

〈研究論文(學術)〉

Polypropylene 섬유에 내열성 증진에 관한 연구

이은우 · 조인술* · 여창렬** · 서보영

영남전문대학 섬유과, *영남전문대학 염색공업과, **갑을기술연구소
(1997년 7월 30일 접수)

A Study on Improvement Thermalstable of Polypropylene

Eun Woo Lee, In Sul Cho, Chang Yeall Yeo and Bo Young Seo

Dept. of Textile, Yeung Nam Junior College, Taegu, Korea

**Dept. of dyeing and finishing, Yeung Nam Junior College, Taegu, Korea*

***Kabool Research Center, Taegu, Korea*

(Received July 30, 1997)

Abstract — Modified polypropylene was made of melt blending using thermostable-filler and polypropylene polymers. Modified PP were characterized for the purpose of improving a thermal-property of PP polymer with the composition of 5wt%, 10wt% of thermostable-filler. The structure and thermal-property were determined from IR, DSC, TGA, and SEM instruments. From the results of this study, it found the following facts. Firstly, it was found that the modified PP was mixed with PP and thermostable-filler qualitatively. Secondly, thermal property of modified PP was improved steadily according to increase of ratio of thermostable-filler.

1. 서 론

1953년 이탈리아의 Natta는 Ziegler형 촉매를 사용하여 polyethylene과 같은 방법으로 polypropylene을 중합하여 분자배열이 규칙바르며 결정을 갖고 있는 polymer를 얻는데 성공하였다. 이 polymer는 우수한 성형성과 film이나 섬유용으로서 우수한 기계적인 특성과 내약품성을 지니고 있어 “꿈의 섬유”로 무한한 소비성을 가질 것으로 기대하였으며 또한 산업자재로서의 용도도 또한 기대되었다¹⁻³⁾.

그러나 기대와는 달리 섬유분야에서는 염색성이 나쁘고, 방사성이 nylon이나 polyester보다 떨어지고 내열성이 떨어지는 등의 약점으로 소비가 다소 주

춤하여 1966년 이후에는 이불솜, 인테리어분야나 산업자재용으로 신장을 보여 왔을 뿐 의류용 섬유용으로서의 활용에는 한계에 도달하게 되었다.

이러한 polypropylene섬유의 내열성을 개선하기 위하여 Junichi ito⁴⁾등은 polypropylene-poly(ethylene-co-propylene)blends를 만들고 이들의 열적특성을 조사한 결과 순수한 polypropylene섬유에 비해 혼합물의 강도 및 열적특성이 좋아진다고 보고하였으며, Gupta⁵⁾등은 고밀도 polyethylene과 polypropylene을 용융혼합한 후 이들 혼합물의 열적특성을 조사한 결과 순수한 polypropylene에 비하여 혼합물은 Tg가 증가한다고 보고하고 있다. 그 후에도 많은 연구자들이 polypropylene섬유에 대한 내열성

을 개선하기 위해 꾸준히 연구를 추진하고 있으나^{6~8)} 아직도 만족할 만한 결과는 얻어지지 않고 있는 실정이다.

본 연구에서는 이와 같은 polypropylene 섬유의 내열성을 개선하기 위하여 연화온도가 높고 고온에서 열분해하기 어려운 내열성을 가질 것으로 생각되는 술폰내열충진제를 만들고 이것을 polypropylene과 용융블렌딩하여 몇가지 열적특성을 조사하였다.

2. 실험

2.1 시약

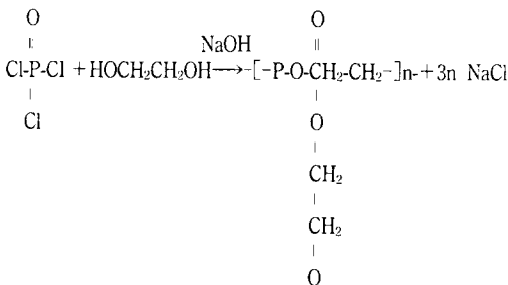
본 실험에서 사용한 시약은 phosphorus oxychloride, ethylene glycol, carbontetrachloride, NaOH 이며 모두 Aldrich 社製 특급시약을 사용하였다.

2.2 시료

polypropylene 시료는 국내 Yukong社에서 생산된 MI(melt index) 16인 polypropylene chip을 진공 건조기에서 105℃에서 1시간 건조한 후에 사용하였다.

2.3 술폰내열충진제의 제조

술폰내열충진제는 scheme 1과 같은 반응으로 다음과 같은 순서에 따라 제조하였다.



Scheme 1. The reaction mechanism of thermostable-filler synthesis.

먼저 1000ml비이커에 phosphorus oxychloride 1 mol과 사염화탄소 500ml를 넣고 여기에 1mol의

NaOH를 용해시킨 ethylene glycol 2mol을 서서히 투입하여 상온에서 48시간동안 계면 중축합 시키고 80℃까지 승온시켜 다시 2시간 동안 반응시킨 다음 반응을 종결하였다. 이렇게 생성된 화합물은 증류수로 충분히 세정한 후 filtering하고 80℃진공건조기에서 24시간 건조한 후에 충진제로 사용하였다.

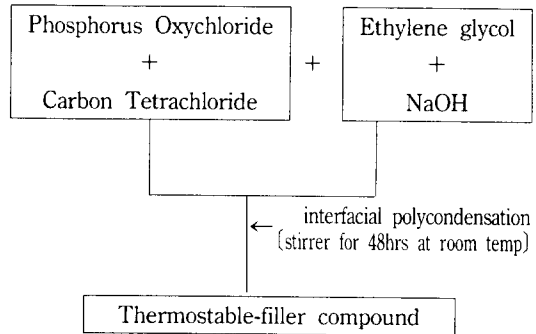


Fig. 1 The reaction flow chart of thermostable-filler compound

술폰내열충진제의 제조과정 flow chart를 Fig. 1에 나타내었다.

2.4 polypropylene과 술폰내열충진제의 용융블렌딩

진공건조 시킨 polypropylene과 술폰내열충진제를 Brabenda사의 Plasti-coder PLE-331을 사용하여 255-260℃에서 70rpm으로 5분간 용융 블렌딩 하였다.

이때 polypropylene의 산화방지를 위하여 1차 산화방지제 및 2차 산화방지제를 투입하였으며 술폰내열충진제는 polypropylene에 대하여 중량비로 5%, 10% 첨가하여 술폰내열충진제가 혼합된 modified polypropylene을 만들었다.

2.5 적외선분광분석

제조한 술폰내열충진제, 순수 polypropylene 및 modified polypropylene의 구조를 확인하기 위하여 IR spectrophotometer(Schimadzu 社製 DR-8011型)을 이용하여 적외선 spectrum을 얻었다.

2.6 열분석

술폰내열충진제, 순수 Polypropylene, modified Polypropylene의 용점(T_m) 및 각 시료의 열분해 온도를 측정하기 위하여 DSC(Perkin-Elmer pyris 1) 및 TGA(Perkin-Elmer pyris 1)를 사용하였으며, 일정량의 질소기류하에서 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 측정하였다.

2.7 전자현미경

술폰내열충진제가 혼합된 modified PP의 표면을 관찰하기 위하여 주사전자현미경(J.S.M.-T200, 일본 전자)을 이용하여 500배의 배율로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 술폰내열충진제, 순수 PP 및 modified PP의 구조

술폰내열충진제는 내열성 술폰고분자로 알려진 "phoryl수지"¹⁾ 합성법인 염화 phosphoryl을 phenol과 반응하여 생성한 2염화물을 2관능성의 phenol과 축합하는 반응을 이용하여 phenol 대신 2관능성의 ethylene glycol을 사용하였다. 이렇게 하여 생성된 제조물은 백색 고체상으로 내열성의 술폰고분자라 생각되며 Fig. 2(a)는 술폰내열충진제의 IR spectrum이다. Fig. 2(a)에서 볼 수 있듯이 975cm^{-1} 와 1030cm^{-1} 부근에서 P-O에 기인하는 $\nu_{\text{P-O}}$ stretching band가 나타남으로 술폰내열충진제가 얻어졌음을 알 수 있다.

또한 Fig. 2(b), (c)는 순수 polypropylene에 술폰내열충진제를 5%, 10% 씩 혼합하여 용융블렌딩한 modified PP의 IR spectrum이다. 그림에서 볼 수 있듯이 $1450\text{cm}^{-1} \sim 1375\text{cm}^{-1}$ 부근에 alkane의 CH, CH₂, CH₃에 기인한 band를 확인할 수 있으며, 또 순수한 polypropylene에서 나타나지 않는 975cm^{-1} 및 1030cm^{-1} 부근에서 P-O에 기인하는 $\nu_{\text{P-O}}$ stretching band가 나타나고 있는 것으로 보아 modified PP는 PP와 술폰내열충진제가 정성적으로 잘 혼합된 혼합물임을 알 수 있다.

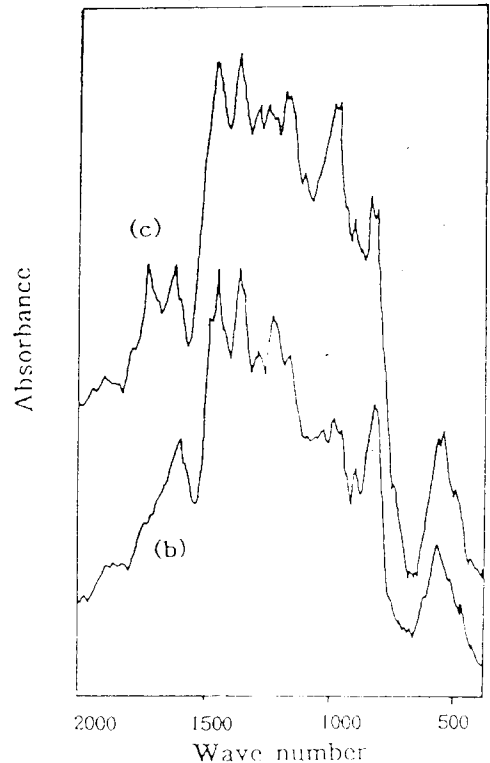
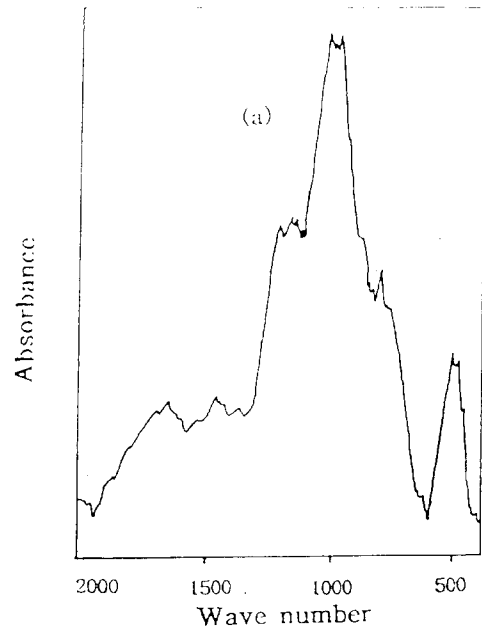


Fig. 2 The IR spectra of thermostable-filler (a), pure PP (b), and modified PP (c)

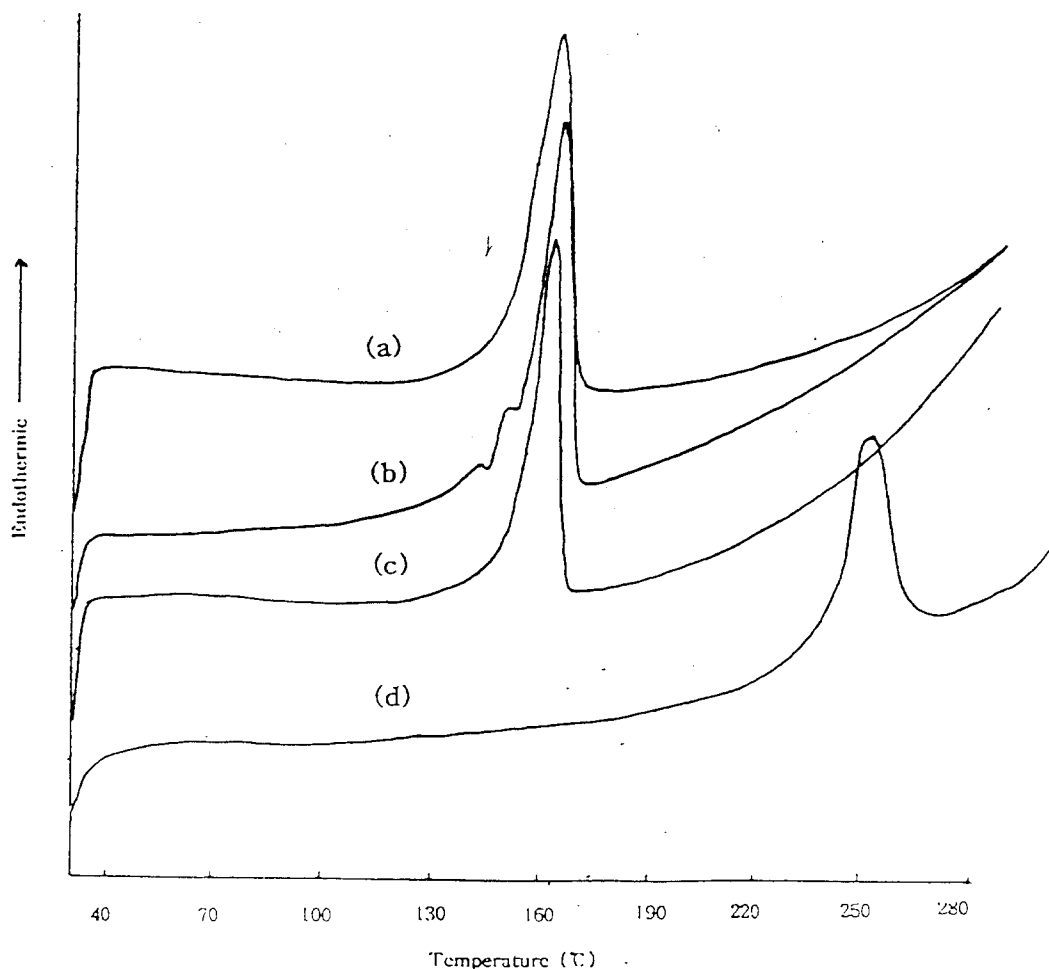


Fig. 3 DSC heating diagram of pure PP (a), modified PP(b : 5wt%, c : 10wt%) and thermostable-filler (d).

3.2 술폰내열충진제, 순수 polypropylen 및 modified polypropylene의 열적 성질

Fig. 3은 술폰내열충진제, polypropylene 및 modified polypropylene의 DSC곡선이다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 충진제를 첨가함에 따라 modified polypropylene의 용점은 순수한 polypropylene의 용점보다 약간씩 낮아지고 있다. 이와같은 경향은 상용성이 있는 물질을 첨가함으로써 결정화속도가 낮아져서 modified PP가 순수 polypropylene보다 다소 낮은 용점을 나타낸 것¹⁰⁾으로 추정되는데 이는 용매의 혼합으로 용점이 떨어지는 것과 상응하는 결과라 생각된다.

Fig. 4는 polypropylene과 modified polypropylene의 TGA곡선이다. Fig. 4에서와 보는 바와 같이 polypropylene의 열분해온도는 약 396°C인데 비하여 술폰내열충진제를 5% 혼합한 경우 열분해온도가 439°C, 10% 혼합한 경우 열분해온도가 465°C로 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 일반적으로 유기인 화합물은 내열성으로 널리 알려져 있으며 특히 인산 ester류는 열안정성이 좋으며, 따라서 술폰내열충진제의 함량이 증가함에 따라 polypropylene의 내열성이 점차 향상됨을 의미하고 있으며 또한 술폰내열충진제를 함유한 modified polypropylene의 열분해속도가 순수 polypropylene 보다 다소 느린 경

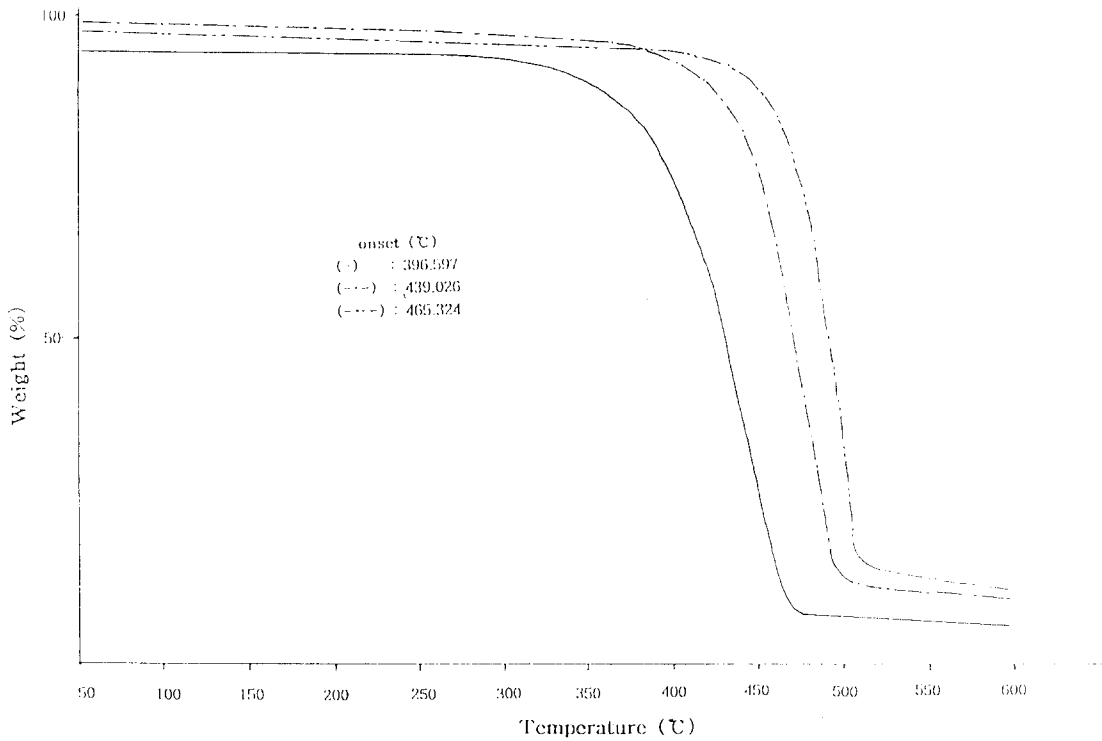


Fig. 4 TGA curves of pure PP (—), PP/filler(95/5, - - -), and PP/filler(90/10, - · -)

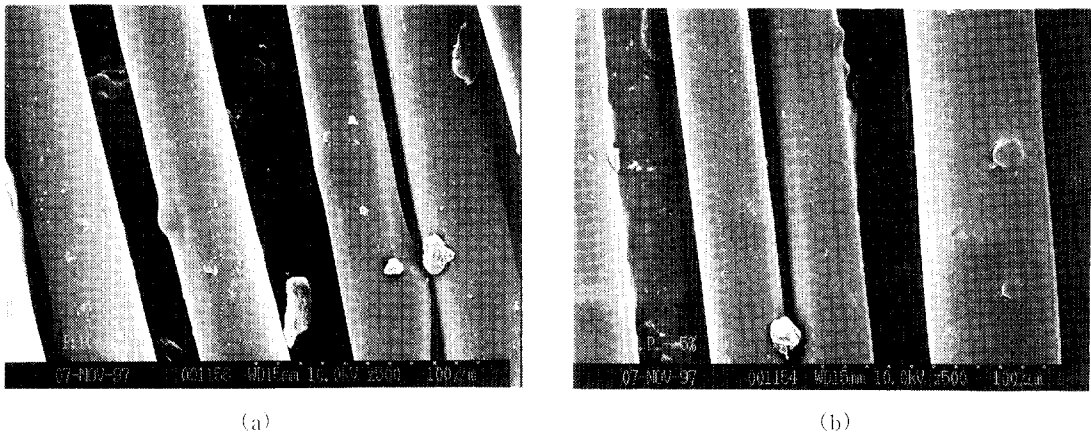


Fig. 5 SEM photographs of modified PP(a : 5wt%, b : 10wt%)

향을 나타내고 있는 것을 볼 때 내열충진제가 polypropylene의 분해시작 온도 이상에서 polypropylene의 분해속도를 지연시키고 있음을 알 수 있다.

3.3 SEM에 의한 표면관찰

Fig. 5는 습식내열충진제를 5%, 10% 용융혼합한

것을 방사한 filament의 표면을 나타낸 사진이다. 사진에서 나타낸바와 같이 습식내열충진제를 5wt%, 10wt%를 혼합하여 방사를 하더라도 일반 순수 PP 섬유와 같이 양호하게 방사가 가능함을 알 수 있으며 따라서 modified PP도 섬유화가 가능함을 알 수 있다.

4. 결 론

polypropylene 섬유의 내열성을 개선하기 위하여 phosphorus oxichloride와 ethylene glycol을 계면 중축합하여 합인 내열성고분자를 만들고 이것을 polypropylene에 5wt% 및 10wt% 첨가하여 용융 blending한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 제조한 숭(隣)내열충진제 의 고분자를 확인하였으며 이 물질이 polypropylene과 정성적으로 혼화됨을 알 수 있었다.
2. 제조된 내열충진제의 용점은 248°C이며 modified polypropylene의 용점은 순수 polypropylene보다 약간 낮은 경향을 보였으나 열분해 온도는 내열충진제를 5% 및 10% 첨가함에 따라 열분해 온도가 약 35°C, 69°C 높아졌으며 또한 내열충진제의 함량이 증가할수록 열분해 속도도 다소 느린 경향을 나타남을 볼 때 이것은 polypropylene의 내열충진제로 유효할 것이라 생각된다.

참 고 문 헌

1. M. Ahmed, "Polypropylene Fibers-Science

and Technology", Elsevier Scientific Publishing Company Amsterdam, (1982).

2. Ser van der Ven "Polypropylene and other polyolefins", Elsevier Science Publishers B.V., (1990).
3. J. Karger-Kocsis "Polypropylene I, II, III", Plenum, Press. (1989).
4. Junichi Ito, Katsuo Mitani, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 75(1984).
5. A. K. Gupta, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 4699 (1982).
6. A. Sigmann, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 13(1987).
7. T. Nish and T.K. Kwei, *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 1331(1976).
8. C.B. Wang and S.L.Cooper, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 2989(1981).
9. S.H.Zenftman, H.R.Wright, *Brit.Plastics*, **25**, 374(1952).
10. P.Parrini, G.Corrieri, *Makromol., Chem.*, **86**, 271(1965).

*이 논문은 1996학년도 영남전문대학 연구조성비 지원에 의한 것임.