

Controlled Rheology 폴리프로필렌에 관한 연구

최 병 오 · 윤 홍 식 · 조 춘 구

숭실대학교 공과대학 화학공학과

(1989년 3월 14일 접수)

A Study on the Controlled Rheology Polypropylene

Byung-Oh Choi, Hong-Sik Yoon, and Choon-Koo Zhoh

Dept. of Chem Eng., Soong Sil University, Chemical Engineering Seoul 156-743, Korea

(Received April 14, 1989)

요 약 : 압출기를 이용하여 blow 성형용 프로필렌수지(normal PP)에 유기과산화물을 첨가하여 controlled rheology(CR) PP를 제조하였다. 과산화물 첨가량에 따른 PP의 분자량과 분자량분포를 측정하고, 각 CR PP의 유연학적성질과 기계적성질 및 투명성을 측정, 비교하였다. 유기과산화물의 첨가량이 증가됨에 따라 CR PP의 다분산성지수는 8.2에서는 4.0으로 감소되었다. 용융지수와 고유점도의 변화로부터 과산화물에 의한 PP연쇄의 분해는 분자량이 높은 PP분자쪽에서 보다 현저하게 일어나는 것을 확인할 수 있었다. 전단강도 실험에서는 용융지수가 비슷한 값을 가지더라도 전단속도가 낮은 영역에서는 CR PP쪽이 normal PP보다 높은 강도를 표시하지만 전단속도가 높은 영역에서는 normal PP보다 낮은 강도를 표시하였다. 한편, 과산화물 첨가에 따른 PP의 입체규칙성, 결정성, 인장강도 및 신장율등은 크게 저하되지 않으면서 CR PP 필름의 투명성은 크게 향상됨을 알 수 있었다.

Abstract : The controlled rheology products(CR products) were obtained from the degradation reaction of normal polypropylene resin(blow molding grade) with mixing of organic peroxide in the extruder. Molecular weight distribution and rheological, mechanical and optical properties of CR products were measured according to the peroxide content. Polydispersity index of CR products were decreased from 8.2 to 4 with the increasing the peroxide content. And, from the relationship of melt flow rate and intrinsic viscosity, it show that degradation was occurred more effective at higher molecular weight portion than the lower molecular portion. The shear stress of CR products was higher than the normal polypropylene which has similar melt flow rate at low shear rate region, but reverse pattern was showed at high shear rate. High transparency film could be obtained from the controlled rheology of polypropylene with the peroxide mixing, without the loss of stereoregularity, crystallinity, melt flow properties and mechanical properties such as tensile strength and elongation.

서 론

Ziegler-Natta 촉매에 의해 제조되는 폴리프로필렌지는 중합조건 또는 촉매 자체의 불균일성 등에 의해서 비교적 넓은 분자량분포(MWD: molecular weight distribution)를 갖는다. 더우기 아직까지 중합조내에서 분자량을 제어하는 기술은 큰 진전을 보지 못하여 MWD가 5~10¹ 또는 그 이상의 값을 갖는 폴리프로필렌수지가 일반적으로 생산되고 있다.

그러나 polyolefin류의 고분자수지는 열안정성이 비교적 나빠 산화작용, 또는 free-radical형성체제에 의해서 쉽게 열화²가 일어나며, 이러한 열화반응에 의해서 분자량의 저하와 함께 분자량분포가 좁아진다는 사실이 오래전부터 알려져 왔다.³

분자구조상 3차수소를 갖는 폴리프로필렌은 열이나 빛 또는 산소등에 의해서 쉽게 분해되어 폴리머 라디칼을 형성하며, 이러한 폴리머 라디칼은 산소의 반응으로 peroxide를 거쳐 분해된다. 폴리프로필렌수지의 라디칼 분해반응기구에 대해서는 Beachel과 Beck^{4,5}, Tsuchiya와 Sumi^{6,7} 등 여러 학자들에 의해 연구되어 왔다. 그러나 다른 올레핀계 수지와는 달리 폴리프로필렌수지의 열화반응시에는 대부분이 주쇄가 절단되는 방향으로 열화가 진행되며, 측쇄의 절단도 수반되나 가교에 의한 겔화는 거의 일어나지 않는다⁸. 따라서 주쇄와 측쇄의 절단반응에 따른 분자량 저하로 폴리프로필렌수지의 인장강도, 용융점도, 연신율 및 결정화도의 저하 등 역학적 물리적 성질의 변화가 초래된다. 따라서 라디칼형성체인 유기과산화물을 첨가하면, 분해 radical은 폴리프로필렌 분자내의 tertiary 수소와 반응하여 polymer-radical을 형성하기 때문에 폴리프로필렌의 분해 반응을 촉진시키게 한다.

이와같이 유기과산화물을 이용하여 폴리프로필렌을 열화시켜 물성 및 입체규칙성을 크게 저하시키지 않고 분자량 및 분자량 분포를 조절하는, 이른바 controlled rheology(CR) 수지에 대한 연구는 1960년대부터 진행되어 왔으며, Ziegler-Natta 촉매

에 의해 중합조에서 제조가 어려운 저분자량, 혹은 분자량 분포가 좁은 폴리프로필렌 부직포, low denier 용, 낮은 가공 온도용 수지 제조 등의 특수 용도의 폴리프로필렌 제조에 이용되어 왔다. 그러나 아직까지 유기과산화물을 이용하여 폴리프로필렌의 분자량 및 분자량 분포 제어와 이들 수지의 물성에 대한 연구가 부족한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 폴리프로필렌에 일반적인 안정제 등의 첨가제 외에 유기과산화물을 첨가한 후 extruder내에서 열화시켜 분자량 및 분자량 분포를 제어하고 정상적으로 분자량이 제어되어 제조된 폴리프로필렌과 분자량 및 분자량 분포, 유동 특성, 기계적 성질, 결정화도, 광학적 성질 등을 비교 고찰하였다.

실 험

시료제조

5종의 순수한 폴리프로필렌수지(호남석유(주))에 기준배합으로 일정량의 안정제를 첨가(이하 정상품이라 칭함)하여 용융유동특성 비교시료를 제조하였으며, controlled rheology 수지(이하 CR 품이라 칭함)는 정상품종 B-110(Blow-molding grade)시료에 국한하여 유기과산화물을 첨가하여 제조하였다(Table 1).

정상품 제조시 안정제로서는 calcium stearate(Nippon oil社, $\text{Ca}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{O}_2)_2$), BHT(Yoshitomi社, 3,5-di-t-butyl-4-hydroxy toluene), Irganox 1076(Ciba Geigy社, n-Octadecyl-(4-hydroxy-3,5-di-t-butyl phenyl) propionate)를 사용하였고, 순수 PP 1000g에 calcium stearate 1.0g, BHT 1.5g, Irganox 1076 1.0g을 기준배합으로 첨가하여 시료제조시 열화를 억제하였다.

CR품 제조시 유기과산화물로서는 per-Kadox-14(Kayaku Noury社, 1,4-bis-(t-butyl peroxy isopropyl) benzene)를 B-110 정상품 시료 1000g당 0.10g에서 0.35까지 첨가하여 각 첨가량 별로 Henschel mixer내에서 10분간 혼합한 다음 pelletiz

Table 1. Melt Properties, Mechanical Properties and Molecular Weight Distribution of Pure and Controlled PP

Classification	Perkodox		[MFR]	[η]	Average			[σ_y]	[ϵ]	Remark
	-14 (g / 1000g)	Molecular Weight								
		$\overline{M}_n$			$\overline{M}_w$	MWD				
		($\times 10^5$) ($\times 10^5$)								
Vergin	B-110	—	0.90	2.55	—	—	—	—	—	Blow Molding grade
	FO-120	—	1.55	2.25	—	—	—	—	—	Bopp grade
	Y-130	—	4.2	1.89	—	—	—	—	—	Flate Yarn grade
	J-150	—	8.5	1.67	—	—	—	—	—	Injection Molding grade
	FR-160	—	15.4	1.51	—	—	—	—	—	Fibre grade
Normal	B-110A	—	1.0	2.42	0.47	3.85	8.2	322	640	Stabilizer, added
	FO-120A	—	1.8	2.16	0.43	3.84	8.8	345	520	
	Y-130A	—	4.4	1.79	0.34	2.79	8.1	341	540	
	J-150A	—	8.0	1.66	0.25	2.60	10.1	348	540	
	FR-160A	—	14.8	1.46	0.20	2.10	10.6	340	540	
Controlled	B-110B	0.10	2.2	1.97	0.55	3.26	5.9	322	620	
	B-110C	0.15	3.0	1.83	0.47	2.68	5.7	322	640	
	B-110D	0.20	4.1	1.72	0.47	2.44	5.2	321	660	
	B-110E	0.25	5.4	1.57	0.43	2.22	5.1	310	610	
	B-110F	0.30	7.8	1.50	0.44	2.01	4.6	304	610	
	B-110G	0.35	10.4	1.37	0.44	1.82	4.2	304	600	

[MFR] : melt flow index(g / 10min). [η] : intrinsic viscosity (dl / g)[σ_y] : yield strength(kg / cm²) [ϵ] : elongation(%)

er에 의해서 제립화시켰다⁹. 기타, 분석용 시약인 tetraline, heptane 및 trichlorobenzene 등은 특급 시약을 사용하였다.

MFR, [η], 및 용융유동특성측정

Melt flow rate(MFR)의 측정은 melt indexer를 사용하여 230℃, 2,160g하중 하(ASTM D1238)에서 측정하였으며, 고유점도([η])는 Autoviscometer (Sinkawa社, model AVS-1)을 사용하여 135℃에서 측정하였다. 이때 용매로서는 BHT 0.3%를 첨가한 tetraline을 사용하였다.

용융유동특성¹⁰은 Instron사의 Capillary Rheometer(model 3211)를 사용하여 shear rate 변화에 따른 shear stress를 측정하여 조사하였으며, 측정온도는 230℃, capillary의 diameter는 0.03inch, length는 1inch(L / D 33.3)를 사용하였다.

분자량 및 분자량 분포의 측정

분자량 및 분자량 분포의 측정은 Gel Permeation Chromatography (Waters社, Model 150C)를 사용하여 행하였으며 측정온도 135℃에서 mobile phase로는 trichloro benzene을 사용하였다. 얻어진 chromatograph로부터 수평균 분자량($\overline{M}_n$), 중량평균 분자량($\overline{M}_w$) 및 MWD($\overline{M}_w / \overline{M}_n$)를 구하였다.

인장 강도의 측정

인장 강도의 측정은 먼저 사출기를 이용하여 두께 2mm의 Sheet를 제작¹¹한 다음 gear oven내에서 annealing(50℃-20시간, 23℃-60%습도-24시간) 시킨 후 Universal Testing machine (Instron사, model 3211)으로 반복 측정하였다. 이때 cross-head speed는 30mm / min로 고정하였다.

Isotatic Index(II), 밀도 및 Haze

Isotatic index(II)는 heptane(boiling)으로 10 시간 추출 후 잔유분으로 계산하였다. 순수한 수지는 분말상 그대로 측정하였으며, 제립화된 시료는 분말상으로 분쇄하여 측정하였다.

밀도는 ASTM D1505에 준하여 밀도 구배관으로 측정하였다. 측정용 시료는 120℃에서 1시간, 120℃에서 측정온도 23℃까지 1시간에 걸쳐서 서냉후 23℃에서 1시간 더 annealing 시킨 후 측정하였다.

Haze 측정용 film은 T-die film 성형기(Modern Machinery사 model E-40)를 사용하여 폭 30cm, 두께 30μm의 casting film을 제조¹²하여 얻었으며, 이 film을 온도 23℃, 습도 60%의 항온 항습실에서 24시간 annealing 시킨 후 사용하였다. 측정은 Haz e meter(model NDH-2B)를 사용하여 ASTM D1 003에 준하였다.

결과 및 고찰

폴리프로필렌의 분해 Mechanism

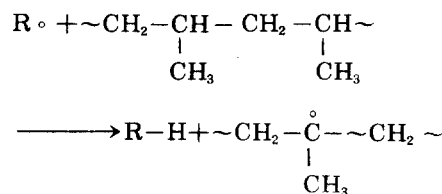
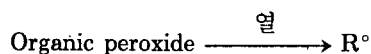
폴리프로필렌과 같은 α-olefine류의 고분자는 열안정성이 비교적 약해서 자외선, 산소 및 free-radical 형성제 등에 의해 주쇄가 쉽게 분해되며¹³ 가공시 이러한 분해가 일어나면 분자량 저하에 의해 용융점도 및 용액점도의 저하가 수반된다.

Benchell과 Beck⁴⁵는 산화에 의한 폴리프로필렌의 분해가 hydroperoxide와 peroxy radical을 경유하며 진행되는 mechanism을 제안하였으며, 또한 Tsuchinya와 Summi는 radical에 의한 폴리프로필렌의 분해기구를 β-scission 반응으로 설명하였다.

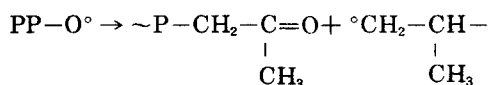
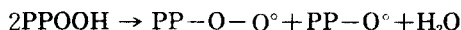
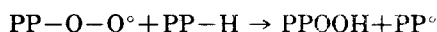
본 실험의 경우 유기과산화물을 첨가하여 폴리프로필렌을 처리하였으므로 라디칼에 의한 개시반응 단계를 거쳐 주쇄의 변화가 일어나게 될 것으로 생각된다. 더우기 본 실험에서는 공기중에서 반응을 시켰으므로 산화에 의한 분해와 β-scission에 의한 분해가 동시에 진행될 것으로 예측된다.

즉,

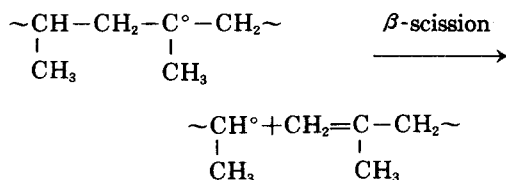
개시반응 :



산화분해 :



β-분해



유기과산화물 첨가에 따른 MFR 및 [η]의 변화

Fig. 1은 제립시 유기과산화물 첨가량 증가에 따른 CR품의 MFR과 [η]의 변화(Table 1 참조)를 도시한 것이다. Fig. 1을 보면 과산화물의 첨가량이 증가할수록 MFR은 증가하고 [η]는 감소하는 경향을 알 수 있다. 이러한 경향은 과산화물의 첨가량이 증가할수록 폴리프로필렌 주쇄의 분해 반응이 증가되어 분자량의 감소가 일어나기 때문으로 생각된다. [η]값은 주로 분자량에 의존되므로 [η]값의 변화는 분자량의 변화에 의해 주로 지배되나,¹⁴ 용융 특성의 하나인 MFR은 분자량 이외에도 Chain의 형태(예 : branch의 정도), 분자량 분포 등에 의해서도 영향을 받는다. 고분자의 용융점도에 대해서는 분자량의 영향이 크며 분자량 분포도 영향을 준다. 일반적으로 log[MFR]과 [η]사이에는 직선관계가 성립되며, 같은 평균 분자량이라도

분자량 분포가 클 경우 저분자량체가 회석제의 역할을 하여 MFR이 커진다.

Fig. 2는 정상품과 CR품의 $[\eta]$ 와 MFR와의 관계를 반대수 좌표에 도시한 것이다. $\log(\text{MFR})$ 과 $[\eta]$ 사이에는 서로 역비례 관계가 성립되는 것을 알 수 있으며, 기울기를 비교하면 정상품의 MFR에 비해 CR품의 MFR이 $[\eta]$ 의 변화에 의한 영향을 보다 적게 받는 것을 알 수 있다. 따라서 Fig. 2와 같은 결과는 폴리프로필렌을 유기과산화물로 열화시킨 CR품의 경우 분자량 분포가 좁아져서

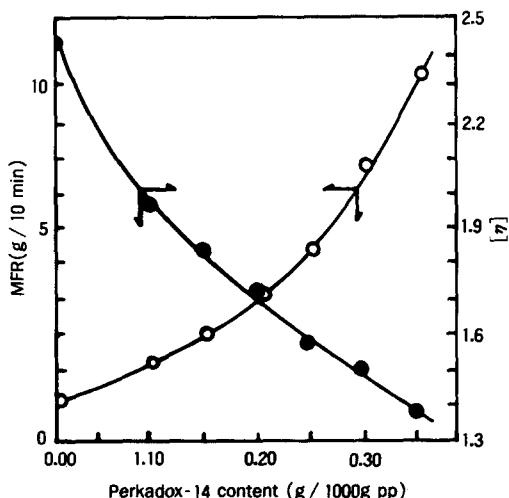


Fig. 1. Melt flow rate (MFR) and intrinsic viscosity (η) changes of controlled rheology products according to the peroxide, Perkadox-14 contents.

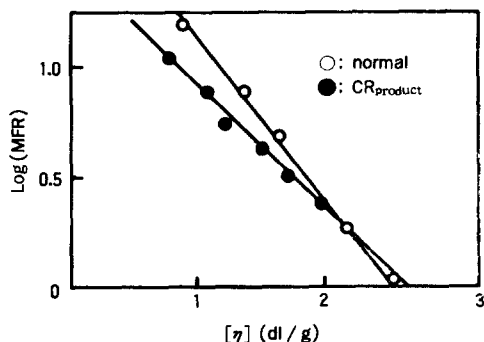


Fig. 2. Melt flow rate (MFR) vs, intrinsic viscosity (η) for normal and controlled rheology products.

분자량 감소에 따른 MFR의 증가율이 정상품에 비해 작아진 것으로 생각된다.

분자량 및 분자량분포의 변화

Fig. 3은 CR품의 GPC chromatogram을 과산화물 함량변화에 따라 나타낸 것이다. 유기과산화물의 첨가량이 증가할수록 분자량 분포곡선이 저분자량 쪽으로 이동된 것을 볼 수 있으며, 이동된 폭을 볼때 저분자량 영역의 분해 반응보다는 고분자량 영역의 분해반응이 더 많이 일어난 것을 알 수 있다. 또한 분자량 분포의 폭도 변화되고 있음을 알 수 있다. Fig. 4는 유기과산화물의 첨가량에 따른 CR품의 $\bar{M}_n$, $\bar{M}_w$ 및 MWD를 도시한 것이다. 유기과산화물의 첨가량이 증가해도 CR품의 $\bar{M}_n$ 은 큰 변화가 없는데 비해 $\bar{M}_w$ 는 점차 감소하는 경향을 알 수 있으며, 따라서 MWD도 감소함을 알 수 있다. 이는 유기과산화물에 의한 폴리프로필렌의 분해시 저분자량 영역의 분해보다는 고분자량 영역에서의 분해반응이 더 많이 일어나기 때문으로 생각할 수 있으며, 이와같은 유기과산화물에 의한 열화에 의하여 분자량 및 분자량 분포를 조절할 수 있음을 알 수 있다.

용융유동 특성의 변화

평균분자량 및 분자량분포의 크기가 성형시의

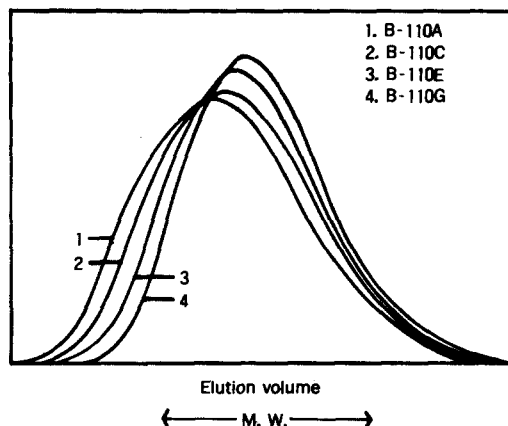


Fig. 3. GPC chromatograms of controlled rheology products according to the Perkadox-14 contents, some of chromatograms (B-110B, B-110D, B-110 F) are omitted for clarity.

유동특성, 즉 가공성에 미치는 영향을 검토하기 위하여 전단속도-전단응력의 관계를 Fig. 5에 표시하였다. 전체적으로 분자량이 클수록 전단속도가 클수록 큰 전단응력을 표시하나, 분자량 분포가 좁은 CR품의 경우(파선)가 분자량분포가 넓은

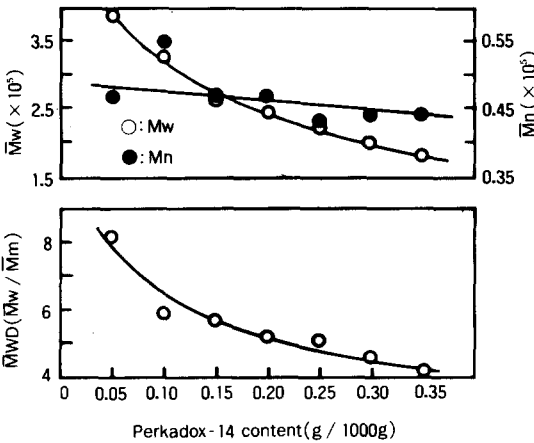


Fig. 4. Average Molecular Weight ($\bar{M}_w$, $\bar{M}_n$) and polydispersity (MWD) change of controlled rheology products according to the Perkadox-14 contents.

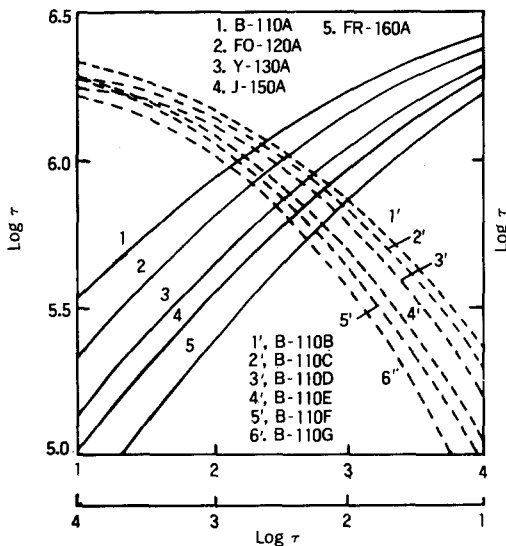


Fig. 5. Shear stress vs. shear rate for normal polypropylene (—) and controlled rheology products (-----)

정상품(실선)의 경우보다 전단속도 영역에서 변화가 작음을 알 수 있다. Fig. 6은 비교적 비슷한 MFR 값을 갖는 시료들의 유동특성을 비교해 보았다. MFR값이 1.8~3.0인 경우(실선) 낮은 전단속도에서는 B-110B(CR품)의 전단응력이 크게 나타나지만 높은 전단속도 영역에서는 FO-120A(정상품)의 전단응력이 다소 크게 나타남을 알 수 있다. 또한 B-110C와 FO-120A의 유동특성을 비교해보면, B-110C(CR품)의 MFR이 FO-120A(정상품)의 MFR보다 크지만 낮은 전단속도 영역에서는 비슷한 전단응력을 표시하다가 높은 전단속도에서는 CR품의 전단응력이 다소 작아짐을 알 수 있다.

이와 같은 현상은 Y-130A, B-110D 및 B-110E의 유동특성곡선(파선), Fig. 7의 J-150A, B-110F 및 B-110G의 유동특성곡선(실선), 그리고 FR160A와 B-110G의 유동특성곡선(파선)에서도 같은 경향이 나타나는 것을 알 수 있다.

이와 같은 결과를 종합해 보면 일반적으로 같은 MFR을 갖는 폴리프로필렌에 있어서 CR품은 정상품에 비해 낮은 shear rate 영역에서는 shear stress

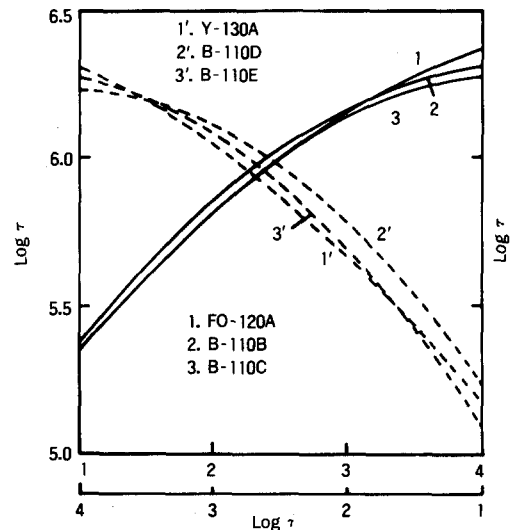


Fig. 6. Shear stress vs. shear rate for polypropylenes with different range of melt flow rate (—: (MFR) 1.8~3.0, -----: (MFR) 4.1~5.4).

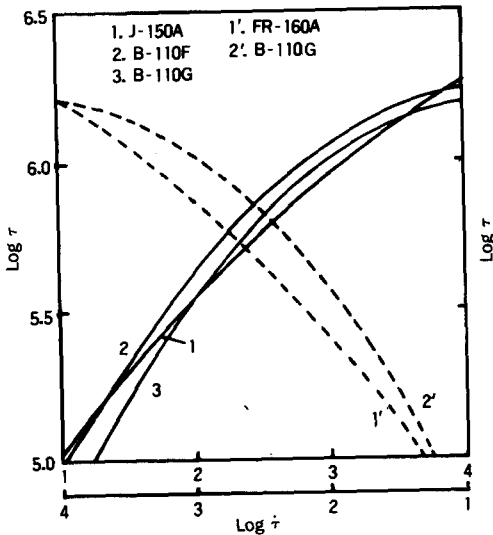


Fig. 7. Shear stress vs. shear rate for polypropylenes with different range of melt flow rate (—: (MFR) 7.8~10.4, ----: (MFR) 10.4~14.8).

가 다소 높은 경향을 보이며 높은 shear rate 영역에서는 오히려 shear stress가 작아지게 되는 경향을 보인다고 판단할 수 있다. 이는 분자량분포가 폴리프로필렌의 용융유동특성에 큰 영향을 미친다는 것을 의미하며, CR품의 경우 정상품과 동일한 성형성을 유지하려면 성형조건을 적절히 조절할 필요가 있다고 생각된다.

항복강도 및 신율의 변화

Fig. 8은 Table 1중의 정상품과 CR품의 항복강도를 도시한 것이다. 그림에서 정상품의 경우 MFR의 차이에 의해 항복강도는 큰 변화가 없으나, CR품의 경우는 MFR이 증가함에 따라 항복강도는 감소하는 경향을 보이며, 같은 MFR의 경우 정상품과 CR품의 항복강도를 비교해 보면 전 영역에서 CR품의 항복강도가 정상품의 항복강도보다 다소 낮은 경향을 보이고 있다.

한편 Table 1에서 신장율을 보면 CR품의 경우 대체로 큰 변화가 없으며, 600% 이상의 양호한 물성을 유지하였다.

고분자물질의 인장특성은 chain의 entanglement

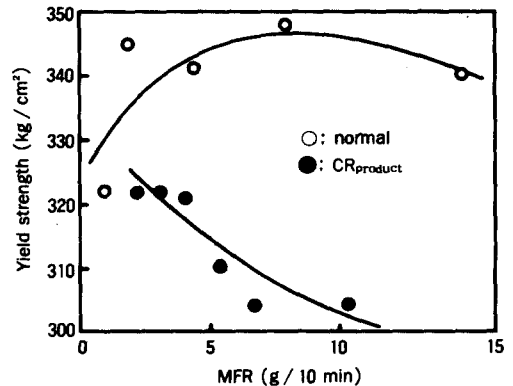


Fig. 8. Yield strength vs. melt flow rate for normal polypropylene and controlled rheology products.

가 큰 영향을 미치므로 고분자량 영역의 비율이 크게 작용한다¹⁵. 분자량 이외에도 결정화도, 구정(spherulite)의 크기 등도 영향을 준다¹⁶. 따라서 본 실험의 경우 CR품은 유기과산화물에 의한 분해반응이 앞서도 고찰한 바와 같이 고분자량 영역에서 더 많이 일어나 Fig. 8과 같은 결과가 나타나게 된 것으로 생각된다.

Isotactic Index(II), 결정화도 및 Haze의 변화

유기과산화물에 의한 열화가 폴리프로필렌의 입체규칙성과 결정화도 및 film의 투명성에 미치는 영향을 알아보기 위해 isotactic index(II), 밀도 및 haze를 측정하여 Table 2에 표시하였다. 여기서 결정화도는 밀도로부터 Natta¹⁷법으로 환산된 값이다. Table 2에서 정상품의 II는 Table 1의 순수한 수지의 II와 비교해 볼 때 약 0.8%정도 낮은 값을 나타내고 있는데 이는 제법시 첨가된 안정제와 열분해에 의해 생성된 저분자량체가 용매에 의해 용출되었기 때문으로 생각된다. CR품의 II는 유기과산화물의 첨가량이 증가할 수록 II도 감소하는 경향을 보이나 정상품에 비해 0.6~1.1% 정도의 감소를 보임을 알 수 있다. CR품의 경우 유기과산화물의 첨가량이 많을수록 II가 감소되는 이유는 분해반응에 의해 저분자량체가 형성되기 때문이며 유기과산화물에 의한 분해반응이 폴리프로필렌의 입체규칙성에는 영향을 주지 않는다고 볼 수 있

Table 2. Isotactic Index / Density, Crystallinity and Haze of Polypropylene Samples

Sample	Isotactic Index	Density (g / cm)	Crystallinity (%)	Haze (%)
B-110A	96.8	0.9070	64.8	3.3
B-110B	96.2	0.9055	62.9	0.3
B-110C	96.2	0.9060	63.6	0.3
B-110D	96.1	0.9060	63.6	0.3
B-110E	95.7	0.9058	63.3	0.3
B-110F	95.7	0.9058	63.3	0.3
B-110G	95.7	0.9068	64.6	0.3
FO-120A	97.0	0.9085	66.7	3.0
Y-130A	96.5	0.9086	66.8	2.1
J-150A	96.5	0.9084	66.6	1.6
FR-160A	96.3	0.9080	66.1	1.3

다.

또한 결정화도에 있어서는 정상품의 값이 64.8~66.8%, CR품은 62.9~64.6%로서, 전체적으로 볼 때 정상품의 결정화도에 비하여 CR품의 결정화도가 약간 낮은 값을 표시하고 있음을 알 수 있다. 밀도 측정시 동일한 열처리 후에 측정하였으므로 이러한 경향은 분해반응에 의해 chain의 말단 group 이 많이 생성되었기 때문이라고 생각할 수 있다. 그러나 결정화도의 저하 폭이 작기 때문에 기계적, 열적 성질에는 큰 영향을 미치지 않을 것으로 예측할 수 있다.

그러나 30 μ m casting film에 대한 haze 측정 결과를 보면 정상품의 경우 3.3에서 1.3으로 MFR이 증가할 수록 haze 값이 다소 감소하는 경향을 나타냈으나, CR품의 경우 모두 0.3의 값을 보여 정상품에 비해 투명성이 매우 우수한 것으로 나타났다.

일반적으로 고분자물의 투명성은 결정화도가 작을 수록¹⁸, 분자량이 작을 수록¹⁹, 분자량 분포가 좁을 수록²⁰ 커진다. 따라서 본 실험의 경우 결정화도는 정상품과 CR품이 서로 큰 차이가 나지 않으므로 결정화도가 투명성에 미치는 영향을 무시할 수 있을 정도라고 생각된다. 그러나 정상품의 경우 MFR이 증가할 수록 투명성이 다소 향상되는 것은

분자량의 감소 때문이고, CR품의 경우 haze 값이 0.3으로 같은 값을 표시하나 서로 다른 MFR 값을 갖는 점으로 보아 film의 투명성에는 분자량 분포의 영향이 크게 작용된다고 생각할 수 있다.

결 론

폴리프로필렌에 산화방지제 및 유기과산화물을 첨가하여 압출기 내에서 열화시켜 폴리프로필렌의 분자량 및 분자량 분포의 제어를 시도하였으며, 유기과산화물 첨가량에 따라 Mw 3.8×10^5 에서 1.8×10^5 , Mw/Mn 8.2에서 4.2까지 변화시켜 보았다.

이들 CR품들과 중합시 중합조에서 분자량이 제어된 정상품들과의 입체규칙성, 결정화도, 인장강도, 용융유동특성 및 투명성 등의 변화를 비교 조사하였다.

CR품의 입체규칙성, 결정화도 및 인장강도는 유기과산화물의 첨가량이 증가함에 따라 약간 감소하는 경향을 보였으나 정상품에 비해 크게 저하되지 않는 안정된 물성을 유지하였다.

CR품의 용융유동특성 조사결과 정상품에 비해 낮은 shear rate영역에서는 shear stress가 상대적으로 다소크게 나타났으나, 높은 shear rate영역에서

는 오히려 작아지는 경향을 보였으며 이는 분자량 분포의 폭이 좁아진 데 기인한 현상으로 판단되었다. 또한 CR품은 분자량 분포의 폭이 좁아짐에 의해 정상품에 비해 매우 우수한 투명성을 나타내어 폴리프로필렌 film-grade의 고투명화에 대한 가능성을 보여 주었다.

참 고 문 헌

1. K. Y. Choi and W. H. Ray, *Polymer*, **8**, 17 (1984).
2. British Patent, 1,442, 681(1972).
3. W. C. Sheehan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **3**, 2359 (1964).
4. H. C. Beachell and D. L. Beck, *J. Polym. Sci.*, Part A, **3**, 457(1965).
5. D. J. Carlsson, F. R. S. Clark, and D. M. Wiles, *Textile Res. J.* **46**, 590(1976).
6. A. Garton, D. J. Carlsson, and P. Z. Sturgeon, *Textile Res. J.* **47**, 423(1977).
7. Y. Tsuchiya, and K. Sumi, *J. Polym. Sci.*, Part A-1, **7**, 1599(1969).
8. 猿渡健市, 田端豊, "酸化防止劑 Handbook", 大成社, 1976, P. 6
9. 村上健吉, "狎出成形", *Plastic Age*, 1976, P. 207
10. S. C. Einhorn and S. B. Turetzky, *J. Appl. Polym. Sci.*, **8**, 1257(1963).
11. 瀬戸正二, "射出成形", *Plastic Age*, 1980, P. 146.
12. 村上健吉, "狎出成形", *Plastic Age*, 1976, P. 216.
13. H. H. G. Jellinek, "Aspects of Degradation and Stabilization of Polymers", Elsevier, 1978, p. 92.
14. P. Parrini, *Makromol. Chem.*, **38**, 27(1960).
15. D. W. Van Krevelen, P. J. Hoftyzer, "Properties of Polymers", Elsevier, 1976, p. 17.
16. R. D. Deanin, "Polymer Structure, Properties and Applications", Cahnners Publishing Co., 1972, P. 316 & p. 352
17. 金弘在, "폴리프로필렌수지", 대광서림, 1976, P. 345.
18. "Modern Plastics Encyclopedia 1968", McGraw-Hill, 1967, p. 19
19. F. W. Billmeyer, Jr., "Textbook of Polymer Science", 2nd ed., John Wiley & Sons, 1971, p. 237
20. "Modern Plastics Encyclopedia 1968", McGraw-Hill, 1967, p. 545