

# Modified PP and PE

명 희 수

Polyethylene, polypropylene으로 대표되는 polyolefin은 기계적강도, 내열성, 내약품성, 내수성, 전기절연성 등 각종 물성 및 성형가공성이 우수하며 가격이 싸서 우리들의 일상생활에 널리 사용되고 있다. Hoechst사(1955)와 Montedison사(1957)에 의해 각각 기업화된 HDPE와 PP는 매력적인 산업으로서 성장을 계속해 왔으며 그 결과 불과 35년만에 범용수지중에서도 중핵을 이루고 있다. 그러나 최근 몇년간 국내에서의 갑작스러운 신증설로 PP, HDPE LDPE 등의 polyolefin은 심각한 공급과잉 국면을 맞고 있으며 이로 인해 업체간의 경쟁은 날로 치열해지고 있다.

이렇게 심화된 경쟁국면에서 경쟁력을 유지하기 위해서는 기존재료의 개질 즉, 보다 고성능화, 고기능화 하는 것에 의해 고부가가치화할 필요가 있다. 또 산업이 발달함에 따라 물성에 대한 요구도 다양화하여 기존재료 만으로는 cost/performance의 balance 및 다기능검비를 요구하는 신용도에 유연하게 대처할 수 없게 되었다. 따라서 polyolefin 업계는 경쟁력제고 및 다양한 시장 needs에의 신속한 대처를 위해 중합수법, blend 혹은 alloy, 복합화 등의 수단을 통한 polyolefin의 개질을 널리 행하고 있다.

## 1. Polyolefin의 개질방법

Polyolefin계 수지의 개질방법을 살펴보면 표 1과 같다.<sup>1</sup>

PE의 경우 장쇄의 olefin comonomer에 의한 LLDPE, VLDPE의 개발 및 고압법 LDPE의 경우 극성 comonomer에 의한 기능성 부여 등의 중합에 의한 개질을 제외하면 성형가공에 의한 개질에 한정되어 있다. 이에 반해 PP의 경우, 중합에 의한 개질, blend 혹은 alloy에 의한 개질 및 복합화에 의한 개질등 모든방법에 의한 개질이 폭넓게 행하여져 시장확대의 가능성이 가장 높은 수지임을 알 수 있다.

한편 polyolefin의 개질을 목적에 따라 분류하면 표 2와<sup>1</sup>

같은데 역시 PP가 다양한 목적으로 개질되어 가전, 잡화에서 자동차분야까지 날로 다양해지는 시장 needs에 적응하여 수요를 확대해 가고 있다. 이하에 polyolefin의 개질을 중합에 의한 개질, blend 혹은 alloy에 의한 개질 및 복합화에 의한 개질로 나누어 최근의 동향에 대해 개략적으로 정리한다.

표 1. Polyolefin의 개질(방법)

개 질 방 법	LDPE	HDPE	PP
수지자체의 개질	○	-	○
Blend, Alloy에 의한 개질	-	-	○
Compound에 의한 개질	-	-	○
성형가공기술을 이용한 개질	○	○	○

표 2. Polyolefin의 개질(목적)

개 질 목 적	LDPE	HDPE	PP
물성/성형성 Balance 향상	○	-	○
투명성 개량	○	○	○
고강성, 고내열성(ENPLA화)	-	-	○
Soft화, Elastomer화	○	-	○
Barrier화	○	○	○
접착성, 친화성, 친수성 부여	○	○	○
연신, 배향에 의한 성능의 발전	○	-	○



명희수

1985 한양대 섬유공학과(공학사)  
 1987 한양대 섬유공학과(공학석사)  
 1987~ 호남석유화학(주) 대덕연구소  
 현재 책임연구원

## Modified PP and PE

호남석유화학(주) 대덕연구소(Hee Soo Myung, Daeduk Research Inst., Honam Petrochemical Corp., 127 Jang Dong, Yooseong, Daejeon 305-343 Korea)

## 2. 중합에 의한 개질

Polyolefin의 개질목적은 크게 두가지로 나누면 고기능화와 고성능화로 나눌 수 있다. 이중 중합에 의한 개질은 주로 고기능화에 집중되어 있으나 중합된 기능성 polyolefin은 polymer alloy 등의 상용화제(compatibilizer)로 사용되어 polyolefin의 고성능화에 활용되고 있다.

기능화한 polyolefin의 장점을 유지하면서 단점을 개량하거나 혹은 신기능을 추가하는 것이다. Polyolefin은 성형 가공성, 기계적물성, 전기절연성 등이 우수하지만 무극성, 결정성이기 때문에 접착성, 도장성, 염색성, 인쇄성 등의 2차 가공이 곤란할 뿐만 아니라 티수지와와의 상용성이 나빠 polymer alloy에 이용하기 어렵고 filler와의 집착성도 나쁘다. 따라서 이러한 단점을 개량하기 위해서 polyolefin에 극성기를 도입하는 연구가 널리 행하여지고 있으며, PP의 경우 ethylene이나 butene-1 등을 공중합하여 결정성을 저하시키므로써 heat seal성, 투명성 등을 부여하는 연구도 있다.

### 2.1 극성기의 도입

Polyolefin에 극성기를 도입하는 대표적인 방법으로서 극성 monomer와의 공중합과 graft 중합이 있다. 극성 monomer와의 공중합의 경우 저압법 LDPE에서 널리 이용되어 공업화되어 있다. LDPE의 경우 ethylene과 극성 comonomer를 700~2000기압의 압력하 150~250°C의 온도에서 radical 공중합에 의해 비교적 용이하게 극성 comonomer를 도입할 수 있다. 극성 comonomer로서는 vinyl ester, (metha)acrylate, maleic anhydride, vinyl silane, carbon monoxide 등이 사용되어 여러가지 공중합체가 공업화되어 있다. **표 3**에 LDPE 공중합에 사용되는 여러가지 comonomer에 대해 정리하였다.

고압 radical 중합에 의한 LDPE는 대단히 큰 energy 설비를 필요로 하기 때문에 Ziegler-Natta 촉매에 의해 장쇄의 olefin comonomer를 공중합시킨 직쇄상저밀도 polyethylene(LLDPE)으로 전환되어 가고 있다. 그러나 LDPE용의 전이금속촉매는 극성기가 촉매독으로 작용하여 활성이 죽기 때문에 comonomer의 중합은 매우 어려워 현재까지 여러가지 연구는<sup>3,4</sup>되어 있으나 만족할 만한 기술은 아직 없다.

PP의 경우 극성기와의 공중합은 더욱 어려워 몇몇 연구가 있기는 하나 무정형 밖에 생산되지 않아서 PP 본래의 성질을 잃어버리는 등 만족할 만한 기술은 아직 없다.

graft 중합은 base polyolefin 주쇄의 골격을 거의 변화시키지 않기 때문에 polyolefin의 특징을 잘 보존하지만 graft량에 제한이 있어서 극성 comonomer를 다량 도입할 수 없다는 점 homopolymer가 부산물로 생산된다는 단점이 있다. 그러나 Ziegler Natta 촉매를 사용하는 LLDPE,

표 3. Ethylene 共重合體

Comonomer	商品名	Maker
VA $\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$	EVAFLEX	三井, DUPONT
EA $\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	EVAFLEX EEA	三井, DUPONT
DAM $\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{N}}{\text{N}}}$	SUMIEPOX	住友化學
MAH $\text{O}=\overset{\text{CH}=\text{CH}}{\text{C}}-\text{O}-\overset{\text{C}}{\text{C}}=\text{O}$	BONDYN	住友化學
AA $\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$	UKARON	三菱油化

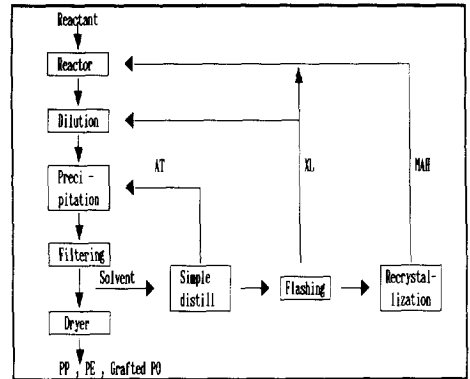


그림 1. MAH-g-PP의 제조방법

HDPE, PP의 경우 극성기와의 공중합이 어렵기 때문에 graft에 의한 방법이 많이 이용된다.

Graft 방법은 reactor내에서 용액 반응하여 graft 중합하는 방법과 압출기를 이용한 용융혼련법이 있는데 후자의 경우 간편하고 경제적이어서 공업적으로 널리 이용되고 있다. Graft comonomer로서 maleic anhydride, (metha) acrylic acid, vinyl alkoxy silane 및 styrene 등의 vinyl monomer 등이 많이 이용된다. 그림 1에 maleic anhydride로 PP를 graft하는 예를 block diagram으로 나타내었다.

극성기를 도입한 polyolefin은 특수기능상품에 많이 이용되고 있는데 식품용기의 경우 내용물의 장기보존기능이 요구되는 분야에 산소차단성수지(EVOH, nylon)와 다중화하는 것에 의해 여러가지 식품포장재가 개발되어 있다. **표 4**에 MAH-g-PP의 여러가지 응용예를 나타내었다.

표 4. MAH-g-PP의 여러가지 용용에

구 분	구 성	용 도
다층 Bottle	PP/ADPOLY/EVOH/ ADPOLY/PP	케찹류, 향료류, 식 용유류, 주스류
다층 Tube	HDPE/ADPOLY/EVOH/ ADPOLY/HDPE	Gasoline Tank, 농약 류
다층 Sheet	LDPE/ADPOLY/EVOH/ ADPOLY/LDPE	화장품용 튜브, 제 약 튜브
다층 Film	PP/ADPOLY/EVOH/ ADPOLY/PP	햄, 주스, 젤리, 인 스탄트식품포장
다층 Film	LDPE/ADPOLY/Nylon LDPE/ADPOLY/EVOH/ ADPOLY/LDPE	육류, 햄, 소세지, 치즈
Metal Coating	Steel/Primer/ADPOLY/ HDPE	Wine, 주스포장
	Metal/ADPOLY/LDPE	철관 Coating
		알루미늄 Coating

Note : ADPOLY는 호남석유화학(주)의 Adhesive Polyolefin의 상품명

그외에 기능성 polyolefin은 polymer alloy에 반응상용 화제로 이용되거나, 무기 filler와의 복합화에서 계면접착력을 향상시키기 위해서 많이 사용되는데 자세한 설명은 뒤로 미룬다.

### 2.2 반응성 Polyolefin

앞에서 설명한 바와 같이 Ziegler 촉매를 사용한 polyolefin은 극성기를 직접 공중합하기 어렵기 때문에 극성화합물을 직접 공중합하지 않고 중합후에 화학변성하기 쉬운 불포화 이중결합을 측쇄에 도입한 반응성 polyolefin이 있다. Kitagawa<sup>5</sup> 등은 반응성 polyolefin으로서 PP와 methyl-1, 4-hexadiene(MHD)의 random 공중합체를 높은 촉매 수율로 합성하였다. 그림 2에 MHD와 hexadiene(HD)의 random 공중합 특성을 나타내었는데 MHD가 HD에 비해 부산물인 비결정성 copolymer의 생성량도 적고, 활성도 높아 공중합하기 쉬움을 알 수 있다. 이렇게하여 도입된 측쇄의 불포화 결합은 산화반응이나 부가반응에 의해 다양한 관능기의 도입이 가능해 도장성, 인쇄성, 접착성 등의 기능성을 부여할 수 있다. PP는 분자구조상 전자선 조사나 유기과산화물에 의해 발생하는 radical의 분해반응에 의해 polymer 주쇄의 절단이 우선적으로 진행되기 때문에 고가인 조제를 비교적 다량 첨가하지 않으면 가교하기 어려웠으나 반응성 polypropylene의 경우 그림 3에서 보는 바와 같이 비교적 저선량으로도 gel 분율(비등 xylene 불용분)이 90%에 달해 가교성이 극히 우수함을 알 수 있다.<sup>6</sup> 그외에 측쇄의 불포화 이중결합을 이용한 여러가지 화학반응의 예를 그림 4에<sup>7</sup> 나타내었는데 종래에는 곤란하다고 여겨졌던 polyolefin 반응성부여의 실현으로 폭넓은 분야의 활용이 기대된다.

### 2.3 Random Copolymer

PP의 경우 초기에는 propylene 단독중합체인 homopol-

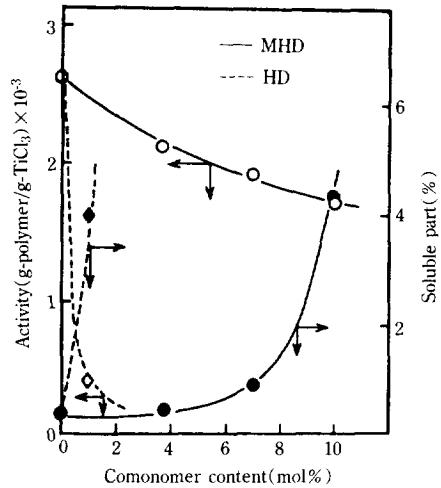


그림 2. Copolymerization of propylene with methyl-1, 4-hexadiene (MHD) and 1, 4-hexadiene(HD). Activity and n-heptane solubles

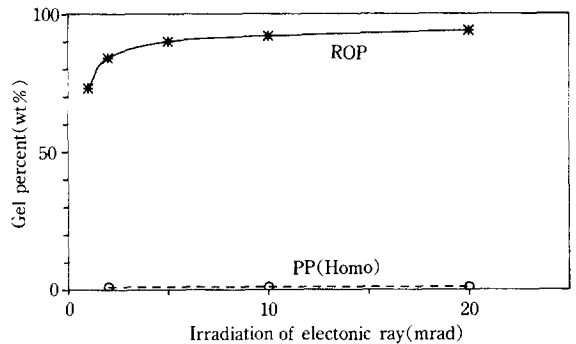


그림 3. Irradiation of electronic ray(Mrad)

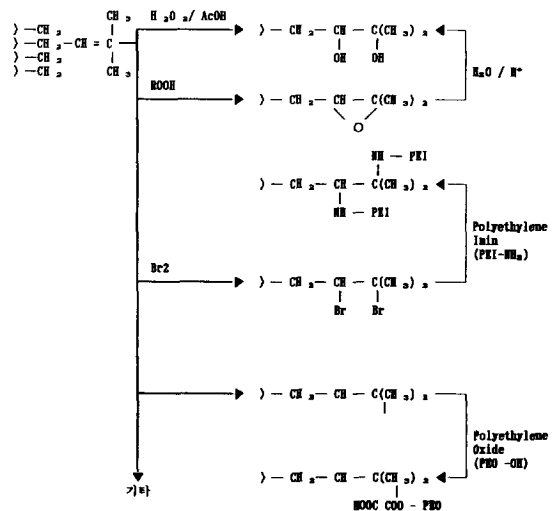


그림 4. 반응성 polyolefin의 여러가지 화학반응 예

mer로 시작하였지만 결정성이 높기 때문에 투명성, 충격 강도, heat seal성이 불충분하여 1965년 전후로 ethylene 과의 random copolymer가 생산되기 시작하였다. PP random copolymer는 저온충격성, 투명성, heat seal성 등이 개량되어 주로 film 분야에 사용되고 있으며 sheet, 주사기, 소형용기 등에도 사용된다. 제법으로서는 주로 slurry process였으나 ethylene의 함량이 증가하면 atactic PP의 함량이 증가하여 slurry나 powder가 점착성을 띠기 때문에 생산이 곤란하여 ethylene 함량은 대략 4%가 한계였다. 1975년경 ethylene 이외에 butene-1을 이용한 terpolymer가 개발되었는데 butene-1을 이용하면 생산성을 저하시키지 않고 더욱 저융점의 polymer를 얻을 수 있다.<sup>8</sup> Butene-1은 고가이지만 film의 heat seal성이 향상되기 때문에 수요가 확대되고 있다. 최근의 gas process에서는 용매를 사용하지 않기 때문에 중합중에 APP가 용출되는 문제가 없어 생산성을 저하시키지 않고 고품량의 ethylene 및 butene-1을 공중합할 수 있다. 이러한 저융점 random copolymer로서 HIMONT<sup>9</sup>와 SHELL/UCC<sup>10</sup> 등이 발표하였는데 comonomer의 양은 ethylene 이원공중합체에서는 10 wt%, ethylene-butene-1 삼원공중합체에서는 13 wt%까지 가능하다. 그림 5에 comonomer의 함량과 융점과의 관계를 나타내었다.

PE의 경우 HDPE에서는 내환경응력(ESCR)의 개선을 위해 propylene이나 butene-1을 random 공중합하고 있으며, MDPE에서는 ESCR 및 강성/연성의 balance를 향상시키기 위해 butene-1, LLDPE에서는 ESCR 및 film의 puncture strength 향상을 위해 butene-1, hexene-1, 4-methylpentene-1 또는 octene-1과의 random 공중합이 행하여지고 있다.

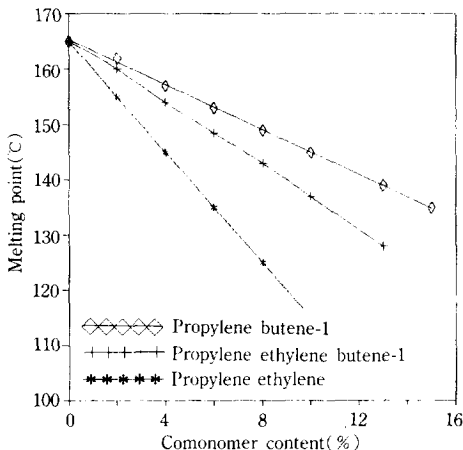


그림 5. Comonomer 함량에 따른 polypropylene random copolymer의 융점 변화

### 3. Polymer Alloy

Polyolefin계 수지는 alloy나 복합화에 의해 고성능화, 고기능화하는 시도가 오래전 부터 이루어져 왔으며 실용화 면에서도 큰 성과가 있었다. 최근 polyolefin의 고성능화, 고기능화의 중요성은 한층 높아지고 있는데 그 이유는 user의 요구가 고분자 재료의 고성능화, 다기능화를 요구하고 있기 때문이기도 하지만, 새로운 고분자를 개발하고 재료로서 실용화하는데는 약 10년을 소요하는데 반해 alloy, 복합화 수법에 의한 기존재료의 고성능화, 고기능화는 2~3년으로 실용화가 가능할 뿐 아니라 설비 투자도 적어 경제적 risk를 극소화 할 수 있기 때문이다.

Polyolefin계 alloy에서 기제로 사용되는 수지는 주로 PP이다. 그 이유는 PP는 범용수지중에서 비교적 높은 융점을 갖는 결정성 수지이고 내약품성, 전기절연성, 기계적 강도, 내열성이 타 범용수지보다 우수하여 연질재료에서부터 engineering plastics의 영역까지 폭넓게 설계할 수 있는 재료이기 때문이다.

PE의 경우 polymer alloy에 사용되는 예는 극히 찾아보기 힘들다.

PP homopolymer의 경우 0°C 이하의 저온충격강도가 매우 약하다. 저온충격강도를 개선하기 위해 ethylene을 공중합한 block copolymer는 전형적인 reactor produced alloy이다. 즉 중합의 전단에서 PP homopolymer를 중합한 후 후단중합에서 PE/EPR을 계속해서 중합하는 방법으로 제조된다. PP와 PE의 단순 blend체에 비해 충격강도 및 강성의 balance가 우수하여 자동차 bumper, container, 가전제품 등에 많이 사용된다. PP block copolymer의 morphology는 그림 6에서<sup>11</sup> 보는 바와 같이 PE를 감싸고 있는 EP 공중합체가 PP중에 분산되어 있는 3층 구조를 하고 있는데 충격 energy는 EPR층과 PE층의 계면박리에 의해 흡수되기 때문에 PP/EPR/PE 각층간을 관통하는 분자쇄가 많을 수록, 즉 계면층이 두꺼울 수록 충격강도는

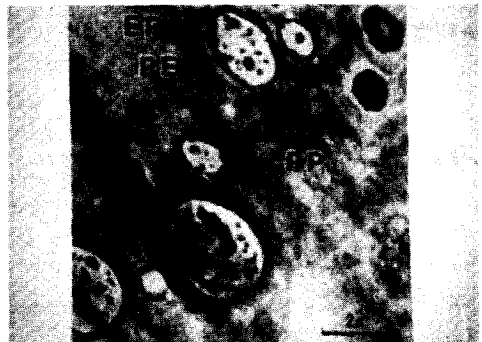


그림 6. Polypropylene block copolymer의 morphology

향상된다.<sup>12</sup>

한편 -30~-40°C의 보다 저온에서의 충격강도를 향상시키기 위해 EPR을 blend한 TPO(thermoplastic olefin)가 개발되어 있는데, 최근에는 gas process에서 reactor를 series로 이용한 다단중합에 의해 고성능 TPO를 생산, 소위 reactor produced TPO의 실용화 단계에 있다.<sup>13</sup> 종래의 slurry process에서는 고무성분이 용매에 녹기 때문에 고무성분 함량을 올릴 수 없었다. reactor produced TPO는 종래의 blend법에 비해 고무의 size가 작기 때문에 성형성 및 충격강도의 balance가 우수하다.

한편 최근의 polyolefin계 blend에서는 morphology 제어에 의한 고성능화, 고기능화가 하나의 경향이다. EPR과 PP를 blend한 TPO의 경우 PP에 EPR이 1 $\mu$ m 이하로 분산된 준상용계이다.<sup>14</sup> 이 blend제에 대해서는 EPR 입자간의 거리, 입자 size와 충격강도와의 관계 등 충격파괴 기구에 대한 연구가 행하여지고 있는데 충격강도는 충격시에 주로 고무 domain에 의해 유발되는 craze 또는 항복부분의 총량에 지배되기 때문에 통상은 고무함량의 증가, 입자의 미세화에 의해 향상된다.<sup>14, 15</sup> 또 morphology를 제어한 최근의 기술로서 저선팽창계수 TPO가 있다.<sup>16</sup> 종래의 TPO로 대형의 bumper fascia를 만들면 선팽창계수가 크기 때문에 동하절기의 온도차에 의해 치수가 크게 변하는 문제가 있다. 그러나 최근에는 filler를 사용하지 않고도 rubber의 분산상태를 제어하여 저선팽창계수화한 TPO가 개발되었다. PP와 rubber를 1:1로 blend하여 사출성형시의 전단력에 의해 rubber 입자를 편평하게 되도록 제어한 것인데 그림 7에<sup>16</sup> 사출성형시와 압축성형시 rubber 입자의 분산상태를 나타내었다. 온도가 상승하면 PP는 팽창하지만 편평하게 제어된 rubber는 수축하여 구상으로 되려는 힘이 발생하여 결국 선팽창율을 저하시키는데 PP와 EPR의 유동성 차를 이용하여 EPR의 편평도를 조절한다.

더욱 정밀한 고차구조 제어의 예로서 고무 domain의 충격기능을 유지하면서 강성을 효과적으로 향상시킨 신재료를 들 수 있다. 이 재료는 PP matrix의 비정부분에 EPR을 일부 미세분산 시키고 EPR domain에는 ethylene계 copolymer를 배합하여 PE lamellae가 편평한 EPR domain을 관통하도록 결정화시켰기 때문에 성능은 그림 8에서 보는 바와 같이 종래품에 비하여 충격강도를 유지하면서 강성과 경도가 크게 향상된다.<sup>17</sup>

HDPE를 alloy에 이용한 기술은 거의 없는데 유일한 것으로서 PA와의 alloy에 의해 gas barrier성을 부여한 것이 있다. 이 기술 역시 HDPE에 PA를 충상으로 분산되도록 제어한 것이다. 그림 9에<sup>18</sup> HDPE와 PA의 충상분산계를 나타내었는데 PA를 얇은 막의 불연속층으로 형성시켜 gas barrier성을 부여하였다. 점도가 낮은 HDPE와 점도가 높은 PA 다중류의 흐름에서 유동이 진행되는 동안에 점도가 낮은 수지가 점도가 높은 수지를 포복하는 현상을 이용한

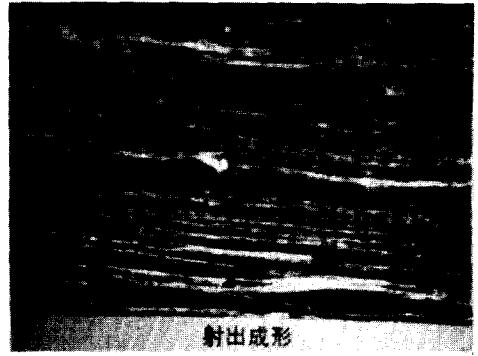


그림 7-a. 저선팽창 계수 TPO의 morphology



그림 7-b. 저선팽창 계수 TPO의 morphology

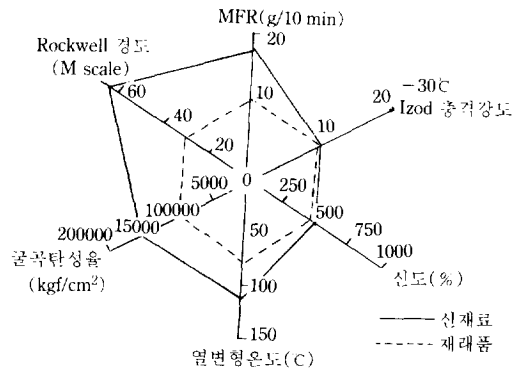


그림 8. 고차구조 제어에 의한 고성능화

것으로 HDPE제의 gasoline tank에 gasoline 차단성을 부여하기 위해 응용되고 있다.

PP/EPR과 같이 어느정도 상용성이 있어서 단순 blend에 의해 가능한 것이 있지만 대부분의 경우는 단순 blend에 의해 바라고자하는 물성을 발현할 수 없다. 이러한 비상용계 polymer alloy의 경우 상용화제를 이용하거나 용융 blend하는 동안 반응 상용화시키는 reactive processing이 있다. reactive processing의 경우 피개질체로서 주로



그림 9-a. HDPE 와 PA의 불균일 분산계

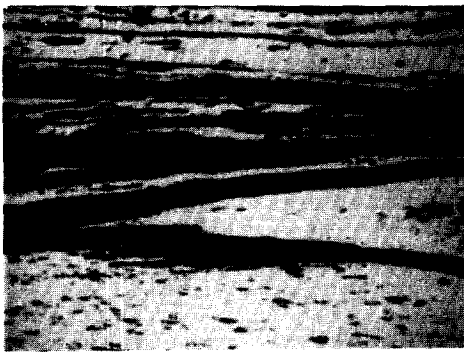
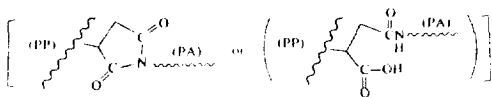


그림 9-b. HDPE 와 PA의 층상분산계(검은 부분이 PA)

engineering plastics가 사용되는데 engineering plastics가 갖는 관능기와 기능성 polyolefin이 갖는 관능기를 이용한 reactive processing의 예를 그림 10에<sup>19</sup> 나타내었다. Engineering plastics와의 반응상용화의 대표적인 예가 MAH-g-PP/PA alloy이다. PA를 주성분으로 하여 PA의 결점인 흡수성, 내약품성, 유동성을 PP에 의해 개량한 것이다. MAH-g-PP와 nylon의 말단 amine을 고분자반응시키면 아래와 같은 copolymer가 생성되어<sup>20</sup> PP의 입자강이 미세하게 되며, 또 생성된 graft copolymer의 양이 증가할수록 미세하게 분산된다. 분산입자의 size와 충격강도와의 관계를 그림 11에 나타내었다.<sup>21</sup> 분산입자의 size가 1 $\mu$ m 이상이 되면 충격강도가 급격히 저하됨을 알 수 있다.



최근에는 PC 혹은 PPE와 같은 engineering plastics와의 alloy도 적극적으로 검토되어 PP의 치수안정성, 내열강

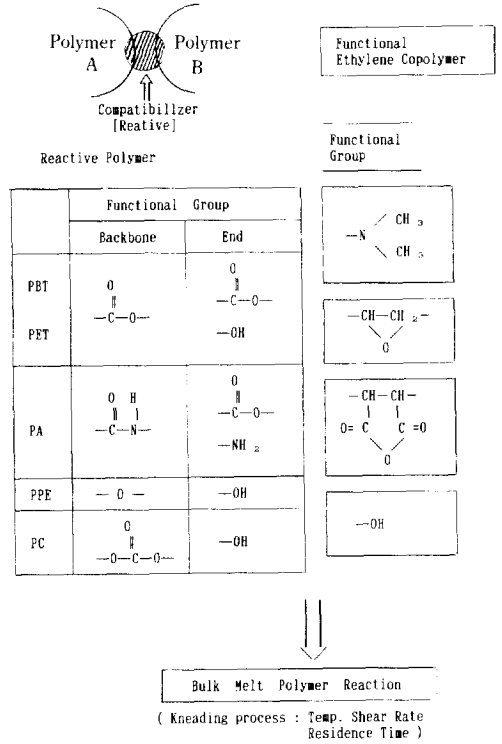


그림 10. 반응 용융 혼련법에 의한 engineering plastics의 개질

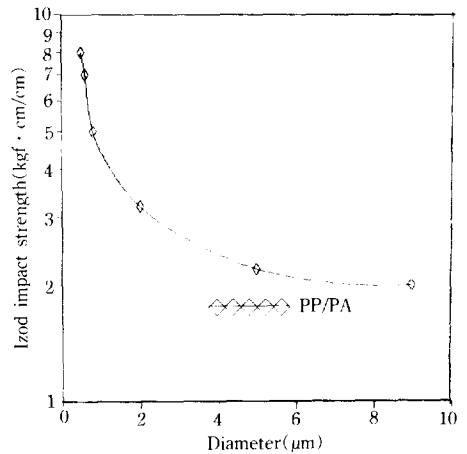


그림 11. PP/PA blend계의 분산입자 Size와 충격강도와의 관계

성 등을 개선하고, 역으로 PC 및 PPE에서 보면 성형성, 내유기용제성 등을 개선한 polymer alloy도 개발되고 있다. 예를들면 불활성인 PC에 말단 carbonyl기를 도입하여 GMA-g-PP와 반응상용화시키면 PP/PC의 양호한 alloy가 얻어진다.<sup>22</sup>

한편 반응상용화가 아니라 단순히 상용화제를 사용하여 A, B 두 polymer를 상용화시키는 방법이 있는데 대표적인

예로서 PP/PS alloy가 있다. styrene을 polyolefin에 graft한 PS-g-PP를 상용화제로 사용하여 PS를 PP에 미세하게 분산시켜 PP의 치수안정성, 진공성형성, 중공성형성 등을 개선하였다.<sup>23</sup> styrene계 수지와 polyolefin과의 다층 공압출 sheet의 sealant층으로서 효과가 있다.

#### 4. 무기 filler와의 복합화

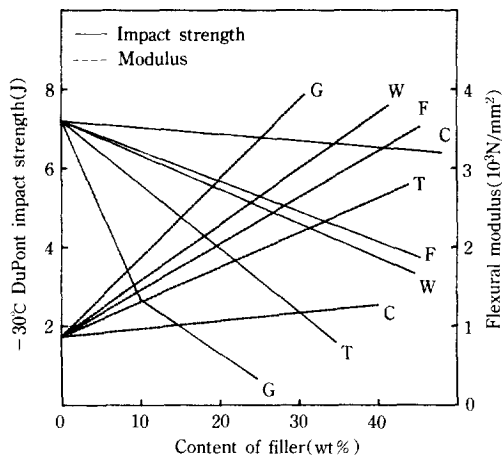
PP의 강성, 열변형온도, 치수안정성 등을 개선하기 위해 CaCO<sub>3</sub>, talc, glass fiber 등과 복합화하는 것은 오래전부터 행하여져 왔다. (표 5) 통상 고탄성율, 고 aspect비의 filler가 이러한 물성 개량 효과가 크다.

충격강도는 복합화에 의해 저하되는 것이 일반적이지만 미세한 입상 filler를 균일하게 분산시키면 PP homopolymer의 충격강도가 오히려 향상되어, 강성, 충격강도 두가지 성질을 모두 개선시키는 방법으로서 고 aspect비의 미세 filler와 PP의 복합화가 검토되어 강성, 인성의 balance가 우수한 복합재가 개발되고 있다. 그림 12에 filler의 형상과 복합체 물성과의 관계를 나타내었다. 미세, 고 aspect비의 whisker나 미세 talc가 물성 balance가 향상에 효과적인 것을 알 수 있다.<sup>24</sup>

또 기능성 polyolefin은 복합화에도 널리 이용되고 있는데 압출기를 이용하여 graft공중합을 행하면서 glass fiber로 PP를 강화시키는 process를 그림 13에 나타내었다. 압출하는 동안 생성된 graft copolymer는 PP와 glass fiber 사이의 계면접착력을 강화시켜 인장강도, 굴곡탄성율, 충격강도, 열변형온도 등을 크게 향상시킨다. 또 silane coupling agent로 표면처리된 talc와 AA-g-PP를 복합화하면 그림 14에서 보는 바와 같이 미처리 talc 사용시에 비해 굴곡탄성율과 열변형온도가 상승한다.<sup>25</sup>

표 5. 복합화에 의한 기능화

기능	특성	첨가제
역학적기능	인장특성	GF, CF
	압축특성	Mica, Glass Flake
	충격특성	GF, CF
	마모특성	CF, Graphite
전기적기능	절연특성	Mica, Clay
	도전성	CF, CB, 금속분말 및 섬유 (Au, Ag, Ni, Cu, Al 등)
열적기능	내열변형성	GF, CF, Talc, Mica
	난연성	수산화알루미늄, 수산화마그네슘, 삼산화안티몬, 삼산화물리브덴, 합수부기재료



Base polymer : PPB/EPR G : GF(400/13)  
 W : Whisker(15/0.4) F : Fine Talc(2.5/0.4)  
 C : CaCO<sub>3</sub>(0.2/0.2) T : General Talc(10/2)  
 ( ) : long diameter/short diameter  
 unit : micrometer

그림 12. Filler의 형상과 복합체의 물성

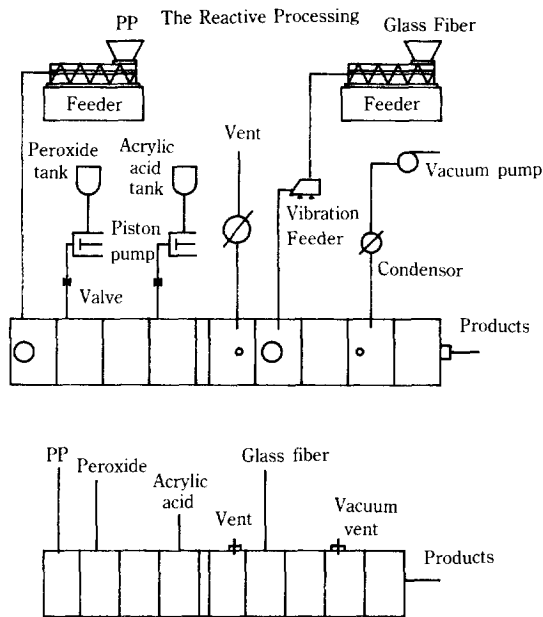


그림 13. Polypropylene의 acrylic acid graft 공중합 반응 process의 예

## 참 고 문 헌

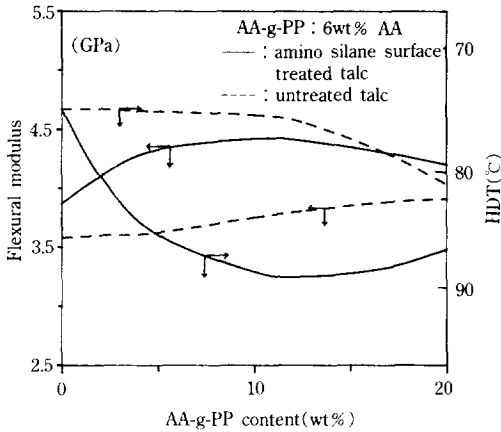


그림 14. Flexural modulus and HDT vs. acid grafted PP content for 40 wt% talc filled PP

## 5. 결 언

지금까지 polyolefin의 개질에 대해 기업의 연구개발 입장으로서 이론적 해설보다는 실용적인 측면에서 정리하여 보았다. 지금까지 polyolefin은 가격이 싸다는 점이 강조되어 널리 사용되어 왔으나, 앞으로는 기능화에 의해 여러가지 수지개질재로서, 복합화, 고성능화에 의해 범용 engineering plastics 대체재료로서도 점차 수요를 확대해 갈 것으로 생각된다. 특히 polyolefin에 반응성, 기능성 등의 부여로 reactive processing을 이용한 새로운 polymer alloy의 개발이 기대된다.

1. *Plastics Age Encyclopedia* 121. (1991).
2. M. Kakugo, *機能材料*, 1, 78 (1988).
3. Hoechst. Fr. Pat., 1498009 (1967).
4. Mitsui Petrochemical, 特開昭 55-118905 (1980).
5. S. Kitagawa, I. Okada, *Polymer Bulletin*, 10, 109 (1983).
6. S. Gotoh, *Kobunshi*, 40, 33 (1991).
7. Mitsubishi Yuka 技術資料.
8. S. Kitagawa, *Kobunshi*, 32(10), 714 (1983).
9. AICHE '87 Annual Meeting.
10. SPE ANTEC 1988.
11. M. Kakugo 외, *J. Polym. Sci. Part C, Polym. Lett.*, 24, 171 (1986).
12. 黒田敏彦, *Kobunshi*, 28, 714 (1979).
13. *Plastics Technology*, 38(7), 31 (1992).
14. B. Z. Zang 외, *Polym. Eng. Sci.*, 25(10), 643 (1985).
15. 秋吉里香 외, *Polymer Preprint, Japan*, 39(8), 2475 (1990).
16. *Nikkei New Material*, 25 (1991. 4. 29).
17. 佐野博成 등, *Polymer Preprint Japan*, 40, 3503 (1991).
18. I. Hata, *Kobunshi* 40(4) 44, (1991).
19. 大前忠行, *化學工業*, 41(1), 90 (1990).
20. T. Nishio, Y. Suzuki, K. Kojima, M. Kakugo, *Kobunshi Ronbunshu*, 47(4), 331 (1990).
21. 長岡健 : 외, *Plastics*, 42(7), 89 (1991).
22. Mitsubishi Yuka, 特開昭 63-215750.
23. T. Kakizaki, *Plastics Age*, 30(6), 117 (1984).
24. Y. Sobajima, T. Sugimoto, SAE International Conference, Madrid, Nov., 1987.