

고투명 폴리프로필렌 시트

홍영기·김문선·장옥 / (주)SKC 중앙연구소 필름개발실

1. 서론

폴리프로필렌(이하 PP)은 1953년 이탈리아의 Natta교수가 Montecatini사와 공동연구를 통해 Ziegler형 촉매를 사용한 폴리프로필렌 수지(Isotactic polymer)를 만든 이래 현대산업에 가장 주요한 산업 소재의 하나가 되었다.

Montecatini사가 1957년 처음으로 산업화에 성공하였고 그 후 미국의 Hercules사, 영국의 ICI사, 독일의 Hoechst사, 네덜란드의 Shell사 등이 동일한 기술을 이용하여 제품화에 성공했다.

일본에서도 1962년 삼공화학, 삼릉유화, 주주화학이 동일한 기술을 도입하여 생산을 시작했다. 이와는 별도로 미국의 Avisun사가 Ziegler-Natta촉매에 제3의 성분을 첨가한 기술을 개발하였고 이를 1963년 칫소가 도입하여 산업화에 성공하였다. 새로운 소재를 열망하던 사회의 폭발적인 수요가 이루어짐에 따라 개발도 활기를 띄게 되었다.

1968년 일본의 삼공유화학은 또다른 자체 개발한 기술을 이용하여 기업화했고 이어 우부홍산과 일본올레핀화학이 미국에서 개발된 Rexall사와 Eas-tman사의 기술을 도입하여 1969년부

터 생산을 시작했다.

초기 폴리프로필렌은 충격강도의 저하, 투명성 부족, 내열성 불량 등으로 많은 문제점이 있었으나 오랜 기간에 걸친 연구를 통하여 (표 1)과 같은 개선된 물성을 가지게 되었다. 특히 필름상태에서 투명성을 유지하고 내열성 향상을 도모하기 위해 에틸렌과 random 공중합한 개질품이 1964년 처음 시장에 선보인 이래 지금까지 투명을 필요로 하는 용도로 널리 사용되고 있다. 또 투명성을 개선하기 위한 방법으로 결정크기를 조절할 수 있는 핵제를 개발하여 사용함으로써 물체를 투시할 수 있을 정도로 투명성은 개선되었지만 아직까지 유리와 같은 투명수준에는 도달하지 못한 실정이다.

2. 시트시장

시트라는 의미의 정의는 일반적으로 가공된 플라스틱 제품중 두꺼운 것을 지칭하나 나라마다 정의가 달라 일본에서는 200μ 이상, 미국에서는 750μ 이상의 제품을 말한다. 그러나 여기에서는 두께와 관계 없이 무연신된 플라스틱 제품을 시트라고 정의하며 그 상반된 개념으로 연신된 경우를 필름이라고 부르기도 한다.

[표 1] PP Resin의 일반적 물성

항 목	물성범위	단 위
밀도	0.88~0.91	g/cm ³
열융합 범위	163~205	℃
사용가능온도	-14~121	℃
연소성	◎	
기계적성	◎	◎(양호~ ×(불량)
인쇄적성	◎	
내유지성	△	

시트는 PS, PVC, PMMA, PE, PP, PC, PA 등을 원료로 단층생산을 주로하고 있으나 PVDC, EVOH, MPPO, Nylon 등을 이용한 공압출 시트의 시장규모도 상당하다.

수지는 용융 압출법에 의한 Casting으로 생산되며 용도에 맞게 적당한 크기로 Sheeting되어 직접 사용되거나 진공, 열·압공을 이용해 성형 또는 타소재와의 Lamination 또는 인쇄되어 사용되고 있다. 대표적인 용도로는 각종 식품, 공업제품, 잡화 등의 포장재, 화일홀더 등과 같은 문방구, 자동화 내장재 등과 같은 공업용 재료 등이 있으며 최근 후가공 기술의 비약적인 발전으로 그 용도는 점차 확대되고 있는 추세이다.

일본시장의 경우, 1992년을 기준으로 볼 때 범용수지 시트의 국내 수요량은 6백만톤 / 년이며 그 중 투명 시트를 약 40%인 2십4만톤으로 추정하고 있다.

[그림 1]에 나타난 바와 같이 PS, PVC, PP, PET, PC 등의 순으로 범용 시트시장을 형성하고 있으며 이중 PS 시트가 전체 시트 시장의 절반가량을 차지하고 있다.

반면 투명 시트의 경우에는 비결정 수지로 투명성이 뛰어난 PVC가 반 이상을 점유하고 그 다음이 OPS 시트이다. PP시트는 전 시트 수요의 25%를 점하고 있지만 투명시트의 비율

은 8%(시트 전체 시장의 3%)에 불과하다. 그 이유는 폴리프로필렌이 결정성 수지로 종래의 기술로는 시트 성형시 발생하는 결정화도 및 크기의 조절이 용이하지 않았기 때문이다.

A-PET를 소재로 한 PET시트 시장은 환경 무해성, 투명성을 장점으로 년 66%의 높은 성장률을 기록하고 있으나 아직 초기단계이고 PVC시트는 환경문제로 인하여 현재 A-PET나 PS시트로 대체되고 있는 추세이다. 또 PS시트 시장은 식품 용기를 중심으로 지속적으로 성장하고 있으며, PS시트는 전자제품이나 자동차 내장재와 같은 고부가 가치 제품 등의 용도로 시장이 급성장할 것이라고 예상된다.

일본업체가 투명 PP시트에 관심을 갖게 된 것은 15년 전부터이나 국내의 경우 그 역사는 미천하여 불과 몇 년 전부터 연구개발이 시작되어 최근 신제품이 출하되고 있는 실정이다.

일본시장의 경우 92년 20,000톤의 내수시장이 형성되었고 이는 전체 투명 시트 시장의 8% 수준에 불과한 양이며 용도로는 식품용 열성형 용기에 한정되어 있는 실정이다.

이렇게 시장수요 및 용도에 한계를 느끼는 이유는 품질적으로 요구 물성을 만족시키기 어렵고 가격적으로 높은 이익을 얻을 수 없었는 이유가 있지만 그 보다도 고투명 PP시트를 PS나 PVC에 대체해야 할 필요성을 아직까지 느끼지 못하는 환경적 요인이 가장 큰 이유라고 본다.

그러나 산업의 발달로 우리회사가 환경과 삶의 질에 많은 관심을 갖게 되고 고투명 PP시트가 품질적으로나 가격적으로 대체사용 할 수 있을 정도의 수준으로 향상되어 이제 서서히 시장수요가 증가되고 용도가 개발되고 있는 초



[표 2] 주요 PP결정구조 비교

구분	α 형 결정	β 형 결정	γ 형 결정
용융점(°C)	175	145~150	-
밀도(g/cm ³)	0.936	0.921	0.954
결정구조	단사정계	육방정계	삼사정계

보단계에 접어들고 있어 이제 우리도 이에 대한 관심을 가질 필요성을 느끼게 되었다.

보다 급속하게 투명 PP시트의 수요를 증가시키기 위해서는 품질의 저하없이 생산성을 유지할 수 있는 후가공 기술의 개발 필요성도 간과할 수 없다.

3. 고투명 폴리프로필렌 시트

3.1. 투명과 이론

폴리프로필렌은 대표적인 입체규칙성 고분자로서 그 성질은 분자량 분포와 입체규칙성의 영향을 받는다. 일반적으로 비닐계고분자(CH₂=CH-R)_n은 치환기 R의 배치에 따라 아이소타틱, 신디오타틱, 어택타틱이라고하는 3종의 입체화학구조를 갖는다.

폴리프로필렌은 대부분이 아이소타틱으로 고결정화된 폴리머이지만 중합시에 부생한 어택타틱형을 소량 함유하고 있어 이 비율은 폴리프로필렌의 기계적 성질에 큰 영향을 미친다. 폴리프로필렌의 성질은 입체규칙성에 따라서도 영향을 받으므로 분자량, 분자량분포와 함께 아이소타틱 부분의 비율 즉 택티시티(tacticity)의 관리가 필요하다.

PP수지는 대표적인 결정성 수지로 용융상태에서 냉각하면 결정이 생성된다. 결정의 크기가 커질수록 광산란이 많아져서 투명성도 떨어지게 된다. PP결정의 크기는 보통 직경이 150Å, 두께가 50~60Å 정도로 [표 2]에 나타나 있는

바와 같이 크게 3종의 서로 다른 결정구조가 존재하고 있는 것으로 알려져 있으나 이중 γ 형 결정은 상온에서 불안하여 일반적으로 폴리프로필렌의 결정구조는 크게 α 형 결정과 β 형 결정(스메티카)으로 대별된다. α 형 결정은 단사정계의 결정구조를 가지고, β 형 결정은 육방정계의 결정 구조로 결정이 작고 빛의 투과율이 높다는 특징을 가지고 있다.

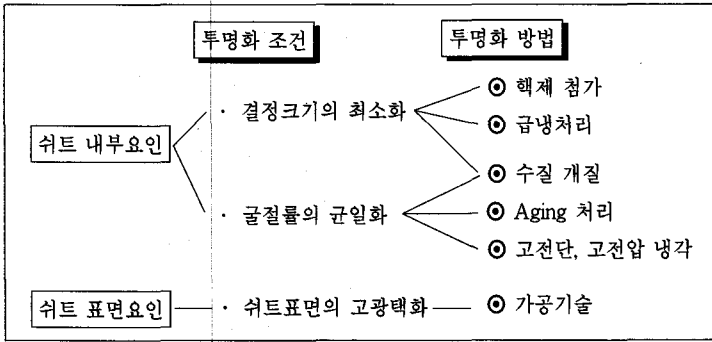
이러한 결정의 형성은 용융온도나 결정온도에 따라 크게 영향을 받으며 핵제에 의해서도 선택적으로 형성되는 것으로 알려져 있다.

PP시트의 투명성은 [그림 2]에 있는 것처럼 시트 표면에 의한 요인으로 나눌 수 있고, 양자의 조건이 갖추어졌을때 비로서 투명한 시트를 얻을 수 있다. 그 내부적인 조건으로는 결정의 크기가 아주 작게하여 빛의 반사나 산란이 없어야 하며 균일하게 하여 결정과 비결정 간의 굴절율의 차이가 없도록 해야 한다. 또 시트 표면의 광택을 높게 하여 공기와 시트 표면사이의 경계면에서 빛의 난반사가 없어야 한다. 이렇듯 PP시트의 투명화에는 여러가지의 다양한 접근방법이 있으며 어느 한가지 단독방법으로는 불충분한 경우가 많으므로 이런 요소들을 복합적으로 고려할 필요가 있다.

고투명 PP시트는 [그림 3]과 같은 방법을 통하여 제조되며 개량하는 방법은 수지를 개질하는 방법과 아울러 핵제 등의 투명개량제 첨가에 의한 결정형태와 결정크기의 조정기술이 많이 이용되고 있지만 개질된 원료를 사용하여도 종래의 시트 성형 기술로는 냉각제어나 시트 표면의 평활성 제어 등의 문제가 있어 원하는 수준의 투명 시트를 생산하는데는 한계가 있다.

이렇듯 투명성이 우수한 PP를 얻는 것은 가

[그림 2] PP시트의 투명성 개성방법



시광의 파장(1 μ m)보다 작은 결정을 어떻게 만드느냐에 달려있다고 해도 과언이 아니며 핵제도 이런 목적을 위하여 개발된 것이다.

1) 공정 최적화

에틸렌 분자와 공중합시키거나 핵제를 사용한다고 해서 투명성이 유지되는 것은 아니며 압출할때 급냉시키는 공정조건이 필요하며 결정크기가 작은 β 형 결정의 선택적인 성장을 유도하여 시트의 투명화를 얻기 위한 방법중의 하나로 급속냉각공정이 사용된다.

이것은 PP의 결정화를 억제하는 효과를 이용하는 기술로 강성도를 향상시킨다는 점에서도 바람직하며 주로 냉각롤과 냉각롤, 벨트와 벨트, 또는 벨트와 냉각롤간의 압착을 이용하는 방법이 일반적으로 사용된다. 물에 의해 급냉하는 방법은 냉각효율에 한계가 있어 냉각수조를 거치도록 하는 방법이 일부 실용화된 단계이다. 그러나 냉각수조 방식은 500 μ m 정도의 두께까지는 투명성이 우수한 시트를 얻을 수 있으나 생산성에 한계가 있고 입수시 전단응

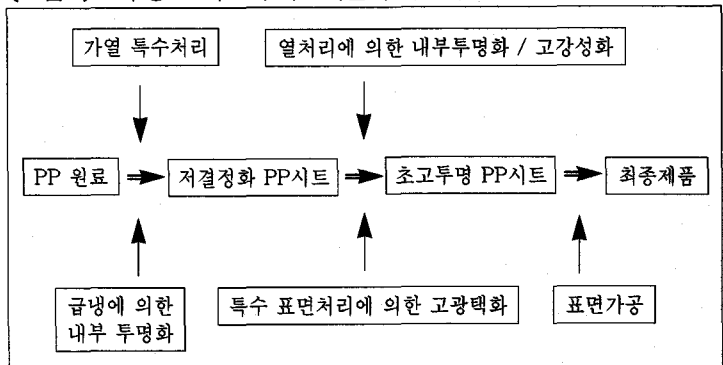
력으로 인한 시트 표면에 물결 방향으로 거칠어지는 현상 (Shark Skin)이 발생한다.

수지를 용융 상태에서 냉각 결정시킬때 α 형 결정과 β 형 결정의 성장속도는 그 결정온도에 크게 영향을 받게 되어 압출온도와 냉각온도와의 균형이 필요하다. 결정온도에 따른 α 형 결정

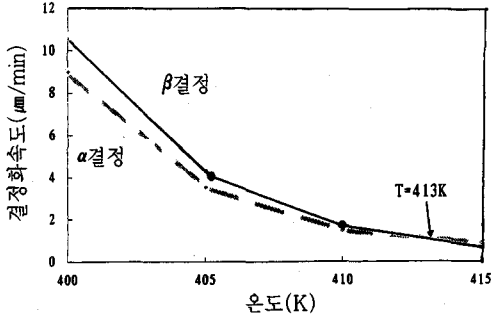
의 β 형 결정의 결정속도를 나타낸 [그림 4]에 따르면 413°K(140°C)를 분기점으로 α 형 결정과 β 형 결정의 결정속도가 반전되는 것임을 알 수 있다.

Aizlewood와 Beckett 등의 연구개발에 따르면 상온에서 403°K(130°C)의 온도범위에서 β 형 결정이 주로 형성되고 410°K(137°C) 이상의 온도에서는 주로 α 형 결정이 현상된다고 보고하였다. 이에 원료 수지가 다이를 통하여 용융압출되어 급속 냉각을 통하여 용융온도에서 α 형 결정이 주로 생산되는 130°C에 도달하는 시간이 짧을수록의 α 형 결정의 성장을 억제할 수 있다. 냉각조건에 따른 결정의 특성과 구조는 [표 3]에 비교되었다.

[그림 3] 고투명 PP시트의 제조기술과 기능화



[그림 4] α 결정과 β 결정의 온도별 결정화속도 비교



[표 3] 냉각속도에 따른 PP의 결정구조 및 물성

구분	서냉	급냉
결정구조	α 결정구조	β 결정구조
결정화도	↑	↓
결정크기	↑	↓
물성투명성	×	○
점탄성	○	×
강도	○	×

2) PP 수지 개질

이무리 급냉을 하고 핵제를 첨가하여 투명성을 개선하고자 하여도 폴리프로필렌의 단위중합 하에서는 그 한계가 있으며 미세한 결정을 미세하게 성장하기 위하여 저분자 단량체와의 공중합이 필요하다. 현재 주로 사용되고 있는 것은 에틸렌과의 공중합체이나 반드시 이에 한정된 것은 아니다. 공중합시키는 방법에 따라 랜덤공중합체와 블록공중합체가 있으며 랜덤공중합체 일 경우에는 프로필렌과 에틸렌의 혼합가스를 동시에 중합하는 것이며 프로필렌 사슬중에 에틸렌이 랜덤분포하여 에틸렌이 프로필렌의 결정화를 억제하는 효과를 얻을 수 있다. 에틸렌함유량이 20몰%이면 결정이 나타나지 않고 30몰%에서는 완전히 무정형이 된다는 것은 [그림 5]의 열분석결과를 통해서도 알 수 있다.

이 경우 에틸렌 함량에 따라 용점과 결정화

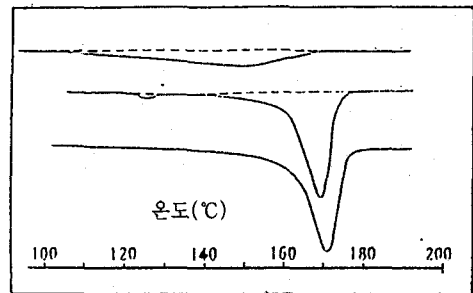
도가 저하되는데 단순히 용점이 저하될 뿐 아니라 저온측으로 갈수록 꼬리를 길게 달고 있어 불완전한 결정이 많이 생성되고 있음을 짐작할 수 있다.

이론적으로 일정수준의 투명성을 얻기 위해서는 0.1내지 3몰%의 에틸렌이 함유되도록 공중합시키면 가능하나 이렇게 얻어진 PP수지는 일반적으로 강성이 낮아지는 결점이 있고 경시에 따라 내부의 저분자 물질들이 표면으로 전이되어 시트와 시트가 소위 블럭킹(Blocking) 현상이라고 부르는 뭉침현상이 발생하거나 흐림(Fogging)현상이 발생하여 보관이나 후공정상에 많은 어려움을 유발시키는 경우가 있다.

최근 개발된 메트로센 촉매에 의한 신디오택(Syndiotactic) PP는 결정화도 및 결정크기가 기존 PP에 비해 1/10~1/50으로 투명성은 매우 우수하나 물성이 불안정하여 아직 산업적으로 응용하기에 이른 감이 있다.

이밖에 프로필렌을 중합한 다음 미반응 프로필렌을 제거하고 에틸렌을 중합시킨 블록공중합체는 폴리에틸렌과 폴리프로필렌을 단순히

[그림 5] 폴리프로필렌의 에틸렌 함량에 따른 열분석결과



- (a) : Random PP(에틸렌 6.2% 함유)
- (b) : Block PP(에틸렌 7.3% 함유)
- (c) : Homo PP

블랜딩한 것과는 또다른 물성을 나타낸다. 블록 공중합체에서는 폴리에틸렌부에 의해 물성이 좌우되며 총체적으로 무정형부의 양은 극히 적고 따라서 탄성률은 단중합체와 유사하다. 이와 같이 블록공중합체의 경우에는 어느 정도의 탄성을 유지하면서 충격강도를 높이는 방법에서는 유효하지만 투명성은 오히려 떨어지는데 이는 결정화를 이룬 폴리에틸렌부의 분상상태가 불균일한 결과라고 생각하고 있다.

3) 핵제 효과

핵제란 단순히 결정의 크기를 미세화시켜 투명성을 향상시킬 뿐만 아니라 결정화속도를 증가시킴으로써 사이클다임을 단축시키는 한편 기계적 물성을 향상시키는 역할을 하는 첨가제를 말한다.

핵제를 적용하여 결정크기를 작게함으로써 시트를 투명하게 하는 방법은 오래전부터 사용되어 왔으며 결정의 미세화로 시트 표면 광택을 향상시키고 결정화도의 증가로 강성도를 개선되는 효과를 얻을 수 있는 많은 경험과 기술축적이 이미 이루어져 있다.

특히 우리가 원하는 용도의 투명성을 얻기 위하여 β 형 결정의 성장을 촉진시켜 PP시트의 투명도를 증대시키는 방안으로 β 형 결정의 선택적인 성장을 유도하는 핵제의 첨가가 상업적으로 많이 사용되고 있다. 일반적으로 가장 널리 사용되고 있는 γ -quinacridone red pigment(Permanent Rot E3B)는 이미 그 효능이 여러 학자들에 의해 입증되었고, β 형 결정함유율을 90%까지 얻을 수 있는 것으로 발표되었다.

핵제의 사용은 폴리머의 유형과 핵제의 물리적, 화학적 성질과의 상관관계에 따라 세심한

(표 4) 핵제의 광학특성개선효과

구분	Blown 필름			Cast 필름	
	무	유		무	유
압출온도(°C)	220	220	260	280	280
광택도(%)	19	28	40	71	65
Haze(%)	36	20	17	4	7

주의가 요구되며 공정조건, 요구물성 등을 고려하여 핵제를 선택할 필요가 있다. 핵제가 갖추어야 할 기본적인 특성을 다음과 같다. 첫째, 핵제는 폴리머에 젖어들거나 흡수되어야 하고 절대 용해되어서는 안되며 둘째, 핵제의 용융온도가 폴리머의 용융온도보다 높아야 하며 셋째, 핵제는 용융폴리머에 균일하게 분산되고 가능한 한 입자크기가 1~10 μ m범위내의 미세한 입자로 구성되어야 한다.

또 핵제의 종류는 다음과 같은 세가지 유형으로 분류되는데 그 내용은 첫째, 무기물 첨가제로는 Talc, Silica, Kaolin 등이 있으며 둘째, 유기화합물 첨가제로는 Mono or Polimerboxylic acid salt, Pigment 등이 있으며 셋째, 단순 폴리머로는 Ethylene / Acrylic ester copolymer가 사용되고 있다.

이렇게 선택된 핵제는 시트의 광학특성에 많은 영향을 미치게 되는데 (표 4)에는 그 효과를 비교하였다.

이 (표 4)에서 알 수 있는 바와 같이 핵제를 사용하면 투명성이 개선되어 일정온도까지는 압출온도가 높을수록 투명성이 좋아지고 있으나 Cast 필름처럼 고온에서 압출되는 경우 핵제를 넣으면 오히려 투명성이 저하되는 현상을 보이고 있어, 핵제를 사용하는 경우 적당한 압출 온도의 선택이 필요하다는 사실을 알 수 있다. □