

## 가교도와 공정 조건에 따른 폴리프로필렌 발포체 구조 변화

황대영 · 한갑동 · 홍다윗 · 이규일\* · 이기윤†

충남대학교 공과대학 고분자공학과, \*호남석유화학

(1999년 10월 21일 접수)

### Structural Development of Polypropylene Foam by Crosslinking and Processing Conditions

Dae Young Hwang, Kap Dong Han, David Hong, Kyu Il Lee\*, and Kee Yoon Lee†

Department of Polymer Science and Engineering,

Chungnam National University, Taejeon 305-764, Korea

\*Honam Petrochemical Co., Taejeon 305-343, Korea

†e-mail : kylee@hanbat.chungnam.ac.kr

(Received October 21, 1999)

요약: 본 연구에서는 압출된 PP sheets를 각기 다른 조사량으로 조사 가교시켜, 겔 분율 차이에 따른 세 종류의 샘플을 만든 다음, 회분식 공정을 통해 초임계 유체 (supercritical fluid) 상태의 CO<sub>2</sub>를 발포제로 사용하여 발포시켰다. 이때, 겔 분율의 차이 및 고압 반응기 내에서 충전 압력과 충전 시간이 셀 구조에 미치는 영향을 관찰하였다. 다음으로, 발포조건에 따른 셀 구조 변화를 알아보기 위해 발포온도와 발포시간을 변화시키면서 실험하였다. 고분자 샘플 내로 침투한 가스의 양은 겔 분율의 차이에 의한 변화가 거의 없었으며, 충전 압력이 2000 psi 이상일 경우 충전 압력의 영향에도 큰 영향을 받지 않았다. 겔 분율이 낮은 샘플은 발포온도나, 발포시간이 증가함에 따라 셀 크기가 불균일하게 증가하였으나, 겔 분율이 높은 샘플은 높은 발포온도와 발포시간에서도 균일하게 셀 크기를 유지하며 안정한 구조를 나타내었다.

**ABSTRACT:** The effects of the gel content on the cell structures of PP sheets by using an electron-curing system were investigated. Three extruded PP sheets crosslinked by three different doses were used for the batch foaming process with the supercritical state CO<sub>2</sub>. Experiments were also performed in order to study the effects of the gel content, saturation pressure and temperature on cell structures. Then foaming conditions, such as temperature and duration of time, were changed. The amount of gas absorbed into PP samples was not affected by gel contents and the operating condition of saturation pressure, which was higher than 2000 psi. The foam cells of PP with a low gel content grew irregularly at a higher foaming temperature and for a longer duration of foaming time. However, PP samples with high gel content showed even cell structures and narrow cell size distributions under the severe conditions of high foaming temperatures and long duration of foaming time.

**Keywords:** gel content, crosslinking, saturation pressure, saturation temperature, foaming time.

#### 서 론

Polypropylene (PP)은 약한 melt strength로 인해 다른 플라스틱 재료에 비해 발포하기 어려움으로,

PP 발포체 생산에 대한 연구는 한계적으로 수행되어 왔다. PP의 경우와 같이 melt strength가 약하면, bubble들을 분리하는 셀 벽들이 인장력을 극복할만큼 강하지 못하고 쉽게 붕괴되고 파열하게 된다. 결

과적으로, 발포된 PP 제품은 open cell 함유율이 높고 셀 구조의 조절이 만족스럽지 못하다. 고품질의 PP 발포체를 가공하기 위해서는 약한 melt strength 문제점을 극복해야 하는 특별한 노력이 요구된다.

PP의 약한 melt strength를 극복하기 위한 한 방법은 분자간 가교를 시키는 것이다.<sup>1-4</sup> 가교는 bubble이 성장하는 동안 이를 안정시킬 뿐 아니라, 열 붕괴(thermal collapse)에 대한 저항력을 향상시킨다. 폴리올레핀을 가교시킬 때 다른 영역과 연결해 주는 공유결합이 형성된다. 이렇게 형성된 삼차원 그물 구조는 열, 마모, 그리고 점성 변형 또한, 화학적 저항과 stress-cracking 저항과 같은 중요한 물성들을 향상시킨다. 충격강도와 인장강도가 증가하고, 수축이 감소하며, 저온에서의 물성이 향상된다.

Nojiri와 그의 연구진은<sup>2</sup> triacrylate 또는 trimethacrylate로 PP를 가교시켜 PP 발포체를 생산하였다. 압출기에서 가교제와 PP 고분자를 혼합하였다. 그 다음, PP에 가교를 도입하기 위해 압출된 sheet를  $\gamma$ -선으로 조사가교시켰다. 조사된 sheet는 일정한 온도의 탕(bath)에서 발포되었다. 이렇게 생산된 PP 발포체는 좋은 열성형성과, 높은 인장력, 균일하고 미세한 셀 구조, 그리고  $0.035 \text{ g/cm}^3$ 의 저 밀도를 가졌다.

최적으로 가교된 고분자는 셀의 파열 없이 발포체가 팽창할 수 있는 최대한의 크기로 팽창된다.<sup>1</sup> 발포체 또한 좋은 물리적 성질과, 미세하고, 균일한 셀을 갖게 된다. 가교도, 가교의 분포, 가교 속도 등은 모두 발포체의 팽창과 물성에 영향을 준다. 가교는 고분자의 분자 구조, 가교방법, 시간-온도 상태에 영향을 받는다. 최적의 가교는 주어진 가공과 생산의 실제 발포체 팽창 실험에 의해 결정된다. 가교가 충분치 못할 때, bubble의 붕괴가 일어나는 반면, 가교가 과하면 발포체의 팽창을 제한하게 된다.

Uejyukkoku와 그의 연구진은<sup>3</sup> 폴리올레핀에 기초한 수지와 콘쥬게이트 다이엔 고분자를 섞은 다음, 서로 다른 조사량으로 가교시켰다. 그들의 연구에서 발포체의 팽창율은 가교도에 따라 증가하였다. 그러나 겔 분율이 55%를 넘었을 경우 팽창율은 오히려 감소하였다.

조사가교를 통해 가교된 PP는 겔 분율에 따라 발

포체의 모폴로지에 변화를 가져올 것으로 기대된다.

본 실험에서는 서로 다른 양의 조사량으로 가교되어 서로 다른 겔 분율을 갖는 PP를 batch process를 통해 발포체를 얻고, 이들의 모폴로지를 서로 비교하였다. 다양한 조건에서 이들 발포체의 구조를 비교하기 위해, 가스충진 압력, 가스충진 온도, 수지 발포 온도, 수지 발포시간 등의 실험 변수들을 적용하였다.

## 실 험

**실험장치.** 고압의 발포체  $\text{CO}_2$  가스를 충전시키기 위해 Figure 1에서 보는 바와 같은 6000 psi까지 견딜 수 있는 고압 반응기를 고안하였다.<sup>5-8</sup> 반응기는 원통형 스테인레스강(SUS 304)로 제작하였다. 반응기에는 반응기내의 온도를 측정하기 위한 K type 열전대, 그리고 안전을 위한 relief (혹은 safety) valve를 장착하였다. 반응기는 고압 가스 용기와 연결하여 원하는 압력으로 수지를 가압하도록 하였다. 그리고 반응기의 온도를 일정하게 유지시키고 가열하기 위하여 heating jacket을 사용하였다.

발포 실험은 일정한 발포온도를 유지시키기 위해 silicone oil을 매질로 하는 oil bath 속에서 실시하였다.<sup>4</sup> 발포 후 밀도가 가벼워지므로 시편들이 위로 떠오르는 것을 막기 위해 고정하여 반응 silicone oil bath 속에서 발포시켰다. Figure 2에 실험에 사용된 oil bath와 발포 sample의 위치를 나타내었다.

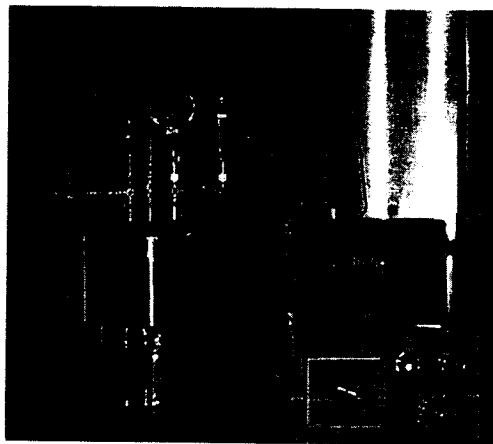


Figure 1. The picture of gas saturation device.

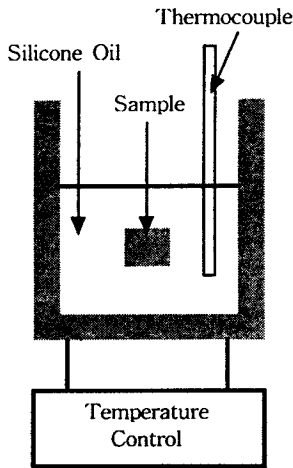


Figure 2. Foaming apparatus.

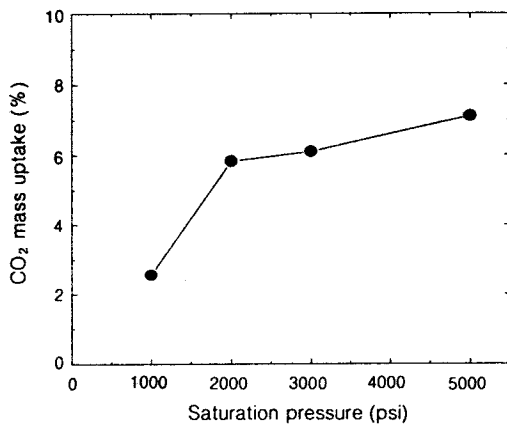


Figure 3. CO<sub>2</sub> mass uptake for different saturation pressure.

**실험재료.** 본 실험에서 사용된 polypropylene은 호남석유화학의 JI320으로 MI와 밀도는 각각 1.5와 0.9였다. 이를 서로 다른 전자선으로 조사하여 서로 다른 겔 분율 (gel content)을 가진 시편을 얻어냈다. Trimethylol propane triacrylate와 divinylbenzene를 가교조제로 사용하였다. 시편은 sheet die를 이용하여 압출되었다. 이 모판은 두께 2 mm, 폭 180 mm 이상으로 압출되었으며, 800 kV×1 Mrad, 800 kV×8 Mrad, 그리고, 800 kV×6 Mrad의 세기로 전자선을 조사하여 각각 가교시켰다. 가교시킨 모판은 ASTM D 2765으로 겔 분율을 측정하였다. 이

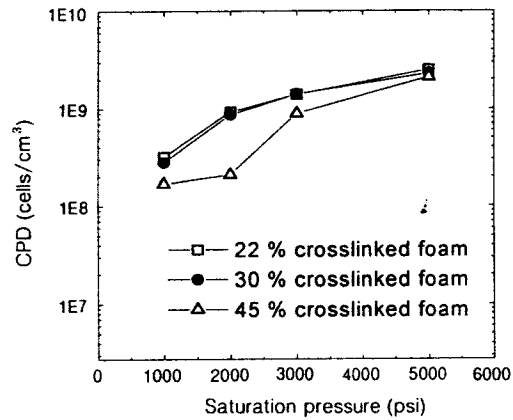
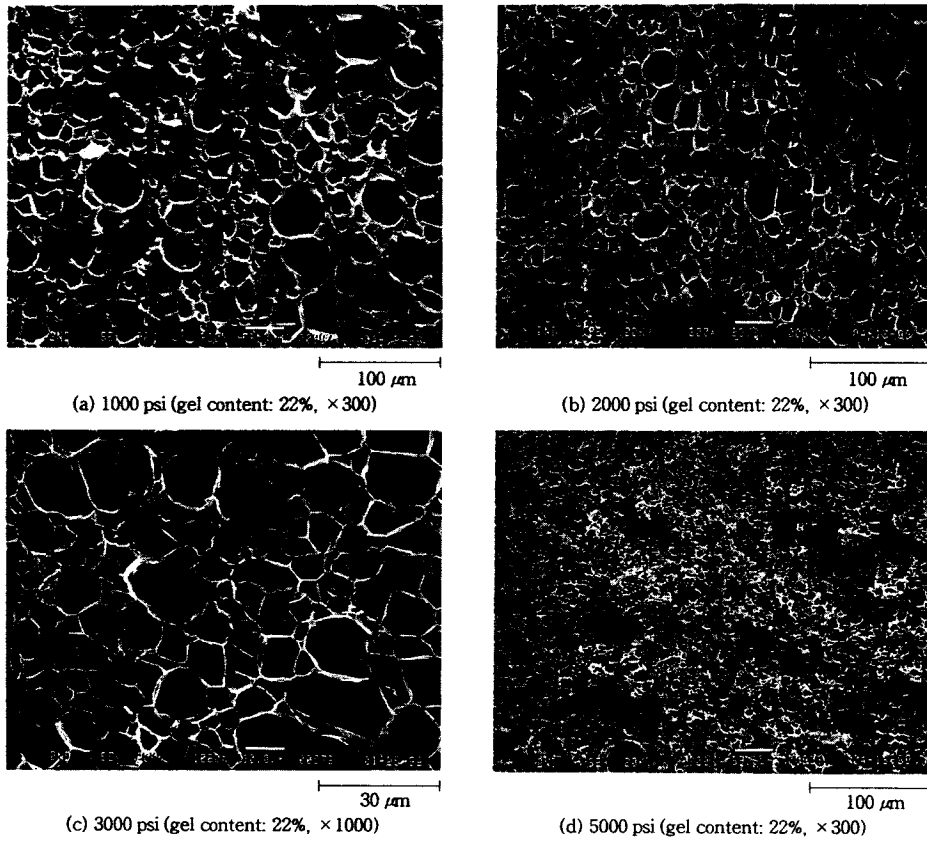


Figure 4. The changes of CPD with various saturation pressure.

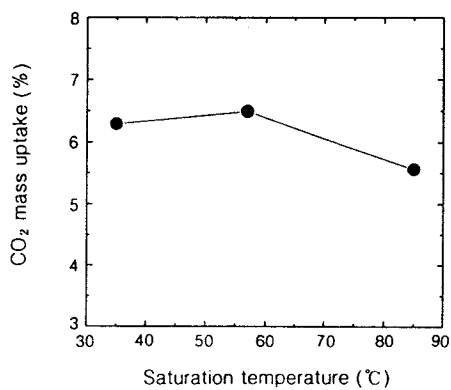
실험에서 측정된 각 모판의 겔 분율은 22, 30, 45% 이었다.

**실험방법.** 가교도에 따른 각각의 PP sheets를 10×30×2 mm로 자른 후 반응기에 넣고 60 bar (870 psi)의 CO<sub>2</sub> 가스를 주입하였다. 저온에서 충전시킨 반응기를 heating jacket으로 가열하여 반응기 내부를 가압시켰다. 충전되는 가스압은 1000, 2000, 3000, 5000 psi의 네가지 조건에서 충전시켰다. 그 다음 충전 시간을 24시간으로 고정시켜 실험하였다. 일정시간 동안 충전시킨 후 반응기 내의 가스를 방출시켜 해압한 후 시편을 꺼내어 전자저울로 무게를 측정하여 가스의 충전량을 계산하였다. CO<sub>2</sub>로 충전된 시편들을 미리 설정된 온도로 유지되고 있는 silicone oil bath에서 발포시켰다. 설정된 시간동안 발포시킨 시편들은 즉시 0 °C 냉각수로 냉각시켜 더 이상의 기포의 성장을 억제하였다.

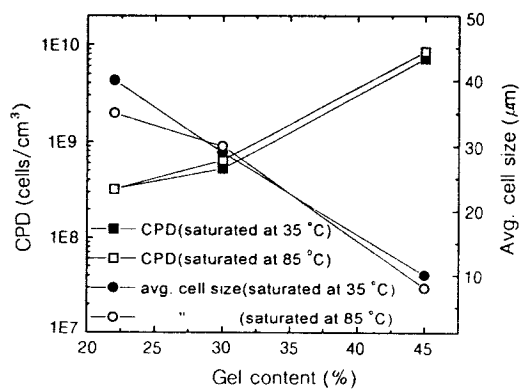
전자저울을 이용하여 발포시킨 시편들의 밀도를 측정하였고, SEM (Topcon SM701)으로 셀의 크기, 밀도 및 구조를 관찰하였다. 발포된 수지의 cm<sup>3</sup> 당 셀 수를 cell population density (CPD)는 의미한다. SEM 사진에서 한 변의 길이가 100 μm인 정사각형 내부의 cell 수를 계산하고 여기에 3/2승을 곱해주면, 한 변이 100 μm인 정사면체 내의 셀 수가 된다. 이 값에 10<sup>6</sup>을 곱해주면 CPD가 된다.



**Figure 5.** Effects of saturation pressure on the PP foam with a gel content of 22%.

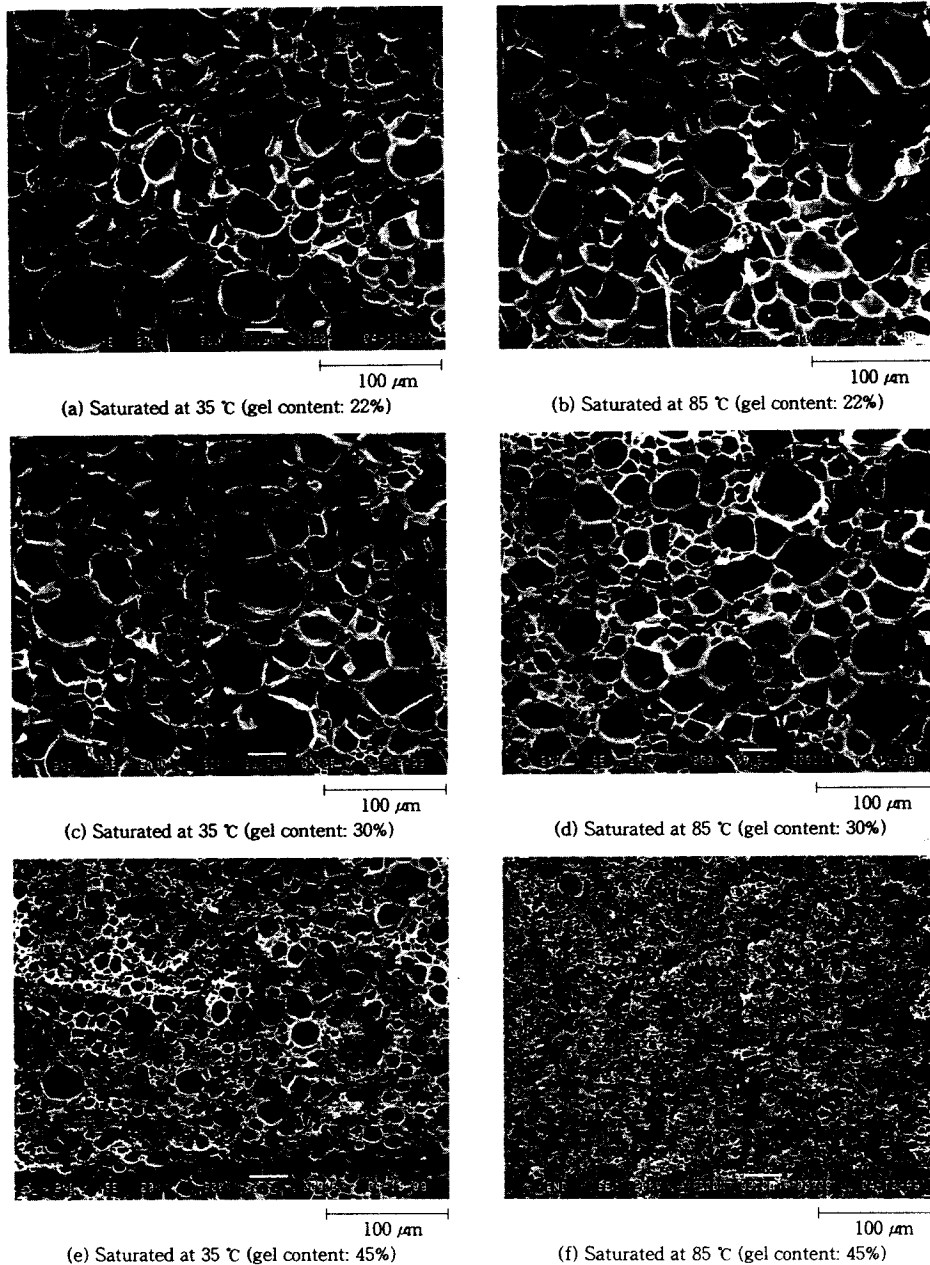


(a) CO<sub>2</sub> mass uptake for different saturation temperature



(b) The effects of saturation temperature on cell density and average cell size

**Figure 6.** Effects of various saturation temperature.



**Figure 7.** SEM micrographs of samples with various saturation temperatures.

### 결과 및 고찰

충진압력에 의한 영향. 충진압력을 1000 psi에서 5000 psi로 변화를 시켜가며 발포제인 CO<sub>2</sub>를 24시간

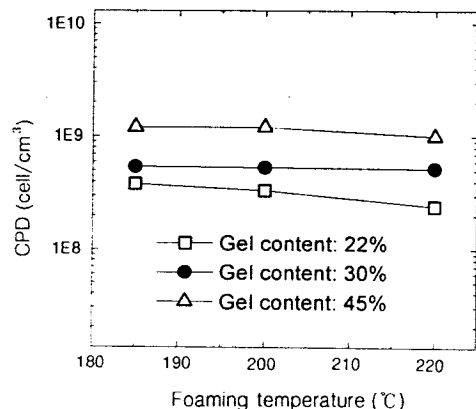
충진시키고 200 °C에서 30초간 발포시켜서, 충진압력에 따른 CPD의 변화와 밀도감소 그리고 셀의 형태를 관찰하였다. 충진압력에 따른 발포체의 재료로의 흡수량을 Figure 3에 보였으며, CPD를 Figure 4에

나타내었다. 충전압력 2000 psi 이상에서는 압력 증가에 따른 PP sample로의 CO<sub>2</sub> 침투량은 약 7.0 wt%로 거의 변하지 않아 겔 분율에 따른 가스 발포제의 흡수량은 거의 일정하게 나타났다. Figure 4에서는 겔 분율에 따라 CPD가  $1.7 \times 10^8$  cells/cm<sup>3</sup>부터  $2.5 \times 10^9$ 까지 증가하는 경향을 보였다. 충전압력의 변화에 따른 22% 가교된 샘플의 셀 형태를 Figure 5에 나타내었다. 가스 발포제의 충전압력이 높아질수록 셀의 크기는 더 균일하며 감소하는 경향을 나타내었다. 충전압력이 낮은 1000 psi에서는 셀들이 전체에 고르게 분포하지 못하고 부분적으로 발포되었으며, 3000 psi 이상의 높은 충전압력에서는 30  $\mu$ m 이하의 미세하며 균일한 셀이 생성되었고 각 겔 분율에서도 동일한 결과를 보였다. 이는 충전압력이 2000 psi 이상일 때 PP 내부로의 CO<sub>2</sub> 침투량은 일정해지지만 압력이 높아질수록 가스의 분산이 더욱 균일해지기 때문이라고 예측된다. 또한, 고압에서 가스 충전된 샘플일수록 압력 해제시 압력 강하 속도가 더욱 빨라지기 때문에 이에 따른 열역학적 불안정성 속도의 증가로 보다 많은 핵이 빠른 시간에 동시에 형성되어 셀 밀도가 증가되었고 셀 크기도 작아지면서 균일해진 것으로 보인다.

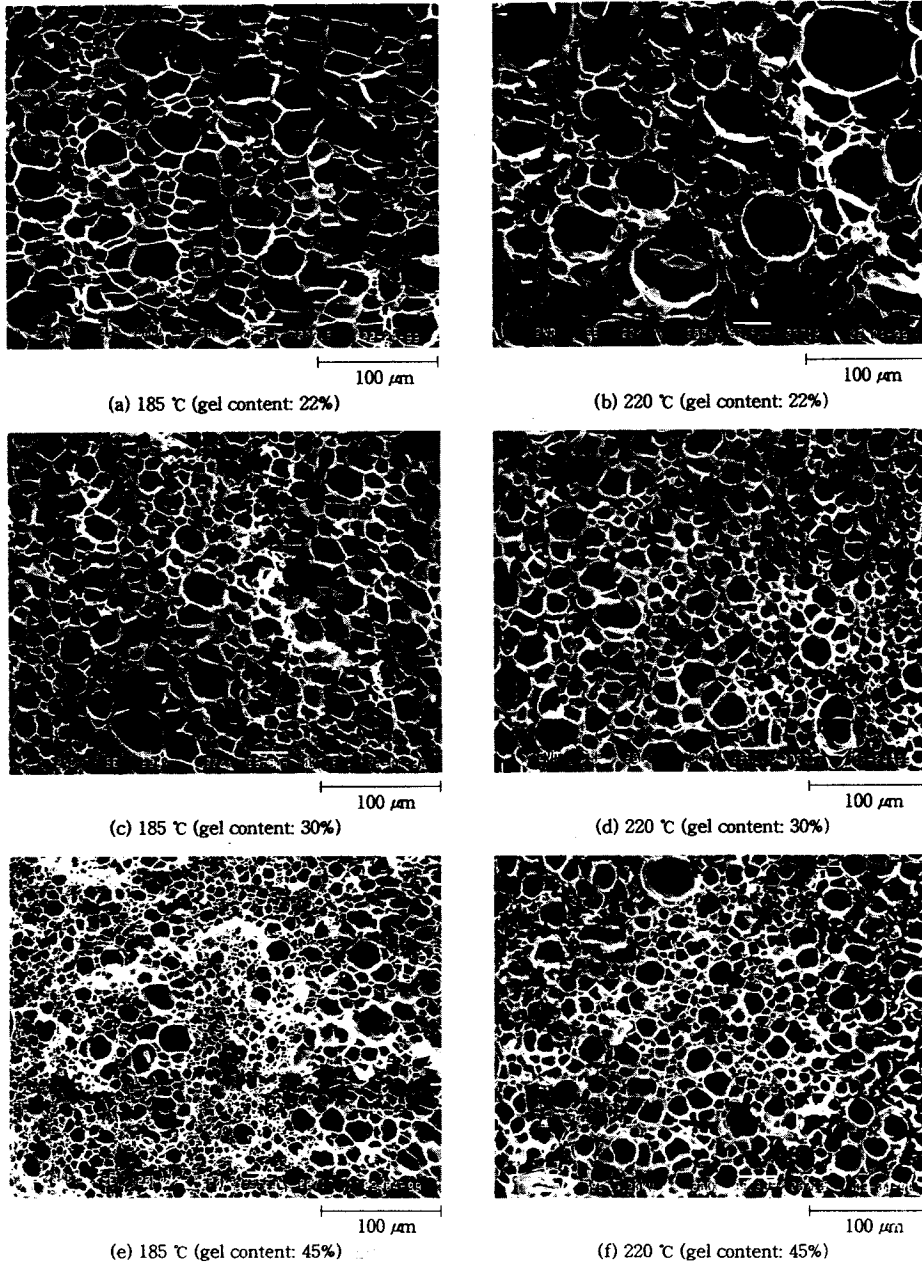
**충진온도에 의한 영향.** 고압 장치에서 고압 캐비티 내부의 온도에 따른 PP 시편의 CO<sub>2</sub> 가스 충전량 변화를 알아보기 위해 35, 57, 85 °C의 세 가지 반응기 온도에서 충전실험하여 비교하였다. Figure 6(a)에서 보여지는 것처럼 충전온도에 따라 고분자 기질 내로 흡수된 CO<sub>2</sub> 양의 차이는 1 wt% 이내로 비교적 낮았고, Figure 6(b)에서 나타내듯이 35 °C의 충전 온도(■, ●)나 85 °C의 충전온도(□, ○)에서 셀 밀도와 평균 셀 크기 변화는 크게 나타나지 않았다. 본 실험에서 적용된 충전온도 범위인 35~85 °C에서 PP 내부로의 CO<sub>2</sub> 용해도는 거의 일정하였으므로 발포체도 셀 구조나 크기 및 밀도에는 충전온도에 따른 변화를 나타내지 않는 것으로 보인다. 그러나, 겔 분율의 증가에 따른 셀 밀도는 1.5차수 이상으로 증가하였고 평균 셀 크기는 1/4 까지 뚜렷하게 감소함을 보였다. Figure 7에서 35 °C와 85 °C에서 충전된 각 겔 분율에 따른 발포체들의 SEM 사진을 비교하였다. 그림에서 보여지듯이 겔 분율의 증가에 따른 셀 크기 감소와 셀 밀도 증가는 분명히 나타나지만 충전

온도의 변화에는 커다란 차이를 보이지 않았다. 다만 겔 분율이 45%로 증가하면 발포셀이 작아지며 균일한 형태로 나타나 충전온도보다는 겔 분율에 의한 영향이 더 큼을 알 수 있다.

**발포온도에 의한 영향.** 발포공정에서 발포온도는 발포시간과 더불어 셀의 성장 즉, 셀의 크기와 구조에 직접적인 영향을 미치는 변수로 알려져 있다.<sup>4</sup> 고압 반응기 내에서 CO<sub>2</sub> 가스로 충전된 시편들을 185, 200 °C, 그리고 220 °C로 설정된 실리콘 oil bath에서 발포시켰다. Figure 8에 발포온도에 따른 CPD의 감소를 나타내었다. 22% 겔 분율을 가진 시편은 발포온도가 높아질수록 셀 크기가 불균일하여지므로 결과적으로 CPD가 감소하였다. Figure 9(a)와 (b)에서 보여지듯이 220 °C의 발포온도에서 185 °C에 비해 2배 가량의 셀 크기 증가와 일부 셀의 가속적인 팽창에 의한 셀 크기의 불균일성을 나타냄을 알 수 있다. 그러나, 30% 이상의 겔 분율을 가진 재료들은 200 °C 이상의 온도에서 약간의 셀 팽창 증가가 관찰되지만, 그 정도는 미비하여 셀 크기를 균일하게 유지하였다. 서로 다른 온도의 oil bath에서 동일한 시간 동안 발포시켰을 때 높은 발포온도에서 셀의 크기가 증가하는 경향을 나타내는데, Figure 9에 보여진 것처럼 셀의 구조는 겔 분율이 증가할수록 작고 균일한 셀들이 형성되었다. 22%의 겔 분율을 가진 재료는 낮은 온도에서 발포시키는 경우에 셀의 크기와 구조가 안정적이며 균일하였고, 온도가 증가할수록 불



**Figure 8.** The changes of CPD with various foaming temperature.

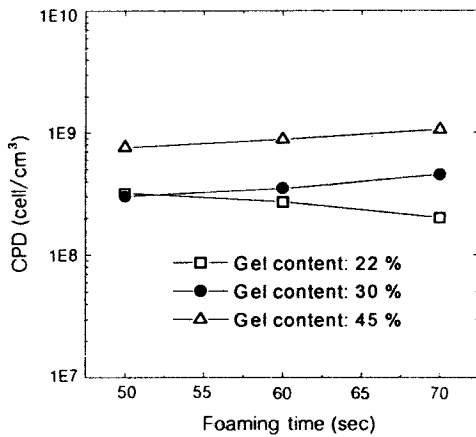


**Figure 9.** Effects of the foaming temperature on PP foams with different gel content ( $\times 300$ ).

안정해졌으나, 겔 분율이 30% 이상인 재료들의 경우 고온에서 발포시켰을 때에도 작고 균일한 셀의 안정적인 구조를 형성하였다.

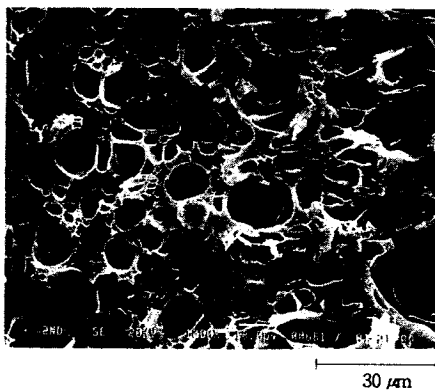
발포시간에 의한 영향. 발포시간은 셀의 성장을 조

절하여 최종 발포체의 셀 크기를 결정하는 주된 요인이다. 동일한 발포온도에서 발포시간에 따른 셀의 개수와 셀의 구조를 관찰하였다. 가교된 시편들은 비교적 충분한 발포시간이 요구되었으며, 발포시간이 증

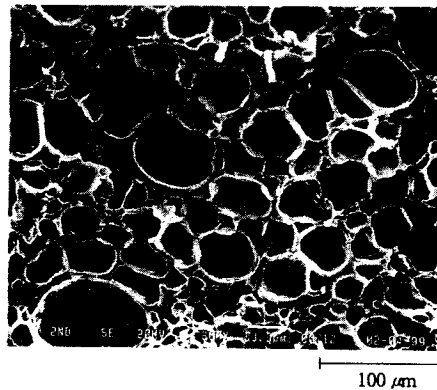


**Figure 10.** The changes of CPD with various foaming time (foamed at 200 °C).

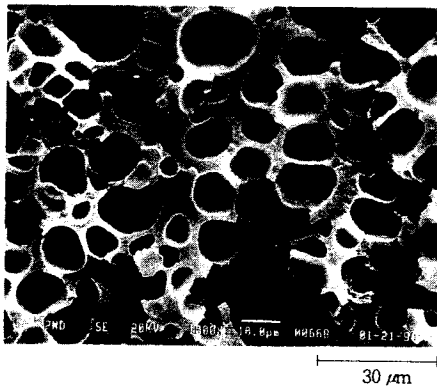
가하여도 셀의 붕괴나 구조가 불균일해지는 현상은 현저히 감소하였다. 이는 분자간 가교로 인해 발포시간을 증가시켜도 충분한 melt strength를 유지하기 때문이다. Figure 10에 발포시간에 따른 셀 밀도의 변화와 셀 성장에 따른 밀도의 감소를 나타내었다. 셀은 20초 이하의 발포시간에서는 충분히 성장하지 못하였으나 40초 이상에서는 붕괴 없이 성장함을 볼 수 있다. 발포시간에 따른 셀의 구조는 Figure 11에서 보듯이 큰 차이가 없었으나 여기에서도 겔 분율이 현증가할수록 작은 발포셀들이 형성되어 22% 겔 분율의 재료보다는 45% 겔 분율의 재료에서 작고 균일한 셀의 구조를 유지하였다. 이는 가교된 PP 시편에서는 발포시간보다 가교도에 따른 영향이 더 큼을 알 수 있다.



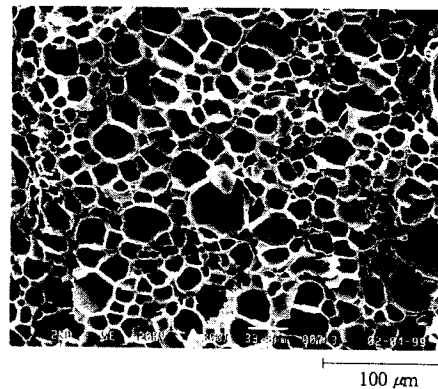
(a) 50 sec (gel content: 22%, ×1000)



(b) 70 sec (gel content: 22%, ×300)

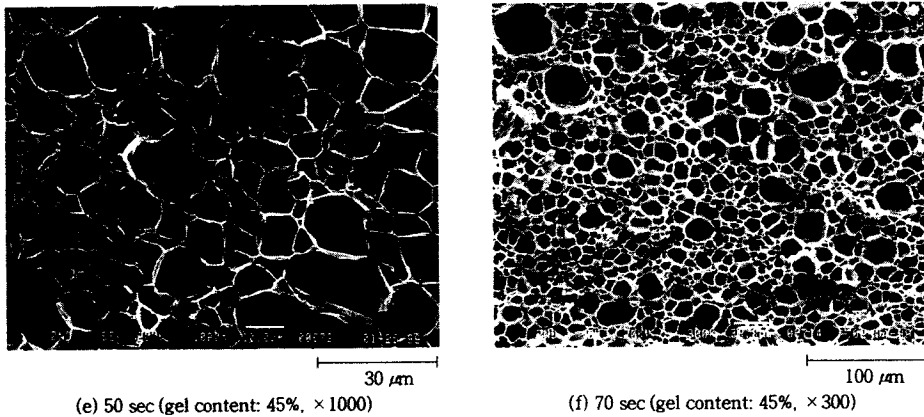


(c) 50 sec (gel content: 30%, ×1000)



(d) 70 sec (gel content: 30%, ×300)

**Figure 11.** Effects of gel content (foamed at 200 °C for 50 and 60 seconds) (continued).



**Figure 11.** Effects of gel content (foamed at 200 °C for 50 and 60 seconds).

## 결 론

다양한 작업 조건에서 가교도가 PP 발포체에 미치는 영향을 연구하였다. 본 실험에서 이용된 발포조건 변수들은 가스 충전압력, 가스 충전온도, 발포온도, 그리고 발포시간이 있다.

흡수된 CO<sub>2</sub> 양은 충전압력이 2000 psi를 넘을 때 그리 민감하지 않았지만, 셀은 압력이 높을수록 균일하고 미세하였고, 분산이 잘 되었다. 가스 충전시 반응기의 온도와 PP 기질로 흡수된 발포체 양과의 관계는 미비하였다. 발포시간을 50초로 고정하였을 때, 젤분율이 22%인 PP의 발포구조는 상대적으로 낮은 온도인 185 °C에서 안정하였지만, 젤 분율이 45%인 PP 발포체 구조는 200 °C에서 더욱 균일하고 미세한 셀로 안정한 구조를 나타내었다. 본 실험에서 가장 높은 발포온도인 220 °C에서는 셀이 작지만 지속적인 팽창 결과로 CPD는 낮아졌다. 발포시간이 길어져도 셀 붕괴나 약화 현상은 나타나지 않았다. 또한, 젤 분율이 22%인 PP의 셀들은 발포시간이 길어짐에 따라 계속 팽창하여 CPD를 낮추었지만, 젤 분율이 45%인 PP는 발포시간이 길어짐에 따라 높

은 CPD를 나타내었다. 실험 결과에 따르면, 45%의 젤 분율은 셀 성장을 20 μm 이내로 제한시켜 CPD를 높였다.

## 참 고 문 헌

1. C. P. Park, "Handbook of Polymeric Foams and Foam Technology", ed. by D. Klempner and K. C. Frisch, chap. 9, p. 198, Hanser Publishers, New York, 1991.
2. A. Nojiri, T. Sawasaki, and T. Koreeda, US Patent 4,424,293 (1984).
3. N. Uejyukkoku and Y. Nakutsu, US Patent 5,786,406 (1998).
4. Y. Lee and L. Wang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 4639 (1986).
5. Satish K. Goel and Eric. J. Beckman, *Polymer Eng. and Sci.*, **34**(14), 1148 (1994).
6. L. Matuana-Malanda, C. B. Park, and J. J. Balatinecz, *SPE ANTEC Tech. Papers*, **41**, 2394 (1995).
7. L. Matuana-Malanda, C. B. Park, and J. J. Balatinecz, *Jr. of Cellular plastics*, **32**, 449 (1996).
8. V. Kumar and N. P. Suh, *Polymer Eng. and Sci.*, **30**, 20 (1990).