기능성 변성PP 제조 및 자동차부품용 복합수지 제조 기술 개발

<u>안태광</u>*, 황용현**, 전용진***
*혜전대학 소방안전관리과
**한국신소재응용연구소
***청운대학교 화장품과학과
e-mail:ahntank@hanmail.net

Study on the Preparation of the Modified PP composite resin for Automobile parts Materials

<u>Tae-Kwang Ahn</u>*, Young-hyun Hwang**, Young-Jin Jun***

*Dept of Fire Safety, Hyejeon College

**Korean Hi-Tech Mat. Research Center

***Dept. of Cosmetic Sci., Chung-Woon Univ.

요 익

요구되는 접착력과 그라프트율을 만족시킬 수 있는 변성폴리프로필렌의 제조 기술 확립을 목표로 변성폴리프로필렌의 최적 합성을 위한 과산화물, 변성폴리프로필렌의 최적 합성을 위한 촉매 및 반응몰비, 변성폴리프로필렌의 최적 합성을 위한 반응온도, 반응시간 확립을 통한 변성 PP 제조기술을 개발하였으며, 90Φ extruder에서 상업 생산을 위한 공정 제어 기술 확립과 접착력과 그라프트율 등을 나타내는 변성폴리프로필렌의 최적 합성 조건 확립을 통한 폴리프로필렌 엘라스토머 복합수지용은 물론강관 코팅용, 시트 및 필름용 등의 변성 폴리프로필렌 제조기술을 개발하였다. 이들 변성 PP를 활용하여 매트릭스 및 필러, 분산 조건 변경 시험, 엘라스토머 폴리프로필렌 컴파운드 최적 분산 조건 확립, 엘라스토머 폴리프로필렌 컴파운드 회전 분산 조건 확립, 엘라스토머 폴리프로필렌 컴파운드 회전 분산 조건 확립, 엘라스토머 폴리프로필렌 컴파운드 있는 자동차 부품용 폴리프로필렌 복합수지 개발을 완료하였다.

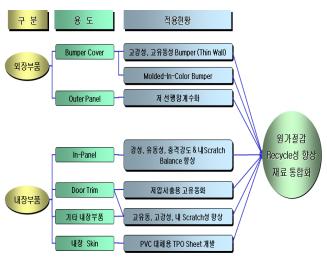
1. 서론

1.1. 연구개발의 개요

자동차 산업은 항공 산업과 함께 수많은 부품의 사용이 요구되는, 여러 분야의 산업이 복합적으로 연관이 되는 모든 공업의 집결체라고 할 수 있다. 우리나라의 자동차 산업은 2006년 현재 국내외적으로 6백여 만대를 생산하는 등 전 세계 자동차 생산량의 4~5위권을 점하고 있는 IT산업과 함께 중요한 위치를 차지하고 있다. 자동차 산업은 생산량에 따라고용 창출은 물론 국민 경제 미치는 영향이 막대하며, 이를 통하여 그 나라의 기술 수준과 경제 규모를 평가한다. 이와 같은 자동차 공업은 자동차의 생산과 사용이 급격하게 증가하면서 여러 가지 문제를 나타내고 있다. 즉, 자동차의 사용이 늘어남에 따라

페기되는 자동차의 수도 함께 증가하면서 재활용되지 못하고 페기되는 소재에 대한 처리와 자동차를 사용할 때, 발생되는 배기가스 및 CO₂ 배출에 의한 대기 오염의 감량화 방안이 환경 및 에너지 절감 측면에서 전 세계적으로 주목 받으면서 이에 대한 대책 마련에 자동차 업계는 물론 그와 연관된 산업 모두가 지속적인 연구 개발을 추진하고 있다. 자동차의 연비 향상 및 CO₂ 배출 저감 효과를 극대화하기위한 방법으로 엔진 개량 및 연료 전지, 하이브리드연료를 사용하는 등의 노력을 기울이고 있는 것이전 세계적인 추세이다. 이 때, 기존의 steel 등과 같은 금속 재료를 이용한 body 및 각종 부속 등을 대체하여 차량을 경량화 하는 것이 필수적으로 요구된다. 이 가운데 자동차의 경량화를 위하여 aluminium소재와 함께 플라스틱 소재가 금속 소재에 비하여

중량의 감소, 보다 자유로운 성형 기술, 공정 단순화 등에 의한 비용 절감 등으로 범퍼 등을 시작으로 여러 가지 부분에서 널리 사용되고 있다. 자동차의 경량화를 위한 플라스틱 소재로는 폴리올레핀 가운데 폴리프로필렌(PP)이 세계적으로 생산 능력 및 용도분야 확대면에서 가장 널리 이용되고 있다. 이들 PP의 자동차 소재로의 적용에 대한 다양성을 아래의 그림 1에 보였다. 폴리올레핀과 일반적인 무기 충진재의 극성차이에 의하여 필요한 기계적 성질이 나타나지 않는다. 따라서 이를 보완하는 물질로서 소수성인 폴리프로필렌이나 폴리에틸렌에 친수기를 도입하는 변성폴리프로필렌을 이용하여 분산성을 높임으로서 이러한 문제점을 해결할 수 있다. 경량화된 자동차용 복합재료 제조에 있어서는 우선적으로 최적



[그림 1] PP의 자동차 부품 적용분야

의 성능을 나타내는 변성폴리프로필렌의 개발이 절대적으로 필요하다. 그러나 폴리프로필렌과 같은 결정성 고분자를 단독으로 사용할 경우 경량화는 가능하지만 요구되는 기계적 성질은 나타내지 못하므로이에 대한 보완이 절대적으로 요구된다. 따라서 폴리프로필렌과 유리섬유를 비롯한 친수성인 각종 무기충진재 및 엘라스토머와 같은 복합재를 이용하여경량화는 물론 기계적 물성을 나타내는 복합수지의개발이 필요하다.

본 연구에서는 폴리프로필렌을 이용하여 경량화된 자동차용 소재를 개발하기 위하여 우선 소수성 (hydrophobic)인 폴리프로필렌에 친수기(hydrpphilic group)를 그라프트화 방법으로 변성프로필렌을 제조하는 기술을 개발하고, 또한 이를 이용하여 자동차용 요소부품 즉, 계기판, 도어, 룸미러 케이스, 범퍼,

배터리 커버, 각종 파이프 등으로 사용될 수 있는 폴리프로필렌과 여러 가지 엘라스토머를 컴파운딩한 고분자 소재 컴파운드를 개발하고자 한다.

1.2. 국내외 기술개발동향

국내에서는 소수성(hydrophobic)인 폴리올레핀 즉, 폴리프로필렌에 친수기(hydrphilic group)를 갖는 물질을 그라프트시키는 연구는 수지제조업체를 중심으로 지속적인 연구 개발이 이루어지고 있으나 실제판매되는 것은 그라프트율 0.2% 정도로 낮은 grade이기 때문에 그라프트율이 1% 이상인 변성폴리프로필렌의 상업화는 아직 이루어지지 않고 있는 실정이다.

변성 폴리프로필렌은 PP와 엘라스토머와의 복합수지에 대한 개발에 있어서 분산성과 접착성 등의 향상을 위하여 절대적으로 필요하며, 이와 같은 자동차 부품용 복합수지의 개발은 현대모비스 등 자동차 부품업체 생산업체를 중심으로 연관업체들과 함께 기존의 금속으로 된 자동차 소재로부터 플라스틱으로 대체하기 위한 고강성, 고충격성에 대한 연구가 지속적으로 이루어고 있으며, 이것은 자동차의 연비 향상에 도움을 주는 것은 물론 재활용성도 우수하여야 하기 때문에 베이스 수지와 보강재 및 충진재와 같은 보조 재료 등과도 연관이 되는 등 복합적으로 연구가 이루어져야 되는 기술이다.

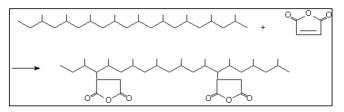
국외의 기술동향을 보면 폴리올레핀에 친수성기를 도입시키는 변성폴리프로필렌의 제조 기술은 미국의 Dupont사, 일본의 미쓰비시사 등이 주도적으로 연구개발을 진행하고 있다. 또한 EU 국가들로부터 강력하게 요구되고 있는 CO₂ 배출 규제에 따라 전 세계적으로 자동차의 경량화를 위한 방안이 계속 연구되고 있는 실정으로 지금까지 사용되었던 철강재류 대신 이를 대체할 수 있는 폴리올레핀 복합재료를 개발하기 위하여 변성폴리올레핀을 이용하고 있으며,이에 대한 연구는 미국의 Super car project 유럽의 3L car project 등으로 알려져 있다. 따라서, 이들 project의 한 부분으로 자동차 소재의 경량화를 위한연구가 특정업체에 국한되지 않고 각 소재 전문 업체별로 지속적으로 연구되고 있다.

2. 실험 및 분석

2.1. 실험방법

2.1.1. 변성 PP 제조방법

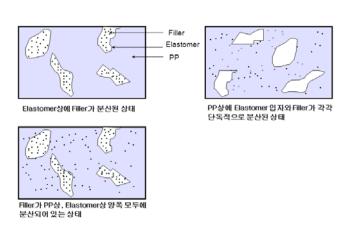
PP와 불포화 카르복시산의 graft화로써 용융 그라프 트화로 변성 PP 제조를 이루었으며, 이때 과산화물 의 선정, 압출기내에서의 graft화로 인한 온도 및 체 류시간을 조절하여 제조하였다. 이때 변성 PP 제조 시에 유의해야 할 핵심사항으로는 미반응물의 최소 화, 산무수물의 가수분해물의 최소화 유도, 포화카르 복시산 생성이 억제되도록 해야 한다. 이들 변성 PP(친수성 보유 고분산성 유도 PP)의 합성메카니즘 을 아래의 그림 2에 보였다.



[그림 2] 변성 PP 합성메카니즘

2.1.2. PP 복합수지 제조 실험

PP에 elastomer, 무기충진재류를 배합 compounding 할 경우 충진재류의 분산성의 불량으로 PP의 물성 저하문제가 심각한 문제를 야기하는 경우가 많다. 이때 위에서 제조된 변성 PP(Ma-g-PP)의 배합비율별 첨가로 최적의 고분성 고강도 PP 복합수지를 제조하기 위한 실험을 진행하였다. 이들을 도식화하여그림 3에 나타내었다.



[그림 3] 복합 PP의 분산상태

2.2. 시험 및 분석

3종의 PP의 MI값의 변화에 따른 Ma-g-PP의 배합비율별 압출공정을 거쳐 각각 chip을 제조하였다. 이들을 원료로 사출형 시험편제조기를 이용하여 시험편을 제조하였다. 인장, 굴곡, Izod 충격시험을 통한 복합 PP의 기계적 물성 조사 및 열변형온도 (HDT)를 실험하였다. 또한 PP에 중탄 배합 복합재

료의 제조시 Ma-g-PP의 배합비별 기계적 물성을 조사하였다. 마지막으로 유리섬유 chop을 사용한 PP 복합재료 제조시 Ma-g-PP의 배합비별 물성을 비교하여 최적의 Ma-g-PP 배합비를 결정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. PP와 Ma-g-PP의배합비별 기계적 특성 조사 PP의 MI값이 12, 30, 40인 수지에 Ma-g-PP의 배합비별 기계적 물성을 조사한 결과를 아래의 표 1-3에 대표적인 물성을 나타내었다. PP에 Ma-g-PP의 배합비가 증가함에 따라 인장 및 굴곡강도, 인장 및 굴곡탄성율 값들은 감소하고 충격강도는 증가하는 경향을 보였다. 이는 grafted PP가 free volume의증가를 초래하여 생긴 결과라고 사료된다.

[표 1] MI 12인 PP와 Ma-g-PP배합바별 인장시험결과

시 료 명	인장강도 (kgf/am²)	파단신율 (%)	인장탄성율 (kgf/on*)
Ma-g-PP 1%	264.3 ± 3.4	58.1 ± 2.6	5,967.3±304.8
Ma-g-PP 2%	253.6 ± 8.6	62.4 ± 0.7	5,962.3±472.2
Ma-g-PP 3%	242.1 ± 9.4	68.1 ± 4.6	5,788.3±881.3
Ma-g-PP 5%	237.2 ± 7.5	62.7 ± 4.8	5,556.7±580.3

[표 2] MI 12인 PP와 Ma-g-PP배합바별 굴곡시험결과

시 료 명	굴곡강도 (kgf/cm²)	굴곡탄성율 (kgf/cm²)
Ma-g-PP 1%	298.6 ± 5.2	22,787.6 ± 169.8
Ma-g-PP 2%	278.6 ± 2.7	22,005.3 ± 291.0
Ma-g-PP 3%	242.3 ± 7.3	21,689.1 ± 394.7
Ma-g-PP 5%	232.5 ± 8.4	20,502.0 ± 119.5

[표 3] MI 12인 PP와 Ma-g-PP배합바별 Izod 충격시험결과

시 료 명	흡수에너지 (J)	흡수율 (%)	Izod 충격강도 (kgf·cm/cm)
Ma-g-PP 1%	0.533 ± 0.026	14.6 ± 0.6	12.264 ±0.392
Ma-g-PP 2%	0.585 ± 0.016	15.4 ± 0.4	15.256 ± 0.736
Ma-g-PP 3%	0.623 ± 0.035	17.2 ± 0.9	20.153 ± 1.529
Ma-g-PP 5%	0.719 ± 0.018	18.5 ± 0.5	24.694 ± 0.772

3.2. PP수지에 G/F chop의 배합에 따른 물성조사

MI 값이 12인 PP에 G/F chop의 배합비별 배합시에 Ma-g-PP의 첨가에 따른 PP 복합재료화에 따른 기계적 물성을 조사하였다. 대표적으로 PP와 G/F 의 배합비율별 compounding시에 Ma-g-PP 2% 투입 복합 Pp의 물성을 조사한 결과를 아래의 표 4-6에 각각 나타내었다. 유리섬유 강화 PP 복합재료제조에 따른 인장특성, 굴곡특성 및 충격강도의 향상을 기대할 만큼의 향상효과를 얻을 수 있었다. 이는 복합재료화에 따른 충진재의 일반적인 양호한 분산성 향상을 위한 변성 PP의 그라프트율을 1.5%로 증가시킴에 따라 소량의 Ma-g-PP의 첨가로도 복합재료의 물성향상을 얻을 수 있었던 것으로 판단된다.

[표 4] MI 12인 PP와 G/F배합비별 인장시험결과

시 료 명	인장강도 (kgf/am²)	파단신율 (%)	인장탄성율 (kgf/ant)
G/F 5	301.0 ± 8.5	31.4 ± 5.6	5,617.3±231.9
G/F 10	307.0 ± 3.9	24.6 ± 3.0	5,700.8±605.6
G/F 15	321.6 ± 3.3	16.7 ± 2.4	6,230.1±121.2
G/F 20	335.9 ± 5.2	11.9 ± 0.7	6,348.2±572.9

[표 5] MI 12인 PP와 G/F배합비별 굴곡시험결과

시 료 명	굴곡강도 (kgf/om²)	굴곡탄성율 (kgf/cnr*)
G/F 5	400.3 ± 109	21,197.5 ± 481.3
G/F 10	434.0 ± 30.6	21845.4 ± 676.1
G/F 15	500.7 ± 17.1	22864.8 ± 428.2
G/F 20	526.0 ± 9.7	22966.3 ± 274.5

[표 6] MI 12인 PP와 G/F배합비별 Izod 충격시험결과

시 료 명	흡수에너지 (J)	흡 수율 (%)	Izod 충격강도 (kgf·cm/cm²)
G/F 5	0.690 ± 0.032	17.3 ± 0.8	30.635 ± 1.402
G/F 10	0.740 ± 0.032	18.3 ± 0.8	33.635 ± 1.402
G/F 15	0.823 ± 0.007	20.6 ± 0.2	36.504 ± 0.306
G/F 20	0.875 ± 0.009	21.9 ± 0.2	37.928 ± 0.376

4. 결론

PP 복합재료를 위한 변성 PP의 그라프트율을 1.5%까지 증가시키고 잔유물의 산무수물의 잔량을 없앨 수 있는 기술을 개발하는 데 성공하였다. PP 수지의 MI 변화에 따른 변성 PP인 Ma-g-PP의 최적 배합 기술을 개발함으로써 무기충진재 배합 PP의 복합재료화에 따른 충진재의 고분산성을 통한 복합 PP의 물성 향상 목적을 이룰 수 있게 되었다.

감사의 글

본 연구는 2007년 중소기업청에서 지원하는 중소기업 기술혁신개발사업으로 지원된 개발과제이며, 이에 중소기업청에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] 황용현, "열가소성 수지계 성형조성물", 대한민국 특허 제 10-0046090호, 2006.
- [2] John T. Lutz, thermoplastics polymer additives, Marcel Dekker, 1989.
- [3] L. A. Utracki, "polymer alloys and blends", Hanser, 1989.