

Polypropylene 수지의 특성

김 국 중 · 장 재 권

1. 서 론

1953년 Natta 촉매에 의해 polypropylene 중합에 성공한 이래 PP에 대해 세계적인 관심이 집중되었다. 이는 PP가 분자구조가 해명된 최초의 입체규칙성 폴리머이고 경도, 강도, 내마모성 등 기계적 특성이 우수하고 가격이 저렴하여 당시 산업의 주종이었던 섬유의 원료로서 적성이 기대되었고, 일용품의 자재로서도 용도가 막대한 것으로 기대되었던 때문이다. 실제 PP의 전세계 소비량은 1965년 30만톤에 불과하던 것이 1975년 300만톤, 1990년에는 1200만톤으로서 plastic중 LDPE와 나란히 가장 많이 소비되는 수지가 되었다.

PP의 이와같은 급격한 성장 이면에는 어느 수지보다도 코스트 다운을 위한 생산공정의 개선 및 품질개량을 위한 노력이 활발했던 결과임을 간과할 수 없다. 즉 PP 개발 초기에 기대되었던 의류용섬유로서 보다는 포장재, 포대, 로프, 산업용자재, 부직포 등 plastic중에서 가장 다양한 용도로 대량 사용되고 있으며, 생산공정면에서 보면 소위 conventional 촉매에 의한 1세대 process로 시작하여 현재는 기상법에 의한 3세대 process로 발전되어 촉매의 고효율화, 부생 APP의 극소화, 성인력, 성energy화가 상업적으로 구축되었으며, 생산 grade도 homo PP외에 random, block copolymer 등의 생산이 순조롭게 되었다.

우리나라도 1972년 대한유화에서 3만톤 규모로 처음 PP 상업 생산을 개시한 이래 현재는 생산능력 120만톤으로 세계 3번째의 생산 대국이 되었을 뿐 아니라 제조공정상 slurry 법에서 기상법까지 해외의 우수한 기술이 총망라되어 각 process에 대한 경제성과 품질 비교가 세계적 관심의 대상이 되고 있다.

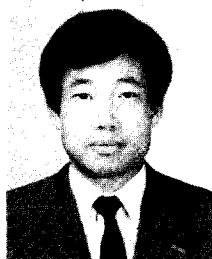
PP는 전술한대로 가볍고 질긴 기계적특성과 내열성, 내약품성, 전기적 특성, 투명성 등의 우수한 장점이 있는 반면 저온충격성이 약하고 스티렌, PVC 등에 비해 강성이 부족하고 자외선에 쉽게 열화되며 2차 가공성이 부족한 등

의 단점도 겸비하고 있다.

본론에서는 PP 수지의 형태적, 구조적, 유연학적, 열적 특성 등 기초적 특성을 고찰하므로써 PP의 대량 소비를 위해 필요하다고 생각되는 각 process별 수지의 특성과, 용도의 개발, 가공방법의 확장 등에 도움이 되고자 편집하였다.

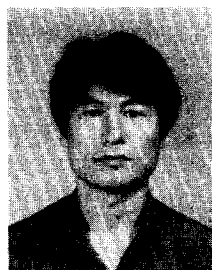
2. 형태 학

상업적으로 이용되고 있는 PP homopolymer에는 결정형과 무정형의 두 가지 형태가 있다. 기본적인 분자구조는 탄소원자로 된 주쇄에 methyl기가 교대로 결합되어 있다. 즉 Head to Tail 구조의 고분자로서, 주쇄에 붙은 methyl기의 공간적 위치에 따라 결정성인지 무정형인지가 결



김국중

1973 전남대학교 화학과(학사)
1975 인하대학교 고분자공학과(석사)
1993 부산대학교 고분자공학과(박사)
1975~ 대한유화공업(주) 연구개발실장
현재



장재권

1981 경북대학교 고분자공학과(박사)
1985 경북대학교 공업화학과(석사)
1986~ 대한유화공업(주) 연구개발실
현재 선임연구원

The Characteristics of Polypropylene Resins

대한유화공업(주) 연구개발실장(Kim Kook Joong and Jang Jae Kwon, Korea Petrochemical Ind. Co., Ltd. 178, Bukok-dong, Nam-Ku, ULSAN Korea)

정된다.

즉, methyl기가 주쇄의 서로 같은 위치에 있을 경우에 분자는 규칙적인 나선형 배열로 형성되고 고체상태에서 단사정계의 결정을 이룬다. 이러한 입체 규칙적인 형태를 Isotactic PP라 하며 열가소성 수지의 전형적인 성질을 많이 가진다. 즉, 용점이 높고, stiffness, 경도, 내응력균열성 등이다.

단사정계의 결정을 기초로 하여 계산한 이론적 밀도는 0.936 g/cm^3 이지만 전형적인 상업 Grade는 $0.90 \sim 0.91 \text{ g/cm}^3$ 정도이다. 또 다른 입체규칙성 PP의 한 형태는 주쇄를 따라서 methyl기의 공간적 위치가 규칙적으로 교대로 되어 있는 syndiotactic PP이다. 이 형태의 PP는 IPP보다 낮은 밀도를 가지며(이론치 0.90 g/cm^3) 현재 제도가 어려워 상업적으로 중요치 않다.

무정형 PP는 Atactic PP라 하며 methyl기의 위치가 무질서하게 배열되어 있다. 이것은 고체상에서 무정형이며 위의 두 형태보다 낮은 밀도($0.86 \sim 0.89 \text{ g/cm}^3$)를 가지며 매우 무르고 점착성의 특징이 있다. 이것은 hot melt adhesive, 아스팔트와 blending용으로 사용되고 있다. 또한 APP는 IPP생산시 부산물로 나오는 경우가 많으며 상업적인 IPP에 소량 존재하는데, 일반적으로 기계적 성질을 감소시키는 불순물로 기여하지만, 어느 정도 함량이하에서는 물성저하없이 가공안정성을 향상시키기도 한다. IPP와는 달리 탄화수소용제에 용해하기 때문에 IPP로부터 추출이 가능하다. 이것을 이용하여 PP의 Isotactic Index, 혹은 끓는 heptane에서의 insoluble polymer wt %를 측정하여 PP의 입체규칙성 정도를 정의하는데 사용한다. 상업적인 PP의 Isotactic Index(I.I)는 $94 \sim 98\%$ 이며 I.I가 더 낮은 경우($88 \sim 90\%$)에는 PP가 비누감을 느끼게 되고 상업적인 허용치 이하의 강성, 내약품성 등을 나타낸다.

결정성 IPP가 용융에서 냉각으로 되면서 생기는 단사정계 결정은 구정을 형성하면서 응집된다. 구정의 크기와 전체적인 polymer의 결정화도는 결정화 조건과 polymer사슬의 isotacticity의 정도에 의존한다. 비록 가장 양호한 조건일지라도 PP는 구조적인 결함과 사슬의 얽힘으로 인하여 완전히 결정화되기는 어렵다. 상업적인 homopolymer의 결정화도는 X-ray 회절법에 의해서 측정된 것으로 $60 \sim 80\%$ 사이이다. 다른 방법에 의해서 측정된 결정화도는 비록 같은 수치일지라도 크게 다른 것을 보여준다. 결정화도를 결정하는데 보통 사용되는 다른 방법은 시차열분석기(DTA), 적외선흡수, 밀도측정이다. DTA 결정화도는 표준시험 조건하에서 polymer의 용해열로 결정되고 비록 이것들과 상관관계가 있을지라도 그 자체로는 상업적인 전환 조작에서 얻어지는 결정화도의 대표치는 아니다.

적외선 흡수는 실제 결정화도보다 isotacticity에 더 관련이 있다(나선 분자구조에서). 예를 들면, 급냉된 Isotactic

PP는 매우 낮은 X-ray 결정화도를 보이지만 적외선 흡수 spectrum에 의해서는 높은 Isotacticity를 나타낸다. 밀도 측정에 의해서 결정된 결정화도는 20°C 에서 0.936 g/cm^3 의 이론적인 결정밀도와 전체 무정형 Atactic PP의 0.855 g/cm^3 사이의 직선적인 내삽을 근거로 하고 있다. 그 자체로는 그것의 예비 test 조건에 있어서 sample의 성질에 관련되고 X-ray 결정화도와 근사한 결과를 나타낸다. 그래서 X-ray회절과 밀도측정에 의해 결정된 결정화도는 적외선 흡수나 heptane 용해도에 의해 결정된 것보다 항상 낮는데 그 이유는 isotacticity가 결정화도에 비해 선행되기 때문이다.

측정된 값은 결정화 조건, annealing 조건과 분자량 및 분자량 분포에 의존한다. Isotactic Polypropylene은 현저한 supercooling, 냉각속도에 대한 변화의 정도나 결정기핵의 속도를 보여준다. 이것은 그림 1에 설명되어 있는데 전형적인 결정화와 DTA에서 결정된 PP에 대한 용해 thermogram을 보여준다. 흡열 peak T_m 은 결정성 대부분이 가열로 인하여 용융될 때 나타나고 발열 peak T_p 는 polymer 덩어리가 냉각에 의해서 결정화될 때 나타나는 온도이다. 이들 온도의 차이가 supercooling정도이며 예에서는 약 60°C 를 나타낸다. 만약 냉각속도가 증가되면 결정화 peak온도 T_p 는 더 낮아지고 supercooling의 정도는 증가한다. 예로서 냉각속도가 1°C/min 일 때 T_p 는 119°C 를 나타내는 반면에 33°C/min 일 때는 100°C 를 나타낸다. 낮은 T_p 는 또한 고체 polymer 밀도에 의해서 밝혀진 대로 낮은 결정화도를 나타낸다. Isotactic PP의 결정화속도는 일반

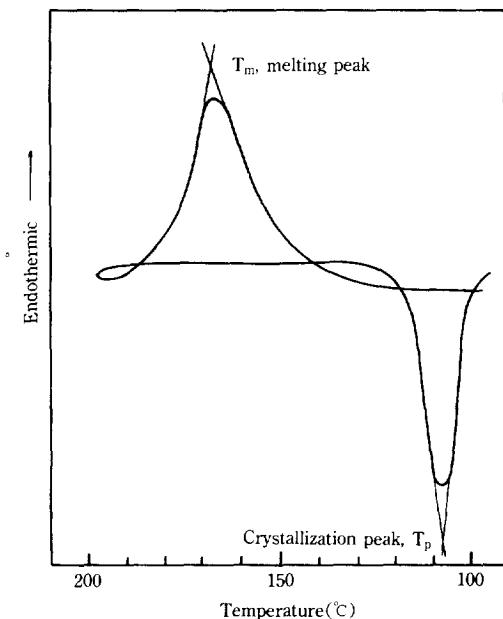


그림 1. Typical DTA thermogram for polypropylene.

적으로 Avrami equation을 따른다. 즉,

$$\gamma = 1 - e^{-kt^n}$$

여기서 γ 는 결정성물질의 부피분율이고 "t"는 결정화시간, "n"은 구정성장을 나타내는 상수로 약 3, "k"는 결정화의 정도를 나타내는 평형상수로 결정핵의 농도와 결정화온도의 함수이다. 핵의 농도 그리고 결정화속도는 결정화온도가 감소함에 따라 증가한다.

Semicrystallization 시간(즉 0.5에 도달하기 위한 γ 의 시간)은 130°C 결정화온도에서 약 13분부터 140°C에서 약 115분까지 다양하다. 고체화를 형성하는 결정구조는 구정 성장과 새로운 결정핵 형성사이의 평형에 의존한다. 그림 2는 결정화온도에서 구정성장속도와 핵 형성속도와와의 전형적인 관계를 보여주고 있다. 결정 융점 T_m 에 가까운 온도 이하에서의 구정성장은 결정화속도를 결정하는 주된 요소이고 그 결과로 생긴 고체는 상대적으로 작은 수의 큰 구정을 만들고 전체적으로 결정화도는 높아진다.

더 빠른 냉각속도에서는 결정화 온도가 낮아지고 새로운 핵 형성의 속도는 결정화를 지배한다. 그 결과로 많은 수의 작은 구정이 생기고 최소한 초기에는 전체 결정화도는 낮다. 빠르게 냉각된 PP의 결정화도는 annealing에 의하여 증가되기는 하지만 이것은 시간이 소비되는 과정이므로 비경제적이다. PP의 결정구조(고체화동안 냉각속도)는 물리적 성질에 중요한 영향을 준다.

결정화도가 높아지면 밀도, 인장항복강도, 탄성율이 증가하고 반면에 elongation과 toughness(즉 더 낮은 충격강도 또는 높은 brittleness)는 감소한다. 높은 결정화도는 느린 냉각에 의해서 얻어지고 보통 큰 구정과 관련이 있다. 구정은 고체의 무정형 영역에서 굴절율이 다르기 때문에

구정이 커지면 투명성이 나빠진다.

빠른 냉각에 의해 얻어진 낮은 결정화도 구조는 작은 구정, 높은 투명도, elongation과 toughness가 증가하는 반면에 density, 항복강도, 탄성율이 낮아진다. 빠른 냉각에서 얻어진 낮은 결정화도는 결정이 형성되기 전에 분자사슬의 유동성이 억제되고 무정형 영역이 고화된 결과이다. 빠른 냉각에서 높은 결정화의 조합은 PP용융체에 이질적인 외부핵(기핵제)을 도입하므로써 얻을 수 있다.

이것은 그림 2의 핵형성 curve를 오른쪽으로 이동시키는 이유로 고화과정에서 구정 성질 지배요소보다 기핵을 만드는 것에 더 기인한다. 그 결과 supercooling이 감소하고(더 높은 T_p), 빠른 결정화, 높은 density, 높은 결정화도, 높은 인장성질을 가지는 반면에 작은 구정 구조를 가짐으로서 광학성질을 좋게 한다. Polyethylene에서 구정성장 curve와 기핵모양과 상대적 위치는 빠른 냉각과 기핵화에 의한 유사한 효과를 얻기란 매우 어렵다.

Isotactic (기핵제가 없는) PP는 급냉에 의해서 다른 결정 구조를 얻을 수 있는데 이는 다수의 상업적 가공 process에 의해 증명되고 있다.

그것은 강성과 투명성을 가진 chill roll cast thin PP film과 사출성형시 빠르게 냉각되는 사출성형 제품의 표면층에서 볼 수 있고, 상대적으로 느리게 냉각되는 내부영역에서는 보다 큰 구정을 형성하고 일반적으로 이들은 표면층에 비해 더욱 brittle하다. 유사하게, blown PP film은 상대적으로 느리게 냉각되어 구정을 형성하게 되며 결과적으로 그것은 cast film보다 덜 투명하고 더 낮은 강성(더 높은 Brittleness)을 준다. Isotactic PP의 결정 융점(광학적 방법으로 검정된)은 이전의 결정화 조건에 의존하며 165~175°C로 다양하다. 예를 들어, 만약 sample이 130°C에서 결정화된다면 다음의 결정융점은 165°C 정도가 될 것이다. 150°C에서의 결정화는 173°C 정도의 융점을 가진다. 이와 같이 대표적인 사출 molding조건인 125°C 이하에서는 빠른 냉각은 사출된 제품이 165°C 정도에서 융점을 나타내게 한다.

3. 분 자 량

Polypropylene의 분자량은 고분자의 유변학적 거동과 가공특성을 결정하는 중요한 변수이다. 분자량이 증가하면 인장강도 및 elongation이 증가한다. 이들 성질은 중량 평균분자량(M_w)과 가장 큰 상관성이 있다. 이 M_w 는 간단하지만 상관성이 있는 두 변수 즉 용융흐름지수 및 고유점도를 상업적인 PP grade의 분자량을 비교하는데 흔히 사용하고 있다. 용융흐름지수(MFI)는 가장 흔히 사용되고 있는 규격인데, 그것은 ASTM D1238, 조건 L에 따르는 single point 측정이며 230°C 온도에서 특정길이와 직경을 가

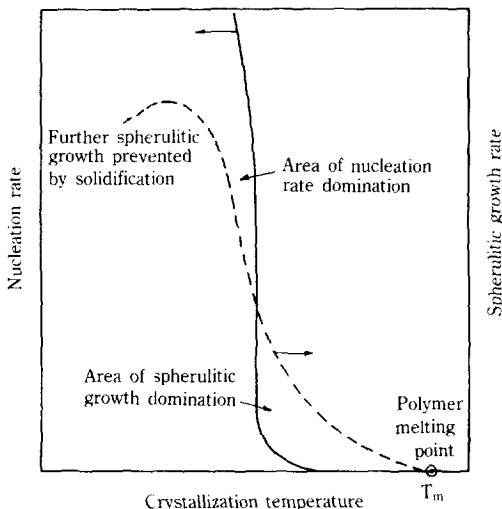


그림 2. Dependencies of nucleation rate and spherulitic growth rate on temperature for polypropylene crystallization.

진 die를 통해서 2.16 Kg의 load, polymer의 extrusion 속도(g/10 min)를 나타낸 것이다.

그것은 polyethylene에 흔히 사용되는 melt index(용융 지수)와는 다른데 그것은 PE를 190℃에서 측정하는데 반하여 PP는 230℃에서 측정한다(조건 E). 측정의 정확성은 $\pm 8\% - \pm 15\%$ 정도로 다양하다. MFI와 M_w 사이의 상관관계는 정확성이 떨어지는데 그 이유는 이들이 분자량 분포에 영향을 받기 때문이다. 그림 3은 여러 가지 출처의 data를 근거로 MFI와 M_w 의 개략적인 상관관계를 보여주고 있다. 이 그림에서 보여주는 점들의 변화성은 아마도 분자량 분포에서 2~3점들이 다르다는 것을 나타낸다. 고유점도는 실험실 test에서 분자량 척도로 흔히 사용되며 또 그것은 기술잡지나 특허에는 자주 나타나지만 상품문헌, 명세서에는 거의 나타나지 않는다. 고유점도는 특정 온도와 특정 용매에서 고분자 용액의 점도를 측정하므로써 결정된다. 측정된 점도는 Mark-Houwink식에 의해 분자량과 상관성을 가지게 된다.

$$[\eta] = KM^a$$

여기서 K와 η 는 상수이다. 일단 이들 상수가 특정 고분자 용매 계에 대해서 결정되어지면 분자량은 한 점(Single point) 점도 측정에 의해 얻어질 수 있다. PP에 사용되는 대표적인 용매는 decaline, tetralin, 1-chloronaphthalene이다. 생산된 상업적 PP수지의 대표적 분자량 분포(M_w/M_n)는 5~7이다. 어떤 촉매계들은 더 넓은 분자량 분포를 나타내기도 하고, 최근에는 촉매조성을 조정함으로써 중합동안에 MWD의 조절을 개선할 수 있을 정도의 기술이 개발되고 있는데 공정에 따라 15정도까지의 넓은

MWD가 가능하다고 하기도 한다. 넓은 MWD는 다른 평균 분자량의 polymer를 blending함으로써 얻을 수 있다. 좁은 분자량 분포는 PP film이나 fiber제품과 같은 응용에는 장점이 있는데, 좁은 MWD는 적은 die swell과 draw-down성을 향상시킨다. 이들 좁은 MWD grade는 현재 더 높은 분자량 grade를 산화 및 열적분해를 시켜서 얻을 수 있다. 이 절차를 흔히 "Controlled Rheology"라고 한다. 원 polymer는 230~250℃ 이상의 온도에서 높은 shear를 받는다. Chain절단은 polymer radical를 생기게 하고 그 다음에 3차(더 우세하게) 또는 2차 탄소원자로 부터 수소전이가 일어나는 chain transfer 반응을 통해 임의적인 chain절단을 일으키게 한다. PP는 PE보다 3차 수소의 비율이 높기 때문에 이러한 형태의 분해에 더 취약성이 있다. PE는 이런 유사한 분해가 일어나려면, 290℃ 이상의 온도가 요구된다. chain절단이 시작되면, 중량평균분자량(M_w)은 급격히 떨어지는 반면에 수평균 분자량(M_n)은 서서히 감소한다. 절단이 계속적으로 되면 분자량은 유한한 한계 값에 도달하고, 분자량분포는 임의적인 분포가 되어 이론적 한계인 2에 접근하게 된다. 그림 4와 5는 분자량과 MWD에서의 이들 변화를 설명하고 있다. MWD curve의 peak는 높은 분자량 분율이 절단됨으로 해서 진행된 분해에 의해 생긴 것이다. 이들 curve는 실험적인 data와 잘 일치하는 random chain 절단과정의 이론적 계산에 근거를 두고 있다. 분해정도 a는 절단되어진 원래의 chain link의 비율로써 나타낸다. 실험적인 결과는 4×10^{-4} 의 분해정도가 300℃ 정도에서 24시간 동안 열처리를 요구한다는 것을 나타낸다. 상업적인 "Controlled rheology" 가공에서는 peroxide나 유사한 유리기 개시제를 사용하여 분해 시간을 절약한다.

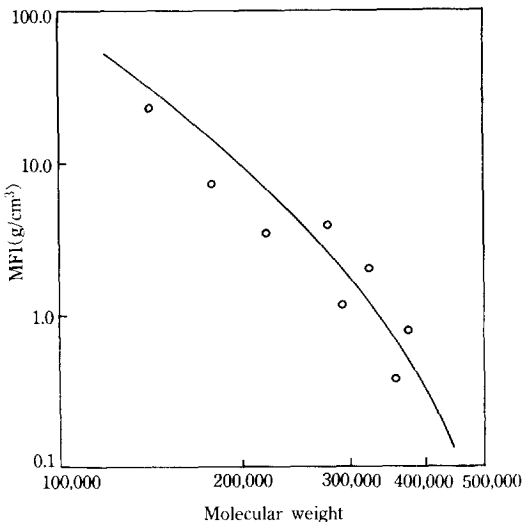


그림 3. Approximate relationship between MFI and molecular weight for polypropylene homopolymers.

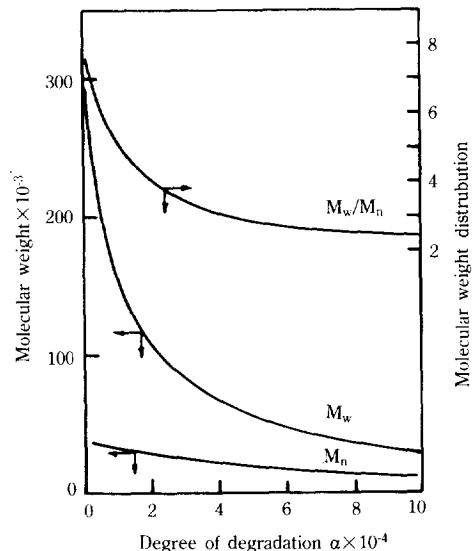


그림 4. Molecular weight variation with degree of polypropylene degradation.

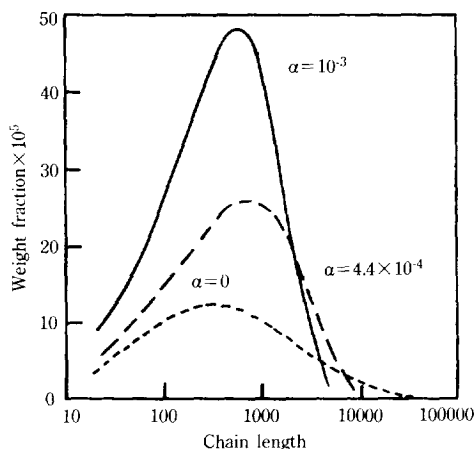


그림 5. Variation in chain length distribution with degree of polypropylene degradation.

4. Polypropylene 용융체의 유변학

다른 polyolefin수지처럼, polypropylene 용융체는 비 Newtonian 흐름 거동을 나타낸다. 그러나 낮은 전단 속도에서는 PP용융체는 Newtonian 거동에 따른다. 그리고 낮은 shear에서의 시험결과를 외삽하면 Zero-shear점도를 유추하는 것이 가능하다. 이 Zero-shear 점도는 PP의 분자량에 따라 다르다.

일반적으로, 분자량 5000 정도 이상에서 Zero-shear 점도와 분자량과의 관계는 다음 식과 같다.

$$\eta_0 = K(M)^{3.5}$$

여기서 K는 상수이다. 온도에 대한 용융점도의 변수를 Arrhenius 관계식으로 나타낼 수 있다.

$$\eta = A e^{-(E/RT)}$$

여기서 A는 상수이고 E는 특정시험조건에서 sample의 활성화 에너지이다. 이 활성화에너지는 전단속도가 증가할수록 감소하고 고분자의 분자량이 증가할수록 증가한다. Polypropylene 용융점도는 전단속도에 아주 민감하며 현저한 shear thinning 거동을 나타낸다. 전단속도가 증가함에 따라 Newtonian 거동으로부터 편차가 증가하며 이 편차의 정도는 분자량과 분자량 분포에 따라 다르다.

그림 6은 PP homopolymer에 대한 대표적인 점도-전단 속도관계를 보여 주고 있으며 shear thinning 거동에서 분자량 분포(MWD)의 효과를 나타내고 있다. 수지에서 분자량 분포가 넓으면 가공성이 좋아진다. 즉 주어진 전단응력에서 용융 흐름이 커진다. 예를 들면 만약 MFI결정에 사용된 표준 2.16 Kg 부체가 4.32 Kg으로 두배가 된다면 MWD가 2정도인 좁은 PP 수지의 용융흐름은 3.5배 증가

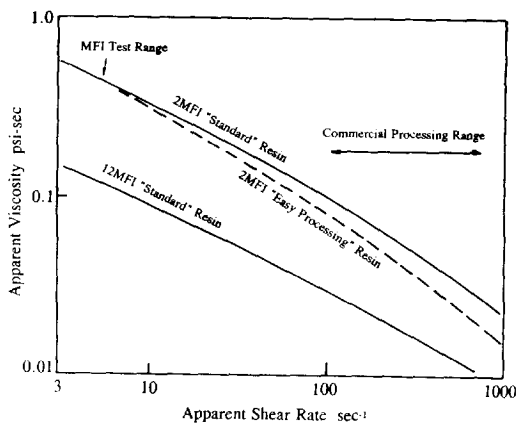


그림 6. Typical rheological properties of polypropylene homopolymers.

하지만 5정도의 MWD를 가진 PP는 흐름이 4배정도 증가하고, 10정도의 MWD를 가진 PP는 5배 이상의 흐름을 나타낸다.

Polypropylene 용융체는 용융점탄성때문에(Fiber 생산에서처럼), die orifice를 밀려나올때 현저한 die 팽윤을 나타낸다. Die 팽윤비는 MWD가 증가할수록 커진다. die 팽윤비가 너무 크면 fiber생산에 문제를 일으키므로, 좁은 MWD를 가진 수지가 fiber생산에 더 적합한 이유중의 하나다. 또 다른 이유는 좁은 MWD의 수지가 냉각될 때 용융된 filament의 용융점도증가를 제한하고 따라서 더 큰 draw down비를 나타내게 한다. 대표적인 polypropylene grade의 용융강도는 상대적으로 낮기 때문에 blown film 생산, thermoforming과 blow molding에 어려움을 야기시킨다.

용융강도는 높은 분자량 grade(MFI가 0.7 g/10 min 이하)를 사용함으로써 증가시킬 수도 있지만 이들 grade는 혼련기 안에서의 용융점도를 매우 높게 된다. 따라서 큰 전력손실에 비해 생산량은 떨어진다. 용융강도는 넓은 분자량 grade나 copolymer를 사용해서 개선할 수 있으며 이들 grade는 보통 낮은 MFI grade에 선택적으로 사용된다.

5. Polypropylene의 열적 성질

PP가 사용될 수 있는 온도 범위는 유리전이온도(T_g) 이상에서부터 결정화 온도(T_c)까지로 제한된다. 유리전이온도는 PP의 비결정상이 glassy해지고, brittle해지기 시작하는 온도이하를 말한다. PP에 대해서 실제로 측정된 T_g 는 매우 넓게 변화한다. ($-30^\circ\text{C} \sim +45^\circ\text{C}$)

이 온도변화는 측정방법과 isotacticity 그리고 시료의 thermal history에 의해 좌우되는데 예를 들어 -20°C 정도

의 낮은 T_g 값은 시료내에 존재하는 atactic PP의 전이 때문이며, 그리고 20°C~45°C 정도의 높은 영역은 비결정성 IPP의 전이에 의한 값이다. PP에 대한 적당한 평균 T_g 값은 약 -20°C에서 0°C 사이 값이다.

Isotactic PP의 용융점(T_m)은 160~175°C 정도인데 이 온도는 앞에서 토의된 isotacticity와 결정화도에 의해 좌우된다. 그러나 약간의 용융현상이나 결정영역의 감소는 120°C 정도의 낮은 온도에서도 일어난다. 온도가 120°C 이상으로 증가되었을 때 PP는 점진적으로 부드러워지고, 보다 적은 결정 영역을 가진다. 그렇지만 145~160°C 정도의 Vicat 연화점 영역까지는 사용가능한 물성을 보유하고 있다. 이러한 연화점은 TPX, Polycarbonates, Polyester와 같은 보다 값 비싼 고분자는 약간 높다.

온도증가에 따른 기계적 물성의 보유정도를 측정하는 또 다른 보편적인 방법은 열변형온도(HDT)를 측정하는 것이다. (ASTM D0648-56) 예를 들어, IPP의 HDT는 4.5 kg/cm²에서 100~105°C이고 18 kg/cm²에서는 약 55°C 정도이다. PP의 비열은 비교적 높다. 0°C일 때 약 0.37이고 100°C일 때 0.5, 200°C일 때 0.68로 변화한다. 이것은 PE보다 약간 낮고 Polybutene-1보다 약간 높다. PP의 열전도도는 매우 낮다. LDPE가 8×10^{-4} 이고 HDPE가 12×10^{-4} 인데 비해 PP가 약 $2.8 \sim 5.8 \times 10^{-4}$ cal/cm · sec · °C이다. PP의 열전도도는 0°C에서 100°C 사이에서 온도에 따라 증가하는 반면 PE의 전도도는 감소한다. 이런 낮은 열전도도 때문에 사출성형시 더욱 긴 냉각주기를 필요로 하며 두꺼운 부분에는 내부 stress가 발생하기도 한다.

PP의 선형열팽창계수는 PE보다 낮는데 20~60°C에서 LDPE가 17×10^{-5} 이고 HDPE가 12×10^{-5} 인데 비해 PP는 $10 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ 이다. 이 값은 온도증가에 따라 증가하고 100°C에서 140°C 사이에서는 21×10^{-5} 정도이다. 또한 용융시 부피의 변화가 생기는데 이것은 결정영역과 비결정영역 사이의 밀도 차에 의한 것이다.

PP성형품의 수축현상은 사출·압출성형에서 일어나는데 이것은 PP의 결정화 때문이다. 수축은 같은 이유로 PE에서도 일어나지만 PP와 경쟁적인 몇몇 주요 resin인 고충격 PS와 PC같은 resin에서는 일어나지 않는다. PP의 결정화는 경쟁적인 비결정성 고분자(PC)에 비해 냉각시 더 많은 열(잠열)의 제거가 필요한데, 이러한 문제점은 PP의 높은 열변형온도로 다소 상쇄되어질 수 있다. 사출성형에 관련된 열적성질이나 다른 물성들은 표 1과 그림 7에 나타나 있다.

PP성형시 생기는 수축의 정도는 성형품의 형태, 가공조건, mold flow path에 따라 변한다. 두꺼운 부분은 보다 느리게 냉각되고 결과적으로 더 큰 결정화도를 가지며 더 많은 수축을 하게 된다. 얇은 부분은 빠르게 냉각되고 결정화도가 작으므로 수축이 작게 일어난다. 그림 8은 수축과 성형품두께 사이의 적절한 상관관계를 보여준다.

표 1. PP 및 PS의 사출품 물성 비교

	PP Homopolymer	HIPS
Density(g/cm ³)	0.91	1.04
Flexural modulus(kg/cm ²)	16600	21500
Mold shrinkage(%)	1~2	0.5~0.6
Heat deflection temp.(°C)	105	75
Thermal conductivity (cal/cm · sec°C)	0.0001	0.00069
Specific heat(cal/g · °C)	0.68	0.56
Enthalpy change(cal/g)	119	91

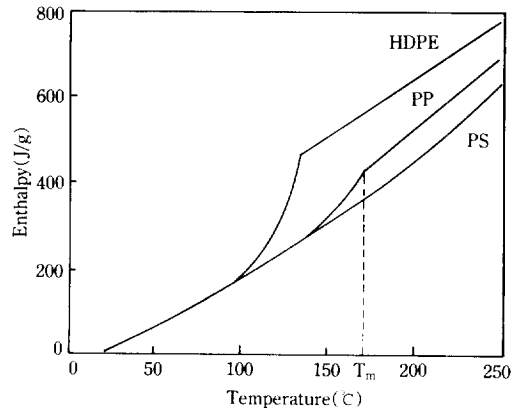


그림 7. Energy required to polypropylene, polystyrene and HDPE to injection molding temperature.

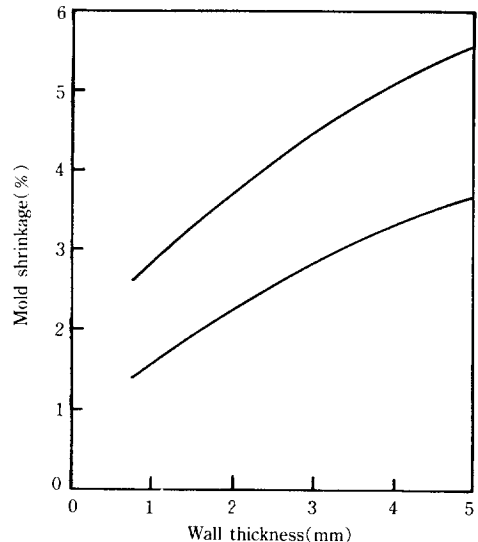


그림 8. Polypropylene injection moldings-Variation of shrinkage with wall thickness.

수축현상은 두개의 금형 단면이 만나는 점에서 나타나는 성형품 표면의 싱크-마크(sink-marks)와 성형품의 변형으

로 나타난다. 두꺼운 부분에서 생기는 수축문제는 polymer내에 약 0.2% 정도의 발포제를 첨가하여 완화시킬 수 있다. 성형압을 증가시키면 또한 수축과 sink-marks를 감소시킬 수 있으나 더 높은 후수축을 야기한다.

후수축은 내부 결정 구조의 annealing에 의해 일어나는데 내부 stress가 여러 날에 걸쳐서 느린 이완을 하므로 생긴다. 얇은 부분은 금형 내에서 빠르게 냉각되므로 더욱 많은 내부 stress를 가지려는 경향이 있고, 두꺼운 부분보다 후수축이 더 크게 나타난다. 전형적인 후수축은 두께에 따라 약 0.1~0.5%이다. 높은 금형취압을 가지는 경우 후수축은 약 0.3~0.8%이고 여기에 그림 8에 나타난 것처럼 성형중에 생긴 수축이 더해진다. 수축에 기여하는 또 다른 요인은 성형 중에 생기는 분자흐름에 의한 배향(orientation)이다. 이러한 흐름에 의한 배향은 성형품이 냉각될 때 이완된다. 그리고 배향의 횡단면보다 배향방향에서 10~15% 정도의 더 많은 수축이 일어난다.

6. Polypropylene 수지의 환경 저항성

Isotactic PP는 습기와 미생물에 비교적 영향을 받지 않는다. 유기화합물질에도 강한 저항성이 있으며 상온에서의 용매는 알려져 있지 않다.

80℃이상의 온도에서는 xylene, tetralin, chlorinated hydrocarbon과 같은 몇 가지 용매에 녹는다. IPP는 무기 화합물질에도 매우 강하며 모든 무기산이나 무기염기에 영향을 받지 않는다. 그러나 propylene 단량체 unit내의 3차 탄소원자는 chlorosulfonic acid, fuming nitric과 sulfuric acid, halogens와 같은 산화제에 의해 화학적 공격을 특히 받기 쉽다.

특히, 자외선 존재 하에서 대기중의 산소에 의해 공격을 받기 쉽다. 보통의 햇빛 중에서 공기에 노출되었을 때, 안정화되지 않은 PP는 oxygen uptake에 의해 밝혀졌듯이 산화적인 공격 때문에 빠르게 embrittle해진다.

역학적인 성질, 특히 polymer의 표면층은 빠르게 나빠진다. 이러한 이유 때문에 PP는 항상 대기중의 공기나 UV공격에 대한 안정화가 요구된다. 전형적인 안정화 시스템은 90℃에서 계속적인 사용(135℃에서도 간헐적으로 사용)할 수 있도록 design되어 있는데 1200 ppm의 BHT (butylated hydroxytoluene), 500 ppm의 Irganox 1010 (tetrakis[methylene 3-(3',5'-di-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionate]methane), 1000 ppm의 Ca-St 그리고 100 ppm의 hydrotalcite로 구성된다. TiO₂, carbon black, iron oxide red 그리고 phthalocyanine blue와 green 같은 안료들은 UV안정성을 증가시키기 위해 사용된다. 구리와 구리합금(nickel과 철도 어느 정도까지는) 역시 산화를 가속시키나 Al과 Tin은 거의 없다. 특별한 안정제

시스템은 구리와 접촉되거나 고온에서 오래 사용하기 위해 요구된다.

PP의 ESCR은 양호하며 PE의 ESCR보다 매우 높다. 특히 alcohol, 비누액, 합성세제의 노출에 잘 쪼개지지 않는다. PP는 실제적으로 수증기가 침투되지 않지만 비극성 용매증기는 다소 침투한다. 이러한 점 때문에 gasoline tank나 화장품용기 같은 응용에는 부적당하다.

그러나 내부표면이 fluorination 또는 sulfonation에 의해 변경되지 않을 경우 용기는 3~7%의 무게를 증가시켜야 하지만 유럽에서는 윤활유용으로 사용된다. PP는 PS, LDPE, EVA보다 gas가 덜 침투되는데 배향되지 않은 구조의 HDPE와 유사한 투과성을 가진다. 배향된 PP film은 cast 또는 molded PP 또는 HDPE보다 상당히 덜 침투된다. 몇 가지 수지에 대한 전형적인 투과성을 표 2.3에 비교하였다.

표 2. Bottle Grade의 기체 투과도 비교

ASTM test No. conditions	O ₂ D1434 1 atm, 23°C	CO ₂ D1434 1 atm, 23°C	Water vapor E96-E 90% RH, 38°C
Polypropylene	155	350	1.02
HDPE	120	550	0.78
LDPE	350	2600	1.65
PVC	8	9	3
PS(crystal)	250	1000	11.2
SAN	65	-	13.5
Barex	0.8	1.1	5

7. 배향 Polypropylene

고체 PP(Linear PE도 마찬가지)의 결정영역과 비결정 영역에 있는 분자들은 이방성 즉 분자 chain의 평행배향과 수직배향에 대해 다른 성질을 가진다. 분자배향은 동일한 분자량, 분자량분포, isotactic 지수에 대해서도 고체특성에 매우 현저한 영향을 미치는데 PP fiber는 높은 강도와 강인성, 높은 신도, 높은 brittleness 또는 탄성을 나타낸다. 고체상태의 이러한 성질은 분자들의 배향에 의해 조절된다. Polymer의 고체상태의 성질들은 결정상과 비결정상의 평균성질이다. 이러한 성질들은 얼마나 두 상이 서로간에 상호작용이 있느냐, 각 상의 분율, 각 상의 고유성질, 그리고 각 상에 있는 분자들의 평균배향에 의존한다. 상호작용은 결정상이 각각의 결정의 응집에 의해 형성된 방사상의 가는 섬유구정으로 배열되었다는 사실에 의해 더 복잡해진다. 고체가 초기에 변형될 때 구정의 형태는 실제적으로 결정을 교란시키지 않고 구정의 본 모양을 유지하면서 결정상과 비결정상이 재정열에 의해 변한다. 변형이 더 되면 결정들

표 3. 여러 종류 수지의 기체 투과도

Gas	Permeability in g · cm/cm ² · hr(mmHg)×10 ²					Relative Permeability to H ₂ O
	N ₂	O ₂	H ₂ S	CO ₂	SO ₂	
OPP film	7	35	140	175	280	1.0
CPP film	18	90	360	450	720	2.0
HDPE	15	75	300	375	600	1.0
LDPE	50	250	1000	1250	2000	5.0
EVA	80	400	1600	2000	3200	12.0
Rigid PVC	1	5	20	25	40	10.0
Plasticized PVC	5~200	25~1000	100~4000	125~5000	200~8000	30~70
PVDC	0.06	0.3	1.2	1.5	2.4	0.1
OPS	20	100	400	500	800	40
NYLON 6	0.5	2.5	10	12.5	20	100
Cellophane M	5	25	100	125	200	15.0

이 작용된 힘에 더 이상 지탱할 수 없는 점에 이르고 결정들이 더 작은 구정 상으로 조각나고, 구정구조가 파괴된다. 이 시점에서 아주 가는 섬유구조(microfibrillar)가 형성된다.

결정들이 이미 가능한 만큼 정렬된 후 비결정상에 있는 분자들의 배향에 의해 더 변형이 일어나나, 비결정상이 배향될 만큼 배향되면 고체가 파괴된다. 잡아당기는데 있어서 배향의 이러한 진행은 그림 9에 개략적으로 설명되어 있다. 잡아당기는 동안의 각상의 배향도는 Hermans 배향관수 f에 의해 설명된다.

$$f = \frac{3\cos^2\theta - 1}{2}$$

θ : 고분자 chain축과 변형축 사이의 평균각
분자각은 잡아당기는 축을 따라서 정렬하므로 θ는 연신비가 증가할수록 감소한다. 분자들이 연신 축을 따라 완전히 정렬되었을때 θ는 0이고, f=1이다. 만약 모든 분자들이

연신 축에 대한 수직이라면 θ=90°이고 f=-0.5이다. 분자들이 무작위로 정렬되었을 때 θ=54.7°이고 f=0이다.

각 상의 배향된 정도는 다음 식에 나타낸 바와 같이 고체상의 평균 배향과 관계가 있다.

- $$f_{av} = Bf_c + (1-B)f_{am}$$
- f_{av} : 고체상의 평균배향 함수
- f_c : 결정의 배향함수
- f_{am} : 비결정상의 배향 함수
- B : 결정상의 분율

고체가 연신될 때 그림 10에서 보는 바와 같이 두 상은 서로 다른 속도로 연신된다. 연신비의 logarithm은 시료의 가역변형정도를 나타내며 실질적인 변형을 나타낸다. 그림에서 보는 바와 같이 변형이 증가함에 따라 비결정상의 배향은 전체 연신 범위에서 직선적으로 증가한다. 그러나 결정상은 비결정과는 독립적으로 배향되며 f_c 값이 0.9일때 급격한 전이를 보여주고 있으며 구정 microfibrillar전이를 말한다.

$f_c=0.9(f_{av}=0.75)$ 에서 급격한 전이는 고체의 평균배향을 나타내므로 그림 10에 나타난 항복변형 경화점을 말한다. 이러한 전이현상을 f_{av} 값이 0.75에서 항상 일어나며 연신온도, 제작방법 및 시료의 형태에는 무관하다. 고체상의 구조와 배향정도는 항복응력, 인장응력 및 반발탄성 등 고분자의 물성에 영향을 준다. (반발탄성은 주어진 응력-변형 cycle로 부터 에너지가 회복되는 정도를 측정하는 방법이다.) 이러한 성질들은 변형속도, 온도 등에 의존하지만 항복응력은 평균배향함수에 따라 직선적으로 증가한다.

즉, 다음 식과 같이 표현될 수 있으며

$$\text{Log } \sigma_Y = K + 1.7f_{av}$$

σ_Y 는 항복응력, K는 변형속도 및 온도에 따라 변화하는 상수 값으로 변형속도 100% min, 23℃에서 K값은 대략 3.

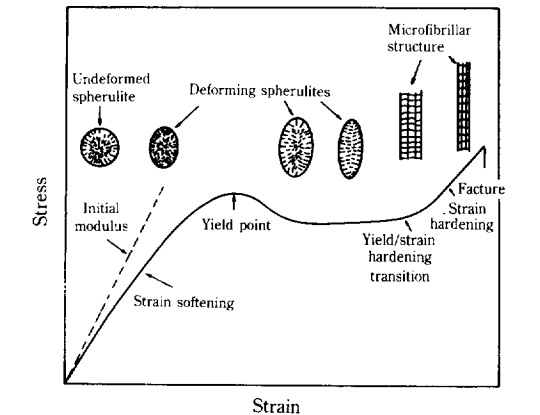


그림 9. Schematic representation of structural changes during stretching.

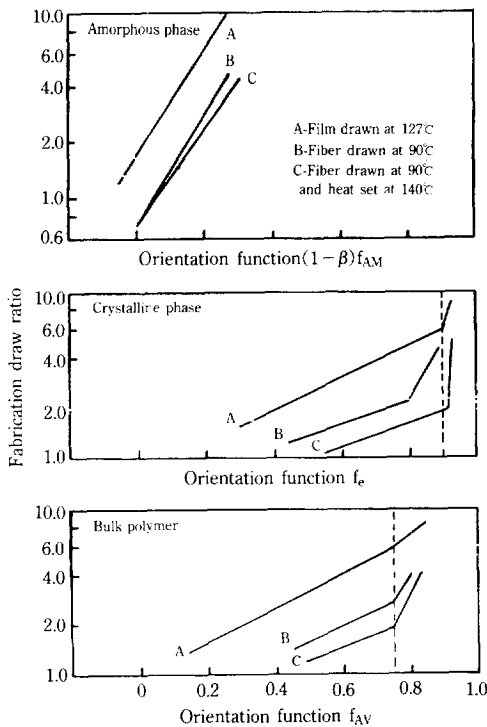


그림 10. Draw ratio versus orientation function for polypropylene.

38의 값을 갖는다. K값은 변형속도가 증가할수록 온도가 낮아질수록 증가한다. f_{av} 의 계수는 온도에 따라 다소 변화하기는 하나 넓은 온도 범위에 걸쳐 상수 값으로 볼 수 있다.

PP에 대한 항복응력의 universal plot는 환산응력 $\log[\sigma_Y(1-f_{av})/(t/296^\circ K)]$ 과 환산응력변형 $\log[a_f^Y \cdot a_T^Y(100 E_R)] \text{ min}^{-1}$ 으로부터 얻어지며 a_f^Y 와 a_T^Y 는 배향과 온도의 영향을 나타내는 factor이며 E_R 의 변형속도를 나타낸다.

위 plot는 PP에 대해 모든 온도 및 변형속도에 대하여 하나의 curve를 나타낸다. 인장응력에 대하여도 환산파단응력과 환산파단변형으로 부터 항복응력과 유사한 curve가 얻어진다. 이 curve는 3개의 영역으로 나뉜다. 즉 아주 낮은 변형속도에서 나타내는 일정한 파단응력으로 고배향으로의 전이를 나타내는 영역, 파단을 수반하는 높은 변형속도에서 파단응력을 나타내는 영역 그리고 두 영역사이의 전이영역으로 나뉜다. 높은 변형속도 영역에서 파단응력은 초기배향정도와 관계가 있으나 낮은 변형속도 영역에서의 파단응력은 초기 배향정도에는 영향을 받지 않으나 전이 영역에서의 파단응력도 초기 배향뿐 아니라 변형속도에도 관계가 있다.

고분자의 몇몇 성질은 평균배향작용뿐만 아니라 비결정형상의 배향작용과는 무관하다. 이러한 성질 등은 저온에

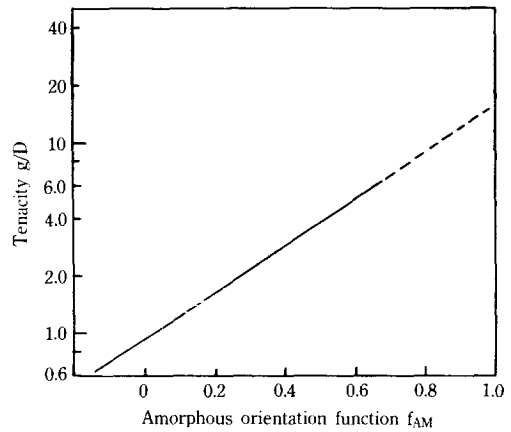


그림 11. Correlation between tenacity of polypropylene fibers and films and the non-crystalline orientation function.

서의 가역변형 및 연신비, 열 수축, 낮은 변형속도에서의 tenacity 등과 관계가 있는 변형 등이며 그림 11에서 보는 바와 같이 f_{av} 가 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타낸다. 또한 f_{av} 가 증가함에 따라 유리전이 온도 또한 상승한다. 이는 앞서 T_g 가 여러 영역에 걸쳐 일어난다는 것을 설명해 준다.

참 고 문 헌

1. Huff, T., et al., "A Study of the Effect of Branching on Certain Physical and Mechanical Properties of Stereoregular Polypropylene", *J. Appl. Polymer Sci.*, 8 (1964), 825-37.
2. Beck, H. N., et al., "DTA Study of Heterogeneous Nucleation of Crystallization in Polypropylene", *J. Appl. Polymer Sci.*, 9 (1965), 2131-42.
3. "Petrothene Polyolefins... a Processing Guide", 3rd ed., National Distillers & Chemical Corp. (1965).
4. Enderle, E. C., et al., "Oriented Polypropylene Products", Soc. Plastics Engrs., "Processes, Materials, Applications", Regional Technical Conference, Houston TX, Feb. 23-24, 1981, 193-209.
5. Cipriani, C., et al., "Polypropylene Process and Product Improvements with New High Yield Catalyst", *J. Appl. Polymer Symp.*, 36 (1981), 101-102.
6. Samules, R. J., "Structured Polymer Properties", *Chemtech* (March 1974), 169-77.
7. Cipriani, C., et al., "Polypropylene Process and Product Improvements with New High Yield Catalysts", Technical Paper, Regional Technical Conference, "Processes, Materials, Applications", Feb. 23-24, 1981, Houston, TX.
8. El Paso Polyolefins, "Block Copolymerization Process and Product", British 2,055,388 (March 4, 1981).
9. Davis, T. E., et al., "Thermal Degradation of Polypropylene", *J. Polymer Sci.*, 56 (1962), 485-99.