

실란 가교 반응을 이용한 폴리프로필렌의 충격강도 향상에 관한 연구

강민수* · 박성호 · 김기성 · 배종락 · 전오환

한일이화(주) 연구팀 소재연구파트

A Study on Silane Crosslinking Process of Polypropylene for Enhanced Impact Strength

Min Soo Kang* · Sung Ho Park · Ki-Sung Kim · Jong-Rak Bae · Oh-Hwan Jeon

Material Research Part, Research Team, R&D Center, Hanil E-HWA CO. LTD., 398-1 Namsung-ri, Sinchang-myeon, Asan-si, Chungnam 336-380, Korea

(Received 15 June 2009 / Accepted 16 November 2009)

Abstract : The melt grafting of unsaturated silanes onto polypropylene (PP) in a twin-screw extruder and crosslinking in hot water were studied to enhance impact strength of polypropylene. The influence of grafting formulations on the melt flow rates of grafted PP and the gel percentages of crosslinked PP was investigated. 3-methacryloylpropyltrimethoxysilane (VMMS) unsaturated silane monomer was used. Benzoyl peroxide, (BPO) and Dicumyl peroxide (DCP) were used as an initiator. When benzoyl peroxide (BPO) was used as an initiator, higher gel percentage and impact strength than those of DCP has been observed. The maximum impact strength was obtained with 0.7 phr of BPO and 2phr of VMMS. The value is 8.7 kgf-cm/cm and it is on a parity with the value of with 20 phr of EOR mixed to PP.

Key words : Polypropylene(폴리프로필렌), Silane crosslinking(실란가교), Graft copolymer(그래프트 공중합체), Crosslinking(가교)

Subscripts

- VMMS : 실란모노머
- DCP : dicumyl peroxide 개시제
- BPO : benzoyl peroxide 개시제
- DBTDL : dibutyltindilaurate 수가교촉매

1. 서론

폴리프로필렌은 자동차 내장재의 제조에 가장 많이 사용되는 수지이다. 최근에는 경량화 및 친환경에 대한 요구가 높아짐에 따라 표피재 없이 폴리프로필렌 사출만으로 도어트림을 제조하는 추세에 있다. 이 경우 측면충돌 안전성의 확보를 위해 EPR 과

같은 고무성분을 동시에 컴파운딩 하게 되는데 이는 도어트림 제품의 충격강도를 향상 시키고 소프트 터치감을 구현 할 수 있는 장점이 있으나 플라스틱 제품 표면의 경도를 저하시켜 내스크래치성을 약화시키는 단점도 가지고 있다.¹⁾ 내스크래치성은 폴리올레핀 사슬을 고분자화 시키는 방법에 의해 해결할 수 있는데, 전자선 가교, 피옥사이드가교, 실란가교등을 적용할 수 있다. 폴리올레핀의 가교는 인장강도, 굴곡강도, 충격강도 등의 기계적 성질을 향상시킬 수 있는 방법 중의 하나로서²⁾ 특히 실란가교방법을 도어트림의 제조에 응용할 경우 상기와 같은 문제점을 해결할 수 있을 것으로 사료된다. 실란화합물을 이용한 수가교 방법의 경우 1차적으로 폴리프로필렌 수지, 개시제 그리고 실란 모노머를

*Corresponding author, E-mail: kangms1@hanileh.com

혼합하여 반응압출을 시켜 실란 화합물을 폴리프로필렌의 사슬주쇄에 그래프트공중합 시킨다. 그 후 제조된 폴리프로필렌-실란 공중합 수지를 DBTDL 촉매 과립과 혼합하여 재압출 한다. 재압출이 완료된 수지를 수분에 노출시키면 실란에 결합되어 있는 알콕시기가 알코올기로 가수분해 되고 이 알코올기 간의 축합반응을 통해 에테르 결합을 형성하여 결과적으로 폴리프로필렌을 가교시키게 된다. 이 방법을 사이오플라스 방법이라고 한다.³⁾ 이 방법을 사용하면 1차 반응이 완료된 상태에서는 수지가 유동성을 갖기 때문에 촉매과립과 혼합하여 사출을 통해 제품을 성형하는 것이 가능하고, 사출한 제품을 수분에 노출시켜 가교 시킴으로서 충격강도 및 내스크래치성이 향상 된 도어트림 제품을 제조하는 것이 가능하다. 본 연구에서는 상기와 같은 실란가교 반응에 있어서 개시제의 종류와 함량에 따른 폴리프로필렌과 실란 모노머 간의 반응성 차이 및 실란 함량의 변화가 폴리프로필렌의 충격강도에 미치는 영향에 대한 고찰을 통하여 고무 성분의 추가 없이 폴리프로필렌의 내충격성을 개선시킴으로써 안전성과 감성품질을 동시에 만족시키는 복합수지의 제조 방법을 제시하고자 한다.

2. 실험 방법

2.1 실험재료

본 연구에 사용한 사용한 고분자는 호남석유화학 폴리프로필렌 공중합체 JM-375와 DOW社 EOR(ethylene-octene-rubber) 8200 (MI=5)을 건조과정 없이 사용하였다. 개시제는 DCP(dicumylperoxide), BPO(benzoylperoxide)를 삼전화학에서 구매하여 별도의 정제과정 없이 사용하였다. 실란모노머는 VMMS(3-Methacrylopropyl-trimethoxysilane)를 삼전화학에서 구매하였고, 수가교 촉매로 사용된 DBTDL(dibutyltindilaurate)는 송원산업의 TL-100 제품을 구매하여 별도의 정제과정 없이 사용하였다.

2.2 폴리프로필렌-실란 공중합체의 제조

폴리프로필렌-실란 공중합체를 다음과 같이 반응 압출로 제조하여 사용하였다. 폴리프로필렌 블록코폴리머(호남석유화학, JM-375)를 원료로 하여

VMMS(3-Methacrylopropyl-trimethoxysilane) 모노머와 개시제로 DCP(dicumylperoxide)와 BPO(benzoyl peroxide)를 각각 사용하여 제조하였다. 반응압출은 L/D=40인 한국EM사의 이축압출기를 사용하였고, 온도구배는 190 ~ 210°C 범위에서 수행하였다. 개시제의 함량 및 종류가 폴리프로필렌-실란 공중합 반응에 미치는 영향을 파악하기 위하여 DCP, BPO 두 가지 종류의 개시제를 각각 0.3, 0.5, 0.7 phr 사용하여 반응을 진행하였다. 마찬가지로 VMMS 모노머가 공중합 반응에 미치는 영향을 파악하기 위하여 VMMS의 함량을 1.0에서 5.0 phr까지 변화시켜 폴리프로필렌-실란 공중합체를 제조하였다.

2.3 폴리프로필렌-실란 공중합체의 수가교

수가교 반응에 앞서 100 Part의 폴리프로필렌-실란 공중합체와 5 Part의 DBTDL 마스터배치를 드라이믹스 하여 200톤 전동사출기(LGE-200II)를 사용하여 시편을 사출하였다. 시편 모양은 Photo. 1에 도시하였다. 제조한 시편을 상온에서 48시간 동안 방치한 후 50°C, 90% 조건의 항온수조에서 24시간 동안 방치하여 수가교 반응을 진행하였다. 실험 절차를 Fig. 1에 도시하였다. DBTDL 마스터배치는 호남석유화학의 폴리프로필렌 JM-375 100 part를 DBTDL 5part와 섞어서 이축압출기로 압출하여 제조하였다.

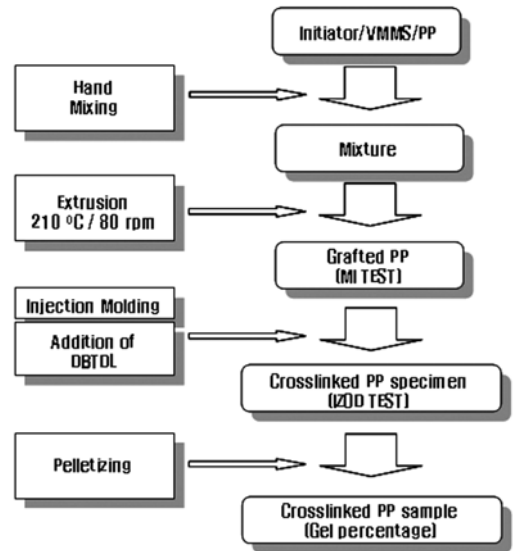


Fig. 1 Schematic diagram of the silanecrosslinking process

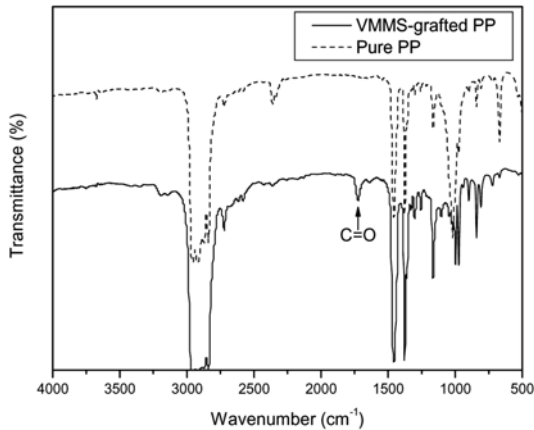


Fig. 2 FT-IR spectra of VMMS-grafted PP and pure PP

2.4 폴리프로필렌-실란 공중합체의 적외선 분광(FT-IR) 분석

폴리프로필렌-실란 공중합체의 제조를 확인하기 위하여 적외선 분광(Sinco Nexus FT-IR) 분석을 실시하였다. 분석에 앞서 정확한 분석을 위하여 침전법을 사용하여 폴리프로필렌-실란 공중합체를 정제하였다. 먼저 500 mL 둥근 플라스크에 폴리프로필렌-실란 공중합체 샘플과 xylene을 넣고 냉각기를 장착한 후 120°C에서 2시간 동안 환류 시켜 완전히 용해시켰다. 샘플이 완전히 녹은 것을 확인한 후 가열을 멈추고 용해에 사용된 xylene용액의 6배 부피의 에탄올을 천천히 첨가하여 고분자를 침전시킨 후 가압필터 하였다. 얻어진 고분자 샘플을 100°C 오븐에서 24시간 동안 건조시켰다. 상기의 과정을 2회 반복하였다. 정제된 시료를 압축성형 하여 얇은 박막을 제조하였다.

2.5 폴리프로필렌-실란공중합체의 용융지수 측정

실란의 공중합이 폴리프로필렌의 유동성에 미치는 영향을 분석하기 위하여 개시제의 종류개시제의 종류 및 함량 변화 또한 모노머의 함량 변화에 따른 폴리프로필렌-실란 공중합체의 용융지수를 측정하였다. 용융지수의 측정은 Tinius olsen 사의 모델 MP900 melt index를 사용하여 230°C, 2.16kg 조건에서 측정하였다.

2.6 가교 폴리프로필렌-실란공중합체의 Gel 함량 분석

가교 폴리프로필렌-실란 공중합체의 가교도를 측정하기 위하여 ASTM D2765 A방법을 사용하여 가교 공중합체의Gel 함량을 분석 하였다. 수가교 반응이 완료된 샘플을 펠렛 제조기를 통하여 재 분쇄한 후 이 중 300 mg을 취하여 120 mesh의 미세망에 넣고 xylene을 용매로 사용하여 120°C에서 12시간 동안 환류시켰다. 환류가 완료 된 후 미세망을 취하여 100°C 오븐에서 24시간 동안 건조시킨 후 무게를 측정하여 Gel 함량을 측정하였다.

2.7 IZOD 충격강도 시험

충격강도는 Tinius Olsen사의 892 모델의 시험기를 사용하여 ASTM D-256 A 방법에 따라 측정하였다. 시편은 Photo. 1의 굴곡강도 시편으로부터 제작하여 사용하였으며 각 함량별 10개의 시편으로 시험을 수행하여 평균값을 도출하였다.

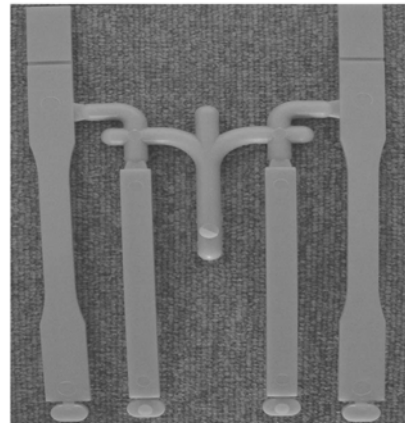


Photo. 1 The shape of test specimen

3. 결과 및 고찰

본 연구의 실험절차를 Fig. 1을 통해 간략히 도시하였다. 먼저 폴리프로필렌, 퍼옥사이드 개시제, VMMS를 혼합하여 반응압출을 통해 제조된 폴리프로필렌-실란래프트 공중합체의 구조를 확인하기 위하여 적외선 분광기를 사용하여 분석한 결과 1720 cm-1 영역에서carbonyl 기를 확인할 수 있었고, 이를 순수한 PP와 비교한 결과 공중합반응이 잘

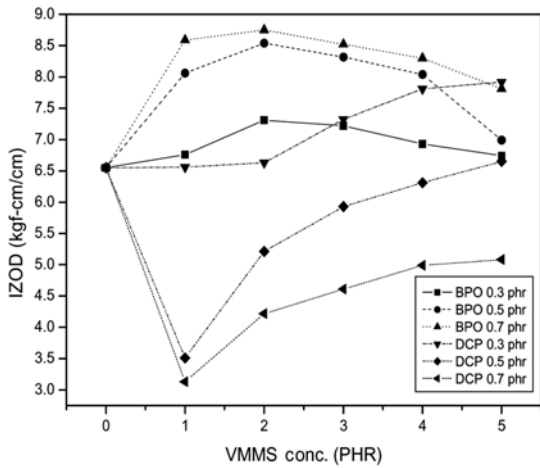


Fig. 3 The dependency of the Izod impact strength on the various initiator type, concentration and VMMS concentration

일어났음을 확인할 수 있었다. 실란의 공중합이 폴리프로필렌의 유동성에 미치는 영향을 분석하기 위하여 개시제의 종류 및 함량 변화 그리고 모노머의 함량 변화에 따른 폴리프로필렌-실란 공중합체의 용융지수를 측정하였다. DCP개시제를 0.3 phr 사용하였을 경우 1 phr의 VMMS 함량에서는 용융지수가 160 g/10min으로 순수한 폴리프로필렌(MI=45 g/10min)과 비교해 급격히 증가하는 결과를 보였다. DCP의 함량이 0.5, 0.7 phr로 높아짐에 따라 용융지수가 각각 180 g/10min, 210 g/10min로 증가함이 관찰되었다. 폴리에틸렌과 달리 폴리프로필렌의 경우에는 반응성이 큰 수소를 포함하고 있기 때문에 피옥사이드와 반응 시 가교반응 보다는 분해반응이 지배적으로 일어난다는 사실은 문헌을 통해 잘 알려져 있다.⁴⁻⁸⁾ 상기의 결과는 실란 모노머의 함량이 적기 때문에 DCP가 과량 사용되어 PP가 분해되는 반응이 지배적으로 일어났기 때문이라고 판단할 수 있으며 실란 모노머의 함량이 증가됨에 따라 용융지수의 증가는 급격히 줄어들었고 DCP를 0.5 phr 사용하고 VMMS를 3 phr 이상 사용할 경우 폴리프로필렌 고유의 용융지수(MI = 45) 보다 더 낮은 값(최소MI = 6 g/min)을 나타내는 현상을 확인할 수 있으며 상기의 결과로부터 실란모노머가 과량 사용될 경우 공중합 반응 시 실란의 가수분해 및 축합반응으로 인한 실란 커플링 반응이 부가

Table 1 Notched Izod impact strength of silane - crosslinked polypropylenes at various initiator and VMMS concentration

Conc.	Notched Izod Impact Strength (kgf-cm/cm)					
	VMMS 1 phr	VMMS 2 phr	VMMS 3 phr	VMMS 4 phr	VMMS 5 phr	
B	0.3 phr	6.76	7.31	7.22	6.93	6.74
P	0.5 phr	8.06	8.54	8.32	8.04	6.99
O	0.7 phr	8.59	8.75	8.52	8.3	7.81
D	0.3 phr	3.31	4.22	4.61	4.99	5.08
C	0.5 phr	3.21	5.21	5.93	6.31	6.65
P	0.7 phr	6.56	6.63	7.32	7.81	7.92

적으로 일어나게 되어 결과적으로는 원치 않는 가교반응이 함께 진행되는 것으로 판단할 수 있다. 반면에 BPO를 개시제로 사용할 경우에는 DCP의 경우와 같은 용융지수의 증가는 관찰되지 않았으며 이 결과로부터 BPO를 개시제로 사용할 경우 실란의 공중합반응 시 개시제 라디칼에 의한 폴리프로필렌의 분해는 일어나지 않는다고 판단할 수 있다.^{9,10)} BPO 함량이 0.3 phr로 낮은 경우에는 실란 모노머의 함량이 1 ~ 5 phr까지 증가함에도, 순수한 폴리프로필렌의 용융지수와 거의 동일한 값을 보였고 이는 공중합 반응 시 실란모노머 간의 커플링 반응은 일어나지 않음을 뜻한다. BPO 함량을 0.5 phr로 증가시켰을 때 실란 모노머의 함량이 증가함에 따라 용융지수가 소폭 감소하였고 이러한 경향은 0.7 phr의 BPO를 사용했을 때 보다 뚜렷하게 나타났으나 DCP의 경우와 같이 그 변화폭이 크지는 않았다. 이 결과로부터 BPO를 개시제로 사용하는 것이 폴리프로필렌-실란 그래프트공중합 과정에서의 가수분해 및 실란 간의 커플링 반응을 억제하여 용융지수를 제어하는 측면에서 보다 유리하다고 판단할 수 있다. 상기의 과정을 통해 제조된 실란-폴리프로필렌 공중합체 100 Part에 5Part의 DBTDL 마스터배치를 드라이 믹스 하여 200톤 전동사출기(LGE-200II)를 사용하여 Photo. 1 모양의 시편을 사출하였다. 제조한 시편을 상온에서 48시간 동안 방치한 후 50°C, 90% 조건의 항온수조안에 24시간 동안 방치하여 수가교 반응을 진행하였다. 위와 같이 제조된 수가교 시편의 일부를 취하여 겔 분율을 측정할 결과 VMMS 함량 및 개시제 함량이 증가함에

따라 가고 폴리프로필렌-실란 공중합체의 겔 분율이 함께 증가하는 현상이 관찰되었으며 BPO를 개시제로 사용하였을 경우가 DCP를 사용하였을 때 보다 동일한 개시제 및 실란함량에서 겔 분율이 높은 현상이 관찰 되었다. 용융지수 실험결과와 겔분율 실험 결과를 종합하여 볼 때 BPO의 사용이 보다 바람직한 결과를 유도함을 확인할 수 있다. BPO를 개시제로 사용한 경우가 DCP의 경우 보다 실란 모노머 함량이 증가함에 따른 충격강도 증가 폭이 더 큰 현상이 관찰되었다. 최고값은 BPO를 0.7 phr 사용하고 실란 모노머를 2 phr 사용했을 때 얻어졌으며 약 8.7 kgf-cm/cm의 값을 나타내었다.

4. 결론

본 연구에서는 수가교를 위한 폴리프로필렌-실란 그래프트 공중합체를 제조하였고 그 기계적 성질에 관한 연구를 진행하였다. BPO를 사용하여 그래프트 공중합시킨 폴리프로필렌-실란 그래프트 공중합체의 경우 공중합 시 개시제 라디칼로부터 초래될 수 있는 폴리프로필렌의 분해 반응은 일어나지 않았다. 과량의 실란 함량에 의한 실란커플링 가교반응에 기인한 유동성의 저하는 DCP를 사용하였을 경우 보다 적은 것으로 확인되었다. 겔분율 및 Notched IZOD 충격강도를 측정할 결과 BPO를 개시제로 사용한 경우가 DCP의 경우에 비해 겔 함량이 더 높고 충격강도의 증가도 더 크다는 사실이 관찰되었으며 충격강도의 최대값은 BPO 0.7 phr, 실란모노머 2 phr을 사용하였을 때 얻어진 값으로서 8.75 kgf/cm-cm의 값을 보였다. 이 수치는 금번 시험에 사용된 폴리프로필렌에 에틸렌옥텐 엘라스토머를 약 20 phr 첨가했을 때의 충격강도와 거의 유사한 값이다.

References

- 1) H. C. Lee, H. M. Park, H. H. Na, J. S. Kim and O. H. Jeon, "The Study on the Door Trim Impact Test for Estimating Abdominal Injury Index," Fall Conference Proceedings, KSAE, Vol.3, p.1335, 2007.
- 2) B. A. Sultan and M. Palmolf, "Advances in Crosslinking Technology," Plast. Rubb. Comp. Process Appl., Vol.21, p.65, 1994.
- 3) A. H. Hogt, J. Meijer and J. Jelenic, Reactive Modifiers for Polymers, Backie, London, p.84, 1997.
- 4) B. K. Kim and K. J. Kim, "Cross-linking of Polypropylene by Peroxide and Multifunctional Monomer during Reactive Extrusion," Adv. Polym. Technol., Vol.12, p.263, 1993.
- 5) E. Borsig, E. Malcherova and M. Lazar, "Cross-linking of Atactic Polypropylene by the System Peroxide-pentaerythritol Tetraallyl Ether," Polymer International, Vol.30, p.367, 1993.
- 6) W. C. Endstra, "Application of Co-agents for Peroxide Crosslinking," Kautschuk und Gummi, Kunststoffe, Vol.43, p.790, 1990.
- 7) I. Chodaok and M. Lazar, "Effect of the Type of Radical Initiator on Crosslinking of Polypropylene, Die Angewandte Makromolekulare Chemie," Vol.106, p.153, 1982.
- 8) A. Borsig, M. Fiedlerova and J. Lazar, "Efficiency of Chemical Cross-linking of Polypropylene," Macromol. Sci.-Chem., A16(2), p.513, 1981.
- 9) S. Cartasegna, "Silane-grafted/Moisture-curable Ethylene-propylene Elastomers for the Cable Industry," Rubb. Chem. Tech., Vol.59, p.722, 1986.
- 10) M. Sano, H. Mikamo & K. Kitamura, Moisture-proof Converted Paper, JPN Patent 330 497, 1994.