Engineering, Changwon National University,*
**Dee Aen Cotech Co., Ltd. R&D center, Changwon, Gyeongnam, 641-773, Korea*
(Received June 6, 2012 ; Revised August 21, 2012 ; Accepted September 21, 2012)

요약 : 우리는 decalin 용액으로부터 결정화 통해 선형 저밀도 폴리에틸렌 (LLDPE) 입자를 제조하였다. 열 유도 상 분리 (TIPS) 공정에서 입자의 형성은 LLDPE/decalin 용액을 제어하여 냉각하는 동안에 형성되었다. 높은 폴리머 농도에서 결정화를 위한 핵 생성과 성장속도의 증가에도 불구하고, 일반적으로 저 농도에서 보다 큰 입자를 초래하였으며, 결과적으로 LLDPE는 decalin 용액에서 농도가 증가할수록 LLDPE 입자의 평균 직경이 증가했습니다. FE-SEM 의 현미경사진에서, 다양한 농도로부터 관찰된 입자는 10 μm 보다 작았으며, 구형 형태를 나타내었다. 부가적으로 그 크기에 대한 효과를 보면, LLDPE 입자 크기 분포는 폴리머 농도가 높을 때가 폭이 컸다.

주제어 : 결정화, 열유도상분리, 선형저밀도폴리에틸렌(LLDPE), 폴리머, 데카린

Abstract : We fabricated linear low density polyethylene (LLDPE) particles via crystallization from decalin solution. In the thermally induced phase separation (TIPS) process, formation of particles occurred during controlled cooling of LLDPE/decalin solution. Despite an increase of nucleation and growth rate for crystals at higher polymer concentrations, which generally results in larger particles than at lower concentration, the average diameter of LLDPE particles increased as LLDPE was more concentrated in decalin solution. In the FE-SEM micrographs, the observed particles from various concentrations were smaller than 10 μm , showing spherical morphologies. In addition to its effect on size, concentration of LLDPE had an broadening effect on the particle size distribution.

Keywords : crystallization, thermally induced phase separation, linear low density polyethylene(LLDPE), polymer, decalin

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

1. 서론

Phillips Petroleum사가 저압에서 선형저밀도 폴리에틸렌(linear low density polyethylene, LLDPE)을 1968년에 개발하였다. 선형저밀도 폴리에틸렌은 밀도가 $0.915 - 0.940 \text{ g/cm}^3$ 로 보통 저밀도에틸렌과 동일하지만 긴 측쇄가 없고 공중합에 의해 짧은 측쇄가 있는 분자구조를 가진다[1]. 선상저밀도폴리에틸렌의 제법 중 액상법은 보통 고밀도 폴리에틸렌을 제조하는 저압법과 같이 지글러(Ziegler)촉매계에서 중합이 실시되고 있다. 모든 경우 정제된 에틸렌에 소량의 α -올레핀 co-monomer를 첨가하여 중합시킨다. LLDPE의 용도로 일반 포장용은 쇼핑백, 의류포장용 폴리백(Poly-bag), 펠렛(Pellet) 포장용, 수축필름용 등이고, 농업용은 온상용, 보온못자리 및 멀칭 필름 등이며, 중포장용은 비료, 수지, 소금 및 세제용 포대 등이다. 그리고, 산업에서 적용되고 있는 고분자 혼합물의 열유도 상분리법은 고분자 미세입자 제조관점에서 광범위한 연구가 이루어지고 있음이 보고되고 있다[2-6].

상분리법으로 비용매 첨가에 의해 상분리가 유도되는 diffusion induced phase separation(DIPS)법[7]과 냉각이나 가열에 의해 유도되는 열유도 상분리법(thermally induced phase separation(TIPS))[8,9]이 있으며, 상분리는 고분자를 용매에 용해시킨 다음 냉각이나 가열시켜 상분리를 유도한다[10].

본 연구에서 기존에 사용하고 있는 300 micro 이상의 LLDPE 계통의 입자를 20 micro 이하로 제조하여 기존에 사용되고 있는 코팅에 대한 질적 향상과 경제성을 개선하기 위하여 용액상에서 micro/nano LLDPE 입자의 결정화를 시도하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 분석

본 연구에 사용한 아세톤 등의 시약은 시판용의 EP급을 사용하였으며, LLDPE(평균분자량 128,600~131,700, CAS No: 9002-88-4)는 Sigma-Aldrich(USA)사에서 제조한 시판용을

사용하였다. 그리고 decahydronaphthalene (decalin)은 Junsei사에서 제조한 특급시약과 tetraethylene glycoldimethyl ether (tetraglyme, TG) Sigma-Aldrich에서 제조한 99%를 사용하였다. 그리고 실험에서 결정화시킨 LLDPE 입자의 분석에 사용한 기기는 고분해능 투과전자현미경(Field Emission Transmission Electron Microscope, FE-TEM) 모델 CZC MIRA I LMH를 통하여 각각의 물질을 조사하였다 [11,12].

2.2. 실험방법

본 연구에 사용한 실험 장치는 5구 플라스크에, 온도계 및 환류냉각기를 부착시킨 것으로 Fig. 1에 나타내었다. 반응은 폴리에틸렌이 완전히 용해될 때까지 온도를 일정하게 유지하여, 완전히 용해시킨 다음 1시간 정도 동일온도로 유지시키고 계속 교반시키면서 냉각속도를 시간당 10°C 로 제어하였다. 이후 정치시켜 담점(cloud point)을 측정하고 충분히 정지한 후 여과하고 아세톤으로 세척한 후 감압 건조시켜 micro-nano powder를 제조한다. 그리고 반응은 LLDPE 소피상 입자와 decaline을 출발물질로 하여 150°C 로 가열 용융시킨 후에 폴리에틸렌이 완전히 용해될 때까지 계속 온도를 일정하게 유지하여야 하며, 완전히 용해시킨 다음 1시간 정도 동일온도로 지속시키고 계속 교반시키면서 냉각속도를 시간당 10°C 로 제어시켰다. 이후 정치시켜 담점을 측정하고 충분히 정지하여 결정화한 후 여과하고 아세톤으로 세척한 후 감압 건조시켜 micro powder를 제조한다.

3. 결과 및 고찰

3.1. LLDPE의 결정화

본 연구에서는 열유도상분리법을 사용하여 decaline 등을 150°C 로 가온한 다음 여기에 LLDPE 피상을 용융시킨다. LLDPE 용융액에 역시 150°C 로 가온한 tetraglyme을 가한 후 이를 800 rpm으로 교반한 후 결정화를 행하여 이들 미세입자를 제조할 수 있었다. 이렇게 얻어진 LLDPE 입자를 다량의 아세톤 등의 용제로 세척하였다.

구형화된 결정생성물을 완전하게 분리시키기

위하여 아세톤으로 5회를 반복하여 가하고 여과하여 결정화된 LLDPE를 얻을 수 있었다[13].

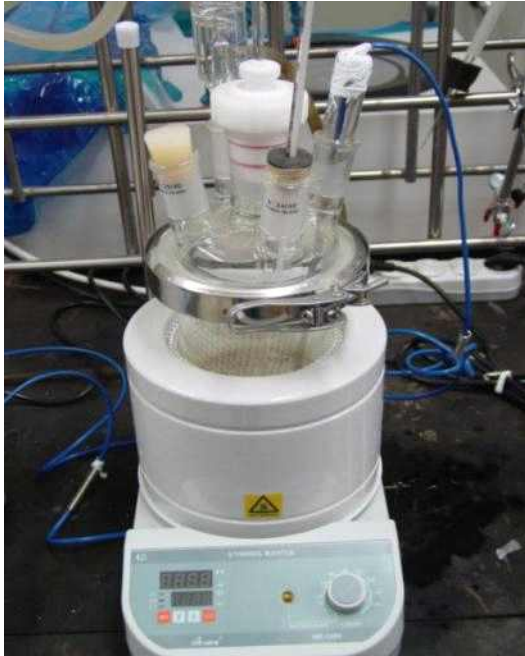


Fig. 1. Experimental apparatus.

그리고 PE/dodecanol 및 PE/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. PE 미세입자의 결정화 생성시 형성되는 담점분포는 용매에 따라 다소 상이하하며, K. H. Park 등[14,15]은 전체적인 분포는 decanol계가 dodecanol 계보다 높은 경향을 나타낸다고 하였다.

3.2. PE의 농도변화에 따른 LLDPE Microparticles 제조

PE용액 100 mL에 tetraglyme을 150°C 로 가열하여 100 mL를 가한 후 교반시키면서 용해

시키고, 150°C 에서 30 초 동안 50-80%의 진폭으로 초음파처리를 한다. 그 다음 혼합물의 유화액(emulsion)이 몇 분 내에 형성된다. 상온에서 45분에서 1시간 내에 폴리에틸렌 입자가 형성되었다. 현탁액은 약 반시간 동안 냉장고에서 정지 후 -5°C 로 보관하였다. 그런 다음 현탁된 샘플은 입자들은 용매 혼합물을 격리시키기 위해 sample 20 mL에 아세톤 20 mL를 첨가하고 격하게 혼합한 후 마이크로원심분리기로 원심분리시켜 잔류 용매를 제거하고, 입자는 아세톤으로 5회 세척하였다.

선형저밀도 폴리에틸렌 입자는 모두 동일 가열 속도로 40°C 에서 150°C 까지 가열할 때 decaline-tetraglyme 및 온도에 의해 유도 결정화가 형성된다. LLDPE의 입자를 제조하기 위하여 용액의 냉각속도를 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 일정하게 유지한 조건에서 냉각시켰으며, 선형저밀도 폴리에틸렌의 농도를 0.05%에서 0.25%로 변화시켜 제조된 저밀도 폴리에틸렌 입자의 광학현미경 사진을 Fig. 2에 나타내었다. 사진으로부터 입자의 형상은 대체적으로 구형임을 알 수 있었으며, 농도를 증가시키에 따라 입경이 커졌다.

또한, 농도가 증가함에 따라, 구형입자들 주위에 일부 판상형 입자들이 많이 생성됨을 알 수 있다. 제조된 입자의 평균입경에 대한 경향을 살펴보면 고분자의 농도가 0.05%일 때 $4.0 \mu\text{m}$, 0.10%일 때는 $4.8 \mu\text{m}$ 1.20배 0.15%일 때 $5.6 \mu\text{m}$, 0.2%일 때 $6.0 \mu\text{m}$, 그리고 0.25%일 때 $6.4 \mu\text{m}$ 의 평균입경을 얻었으며, 입경이 대략적으로 1.13배씩 증가하였다. 실험결과로부터 TIPS법에 의해서 입자제조가 가능함을 알 수 있다. 0.05%의 농도에서는 제조된 입자가 $2.0 - 4.0 \mu\text{m}$ 범위에 집중적으로 분포를 하였으며, 0.2%와 0.25%의 농도에서는 $2.8 - 6.0 \mu\text{m}$ 범위와 $3.2 - 6.4 \mu\text{m}$ 범위에 입경이 집중적으로 분포되어 있음을 알 수 있었다.

3.3. PE용액의 상태변화에 따른 LLDPE Microparticles

PE용액의 상태변화에 따르는 LLDPE의 입자 제조시에도 전자의 경우와 같은 동일 조건을 유지시켰다. 용액의 냉각속도를 역시 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 일정하게 유지한 조건에서 냉각시켰으며, 용매변화에 따르는 선형저밀도폴리에틸렌의 농도

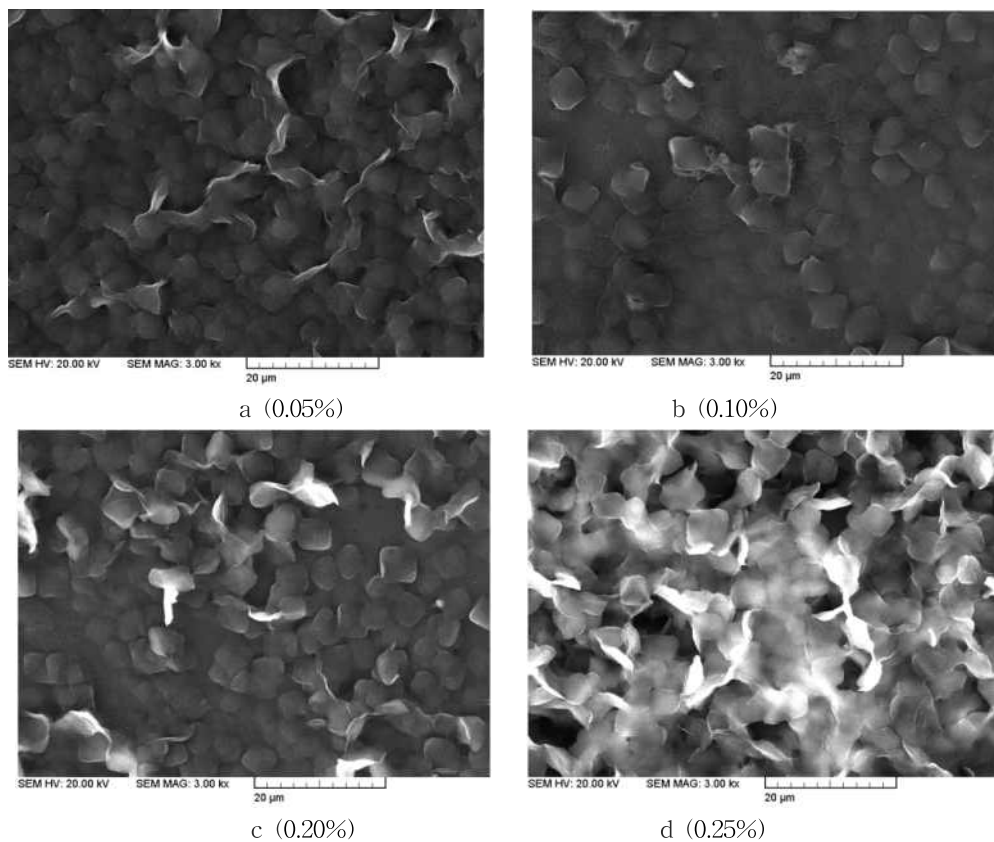


Fig. 2. SEM micrographs of LLDPE particles.

는 중간정도의 농도인 0.15%로 일정하게 유지시켰으며, 제조된 선형저밀도폴리에틸렌 입자의 광학현미경 사진을 Fig. 3에서부터 Fig. 6까지 나타내었다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 decaline 용액에서 입자의 형상은 대체적으로 구형임을 볼 수 있었다. 그리고 폴리머의 결정이 형성됨에 따라, 구형입자들 주위에 일부 중공사형 입자들이 생성됨을 볼 수 있다. 제조된 입자의 평균입경에 대한 경향을 살펴보면 고분자의 농도가 0.15%일 때 5.0 μm 내외의 평균입경을 얻었다.

Fig. 4는 초음파 조사를 한 경우를 나타낸 것이므로 그림에서 보는 바와 같이 입자의 형상은 대체적으로 구형임을 볼 수 있었다. 그리고 폴리머의 결정이 형성됨에 따라, 구형입자들 주위에 일부 중공사형 입자들이 생성되는 것은

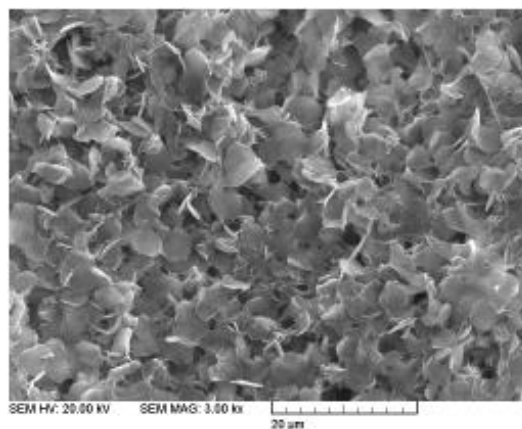


Fig. 3. SEM micrograph of LLDPE particles (0.15%) in decaline solution.

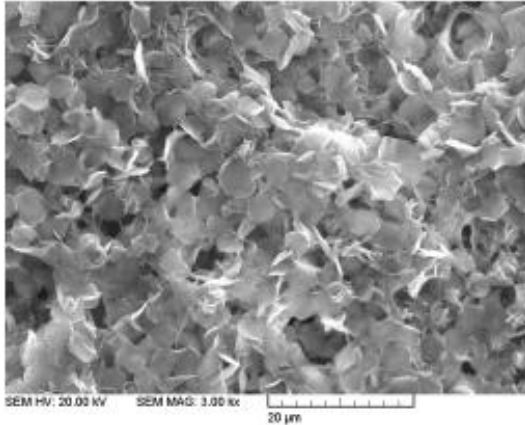


Fig. 4. SEM micrograph of the LLDPE particles(0.15%) of ultrasonic irradiation.

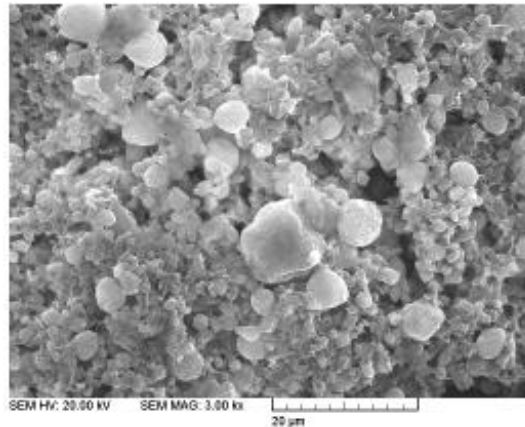


Fig. 5. SEM micrograph of LLDPE particles (0.15%) with addition of TG.

Fig. 3에서와 같은 형상이나 구형 표면에 물결 모양의 형태가 나타남을 볼 수 있다. 제조된 입자의 평균입경에 대한 경향을 살펴보면 역시 5.0 μm 내외의 평균입경을 얻었다.

Fig. 5는 비용매로 tetraglyme을 첨가하였을 경우의 LLDPE의 입자분포도를 나타낸 것이다. 제조된 입자의 평균입경을 보면 1.5~10.0 μm의 입자분포도를 얻었으며, 가장 안정한 입자의 형성을 볼 수 있었다.

Fig. 6은 초음파 조사와 tetraglyme을 첨가한 경우를 나타낸 것으로서 그림에서 보는 바와 같이 입자의 형상은 대체적으로 구형임을 볼

수 있었다. 그리고 폴리머의 결정이 형성됨에 따라, 구형입자들 표면에 일부 실모양의 입자들이 생성되는 것을 볼 수 있는데 이것은 Fig. 4에서와 같은 형상이나 구형 표면에 물결모양의 형태가 나타남을 볼 수 있다. 제조된 입자의 평균입경에 대한 경향을 살펴보면 1.5-10.0 μm 내외의 평균입경을 얻었다.

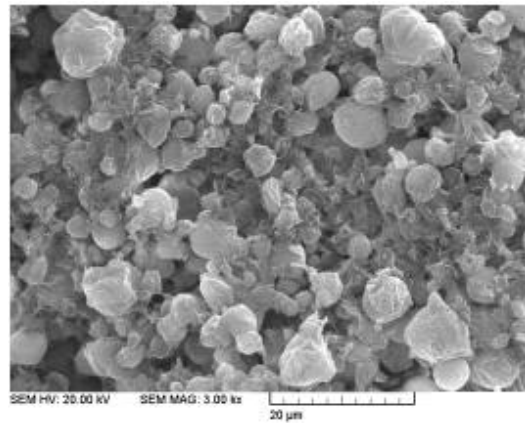


Fig. 6. SEM micrograph of the LLDPE particles(0.15%) of ultrasonic irradiation with addition of TG.

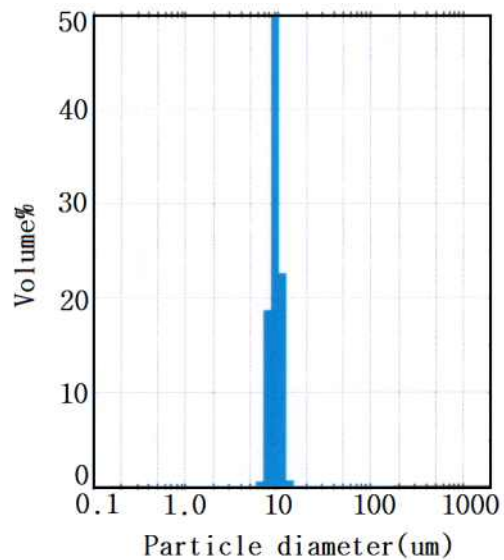


Fig. 7. Distribution chart of LLDPE particles.

그리고 Fig. 7은 제조된 입자의 평균입경을 나타낸 것이다. Fig. 7에서 보면 6.0~10.5 μm 의 입자분포도를 얻었으며, 가장 안정한 입자의 형성을 볼 수 있었다.

4. 결론

LLDPE 결정화 입자를 형성할 때 용매로 decaline을 사용하여 LLDPE 입자를 제조한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. TIPS법으로 setting하여 그 안정성을 측정할 결과 약 150 $^{\circ}\text{C}$ 부근에서 용융하는 것이 바람직한 것을 알 수 있었다.
2. FE-SEM을 사용하여 제조된 각 PE 생성물의 이미지 분석을 보면 용액의 냉각속도를 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 로 일정하게 유지한 조건에서 결정화시킨 선형 저밀도 폴리에틸렌의 농도가 0.05%에서 0.25%까지 농도를 0.05%씩 증가시켜 변화시킨 입자의 형상은 대체적으로 구형임을 알 수 있었으며, 농도를 증가시킴에 따라 입경이 커졌다. 또한, 농도가 증가함에 따라, 구형입자들 주위에 일부 중공사형 입자들이 소량 생성됨을 알 수 있다.
3. 결정화된 micro-LLDPE 입자의 평균입경은 고분자의 농도가 0.05%의 농도에서는 제조된 입자가 1.5 - 10 μm 범위에 집중적으로 분포를 하였으며, 0.25%의 농도에서는 6.0 - 10.5 μm 범위에 평균입경을 얻었다.

감사의 글

본 연구는 경상남도와 경남지방중소기업청에서 부분 지원하는 2010-11년도 산학협력 기업부설연구소 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. Kreschwitz, John Wiley & sons Inc., New York, **6(2)**, 385 (1985).

2. Y. P. Huang, J. W. Tang, F. M. Chang, and C. H. Tien, Effect of Surface Treatment on Titania-Modified PET Fiber Using Polyethylene Nanoparticles, *Ind. Eng. Chem. Res.* **48**, 8487 (2009).
3. S. M. Yu and S. Mecking, Variable Crystallinity Polyethylene Nanoparticles, *Macromolecules*, **42**, 3669 (2009).
4. A. Amgoune, M. Krumova, and S. Mecking, Nanoparticle-Supported Molecular Polymerization Catalysts. *Macromolecules*, **41**, 8388 (2008).
5. V. Monteil, J. Stumbaum, R. Thomann, and S. Mecking, Silica/polyethylene Nanocomposite Particles from Catalytic Emulsion Polymerization, *Macromolecules*, **39**, 2056 (2006).
6. K. H. Park and Y. M. Jang, A Study on the Crystallization of Low Density Polyethylene Microparticles in *n*-Dodecanol Solution, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **28(3)**, 306 (2011).
7. 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).
8. W. H. Hou and T. B. Lloyd, A New Technique for Preparing Mono Disperse Polymer Particles, *J. App. Poly. Sci.*, **45**, 1783 (1992).
9. P. Schaaf, B. Lotz, and J. C. Wittmann, Liquid-liquid Phase Separation and Crystallization in Binary Polymer Systems, *Polymer*, **28**, 193 (1987).
10. J. K. Kim and K. J. Kim, Phase Equilibrium of Polyethylene-dodecanol System, *Theo. App. Chem. Eng.*, **8(2)**, 3481 (2002).

11. K. H. Park, Electrochemistry Characterization of Metal Using Corrosion Inhibitors Containing Amide Functional Group, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **28(1)**, 48 (2011).
12. K. H. Park and Y. M. Jang, A Study on the Preparation of a Linear Low Density Polyethylene Particles by Thermally Induced Phase Separation, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **28(4)**, 386 (2011).
13. J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke, "Polymer Handbook" 4th. ed., John Wiley & Sons, (1999).
14. K. H. Park, J. W. Seo, and Y. M. Jang, Preparation of Micro-Particles Polymer by Thermally Induced Phase Separation (TIPS) Method, KOCS International Symposium- 2011, *Kor. Oil Chem. Soc.*, P. 161 (2011).
15. K. H. Park, J. W. Seo, and Y. M. Jang, A Study on the Crystallization of The Linear Low Density Polyethylene, *Theories and Applications of Chemical Engineering*, 359 (2012).