

고유동PP가 혼합된 PP블렌드의 활성화에너지 분석을 통한 열적 산화 거동 연구

강태현, 이재식, 김동학*
순천향대학교 나노화학공학과

A Study on the Thermal Oxidation Behavior through the Activation Energy Analysis of PP Blends Mixed with High-Flow PP

Tae-Hyeon Kang, Jae-Shik Lee, Dong-Hak Kim*
Dept. of Chemical Engineering, Soonchunhyang University

요약 본 연구는 PP(Polypropylene)기반 LFT(Long Fiber-reinforced Thermoplastic) 복합소재에 첨가되는 고유동PP와 1,2차 산화방지제에 대한 열적 산화거동에 대해 연구하였다. Haake Mixer를 통해 산화방지제의 양을 고정하여 고유동PP(polypropylene)를 0%, 10%, 20%, 30% 첨가하여 만든 복합체(compound)와 고유동PP 함량이 20%에서 1,2차 산화방지제의 비율을 3000ppm 기준으로 1:9, 3:7, 5:5, 7:3, 9:1과 총량을 1000ppm, 2000ppm, 3000ppm, 4000ppm, 5000ppm에 따른 compound를 제조하였다. 이후 복합체(Compound)를 DSC(Differential Scanning Calorimetry)를 통해 OIT(Oxidation Induced Time)를 진행하여 산화거동과 활성화에너지의 경향을 확인하였다. 결과적으로 고유동PP가 첨가되었을 때 열에 의한 산화가 촉진되는 것을 확인하였으며, 1차 산화방지제의 함량이 증가할수록 산화 억제 효과가 높아지는 것을 확인하였다. 또한 개별 처방에서 온도에 따른 산화유도시간 거동이 직선에 잘 부합한다는 것을 확인할 수 있었고, 이로부터 활성화에너지를 얻을 수 있었다. 이와 같은 분석의 결과로부터, 주어진 처방의 공정에서 설정 온도에 따른 OIT를 예측할 수 있게 되었으며, 특히 고유동PP가 첨가되는 LFT 가공과 같은 고온 가공시 산화방지제의 최적 처방이 필요하다는 것을 확인하였다.

Abstract This study was undertaken to investigate the thermal oxidation behaviors of PP/High-Flow PP blends containing different primary to secondary antioxidant ratios and different amounts of total antioxidants in LFT(Long Fiber-reinforced Thermoplastic). We investigated oxidation behaviors by analyzing activation energies calculated from the relationship between temperature and OITs(Oxidation Induced Times) obtained by DSC(Differential Scanning Calorimetry). The inclusion of High-Flow PP accelerated oxidation, but primary antioxidant(s) dose-dependently inhibited oxidation. The relation between OIT and temperature was well-fitted, and activation energies were obtained for different compositions. Activation energy analysis showed it is possible to predict OITs at given processing temperatures and compositions. Optimal antioxidant compositions are needed for high-temperature processing, such as LFT processing using High-Flow PP.

Keywords : OIT(Oxidation Induced Time), Activation Energy, Oxidation, Antioxidant, High Flow Polypropylene, LFT(Long Fiber-reinforced Thermoplastic)

이 논문은 2021학년도 순천향대학교 교수 연구년제에 의하여 연구하였음.

*Corresponding Author : Dong-hak kim(Soonchunhyang Univ.)

email: dhkim@sch.ac.kr

Received October 5, 2022

Revised October 19, 2022

Accepted December 7, 2022

Published December 31, 2022

1. 서론

1.1 서론

PP(Polypropylene)는 propylene 모노머를 중합하여 합성한 고분자로 전 세계에서 많이 사용하는 고분자 중 하나로 제품의 용도에 맞게 다양한 MI(Melt Flow Index, MFI)를 가지는 Grade가 존재한다. MI는 넓은 점도 범위에 한 부분으로 고분자의 점도는 분자량과 구조에 따라 달라진다. 이에 산업체에서는 MI를 점도 혹은 분자량을 확인하는 척도로 사용하고 있다. 흔히 고분자량을 가지는 고분자는 MI가 낮고 유동 흐름이 좋지 않으며, 열적 산화에 도달하는 시간이 길다. 그리고 저분자량을 가지는 고분자는 MI가 높고 유동흐름이 높으며, 열적 산화에 도달하는 시간이 짧다. 고분자의 점도는 가공에 중요 요인으로 점도가 높으면 가공성이 떨어지게 된다. 이에 따라 가공성을 높이기 위해 높은 가공온도에서 점도를 낮추는 방법과 높은 MI를 가지는 grade를 혼합해 점도를 낮추는 방법을 사용한다. 하지만 두 방법 모두 열적 산화가 나타나고 이는 물성의 저하를 야기하게 된다. 이러한 열적 산화를 늦추기 위해서 산화방지제의 첨가가 진행된다. 특히 PP를 이용한 LFT(Long Fiber-Reinforced Thermoplastic)의 경우 수지를 섬유 사이 미세공극으로 침투시키기 위해서 수지의 점도를 낮추는 방안으로 300℃ 이상 높은 온도와 높은 MI를 가지는 수지를 혼합해 공정이 이루어지고 추가적으로 산화방지제를 첨가하게 된다. 이에 본 연구는 LFT 공정에서 사용되는 HF-PP를 포함하는 수지베이스 조성과 산화방지제 함량에 따른 조성을 온도별 산화시간을 확인하고 각각의 조성별 활성화 에너지를 아레니우스 식을 이용하여 도출하여 조성에 따른 열적 산화거동을 확인하였다.

2. 실험

2.1 재료

Homo-PP는 한화토탈사의 HI828 제품으로 MI 45g/10min, Density 0.91g/cm³을 사용하였고, 고유동PP(HF-PP)는 한화토탈사의 HR17DK 제품으로 MI 1700g/10min 사용하였고, MAH-g-PP는 켐코정밀사의 MP600PP 제품으로 MI 100g/10min 를 사용하였고, 1차 산화방지제는 BASF사의 Irganox 1010 제품으로 Density 1.15g/cm³을 사용하였고, 2차 산화방지제

는 Irgafos 168제품으로 Density 1.03g/cm³을 사용하였다.

2.2 Compound제조

Table 1에 조성을 Haake Mixer(ThermoFisher Scientific Co PolyLab QC)를 사용하여 Screw rpm 50rpm, 가공온도 180℃의 조건으로 제조하였다.

RoP는 HF-PP의 첨가에 따른 조성이며, RoA는 산화방지제 비율에 따른 조성, ToA는 산화방지제 총량에 따른 조성을 나타내는 code이다.

Table 1. Recipe for PP Compositions, Antioxidant Ratios and Contents

	RoP1	RoP2	RoP3	RoP4
Homo-PP	95	85	75	65
HF-PP	0	10	20	30
MAH-g-PP	5			
Irganox 1010	2100			
Irgafos 168	900			

	RoA1	RoA2	RoA3	RoA4	RoA5
Homo-PP	75				
HF-PP	20				
MAH-g-PP	5				
Irganox 1010	300	900	1500	2100	2700
Irgafos 168	2700	2100	1500	900	300

	ToA1	ToA2	ToA3	ToA4	ToA5
Homo-PP	75				
HF-PP	20				
MAH-g-PP	5				
Irganox 1010	700	1400	2100	2800	3500
Irgafos 168	300	600	900	1200	1500

wt% for PP, ppm for antioxidant

2.3 실험 방법

2.3.1 이론적 배경

DSC를 이용하여 활성화에너지를 구하는 방법은 등온 분석법을 통하여 산출한다.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \tag{1}$$

Eq. (1)에서 α 은 질량분율, $k(T)$ 은 온도의존항, $f(\alpha)$ 은 반응모델항을 의미한다. 여기서 온도의존항은 Arrhenius 법칙을 이며 이는 Eq. (2)와같이 나타난다.

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) f(\alpha) \quad (2)$$

여기서 E_a 는 활성화에너지, R 은 기체상수, T 은 절대 온도를 의미한다. Eq. (2)에 자연로그를 취하면 Eq. (3)과 같이 나타낼 수 있다.

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \left(-\frac{E_a}{RT}\right) + \ln(Af(\alpha)) \quad (3)$$

또한 반응이 일어나기 전까지 반응량의 변화가 없다면 Eq. (4)과 같이 나타난다.

$$\ln(\Delta t) = \left(\frac{E_a}{R}\right) \frac{1}{T} + C \quad (4)$$

Eq. (4)와 같이 $\ln(\Delta t)$ 와 $(1/T)$ 의 1차식의 형태를 확인할 수 있고 시간 대 온도의 Plot으로 활성화에너지를 구할 수 있다[1-6].

2.3.2 분석 및 측정

PP Compound의 산화유도시간(Oxidation Induced Time, OIT)는 DSC(TA Instruments DSC Q20 Differential Scanning Calorimetry)를 이용하여 질량은 3 ± 1 mg, 승온속도는 $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 등온온도는 $200 \sim 220 \text{ }^\circ\text{C}$, Sample Purge Gas Flow은 $50 \text{ mL}/\text{min}$ 으로 질소분위기에서 승온 후 등온과정에서 공기분위로 전환하여 진행하였다. Fig. 1과 같이 OIT의 측정은 공기가 투입된 지점과 Heat Flow가 $0.5 \text{ W}/\text{g}$ 지점을 기준으로 하여 도출하였다.

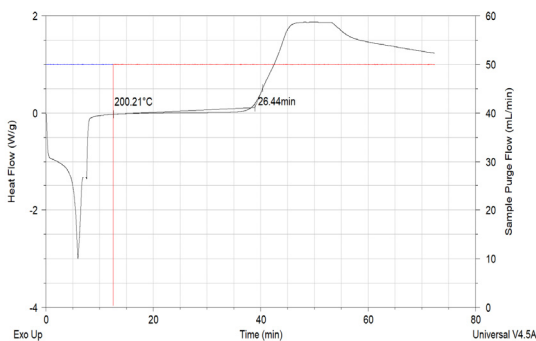


Fig. 1. Example of OIT Curve

3. 결과

3.1 고유동PP에 대한 결과

Table 2는 HF-PP함량을 온도별 산화시간을 나타낸

것으로 HF-PP가 첨가 되었을 때 산화에 도달하는 시간이 크게 감소하는 것을 확인할 수 있으며, HF-PP의 함량이 증가할수록 산화에 도달하는 시간은 더 감소하는 것을 확인할 수 있다.

Table 2. OIT Result for PP Resin Compositions

온도(°C)	OIT(Oxidation Induced Time) (min)		
	RoP1	RoP2	RoP3
200		38.9	26.4
205	87.5	26.1	17.7
210	56.0	17.2	12.1
215	35.4	11.5	7.8
220	21.8	7.4	5.2
225	10.3		

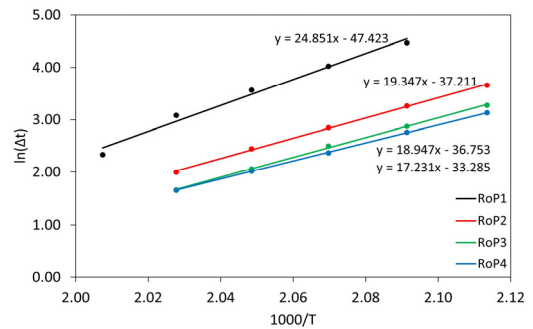


Fig. 2. The Relationship between OIT and the Temperature with PP Resin Compositions

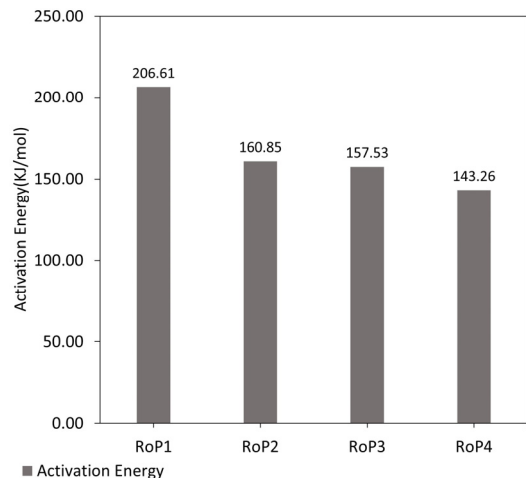


Fig. 3. Activation Energy Result for PP Resin Compositions

Fig. 2는 OIT결과를 Eq. (4)같은 형태인 $\ln(t)$ 와 $1000/T$ 에 대한 그래프로 나타내었고, 각각의 기울기는 E_a/R 을

의미한다. HF-PP를 첨가하였을 경우 기울기가 완만해지는 것을 확인할 수 있었다. 또한 HF-PP가 첨가되지 않았을 경우 급한 기울기를 보이므로 고온의 조건에서는 HF-PP가 첨가되지 않더라도 산화시간이 짧아진다는 것을 판단할 수 있다. 따라서 고온의 조건에서 PP를 가공할 경우 분자량에 상관없이 산화가 가속될 것으로 예상할 수 있다[1,7].

Fig. 3은 Eq. (4)를 이용하여 HF-PP 함량에 대한 활성화에너지를 비교한 그래프로 HF-PP의 함량이 증가할수록 활성화에너지는 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이는 HF-PP 함량이 늘어날수록 OIT가 짧아져 산화가 촉진됨을 보여주지만, 활성화에너지의 크기가 작아지므로, 온도에 대한 민감도가 낮아져 온도 상승에 따른 산화 촉진이 감소한다[1,7].

3.2 산화방지제 비율에 대한 결과

Table 3은 1,2차 산화방지제의 총 함량을 3000ppm으로 고정하여 비율을 1:9, 3:7, 5:5, 7:3, 9:1의 비율에 대한 OIT 결과로 1차 산화방지제의 비율이 증가할수록 산화에 도달하는 시간이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 1차 산화방지제가 열적 산화에 대한 저항이 높다는 것을 확인할 수 있었다.

Table 3. OIT Result for Antioxidant Ratios

온도(℃)	OIT(Oxidation Induced Time) (min)				
	RoA1	RoA2	RoA3	RoA4	RoA5
200	16.0	20.5	22.9	26.4	32.5
205	8.4	11.9	15.0	17.7	23.1
210	4.7	7.3	11.3	12.1	14.7
215	2.2	4.2	6.5	7.8	9.2
220	1.8	2.1	4.4	5.2	7.4

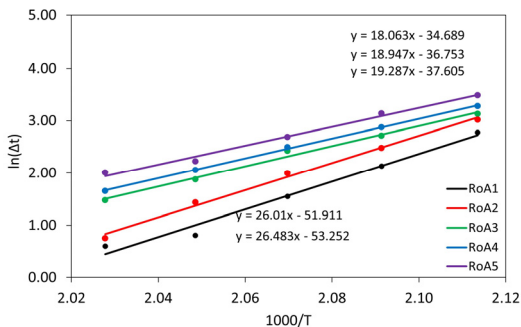


Fig. 4. The Relationship between OIT and the Temperature with Antioxidant Ratios

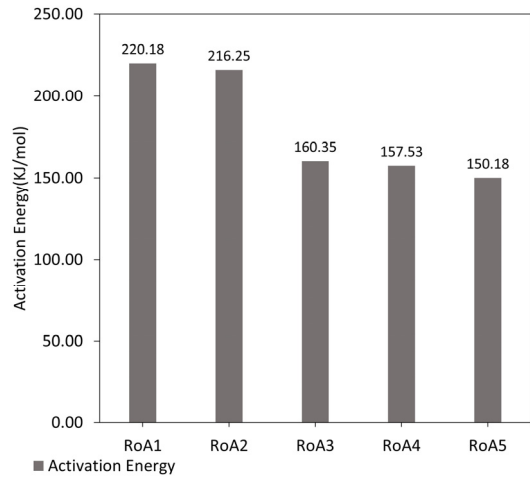


Fig. 5. Activation Energy Result for Antioxidant Ratios

Fig. 4는 OIT결과를 Eq. (4)같은 형태인 $\ln(t)$ 와 $1000/T$ 에 대한 그래프로 나타내었고, 각각의 기울기는 E_a/R 을 의미한다[1,7].

Fig. 5는 산화방지제 비율에 대한 활성화에너지를 비교한 그래프로 1차 산화방지제의 함량이 증가할수록 활성화에너지가 낮아지는 것을 확인할 수 있었다. 이는 1차 산화방지제가 2차 산화방지제보다 온도에 의한 민감도가 낮다는 것으로 판단된다[1,7].

1차 산화방지제의 비율이 증가할수록 산화에 도달하는 시간은 증가하고 활성화에너지가 감소하는 것을 확인하였다. 같은 수치조성에서 1차 산화방지제의 함량이 증가할수록 산화에 대한 저항이 높아진다는 것으로 판단된다.

3.3 산화방지제 총 함량에 대한 결과

Table 4는 산화방지제의 비율은 7:3으로 고정하고 총량을 1000~5000ppm으로 증가시켰을 때 OIT 결과로 산화방지제의 함량이 증가할수록 산화에 도달하는 시간이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 열적 산화에 대한 저항이 좋은 1차 산화방지제의 함량이 증가하여 나타난 것으로 판단된다.

Fig. 6은 OIT결과를 Eq. (4)같은 형태인 $\ln(t)$ 와 $1000/T$ 로 나타내었고 각각의 기울기의 값은 E_a/R 을 의미한다. 산화방지제의 함량이 증가할 경우 기울기가 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 1차 산화방지제의 함량의 증가로 산화시간이 길어지는 것과 동시에 2차 산화방지제의 함량 또한 증가로 기울기가 증가한 것으로 판단된다[1,7].

Table 4. OIT Result for Total Antioxidant Contents

온도(℃)	OIT(Oxidation Induced Time) (min)				
	ToA1	ToA2	ToA3	ToA4	ToA5
200	9.6	16.3	26.4	41.3	71.3
205	6.1	10.8	17.7	27.2	45.3
210	3.7	6.4	12.1	14.2	29.1
215	2.6	5.1	7.8	12.7	19.3
220	1.9	3.4	5.2	7.1	12.1

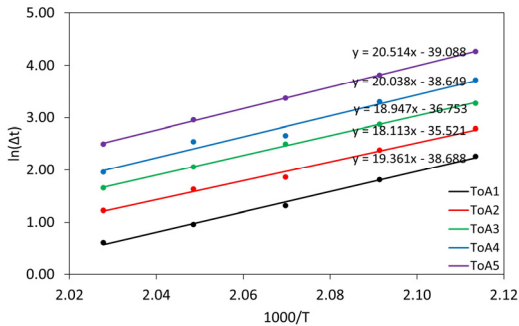


Fig. 6. The Relationship between OIT and the Temperature with Total Antioxidant Contents

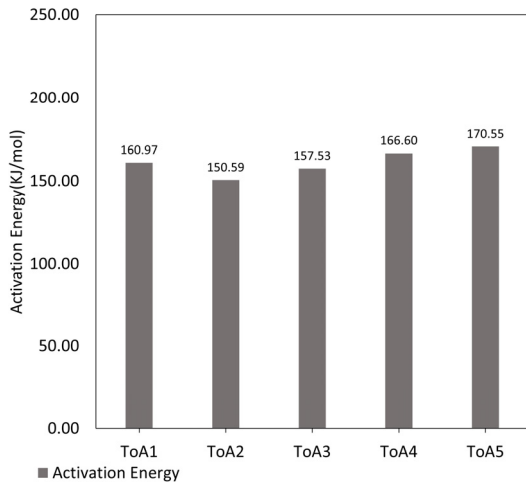


Fig. 7. Activation Energy Result for Total Antioxidant Contents

Fig. 7은 Eq. (4)를 이용하여 산화방지제 총 함량에 대한 활성화에너지를 비교한 그래프로 1000ppm을 제외하고 활성화에너지가 증가하는 것을 확인할 수 있었다 [1,7].

4. 결론

PP-LFT 복합소재 기재에 첨가되는 고유동PP와 1,2차 산화방지제에 대한 열적 산화거동에 대해 확인하였다.

첫째 일반 Homo-PP에 HF-PP를 첨가하였을 때 열에 의한 산화 시간이 감소하였으며, 이는 HF-PP가 산화를 촉진한다는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 HF-PP가 첨가되지 않았을 때 활성화에너지와 ln(t)와 1000/T 관계 그래프의 기울기가 큰 것을 확인할 수 있는데 이는 고온에서는 HF-PP의 첨가 상관없이 산화에 걸리는 시간이 짧아진다는 것을 확인하였다.

둘째 1,2차 산화방지제의 비율에 변화를 주었을 경우 2차 산화방지제보다 1차 산화방지제의 비율이 높아지면 산화에 억제 효과가 높아진다는 것을 확인하였다. 또한 ln(t)와 1000/T 관계 그래프의 기울기와 활성화에너지가 작아지는 것을 확인할 수 있었으며 이는 1차 산화방지제의 함량이 증가하면서 온도에 대한 민감도가 감소되어진 것으로 추정된다.

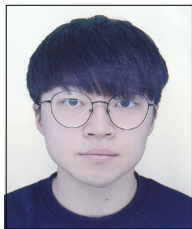
셋째 PP Compound에서 MI가 높은 분자량이 매우 작은 HF-PP를 첨가할 경우 산화를 촉진하게 되어 산화에 걸리는 시간이 더 짧아지게 함을 알 수 있었고, 고온 가공시 HF-PP의 첨가 유무에 상관없이 산화를 촉진한다는 것을 알 수 있었으며, 따라서 고온성형이 요구되는 PP-LFT 제조 공정에서는 산화방지제의 최적 처방이 필요하고, 열적 산화에 효과적인 1차 산화방지제의 비율 혹은 전체적인 양을 적절히 높여서 처방하는 것이 가공시 열적 산화 방지에 도움이 될 것으로 판단된다.

References

- [1] J. Y. Kim, J. S. Yang, K. H. Park, B. Y. Seong, J. H. Bang, and D. H. Park, "Thermal Analysis and Equivalent Lifetime Prediction of Insulation Material for Nuclear Power Cable", *J. Korean Inst. Electr. Electron.*, Vol. 29, No. 1, pp. 17-22 January 2016. DOI: <http://dx.doi.org/10.4313/JKEM.2016.29.1.17>
- [2] Sergey Vyazovkin, Nicolas Sbirrazzuoli "Isoconversional Kinetic Analysis of Thermally Stimulated Processes in Polymers", *Macromol. Rapid Commun.* 2006, 27, 1515-1532. DOI: <https://dx.doi.org/10.1002/marc.200600404>
- [3] Pallab Das, Pankaj Tiwari, "Thermal degradation kinetics of plastics and model selection", *Thermochimica Acta* Vol.654, 10, pp. 191-202, August 2017. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2017.06.001>

- [4] Alessandro Marongiu, Tiziano Faravelli, Eliseo Ranzi "Detailed kinetic modeling of the thermal degradation of vinyl polymers", A. Marongiu et al. / J. Anal. Appl. Pyrolysis 78 343-36 (2007).
DOI: <https://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2006.09.008>
- [5] Elnaz Esmizadeh, Costas Tzoganakis and Tizazu H. Mekonnen, "Degradation Behavior of Polypropylene during Reprocessing and Its Biocomposites: Thermal and Oxidative Degradation Kinetics", *Polymers* 2020, 12, 1627.
DOI: <https://doi.org/10.3390/polym12081627>
- [6] Helson M. Da Costa, Valéria D. Ramos, Leonardo L. Esteves, Mônica C. De Andrade, "An Empirical Method For Determination Of Kinetic Models And Kinetic Parameters Associated To Thermo-Oxidative Degradation Of Recycled Polypropylene (PP)", *Journal of Engineering Research and Application*, Vol. 8, Issue 9 (Part -III), pp 15-27, Sep. 2018.
- [7] S. H. Hwang, B. S. Park, D. S. Kim, "A Study on Activation Energy and Accelerated Aging Test for Solid Propellant", *Journal of the Korea Academia-Industrial*, Vol. 23, No. 8 pp. 89-97, 2022.
DOI: <https://doi.org/10.5762/KAIS.2022.23.8.89>

강 태 현(Tae-Hyeon Kang) [준회원]



- 2021년 2월 : 순천향대학교 나노 화학공학과 (공학사)
- 2021년 3월 ~ 현재 : 순천향대학교 화학공학·환경공학 석사

<관심분야>
고분자가공, 복합소재

이 재 식(Jae-Shik Lee) [정회원]



- 1989년 2월 : 서강대학교 화학공학과 (공학석사)
- 1995년 2월 : 서강대학교 화학공학과 (공학박사)
- 1995년 3월 ~ 1999년 12월 : 대림산업 주식회사 선임연구원
- 2000년 1월 ~ 2014년 3월 : 삼박엘에프티 주식회사 창업
- 2015년 6월 ~ 현재 : 순천향대학교 교수

<관심분야>
고분자 신공정, 고분자 복합소재 및 블렌드, 유변학

김 동 학(Dong-Hak Kim) [정회원]



- 1986년 2월 : 서울대학교 화학공학과 (공학사)
- 1988년 2월 : KAIST 화학공학과 (화학공학석사)
- 1993년 8월 : KAIST 화학공학과 (화학공학박사)
- 1993년 9월 ~ 1998년 2월 : 제일모직 화성연구소 선임연구원
- 1998년 3월 ~ 현재 : 순천향대학교 나노화학공학과 교수

<관심분야>
고분자가공, 고분자 복합소재, 유변학