

PP신제품 동향과 그 응용

임 기 철

1. 서 론

1957년 이태리의 Montedison사에서 폴리프로필렌이 상업화된 이래 30여년에 걸쳐 촉매, process, 첨가제, alloy, 가공기술에 종사하는 여러 사람들에 의해 괄목 할 만한 발전을 이룩하였으며, 그 결과 PP는 일상잡화에서 전기전자, 자동차용 기능부품에 이르기까지 광범위하게 사용되고 있다.

1991년 전세계 PP의 생산능력은 1700만 ton을 상회하고 있고 수요는 약 1400만 ton을 기록하고 있어 공급 과잉 상태이며 신규 공장이 계속 건설되고 있어 공급 과잉은 2000년까지는 계속 될 전망이다. 한편 1992년 국내 PP의 생산능력은 128만 ton에 국내 수요는 62만여 ton에 불과한 실정으로 생산량의 상당 부분을 수출해야 하는 실정이다.

따라서 경쟁력이 떨어지는 노후한 plant의 가동 중단등을 통한 생산 capa의 감소와 기술 혁신을 통한 PP 신제품 개발 및 신용도 창출에 의한 PP 수요증대를 통해서 PP의 수요/공급 balance를 앞당길 수 있을 것으로 생각된다.

새로운 중합과 촉매 기술의 개발에 의해 기능이 향상되거나 새로운 물성을 갖는 PP가 개발되고 있어 이것은 PP의 사용영역을 engineering plastic과 elastomer분야까지 넓혀 주고 있다. 여기서는 비교적 최근에 개발, 상업화되어 새로운 용도로 사용되거나 사용 특성이 향상된 몇가지 제품에 대한 개발 동향과 특성, 용도 등에 대해서 살펴보고자 한다.

2. PP Reactor Blends

일반적으로 PP는 크게 homopolymer, random copolymer, block copolymer의 3가지 type으로 분류할 수 있는데 PP reactor blend는 rubber 함량이 적어도 15% 이상인 저온 내충격성이 뛰어난 block copolymer의 일종이다.

표 1. 세계 PP 생산 능력과 수요전망

(단위 : 백만톤)

	1990	1995	2000
생 산 능 력	14.8	23.8	28.5
CASE I	13.0	18.4	26.5
CASE II	13.0	18.5	29.4

주 1) 생산능력은 경쟁력이 떨어지는 Hexane Slurry Plant 일부를 폐쇄하는 것으로 가정한 것임.

주 2) 수요의 CASE II는 기술 혁신을 통한 2~3%의 추가 수요증가를 예상한 경우임.

표 2. 국내의 PP 생산 및 수요동향

(단위 : 천톤)

년 도	1989	1990	1991	1992
생 산 능 력	548	607	771	1210
국 내 수 요	471	548	536	625
수 출	93	75	249	590

주) 1992 수치는 추정치임, (국내 수요는 일부 수입품 포함)

2.1 PP Reactor Blend의 제조

종래에는 rubber 함량이 25% 이상인 block copolymer를 제조하는 것이 어려워 PP와 EPR rubber를 twin screw extruder나 Banbery mixer 등을 이용해 blending하는 방식이 주종을 이루고 있다.

임기철

1974~ 서울대학교 공과대학

1978 공업화학과

1978~ 동양나이론(주) 중앙연구소

1990 연구부

1990~ 대림산업(주) 대림연구소 연구부

현재



New Trend and Application of PP

대림산업 석유화학사업부 대덕연구소(Ki-Chul Lim, Daelim Industrial Co., Ltd. Daeduk R & D Center, Daeduk Science Town P. O. Box. 18, Taejeon, 305-606, Korea)

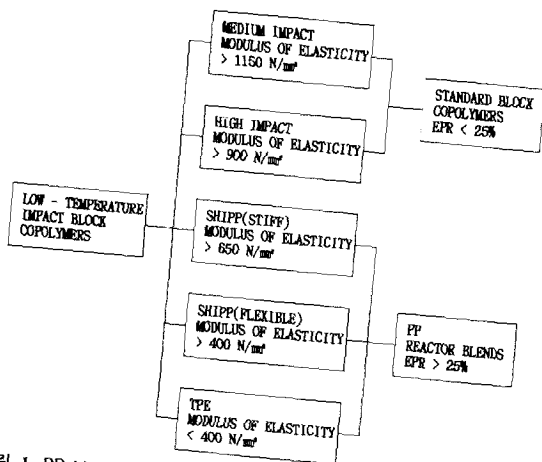


그림 1. PP block copolymer의 분류

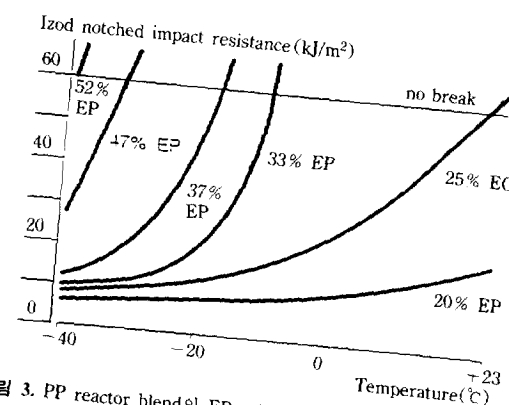


그림 3. PP reactor blend의 EP rubber 함량 및 온도에 따른 충격강도

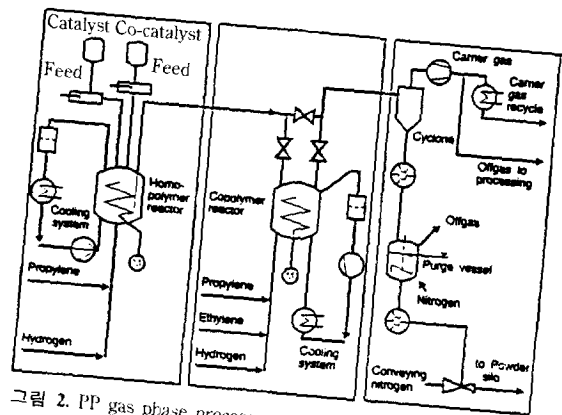


그림 2. PP gas phase process

그러나 high yield, high selectivity 촉매의 개발과 gas phase reactor를 2개이상 사용함으로써 rubber 함량을 60 wt%나 함유하는 TPE의 제조가 reactor 내에서 가능하게 되었다.

사용하는 촉매 system에 요구되는 사항은

- High mechanical resistance
- Large surface
- High porosity for monomer diffusion
- High stereospecificity during polymerization
- High residual activity during EP polymerization 등

이다.

2.2 PP Reactor Blend의 특성

PP reactor blend의 두드러진 특성은 저온 내 충격성이 우수한 것으로 이는 block copolymer내의 rubber 함량에 따라 증가한다. (그림 3 참조)

Rubber 함량이 25~30 wt%인 경우를 super high impact PP라 하고 그 이상인 경우 TPE(elastomer)로 분류되며 rubber 함량이 40 wt%일때는 -20°C이상에서 50 wt%에서는 -40°C이상에서 izod notch impact test시 no



그림 4. Rubber 함량에 따른 PP reactor blend의 morphology

break를 나타낸다.

Compounding된 TPE는 extruder의 가공조건에 따라 rubber 분산 상태가 좌우되고 rubber particle의 size 분포도 broad한 반면 reactor에서 제조된 TPE는 rubber가 PP에 결합되어 있는 것이므로 rubber의 분산이 분자 level까지 되어 있고 size 분포도 좁은 것이 특징으로 동일한 stiffness에서 보다 우수한 저온 충격 특성을 나타내고 있다. 제조 cost에서도 reactor TPE가 extruder로 blending된 제품보다 10~15% 정도 싸며 가공상의 이점도 있어 더욱 cost를 줄이는 것이 가능하다.

PP reactor blend내 rubber 입자의 morphology는 rubber 함량에 따라 차이가 있는데 rubber 함량이 50% 이상

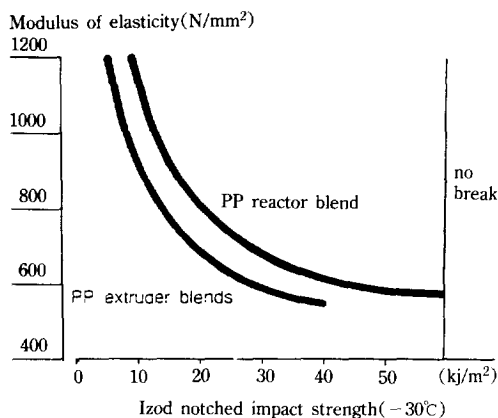


그림 5. PP reactor blend와 extruder blend의 충격강도 vs modulus 비교

일때는 IPN 구조를 나타낸다. (그림 4 참조)

2.3 PP Reactor Blend의 응용

Reactor TPE는 기존의 compound된 TPE의 주요 영역인 자동차 외장재쪽으로 용도가 기대되는데 예를 들면 bumper, spoiler, protective strip, mudflap 등이고 이 경우 낮은 brittle/tough 전이온도가 가급적 낮은 것이 중요하며 rubber 함량이 35% 이상 포함된 reactor PP blend의 경우가 전이온도가 -40°C 정도가 된다.

또한 PVC의 자동차용 calendering 제품도 대체해 나갈 수 있을 것으로 보여지며, random copolymer를 base로 한 EP rubber와의 block copolymer의 경우 유연성과 내충격성, 낮은 sealing 온도 등으로 해서 포장용 film 분야의 용도가 기대된다.

3. Syndiotactic PP

Ti을 base로 한 heterogeneous Ziegler-Natta 촉매는 4세대 촉매까지 발전되어 왔으며 각 단계를 거치면서 촉매의 활성, PP의 tacticity, 고분자의 morphology 향상을 가져왔다. 최근에는 5세대의 homogeneous metallocene type 촉매에 대한 연구가 매우 활발하게 연구되고 있으며 일부 기업에서 이 촉매를 이용하여 새로운 물성을 갖는 syndiotactic PP를 개발하였다.

3.1 Syndiotactic PP의 물성

Isotactic PP(IPP)의 결정화도가 60~70%인 것에 비해 syndiotactic PP(SPP)의 결정화도는 25~50%로 낮으며 이로 인해 SPP의 물성이 기존의 IPP와 많이 다르게 된다. 즉 rigidity와 hardness는 IPP의 절반수준인데 반해 충격강도와 투명성은 IPP의 3배 수준에 이른다.

SPP의 물성상의 장단점을 요약하면 아래와 같다.

장 점 :

표 3. PP Reactor Blend의 응용

Modulus of Elasticity	Applications	UV-Stabilized
>650 N/mm ²	• Bumper Coverings on Rigid Carrier	+
	• Spoilers	+
	• Protective Strips	+
>400 N/mm ²	• Masterbatch For Impact-Modifying PP	-
	• Bumper Coverings on Energy-Absorbing Foam	+
	• Automobile and Tractor Wings	+
	• Mud Flaps For Automobiles And Trucks	+
	• Films for Motor Vehicles	+
<400 N/mm ²	• Soft Protective Strips	+

표 4. Ziegler Natta 촉매와 Metallocene 촉매의 특성 비교

Ziegler-Natta	Metallocene
Multi-Site	Single Site
Broad MWD	Narrow NWD
Non-Uniform Chain Length	Uniform Chain Length
Internal & External Donors	Donors Not Needed
Simple Aluminum Alkyls (Teal etc.)	MAO & Other Ion Pair Species
Generally High Bulk Density	Low Bulk Density
No Fouling/Stickiness	Fouling/Stickiness
Temp. Does Not Influence Melting Point	Temp. Influences Melting Point
High Solubles(Extractables)	Low Solubles

표 5. SPP와 IPP의 물성 비교예

	IPP (Z-N Type)	SPP (Metallocene)
Melt Flow(g/10 min)	1.2	2.9
GPC MW	388,000	154,000
MWD	4.1	1.7
Melting Point(°C)	164	147
Xylene Sol. %	2.4	1.8
Ten. Yield(PSI)	4,380	3,120
Izod Impact(ft. lb/in)	0.5	11.7
Heat. Dist. Temp.(°C)	73	70

1. Heat sealing temperature
2. Room temperature impact properties
3. Soft, elastic fiber
4. Low haze
5. Film tear strength
6. FDA extractability
7. MW stability due to narrow MWD

단 점 :

1. Gas/vapor transmission

2. Melt strength
3. Crystallization rate

3.2 Syndiotactic PP의 응용

Metallocene 촉매에 의해 제조된 SPP는 기존의 가공기술을 이용하여 가공할 수 있으며 SPP의 장점을 활용한 injection molding, film, sheet, fiber 등의 분야에 적용될 수 있다. 그러나 MWD가 좁아서 flow 특성이 IPP에 떨어지고 결정화가 늦기 때문에 가공시 이를 고려하여야 한다.

4. HIPP

중합과 촉매 기술의 발달로 HIPP(highly isotactic PP)의 제조가 가능하게 되었고 이는 높은 결정화도로 stiffness와 thermal property가 기존의 PP보다 우수하다. 즉 굴곡탄성율이 기존 PP보다 20~30% 높고, HDT는 15~30℃가 높아서 사출 및 thermoforming 분야에서 PS를 대체할 수 있는 유망한 소재로 볼 수 있다. 실제로 food packaging과 비행기 기내식 용기로 HIPP가 사용되고 있고 내투과성이 우수해서 film 용으로도 좋은 소재이며 내열성과

표 6. HIPP와 타 수지의 물성 비교

Property	Units	Test Method	PP	HIPP	PS
Density at 23℃	kg/m ³	ISO R1183	910	915	1050
Flexural modulus at 23℃	MPa	ISO 178	1600	2500	2970
Melt flow index	g/10 min	ISO R1133	45	40	—
Heat deflection temperature	℃	ISO 75	100	132	82
Relative stiffness at same weight	—	—	1.0	1.5	1.2
Impermeability OTR(1)	(2)	ASTM D1434	40000	30000	—

* Standard PS(60/40 Crystal PS/Impact PS) Normal Blend Used in injection Moulding

(1) Film Bopp at 23℃ Under 0% Relative Humidity

(2) Unit : cm³ μ/m². d. atm

내 scratch성이 우수해서 자동차 부품, 가정용품, 전자레인저 용기 등에 유망한 소재로 관심을 끌고 있다.

5. 무제립 PP

Reactor에서 만들어진 PP는 powder 상태이거나 size가 불규칙한 flake나 granule상이며 여기에 안정제, 가공조제, 기타 기능 향상을 위한 첨가제 등과 함께 extruder내에서 용융, 혼합된 후 일정한 크기로 제립되는 것이 보통이다. 그러나 reactor내에서 만들어진 PP가 모양과 size가 균일하고 additive가 충분히 흡착, coating될 수 있는 morphology를 갖는다면 에너지 소비가 많은 제립 공정을 생략할 수 있어 제조 cost 절감 뿐 아니라 열이력을 한번 덜 거치므로 물성면에서도 유리한 PP를 얻을 수 있다. Hi-mont사의 spheripol process로 제조되는 PP는 구형이며 특별히 제조된 촉매를 사용하면 Size가 1~4 mm 정도가 되는 porous한 구형의 PP 입자가 얻어지며 extruder를 이용

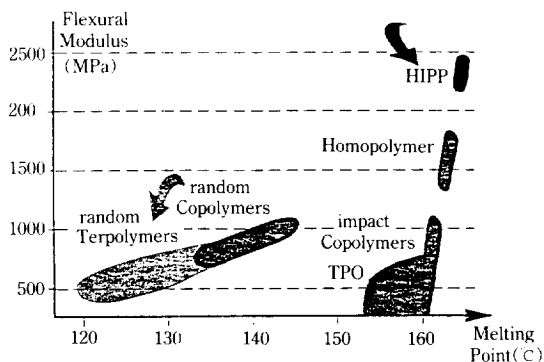


그림 6. HIPP의 melting point-flexural modulus

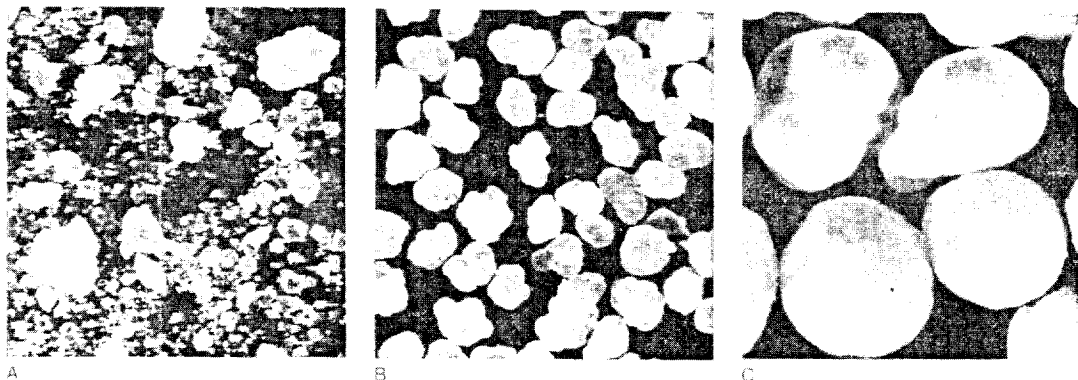


그림 7. 촉매에 따른 PP의 형태(type C가 무제립이 가능한 PP형태임)

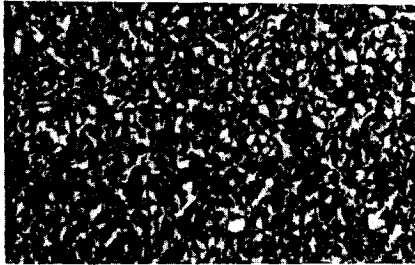


그림 8. 무제립 PP(왼쪽)와 기존 PP(오른쪽) 결정구조 현미경 사진

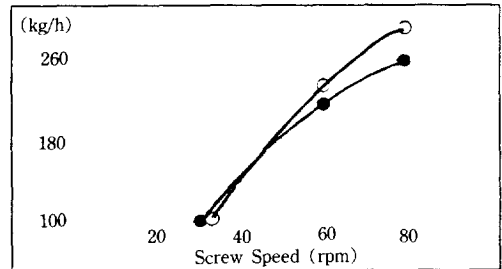
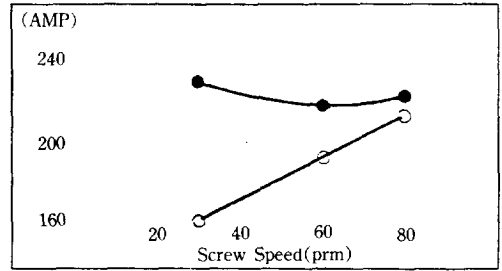


그림 10. 무제립 PP와 기존 PP의 가공시 전력소비 비교예 (그림 11) 무제립 PP와 기존 PP의 압출량 비교예 (○: 무제립 ●: 기존)

표 7. Injecton Molded Trigger Sprayer 가공예

	무제립 PP	기존 PP
Cycle Time(SEC)	20	23
MFR (g/10 min)	8.0	7.5
가공온도 (°C)	2.5	225

표 8. Extruder Tubing 가공예

	무제립 PP	기존 PP
Output(g/min)	116	100
Seight variation(%)	± 9	± 17
Mfr(g/min)	2.0	2.0
Exturder RPM	120	120

Section	L.Y. Slurry	H.Y. Slurry	With Extrusion	Without Extrusion
Polymerization	14	14	15	15
Propylene Recovery	5	8	6	6
Residual Catalyst Removal				
Depurating Agent Recovery				
Solvent Recovery				
Polymer/Solvent Separation				
Drying	9	9	7	7
Extrusion				
Storage	16	16	16	16
Total Comparative Inv. Cost	100	80	64	44

그림 9. 제립(extrusion) 공정이 없는 process와 기존 process의 투자비 비교

한 제립공정이 생략되고 additive를 분산 coating시키는 Addipol 공정을 거쳐 PP 제품이 만들어진다. 국내의 대립 산업에서도 이 기술을 이용하여 '93년 1월부터 PP를 생산하고 있다.

Extruder에서 용융 냉각 고화 과정을 거치지 않은 무제립 PP는 기존의 PP에 비해 결정화도가 낮고 spherulite가 없으며 polymer 입자의 구조도 치밀하지 못하여 사출, 압출 등 가공시 보다 쉽게 녹아서 energy가 save 되고 그만큼 extruder내에서 mixing을 더 할 수 있어 안료, 첨가제, master batch 등의 분산에 유리하므로 이들의 첨가량을 줄일 수 있고 압출량을 증가시킬 수 있다.

또한 공정에서 열을 한번 적게 받았기 때문에 가공중의 물성 변화도 적게 되어 물성이 보다 양호한 가공제품을 얻을 수 있으며 용융 제립하기가 까다로운 ultra-high melt flow(MFR 400~800, AT 230°C/2.16 kg) PP의 제조도 가능하여 매우 낮은 denier가 요구되는 부직포용 grade 생산이 용이하다.

6. 결 론

최근에 촉매 및 제조 기술의 향상에 의해 얻어진 몇가지 제품에 대하여 그 특성 및 용도등에 대해 살펴 보았다. PP의 영역은 elastomer에서 engineering plastic 분야까지

점차 넓어지고 있으며, metallocene 촉매등에 의한 새로운 type의 PP는 향후 더욱 주목하여 연구할 과제로 보여진다. 또한 무제립 PP는 공정 단축으로 투자비 및 제조 cost의 절감 뿐 아니라 물성과 가공성 면에서도 유리함을 알 수 있다.

현재 국내외적으로 PP의 공급과잉으로 인한 시장상황이 좋지 않다 하더라도 지속적인 품질 개량과 신제품 개발로 PP의 수요 확대가 이루어질 것으로 기대된다.

참 고 문 헌

1. Modern Plastics International, Jan, 29-30 1992.
2. Plastics Age, Mar, 175, 1991.
3. 석유화학 1992, 12월호.
4. Ross, J. F., Bowles, W. A. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **24**, 149-154, 1985.
5. Montezinos, Et Al., *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, **23**, 421, 1985.
6. Schut, Jan H., *Polymer Technology*, **38**, 7, 31-38, 1992.
7. European Chemical News, July, 29, 1992.
8. Himont사 기술자료.
9. Ser Van Der Van, *Polypropylene and Other Polyolefins*, Elsevier, 1990.
10. European Plastics News, Sept, 27, 1992.
11. Modern Plastics International, Nov, 16, 1992.
12. '92 PP World Congress Proceedings, Zurich, Oct, 1992.
13. Plastics Age, Dec, 187, 1992.