

상용 LDPE와 LLDPE의 무적 효과

이 호 석 · 최 순 자[†]

고분자 공학 연구소, 인하대학교 공과대학 화학공학과

(1994년 4월 6일 접수)

Effect of Anti-fogging Agent of Commercial LDPE and LLDPE

Hoseok Lee and Soonja Choe[†]

Institute of Polymer Science and Engineerings, Department of Chemical Engineering, Inha University, Inchon, 402-751,

Republic of Korea

(Received April 6, 1994)

요 약 : 국내에서 시판되는 농업용 필름의 소재인 LDPE와 LLDPE의 무적성(anti-fogging effect)을 관찰하기 위하여 순수 LDPE와 LLDPE의 물성을 비교하였다. 유리 전이 온도와 용융 온도를 측정하였고, 이들의 밀도, 용해열(용융열)과 WAXS에 의한 무정형과 정형 상의 분율로 결정도를 계산하였으며, SAXS로 결정상의 긴 주기(long period)와 라멜라 두께를 계산하여 두 물질의 용융 거동에 대한 해석을 부연하였다. LDPE와 LLDPE의 결정도가 같은 것으로 판명되어 두 순수 시료와 이들 블렌드의 무적제에 대한 성능, 무적제의 이동 및 확산 속도 등이 고찰되었는데, 무적제의 이동은 결정성 고분자의 무정형상의 분율에 의존할 뿐, 결정의 라멜라 두께와 무관함이 관찰되었다.

Abstract : The effect of anti-fogging agents on commercially available LDPE and LLDPE films applied for agriculture was investigated. Measurements of the glass transition temperature and the melting temperature of the two sorts of materials were performed, and the degree of crystallinity was calculated and compared by using (1) the density, (2) the heat of fusion, and (3) the WAXS techniques. Long period and lamellar thickness obtained by SAXS was rationalized to support the difference in melting behavior between LDPE and LLDPE. Based on the same degree of crystallinity in LDPE and LLDPE, anti-fogging agents showed the similar effects to the both LDPE and LLDPE, and the migration rates of the two materials were the same under experimental error. Experimental results showed that the migration of the anti-fogging agent may not depend on the lamellar thickness of crystals, but depends on the volume fraction of amorphous phase.

서 론

폴리에틸렌(PE)은 준결정(semi-crystalline) 고분자로서 라멜라 구조를 이루는 결정상과 무정형상으로 구성되어 있다. HDPE와 비교해 LDPE나 LLDPE는 이 고분자의 가지에 여러 가지 다른 형태의 탄화수소가 비교적 많이 달려있기 때문에 이들의 특성을 연구하는 것이 쉽지 않다.¹ LDPE는 에틸렌의 고압(1000~3000 기압) 중합 공정에 의하여 생산되므로 길고 짧은 사슬가지(branch chain)가 공존하며

그 위치와 비율은 중합공정에 의해서 결정되어지는 인자이다. LLDPE는 에틸렌과 α -올레핀 코모노머가 공중합에 의하여 생산되며 α -올레핀으로는 butene-1, hexene-1, 또는 octene-1이 주로 사용되고 있다. 따라서 LDPE의 일정하지 않은 사슬가지에 비교해 LLDPE에는 일정길이(예로 octene-1 copolymer의 경우 hexyl branch)의 사슬가지가 존재한다.^{2,3,4} 필름용 LLDPE의 경우 1000개의 주쇄 탄소당 15개 정도의 사슬가지가 존재하며 이들 사슬 가지의 증가는 PE의 결정화를 방해하여 PE의 라멜라 두께를 얇게

하거나 결정도를 저하시키는 작용을 하기도 한다.²

플라스틱(PE, PP, PVC 등) 필름의 표면은 내부의 온도차에 의하여 내부의 수분이 필름 표면에 응축하여 물방울을 형성한다. 농업용 필름의 경우, 필름 표면의 물방울에 의하여 투명성이 결여되고, 태양광선의 투과를 방해하여 작물 성장을 저하시키며 물방울의 낙하에 의하여 작물의 병충해 및 고사를 야기시킨다. 무적제(anti-fogging agent)는 위와 같은 단점을 보완하기 위한 첨가제로서 플라스틱 표면이나 내부에 혼입되어 플라스틱 표면으로 친유기(hydrophobic)가 배향되고 친수기(hydrophilic)가 대기면으로 배향되는 특징을 갖고 있다. 이러한 무적제의 배향으로 플라스틱 표면의 표면장력을 증가시켜 표면 물방울의 접촉각을 감소시키고, 필름 표면에 균일한 수분층을 형성하게 한다. 무적제에 의하여 물의 접촉각을 감소시켜 농업용 필름으로써의 광투과 효율(접촉각 감소 및 균일한 수분층 형성으로)을 증대시키는 정성적 상관 관계가 Fig. 1에 그려져 있다.

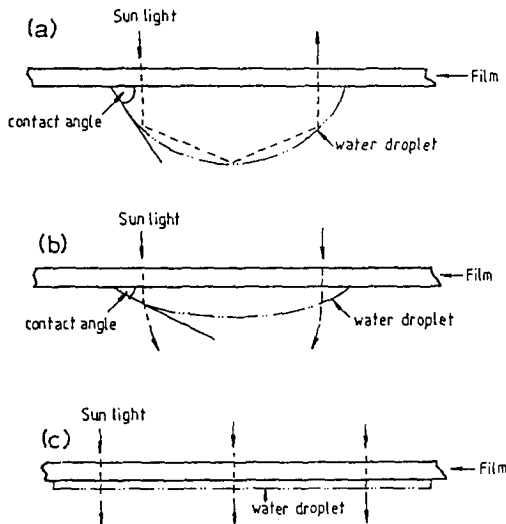
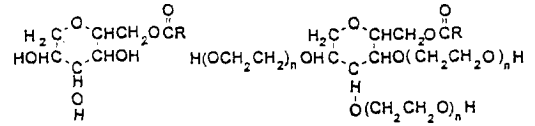


Fig. 1. Schematic diagram of the effect of anti-fogging agent upon the contact angle(Arrows represent the light path). (a) High contact angle, (b) Low contact angle, (c) Zero contact angle(Best effect of the anti-fogging agent)

Table 1. Structure of Commercial Anti-fogging Agents

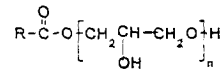
1) Sorbitan fatty acid ester



2) Glycerol fatty acid ester



3) Polyglycerol fatty acid ester



플라스틱 필름에 쓰이는 무적제로는 내부 혼입형과 코팅형이 있는데 후자는 매우 제한된 분야에서 사용되어 대부분 전자를 무적제라 일컫는다. 무적제의 성능은 필름 내부에 혼입되어 있는 무적제가 표면으로 이동되는 양과 속도에 의하여 결정되어 지는데, 무적의 초기뿐만 아니라 지속적인 효능을 발휘하기 위하여 여러 종류의 계면 활성제와 다른 첨가제를 혼합하여 사용하는 것이 상례이다. 현재 국내에서 일반적으로 쓰이는 무적제의 화학 구조식을 Table 1에 나타내었으며, 상용으로는 각 회사에서 배합비를 달리하여 농축한 혼합 무적제(Master Batch(M/B))를 사용하는데 일반적으로 SiO_2 를 소량 첨가한 것들이다.

고분자에서 작은 분자(첨가제 등)의 이동과 그 속도는 고분자 사슬과 통과하고자 하는 물질의 이동성에 의해 결정되므로 고분자의 자유 부피나 그 분포도, 또는 이동되는 물질의 모양이나 크기 등에 의해 좌우된다.² PE의 구조 중 결정상은 자유 부피가 거의 존재할 수 없어 첨가제의 존재나 이동 등이 불가능하며, 기체 투과마저도 불가능한 것으로 보고되어 있다.⁵ 따라서 첨가제의 이동이나 이동 속도는 무정형상의 부피 분율이나 자유 부피의 크기에 따라

영향을 받는다.⁴ LDPE와 LLDPE는 주사슬과 코모노머를 이루는 사슬 가지의 종류와 정도만 다를 뿐 결정상의 결정 구조는 모두 같은 orthorhombic 구조로 이루어져 있으므로,^{5,6,7} 이에 첨가되는 무적제의 이동 현상은 PE의 무정형상으로서의 분율, 즉 결정도(degree of crystallinity)에 의하여 지배된다고 할 수 있다.

본 연구에서는 농업용 필름으로 사용되는 LDPE나 LLDPE의 무적제에 대한 성능을 관찰하기 위하여, 국내에서 시판되는 LDPE와 LLDPE를 사용하여 이들 시료의 열적 특성과 결정도를 측정하였으며, 무정형상에서 일어나는 무적제의 이동 현상을 살펴보았다. 결정도는 두 가지 종류 PE의 밀도, 용해열(용융열)과 WAXS를 이용한 방법으로 비교하였으며, SAXS에 의한 라멜라의 long period의 측정으로 라멜라 두께를 확인하였다. 또한 LDPE와 LLDPE를 시판되는 무적제의 M/B와 혼합하여 성형한 필름으로 무적제의 성능과 이의 이동 속도 등을 관찰하여 비교하였다.

실 험

물질 및 시료 제조: 사용된 모든 PE는 시판되고 있는 LDPE(Dow공법, Gas phase)와 LLDPE(Dupont Canada법, solution)로써 각각 한양화학의 5302, 5316과 3120, 그리고 유공의 FL120, FQ110와 FU149M 등을 사용하였다. 유공의 LLDPE는 주로 octene-1이 코모노머이며, 위의 두 회사 제품 이외에도 국내에서 상용화 된 다른 LDPE나 LLDPE도 용융열에 의한 결정도 측정에 사용되었다.

열적 분석을 위한 시료는 시판용 pellet을 그대로 사용하였으며, LDPE와 LLDPE의 무적성(고온과 저온에서)을 조사하기 위하여, 이들 배합을 달리한 LDPE와 LLDPE에 조양 홍산의 M/B 10%를 첨가하여 Brabender tween screw extruder로 180, 190, 200°C에서 혼합하고, Brabender blown film extruder로 die 직경 20 mm, RPM 80, 두께 50 μ m의 필름을 180~210°C의 가공 조건으로 성형하였다.

WAXS와 SAXS를 위한 시료는 시판용 pellet을 200°C의 hot press에서 2mm 두께와 13 cm의 지름을

갖는 원형 몰딩판을 이용하여 217 Kgf/cm²의 압력으로 5분간 유지한 후, 곧 실온의 다른 hot press로 옮겨 같은 압력으로 압축 몰딩하여 제조하였다.

분석 및 평가. 유리 전이 온도(T_g)는 SEIKO DSC model-220C를 이용하여 액체 질소 기류하에서 평형 상태의 열역학적인 조건을 갖추기 위하여 시료를 -145°C에서 30°C까지 승온속도 2°C/min로 가열하여 측정되었다.

용융점(T_m)과 용해열(ΔH_f)을 측정하기 위하여 Perkin-Elmer DSC-7에 시료를 넣고 질소 기류 하에서 승온속도 2°C/min로 50°C~150°C까지 1차로 가열하고, 150°C에서 5분간 달군 후 다시 2°C/min로 50°C까지 서서히 냉각하였다. 그 후 시료를 1차 주사와 같은 조건으로 150°C까지 2차 주사하였으며, T_m 과 용해열은 2차 주사로 부터 얻어진 것이다. 실험 데이터는 3회 측정의 평균값이며, 각 측정의 실험 오차는 T_m 의 경우 $\pm 0.5^\circ\text{C}$, 용해열의 경우 $\pm 1 \text{ cal/g}$ 이었다. T_m 을 결정하는 피이크의 용해열 값과 100% 결정성 PE의 용해열(70 cal/g 또는 293 J/g)을 비교한 값이 결정도 χ_c 를 나타낸다.

또한 밀도에 의한 LDPE와 LLDPE의 무게 분율 결정도 χ_c^g 는 다음과 같은 식으로 표시되는데,

$$\chi_c = \frac{\rho_c}{\rho} \left(\frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a} \right) \quad (1)$$

여기서 ρ 는 LDPE 또는 LLDPE의 밀도이며, ρ_c 와 ρ_a 는 각각 100% 결정상과 무결정상의 밀도인데, 각각 0.9995와 0.8518이다.⁵ 그리하여 각 회사에서 제시한 상용성 LDPE와 LLDPE의 밀도를 이용하여 χ_c 를 구하였다.

WAXS(Wide Angle X-ray Scattering)에 의한 결정도 χ_c 는 빛의 산란에 의하여 얻어지는 전체 면적에 대한 결정상의 면적 비로 계산되었다. 사용한 WAXS는 40 kV, 25 mA의 Phillips Model PW 1730이며, Cu K α 의 X선을 이용하여 회절각에 따른 X선의 강도를 얻었다.

LDPE나 LLDPE의 결정상의 라멜라 두께는 SAXS(Small Angle X-ray Scattering)에 의하여 측정되어

지는 long period(결정과 무정형 층을 합한 평균 길이)로부터 계산하였는데, 포항 공대에서 제작된 SAXS를 이용하였다.

무적 성능은 각 온도 변화에 대하여 초기성과 지속성으로 나뉘어 측정하였다. 저온 실험은 내부 온도 30℃, 외부 온도 -5℃, 경사각이 5°의 조건으로 고정된 항온조를 이용하였으며, 고온 실험은 내부온도 40℃, 외부온도 20℃, 경사각 0°의 조건을 이용하였다. 실험용 항온조 안에 직경 10 cm, 0~5°의 경사 조건을 갖추고 물을 담은 항습실에 준비된 시료의 필름을 봉하고, 앞서 서술한 바와 같이 내 외부의 온도를 고정시킨 후 필름시료에 물방울이 맺히는 시일을 측정하였다. 또한 필름 성형시 첨가한 무적제가 필름 표면으로 이동되어 뿌연 막을 형성하는 haze 정도(%)는 Pacific Scientific사의 XL-211 Haze Grade System을 이용하여 항온조 위에 봉한 LDPE와 LLDPE 필름에 일정한 빛이 통과할 때 중앙선에서 2.5° 이상 벗어난 빛의 양이 silicon photodetection에 의해 탐지되어 표시된 백분율 값으로 표시한다. 즉 필름을 통과한 빛의 양 중 2.5° 각도 이상 벗어난 빛의 양을 지칭하므로 haze 정도가 높은 것이 무적효과도 큰 것으로 나타난다. 그리하여 무적제가 필름표면으로 이동되어 haze가 증가하는 현상을 경과시일의 함수로 그려 무적제의 이동속도를 관찰하였다.

결과 및 고찰

열 분석에 의한 LDPE와 LLDPE의 비교. 사용된 시료의 T_g 를 측정한 DSC thermogram은 Fig. 2와 같으며, 그 값을 Table 2에 기록하였다. 이들의 T_g 는 LDPE인 5316과 5302가 각각 -142.5℃와 -141.4℃, 그리고 LLDPE인 FL120과 FU149M이 각각 -144.7℃와 -144.0℃로 LDPE와 LLDPE가 모두 비슷한 값을 보였다. PE의 유리 전이 온도에 관하여 여러 과학자들이 상반된 의견을 제시하고 있는데,^{10,11} 그들 중 McCrum은 LPE(linear polyethylene)의 경우 -130℃에서의 γ 전이(relaxation)가 T_g 라고 주장하였다.¹² 본 연구에서 측정된 -140℃

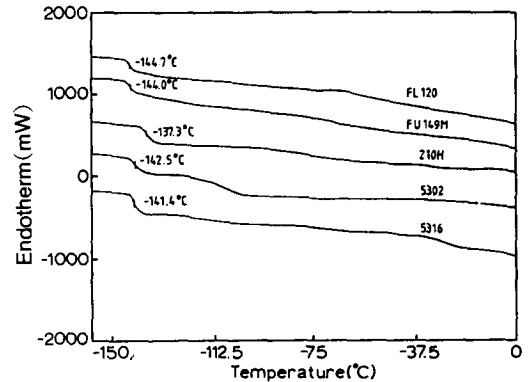


Fig. 2. DSC thermograms of various LDPE and LLDPE.

부근의 T_g 는 γ 전이에 기인된 것으로 사려된다. 고분자의 무정형 부분과 결정 부분의 분율에 관한 연구는 일반적으로 dynamic 기법에 의한 T_β 나 T_γ 에 의해 측정될 수 있다.¹² 즉 준결정 고분자에서 무정형 상의 분율을 나타내 줄 수 있는 T_g 가 dynamic 실험으로 측정될 때, γ 전이의 $\tan \delta$ 피이크의 면적으로 계산되기도 한다. 이에 관한 연구는 현재 수행 중에 있으며 차기에 발표될 논문에 수록할 예정이다.

이 연구에 주로 사용한 LDPE나 LLDPE 이외에 현재 국내에서 상용화 된 몇 가지 다른 PE의 T_m 를 측정하여 Table 2에 기록하였는데, 일반적으로 LDPE의 용융점(약 103℃)이 LLDPE(116℃)보다 낮

Table 2. Thermal Properties of the Tested Materials

Sample	T_g (℃)	T_m^a (℃)	Heat of fusion(cal/g)	Remark
5302	-142.5	103	36.15	LDPE
5316	-141.4	102	35.40	LDPE
3120	-143.2	116	35.04	LLDPE
210H	-137.3	103	35.00	LDPE
FQ110	-144.2	116	34.99	LLDPE (octene-1)
FL120	-144.7	115	35.20	LLDPE (octene-1)
FU149M	-144.0	109	32.45	LLDPE (butene-1)

^a T_m is accepted as the temperature of the highest peak point of the heat of fusion in DSC thermogram

음이 관찰되었다. 같은 시료의 경우, 결정도가 높으면 T_m 이 높은 현상과 비교하여, 다른 시료이지만 같은 밀도를 갖고 있음에도 불구하고 용융점이 다른 현상을 살펴보았다.

일반적으로 준결정 고분자의 T_m 은 다음 식에 의해 결정되어 지는데,⁹

$$T_m = T_m^\circ - \frac{2v_e T_m^\circ}{l \Delta H_v} \quad (2)$$

여기서 T_m° 은 평형 녹는점으로 어떤 surface도 존재하지 않는 고분자 결정이 녹는 온도이며, v_e 는 라멜라 상하 표면의 표면 에너지이고, ΔH_v 는 단위 부피의 결정이 녹을 때의 열량이며, l 은 라멜라의 두께이다. LDPE와 LLDPE의 경우 결정 구조가 같으므로,^{5,6,7} v_e , ΔH_v 및 T_m° 이 같다고 가정할 수 있으므로 PE의 T_m 을 결정짓는 가장 중요한 인자는 라멜라 두께이다. 위의 실험을 바탕으로 볼때 LLDPE의 용융점이 높은 것은 라멜라 두께가 LDPE에 비해 두껍기 때문인 것으로 이해된다. 이 결과는 같은 시료의 경우 사슬 가지가 많은 PE는 크기가 작은 결정을 형성하고, 사슬 가지가 적은 PE는 크기가 큰 결정을 형성한다는 보고와 일관성을 보이는데,¹³ 본 연구의 경우 서로 다른 PE라 하더라도 LDPE의 많은 에틸렌 가지에 비교해 LLDPE는 코모노머가 적게 공중합되어 적은 가지를 갖으므로 같은 양상으로 설명할 수 있다고 본다. 보다 정량적인 실험 결과가 다음에 설명될 SAXS 결과와 결정도로 부터 거론될 것이다.

결정도에 의한 LDPE와 LLDPE의 비교. 앞에서 거론하였듯이 식 (1)을 이용하여 각 PE의 밀도 ρ (LDPE의 ρ 는 0.920, LLDPE ρ 는 0.919), ρ_c (0.9995)와 ρ_a (0.8518)로 LDPE와 LLDPE의 결정도(χ_c)는 모두 49.4%이었다. 이 결과는 두 종류의 PE가 밀도 뿐만 아니라 비슷한 정도의 무정형상 분율을 갖고 있음을 설명해 준다.

PE의 순수 결정상이나 무정형상의 밀도는 문헌을 통한 거시적인 값으로, 형태 구조학적으로 결정 내부의 미시적 정보를 얻을 수 없으므로, WAXS를 이용하여 결정도를 계산하였다. 그 대표적인 예로 Fig.

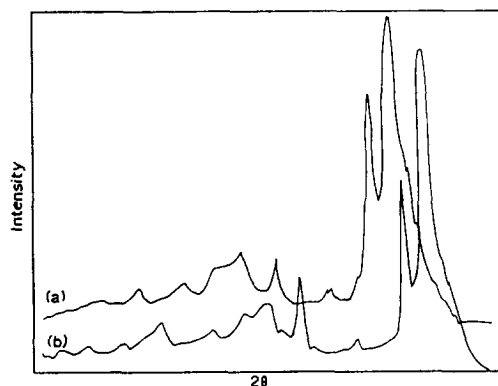


Fig. 3. WAXS results in FL 120 (a) and HY 5316 (b).

3의 (a)와 (b)에 각각 FL120과 5316의 WAXS 스펙트럼을 도시하였다. FL120의 경우 총 면적이 0.1372이고 결정상 면적이 0.0637로 $\chi_c=46.4\%$ 이었고, 5316인 경우 총 면적이 0.1836, 그리고 결정상의 면적이 0.0820으로 χ_c 는 44.7%이었다. 사용한 다른 시료의 경우 FQ110(LLDPE)의 $\chi_c=48.1\%$, 5302(LDPE)의 $\chi_c=49.6\%$ 가 측정되었다. 이 결과(Table 3)는 밀도 계산으로 부터 얻어진 49%의 결정도와 유사하나, 이 값의 차이는 WAXS의 경우 시료 제조시 발생할 수 있는 변화이거나 WAXS의 baseline 결정시 빔어지는 실험적 오차라 사려된다.

준결정 고분자의 결정도는 용융 온도(T_m) 부근에서 나타나는 용해열 피이크의 면적비로 계산되어지는데 이는 결정 구조의 미세한 분석은 못되나, 전체 고분자 시료에서 결정상이 차지하는 분율을 거시적으로 분석하는 수치이다.

Fig. 4는 LLDPE인 FL120, FQ110과 LDPE인 5316과 5302등의 용융열을 DSC thermogram으로 나타낸 것이다. Table 2에 측정된 시료의 용융열을 기록하였는데, 사용된 모든 시료가 비슷한 값을 나타내었다. 100% 결정성 PE의 용융열(70 cal/g)로부터 각 시료의 결정도를 계산하여 Table 3에 수록하였다.

LDPE의 결정도가 LLDPE보다 약간 높으나 실험적 오차안에서 두 종류 시료의 결정도는 같은 것으로 추정된다. Table 3에서 보듯이 이 결과는 앞에서 거

Table 3. Degree of Crystallinity and Lamellar Thickness

Sample	χ_c (%) (by density)	$\chi_c^{(c)}$ (%) (by DSC)	χ_c (%) (by WAXS)	Lamellar long period (by SAXS)	Lamellar thickness (C_1)	Remarks
5302	49.4	51.6	49.6	20 nm	9.1 nm	LDPE
5316	49.4	50.6	44.7	20 nm	8.2 nm	LDPE
FL120 ^a	49.4	50.3	46.4	31 nm	13.2 nm	LLDPE/LDPE
FQ110	49.4	50.0	48.1	>30 nm	>13.3 nm	LLDPE
FA825U ^b	49.4	46.4	44.9	29 nm	12.0 nm	LLDPE/LDPE

^a Blended with 15% LDPE

^b Blended with 30% LDPE

^c Crystallinities were calculated using $\Delta H_f(100\% \text{ crystalline}) = 70 \text{ cal/g}$

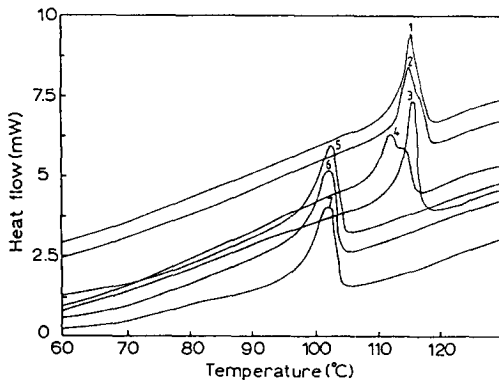


Fig. 4. DSC thermograms representing the T_m and heat of fusion of various grades of PE : 1 : FQ110, 2 : FL120, 3 : 3120, 4 : FU149M, 5 : 5302, 6 : 5316, 7 : 210H.

론한 밀도나 WAXS 등의 서로 다른 방법에 의하여 측정된 결정도와 약간의 차이는 있으나, 이 차이는 서로 다른 성형 조건에서 제조된 시료를 사용한 데서 비롯되는 오차이며, 같은 조건의 측정 방법에서 얻어지는 결과는 서로 일관성을 갖고 있는 것으로 판단된다.

SAXS에 의하여 측정된 라멜라의 long period 또한 Table 3에 수록되어 있는데 LDPE류는 20 nm(200 Å)이며 LLDPE는 약 30 nm(300 Å)이다. (라멜라 두께(C_1)는 $C_1 = \phi \cdot L_1$ (ϕ 는 부피 분율에 의한 결정도($\chi_c \times \rho / \rho_c$))이고, L_1 는 라멜라의 long period 이다.) 식에 의하여 계산하였으며,⁷ LDPE는 8~9 nm이고, LLDPE는 13 nm 정도이다. 이 결과

는 앞에서 관찰된 LDPE와 LLDPE의 상이한 용융 거동을 잘 설명해 준다. 즉, 전자의 라멜라 Long period가 후자의 것보다 짧은 동시에 LDPE는 라멜라 두께가 얇은 결정체가 많이 있고, LLDPE는 LDPE에 비해 상대적으로 두꺼운 라멜라의 결정체가 소량 들어 있어 부정형상의 분율에는 영향을 끼치지 않으면서 단지 LLDPE의 용융점을 높게 만드는 결과라 사려된다. 이로써 사슬 가지가 많이 달린 LDPE와 적세 달린 LLDPE의 용융점은 다른 반면에 결정도가 같다면 부정형상에서 일어나는 작은 분자들의 이동을 비교할 수 있는 가능성을 준다고 판단되었다. 이상에서 열거한 연구 결과를 검토할 때 두 종류 필름의 부적성을 비교해 보는 연구에 흥미를 갖게 되었다.

LDPE와 LLDPE의 부적성 비교. 앞의 실험에서 사용한 모든 LDPE와 LLDPE의 결정도가 같으므로, 부정형상에서 일어나는 작은 분자(부적제 같은)의 이동 현상을 살펴볼 때에 대표적인 LDPE와 LLDPE 한 가지 씩의 시료를 선택하였다. FL120과 5316, 그리고 이들의 조성비에 따른 블렌드의 부적성을 고온과 저온에서 조사하였는데, 고온 실험의 결과는 Table 4와 같이 부적 성능의 지속성은 순수 FL120이나 5316, 또는 그 블렌드의 조성에 관계없이 실험적 오차 범위 안에서 23~36일로 나타났다. 이들은 같은 조건하에서 3번 실험한 결과(큰 편차 없음)를 평균한 것인데 LLDPE와 LDPE의 부적 효과가 비슷함을 보여준다.

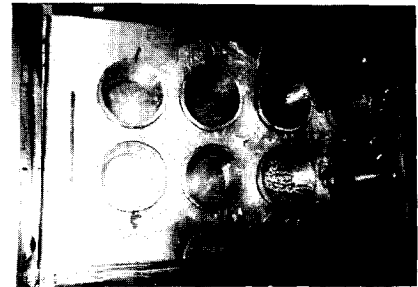
Table 4. Effect of Anti-fogging Agent in Different Experimental Condition

Sample number	Sample	무적유지 일수 at high temp. ^a	무적유지 일수 at low temp. ^a
1	1. FL120(90%)+5316 (0%)+조양M/B(10%)	23일	21일
2	2. FL120(80%)+5316 (10%)+조양M/B(10%)	36일	23일
3	3. FL120(60%)+5316 (30%)+조양M/B(10%)	23일	22일
4	4. FL120(40%)+5316 (50%)+조양M/B(10%)	36일	—
5	5. FL120(20%)+5316 (70%)+조양M/B(10%)	25일	24일
6	6. FL120(10%)+5316 (80%)+조양M/B(10%)	—	22일
7	7. FL120(0%)+5316 (90%)+조양M/B(10%)	25일	22일

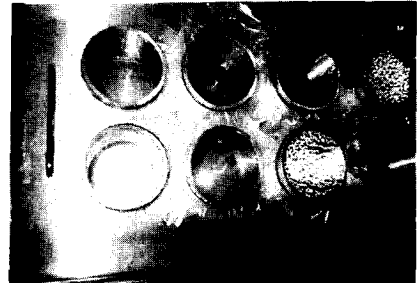
^a Experimental conditions are given in the text

저온의 실험 조건하에서 위와 같은 조성비를 갖는 FL120과 5316의 필름을 이용해, 시일이 지나면서 필름 표면에 물방울이 형성되는 사진을 Fig. 5에 기록하였다. 사진 위의 숫자는 Table 4에 있는 시료 숫자와 같이 FL120과 5316의 조성비를 달리한 블렌드를 표시한다. 실험 오차를 감안할 때 FL120나 5316은 같은 기간동안 같은 무적의 효과를 나타내며 이는 고온이나 저온에서 모두 비슷한 특성을 보였다. 이 결과는 LDPE나 LLDPE의 결정도가 비슷하므로 무적제가 이동 될 수 있는 무정형상과 정형의 부피 분율이 비슷한 두 시료에서 무적제가 같은 정도로 이동되고 있음을 설명해 준다. 이는 같은 PE에서 결정 구조와 무정형상의 분율이 같은 경우 저분자량 첨가제의 이동 현상이 같아진다는 보고와 일치한다.^{1,3}

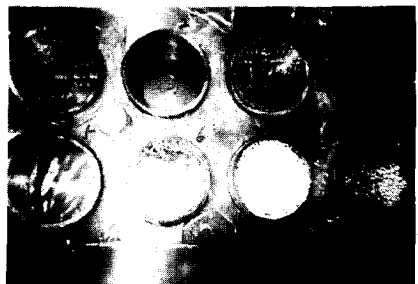
무적제의 **Blooming**을 통한 이동 속도 비교. 무적제의 Blooming(필름 제조시 들어간 무적제가 필름 표면으로 이동하여 뿌연 가루를 형성) 실험은



(a)

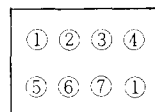


(b)



(c)

Fig. 5. Effect of anti-fogging agent on various blends of FL120 and 5316 as a function of aging time : (a) 3 days after, (b) 6 days after, (c) 22 days after. The sample numbers on the picture are the same as the following figure and represent the ones in Table 4.



필름 표면으로 저 분자량의 무적제가 이동되는 현상을 관찰하는 것으로 이동 속도를 거시적으로 관찰할 수 있다. 이는 일반적으로 항온 항습실에서 필름을 방치시킨 후, 경과하는 시간의 변화에 따른 haze(필

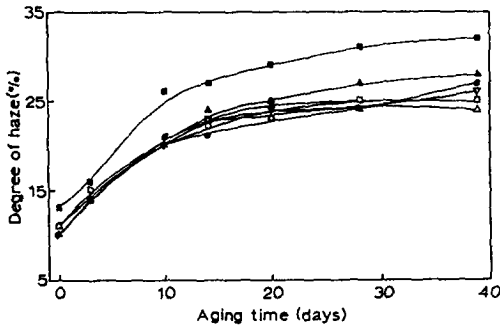


Fig. 6. Migration rate to the film surface measured by blooming test. Following sample numbers are the same in Table 4. 1: ■, 2: ▲, 3: ▽, 4: ○, 5: □, 6: △, 7: ●

름 표면이 뿌옇게 되는)의 정도를 측정하는 것으로 이 값이 큰 것은 무적제의 이동이 잘되어 무적 효과를 잘 내는 것으로 여겨진다.

FL120과 5316의 조성비가 변화됨에 따라 Table 4에 있는 시료 번호와 같은 블렌드의 haze정도를 Fig. 6에 나타내었다. 순수 FL120을 제외한 5316과 그 밖의 블렌드에서 조성 비율에 관계없이 경과일 10일까지는 무적제의 blooming에 의하여 haze가 선형으로 증가하고, 10일 이후 28일까지 서서히 증가하다가 측정된 40일까지는 변하지 않음이 관찰되었다. 단, FL120의 경우 실험 초기일과 경과후 10일까지의 haze정도가 다른 시료보다 높았고, 이 비율은 40일까지 계속 유지되었다. 이 현상은 순수 LLDPE의 경우 LDPE나 그 블렌드보다 초기와 후기(40일)까지 무적제의 이동이 잘 일어나 haze가 높아지며, 이로써 성능이 더 좋은 것으로 평가된다. 또한 이동 속도(경과 시일과 haze정도의 기울기)는 두 순수 시료와 그들의 블렌드 모두에서 거의 비슷하게 나타났다.

무적제의 이동 속도와 주위 환경 변화에 따른 영향을 관찰하기 위하여 필름을 생산한지 20일이 지난 후 필름 표면에 blooming된 무적제를 아세톤으로 제거한 후 항온 항습실에 방치시키고 시간 변화에 따른 haze를 측정하는 결과(20°C) 방치 시일이 지나도(0일~19일) 초기일에 형성된 haze정도(10~15%)가 더 이상 증가하지 않음이 관찰되었다. 또한 필름을

생산한 지 26일이 경과한 필름의 표면 무적제를 아세톤으로 제거하고 50°C의 오븐에 방치시키며 시간 변화(0~12일)에 따른 haze를 측정하는 결과, 20°C에서의 결과와 같이 haze의 정도가 초기일에 10~17% 형성되고 시간이 흘러도 큰 변화가 관찰되지 않았다. 이는 필름 표면으로 이동된 무적제가 소멸된 후, 필름 내부에 남아있던 소량의 무적제가 빠른 속도로 필름 표면으로 이동되지만, 어느 정도 이동이 일어난 후에는 더 이상 이동이 일어나지 않음을 설명해준다. Blooming에 의하여 초기에서 10일 까지 무적제의 이동이 현저하게 일어났던 전자의 상황과 비교해, 후처처럼 blooming이 씻겨진 후 실험 초기부터 더 이상 이동이 증가되지 않는 현상은 거시적 관찰이나 현 시점에서 잘 이해되지 않는 결과이다. 아마도 필름 내부에 있던 무적제 대부분이 소멸되어 더 이상 표면으로 이동될 무적제가 없을 가능성도 있지만 정성적 실험등 앞으로 더 연구해야 할 과제라 생각된다.

결론

농업용 필름에 쓰이는 무적성 LDPE와 LLDPE의 성능을 향상시키기 위하여 국내 시판용 시료를 이용하여 이들의 특성을 비교하였다. 유리 전이 온도는 거의 비슷했고 용융점은 LDPE가 LLDPE보다 낮게 측정되었다. 두 시료의 밀도, 융해열, WAXS에 의한 결정과 부정형 부분의 분율인 결정도는 실험 오차 범위 안에서 거의 비슷하게 측정되었다. SAXS에 의해서 결정부분의 라멜라 두께를 계산하였는데, LLDPE는 라멜라가 두꺼워 LDPE의 용융점보다 높은 현상을 잘 설명해 주었다.

같은 조건에서 무적제와 LDPE나 LLDPE를 혼합한 필름의 무적성을 고온과 저온에서 측정하였다. 사용한 모든 시료에 대하여 무적제의 성능이 비슷하게 나타났으며 blooming 실험 결과, 이동 속도 또한 같은 양상을 보였다. 이는 순수 LDPE와 LLDPE가 같은 결정도를 가지므로 부정형 부분에서 일어나는 무적제의 이동이나 그 속도가 동일하기 때문으로 여

겨진다. 그러므로 LDPE나 LLDPE의 무적 현상은 이들 준결정 고분자의 결정도나 무정형 분율에만 의존할 뿐이지 결정의 라멜라 두께에 의한 영향을 받지 않는 것으로 사려된다.

참 고 문 헌

1. Eniko Földes, *J. Appl. Polym. Sci.*, **48**, 1905 (1993).
2. F. Defoor, G. Groeninckx, H. Reynaers, P. Schouterden, and B. Van Der Heijden, *J. Appl. Polym. Sci.*, **47**, 1839 (1993).
3. Eniko Földes and Béla Turcsányi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **46**, 507 (1992).
4. T. M. Krigas, J. M. Carella, M. J. Strulinski, B. Crist and W. W. Graessley, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **23**, 509 (1985).
5. R. Chiang and P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 2857 (1961).
6. Van K. H. Hellwege, W. Knappe and P. Lehmann, *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere*, **183**, 2, 110 (1962).
7. F. Defoor, G. Groeninckx, H. Reynaers, P. Schouterden and B. Van der Heijden, *Macromolecules*, **26**, 2575 (1993).
8. L. Mandelkern and J. G. Fatou, *J. Polym. Sci.*, **B3**, 803 (1965).
9. R. J. Young and P. A. Lovell, in "Introduction to Polymers" 2nd Ed., P 265, 1991.
10. G. T. Davies and R. K. Eby, *J. Appl. Phys.*, **44**, 4274 (1973).
11. R. F. Boyer, *Macromolecules*, **6**, 288 (1973).
12. N. G. McCrum, in "Molecular Basis of Transition and Relaxations" edited by Dale J. Meier. Gordon and Bred Sci. Publisher, 1978.
13. P. Schouterden and G. Groeninckx, B. Van der Heijden and F. Jansen, *Polymer*, **28**, 2099 (1987).