

## 수첨석유수지 개질에 의한 폴리프로필렌 필름의 특성 연구

천봉근 · 성익경 · 이정준<sup>†</sup>

코오롱인더스트리(주)

(2013년 12월 9일 접수, 2013년 12월 19일 수정, 2013년 12월 20일 채택)

### A Study on the Filmic Properties of Polypropylenen by Modification of Hydrogenated Hydrocarbon Resin

Bonggeun Chun, Ickkyeung Sung, and Jungjoon Lee<sup>†</sup>

Kolon Industries, Inc., Yeosu 555-280, Korea

(Received December 9, 2013; Revised December 19, 2013; Accepted December 20, 2013)

**요약:** 본 연구에서는 polypropylene (PP)을 기본 고분자로 하여, 석유수지(hydrocarbon resin, HCR) 종류와 함량을 달리하여 PP/HCR 블렌드의 열량 거동을 분석하였고, 이를 이용하여 bi-axially oriented polypropylene (BOPP) 필름을 제조한 후 필름의 기계적 물성, 광학적 특성, 가스 및 수증기에 대한 투과도 그리고 수축률을 비교 평가하였다. 이 연구에서 HCR로는 수첨 dicyclopentadiene (DCPD) 수지와 수첨 C9 수지가 사용되었다. Homo-PP 대비 PP/HCR 블렌드는 stiffness의 증가 등 필름의 기계적 물성 증가, 필름의 haze 감소 등의 광학적 특성 향상, 가스 및 수증기에 대한 투과도 감소 그리고 필름의 수축률이 증가되었으며, HCR로 사용된 수첨 DCPD 수지와 수첨 C9 수지는 기계적 물성 및 광학적 물성에서는 유사한 기여도를 보이지만, 가스 및 수증기에 대한 투과도와 필름의 수축률에 있어서는 차이를 보였다.

**Abstract:** In this study, a series of bi-axially oriented films based on homo polypropylene (PP) and hydrocarbon resin (HCR) modified PP were prepared to investigate their mechanical properties, optical properties, permeability to gases and water vapors and shrinkage ratio. Hydrogenated dicyclopentadiene (DCPD) resin and hydrogenated C9 resin were used as HCR in this study. Bi-axially oriented polypropylene (BOPP) films made with PP/HCR blends showed better mechanical properties (higher Young's modulus), better optical properties (lower haze), lower permeability to gases and water vapors and increased shrinkage ratio than BOPP films made with homo-PP. Hydrogenated DCPD resin and hydrogenated C9 resin showed similar contribution to the improvement in mechanical properties and optical properties of BOPP films, but there are a differences in permeability to gases and water vapors and shrinkage ratio.

**Keywords:** BOPP, HCR, hydrogenated hydrocarbon resin, stiffness, haze, OTR, WVTR, shrinkage

## 1. 서 론

폴리프로필렌(polypropylene, PP) 필름은 최초 플라스틱 포장재로 사용되던 셀로판을 대체하면서 포장재의 혁신을 일으키며 우리 생활 전반에 걸쳐 널리 사용되고 있는데, 크게 무연신 PP 필름(casting PP 필름(CPP), inflation PP 필름(IPP))과 연신 PP 필름((oriented PP (OPP))으로 나뉜다. PP 필름은 강성, 충격강도 등의 우수한 기계적

물성과 투명도 및 광택과 같은 좋은 광학적 특성, 그리고 가스에 대한 낮은 투과도 등의 특징을 가지고 있다. 이러한 PP 필름이 가지는 장점에도 불구하고, 급변하는 시장에서는 필름 고유의 물성과 가공물성의 향상 등의 기술적 개량에 대한 요구가 계속 있어 왔다[1].

터펜수지(poly( $\alpha$ -pinene), poly( $\beta$ -pinene) 그리고 poly(d-limonene))와 같은 천연수지 또는 수첨 DCPD 수지와 같은 석유계 합성수지(이하 석유수지)로 개질된 PP 블렌드의 혼화성, 개질된 PP 필름의 기계적 특성, 광학적 특성 그리고 투과도 등의 변화에 대해 연구되어 왔으

<sup>†</sup>Corresponding author: Jungjoon Lee (jjlee@kolon.com)

**Table 1.** Physical Properties of Base Polymer

Properties	PP	Test method
Density, g/cm <sup>3</sup>	0.90	ASTM D 792
Melt Index, g/10 min	3.0	ASTM D 1238
Melting Point, °C	165	ASTM D 2117
Yield Stress, kgf/cm <sup>2</sup>	360	ASTM D 638
VICAT Softening Point, °C	150	ASTM D 1525
Elongation, %	> 100	ASTM D 638

PP : Polypropylene (Lotte Chemical, HOPELEN SFO-130BA-1)

**Table 2.** Physical Properties of Hydrocarbon Resin (HCR)

Properties	H <sub>2</sub> -DCPD1	H <sub>2</sub> -DCPD2	H <sub>2</sub> -C9	Test Method
Softening Point, °C	125	123	123	ASTM E 28
Color, Hazen	15	15	20	ASTM D 1544
Specific Gravity	1.08	1.07	0.98	
Molecular Weight (Mw)	640	450	1200	GPC

H<sub>2</sub>-DCPD1 : Hydrogenated DCPD resin (Kolon Industries, SUKOREZ<sup>®</sup> SU-525)

H<sub>2</sub>-DCPD2 : Hydrogenated DCPD resin (Kolon Industries, SUKOREZ<sup>®</sup> SU-625)

H<sub>2</sub>-C9 : Hydrogenated C9 resin (Kolon Industries, HP-125)

며, 그 결과 천연수지 및 석유수지는 PP와 10~20% 내외의 부분적 혼화성을 가지는 것으로 확인되었다. 또한 개질된 PP 필름은 강성의 증가, 투과도 및 광택의 향상 그리고 가스 및 수증기에 대한 투과도가 낮아지는 것은 물론, 용융점도가 낮아져 혼합온도를 낮출 수 있게 되어 에너지 소비의 감소 효과도 기대할 수 있다[2-13]. 이후에는 수침 C9 수지에 의해 개질된 PP 블랜드의 특성에 대해서도 연구되었다[1].

석유수지는 납사분해 공장에서 발생하는 부산물로부터 얻어지는 불포화 단량체들의 혼합물을 이용해 합성된 저분자량의 고분자이다. 불포화 단량체는 지방족계 모노올레핀과 디올레핀(pentenenes, hexenes, heptenes, pentadiene 그리고 hexadiens), 지환족계 모노올레핀과 디올레핀(cyclopentene, cyclopentadiene, methylcyclopentadiene, cyclohexene 그리고 cyclohexadiene) 그리고 방향족계 올레핀(styrene,  $\alpha$ -methylstyrene, vinyl toluene, indene 그리고 methyl indene)으로 나뉘어진다. 모든 석유수지는 중합이 이루어진 이후 수소 첨가반응을 통해 분자 구조 내 이중결합을 제거하여 무색투명 그리고 무취의 특성을 가지는 수침수지로 만들어진다[14,15]. 석유수지는 저분자량, 무정형의 열가소성 고분자로 다양한 접착제 용도에서 점착부여제, 고무 컴파운드의 가공 보조제, 페인트 또는 잉크의 물성 조절제 그리고 폴리프로필렌 수지의 물성 조절제 등으로 널리 사용되고 있다.

본 연구에서는 지환족계인 수침 DCPD 수지와 방향족계인 수침 C9 수지가 나타내는 PP 필름 물성 개질

제로서의 성능을 비교하기 위해, PP 석유수지 블랜드를 제조한 뒤 T-Die를 통해 압출 캐스팅하여 먼저 일차시트를 만든 후 이 시트를 종방향(machine direction, MD)과 횡방향(transvers direction, TD)으로 축차연신하여 최종 이축연신된 PP 필름을 얻었다. 얻어진 필름을 이용하여 기계적 물성, 광학적 특성 그리고 가스 투과도 등의 평가를 실시하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약 및 재료

Film을 제조하기 위한 고분자로는 Table 1과 같이 롯데케미칼 사의 PP (SFO-130BA-1)를 사용하였고, 점착부여제는 Table 2와 같이 코오롱인더스트리(주)의 SUKOREZ<sup>®</sup> (SU-525, SU-625), HP-125를 사용하였다.

### 2.2. BOPP (Bi-axially Oriented Poly Propylene) 필름의 제조

본 연구에서 PP를 기본 고분자로 하여 필름을 제조하였고, 각 재료의 혼합비에 대한 세부 사항은 Table 3에 나열하였다. Film sheet pilot (독일 콜림 사)을 활용하여 PP와 점착부여제를 혼합하여 투입하고, 고온의 압출기를 통과하여 250  $\mu$ m 두께의 film sheet를 제조하였다. 제조한 film sheet를 film stretching tester (Toyoseiki, X-6H)를 이용하여 MD 및 TD 방향으로 3.3  $\times$  3.3의 비율로 연신하여 20  $\mu$ m 두께의 BOPP film을 제조하였다.

**Table 3.** Films Formulations (Parts by Weight)

HMPSA	Components			
	H <sub>2</sub> -DCPD1	H <sub>2</sub> -DCPD2	H <sub>2</sub> -C9	PP
A1				100
A2	10			90
A3		5		95
A4		10		90
A5		20		80
A6			10	90
B1		14		86
B2		15.4		84.6
B3		16.8		83.2
B4			14	86

### 2.3. BOPP 필름의 물성 분석

결정화온도(crystallization temperature,  $T_c$ ), 용융온도(melting temperature,  $T_m$ ) 그리고 용융엔탈피( $\Delta H$ )는 differential scanning calorimeter (DSC 2910, TA Instruments)를 이용하여 -80~120°C 범위에서 10°C/min의 승온 속도로 분석하였다. 인장강도, 연신율 및 Young's modulus는 UTM (universal testing machine, LF Plus, LLOYD Instruments)을 이용하여 ASTM D-638방법으로 측정하였다. Haze는 film의 탁도 분석장비(NDH5000, Nippon Denshoku Industries)를 이용하여 필름의 두께가 일정한 부분으로 5 cm × 5 cm 정도를 취하여 ASTM D-1003 방법으로 측정하였다. 수분투과율(water vapor transmission rate, WVTR)은 Labthink사의 Perme<sup>®</sup> Model W3/060을 이용하여 ASTM F-1249 방법으로 측정하였다. 산소투과율(oxygen transmission rate, OTR) 분석은 Toyoseiki사의 Model BT-3을 이용하여 ASTM D-3985 방법으로 측정하였다. 수축률은 10 cm × 10 cm 정도를 취하여 film이 오븐 내 금속에 닿지 않게 하기 위해서 종이 봉투에 담아 130°C 열풍오븐에 15 min 방치하여 꺼낸 후, MD 및 TD 방향의 길이를 측정하여 줄어든 비율을 계산하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 열적 거동

PP/HCR 블랜드의 열적 거동을 조사하기 위해 DSC를 이용하여  $T_c$ ,  $T_m$  그리고  $\Delta H$ 를 측정하였다. Table 4는 PP/HCR의 조성에 따른  $T_c$ ,  $T_m$  그리고  $\Delta H$ 의 경향을 보여주고 있는데, HCR의 블랜드는  $T_c$ 의 증가에 영향을 주었다. 이것은 HCR이 PP의 결정화 과정을 방해하는 것으로 설명된다. 이와는 달리, PP/HCR 블랜드의  $T_m$ 은 HCR 함량이 증가됨에 따라 감소되는 경향을 보인다.

**Table 4.**  $T_c$ ,  $T_m$ , and  $\Delta H$  of PP/HCR Blends

	A1	A3	A4	A5
$T_c$ , °C	105.1	106.5	108.6	109.8
$T_m$ , °C	165.3	164.4	163.7	161.3
$\Delta H$ , J/g	95.5	93.1	91.2	89.5

이것은 HCR의 작은 분자량이 블랜드의  $T_m$ 을 낮추는 것으로 여겨진다. 또한,  $\Delta H$ 의 값은 HCR 함량이 증가됨에 따라 낮아지는 경향을 보이는데, 이는 HCR의 블랜드를 통해 homo-PP의 결정화도가 감소하는 것으로 여겨진다.

### 3.2. 필름의 기계적 물성

포장재 재료로서 중요하게 여겨지는 필름의 강성(stiffness)을 평가하기 위해 Young's modulus를 측정하였다. Figure 1에서는 PP/HCR 필름에 사용된 HCR의 함량이 증가할수록 film의 Young's modulus가 증가하며 stiffness가 높아지는 것을 보여준다. 이것은 높은  $T_g$ 를 가지는 HCR이 PP의 modulus에 영향을 미친 것으로 여겨진다. Figure 2에서는 사용된 HCR 종류별로 필름의 강성과 연성(elongation at break)을 비교하였다. 사용된 HCR의 종류(수첨 DCPD 수지 또는 수첨 C9 수지)에 따라 다소의 차이는 있지만 HCR 10% 블랜드를 통해 Young's modulus는 13~15%의 증가를 보였고, 파단신도는 모두 약 20%의 감소를 보였다.

### 3.3. 필름의 광학적 특성

투명도 등 광학적 특성 평가를 하기 위해 haze meter를 이용하여 필름의 haze를 측정하였으며, Figure 3은 PP/HCR 필름에서 HCR로 사용된 수첨 DCPD 수지의 함량이 증가함에 따라 BOPP 필름의 haze가 감소하는 결과를

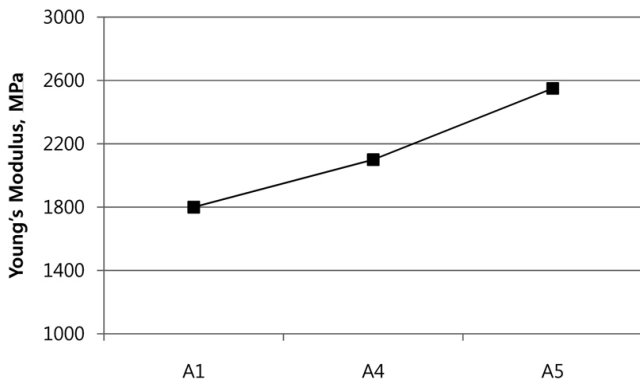


Figure 1. Young's modulus of homo PP film and PP/HCR films with different compositions.

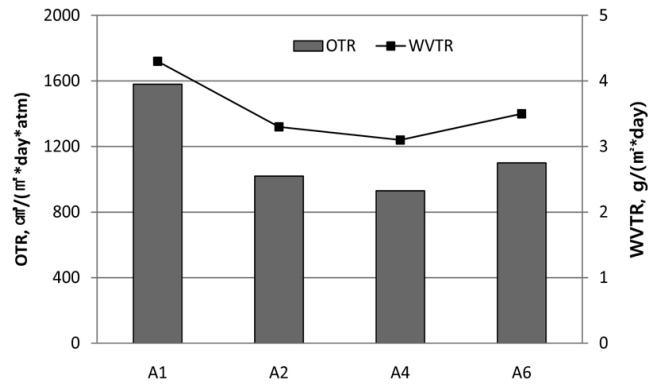


Figure 4. OTR and WVTR of homo PP film and PP/HCR films.

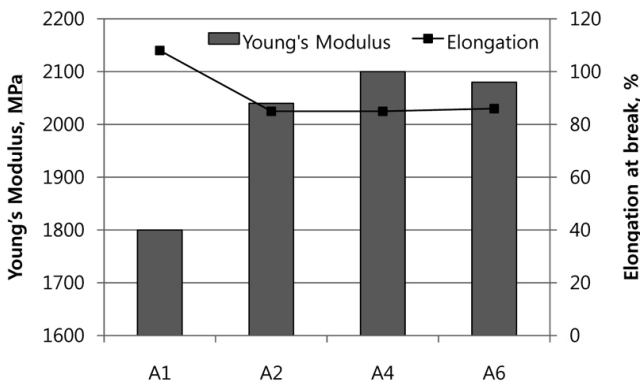


Figure 2. Young's modulus and elongation at break of homo PP film and PP/HCR films.

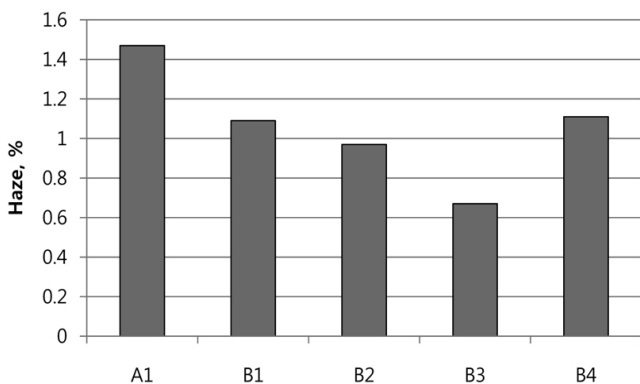


Figure 3. Haze of homo PP film and PP/HCR films with different compositions.

보여주고 있다. 동일 함량의 HCR을 사용할 경우 수침 DCPD 수지를 사용한 것과 수침 C9 수지를 사용한 필름의 haze 값은 비슷하게 나타났다. 용융 가공상태에서는 PP/HCR 블렌드는 혼화성을 보이다가 필름 성형 과정에서 온도가 낮아지면서 PP가 결정화하는데, 이때 HCR은 PP의 결정 성장을 방해하여 보다 더 작은 crystallites를 형성하게 하여 광학적 특성이 향상되는

것으로 설명될 수 있다. 이런 사실은, PP/HCR 블렌드가 homo-PP에 비해 낮은 핵 밀도를 가지는 결과를 얻은 과거 연구에서도 증명되었다[1].

### 3.4. 필름의 산소 및 수증기 투과도

Figure 4는 HCR 종류에 따른 필름의 산소 및 수증기 투과도를 보여준다. 여기서, PP/HCR 필름은 산소 및 수증기에 대한 투과도가 감소되는 경향을 보여주며, 특히 수침 C9 수지에 비해 분자량이 작은 수침 DCPD 수지를 사용한 경우 더 많은 투과도 감소현상을 보였다. S. Cimmino 등의 연구[1]에 따르면, PP와 같은 반결정성 재료의 결정영역은 일반적으로 가스 또는 수증기의 투과가 되지 않으며, 무정형 영역은 가스 또는 수증기의 투과가 용이한 것으로 알려져 있다. PP/HCR 블렌드에서 저분자이며 무정형인 HCR이 PP의 무정형 영역에 있는 자유부피를 채워주어 무정형 영역의 가스 및 수증기 투과도를 낮추어 주는 것으로 이해되며, 이러한 현상은 분자량이 작은 수침 DCPD 수지가 동일 질량 대비 분자수가 증가하여 더 많은 자유부피를 채워서 투과도를 보다 낮추어주는 것으로 판단된다.

### 3.5. 필름의 수축률

Figure 5에서는 PP/HCR 블렌드에서 HCR의 함량이 증가함에 따른 수축률 변화를 나타내었다. 수침 DCPD 수지의 첨가량이 14%에서 16.8%로 증가함에 따라, MD수축률은 homo-PP 필름 대비 6%에서 19%로 증가하였고, TD 수축률은 homo-PP 필름 대비 20%에서 37%로 증가하는 결과를 보였다. 이는 무정형 HCR의 함량이 증가할수록 PP/HCR 블렌드의 결정화도가 낮아져 수축률이 증가하는 것으로 판단된다. 14%의 동일 함량의 HCR을 사용한 PP/HCR 필름에서는 HCR로 수침 C9 수지를 사용한 것이 수침 DCPD 수지를 사용한 것에 비해 약간 높은 수축률을 보였다.

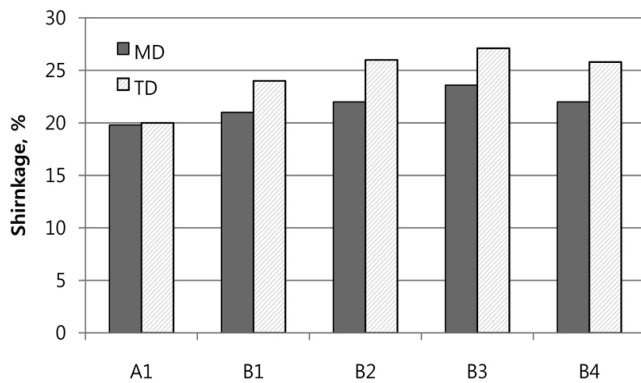


Figure 5. Shrinkage of homo PP film and PP/HCR films with different compositions.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 PP를 기본 고분자로 하여, HCR종류와 함량을 달리하여 PP/HCR 블렌드의 열량 거동을 분석하였고, 이를 이용하여 BOPP 필름을 제조한 후 필름의 기계적 물성, 광학적 물성, 가스 및 수증기에 대한 투과도 그리고 수축률을 비교 평가한 결과 다음의 결론을 얻을 수 있다.

PP/HCR 블렌드에서 HCR의 함량이 증가될수록  $T_c$  및  $T_m$ 이 낮아지고,  $\Delta H$ 가 적어지는데 이로써, HCR 함량 증가는 PP의 결정화 과정을 방해하고, 최종 블렌드의 결정화도를 낮추었다. HCR을 사용한 BOPP 필름에서는 HCR의 함량이 증가될수록 stiffness의 증가 등 필름의 기계적 물성 증가, haze 감소 등의 필름의 광학적 특성 향상, 가스 및 수증기에 대한 투과도 감소 그리고 필름의 수축률을 증가시켰다. PP/HCR 필름에 사용된 HCR로서 수첨 DCPD 수지와 수첨 C9 수지의 비교에서는, 기계적 물성 및 광학적 특성에 있어서는 동일 수준의 물성향상 기여를 보였으며, 가스 및 수증기에 대한 투과도에 있어서는 분자량이 작은 수첨 DCPD 수지가 보다 낮은 투과도를 그리고 수축률에 있어서는 수첨 C9 수지가 약간 높은 수축률 결과를 나타내었다.

#### 참 고 문 헌

1. S. Cimmino, C. Silvestre, and G. dellaVecchia, *J. Appl. Polym. Sci.*, **92**, 3454 (2004).
2. S. Cimmino, E. D'Alma, M. L. Di Lorenzo, E. Di Pace, and C. Silvestre, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **37**, 867 (1999).
3. C. Silvestre, S. Cimmino, and M. L. DiLorenzo, *J. Appl. Polym. Sci.*, **71**, 1677 (1999).
4. M. L. Di Lorenzo, S. Cimmino, and C. Silvestre, *J. Appl. Polym. Sci.*, **82**, 358 (2001).
5. S. Cimmino, R. Greco, M. Iavarone, and C. Silvestre, In preparation.
6. S. Cimmino, P. Guarrata, E. Martuscelli, C. Silvestre, and P. P. Buzio, *Polymer*, **32** (1991).
7. S. Cimmino, E. Di Pace, F. E. Karasz, E. Martuscelli, and C. Silvestre, *Polymer*, **34** (1993).
8. E. Caponetti, D. C. Martino, S. Cimmino, M. A. Floriano, E. Martuscelli, C. Silvestre, and R. Triolo, *J. Mol. Struct.*, **383**, 75 (1996).
9. L. C. Mendes, M. I. B. Tavares, and E. B. Mano, *Polym. Test*, **15**, 53 (1996).
10. A. Triolo, C. Silvestre, S. Cimmino, E. Martuscelli, E. Caponetti, and R. Triolo, *Polymer*, **39** (1998).
11. A. Triolo, J. S. Lin, G. D. Wignall, and R. Triolo, *Polymer*, **41**, 3751 (2000).
12. J. K. Li, J. Li, S. Chen, S. Zhu, H. Li, Y. Cao, F. Yang, and M. Xiang, *J. Appl. Polym. Sci.*, DOI: 10.1002/APP.38699 (2013).
13. C. Silvestre, S. Cimmino, and B. Pirozzi, *Polymer*, **44**, 4273 (2003).
14. E. E. J. Ewins, D. J. St. Clair, J. R. Erickson, and W. H. Korcz, In *The Handbook Pressure-Sensitive Adhesive Technology*, 2<sup>nd</sup> ed.; Satas D. Ed., Van Nostrand Reinhold: New York (1989).
15. DeWitt & Company Incorporated, The Worldwide Hydrocarbon Resin Report, Issue Number 23 (2009).