

폴리프로필렌/옥수수전분 블렌드의 비등온결정화 거동 연구

김연철^{1*}

Study on the Non-isothermal Crystallization Behavior of Polypropylene/Corn Starch-MB Blends

Youn-Cheol Kim^{1*}

요약 폴리프로필렌(polypropylene, PP)/옥수수전분(corn starch) 마스터배치(MB)(전분 MB) 블렌드를 PP 함량을 90, 80, 70, 60 wt%로 변화시키며 실험실 규모의 Brabender mixer를 이용하여 200°C에서 제조하였다. PP/전분MB 블렌드의 화학구조, 기초 열적특성 및 비등온결정화거동을 적외선분광기 (FT-IR), 시차주사열용량분석기(DSC) 그리고 열중량분석기(TGA)를 이용하여 관찰하였다. PP/전분MB 블렌드의 제조는 수산기의 존재여부를 통해 확인하였다. 용융온도 및 엔탈피에는 큰 변화가 나타나지 않음을 알 수 있었고, 블렌드의 분해온도는 전분MB 함량에 따라 감소하고 있음을 보여주었다. PP/전분MB 블렌드의 비등온결정화 거동은 Avrami 방정식을 이용하여 분석하였다. Avrami 지수의 경우 PP는 2.71-3.97의 값을 나타내었고, PP/전분MB 블렌드의 경우는 1.48-1.99 값을 보여주었다. 활성화에너지는 Kissinger 방법에 의해서 계산되었고, PP의 경우 233 kJ/mol, PP90은 484 kJ/mol, PP80은 541 kJ/mol, PP70은 553 kJ/mol, 그리고 PP60은 422 kJ/mol이었다.

Abstract Polypropylene (PP)/corn starch master batch(starch-MB) blends with different PP compositions of 90, 80, 70, and 60 wt% were prepared by melt compounding at 200°C, using lab scale Brabender mixer. The chemical structures, thermal properties and non-isothermal crystallization behavior of the PP/starch-MB blends were investigated by FT-infrared spectrometry (FT-IR), differential scanning calorimetry (DSC), and thermogravimetric analyzer (TGA). The fabrication of the PP/starch-MB blend was confirmed by the existence of hydroxy group in FT-IR spectrum. There was no district change in melting temperature and melting enthalpy, and TGA curve indicates a decrease in degradation temperature with starch-MB content. The non-isothermal crystallization process was analyzed using by Avrami equation. The Avrami exponents were in the range of 2.71-3.97 for PP and 1.48-1.99 for PP/starch-MB blends. The activation energies calculated by Kissinger method were 233 kJ/mol for PP, 484 kJ/mol for PP90, 541 kJ/mol for PP80, 553 kJ/mol for PP70, and 422 kJ/mol for PP60.

Key Words : PP/starch blend, non-isothermal crystallization, Avrami analysis, Kissinger method

1. 서론

폴리프로필렌(Polypropylene, PP)은 분자구조가 탄소와 수소만으로 이뤄져 있기 때문에 리사이클링시 폴리머의 성능 저하가 없다는 점과 소각시에도 유해 독성 가스를 발생시키지 않는다는 점 등 다양한 친환경적 요소를 갖추고 있어 환경문제를 중요시하는 선진국 시장에서는 이미 친환경 소재로서 그 용도를 확대하고 있다[1-6]. 또

한, PP소재는 모든 고분자 소재 가운데 가장 가볍기 때문에 경량 소재로 주목을 받고 있다. 이와 같은 환경적 특성과 여러 가지 기술적 특성으로 인해 PP는 범용 및 산업용 소재로서의 시장 규모를 확대해 나가고 있다. PP의 경우 노동력이 풍부하고 인건비가 저렴한 중국 및 동남아시아와의 경쟁에서 살아남기 위해서는 고분자 제품의 고기술화 및 기능성을 부여한 고부가가치화를 요구하고 있고, 생활수준의 향상에 따른 소비자들의 욕구가 고분자

본 논문은 공주대학교 자체학술연구비로 수행되었음.

¹공주대학교 고분자공학전공

접수일 08년 07월 07일

수정일 08년 10월 14일

*교신저자: 김연철(youngkim@kongju.ac.kr)

게재확정일 08년 10월 16일

제품의 기능에서 심미적 미관과 고감성 등의 문화적 미적 요소가 높은 기능성 및 차별화 소재, 즉 비타민, 방향 및 향균성 등의 추가 처방을 요구하고 있다. PP 소재는 대표적인 비극성 소재로 기능성 첨가제의 혼합시 분산성 및 기능 지속성 등에 문제를 나타내고 있다. 이와 같은 문제를 해결하기 위해 다공성 및 극성기를 가지고 있어 흡습성이 양호하고 기능성의 첨가가 용이하며 분해성을 나타내 친환경적인 재료로 알려진 전분을 블렌드하여 기능성 첨가제의 혼입능력을 높이고자 시도하여 다공성의 도입에 의한 분산 가능성을 확인하였다[7,8].

PP와 같은 결정성 고분자의 결정화 거동은 고분자 제품을 가공할 때 중요한 변수중 하나로 받아들여지고 있고, 비등온결정화 거동의 경우 실제 가공상황과 흡사하기 때문에 결정성고분자의 결정화 거동을 규명할 때 폭 넓게 사용되고 있다. PP/전분MB 블렌드가 섬유와 같은 산업 현장에서 사용되고 있고, 전분 블렌드에 의해 PP 결정화 거동이 바뀔 수 있기 때문에 이에 대한 연구는 매우 중요하다 할 수 있다.

지금까지 PP 수지 자체에 대한 결정화 거동 연구는 많이 진행되어 왔지만, PP/전분 블렌드에 대한 결정화 거동 연구는 미미한 수준이다. 따라서, 본 연구에서는 친환경적이며 기능성 부여가 가능한 PP/전분MB 블렌드를 PP 함량별로 Brabender Mixer를 이용하여 제조하고, 기초적인 특성을 분석한다. 또한 DSC를 이용하여 비등온 결정화 거동을 분석하여, 전분의 첨가가 PP의 결정화 거동에 어떠한 영향을 미치는지 체계적으로 분석하고자 한다.

2. 실험

2.1 실험재료

실험에 사용된 폴리프로필렌(PP)은 용융지수가 3.2 g/10min 밀도가 0.9 g/cm³인 (주)대한유화의 제품을 사용하였으며, 전분수지는 용융지수가 3.5 g/10min 밀도가 1.1 g/cm³인 복합분해제 마스터배치(matster batch, MB)를 사용하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 폴리프로필렌/전분MB 블렌드의 제조

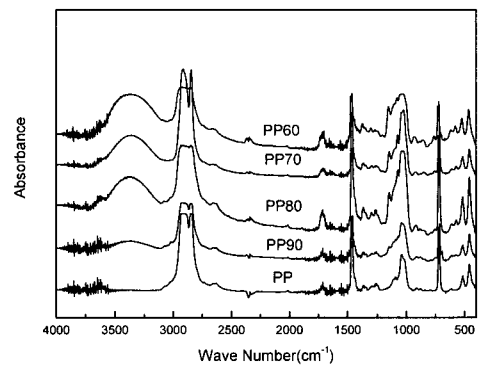
펠렛 상태의 전분MB에 PP의 함량을 90, 80, 70, 60 wt%로 변화시키며 200 °C의 Brabender mixer에서 50 rpm 의 스크류 속도로 5분 동안 혼련하여 PP/전분MB 블렌드를 제조하였다. 각각의 블렌드의 명명과 조성을 Table 1에 정리하였다.

2.2.2 측정

화학구조 분석을 위한 적외선분광기(FT-IR)는 Bomem-MB-100 을 이용하여 400 - 4,000 cm⁻¹ 파수 범위에서 200 °C에서 가열프레스로 제조한 필름 시편을 스캔 수 16으로 실험을 수행하였다. 시차주사열용량분석기(DSC)와 열중량분석기(TGA)의 측정은 TA Instruments 10을 이용하였으며, 승온속도는 20 °C/min로 고정하였다. 모든 열분석은 질소분위기하에서 수행하였다. 블렌드의 상용성을 관찰하기 위해 SEM (Scanning Electron Microscope, Jeol Co. JSM-5200)을 사용하였다. 유연학적 특성 변화를 관찰하기 위해 cone and plate형의 동적유변 측정기(Physica, Rheo-Lab MC 120)를 이용하여 disk 직경 25mm, gap size 1.0 mm로 하여 200 °C에서 실험하였다. 선형특성이 유지되는 부분에서 실험을 수행하기 위해 변형(strain)은 0.05로 고정시켜 수행하였다. 유연학적 측정 시편은 200 °C 가열프레스에서 두께가 2 mm, 직경이 25 mm로 하여 제작하였다.

3. 결과 및 고찰

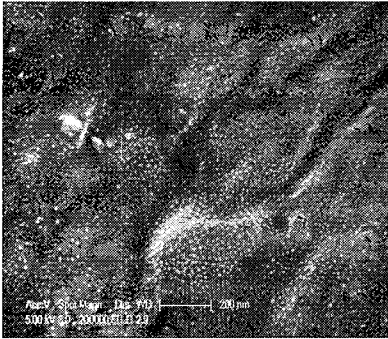
PP/전분MB 블렌드의 함량별 제조여부 확인을 위하여, 제조된 PP/전분MB 블렌드의 FT-IR 분석을 실시하여 전분MB의 특성 피이크인 3500cm⁻¹ 근처의 수산기(-OH)와 1200cm⁻¹ 근처의 에테르(C-O)기의 변화를 고찰하였다.



[그림 1] PP/MB 블렌드의 IR 스펙트럼

그림 1은 PP/전분MB 블렌드의 FT-IR 스펙트럼을 보여주는 것이다. 전분MB의 양이 증가함에 따라서 수산기와 에테르기 피이크의 크기가 점차 증가하는 것을 보여주고 있고, 이 결과는 PP/전분MB 블렌드내에 전분MB 함량에 대한 정확한 정보는 제공할 수 없지만, PP60으로 갈수록 전분 함량이 높은 비율로 혼합되어 있는 사실은

알 수 있다. 이들은 소수성인 PP과 친수성인 전분MB의 블렌드로 상용성은 우수하지 않을 것으로 판단된다. 그림 2는 PP60의 SEM 사진을 보여주는 것으로 PP 매트릭스 내에 전분이 균일하게 분산되어 있는 것을 확인할 수 있다.



[그림 2] PP60의 SEM 사진

다음으로 PP/전분MB 블렌드의 열적특성에 대한 고찰을 위해 전분MB 함량에 따른 DSC와 TGA 실험을 수행하여 결과를 표 1에 정리하였다. 자세한 thermogram의 형태는 기존의 연구결과에 나타내었다[9]. 전분MB의 함량에 따라 PP/전분MB 블렌드의 용융온도에 있어서는 큰 차이를 보이지 않지만, TGA 곡선의 경우는 전분MB의 함량이 증가함에 따라 3 wt%의 중량감소가 일어나는 온도가 전체적으로 감소하는 것을 보여주고 있다. 3 wt% 중량감소가 일어나는 온도가 전분MB의 함량이 10, 20, 30, 40 wt% 일 때 각각 268, 258, 223, 201 °C로 나타내었다.

[표 1] PP/전분MB 블렌드의 조성 및 열적특성

시료	PP/MB (wt%)	Tp ¹⁾ (°C)				Tm(°C)/ ΔH(J/g)	Td ³⁾ (°C)
		1 ²⁾	5	10	20		
PP	100/0	117.9	112.5	107.7	102.2	165/51.3	327
PP90	90/10	121.3	118.7	115.5	113.6	164/48.5	268
PP80	80/20	121.2	118.7	116.7	114.2	167/47.3	258
PP70	70/30	121.0	117.0	116.3	113.9	164/42.1	223
PP60	60/40	120.7	118.5	117.3	112.4	166/43.6	201

- 1) 결정화온도
- 2) 냉각속도(°C/min)
- 3) 3 wt% 중량손실 온도

PP의 가공에 있어서 중요한 변수중에 하나로 받아들여지는 비등온 결정화거동을 분석하기 위해서 냉각속도를 1, 5, 10, 20 °C/min으로 변화시키며 DSC 실험을 수행하였다. 실험 결과를 그림 3에 나타내었다. 냉각속도가 1 °C/min의 경우 PP의 결정화온도가 PP/전분MB 블렌드와

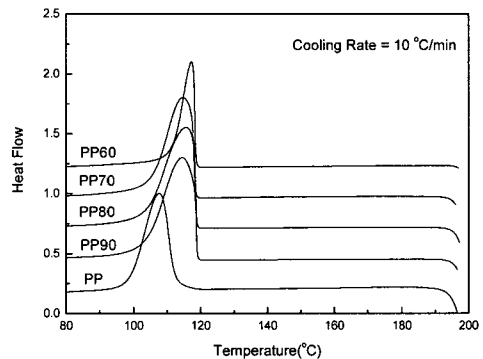
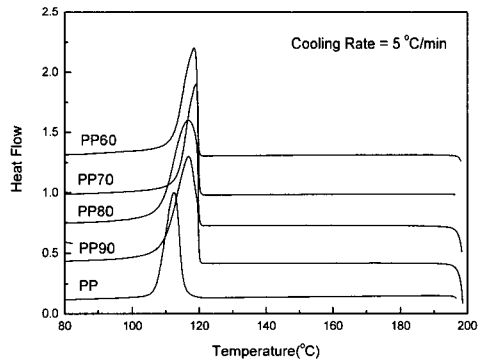
비교하여 큰 차이를 보이지 않지만, 냉각속도가 5 °C/min 이상에서는 PP와 비교할 때 높게 나타나고 있음을 알 수 있고, 전분의 함량에 따라서는 증가하다가 다시 약간 감소하는 경향을 보여주고 있다. 이와 같은 현상은 냉각속도가 매우 낮은 경우는 전분 첨가가 PP의 과냉각효과에 큰 영향을 주지 않지만, 냉각속도가 높은 경우에는 PP의 과냉각효과에 영향을 주기 때문으로 생각된다. 이와 같은 효과를 보다 자세히 살펴보기 위해서는 결정화속도론에 대한 고찰이 필요하다. 비등온 결정화거동에서 가장 많이 이용되는 것이 Avrami 분석이다[8,10]. 아래에 Avrami 방정식을 나타내었다.

$$\log [-\ln (1 - X(t))] = n \log t + \log K$$

$$t = \frac{T_0 - T}{\phi} \quad \phi = \text{cooling rate}$$

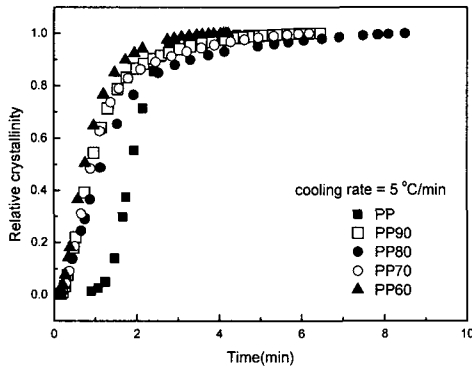
$$X(t) = \frac{A_t}{A_f} x x x$$

여기서 X(t)는 상대 결정화도, t는 결정화시간, 그리고 n과 K는 Avrami 지수와 결정화속도상수를 나타낸다. n은 4이하의 값을 가지는 상수로 계수에 따라 성장형태와 성장조절이 다르게 나타난다.

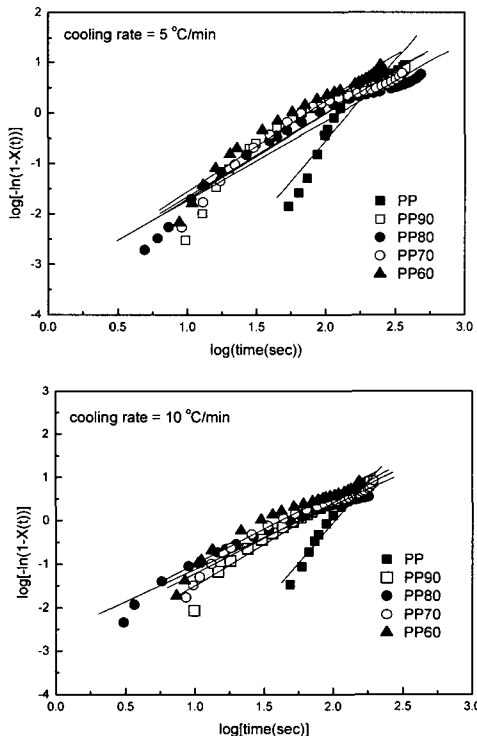


[그림 3] PP/MB 블렌드의 DSC 곡선

상대 결정화도는 그림 3의 결정화곡선에서 임의의 시간에서의 면적을 전체면적으로 나눈 값을 의미한다. 계산된 상대 결정화도를 그림 4에 나타내었다. 그림에는 냉각속도가 5 °C/min일때의 결과만을 나타내었고 다른 냉각속도에서도 유사한 결과를 보였다. 결정화가 진행되는 형태를 살펴보면 PP보다는 전분이 혼합된 경우에 전분의 함량에 따라서 결정화가 빠르게 진행되고 있음을 알 수 있다.



[그림 4] PP/MB 블렌드의 상대결정화도



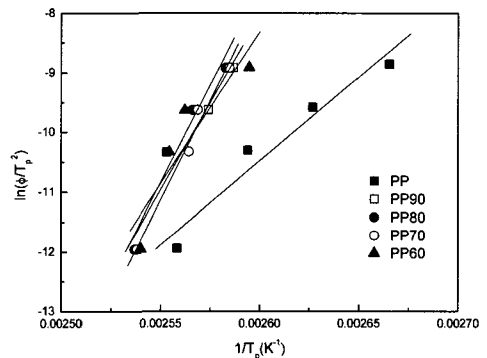
[그림 5] PP/MB 블렌드의 Avrami 분석

다음으로 Avrami 분석을 위하여 Avrami 방정식을 이용하여 상대 결정화도와 시간에 대한 로그함수를 그림 5에 나타내었다. 그림에서 실선은 1차 선형회귀분석에 대한 결과를 나타낸다. 직선의 기울기로는 Avrami 지수가 되고 이들 결과를 표 2에 나타내었다. PP의 경우 Avrami 지수가 3 이상의 값을 보여주는데 이는 성장조절이 주로 계면에서 일어나고, 성장형태는 주로 구형이나 원반형으로 진행되고 있음을 의미한다. PP/전분MB 블렌드의 경우 Avrami 지수 값이 1에서 2사이의 값을 보이고 있는데 이는 성장조절이 주로 확산과정에서 성장형태는 막대형이나 구형으로 나타남을 보여주고 있다.

비등온 결정화 과정에 대한 냉각속도의 영향을 고찰하기 위해, Kissinger는 다음과 같은 수식을 이용하여 성장계면에서의 거대분자의 확산에 대한 활성화에너지를 계산하였다.

$$\frac{d[\ln(\phi/T_p^2)]}{d(1/T_p)} = \frac{\Delta E_T}{R}$$

여기서 R은 기체상수이다. 그림 6은 Kissinger 방법에 대한 그래프이다. 그림에서 실선은 선형 회귀분석 결과이고, 기울기로부터 활성화에너지를 구할 수 있다. PP/전분MB 블렌드의 활성화에너지를 표 2에 정리하였다. PP/전분MB 블렌드의 활성화에너지가 PP와 비교하여 크게 나타나고 있는데 이는 전분이 첨가되면서 용융상태에서의 점도가 높아져서 고분자사슬의 움직임에 제약을 받아 활성화에너지가 증가한 것으로 설명할 수 있다.

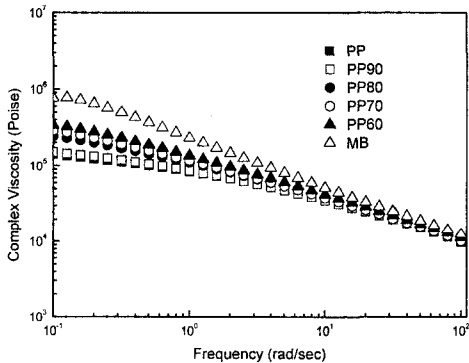


[그림 6] PP/MB 블렌드의 Kissinger 분석

[표 2] PP/MB 블렌드의 Avrami 지수(n)와 활성화에너지

시료	n				ΔE (kJ/mol)
	1	5	10	20	
PP	2.71	3.19	3.69	3.97	233.3
PP90	1.54	1.69	1.91	1.88	484.1
PP80	1.62	1.57	1.48	1.72	541.1
PP70	1.90	1.66	1.63	1.99	553.0
PP60	1.65	1.80	1.62	1.78	421.8

실제로 전분MB를 포함하는 시료의 용융점도가 PP 단독보다 큰 것이 기존의 연구결과와 그림 7에서 확인할 수 있다. 그림 7은 전분MB의 함량변화에 따른 PP/전분 블렌드의 용융점도를 보여주는 것이다. 전분MB의 함량이 증가할수록 블렌드의 용융점도는 낮은 주파수 영역에서 증가하는 것을 보여주고 있고, 이와 같은 용융점도의 증가가 고분자사슬의 움직임에 방해하여 활성화에너지의 증가를 가져오는 것으로 해석할 수 있다. 반면에 PP60의 경우는 활성화에너지가 감소하는데, 이는 전분MB의 함량이 증가하면서 전분MB가 결정화거동에 미치는 영향이 점도에 의한 영향보다 크게 나타나기 때문으로 설명할 수 있다.



[그림 7] PP/MB 블렌드의 복합점도

4. 결론

전분MB의 함량별 블렌드 제조 여부는 IR 스펙트럼의 수산기 피이크로부터 확인할 수 있었다. PP/전분MB 블렌드의 내열특성은 3 wt% 중량감소가 나타나는 분해온도로부터 전분MB의 함량이 증가할수록 감소하는 것을 확인하였다. PP/전분MB 블렌드의 Avrami 지수는 PP의 3에서 4사이의 값과 비교할 때, 1에서 2사이의 값을 나타내는데 이는 성장조절이 주로 확산과정에서 성장형태는 막대형이나 구형으로 자라는 것을 보여주는 것이다. Kissinger 방법에 의한 활성화에너지는 전분MB의 함량이 증가할수록 크게 나타났고, 이는 전분MB에 의한 용융점도 증가가 고분자사슬의 움직임을 방해해서 나타나는 현상으로 설명할 수 있다.

참고문헌

[1] 임대영, 임순순, "생분해성을 갖는 전분 함유 폴리올레

핀 고분자재료", 공업화학, 3권 3호, pp. 361-370, 6월, 1992.

- [2] 신용섭, 신부영, "전분과 탄산칼슘을 포함한 HDPE 필름의 광분해 및 생분해", 폴리머, 18권 4호, pp. 613-621, 8월, 1994.
- [3] 유영선, "생분해성 플라스틱 동향 및 전망", 포장재, 9권, pp. 49-54, 2005.
- [4] M.S. Chung, W.H. Lee, Y.S. You, H.Y. Kim, K.M. Park, and S.Y. Lee, "Assessment and applications of multi-degradable polyethylene films as packaging materials", *Food Sci. Biotech.*, **15**, 1, pp. 5-12, 2006.
- [5] M. Barikani and M. Mohammadi, "Synthesis and characterization of starch-modified polyurethane", *Carbohydrate Polymers*, **68**, pp. 773-780, 2007.
- [6] W.Y. Jang, B.Y. Shin, T.J. Lee, and R. Narayan, "Thermal Properties and Morphology of Biodegradable PLA/Starch Compatibilized Blends", *J. Ind. Eng. Chem.*, **13**, 3, pp. 457-464, 2007.
- [7] J. Li, C. Zhou, and W. Gang, "Study on nonisothermal crystallization of maleic anhydride grafted polypropylene/montmorillonite nanocomposite", *Polym. Test.*, **22**, pp. 217-223, 2003.
- [8] Y.C. Kim, "Effect of Maleated Polyethylene on the crystallization behavior of LLDPE/clay nanocomposites", *Polym. J.*, **38**, pp. 250-256, 2006.
- [9] 김연철, 이창용, "폴리프로필렌/옥수수전분 블렌드의 열적 유연학적 특성 연구", "공업화학", 18권, 6호, pp. 557-561, 12월, 2007.
- [10] 김성철, "고분자공학 I", 희중당, pp. 181-185,

김 연 철(Youn Cheol Kim)

[정회원]



- 1988년 2월 : 연세대학교 화학공학과 (공학사)
- 1991년 2월 : 한국과학기술원 화학공학과 (공학석사)
- 1994년 2월 : 한국과학기술원 화학공학과 (공학박사)
- 1999년 8월 ~ 현재 : 공주대학교 고분자공학과 부교수

<관심분야> : 고분자구조물성, 고분자가공