

저점도 호모 폴리프로필렌 첨가가 랜덤 폴리프로필렌 필름 가공 특성과 구조 형성에 미치는 영향

장타오 · 이동현 · 강호종[†]

단국대학교 고분자공학과

(2018년 4월 11일 접수, 2018년 4월 30일 수정, 2018년 7월 9일 채택)

Effect of Homo Polypropylene Having Low Melt Viscosity on Processing Characteristics and Structural Development of Random Polypropylene Films

Tao Zhang, Donghyun Lee, and Ho-Jong Kang[†]

Department of Polymer Science and Engineering, Dankook University, Gyeonggi-do 448-701, Korea

(Received April 11, 2018; Revised April 30, 2018; Accepted July 9, 2018)

초록: 용융캐스팅 폴리프로필렌 필름의 가공성 향상을 위하여 호모 폴리프로필렌이 사용되었다. 저점도 호모 폴리프로필렌을 첨가함에 따라 랜덤 폴리프로필렌의 점도가 감소하고 activation energy가 증가함에 따라 필름 가공성이 향상됨을 알 수 있었다. 고결정성 호모 폴리프로필렌 첨가에 의하여 필름의 열적 특성과 결정화도가 증가되었고 고상화 과정에서 상대적으로 작은 크기의 결정 생성에 의하여 표면 거칠기는 낮아짐을 확인하였다. 이러한 형태학적 변화는 필름 배향 및 결정화에 영향을 주며 그 결과, 연신 필름에서 결정화도와 기계적 특성이 크게 향상됨을 확인할 수 있었다.

Abstract: The homo polypropylene (PP) was used to enhance the processability of melt casting random PP film. Increase of processability in melt casting random PP film was found by the lowering of melt viscosity and increase of activation energy due to the addition of homo PP having low melt viscosity. It was found that high crystallinity of homo PP resulted in the improvement of thermal property and crystallinity in the random PP film. The smooth film surface was obtained because the addition of homo PP caused the lowering of crystalline size during the solidification. This morphological changes affect both the orientation behavior and crystallinity of PP films in the drawing process. As a result, mechanical properties were improved dramatically in drawn PP films.

Keywords: homo polypropylene, random polypropylene, processability, crystallinity, orientation.

서 론

폴리프로필렌(PP) 필름은 투명성 및 배리어 특성이 우수하여 접착 필름 기재와 다양한 포장재로 사용되는 가장 범용적인 필름이다.¹⁻³ 사용 용도에 따라서 다양한 필름용 PP가 사용되고 있으며 경제성 관점에서 일반적으로 에틸렌이 소량 함유되어 있는 랜덤 PP가⁴ 주로 사용된다. PP 필름은 용도에 따라 무연신 필름(CPP)과 연신 필름(OPP)으로 나눌 수 있으며 무연신 필름은 다양한 필름과의 라미네이션에 의한 포장 필름으로 사용되며^{5,6} 이축 연신 필름은 보다 우수한 기계적 물성이 요구되는 접착 테이프, 오디오 비디오 테이프 등에 많

이 사용된다.^{7,8}

무연신 필름의 제조는 T 다이를 이용한 용융 캐스팅 필름 가공법과^{9,10} 튜블라 다이를 이용한 인플레이션 가공법에^{11,12} 의하여 제조되며 연신 필름은 무연신 필름을 제조 후 이축 연신기¹³ 혹은 이중 인플레이션 방법¹⁴에 의하여 배향성을 갖는 연신 필름을 제조할 수 있다. 폴리프로필렌 필름의 연신에 의한 배향은 주로 연신 과정에서 다양한 연신 방법에 의하여 가해지는 힘에 의하여 좌우되며 가해지는 힘의 정도에 따라 다양한 배향 특성을 가지며 이에 대한 연구가^{15,16} wide angle X-ray 및 small angle X-ray를 사용하여 진행되어 왔다.

연신 기기 및 온도와 같은 가공 조건에 의한 배향을 좌우할 수 있는 또 다른 방법으로 PP의 용융 점도를 저점도 PP 첨가에 의하여 조절할 수 있을 것으로 판단되며 이와 함께 필름의 투명성 및 물성을 좌우하는 냉각 조건이 또 다른 주요 변수로 고려할 수 있다.^{17,18} 용융 점도는 사용 PP의 분자

[†]To whom correspondence should be addressed.
hj kang@dankook.ac.kr, ORCID[®] 0000-0003-3706-2616
©2018 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

량과 호모 혹은 랜덤과 같은 PP의 미세 구조에 의하여 변화될 수 있으며 손쉽게는 가공 기기의 온도를 조절하여 점도의 온도 의존성에 의한 조절이 가능하다. 냉각은 용융 캐스팅에서는 사용 chill roll의 온도에 의하여, 인플레이션 방법은 air ring을 통과하는 냉각 에어 접촉 위치와 온도에 의하여 조절될 수 있으며 이에 따라 필름의 결정화도가 정해지며 그 결과, 필름의 광학적 특성, 표면 특성, 그리고 기계적 특성 등이 현저하게 변화된다.

본 연구에서는 랜덤 PP 필름의 가공성을 증가시키는 방법으로 낮은 분자량에 의하여 상대적으로 점도가 낮으며 호모 고분자 특성으로 결정화도가 높은 호모 PP를 포장 필름용 소재인 랜덤 PP에 첨가하여 이에 따른 가공 특성과 물성 변화 그리고 연신 특성을 살펴보았다.

실 험

본 연구에서는 사용한 필름 제조용 폴리프로필렌(PP)은 에틸렌이 1% 첨가되고 melt index(MI)가 6인 SK사 필름용 랜덤 PP인 R140M을 사용하였다. 필름 가공성 향상을 위하여 사용된 PP는 저점도(MI 60) 고결정성인 SK사 호모 PP SK3900을 랜덤 PP에 5~15 wt% 첨가하여 사용하였다. 호모 PP 첨가에 따른 랜덤 PP의 점도 변화를 확인하기 위하여 TA사의 AR 2000ex rotational rheometer를 이용하여 180~240 °C에서 1~100 1/s 전단 속도에 따른 복합 점도를 측정하였고 이로부터 얻은 zero shear viscosity(η_0)를 식 (1) Arrhenius equation에¹⁹ 적용시켜 점도의 온도(T) 의존성을 알 수 있는 activation energy(E)를 계산하였다.

$$\eta_0 = A e^{E/RT} \quad (1)$$

용융 캐스팅 필름을 제조하기 위하여 25 mm Killion 일축 압출기에 장착된 Labtech사의 3 roll 캐스팅 장치(LCR-300)를 이용하여 두께가 40 μ m의 PP 필름을 제조하였다. 이 때 필름 결정화도를 조절하기 위하여 chill roll의 온도를 급랭 조건인 20 °C와 서랭 조건인 80 °C로 하여 PP 필름을 제조하였다.

얻어진 필름의 용융 온도와 결정화도를 확인하기 위하여 시차열분석기(TA사 Q20)에 의하여 thermogram을 얻어 이로부터 용융 온도와 용융 엔탈피를 측정하였고 이를 상대결정화도로 나타내었다. 냉각 온도에 의한 결정 형성을 확인하기 위하여 얻어진 필름을 180 °C 등온에서 열처리하여 Olympus사 편광 현미경(BX51)을 사용하여 200배의 배율로 구멍 형성을 확인하였다. 또한 얻어진 필름의 표면 거칠기는 Veeco Instruments사의 Dekker Surface Profiler(D150)를 이용하여 측정하였다.

용융 캐스팅으로 얻어진 필름의 형태학적 구조가 필름 연

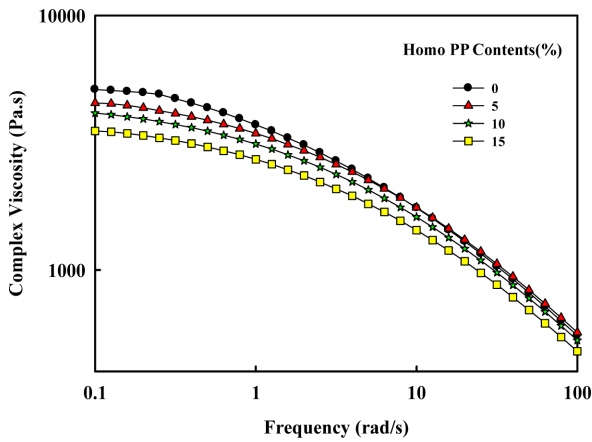
신에 미치는 영향을 확인하기 위하여 20 °C 급랭으로 얻어진 필름을 인장시험기(LLOYD사LR30K)를 이용하여 상온에서 1.0~4.0배 연신 후 Breck compensator가 장착된 Olympus사 편광 현미경을 이용한 복굴절률을 측정하여 연신에 의한 배향 특성을 확인하였다. 연신에 의한 열적 특성과 결정화, 그리고 기계적 특성을 확인하기 위하여 미연신 필름과 같은 방법으로 시차열분석과 인장시험기를 각각 사용하였다.

결과 및 토론

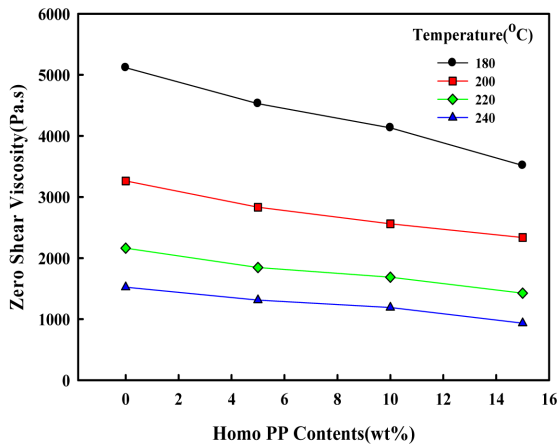
Figure 1에 호모 PP 첨가에 따른 랜덤 PP의 유변 특성 변화를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 상대적으로 점도가 낮은 호모 PP를 첨가하는 경우, 함량 증가에 따라 점도가 감소됨을 알 수 있으며 이러한 점도 변화는 상대적으로 낮은 온도에서 더 큼을 알 수 있다. 이는 용융 점도의 분자량 의존성에 의한 결과이다. 첨가된 호모 PP의 분자량이 랜덤 PP에 비하여 월등히 작으며 따라서 낮은 분자량의 용융된 PP가 가해진 힘에 의하여 보다 쉽게 움직임에 따라 점도가 감소됨을 의미하며 낮은 온도에서 즉, 상대적으로 힘이 많이 가해졌을 때 그 변화가 커짐을 알 수 있다. Figure 1(c)에 Figure 1(a)로부터 얻어진 각 온도에 따른 zero shear viscosity의 변화를 이용하여 Arrhenius 식을 적용하여 activation energy를 구하여 나타내었다. Figure 1(c)에서 보는 바와 같이 호모 PP의 양이 증가될수록 activation energy가 증가됨으로 보아 점도의 온도 의존성이 낮아짐을 알 수 있다. 즉, 점도의 온도 의존성 감소는 온도 변화에 따른 점도 변화가 적음을 의미하며 필름 가공에서의 가공 윈도우의 확장을 의미한다. 따라서 호모 PP 첨가에 의하여 점도 감소와 activation energy의 증가는 PP 필름 가공성 증가를 나타낸다.

Figure 2에 얻어진 PP 필름의 호모 PP 첨가에 따른 열적 특성 변화를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 호모 구조를 가지고 있어 상대적으로 용융 온도가 높으며 결정성도 높은 호모 PP 첨가 영향으로 랜덤 PP로 만들어진 PP 필름의 용융 온도와 결정화도가 증가됨을 알 수 있다. 이러한 변화는 급랭 필름보다는 서랭 필름에서 더 두드러짐을 알 수 있다. 필름의 열적 특성 및 결정화도는 필름의 냉각 조건과 밀접한 관계를 갖는다. 특히 PP는 결정화 속도가 다른 올레핀 고분자에 비하여 늦어 냉각 조건에 따라 결정화도 변화가 매우 심하며²⁰ 따라서 서랭 조건에서 고결정성 호모 PP의 첨가에 의하여 결정화도 증가가 두드러짐을 보인다.

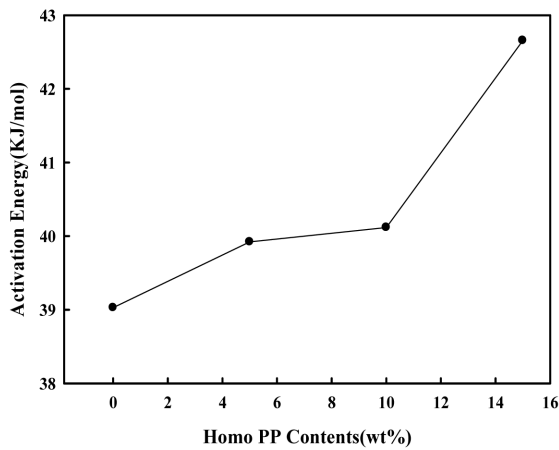
Figure 3에 호모 PP 첨가가 필름 표면 특성에 미치는 영향을 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 호모 PP의 함량이 증가됨에 따라 표면 거칠기가 낮아짐을 알 수 있다. 표면 거칠기는 다이 표면에 따른 외부적인 요인과 결정화도와 같은 재료적인 요인에 의하여 변화되게 된다. 같은 다이를 사용하는 경우 결정화에 의하여 생성되는 구멍에 의하여 표면에 주



(a)



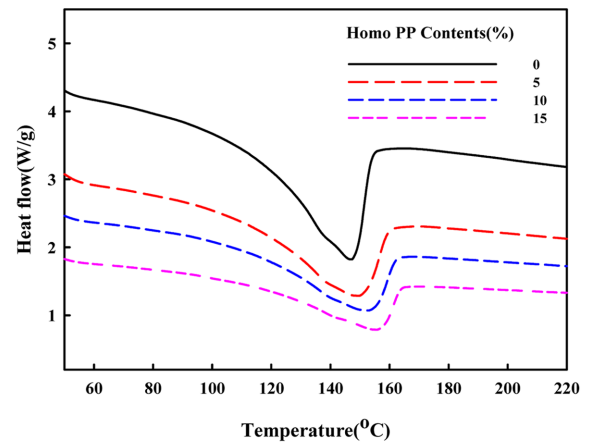
(b)



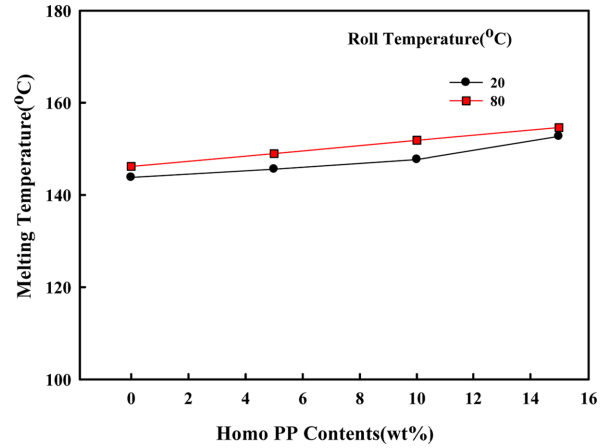
(c)

Figure 1. Rheological properties of random PP with homo PP having low melt viscosity, (a) viscosity vs shear rate plot at 180 °C; (b) zero shear viscosity; (c) activation energy.

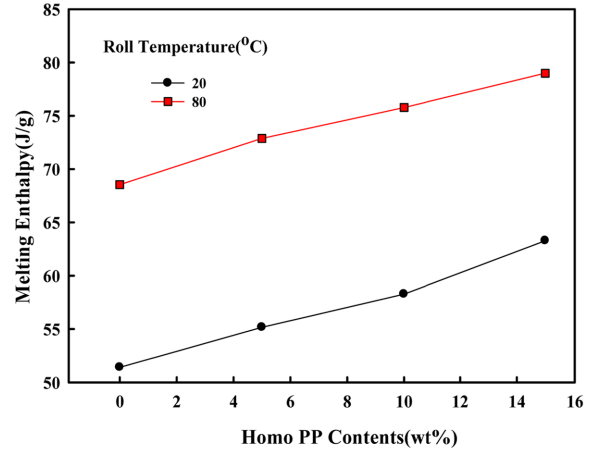
름이 잡히며 그 결과 표면이 거칠어지는 것으로 알려져 있다. 하지만, Figure 2에서 호모 PP 첨가에 따라 결정화도가 증가되는 것으로 확인되었으나 Figure 3에서 보는 바와 같이



(a)



(b)



(c)

Figure 2. Thermal properties of random PP films with homo PP having low melt viscosity, (a) DSC thermograms for PP films casted at 80 °C; (b) melting temperature; (c) melting enthalpy.

오히려 표면 거칠기는 낮아지는 것을 알 수 있으며 이러한 결과는 서랭 필름의 경우 더 두드러짐을 알 수 있어 호모 PP 첨가에 의하여 냉각 조건에 따른 표면 거칠기 차이가 최소화

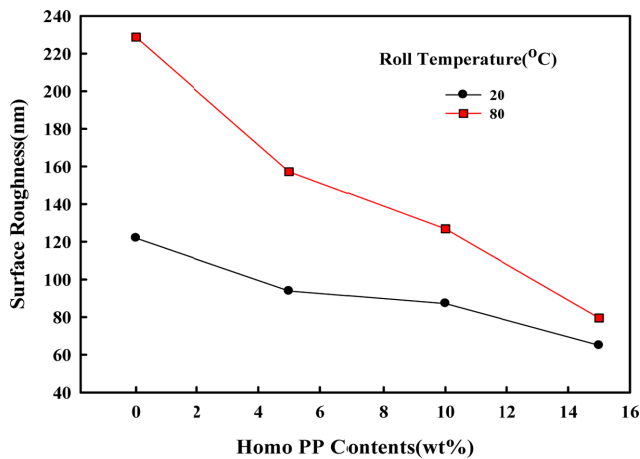
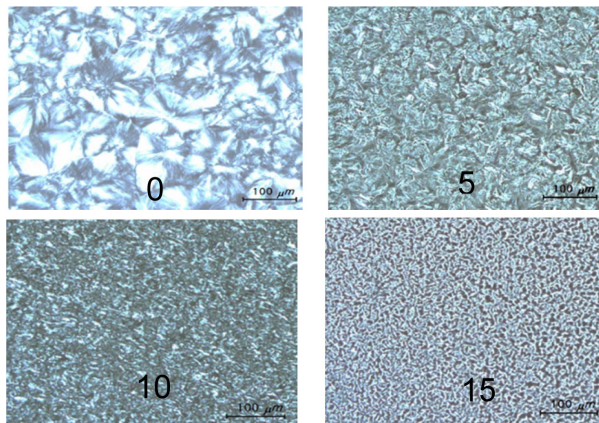


Figure 3. Surface roughness of random PP films with homo PP having low melt viscosity.



Homo PP content (wt%)

Figure 4. Optical micrographs of random PP films with homo PP (200X) annealed at 180 °C.

됨을 알 수 있다. 이러한 이유를 확인하기 위하여 호모 PP 첨가에 의하여 형성되는 구정의 크기 변화를 Figure 4에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 고결정성인 호모 PP를 첨가하면 랜덤 PP의 결정화도가 증가됨과 동시에 결정의 크기가 현저히 감소됨을 알 수 있다. 이는 랜덤 PP에 결정성이 높은 호모 PP를 첨가하면 랜덤 PP에 호모 PP의 상대적으로 많은 기핵 형성에 의하여 랜덤 PP 기핵의 수가 많아지고 따라서 랜덤 PP의 결정의 크기가 작아지는 상호 결정화 현상이 일어남을 의미한다. 따라서 결정 크기의 변화는 Figure 3의 필름의 표면 거칠기를 작게 하며 동시에 결정화도를 높이는 결과를 초래한다. 이러한 영향은 결정화가 보다 쉽게 일어날 수 있는 서랭 조건에서 더 현저히 확인할 수 있다.

Figure 5에 호모 PP 첨가가 PP 필름의 기계적 물성에 미치는 영향을 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 호모 PP 주

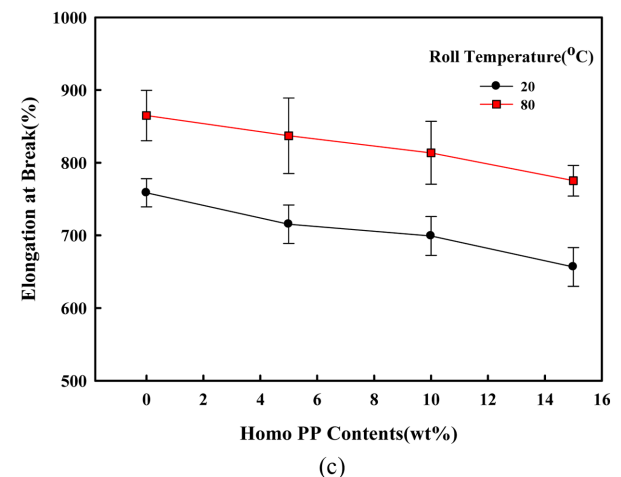
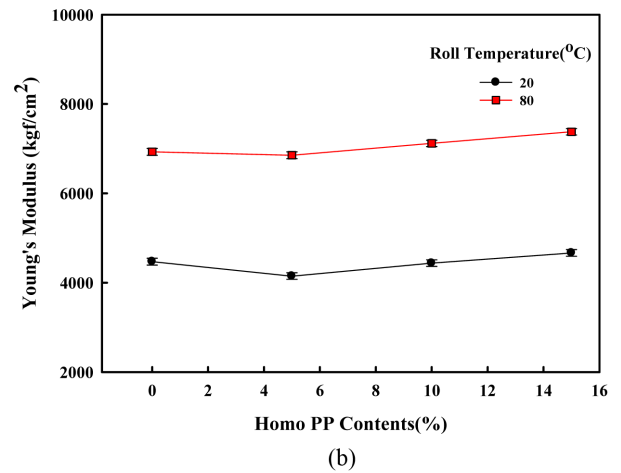
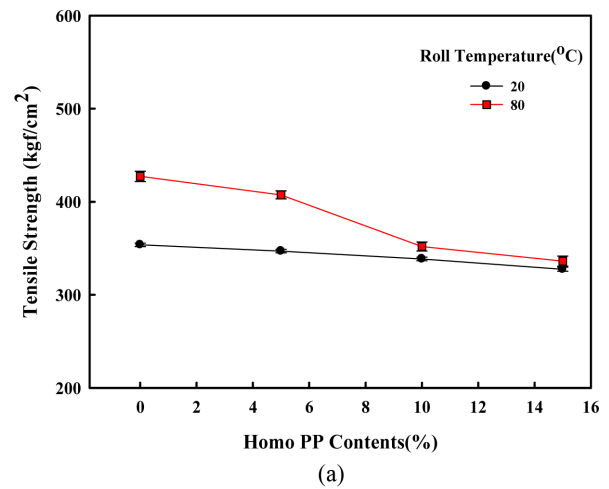


Figure 5. Mechanical properties of random PP films with homo PP having low melt viscosity: (a) tensile strength; (b) Young's modulus; (c) elongation at break.

사슬의 경직성에 의하여 신율은 현저히 감소함을 알 수 있으며 이에 따라 인장 강도 또한 감소함을 알 수 있다. 하지만, 탄성률에는 큰 변화가 없음을 보인다. 이러한 호모 PP 첨가

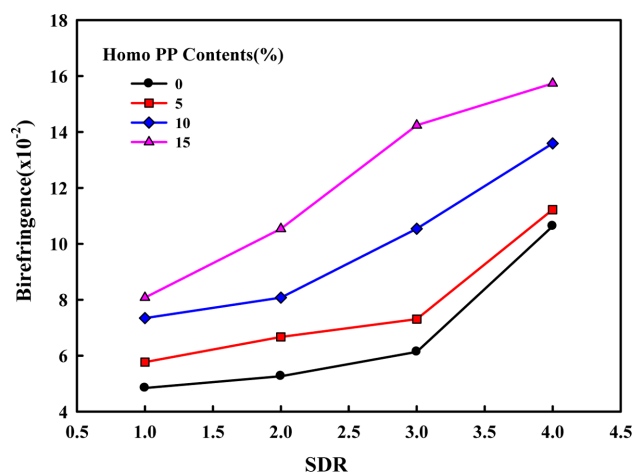


Figure 6. Orientation behavior of random PP films with homo PP having low melt viscosity.

가 필름의 기계적 특성에 미치는 영향은 서랭 필름에서 더 확연히 나타나는 것으로 보아 필름의 기계적 특성 변화는 호모 PP가 랜덤 PP의 결정화에 미치는 영향이 주된 요인임을 알 수 있다.

Figures 6에 호모 PP 첨가가 랜덤 PP 필름 연신에 미치는 영향을 이차 연신비(second drawdown ratio; SDR)에 따른 복굴절의 변화로 나타내었다. Figure 6에서 보는 바와 같이 호모 PP의 첨가에 의하여 연신에 의한 필름 배향이 현저히 증가됨을 알 수 있다. 연신에 의한 사슬 배향은 무정형 사슬 배향과 결정형 사슬의 배향이 동시에 일어나게 된다. 따라서 상대적으로 분자량이 작은 호모 PP는 랜덤 PP에 비하여 같은 힘으로 연신하였을 경우 보다 쉽게 사슬 배향이 일어날 것으로 판단된다. 이와 함께 Figure 2에서 보는 바와 같이 호모 PP에 의한 결정화도의 증가와 Figure 4에서의 구멍 크기의 감소 또한 결정 배향을 증가시켜 연신에 의한 배향이 증가되는 것으로 해석할 수 있다.

Figure 7에 SDR에 의한 PP 필름의 용융 온도 변화와 상대 결정화도의 변화를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 연신에 의한 용융 온도의 변화는 크지 않은 반면 연신에 의하여 결정화도가 증가되며 이러한 결정화도의 증가는 호모 PP의 첨가에 의하여 더 잘 일어남을 알 수 있다. 연신에 의한 결정화도의 증가는 필름 가공 시 냉각에 의한 결정화 과정에서 완전히 결정화되지 못한 결정이 연신에 의하여 결정화됨을 의미한다. 따라서 호모 PP 첨가에 의한 결정화도의 증가는 호모 PP에 의하여 결정화도가 증가되지만 이와 함께 완전하지 않은 결정도 상대적으로 더 많이 생성되었음을 의미하며 이러한 불완전한 결정들이 연신에 의해 완전 결정화가 이루어져 연신에 의한 결정화도가 더 증가되는 것으로 판단된다.

Figure 8에 연신에 의한 필름의 기계적 특성 변화를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 이차 연신을 하지 않은 필

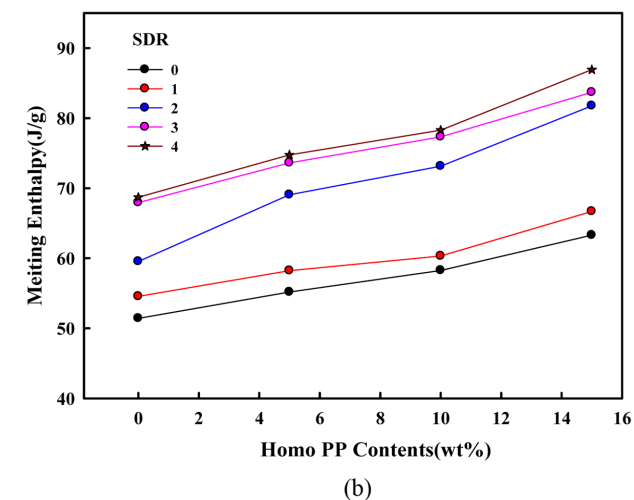
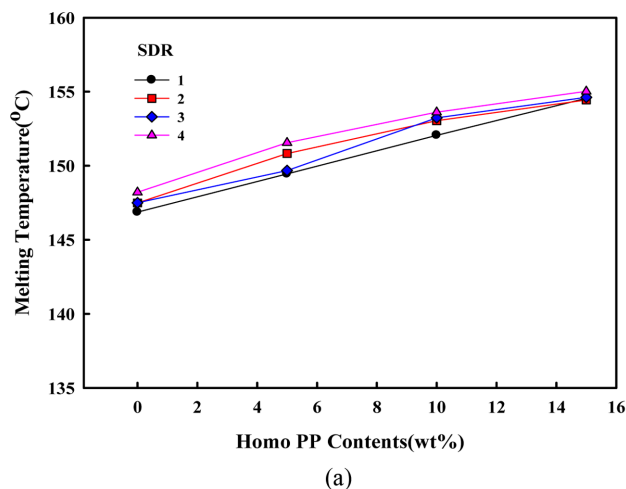


Figure 7. Thermal properties of oriented random PP films with homo PP having low melt viscosity: (a) melting temperature; (b) melting enthalpy.

름은 Figure 5에서 확인된 바와 같이 호모 PP의 첨가에 따라 기계적 특성이 오히려 감소하는 반면, 이차 연신 필름의 경우, 호모 PP 첨가에 의하여 인장 강도 및 탄성계수가 미연신 필름에 비하여 현저히 개선됨을 알 수 있으며 신율의 경우, 미연신 필름에서 호모 PP 첨가에 의한 신율 증가가 최대화됨을 알 수 있다. 이는 Figure 6과 Figure 7에서 확인된 호모 PP 첨가에 따른 배향 특성과 결정화도의 증가에 따른 결과로 해석할 수 있다.

결론

본 연구에서는 폴리프로필렌 용융 캐스팅 필름의 가공성 향상을 위하여 랜덤 PP에 저점도와 고결정성 특성을 갖는 호모 PP를 첨가하여 가공성 변화를 확인하고 이와 함께 필름 물성 변화를 살펴본다 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

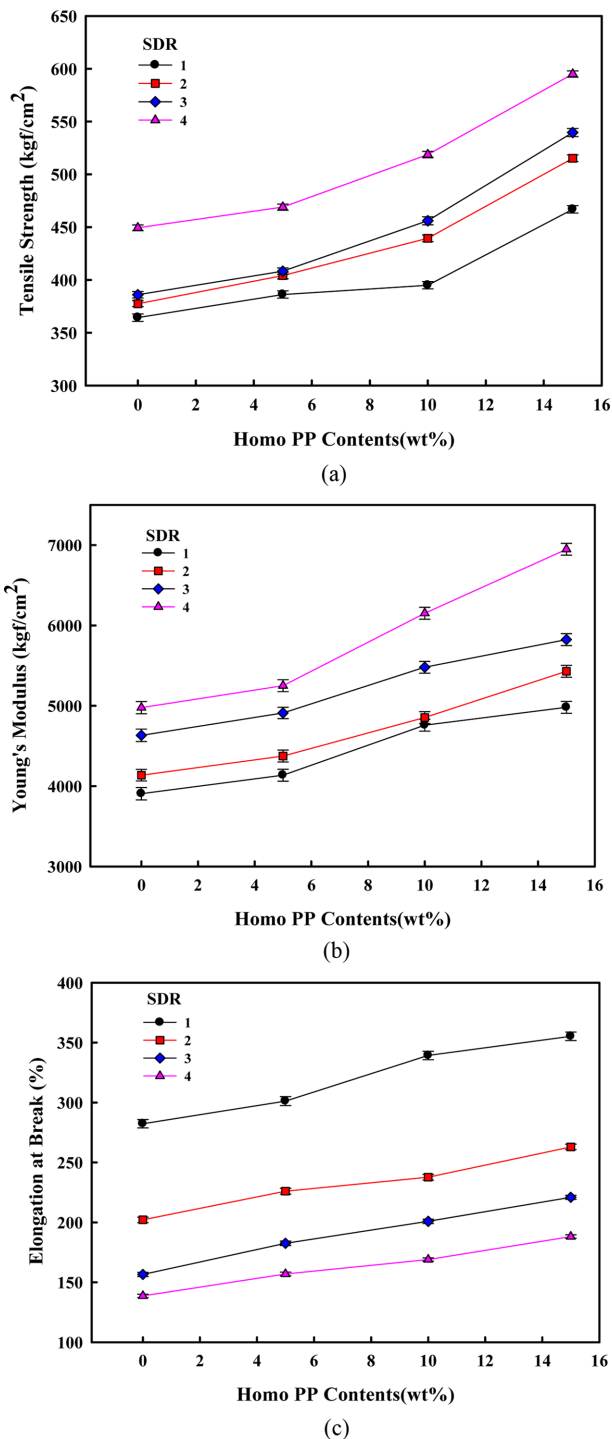


Figure 8. Mechanical properties of oriented random PP films with homo PP having low melt viscosity: (a) tensile strength; (b) Young's modulus; (c) elongation at break.

1. 분자량이 작은 호모 PP 첨가에 의하여 용융 점도가 감소하며 이와 함께 온도의 점도 의존성을 나타내는 activation energy가 증가되는 것을 확인하여 필름 가공성이 향상되는 것

을 알 수 있었다.

2. 고결정성 호모 PP 첨가에 의하여 랜덤 PP의 결정화도가 증가되며 결정 크기는 감소되는 형태학적 변화가 있음을 확인하였다.

3. 이러한 형태학적 변화는 필름의 표면 거칠기를 감소시키며 신율 및 인장 강도의 감소를 초래함을 알 수 있었다.

4. 호모 PP 첨가에 따른 형태학적 변화는 필름의 이차 연신에서 배향성을 현저히 향상시켜 연신 필름의 결정화도 및 기계적 특성이 증가됨을 알 수 있었다.

감사의 글: 본 연구는 경기도가 지원한 경기도 지역협력연구센터(GRRC) 사업(과제명: 유연 소재 정밀성형용 기능성 미세복합소재 개발(GRRC단국2016-B02))과 복합 기능 고분자 필름 개발(GRRC단국 2017-B01)의 지원으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. K. Marsh and B. Bugusu, *J. Food Sci.*, **72**, 39 (2007).
2. M. Ščetar, M. Kurek, and K. Galić, *Croatian J. Food Tech., Biotech. Nutri.*, **5**, 69 (2010).
3. S. Mangaraj, T. K. Goswami, and P. V. Mahajan, *Food Eng. Rev.*, **1**, 133 (2009).
4. S. Cheruthazhekatt and H. Pasch, *Anal. Bioanal. Chem.*, **405**, 8607 (2013).
5. C. R. Ashcraft and M. L. Kerr, U. S. Patent 4,650,721 (1987).
6. A. J. Vries, *Pure Appl. Chem.*, **53**, 1011 (1981).
7. V. V. Goncharenko, I. O. Mikulenok, D. G. Shvachko, and D. N. Shved, *J. Eng. Phys. Thermo.*, **83**, 1010 (2010).
8. S. H. Tabatabaei, P. J. Carreau, and A. Ajji, *Polymer*, **50**, 3981 (2009).
9. G. Lamberti and V. Brucato, *Chem. Eng. Proc.*, **44**, 1117 ((2005).
10. G. B. Kang, *Polym. Sci. Tech.*, **14**, 154 (2003).
11. Y. W. Kim and H. J. Kang, *Polym. Sci. Tech.*, **2**, 257 (1991).
12. V. Goncharenko, E. Kononchuk, I. Mikulionok, D. Shvachko, and D. Shved, *J. Technology Plasticity*, **37**, 69 (2012).
13. T. Lu'pke, S. Dunger, J. Sa'nze, and H. J. Radsch, *Polymer*, **45**, 6861 (2004).
14. H. J. Kang and J. L. White, *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 1228 (1990).
15. M. F. Bottin and M. Boudeulle, *J. Polym. Sci. Phys.*, **21**, 401 (1983).
16. S. Okajima, K. Kurihara, and K. Homma, *J. Appl. Polym. Sci.*, **11**, 1703 (1967).
17. S. H. Tabatabaei, P. J. Carreau, and A. Ajji, *Polymer*, **50**, 4228 (2009).
18. F. Sadeghi, S. H. Tabatabaei, A. Ajji, and P. J. Carreau, *Can. J. Chem. Eng.*, **88**, 1092 (2007).
19. N. G. Kumar, *J. Polym. Sci., Macro. Rev.*, **15**, 225 (1980).
20. J. J. Suñol, J. Saurina, R. Berlanga, D. Herreros, P. Pagès, and F. Carrasco, *J. Thermal Anal. Calor.*, **55**, 57 (1999).