

UHMWPE와 LDPE로 구성된 기공성 고분자 소재의 압출공정 최적화 연구

이 기 수* · 안 병 길 · 최 응 수† · 윤 호 규* · 문 탁 진*

한국과학기술연구원, *고려대학교 재료공학과

(1997년 6월 2일 접수)

Study on the Optimization of Extrusion Processing for Polymeric Porous Materials Consists of the UHMWPE and LDPE

Ke Soo Lee*, Byeng Gil Ahn, Ung Su Choi†, Ho Gyu Yoon*, and Tak Jin Moon*

Department of Mechanical Control Systems, KIST

*Department of Materials Sci., Korea University, Seoul 136-701, Korea

(Received June 2, 1997)

요약: UHMWPE (ultra high molecular weight polyethylene)와 LDPE (low density polyethylene) 분체를 혼합하여 공기정화용 여과재로 사용하기 위한 기공성 고분자 소재를 제조하였다. 여러 분야에 현재 사용되는 기공성 고분자 소재의 대부분은 금형소결에 의해 제조되고 있으나 제품의 균일성과 생산성 등에서 문제점을 지니고 있으므로 본 연구에서는 이러한 공정상의 문제점을 개선하기 위하여 압출기(extruder)를 이용한 압출소결 성형법을 도입하였다. 기공성 고분자 소재의 기공율과 강도, 압출소결 성형시 발생하는 압출기내의 온도구배 및 압력 등을 측정하므로써 고분자 분체의 조성과 압출기 운전조건을 최적화를 이루고자 하였다. 압출기내의 압출구역 온도가 증가함에 따라 소재의 기공율이 감소하는 경향을 보였으며, 압출구역의 온도가 92 °C 이상으로 증가할 경우에는 소재의 강도가 급격히 감소하였다. 압출기 다이 헤드의 온도와 결합재로 사용된 LDPE의 용융지수가 증가할수록 기공성 소재의 강도 역시 증가하였으나 소재의 기공율은 감소함을 알 수 있었다. UHMWPE와 LDPE로 구성된 기공성 고분자소재를 압출소결법으로 제조할 때 압출기의 압출구역과 다이 헤드의 온도조건에 따라 소재의 강도와 기공율이 결정되었다. 그리고, 압출구역의 온도가 125~130 °C이며 다이 헤드의 온도가 130 °C일 때 최적조건을 나타내었다.

ABSTRACT: The polymeric porous materials which consist of ultra high molecular weight polyethylene (UHMWPE) and low density polyethylene (LDPE) powder were prepared for the application to the air purification systems. Generally, polymeric porous materials were manufactured by moulding sintering process, but this process has some problems in uniformity of pores and productivity etc. To improve those problems, extrusion sintering process was introduced in this study. The optimization of compositions and processing regimes were studied by the measurement of porosity and strength of samples, temperature distribution and pressure of the extruder cylinder. The porosity of samples was decreased with increasing the temperature of pumping zone in extruder. When the temperature of pumping zone was passed the 92 °C, the strength of sample was abruptly decreased. As the temperature of die head and melt index of LDPE were increased, the strength of samples was increased, but the porosity was decreased. Consequently, the strength and porosity of polymeric porous materials were closely related to the temperature distribution of pumping zone and die head of extruder. The extrusion processing was optimized when the temperature of pumping zone and die head were set to 125~130 °C and 130 °C respectively.

Keywords: polymeric porous materials, ultra high molecular weight polyethylene, low density polyethylene, air purification systems, extrusion, sintering.

서 론

기공성 물질을 여과매체로 하는 필터는 건물의 공조용 시스템, 산업용 집진기 및 클린 룸(clean room) 등에 널리 사용된다. 필터소재로 사용되는 기공성 물질들은 소재 형태와 내부 구조에 따라서 여러 가지 여과 메커니즘을 나타낸다.¹ 현재 공기 여과를 목적으로 하는 공조용 필터소재와 수처리용 필터소재의 경우 기공성 고분자 소재를 이용하여 필터시스템의 여과효율과 내구성을 향상시키려는 연구가 다양하게 진행되고 있다.

그러나 기존에 사용되어온 기공성 고분자 소재의 제조공정은 다른 분야의 기술적 발전과 비교할 때 낙후성을 면치 못하는 것 또한 사실이다. 현재, 필터소재로 사용하기 위해 만들어지는 기공성 고분자 소재의 제조방법으로는 압출 소결(extrusion sintering),² 금형 소결(moulding sintering),³ 공기 압출(pneumatic extrusion)⁴ 및 고분자 발포(polymer foaming)⁵ 등이 널리 사용되고 있다. 이러한 제조방법 중에서 압출 소결법은 고분자 압출기를 이용하여 고분자 복합분체를 다이 헤드(die head) 형태의 기공성 소재로 소결 성형하는 제조공정을 말한다. 이러한 제조공정은 압출기에 의한 연속적인 생산이 가능하기 때문에 기공성 고분자 소재의 생산공정 중 생산성이 가장 우수한 제조공정이다. 압출기 헤드 모양의 필터소재가 연속적으로 생산되는 압출 소결 제조공정은 금형 소결법과 비교할 때 경제적인 면뿐만 아니라 기술적인 면에 있어서도 뛰어난 장점을 가지고 있다. 압출 소결법에 의해 제조된 소재의 특성을 분석한 결과, single-screw보다는 twin-screw 압출기가 제조공정상 더 효율적임을 관찰할 수 있었다.⁶ 플라스틱 소재의 연속적인 생산을 위해서는 압출성형 공정이 가장 효율적이라 할 수 있다. 기공성 고분자 소재를 제조하려는 본 연구에서는 고분자 복합분체의 일부분만 녹아있는 부분용융 기공체(partial-melted porous media)를 압출기 헤드까지 이동시키는 것이 가장 중요하다. 이를 위해서 녹는점(melting point)과 용융지수(melt index)가 다른 두 가지 이상의 고분자 분체로 이루어진 소재의 조성(composition)이 매우 중요하다.

본 연구에서는 녹는점과 용융지수가 다른 두 종류

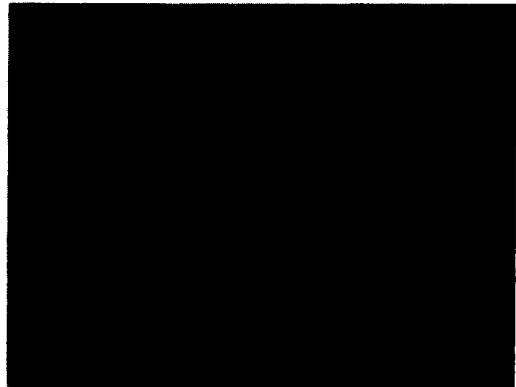


Figure 1. Schematic of porous structure are produced by moulding sintering process. Sample composition : UHMWPE-95%, LDPE-5%.

의 고분자 분체로 구성된 기공성 고분자 소재를 압출 소결 공정에 의해 제조하였으며, 제조된 기공성 고분자 소재의 기공과 강도, 소결 성형시 발생하는 압출기의 온도구배, 압력 등을 측정하였다. 측정된 결과를 분석하여 압출 공정에 적용이 가능한 고분자 복합분체의 조성과 압출기 운전환경의 최적화를 기대하고자 하였다.

실 험

재 료. 고분자소재가 기공성을 갖기 위해서는 금형 소결에 의해 제조된 고분자 소결체의 내부구조인 Fig. 1과 같은 구조를 나타내어야 한다. Fig. 1은 고분자 분체의 접촉면에서 발생하는 입자간 접촉과 외부로부터 첨가된 결합재에 의해 기공성 구조가 형성됨을 설명하는 것이다. 본 연구에서는 기공성 고분자 소재의 내부구조가 Fig. 1의 구조와 같도록 하기 위해 UHMWPE (ultra high molecular-weight polyethylene) 분체를 주재료로 선정하였으며, 소량의 LDPE (low density polyethylene) 분체를 결합재로 첨가하였다. 실험에 사용된 UHMWPE는 Hoechst AG Co. (독일)에서 제조한 4120을 사용하였으며 LDPE는 住友精化社(일본)에서 제조한 UF-2, UF-4, F403-H, F704-1을 사용하였다. UHMWPE 4120의 용융지수는 2g/10 min이며 LDPE UF-2, UF-4, F403-H, F704-1의 용융지수는

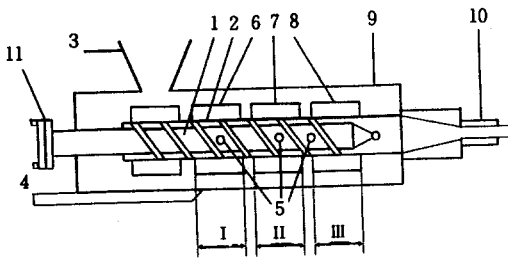


Figure 2. Schematic diagram of Rheomex type extruder. 1-screw, 2-cylinder, 3-charging funnel, 4-inlet section with cooling, 5-measuring converters, 6-8-zones of the cylinder I-III heating, 9-body, 10-head, 11-drive.

각각 2, 4, 6, 8 g/10 min이다. 압출공정상에서 발생되는 마찰력을 감소시키기 위해 흑연(크로프밀, UF4, 독일)과 polyethylene wax (라이온케미칼, L-C 121N, MW 5000, 한국) 등을 마찰 감소제로 소량 첨가하였다. 고분자 소결용 소재로 선정된 UHMWPE, LDPE, 흑연 및 PE wax 등을 적당량으로 혼합한 후, 볼 밀(ball mill)에서 24시간 동안 혼합하여 압출 소결용 고분자 혼합분체를 준비하였다.

실험 장비. 본 연구에서 사용한 고분자 소결용 압출기(Rheomex 252, HAKKE Co., 독일)의 개략도를 Fig. 2에 나타내었다. 실험에 사용된 압출기는 열가소성 수지(thermoplastic resin)의 가상유동 과정(simulation flow process)을 위해 고안된 기기로 토출량은 0.5-10 kg/h이며, 토출량은 원료와 시험조건에 의존한다. 시험에 사용된 압출기 실린더의 길이 및 직경은 각각 19.05와 479 mm이다. 압출기 내부 4개의 가열구역(heating zone)에 기록계를 장착하여 온도와 압력을 기록할 수 있도록 하였다.

원료의 조성 및 압출기의 가동조건. 본 연구에서 가장 중요한 시험조건은 다이 헤드(die head) 부분까지 고분자 소재의 기공성을 유지시키는 것이다. Fig. 3은 20 °C의 온도에서 UHMWPE를 실린더 형태로 압출하는 동안 측정된 시편의 밀도와 압출압력의 관계를 나타낸 것이다.⁷

첫 번째 구역에서는 압력이 증가함에 따라 밀도가 급속히 증가한다. 그 이유는 입자 사이의 자유 부피(free volume)가 급속히 감소하기 때문이라 사료된다. 이 구역에서는 소결체의 기공 크기를 결정하는

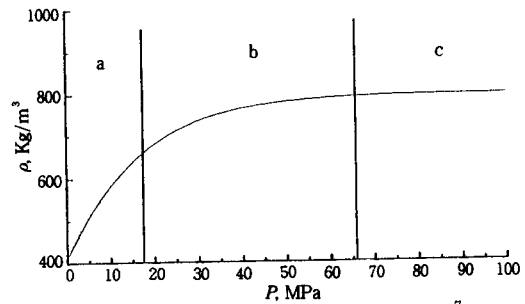


Figure 3. UHMWPE density versus pressure.⁷

주요 인자가 입자의 크기이므로 기공의 크기는 입자 크기의 함수로 나타낼 수 있다. 즉 $P=f(d)$ 이며, P 와 d 는 기공의 크기와 입자의 크기를 각각 나타낸다.

두 번째 구역에서 곡선은 완만하게 증가한다. 이 구역에 도달한 소결체의 입자들 내부에서는 탄성변형이 발생하고 있으나 입자들 사이의 경계면에서는 소성변형이 발생되기 때문이라 사료된다. 이 구역에서도 소결체의 기공은 유지되고 있으며, 소결체 기공의 크기는 입자의 초기 크기와 압출기의 압력에 의해 결정된다. 즉 소결체 기공의 크기는 초기 입자의 크기와 압출압력의 함수로 나타낼 수 있다. $P=f(d, p)$ 이며 여기서 p 는 압출압력을 나타낸다.

세 번째 구역에서는 UHMWPE의 항복점보다 높은 압력에서 압출이 발생하는 구역으로 이러한 조건에서는 입자의 소성변형이 지배적으로 나타난다. 입자들 사이의 거리는 분자간의 힘이 사라질 때까지 접근하므로 소결체의 기공은 압출압력이 증가할수록 사라지게 된다. 이상과 같은 소결체 구조를 나타내기 위해 소재 원료의 조성, 압출기의 온도구배(설정온도), 스크류의 회전속도 및 각각의 조건 하에서 측정되는 실린더 내부의 압력구배 등을 Table 1에 나타내었다.

실험에 사용된 고분자 분체의 입자크기는 UHMWPE가 $120 \pm 20 \mu\text{m}$ 이며, LDPE가 $40 \mu\text{m}$ 이하, 흑연과 PE wax 역시 $20 \mu\text{m}$ 이하이다. 이상의 원료들을 혼합하여 60 °C 이하에서 24시간 동안 건조시킨 후, 압출기를 통해 10 mm의 지름을 갖는 실린더 형태로 압출 소결하였다. 소결된 기공성 소재의 기공율을 계산하여 강도와의 상관 관계를 조사하였다.

Table 1. Porous Samples Produced by Extrusion Sintering

sample number	composition, mass%	technical parameters				screw rot. velocity rpm	max. pressure in cylinder, MPa curve section in Fig. 3. corresponding to sample structure
		temperature (°C) in cylinder					
		heating zones (T_1 - T_3), extruder head (T_4)					
		T_1	T_2	T_3	T_4		
1	UHMWPE-100%	70	120	125	130	5	12 MPa, (b)
2		70	130	125	120	5	6.3 MPa, (a)
3		90	130	125	100	5	22 MPa, (c)
4		90	130	125	90	5	30 MPa, (c)
5		70	120	125	130	10	16 MPa, (b)
6		70	130	125	120	10	6.0 MPa, (a)
7		90	130	125	100	10	26 MPa, (c)
8		90	130	125	90	10	33 MPa, (c)
9	UHMWPE-95% graphite (G)-3%	70	120	125	120	5	30 MPa, (c)
10	polyethylene wax (PE wax)-2%	90	125	130	140	10	14 MPa, (b)
11	UHMWPE-95%	70	125	130	120	5	22 MPa, (c)
12	LDPE-5%	70	90	120	130	10	12 MPa, (b)

결과 및 고찰

Table 1의 원료조성 및 압출조건 하에서 만들어진 기공성 고분자 소재들을 다음과 같이 세 가지로 분류할 수 있었다. 첫 번째는 다른 첨가물 없이 UHMWPE만 100% 혼합한 소재로 이 조성 하에서 나타나는 고분자의 용융은 압출기 헤드의 온도 (T_4)에 의해 결정됨을 알 수 있었다. 이 소재의 최소 압출압력은 T_2 와 T_3 , 즉 실린더의 온도가 125~130 °C이며 압출기 헤드의 온도가 120 °C일 때 측정되었다. 이 조건 하에서는 스크류의 회전속도가 압출기의 실린더 압력에 큰 영향을 미치지 못하였으며, 고분자 소결체가 기공을 유지하기 위해서는 압출압력이 15 MPa를 넘지 않도록 유지하여야 함을 관찰할 수 있었다. 두 번째는 UHMWPE에 윤활제, 즉 흑연과 PE wax를 소량 첨가한 소재로 이 조성 하에서는 고분자 혼합분체가 압출기 헤드까지 이동되는 동안 마찰이 발생되어 실린더의 온도가 계속 증가한다. 윤활제를 첨가한 조성의 경우, 기공성 고분자 소재를 압출하기에 가장 적합한 압출기 헤드의 온도는 140 °C임을 알 수 있었다. 세 번째는 UHMWPE와 LDPE를 혼합한 분체를 압출한 경우로 이 조성은 원료를

투입하여 압출할 때까지의 최적 온도조건은 압출기 헤드의 온도 (T_4)가 130 °C일 때임을 알 수 있었다.

이상과 같은 실험을 수행하여 기공성 압출 소결 소재의 최적 원료조성비는 UHMWPE가 95%, LDPE가 5%였으므로 이 조성으로 지름 10 mm를 갖는 실린더 형태의 시험용 시편을 제조하였다. 시편의 인장강도는 UTM (universal test machine)을 사용하여 측정하였으며, 인장속도를 20 mm/min으로 하여 시편의 최대 인장강도를 측정하였다. 또한, 기공성 소재인 시편의 기공율은 다음과 같은 방법으로 계산하였다.

$$P = (1 - \rho_2/\rho_1) \times 100\%$$

여기서 ρ_2 는 압출 소결된 기공소재의 밀도이며, ρ_1 는 고분자원료 자체의 밀도를 나타낸다.

UHMWPE와 LDPE로 구성된 기공성 소재의 제조를 위한 고분자 압출 소결과정에서 압출기의 운전 최적화 조건을 연구하기 위해 압출기 헤드와 실린더의 온도, 결합재로 사용된 LDPE의 첨가량과 용융지수를 변화시켜 기공성 소재의 물성을 측정하였으며, 그 결과를 Fig. 4와 Fig. 5에 나타내었다.

T_1 는 압출기 실린더의 공급구역 (feed section)

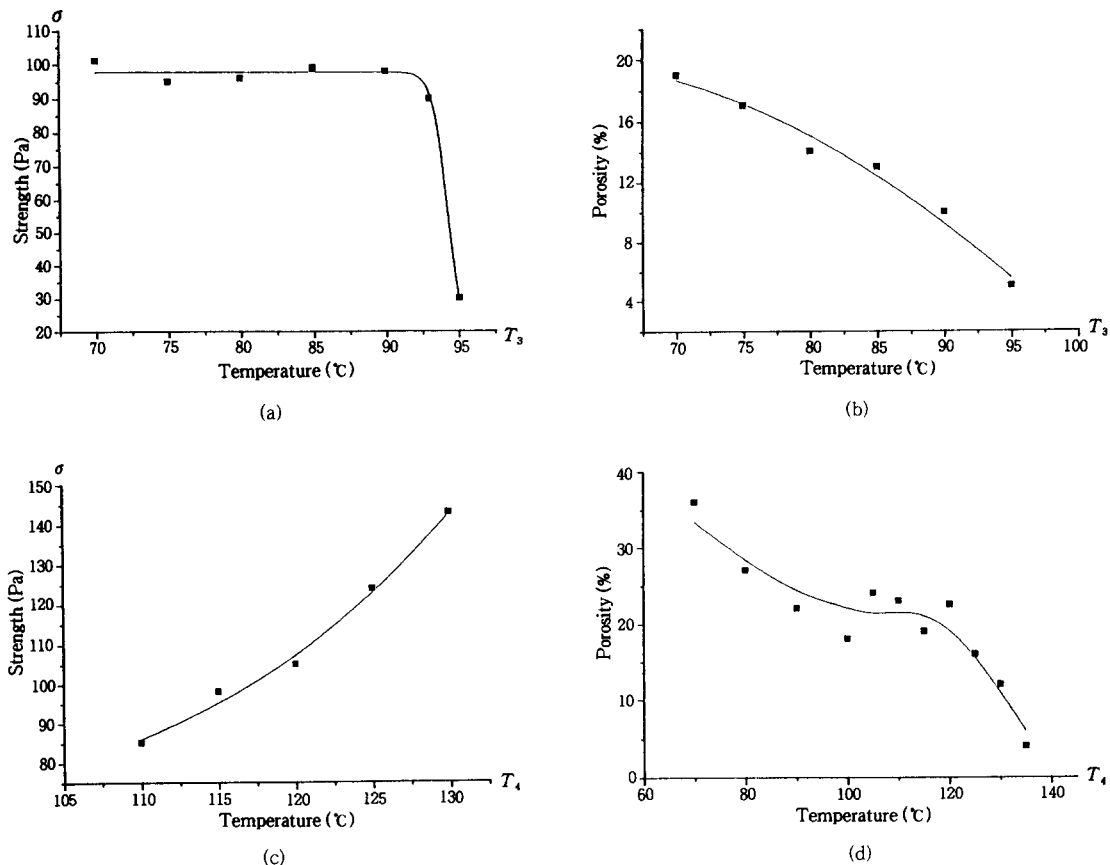
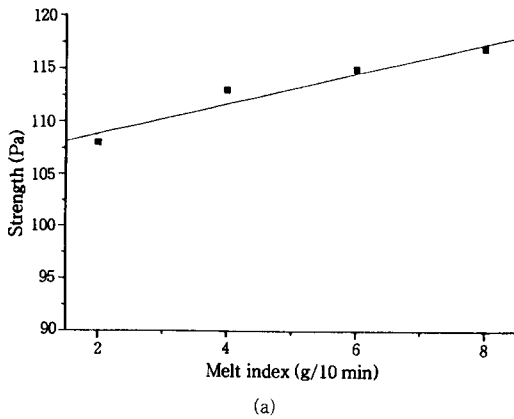


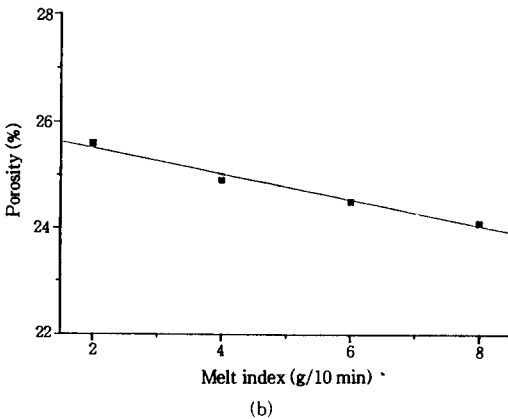
Figure 4. Ultimate strength (a, c) and porosity (b, d) versus temperature of extruder cylinder zone (T_3 and T_4). Sample composition : UHMWPE-95%, LDPE-5%.

온도를, T_2 는 압축구역 (compression section)의 온도를 각각 나타내며 이 두 구역에서 고분자 원료는 이송 및 압축된다. 본 연구에서는 이 부분의 온도를 고분자 용융온도보다 40~50 °C 낮게 하였으며, 이 부분의 온도는 소결시편 제작에 중요한 영향을 주지 않는 것을 실험 결과로부터 알 수 있었다. 시편의 강도와 기공율에 결정적인 영향을 끼치는 부분은 압출기 실린더의 압출구역 온도인 T_3 와 시편모양을 결정하는 다이 헤드 (die head)의 온도인 T_4 로, 이 부분에서의 온도와 시편의 강도, 온도와 기공율에 대한 관계를 조사하여 Fig. 4에 그 결과를 도시하였다. Fig. 4(a)는 압출구역의 온도 (T_3)와 시편의 강도 사이의 관계를 측정된 결과로 시편의 강도가 92 °C 이상에서 급격히 감소하는 경향을 나타내고 있음을 알

수 있다. Fig. 4(b)는 압출구역의 온도 (T_3)와 기공율 사이의 관계를 나타낸 것으로 압출구역의 온도가 증가함에 따라 기공율이 감소하는 경향을 보이고 있다. 이러한 경향은 결합재로 사용된 LDPE가 UHMWPE 입자 사이로 용융되어 UHMWPE 입자들이 열적결합을 형성하도록 하므로써 UHMWPE 입자들 사이의 공간을 감소시키기 때문이라고 사료된다. Fig. 4(c)는 헤드 다이의 온도 (T_4)와 시편강도 사이의 관계를 나타낸 것으로 그래프에서 다이의 온도가 증가함에 따라 시편의 강도 역시 증가하고 있음을 관찰할 수 있다. 이러한 결과를 나타내는 이유는 다음과 같이 설명할 수 있다. 압출 소결에서 결합재로 사용된 LDPE는 UHMWPE 입자들 사이에서 용융되므로써 기공성 소재를 형성하는데 헤드 다이의



(a)



(b)

Figure 5. Ultimate strength (a) and porosity (b) versus melt index of LDPE. Sample composition : UHMWPE-95%, LDPE-5%. Extrusion condition : Sample No. 12 in Table 1.

온도가 증가할수록 LDPE의 용융양 역시 증가하고 UHMWPE 입자의 표면에서도 부분적인 용융이 발생되므로써 고분자 입자사이의 열적결합 형성도가 증가하기 때문이라 사료된다. Fig. 4(d)는 헤드 다이의 온도 (T_d)와 기공율의 관계를 나타낸 것으로 90~120 °C의 온도범위에서는 소재의 기공율이 크게 변하지 않고 안정적임을 알 수 있었다. 그러나 다이의 온도가 120 °C 이상으로 증가할 경우 기공율이 감소하는 경향을 보이고 있음을 관찰할 수 있다.

Fig. 5는 결합재로 사용된 LDPE의 용융지수와 시편의 강도 및 기공율 사이의 관계를 나타낸 것으로 결합재의 용융지수가 증가할수록 강도는 증가하였으



Figure 6. Schematic of porous structure produced by erosion sintering process. Sample composition : UHMWPE-95%, LDPE-5%.

나 소재의 기공율은 감소하는 경향을 나타내고 있음을 알 수 있었다. 결합재로 사용된 LDPE의 용융지수가 증가하면 UHMWPE 입자사이로 용융되는 LDPE의 양이 증가하므로써 소재의 기공율이 감소하고 이로 인하여 시편의 밀도와 강도가 증가하는 것이라 사료된다. 일반적인 고분자 소재의 경우 용융지수가 증가하면 소재의 강도가 감소하나 압출 소결 소재의 경우 시편의 강도를 결정하는 부분은 LDPE가 아닌 UHMWPE이므로 용융지수의 증가에 의한 영향은 밀도의 증가에 의한 영향보다 작게 나타나게 되어 시편의 강도가 증가하리라 생각된다. 이상의 결과로부터 얻어낸 최적화 조건에서 제조된 고분자 기공성 소재의 내부 구조를 Fig. 6에 나타내었다.

결 론

본 연구에서는 압출기를 이용하여 기공성 고분자 소재를 제조하고자 하였으며, 그 때 요구되는 UHMWPE와 LDPE의 조성 및 압출기 운전환경의 최적화에 대해 연구하였다. 실험을 수행하여 얻은 결과는 다음과 같다.

1) 기공성 소재의 기공크기는 원료의 초기 입자크기와 압출기 실린더에서 측정되는 압력의 함수로 나타낼 수 있으며, 고분자 결합재 (LDPE)의 용융지수가 증가할수록 기공성 소재의 강도는 증가하였으나 기공율은 감소함을 알 수 있었다.

2) 압출기내의 압출구역 온도가 증가함에 따라 소재의 기공율이 감소하는 경향을 보였으며, 압출 구역의 온도가 92 °C 이상으로 증가할 경우에는 소재의 강도 역시 급격한 감소를 나타내었다. 이는 결합재로 사용된 LDPE 입자들의 용융에 기인된 것이라 사료된다.

3) 압출기 다이 헤드의 온도가 증가함에 따라 기공성 소재의 강도 역시 증가하였다. 다이 헤드의 온도가 90~120 °C 사이의 범위에서는 소재의 기공율이 안정적이었으나 온도가 120 °C 이상으로 증가할 경우 기공율이 감소하는 경향을 보이고 있음을 관찰할 수 있었다.

4) 결합재로 사용된 LDPE의 용융지수가 증가할수록 기공성 소재의 강도는 증가하였으나 기공율은 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 결합재로 사용된 LDPE의 용융지수가 증가할수록 UHMWPE 입자 사이로 용융되는 LDPE의 양이 증가하므로써 나타나는 현상이라 사료된다.

5) UHMWPE와 LDPE로 만들어진 기공성 소재는 압출기의 압출구역과 다이 헤드의 온도조건에 따라 소재의 강도와 기공율이 결정되었으며, 최적온도 조건은 압출구역의 온도 (T_3)가 125~130 °C 다이

헤드의 온도 (T_4)가 130 °C 임을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. C. Dickenson, "Filter and Filtration Handbook", p. 50, Elsevier Science Publishers Ltd., 1992.
2. E. E. Koslow and W., U. S. Patent, 5331037, C08k (1994).
3. Herding and Walter, German Patent, 3413213, B01D (1984).
4. L. S. Pinchuk, V. A. Goldade, and Yu. V. Gromyko, "Magnetic Fibrous Polymer Material for Ultrafine Filtration of Liquids", 6th World Filtration Congress, Nagoya, Japan, p. 940, 1993.
5. R. K. Gorodestskaya and L. I. Gracheva, "Use of Elastic Polyurethane Foam as a Filtering and Sorbing Material", Chemical Industry, No. 11, (653), p. 13~18(Rus.), 1991.
6. Leon P. B. M. Janssen, "Twin Screw Extrusion", p. 150, Elsevier Science Publishers Ltd., 1978.
7. "Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene of High Density", eds. by I. N. Andreeva et al., p. 80(Rus), Leningrad, Khimia, 1982.