

계면활성제를 사용한 선형저밀도폴리에틸렌의 입자 결정화에 관한 연구

† 박근호 · 천명기 · 박정희 · 차예지

† 창원대학교 화학시스템공학과

A Study on the Crystallization of Linear Low Density Polyethylene Particles Using Surfactants

† Keun-Ho Park · Jung-Hee Park · Myeong-Gi Cheon · Ye-Ji Cha

† Dept. of Chemical Engineering, Changwon National University,

† e-mail : khopark@changwon.ac.kr

1. 서론

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[1].

상분리법으로 비용매 첨가에 의해 상분리가 유도되는 diffusion induced phase separation; DIPS법[2]과 냉각이나 가열에 의해 유도되는 열유도상분리법(thermally induced phase separation; TIPS)[3,4]이 있으며, 상분리는 고분자를 용매에 용해시킨 다음 냉각이나 가열시켜 상분리를 유도한다[5]. 이 두가지 방법은 모두 액-액 상분리와 액-고 상분리가 동반된다.

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

2. 실험2.1 시약 및 분석

본 연구에 사용한 시약은 시판용의 EP급을 사용하였으며, PE는 LG화학에서 제조한 분자량 13만~25만인 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, 실험 개시온도는 25°C, 실험종료 온도는 400°C를 유지했다[5]. 제조된 각 반응생성물과 표준물질

을 조사하기 위해서는 일본국의 HITACHI Co.에서 제작한 model S-2400 SEM을 통하여 각각의 물질을 조사하였다[6].

2.2 실험방법

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

본 연구에 사용한 장치는 자동온도조절장치를 부착한 3구 플라스크에 교반장치 및 환류냉각기를 부착시켰다. 그리고 반응은 입상 LLDPE를 출발물질로 하여 *n*-dodecanol용매에 150℃로 가열 용융시킨 후에 폴리에틸렌이 완전히 용해될 때까지 온도를 일정하게 유지하여 완전히 용해시킨 다음 1시간 정도 동일온도로 지속시키고 계속 교반시키면서 냉각속도를 시간당 10℃로 제어시켰다. 이후 정치시켜 담점을 측정하고 충분히 정치하여 결정화한 후 여과하고 에탄올과 아세톤으로 세척한 후 감압 건조시켜 미세입자를 제조하였다. 그리고 결정 생성물을 완전하게 분리시키기 위하여 사전에 에탄올을 60℃로 가열한 후 연속적으로 주가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. LLDPE의 결정화

본 연구에서는 열유도상분리법을 사용하여 *n*-dodecanol을 150℃로 가열하였다. 가열 후, LLDPE를 용융시켜 이를 500 rpm으로 교반하였다. 계면활성제의 유무에 따라 결정화를 행하여 이들 미세입자를 제조할 수 있다.

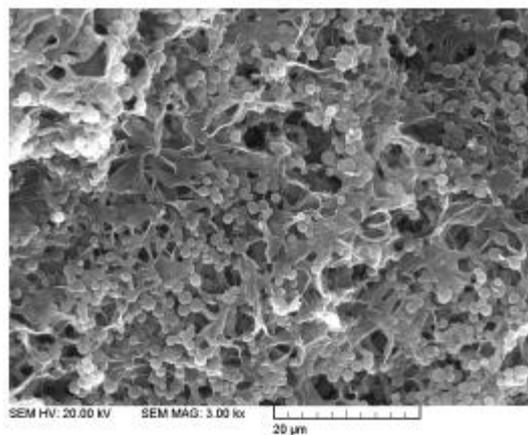


Fig. 1. SEM micrograph of LLDPE particles in *n*-dodecanol solution(no surfactant).

3.2. 계면활성제(SLS) 농도에 따른 LLDPE 입자의 크기 변화

계면활성제의 역할을 알아보기 위하여 계면활성제로 sodium lauryl sulfate(SLS)와 polyoxyethylene alkyl ether sulfate(EU-S133D)를 사용하였다. 계면활성제를 사용하지 않았

을 경우와 SLS 0.5 % 및 SLS 2 %를 비교하였다. 본 연구에서 계면활성제를 사용하지 않았을 때는 Fig. 1과 같이 2 μm 정도의 비교적 둥근 구형으로 나타난 것을 볼 수 있다. Fig. 2(a)와 Fig. 2(b)와 같이 계면활성제 SLS를 첨가하였을 때는 농도가 커질수록 구형이었던 LLDPE 입자가 넓게 퍼지면서 크기도 같이 커지는 것을 볼 수 있다.

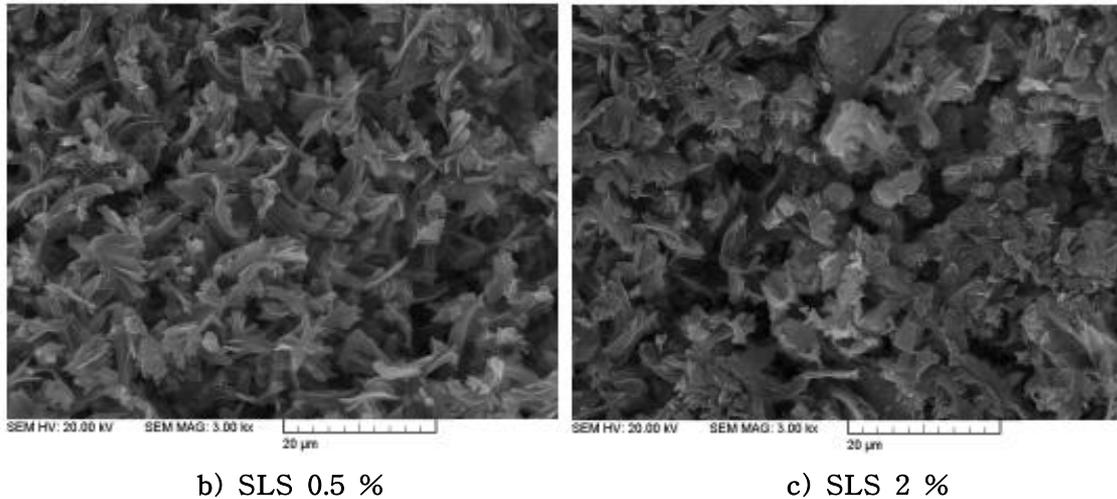


Fig. 2. SEM micrographs of LLDPE particles in n-dodecanol solution(using SLS).

3.3. 계면활성제(EU-S133D) 농도에 따른 LLDPE 입자의 크기 변화

계면활성제(SLS)를 첨가하였을 때와 계면활성제(EU-S133D)를 첨가하였을 경우를 비교하면 입자가 퍼지는 현상은 같지만 후자의 경우 크기가 더 커진 것을 알 수 있었다. 또한 EU-S133D 0.5 %를 첨가하였을 때 보다 2 %일 때 LLDPE 입자가 약 2 μm 더 커진 것을 알 수 있었다.

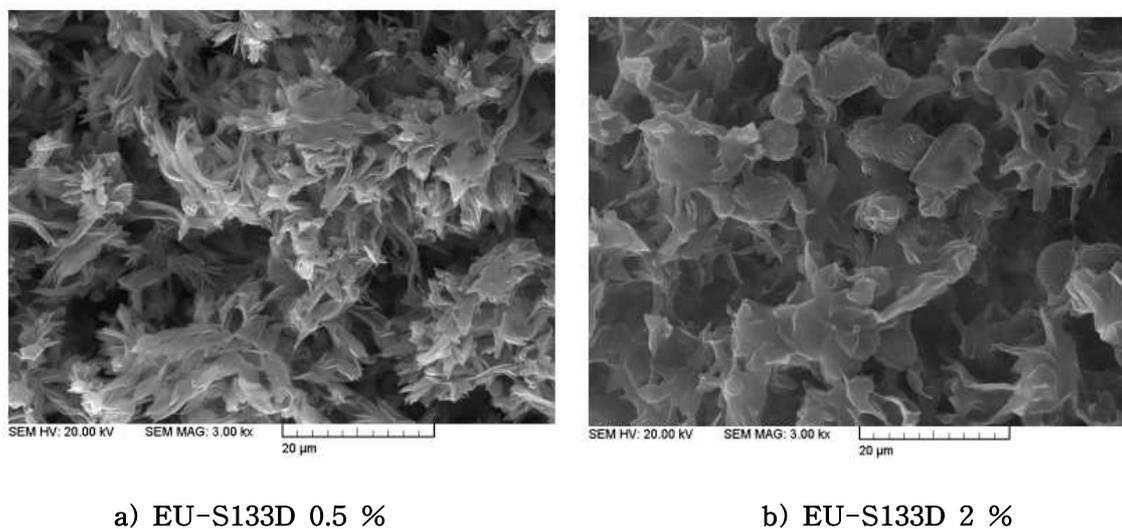


Fig. 3. SEM micrographs of LLDPE particles in n-dodecanol solution(using EU-S133D).

4. 결론

LLDPE 결정화 입자를 형성할 때 용매 n-dodecanol을 계면활성제(SLS, EU-S133D)의 농도에 따라 LLDPE 입자를 제조한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. SEM을 사용하여 제조된 각 PE 생성물의 이미지 분석을 보면 계면활성제(SLS, EU-S133D)의 유무에 따라 차이를 보였다. 계면활성제를 사용하지 않았을 때의 입자의 형상은 대체적으로 구형임을 볼 수 있으며, SLS 농도가 증가함에 따라 구형이었던 입자가 퍼지는 현상을 볼 수 있었다.
2. 결정화된 micro-LLDPE 입자의 평균입경은 계면활성제(SLS) 농도가 0.5 %일 때 제조된 입자가 3.8 - 6.2 μm 범위에 집중적으로 분포하였으며 2%의 농도에서는 6.2 - 8.3 μm 범위에 평균입경을 얻었으며 입경이 약 1.6배 증가하였다.
3. 같은 농도에서 EU-S133D의 직경이 SLS보다 더 커지는 것을 볼 수 있었다. 그러나 농도에 따라 직경이 커지는 비율은 비슷하였다. 본 연구에서는 계면활성제(SLS, EU-S133D)가 열유도상분리법에 의한 LLDPE 입자 재결정에서 입자의 직경이 커지게 하는 역할을 한다고 볼 수 있다.

참고문헌

1. 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).
2. 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).
3. W. H. Hou and T. B. Lloyd, A new technique for preparing mono disperse polymer particles, *J. App. Poly. Sci.*, **45**, 1783(1992).
4. P. Schaaf, B. Lotz, and J. C. Wittmann, Liquid-liquid phase separation and crystallization in binary polymer systems, *Polymer*, **28**, 193 (1987).
5. J. K. Kim and K. J. Kim, Phase equilibrium of polyethylene-dodecanol system, *Theo. App. Chem. Eng.*, **8(2)** 3481 (2002).
6. K. H. Park, Electrochemistry Characterization of Nickel Using Ethanolamine Compound Additives, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **27(4)**, 531 (2010).