

올레핀계 수지/파라핀 오일 컴파운드의 자기윤활 재료로의 응용

이호균 · 김도영 · 남기명 · 서관호[†]

경북대학교 응용화학공학부 고분자공학

(2015년 11월 2일 접수, 2016년 3월 30일 수정, 2016년 4월 10일 채택)

Application of Olefin Resin/Paraffin Oil Compounds for Self-lubricative Material

Ho Kyun Lee, Do Young Kim, Gi Myeong Nam, and Kwan Ho Seo[†]

Major in Polymer Science and Engineering, School of Applied Chemical Engineering Graduate School,
Kyungpook National University, 80 Daehakro, Bukgu, Daegu 41566, Korea

(Received November 2, 2015; Revised March 30, 2016; Accepted April 10, 2016)

초록: 본 연구에서는 대표적인 폴리올레핀계 고분자인 저밀도 폴리에틸렌(LDPE)과 고밀도 폴리에틸렌(HDPE)을 파라핀 오일과 함께 컴파운드하여 자기윤활소재로 응용하고자 하였다. 또한 컴파운드에서 용출되는 오일의 양을 제어하고, 오일에 의한 물리적 성질의 감소를 해결하고자 가교제인 dicumyl peroxide(DCP)를 이용하여 가교반응을 일으켰다. 또한 최근 여러 가지 고무소재를 대체하고 있는 물성보강제인 polyolefin elastomer(POE)를 첨가하여 경도를 낮추고 가교효과를 높이고자 하였다. DCP와 POE 함량을 달리한 컴파운드를 제작하고, 용출되는 오일 변화량, 기계적 성질, 열적 특성을 관찰하여 그 효과를 확인하였다. 결론적으로 DCP의 함량이 증가할수록 결합력 증가와 입체 그물 망상구조 형성으로 인해 오일 용출량이 감소되었다. 또한 인장강도와 파단 연신율이 크게 증가하였다. 그리고 POE의 함량이 증가할수록 인장강도는 감소하였지만, 증가된 탄성력과 고무상의 첨가로 인해 오일용출량과 경도를 낮추고, 파단 연신율을 크게 향상시켰다.

Abstract: In this study, polyolefin resins and paraffin oil were compounded for self-lubricative material. In order to control the migration of oil, the compounds were crosslinked using dicumyl peroxide (DCP). The polyolefin elastomer (POE) was added to enhance crosslinking and decrease hardness. To obtain optimum amount of DCP and POE in the compounds, various concentrations of both were applied. The resultant compounds were tested for migration of oil, physical and thermal properties. In conclusion, the high DCP contents improve cohesion which leads to the formation of a three-dimensional network in the compounds. Thus, an increase in DCP decreases migration of oil and increases the tensile strength and elongation. On the other hand, an increase in POE decreases the hardness, migration of oil and tensile strength while it increases elongation.

Keywords: migration, crosslink, dicumyl peroxide, polyolefin, polyolefin elastomer.

서 론

산업 현장에서 운영되는 많은 장비들은 상대운동을 통하여 마찰이 발생되며, 윤활을 통해 동력손실을 최소화하며 부품 수명 연장 및 장비의 효율을 향상시킨다. 윤활의 방법은 주로 급유 펌프를 이용하여 공급하거나, 그리스를 이용하고 있다. 그러나 복잡한 윤활유 공급라인과 윤활 탱크 청소, 그리스 범람으로 인한 손실, 노화에 의한 변형 등의 문제점이 있다.¹ 그리하여 최근에, 고분자 수지에 윤활유를 함께 컴파운드한 소

재를 만들어, 장치 내에서 윤활유를 용출시켜 자기윤활 효과를 부여하는 연구가 국내외로 진행되었다.^{2,4} 그러나 대부분 윤활 성능에만 초점을 두었을 뿐, 블렌드의 기계적 물성과 윤활 성능의 장기 지속성에 대한 연구는 많이 부족한 실정이다.

많은 고분자 수지 중 자기윤활성 소재로 가장 많이 연구되는 수지는 올레핀계 수지로서 그중 폴리에틸렌(polyethylene; PE) 계열이 저렴한 가격과 무독성, 다양한 가공방법, 우수한 내화학성 등의 장점으로 연구가 활발히 진행되고 있다. 그 종류로는 저밀도 폴리에틸렌(low density poly ethylene; LDPE), 고밀도 폴리에틸렌(high density poly ethylene; HDPE), 선형 저밀도 폴리에틸렌(linear low density polyethylene; LLDPE)이 있으며, LDPE는 분자 구조적 특징인 긴 가지구조로 인해 용융상태에서 점성거동이 온도에 따라 급변하지 않으며, 높

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: khseo@knu.ac.kr

©2016 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

은 용융강도(melt strength)를 가지며, 투명도와 가공성이 좋아 비닐이나 포장지를 중심으로 다양한 분야에서 쓰이고 연구되는 소재다.⁵ HDPE는 겉가지의 길이가 짧고 수가 적어 규칙적인 배열을 하여 다른 PE 보다 밀도가 높다. 보통 LDPE 보다 경도나 기계적 강도, 내열성 등이 높다.⁶ 이를 이용하여 다른 고분자들과 블렌드하여 기계적 물성을 올리는 방법을 사용하고 있다.⁷⁻⁹ 한편, 폴리올레핀 탄성체(polyolefin elastomer; POE)라 불리는 에틸렌- α -올레핀 공중합체는 메탈로센 중합 촉매의 진보로 인해 등장한 새로운 종류의 공중합체이며 기존의 Ziegler-Natta 촉매로 중합된 올레핀 고분자와 비교할 때 인장강도 및 충격강도 등의 기계적 물성이 뛰어나다. POE는 대부분의 올레핀 고분자와 상용성을 가지고 있으며, 우수한 충격강도를 부여하는 보강재로서 쓰이고 있다.¹⁰ POE는 주사슬에서 가지가 짧아질수록 α -올레핀의 양이 줄어들고 짧은 가지구조는 모폴로지에 큰 영향을 미친다. Ethylene-1-butene copolymer는 butene의 함량이 증가할수록 밀도와 결정화도가 감소하며 결정화도의 감소에 의해 modulus가 감소한다. 또한 ethylene-1-hexene copolymer보다는 약간 우수한 충격강도와 인열강도를 나타내지만, 비슷한 용융흐름지수나 비중을 가지는 ethylene-1-octene 공중합체와 비교하여 월등히 우수한 충격강도와 인열강도를 가지고 있다.^{11,12}

한편, 일반적으로 올레핀계 수지의 가교제로 사용되는 유기과산화물은 황(sulfur)과는 달리 고분자 주사슬에 불포화결합이 존재하지 않아도 가교반응을 일으킬 수 있다. 유기과산화물은 해리에너지가 20~40 kcal/mol로 낮으며 불안정한 퍼옥사이드(peroxide) 결합(-O-O-)을 갖고 있어 열이나 빛에 의해 쉽게 해리되어 반응성 라디칼을 생성하여 고분자 주사슬에 라디칼이 생성되고 이들의 반응으로 인해 가교 구조를 형성한다. 본 실험에서 사용한 dicumyl peroxide(DCP)는 alkyl peroxide의 일종으로 170 °C 전후의 온도에서 분해된다.¹³

산업현장에서 많이 사용되는 윤활유는 석탄계 광물유가 사용된다. 그리고 동식물성유, 합성유가 사용되며, 이들을 광물유와 배합한 배합유도 쓰인다.¹⁴ 그중 파라핀 오일은 20 혹은 40개의 탄소분자로 이루어진 탄화수소분자 혼합물이 많이 들어있는 기름으로 윤활유 제작에 좋은 유분을 함유하고 있어 중유를 증류하여 윤활유로 쓰이고 있다. 그러나 자기윤활소재로 응용하기 위해 파라핀 오일을 PE 수지와 함께 컴파운드할 경우 수지로부터 용출되는 오일의 양을 제어하는데 어려움이 있고, 물성이 현저히 저하되는 문제점이 있다.¹⁵

따라서 본 연구의 목적은 올레핀계 수지와 파라핀 오일 컴파운드가 자기윤활소재로 응용될 수 있도록 수지로부터 용출되는 오일의 양을 제어하고, 기계적 물성을 보강하고자 한다. 또한 올레핀 수지와 비교해 상대적으로 유연하며 탄성이 뛰어난 POE를 첨가하여 가교효과를 높이고 딱딱한 경질의 성질을 보완하고자 하였다.

실 험

시약 및 재료. 본 실험에서 사용된 LDPE는 LG 화학에서 생산된 SEETEC®BF511을 사용하였다. POE는 LG 화학의 LUCENE®LC 565를 사용하였다. HDPE는 대한유화의 F600을 사용하였다. 파라핀 오일은 MICHANG OIL사의 P3오일을 사용하였다. 1차산화방지제는 Addivant UK사의 ANOX®20를, 2차산화방지제는 Addivant UK사의 ALKANOX®240을 사용하였다. 가교제로 사용한 과산화물은 Sigma Aldrich사의 dicumyl peroxide를 사용하였다.

올레핀 수지/파라핀 오일 컴파운드 제조. LDPE/POE/파라핀 오일/DCP 컴파운드를 제조하기 위하여 다음과 같은 방법으로 제조하였다. 먼저 LDPE:POE를 중량 비 기준으로 3:7, 5:5, 7:3으로 정하였고, 각각 0.2 phr의 1차, 2차 산화방지제를 첨가하여 건식 혼합 공정을 실시하였다. 그 후 Brabender사의 Plasticorder PLE331(internal mixer)을 이용하여 140 °C에서 50 rpm 조건으로 3분간 블렌드한 후 추가적으로 30 phr의 파라핀 오일과 DCP를 첨가하여 추가로 3분간 컴파운드하였다. DCP는 0, 0.5, 1.0, 1.5 phr씩 첨가하였고 각각 D0, D0.5 D1.0 D1.5로 표기하였다. HDPE/POE/파라핀 오일/DCP 컴파운드도 위와 같은 방법으로 제조하였고 HDPE:POE의 중량 비 또한 3:7, 5:5, 7:3으로 정하였다.

시트 제조. Fred S. Carver사의 실험실용 전기 가열식 핸드프레스를 사용하여 앞에서 제조한 시료들을 압축성형방식으로 평판 금형 안에서 압축 성형하였다. 0.5 mm의 두께로 140 °C 온도에서 1분 동안 흐름성을 가질 수 있게 pre-heating을 한 후, 2000 psi의 압축하중을 3분 동안 가하고, 프레스에서 꺼낸 뒤 상온에서 냉각시켜 시트를 제작하였다.

젤 함량 측정. 가교도의 정량적 측정을 위해 ASTM D2765의 방법에 따라 젤 함량을 측정하였다. 건조된 생성물을 분쇄하여 자일렌에 넣고 110 °C 전후에서 12시간 동안 추출하여 잔존량을 측정하였다. 이 때 추출 전 시료의 무게에 대한 추출 후 잔존 시료의 백분율을 젤 함량으로 정의한다.

오일 용출량 측정. 올레핀수지/파라핀 오일 컴파운드의 시간에 따른 오일의 용출량을 알아보기 위하여 원형몰드와 Fred S. Carver사의 실험실용 전기 가열 식 핸드프레스를 이용하여 지름 25 mm, 두께 0.2 mm인 샘플을 제작한 후, 공기 순환식 오븐을 이용하여 50 °C 조건하에서 15일간 시편을 보관하여 감소하는 무게를 측정하였다.

열분석. LDPE, HDPE, POE 수지와 파라핀 오일의 컴파운드 조성과 DCP 함량이 열적 성질에 미치는 영향을 확인하기 위해 용융온도와 결정화 온도를 측정하였다. 시차주사열량계(differential scanning calorimeter, DSC, SETARA Instrumentation DSC 131 evo)를 사용하여 10±0.5 mg의 시료를 넣고 질소 기류 하에서 승온 속도 10 °C/min으로 30에서 160 °C까지 측정하여 DSC thermogram을 얻었다.

기계적 물성. 컴파운드의 인장강도와 연신율은 만능재료시험기(UTM, Instron M4465)로 ASTM D882 규정에 따라 측정하였다. 컴파운드한 샘플의 기계적 물성 중 인장강도와 파단신율을 측정하기 위해 제작된 슈트를 아령 형 시편으로 제작하였다. 이때 grip distances는 33 mm, gauge distance는 20 mm로 고정하였고, crosshead speed는 30 mm/min으로 하였다. 그리고 load cell은 5 kN으로 고정하였다. 컴파운드의 경도측정은 ASKER사의 Shore C 경도계를 사용하였다. 시편에 대해 수직으로 20 kg의 일정한 힘을 가하여 측정하였으며, 모든 기계적 특성 결과 값은 5개의 샘플의 값 중 최댓값, 최솟값을 뺀 나머지 값을 평균내어 나타내었다.

결과 및 토론

젤 함량 측정. 제조된 컴파운드의 가교도를 알아보기 위해 젤 함량을 측정하였다. Figure 1에 DCP 함량에 따른 젤 함

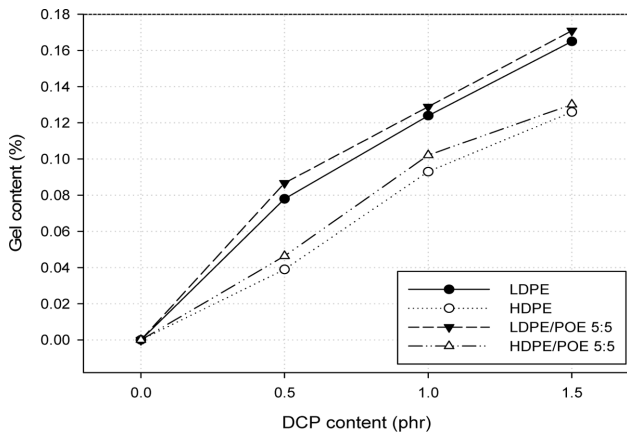


Figure 1. Gel content (%) of LDPE/paraffin oil, HDPE/paraffin oil, LDPE/POE/paraffin oil, and HDPE/POE/paraffin oil compound with varying DCP content.

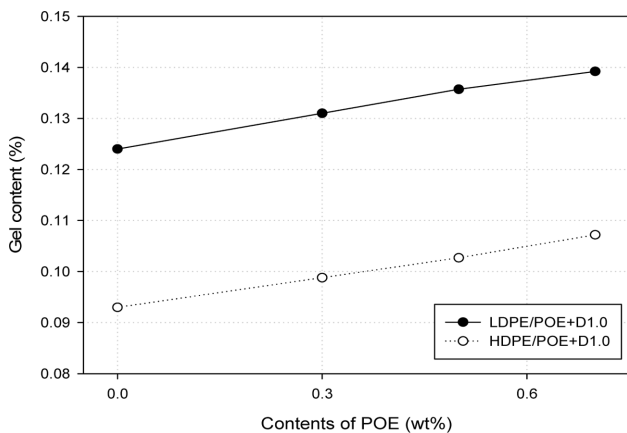


Figure 2. Gel content (%) of LDPE/paraffin oil and HDPE/paraffin oil compound with varying POE content.

량을 나타내었으며, Figure 2에 POE의 함량에 따른 젤 함량을 나타내었다. DCP의 함량이 증가함에 따라 가교도가 증가하여 젤 함량이 증가하였으며, POE의 함량이 증가함에 따라 젤 함량이 소폭 상승하였다. 이 때 LDPE가 HDPE에 비해 젤 함량이 더 높게 측정되었는데, 이는 결정화도가 낮을수록 젤화되기 쉽다는 것에 대응한다.¹⁶ POE의 함량 증가에 따라서 젤 함량이 증가하는 현상 또한 POE의 가지화된 분자 구조와 낮은 결정화도에 기인하는 것으로 예상된다.

오일 용출량 측정. 제조된 컴파운드의 시간에 따른 무게 감소율을 Figure 3~5에 나타내었다. 온도는 일반적인 기계사용 시 내부온도인 50 °C에서 측정하였다. 이 때 무게 감소율은 오일의 용출에 의한 것이므로, 시간에 따른 수지 내 오일 용출량에 비례한다. Figure 3을 보면 단일 LDPE 또는 HDPE에 파라핀 오일을 컴파운드하였을 경우 평균 5% 이하의 무게 감소율을 보였으나, DCP 함량이 증가함에 따라 무게 감소율이 감소하는 경향을 보임을 알 수 있다. 이는 가교로 인한 결합력 증가 및 입체 그물 망상구조 형성으로 컴파운드 구조가 더욱더 안정해짐으로써, 오일을 더 잘 함유할 수 있게 되어 용출되는 오일의 양이 줄어든 것으로 판단되었다.

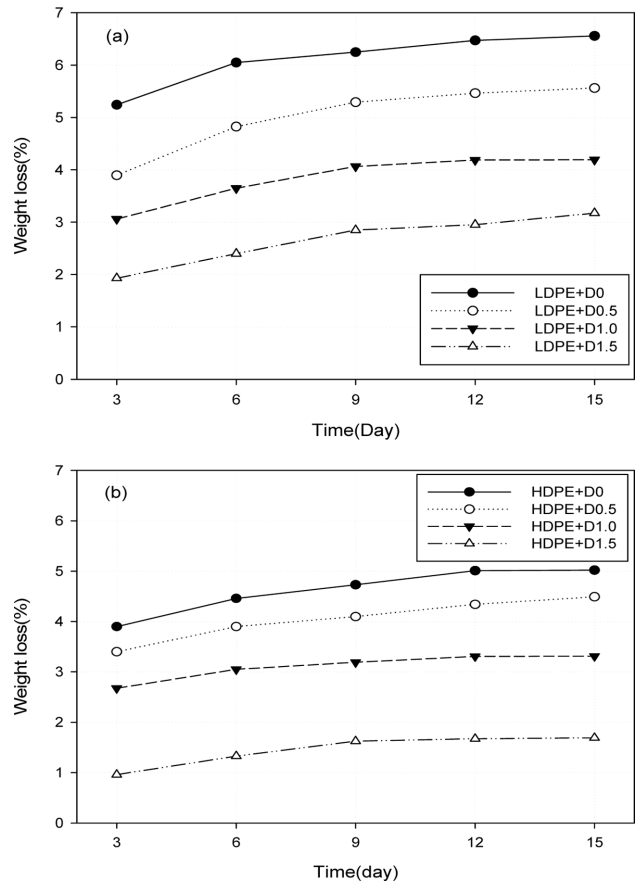


Figure 3. Weight loss (%) of LDPE/paraffin oil and HDPE/paraffin oil compound with varying DCP content: (a) LDPE; (b) HDPE.

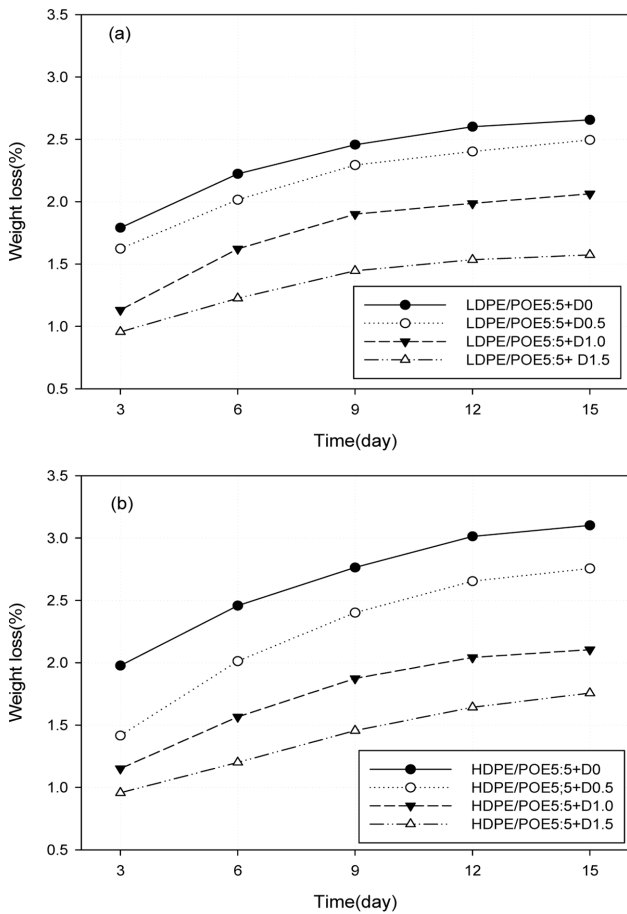


Figure 4. Weight loss (%) of LDPE/POE/paraffin oil and HDPE/POE/paraffin oil compound with varying DCP content: (a) LDPE/POE/paraffin oil compound; (b) HDPE/POE/paraffin oil compound.

Figure 4를 통해 POE를 첨가한 컴파운드의 경우 평균 3% 이하의 무게 감소율을 보였으며, DCP의 함량이 증가함에 따라 무게 감소율이 감소하는 경향을 보였다. Figure 3과 Figure 4에 의하면 컴파운드에 POE를 첨가하였을 때 무게 감소율이 감소하였다.

Figure 5에 DCP 함량을 1 phr로 고정하였을 때 POE 함량에 따른 무게 감소율을 나타내었다. 이 때 POE 함량이 증가함에 따라 무게 감소율 또한 감소하였다. 일반적으로 올레핀 수지와 POE는 섞이기 힘들다, POE 함량이 30~70 wt%일 경우 용융상태에서 블렌드의 저장 탄성률과 점성이 증가되고 POE의 가지화된 분자 구조로 인한 입체장애에 의한 영향이 커진다.¹⁷ 본 실험에서 POE 함량의 증가에 따라 오일의 용출이 적어지는 경향을 보였는데, 이는 POE로 인한 분자구조의 입체장애 상승에 기인한 것이다. 컴파운드의 가교가 일어나지 않으면, 컴파운드 내에 오일이 빠르게 용출되어 장기적인 유탄성이 어렵게 된다. 또한 지나치게 가교할 경우 수지로부터 오일이 용출되기 힘들다. 현재 상용화된 N사의 가이드 제품

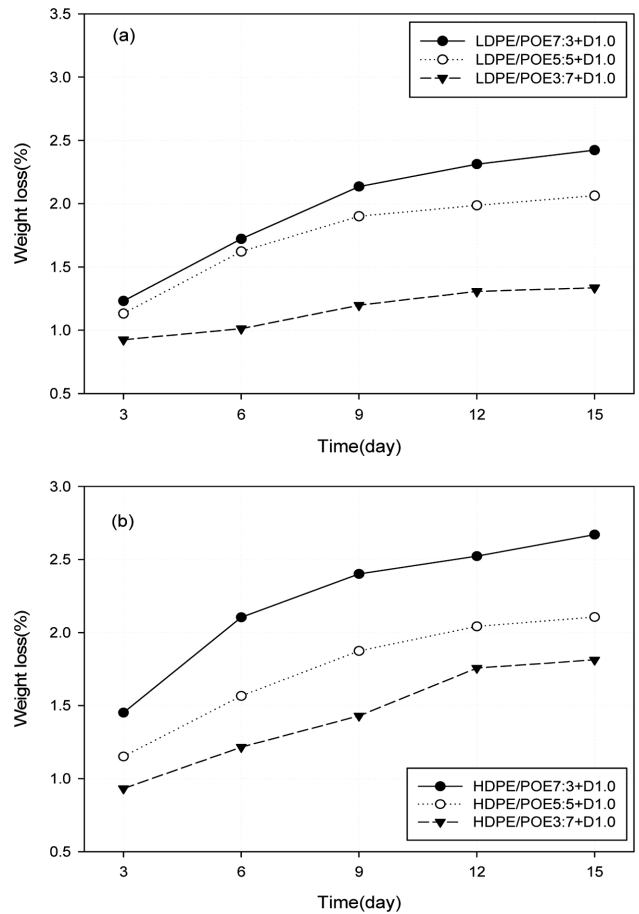


Figure 5. Weight loss (%) of LDPE/POE/paraffin oil and HDPE/POE/paraffin oil compound with varying POE content: (a) LDPE/POE/paraffin oil compound; (b) HDPE/POE/paraffin oil compound.

의 경우 15일간 용출된 오일 양이 1.8% 정도임을 고려할 때, 본 실험의 컴파운드 중 1.5~2% 정도의 무게 감소율을 보이는 조성의 컴파운드가 자기유탄성재로 응용이 가능할 것으로 예상된다.

열적 특성. 일반적으로 가교가 된 고분자 물질은 결정을 형성하지 않아 T_m 이 나타나지 않으나, 가교제의 함량이 낮을 경우에는 결정을 형성할 수 있는 것으로 알려져 있다. 이것은 가교된 고분자는 가교밀도가 높아져 주사슬의 유탄성(chain mobility)이 떨어지기 때문에 결정을 형성할 수 없으나, 가교제의 함량이 낮을 경우에는 낮은 가교밀도로 chain folding이 일어나기에 충분한 가교점 사이의 거리를 가져 결정을 형성할 수 있는 것으로 알려져 있다.¹⁸ 본 실험에서는 가교 밀도가 낮아 결정에 의한 T_m 을 관찰할 수 있었다.

Figure 6~9에 LDPE, HDPE, POE/파라핀 오일 컴파운드의 DCP와 POE함량에 따른 DSC thermogram을 나타냈으며, Table 1에 그 결과 값을 나타내었다. DSC thermogram에 의하면 polymer의 조성과 DCP의 함량에 관계없이 용융피크와

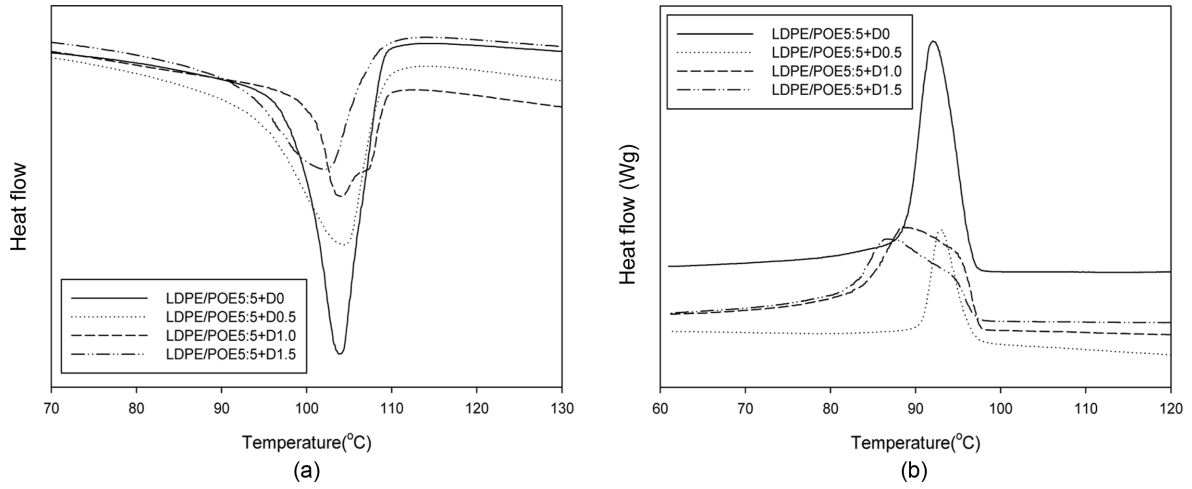


Figure 6. DSC thermograms of the LDPE/POE/paraffin oil compound with varying DCP content: (a) heating curve; (b) non-isothermal cooling curve.

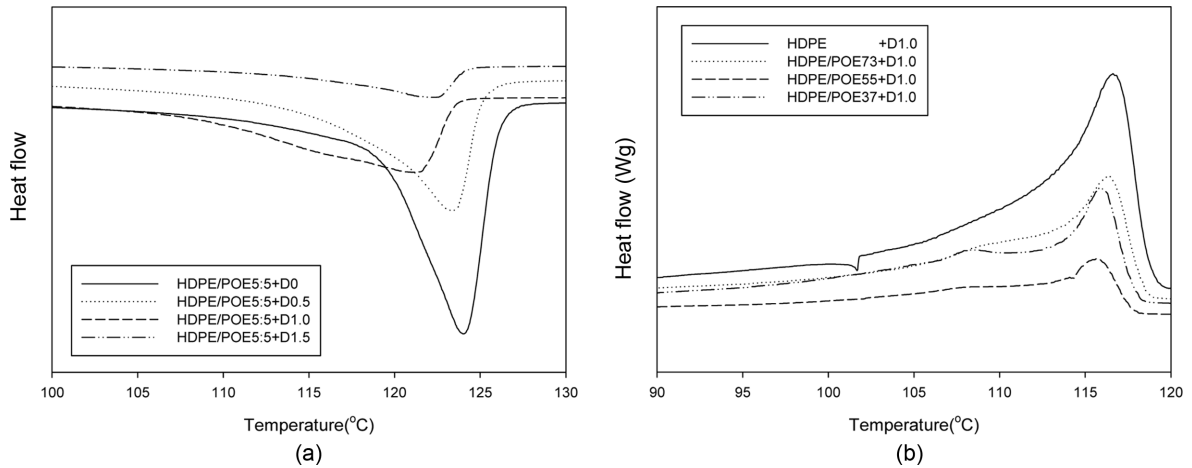


Figure 7. DSC thermogram of the HDPE/POE/paraffin oil compound with varying DCP content: (a) heating curve; (b) non-isothermal cooling curve.

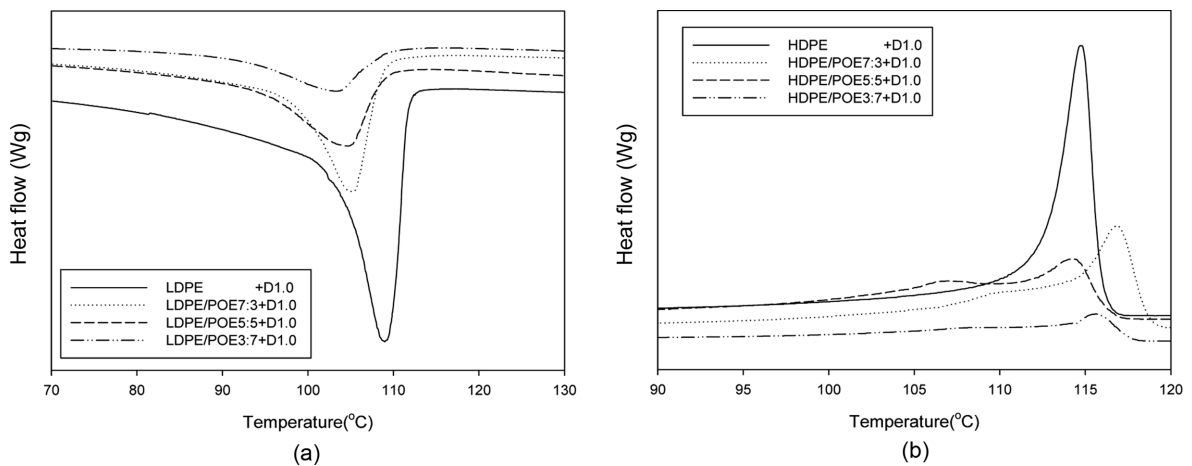


Figure 8. DSC thermogram of the LDPE/POE/paraffin oil compound with varying POE content: (a) heating curve; (b) non-isothermal cooling curve.

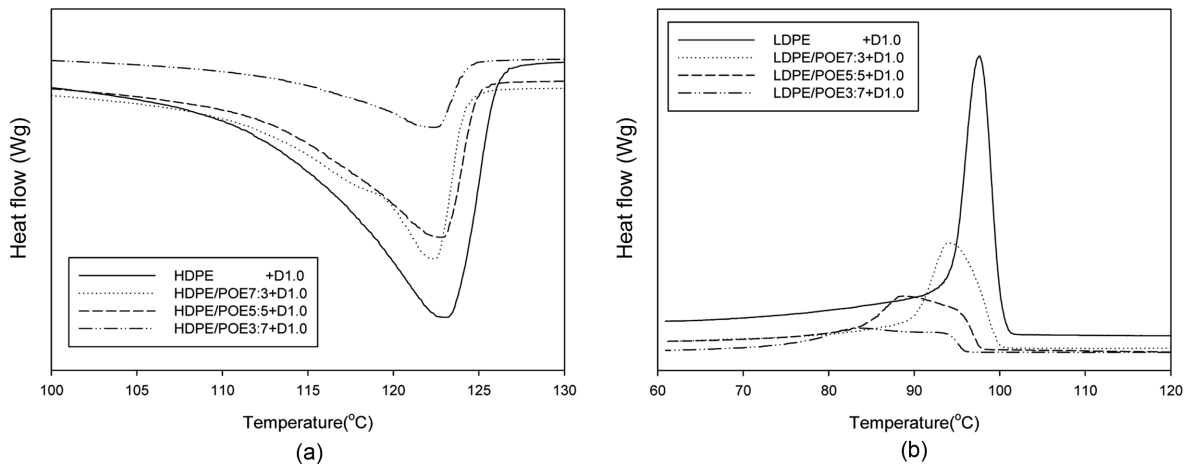


Figure 9. DSC Thermogram of the HDPE/POE/paraffin oil compound with varying POE content: (a) heating curve; (b) non-isothermal cooling curve.

Table 1. T_m , ΔH_m and T_c of LDPE/POE/Paraffin Oil Compound and HDPE/POE/Paraffin Oil Compound

Description	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	T_c (°C)
LDPE	128.61	87.50	105.27
HDPE	134.4	128.4	125.72
POE	49.50	7.95	39.26
LDPE/POE5:5+D0	103.50	28.09	91.24
LDPE/POE5:5+D0.5	103.81	26.82	92.14
LDPE/POE5:5+D1.0	104.02	25.27	88.10
LDPE/POE5:5+D1.5	101.23	24.55	86.40
HDPE/POE5:5+D0	124.28	49.81	115.01
HDPE/POE5:5+D0.5	123.89	44.69	117.03
HDPE/POE5:5+D1.0	121.02	42.35	114.41
HDPE/POE5:5+D1.5	122.31	41.99	116.36
LDPE +D1.0	110.01	65.07	96.74
LDPE/POE7:3+D1.0	104.66	37.66	94.11
LDPE/POE5:5+D1.0	104.02	25.27	88.10
LDPE/POE3:7+D1.0	104.17	18.16	89.52
HDPE +D1.0	123.09	96.01	115.12
HDPE/POE7:3+D1.0	122.12	66.32	116.23
HDPE/POE5:5+D1.0	123.02	42.35	115.4
HDPE/POE3:7+D1.0	123.08	28.10	115.60

결정화 피크가 관찰됨을 알 수 있다. 이는 본 연구에서 사용한 올레핀계 수지의 주사슬이 유연한 지방족으로 이루어져 있으며, 0~1.5 phr로 가교된 LDPE, HDPE, POE/ 파라핀 오일 컴파운드의 가교밀도가 낮아 결정을 형성할 수 있는 것으로 사료된다.

Figure 6~7에 DCP의 함량을 달리 하였을 때 컴파운드의 DSC curve를 나타내었다. Figure 6~7에 의하면 모든 조성의

컴파운드에서 DCP의 함량이 증가할수록 T_m , T_c , ΔT_m 이 감소하는 경향을 관찰하였다. 이는 가교밀도가 증가함으로써 POE와 LDPE, HDPE의 결정화 가능한 영역이 감소했기 때문으로 판단된다.¹⁹⁻²¹

Figure 8~9에 POE의 함량을 달리 하였을 때의 DSC thermogram을 나타내었다. DCP의 함량이 1 phr로 고정되었을 때, POE의 첨가량이 높아질수록 T_m , T_c , ΔT_m 이 감소하는 경향을 보였다. 이는 POE의 가지화된 분자구조로 인한 입체장애(steric hindrance)가 주사슬의 결정형성을 방해하기 때문으로 추측된다.²²

선형의 LDPE에 오일을 컴파운드할 경우 오일의 함량이 0~30 wt%일 때 오직 하나의 T_m 흡열피크로 상용성이 있다. 그리고 LDPE와 파라핀 오일 컴파운드에서 오일 함량이 30~40 wt%일 때 70~80 °C의 온도구간에서 작고 넓은 흡열 피크를 관찰할 수 있으며 이는 섞이지 않은 오일에 의한 피크로 추측된다.

본 실험에서의 오일 함유량은 30 wt%로 고정하였고, T_m 단 일피크만을 관찰할 수 있었다. 이는 파라핀 오일, POE, LDPE, HDPE가 서로 상용성이 있다는 것으로 추측할 수 있었다. 또한 오일의 함량에 따라 T_c 가 변하지 않았으며, 오직 DCP의 함량에 의한 T_c 가 변하는 것으로 보았을 때 가교도의 변화가 T_c 에 영향을 미치는 것으로 사료된다.

물리적 특성. Figure 10~11에 LDPE/POE/파라핀 오일 컴파운드, HDPE, POE/파라핀 오일 컴파운드에 POE와 DCP 함량을 달리하여 측정된 인장강도와 파단 연신율을 나타내었다. Figure 10은 POE의 조성을 달리하였을 때의 인장강도와 파단연신율을 나타내었다. Figure 10을 살펴보면, POE 함량이 늘어남에 따라 인장강도는 감소하지만 파단 연신율은 LDPE의 경우 1400%, HDPE의 경우 1800%까지 크게 상승하는 경향을 확인할 수 있었다. HDPE에 POE를 포함한 여러 탄성체들을 함께 컴파운드할 경우, 본 실험결과와 같이 탄

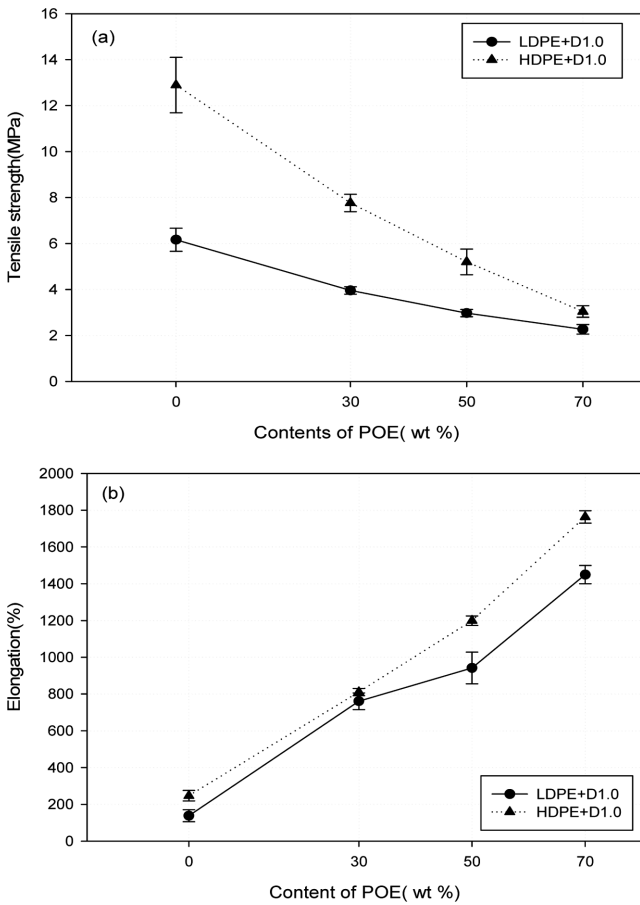


Figure 10. Tensile strength and elongation of the LDPE/POE/paraffin oil and HDPE/POE/paraffin oil compound with varying POE content: (a) tensile strength; (b) elongation.

성체의 함량이 증가함에 따라 인장강도는 줄어들지만, 파단 신장률은 증가하게 된다. 또한 이를 가교할 경우 인장강도 및 파단 연신율이 증가하는 경향을 보인다.²³ 충전제를 사용하여 컴파운드할 경우 POE에 물성보강 효과를 가지는데, 이는 화학적인 가교가 적어, 올레핀 함유량이 많은 POE를 사용하였을 때 에틸렌 사슬의 유동성이 증가하고, 이로 인해 결정화 경향이 커져 마치 물리적 가교 역할을 하듯이 인장강도를 높이는 효과를 보인다.²⁴ 본 실험에서 POE의 첨가로 파단 신장률은 크게 증가하였으나 인장강도의 증가는 기대하기 힘들었다. Figure 10은 POE 함량을 50 wt%로 고정하고, LDPE/파라핀 오일 컴파운드, HDPE/파라핀 오일 컴파운드에 DCP의 함량을 달리하였을 때 인장강도와 파단 연신율을 측정된 결과를 나타내었다. DCP의 첨가로 인해 인장강도는 약 2배, 파단 연신율은 2~3배로 크게 상승하였다. 이는 가교로 인해 물리적 특성이 향상된 것으로 사료된다. DCP에 의한 가교가 올레핀계 수지/파라핀 오일 컴파운드에서 부족한 계면간의 결합력을 증가시켜 물성을 보완하는데 있어 효과적이었다.

Figure 12는 컴파운드의 POE 함량을 달리 하였을 때 경도

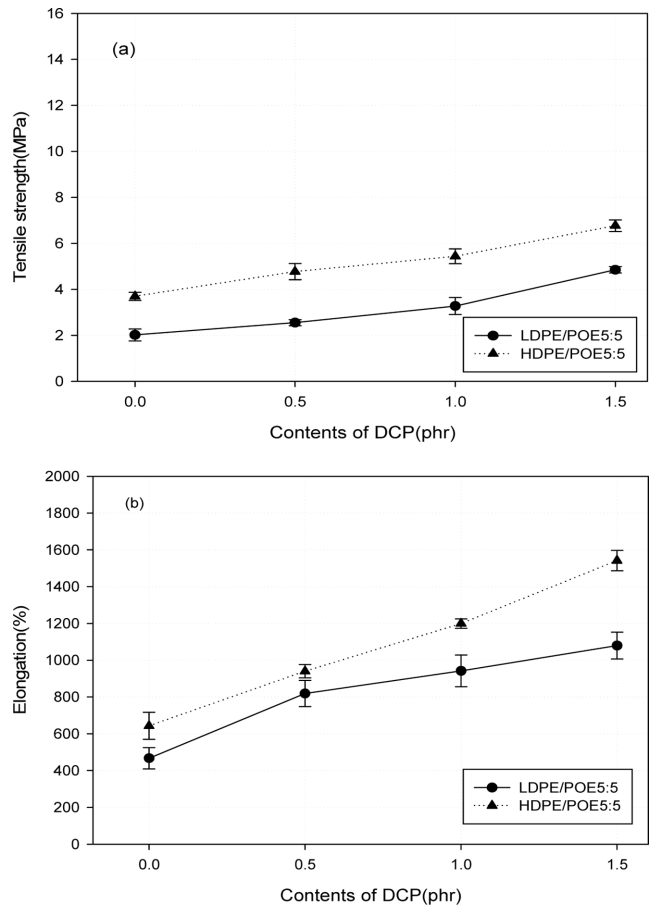


Figure 11. Tensile strength and elongation of the LDPE/POE/paraffin oil and HDPE/POE/paraffin oil compound with varying DCP content: (a) tensile strength; (b) elongation.

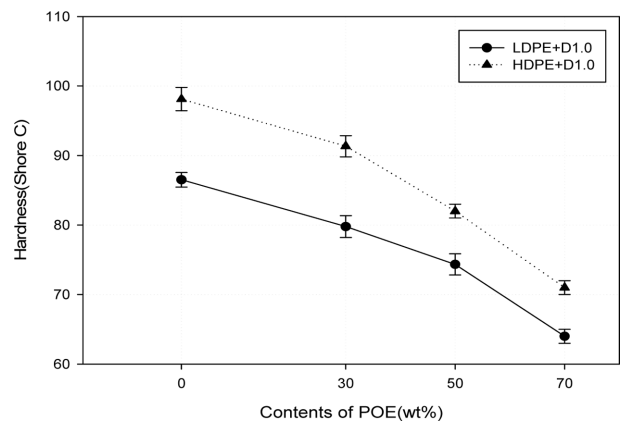


Figure 12. Hardness of the LDPE/POE/paraffin oil and HDPE/POE/paraffin oil compound with varying POE content.

변화를, Figure 13은 DCP 함량을 달리하였을 때의 경도 변화를 나타내었다. Figure 12를 통해 DCP 함량을 1 phr로 고정하였을 때 POE 함량에 따른 경도 변화를 보면, POE 함량이 증가함에 따라, 경도 값이 LDPE는 65, HDPE는 70까지

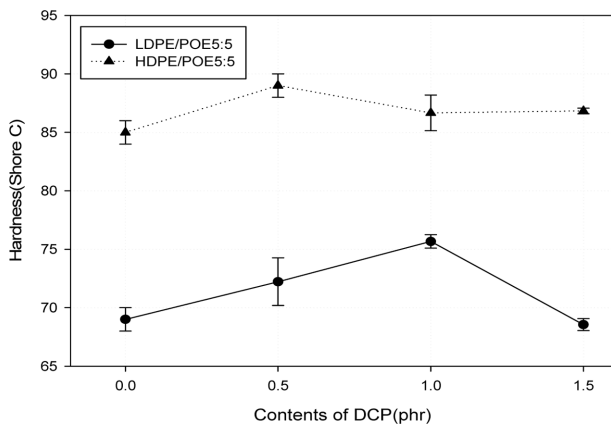


Figure 13. Hardness of the LDPE/POE/paraffin oil and HDPE/POE/paraffin oil compound with varying DCP content.

감소함을 보였다. 이것은 LDPE나 HDPE보다 POE의 T_g 가 낮아 유연하고 고무성질을 가졌기 때문이다. Figure 13을 통해 DCP 함량의 변화에 따른 컴파운드의 경도 변화는 미미하였다. 컴파운드한 소재를 가이드로 만들어 기계장치 내에 장착할 경우, 딱딱한 경질의 성질은 기계부품들 사이에 용도에 맞게끔 장착하기 어려우며, 계면간의 밀봉 역할을 감소시킨다. 이 때 컴파운드의 경질의 성질을 POE 첨가로 보완할 수 있었다.

결론

본 연구에서는 대표적인 폴리에틸렌계 고분자인 LDPE와 HDPE를 파라핀 오일과 함께 컴파운드하여, 자기윤활소재로 응용하고자 하였다. 컴파운드로부터 용출되는 오일의 양을 제어하고, 오일에 의한 물리적 성질의 감소를 해결하고자, DCP를 이용한 가교를 하였다. 또한 최근 여러 가지 고무소재를 대체하고 있는 물성보강제 POE를 첨가하여 경도를 낮추고 가교효과를 높이고자 하였다. DCP와 POE 함량을 달리한 컴파운드를 제작하고, 용출되는 오일 변화량, 기계적 성질, 열적 특성을 관찰하여 그 효과를 확인하였다.

1. DCP 함량이 증가함에 따라 컴파운드 내의 가교로 인한 결합력 증가 및 입체 그물 망상구조 형성으로 파라핀 오일을 더욱더 안정하게 오랜 기간 함유할 수 있었다. 이때 단독으로 사용 시에 HDPE의 가교도가 더 낮음에도 높은 밀도로 인해 오일용출량이 낮은 것을 관찰하였다. DCP의 함량이 증가함에 따라 T_m , T_c 는 감소하는 경향을 보였다. 또한 DCP 함량의 증가는 가교도의 향상을 통하여 컴파운드의 부족한 계면간의 결합력을 증가시켜 최대 3 MPa까지 인장강도를 증가시켰으며, 연신율의 경우 LDPE는 1000%, HDPE는 600% 정도까지 크게 향상시켰다. 그러나 경도에는 큰 영향을 미치지 않았다.

2. POE의 첨가는 증가된 탄성력과 가교효과로 오일을 안정적으로 함유하는데 도움을 주었다. DSC로 측정된 열적 특성에서는 T_m , T_c 가 감소하는 경향을 관찰하였는데 이는 POE의 첨가가 결정형성을 방해하여 결정화가 가능한 영역을 감소시키기 때문이다. POE 함량이 증가할수록 POE의 유연성으로 인해 인장강도는 최대 LDPE는 10 MPa, HDPE는 4 MPa까지 감소하였고, 경도 또한 20도 정도 감소하였다. 반면에, 신장률의 경우에는 LDPE는 최대 1600%, HDPE는 1200%까지 향상되는 것을 관찰하였다.

감사의 글: 이 논문은 2012(2013, 2014)학년도 경북대학교 학술연구비에 의하여 연구되었음.

참고 문헌

1. M. H. Kim, *J. Korean Soc. Precis. Eng.*, **30**, 10 (2013).
2. J. K. Lancaster, *Wear*, **141**, 159 (1990).
3. I. M. Hutchings, *Tribology: Friction and Wear of Engineering Materials*, Edward Arnold, London, p 51 (1992).
4. U. S. Tewari, S. K. Sharma, and P. Vasudevan, *J. Macromol. Sci. Part B - Polym. Rev.*, **29**, 1 (1989).
5. A. Ghijsels, J. J. S. M. Ente, and J. Raadsen, *Int. Polym. Proc.*, **5**, 284 (1990).
6. A. B. Strong, *Plastics: Materials and Processing*, Pearson-Prentice Hall, Upper Saddle River, 2006.
7. J. Gonzalez, C. Albano, M. Ichazo, and B. Diaz, *Eur. Polym. J.*, **38**, 2465 (2002).
8. D. Bourry and B. D. Favis, *Polym. J.*, **39**, 1851 (1998).
9. Y. Feng, X. Jin, and J. N. Hay, *J. Appl. Polym. Sci.*, **69**, 2469 (1998).
10. H. T. Liao and C. S. Wu, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, **42**, 1 (2003).
11. Y. M. Kim and J. K. Park, *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 2315 (1996).
12. H. J. An, Ph. D. Dissertation, Pusan National University, Korea (1999).
13. R. H. Harding, *J. Cell. Plastics*, **1**, 385 (1965).
14. T. Bartels, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Weinheim, 2005.
15. T. N. Mtshali, I. Krupa, and A.S. Luyt, *Thermochim. Acta*, **47**, 54 (2001).
16. Y. T. Shieh and C. H. Liu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 3404 (1999).
17. H. A. Khonakdar, S. H. Jafari, and M.-N. Hesabi, *Compos. Part B - Eng.*, **69**, 119 (2005).
18. D. J. Kim, Ph. D. Dissertation, Kyungpook National University, Korea (1999).
19. D. H. Kim and S. C. Kim, *Polym. Compos.*, **8**, 208 (1987).
20. W. S. Lambert and P. J. Phillips, *Polym. J.*, **31**, 2077 (1990).
21. J. B. Nichols, *J. Appl. Phys.*, **25**, 840 (1954).
22. P. Svoboda, S. Poongavalappil, R. Theravalappil, D. Svobodova, and P. Mokrejs, *Polym. Int.*, **62**, 184 (2013).
23. Y. Li, Y. Zhang, and Y. X. Zhang, *Polym. Test.*, **22**, 859 (2003).
24. J. Su, S. J. Chen, and J. Zhang, *Polym. Test.*, **30**, 195 (2011).