

폴리에틸렌 마이크로입자의 결정화에 관한 연구

† 박근호

† 창원대학교 화학시스템공학과

A Study on the Crystallization of Polypropylene Micro-particles

† Keun-Ho Park

† Dept. of Chemical Engineering, Changwon National University,
Changwon, Gyeongnam, 641-773, Korea

† e-mail : khopark@changwon.ac.kr

1. 서론

현재 고분자 혼합물의 열유도상분리법(thermally induced phase separation; TIPS)은 실 제산업에서 많이 적용되고 있는 공업적으로 유용한 공중합체나 여러 가지 축합고분자화합 물, 폴리올레핀, blend를 포함한 열가소성 고분자를 이용한 여러 가지 다공성 고분자막 등의 제조에 많이 이용되고 있으며, 또한 고분자 미세입자 제조관점에서 광범위한 연구가 이루어 지고 있음이 보고되고 있다[1]. 열유도상분리는 고분자를 용매에 용해시킨 다음 냉각이나 가 열시켜 상분리를 유도한다[2]. 상분리와 같은 고분자 용액의 물리적이거나 화학적 처리방법이 여러 고분자에 이용할 수 있으면 기존의 중합방법을 대체하여 균일한 입도분포를 가진 입자 제조가 가능할 것으로 판단된다[3].

따라서, 본 연구에서는 테카린을 용매[4]로 선정하여 상평형 실험을 진행하였으며, 상평형 과 입자생성과의 연관성을 조사하기 위해서 실험변수로서 교반속도, 냉각속도, 분자량 등을 변화시켜 연구를 진행하였다.

2. 실험

본 연구에 사용한 시약은 시판용의 GR급을 사용하였으며, 폴리프로필렌은 aldrich 사에서 제조한 시판용을 사용하였다. 그리고 측면에 자동온도제어장치를 부착한 5구 플라스크에 교 반장치, 온도계 및 환류냉각기를 부착시키고 폴리프로필렌 입자와 테카린을 용매로 하여 180℃로 가열 용융시킨 후에 결정화한 마이크로 단위의 폴리프로필렌 분말을 제조하였다. 그리고 결정생성물을 완전하게 분리시키기 위하여 사전에 에탄올을 60℃로 가열한 후 연속 적으로 주가하였다. 이렇게 얻어진 폴리프로필렌 입자를 다량의 용제 아세톤으로 세척을 행 한다. 생성된 폴리프로필렌 입자는 산업용 코팅재료로서 아주 유용하며, 친환경적으로 코팅 할 수 있어 경제적인 측면에서도 매우 유용하다. 그리고 실험에서 결정화시킨 폴리프로필렌 입자의 분석에 사용한 기기는 고분해능 투과전자현미경(FE-TEM) 모델 CZC MIRA I LMH를 통하여 각각의 물질을 조사하였다[5].

3. 결과 및 고찰

3.1 반응물의 농도변화에 따른 입자형성의 영향

TIPS법으로 제조한 용액은 냉각속도를 10°C/min로 일정하게 유지한 조건에서 결정화를 진행시켰으며, 데칼린 용액에서 결정화시킨 폴리프로필렌 입자의 구조를 알아보기 위하여 생성된 PP 입자를 CZ/MIRA I LMH, FE-SEM을 통하여 조사하였으며, 그 결과를 Fig. 1(a)-(d)에 나타내었다.

Fig. 1의 FE-SEM 그림에서 보는 바와 같이 작고 균일한 입자들로 이루어진 표면을 관찰할 수 있었다. 데칼린 용액에서 제조된 입자의 평균입경은 폴리프로필렌의 농도가 0.01%일 때 5 μ m, 0.04%일 때 18 μ m의 평균입경을 얻었으며, 입경이 약 3.6배 증가하였다. 입자의 분포를 나타내는 가중평균의 경우 0.01%에서 4.14, 0.04%에서 16.67이 얻어졌다. 0.01%의 농도에서는 제조된 입자가 2 - 5 μ m범위에 집중적으로 분포를 하였으며, 0.04%의 농도에서는 10 - 25 μ m 범위에 입경이 집중적으로 분포되었다.

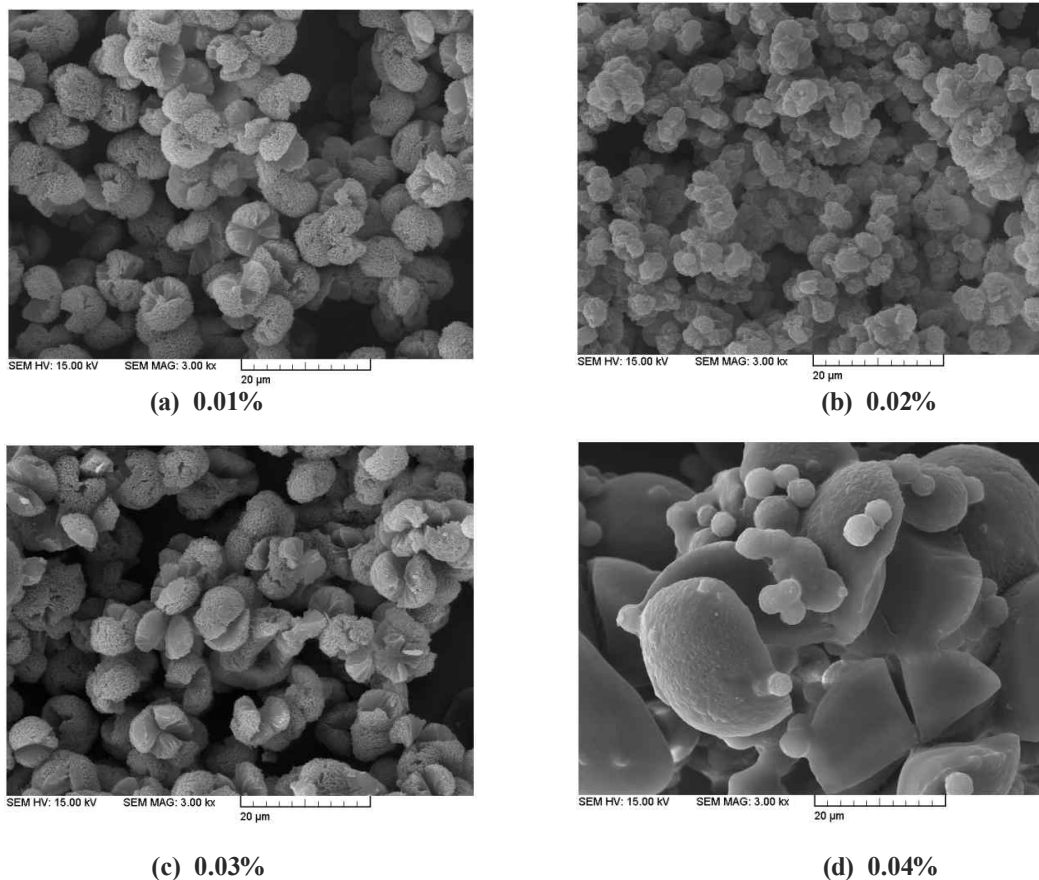


Fig. 1. SEM micrographs of PP particles in decalin solution.

3.2 폴리프로필렌의 결정화에서 계면활성제의 영향

본 연구에서는 계면활성제를 첨가하여 그 영향을 알아보기 위하여 겨울철에도 내한성이 좋은 polyoxyethylene alkyl ether sulfate salt (EU-S133D)를 사용하여 폴리프로필렌 입자

의 결정화에 미치는 영향을 검토하였다.

Fig. 2에는 계면활성제를 사용한 경우 사용량을 증가시켜 결정화한 결과를 나타내었다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 폴리프로필렌 입자를 결정화시킬 때 그 형태를 조사하기 위하여 계면활성제 EU-S133D 입자의 양을 0.01 g에서 0.04 g까지 0.01g씩 증가시켜 그 영향을 검토하였다.

FE-SEM을 통하여 결정화된 폴리프로필렌 입자의 형성 상태를 알아보기 위하여 조사하였으며, 그 결과를 Fig. 2(a)-(d)에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 계면활성제의 양이 증가할수록 더 큰 구형 형태의 결정입자가 형성됨을 볼 수 있다. 따라서 계면활성제를 사용한 경우가 입자 결정성시 활성화에 영향이 더 큰 것으로 생각된다.

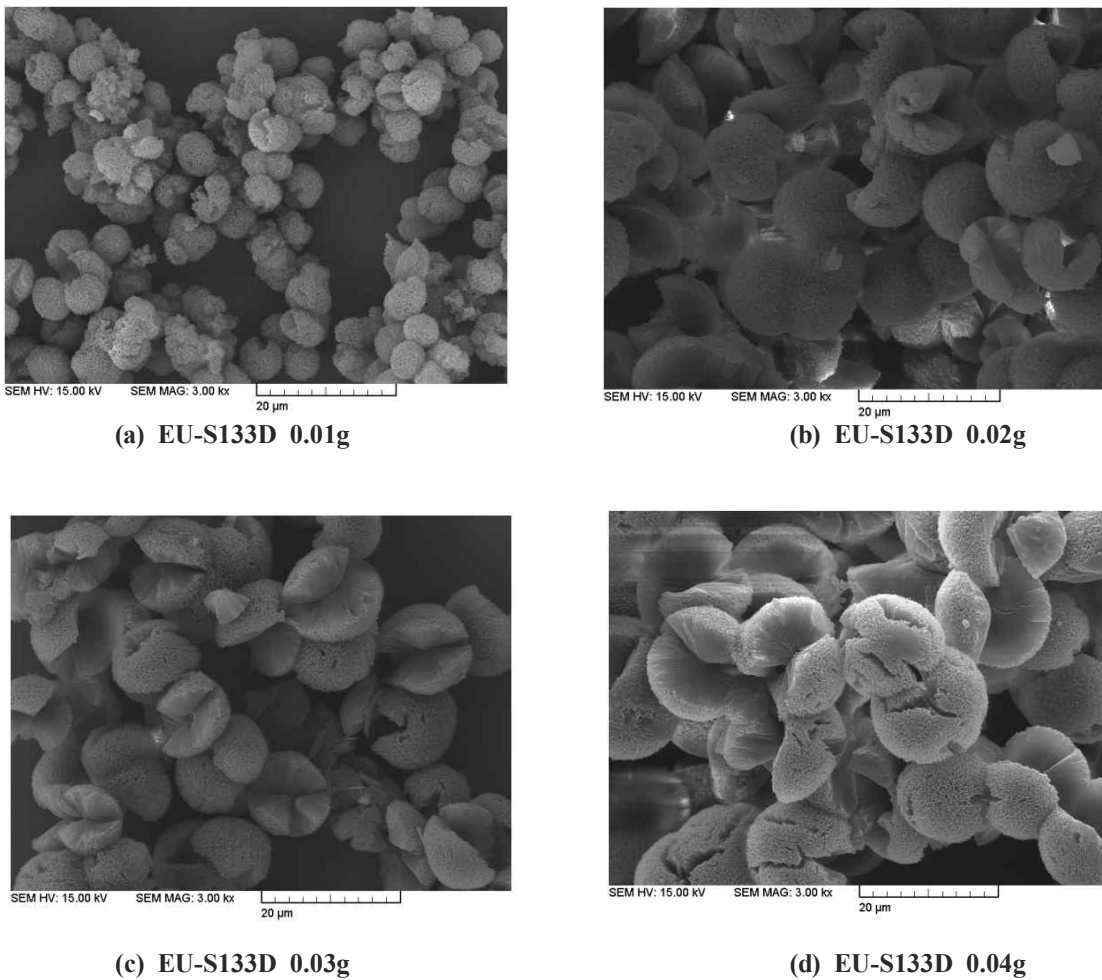


Fig. 2. SEM micrographs of PP particles using EU-S133D additives.

FE-SEM 이미지에서 보는 바와 같이 구형이나 약간의 타원 형태의 입자들로 이루어진 표면을 관찰할 수 있었으며, 이와 같은 형태를 취하는 입자는 기존의 사각형태의 입자보다는 코팅용으로 사용하기에 적합한 것으로 생각할 수 있다.

그리고 프로필렌의 입경분포도를 보면 농도를 증가시킬 경우 제조한 구형의 폴리프로필렌 입자들은 그 크기가 본 연구의 범위 내에서는 약 5 μm 에서 18 μm 에 이르는 것을 알 수 있

다. 따라서 본 연구 범위 내에서 제조한 입자는 목표하는 바를 충분히 만족할 것으로 사료된다.

4. 결론

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

1. FE-SEM을 사용하여 제조된 각 폴리프로필렌 생성물의 이미지 분석을 보면 용액의 냉각 속도를 10°C/min로 일정하게 유지한 조건에서 결정화시킨 폴리프로필렌의 농도가 0.01%에서 0.04%까지 농도를 0.01%씩 증가시켜 변화시킨 입자의 형상은 대체적으로 구형임을 알 수 있었으며, 농도를 증가시킴에 따라 입경이 커졌다.
2. 계면활성제 EU-S133D를 사용한 경우에는 농도를 증가시킴에 따라 입경이 증가하는 경향을 나타내었다.
3. 결정화된 마이크로 폴리프로필렌 입자의 평균입경은 폴리프로필렌의 농도가 0.01%일 때 5.0 μ m, 0.02%일 때는 2배 0.03%일 때 12.5 μ m, 그리고 0.04%일 때 18 μ m의 평균입경을 얻었으며, 입경이 대략적으로 1.2배 증가하였다.

참고문헌

1. H. C. Vadalia, H. K. Lee, Allan S. Myerson, and K. Levon, *Journal of Membrane Science*, **89**, 37 (1994).
2. J. K. Kim and K. J. Kim, Phase equilibrium of polyethylene- dodecanol system, *Theories and Applications of Chem. Eng.*, **8(2)** 3481 (2002).
3. H. Matsuyama, S. Berghmans, and D. R. Lloyd, Formation of anisotropic membranes via thermally induced phase separation", *Polymer*, **40**, 2289 (1999).
4. 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).
5. 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).