

계면활성제의 변화가 폴리프로필렌 입자의 결정화에 미치는 영향

박근호[†]

[†]창원대학교 화학시스템공학과
(2013년 7월 31일 접수; 2013년 9월 11일 수정; 2013년 9월 12일 채택)

The Effects of Surfactants Changes on Crystallization of Polypropylene Particles

Keun-Ho Park[†]

[†]Dept. of Chemical Engineering, Changwon National University,
Changwon, Gyeongnam, 641-773, Korea
(Received July 31, 2013 ; Revised September 11, 2013 ; Accepted September 12, 2013)

Abstract : The crystallization of polypropylene (PP) particles in PP/decalin solution was conducted using the thermally induced phase separation(TIPS). During the control of particles sizes followed by the cooling of PP/decalin solution, particles were formed controllably, the concentrated PP resulted in an increase in the average diameter of PP particles. The effects of surfactants changes on particles sizes were investigated by using a field emission scanning electron microscope (FE-SEM). The PP crystals showed spherical shapes with a diameter 5~18 μm . Additionally, as an effect of concentration of PP, the size distribution of the PP particles became broad with higher concentration of PP in the solution.

Keywords : phase separator, micro-powder, crystallization, decalin, polypropylene

1. 서론

세계적으로 현재 범용으로 사용되고 있는 폴리프로필렌은 우리가 사용하는 폴리에틸렌, 폴리염화비닐, 폴리스티렌과 함께 4대 플라스틱으로서 그 용도가 가장 많은 것 중의 하나이다. 폴리프로필렌(CH₂CH=CH₂)은 중합체로서 가장 가벼운 플라

스틱 중의 하나(비중 0.82~0.92)이며, 연화점(軟化點)도 높고 가공성(加工性)도 좋다. 현재 고분자 혼합물의 열유도상분리법(thermally induced phase separation; TIPS)은 실제산업에서 많이 적용되고 있는 공업적으로 유용한 공중합체나 여러 가지 축합고분자화합물, 폴리올레핀, blend를 포함한 열가소성 고분자를 이용한 여러 가지 다공성 고분자막 등의 제조에 많이 이용되고 있다. 또한 고분자 미세입자 제조관점에서 광범위한 연구가 이루어지고 있다[1].

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

상분리법으로 비용매 첨가에 의해 상분리가 유도되는 diffusion induced phase separation(DIPS)법[2]과 냉각이나 가열에 의한 열유도상분리법(thermally induced phase separation: TIPS)이 있으며, 열유도상분리는 고분자를 용매에 용해시킨 다음 냉각이나 가열시켜 상분리를 유도한다[3]. 상분리와 같은 고분자 용액의 물리적이거나 화학적 처리방법이 여러 고분자에 이용할 수 있으면 기존의 증합방법을 대체하여 균일한 입도분포를 가진 입자제조가 가능할 것으로 판단된다[4-6].

고분자화합물과 용매의 이성분계에 대한 지금까지의 연구결과를 살펴보면, Chiu 등은 1-dodecanol과 분자량 $2 \times 10^4 \sim 2.2 \times 10^5$ 범위의 폴리에틸렌에 대한 용융점, 담점 측정 결과가 보고되고 있다[7]. Nakajima 등[8]은 aliphatic alcohol, alkyl phenol, aryl phenol 등을 용매로 선정하여 분자량범위 6,500~249,000의 폴리에틸렌에 대한 상평형 연구를 진행하였다. Vadalía 등[9]은 분자량 5.2×10^4 의 고밀도 폴리에틸렌과 hexadecane, dityrdecylphthalate로부터 상평형과 미세다공성 막 제조에 관한 연구를 하였다. 고분자화합물과 용매에 대한 많은 선행연구를 비교한 결과, 지금까지 입자 제조의 관점과 상평형과의 관련성 연구는 거의 전무한 것으로 알려졌다.

본 연구에서는 데카린을 용매[10,11]로 선정하여 상평형 실험을 진행하였으며, 상평형과 입자 생성과의 연관성을 조사하기 위해서 실험변수로서 교반속도, 냉각속도, 분자량 등을 변화시켜 연구를 진행하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 분석

본 연구에 사용한 시약은 시판용의 GR급을 사용하였으며, 폴리프로필렌은 aldrich 사에서 제조한 시판용을 사용하였다. 그리고 측면에 자동온도 제어장치를 부착한 5구 플라스크에 교반장치, 온도계 및 환류냉각기를 부착시키고 폴리프로필렌 입자와 데카린을 용매로 하여 180 °C로 가열 용융시킨 후에 결정화한 마이크로 단위의 폴리프로필렌 분말을 제조하였다. 그리고 결정생성물을 완전하게 분리시키기 위하여 사전에 에탄올을 60 °C로 가열한 후 연속적으로 추가하였다. 이렇게 얻어진 폴리프로필렌 입자를 다량의 용제 아세톤

으로 세척을 행한다.

생성된 폴리프로필렌 입자는 산업용 코팅재료로서 아주 유용하며, 친환경적으로 코팅할 수 있어 경제적인 측면에서도 매우 유용하다. 그리고 실험에서 결정화시킨 폴리프로필렌 입자의 분석에 사용한 기기는 고분해능 투과전자현미경(FE-TEM) 모델 CZC MIRA I LMH를 통하여 물질을 분석하였다[11,12].

2.2. 실험방법

본 연구에 사용한 실험 장치는 5구 플라스크에, 온도계 및 환류냉각기를 부착시킨 것을 사용하였다. 반응은 폴리프로필렌이 데카린 용매에 완전히 용해될 때까지 온도를 일정하게 유지하여, 완전히 용해시킨 다음 1시간 정도 동일온도로 유지시키고 계속 교반시키면서 냉각속도를 시간당 10 °C로 제어하였다. 이후 정치시켜 담점(cloud point)을 측정하고 충분히 정치한 후 여과하고 아세톤으로 세척한 후 감압 건조시켜 마이크로 입자를 제조하였다.

열분해 특성을 실험하기 위해서 열 유속형 DSC(Shimadzu TA-B50 WSI : differential scanning calorimeter)를 사용하였다. DSC는 단위시간당 열량측정이 가능한 것이다. 폴리프로필렌 입자 등의 열분해는 반응생성물을 전처리하지 않고 그대로 실험에 사용하였다. 시차주사열량계에 의한 실험조건은 질소분위기(100 mL/min)하에서 시료량 1.08 mg으로 하고, 승온속도 10 °C/min으로 유지했다. 시료용기는 평행용기로 알루미늄제를 사용하고, 실험개시온도는 25 °C, 실험종료 온도는 400 °C를 유지했다[13-14].

그리고 본 연구에서 제조한 물질의 입자의 특성 측정 및 분석에 사용한 기기는 FT-IR (Shimadzu Co., 8100 series)을 사용하였으며, 제조된 각 반응생성물과 표준물질을 조사하기 위하여, 각각의 물질을 SEM (Hitachi Co., HITACHI S-2400)을 통하여 분석하였다[15].

3. 결과 및 고찰

3.1. 폴리프로필렌 결정 입자의 분석

폴리프로필렌 입자의 FT-IR spectrum을 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 폴리프로필렌에서의 전형적으로 나타나는 CH 피크는 파수 2950 cm^{-1} 과 2920 cm^{-1} 부근에서 나타

나며, 아주 큰 OH 피크는 파수 3430 cm^{-1} 부근에서 나타나는데, 이것은 주로 공기 중에 함유되어 있는 수분의 영향으로 간주되었다. 그리고 $\text{C}\equiv\text{N}$ 파는 2360 cm^{-1} 부근에서 나타남을 볼 수 있으며, 1460 cm^{-1} , 1380 cm^{-1} 에 나타나는 피크는 폴리프로필렌 군의 $\text{CH}_2\text{-CH}_2$, 1000 cm^{-1} 에 나타나는 것은 -O- 피크로 간주되었다. 따라서 이를 근거로 구조 형태를 살펴보면 R-O- , -(C=O)- , $\text{C}\equiv\text{N}$, 에테르 등의 군을 볼 수 있었다. 이들은 착색제 등과 같은 첨가제에 기인한 것으로 사료되었다.

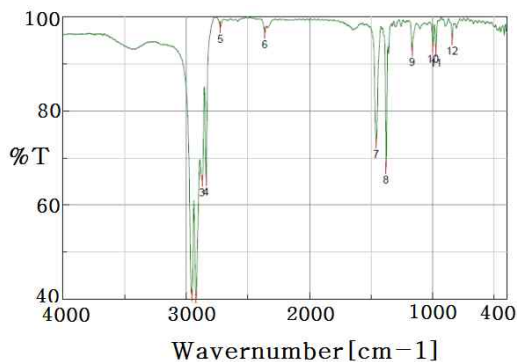


Fig. 1. FT-IR spectra of product(PP).

그리고 폴리프로필렌의 중요한 열적 특성을 알아보기 위하여 열 유속형 DSC(Shimadzu TA-B50 WSI : differential scanning calorimeter)을 사용하였다. 단위시간당 열량측정이 가능한 DSC는 폴리프로필렌 등의 열분해에는 그대로 사용되었다. 시차주사열량계에 의한 실험조건으로 질소분위기(100 mL/min)하에서 시료량은 1.08 mg , 승온속도는 $10\text{ }^\circ\text{C/min}$ 으로 유지하였으며, 시료용기는 평행용기로 알루미늄제를 사용하였다. 열분해 개시온도는 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 이고, 종료 온도는 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 로 설정하여 온도를 측정하였고, 그 측정 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서는 폴리프로필렌 시료의 DSC 곡선을 나타낸 것으로 결정화온도는 $121.1\text{ }^\circ\text{C}$, 역시 약 $154.85\text{ }^\circ\text{C}$ 부근에서 용융하는 것을 알 수 있었다. 분해개시온도가 약 $327\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 시작되며, 분해상태를 지속하다가 약 $370\text{ }^\circ\text{C}$ 이상에서 폴리프로필렌이 완전히 분해되었다.

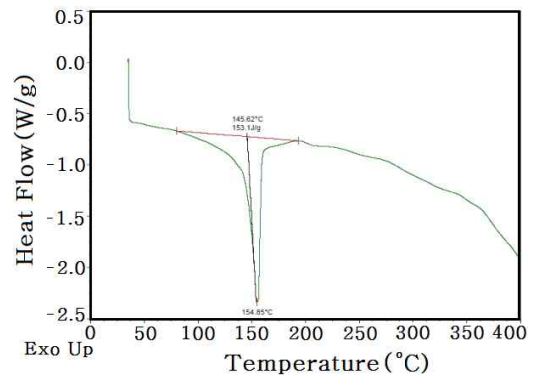


Fig. 2. DSC curve of polypropylene [Wt:1.08mg, start temp.: $25\text{ }^\circ\text{C}$, end temp. : $200\text{ }^\circ\text{C}$, heating rate : $10.0\text{ }^\circ\text{C/min}$].

3.2 반응물의 농도변화가 입자형성에 미치는 영향

TIPS법으로 제조한 용액은 냉각속도를 $10\text{ }^\circ\text{C/min}$ 로 일정하게 유지한 조건에서 결정화를 진행시켰다. 데카린 용액에서 결정화시킨 폴리프로필렌 입자의 구조를 예측하기 위하여 생성된 PP 입자를 CZ/MIRA I LMH, FE-SEM을 통하여 분석하였으며, 그 결과를 Fig. 3(a)-(d)에 나타내었다. Fig. 3은 폴리프로필렌의 입자를 조사하기 위하여 그 크기를 각각 1,000배로 하여 그 형태를 검토한 것이다.

Fig. 3의 FE-SEM 그림에서 보는 바와 같이 작고 균일한 입자들로 이루어진 표면을 관찰하였다. 구의 형태를 취하는 입자가 많아 코팅용으로 사용하기에 적합한 것으로 간주되었다. 그 크기가 $5\text{ }\mu\text{m}$ 에서 $20\text{ }\mu\text{m}$ 까지 변화하여 이 범위는 우리가 목적하는 크기를 만족하는 것으로 사료되었다. 데카린 용액에서 제조된 입자의 평균입경은 폴리프로필렌의 농도가 0.01%일 때 $5\text{ }\mu\text{m}$, 0.04%일 때 약 3.6배 증가한 $18\text{ }\mu\text{m}$ 를 보였다. 입자의 분포를 나타내는 가중평균은 0.01%에서 4.14, 0.04%에서 16.67을 보였다. 0.01%의 농도에서는 제조된 입자가 $2\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ 범위에 집중적으로 분포를 하였으며, 0.04%의 농도에서는 $10\sim 25\text{ }\mu\text{m}$ 범위에 입경이 집중적으로 분포되었다.

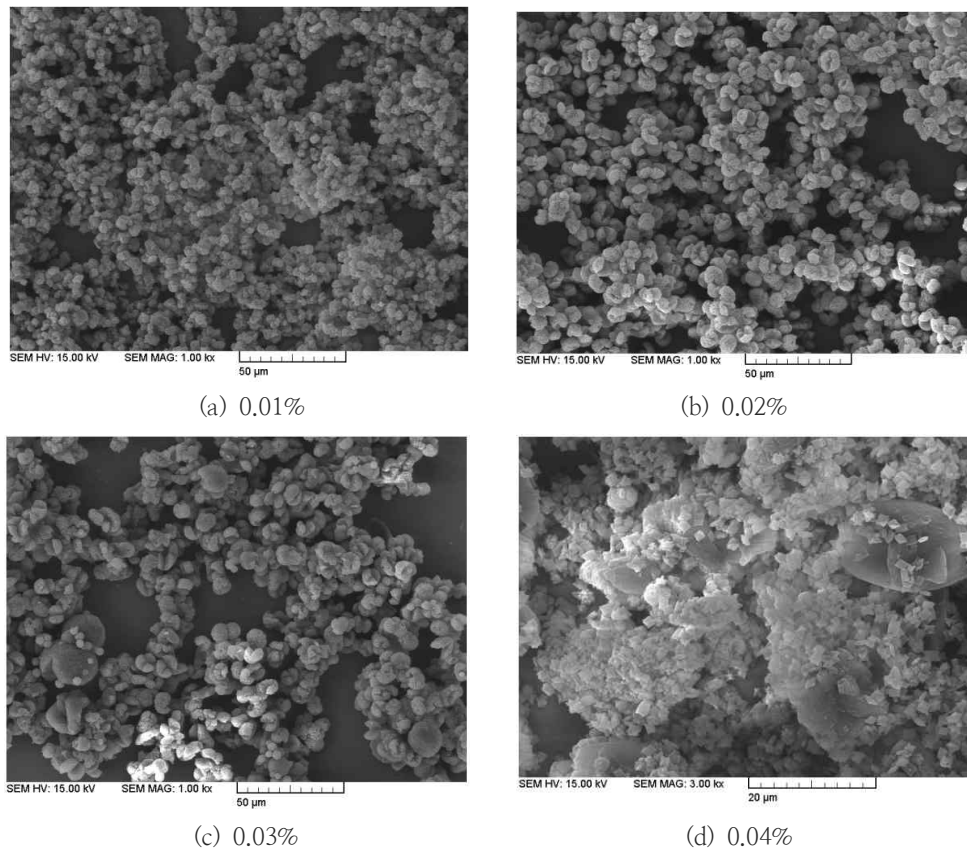


Fig. 3. SEM micrographs of PP particles in decalin solution.

3.3 계면활성제 변화가 폴리프로필렌의 결정화에 미치는 영향

본 연구에서는 첨가제로 사용한 계면활성제 변화에 따르는 영향을 알아보기 위하여 가장 보편적으로 많이 사용되고 있는 sodium lauryl sulfate (SLS)와 내한성이 좋은 polyoxyethylene alkyl ether sulfate salt (EU-S133D)가 폴리프로필렌 입자의 결정화에 미치는 영향을 검토하였다.

Fig. 4에는 계면활성제 SLS를 사용한 경우 사용량을 증가시켜 결정화한 결과를 나타내었다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 폴리프로필렌 입자를 결정화시킬 때 그 형태를 분석하기 위하여 그 크기를 각각 1000배로 하여 입자를 나타낸 것이다. 첨가제로 SLS와 EU-S133D의 양은 0.01~0.04 g까지 0.01 g씩 증가시켜 그 영향을 검토하였다.

FE-SEM을 통하여 결정화된 폴리프로필렌 입자의 형성 상태를 알아보기 위하여 분석하였으며, 그 결과 첨가제 SLS를 사용한 경우는 Fig. 4(a)~(d), 그리고 첨가제 EU-S133D를 사용한 경우는 Fig. 5(a)~(d)에 각각 나타내었다. 계면활성제 SLS를 사용한 경우에는 첨가제의 양이 증가할수록 더 작은 구형의 결정입자가 형성됨을 알 수 있었고, EU-S133D를 사용한 경우에는 첨가제의 양이 증가할수록 더 큰 구형의 결정입자가 형성됨을 볼 수 있다. 따라서 첨가제 EU-S133D를 사용한 경우 보다 SLS를 사용한 경우가 입자 결정성시 계면활성에 영향이 더 큰 것으로 사료되었다.

FE-SEM 이미지에서 보는 바와 같이 구형이나 약간의 타원 형태의 입자들로 이루어진 표면이 관찰되었고, 이와 같은 형태를 취하는 입자는 코

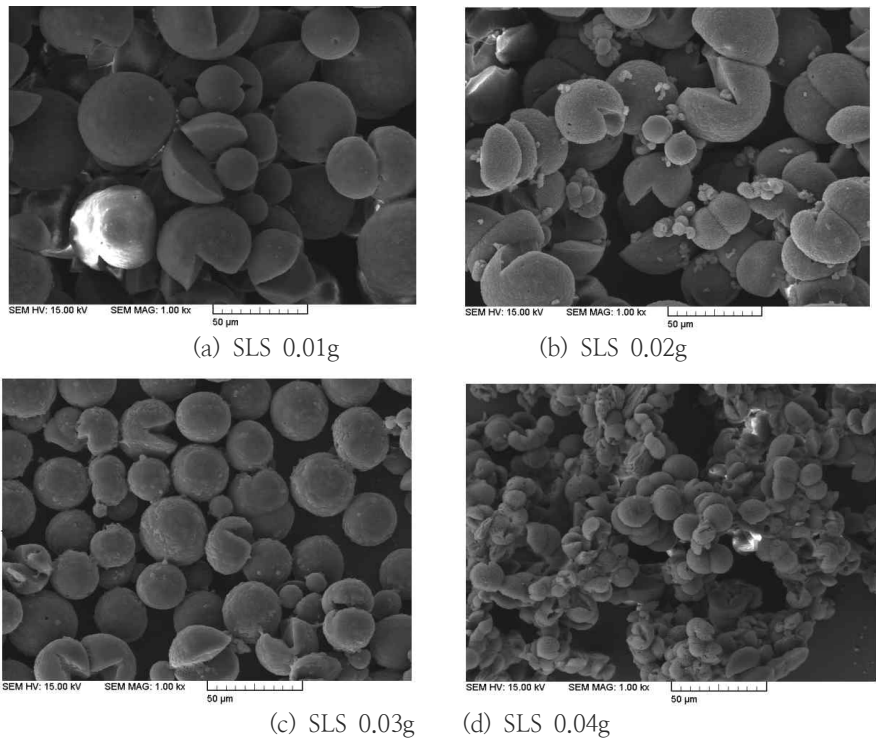


Fig. 4. SEM micrographs of PP particles using SLS additives.

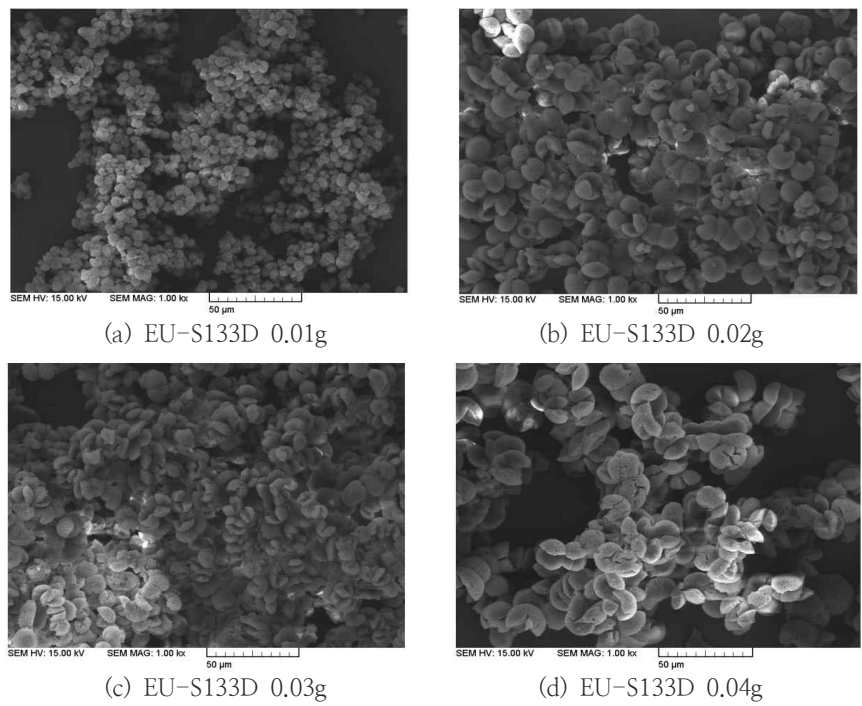


Fig. 5. SEM micrographs of PP particles using EU-S133D additives.

팅용으로 사용하기에 적합한 것으로 사료되었다.

Fig. 6에는 프로필렌의 입경분포도를 나타내었다. 그림에서 보면 농도를 증가시킬 경우 제조한 구형의 폴리프로필렌 입자들의 그 크기는 약 $5.0\ \mu\text{m}$ 에서 $18.0\ \mu\text{m}$ 를 보였다. 따라서 본 연구 범위 내에서 제조한 입자는 목표하는 바를 충분히 만족한 것으로 사료되었다.

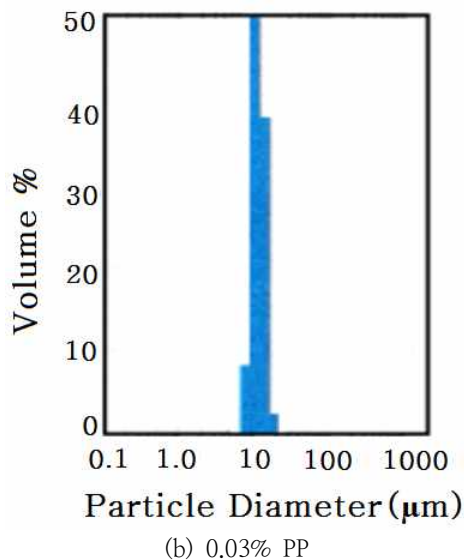
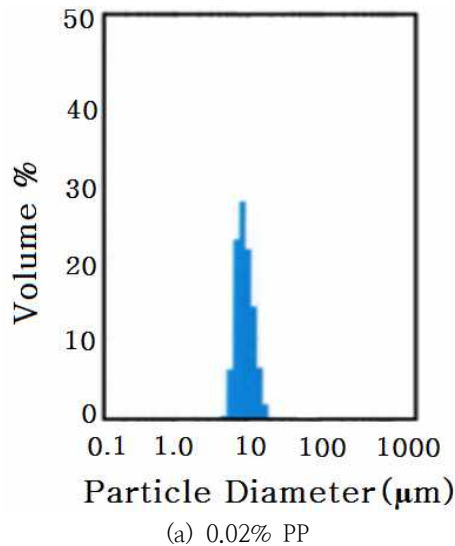


Fig. 6. Distribution chart of PP particles.

4. 결론

폴리프로필렌 결정화 입자를 형성할 때 용매로 데카린을 사용하여 마이크로 입자를 제조한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. TIPS법으로 설정하여 그 안정성을 측정한 결과 약 $180\ ^\circ\text{C}$ 부근에서 용융하였다.
2. FE-SEM을 사용하여 제조된 각 폴리프로필렌 생성물의 이미지 분석을 보면, 용액의 냉각속도를 $10\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 일정하게 유지한 조건에서 결정화시킨 폴리프로필렌의 농도가 0.01%에서 0.04%까지 농도를 0.01%씩 증가시켜 변화시킨 입자의 형상은 대체적으로 구형을 보였고, 농도를 증가시키에 따라 입경이 커졌다.
3. 첨가제 SLS의 농도를 증가시키에 따라 입경이 감소하였으며, 한편 첨가제 EU-S133D의 농도를 증가시키에 따라 오히려 입경이 증가하는 경향을 나타내었다.
4. 결정화된 마이크로 폴리프로필렌 입자의 평균 입경은 폴리프로필렌의 농도가 0.01%일 때 $5.0\ \mu\text{m}$, 0.02%일 때는 2배 $0.03\ \mu\text{m}$ 일 때 $12.5\ \mu\text{m}$, 그리고 0.04%일 때 $18\ \mu\text{m}$ 를 보였고, 입경이 대략적으로 1.2배 증가하였다.

감사의 글

본 과제(결과물)는 교육부의 재원으로 지원을 받아 수행된 산학협력 선도대학(LINC) 육성사업의 연구결과입니다.

REFERENCES

1. H. C. Vadalia, H. K. Lee, Allan S. Myerson, and K. Levon, *J. Membrane Science*, **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), *Inter. J. Material Forming*, **1**(1), 623, 1960

- (2008).
3. J. K. Kim and K. J. Kim, Phase equilibrium of polyethylene- dodecanol system, *Theories and Applications of Chem. Eng.*, **8(2)** 3481 (2002).
 4. H. Mark, N.M. Bikales, C.G. Overberger, G. Menges, and J.I. Kroschwitz, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, John Wiley & Sons, New York, **17**, PP. 958, 959. 1989.
 5. W. H. Hou and T. B. Lloyd, A new technique for preparing mono disperse polymer particles, *Journal of Applied Polymer Science*, **45**, 1783(1992).
 6. H. Matsuyama, S. Berghmans, and D. R. Lloyd, Formation of anisotropic membranes via thermally induced phase separation, *Polymer*, **40**, 2289 (1999).
 7. G. Chiu and L. Mandelkern, *Macromolecules*, **23**, 5356 (1990).
 8. A. Nakajima, H. Fujiwara, and F. Hamada, *J. Polymer Science: Part A-2*, **4**, 507 (1966).
 9. H. C. Vadalia, H. K. Lee, Allan S. Myerson, and K. Levon, *J. Membrane Science*, **89**, 37 (1994).
 10. 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).
 11. K. H. Park and Y. M. Jang, A Study on Crystallization of Linear Low Density Polyethylene Particles from Decalin Solution, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **29(3)**, 370 (2012).
 12. Y. S. Lee and K. H. Park, A Study on the Thermal Stability of Chemical Products using Thermosetting Resin, *Eng. Res. & Tech.*, **5**, 377 (2005).
 13. Chemical Engineering Research Information Center, Differential Scanning Calorimeter (DSC), 3rd, Seoul, pp.25-28 (1980).
 14. K. H. Park, The Effect of Anion Catalyst in Transesterification Reaction”, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **9(2)**, 141 (1992).
 15. K. H. Park and B. C. Shon, The Effect of Nitrate Catalyst in Transesterification Reaction between Dimethylphthalate and Ethylene Glycol, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **10(1)**, 23 (1993).