

폴리프로필렌의 압출발포 특성에 관한 연구

황대영 · 한갑동 · 홍다윗 · 이규일* · 이기윤†

충남대학교 공과대학 고분자공학과, *호남석유화학

(1999년 10월 21일 접수)

A Study on the Extrusion Foaming of Polypropylene

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: 폴리프로필렌 수지를 연속공정으로 발포시킬 때의 공정 변수에 따른 발포체의 구조와 셀 형성에 관한 특성을 연구하였다. 본 실험에서 고려된 발포 공정 변수들은 발포제 함량, 핵제 함량, 다이 온도, 그리고 다이의 치수였다. 셀이 붕괴없이 성장하는데 있어서 발포제인 이소펜탄의 함량은 약 14.5 wt% 이하이었고, 그 이상의 발포 가스가 주입되었을 때에는 압출물이 팽창하는 가스 압력을 극복하지 못하여 셀이 붕괴되는 현상이 나타나며 불안정한 셀 구조를 형성하였다. 핵제는 1 wt%의 소량만으로도 핵제 없이 발포제만으로 생산된 발포체에 비해 약 1/7로 밀도가 감소하였고 셀 밀도는 핵제의 함량에 따라 4배 이상까지 비례하여 증가하였다. 또한, 본 실험에서 상대적으로 낮은 다이 온도였던 170 °C에서 안정한 셀 구조를 형성하였다. 그러나, 다이 치수를 변화시켜 유도한 압력 감소 속도의 효과는 본 실험에서 두드러지게 나타나지 않았다.

ABSTRACT: The characteristics of cell growth and foamed cell structures of PP were investigated by a continuous foaming process. The operating parameters were the contents of blowing agent and nucleating agent, nucleating agent contents, die temperatures and die dimensions. The foaming cells grew without collapse at less than 14.5 wt% of blowing agent, isopentane. But the cells were collapsed when the blowing agent content was more than 14.5 wt%. The foam density dramatically decreased when a very small amount of the nucleating agent, 1 wt%, was added. After the nucleating agent was added, the cell's weight plummeted to one-seventh of its previous weight. Stable foam cell structures were formed at the die temperature of 170 °C. However, the effects of the pressure drop rate on the cell morphology were not serious.

Keywords: polypropylene, nucleating agent, blowing agent, cell population density.

서론

발포 플라스틱은 플라스틱 수지 내에 수없이 많은 기공들을 포함하고 있어 원재료 보다 낮은 밀도를 가지며 절연, 단열, 보온, 방음 등의 고유한 특성을 나타내는 물질을 말한다. 발포 플라스틱의 유연성은 재

료의 유리전이온도가 상온보다 높은지 낮은지에 의해 구별되며, 이외의 결정화도, 가교도 등 다른 화학적 조성에 의해서도 변하게 된다. 발포 플라스틱은 밀도 범위에 따라 다양한 적용분야를 갖는다.

Polypropylene (PP)는 일반적으로 많이 사용되는 열가소성 수지 발포체인 polystyrene (PS)와 poly-

ethylene (PE) 등에 비해 열적 안정성이 뛰어나고, PS보다 높은 내 충격성을 가지며, PE보다 높은 하중 지지력을 가지고 있다. 그러나, 낮은 용융 점도를 가지고 있기 때문에 다른 열가소성 수지보다 발포시키기 어렵다고 알려져 있다. 용융 점도가 낮은 수지로서 생성된 기체에 의해 셀 벽이 발포체 내의 압력을 이기지 못하고 붕괴되어 셀이 합쳐지며 open 셀의 함량이 증가하게 되며 대부분 제품의 적용에 불충분하게 된다. 그러므로 PP의 약한 용융 점도에 의해서 발생하는 문제들을 극복하기 위한 방법으로 PP를 가교시키거나 블렌딩을 통하여 문제를 극복하려는 노력들이 시도되어 왔다. Alteppeing과 Nebe는¹ 서로 다른 점도를 가지는 두 종류의 PP를 섞어서 사용하였는데 낮은 점도의 PP를 70~90 wt% 그리고 높은 점도의 PP를 10~30 wt% 섞어서 사용하여 300 μ m의 셀 크기와, 0.2 g/cm³의 밀도를 갖는 발포체를 얻어 내었다. Nojiri와 그의 연구진은² triacylate 혹은 trimethacrylate를 사용하여 조사 가교하여 실험하였다. Lee와 Wang은³ silane으로 가교한 후 발포 실험을 실시하여 정량의 가교제 사용이 좋은 발포체를 형성함을 발표하였다.

J. S. Colton과 N. P. Suh는⁴ 핵제 (nucleating agent)가 포함된 무정형 열가소성 고분자 내에 발생하는 미세 구조 발포체 (microcellular foam)에 대해 첨가제의 용해 정도에 따라 균일 핵형성, 비균일 핵형성, 그리고 두 영역간의 천이 상태인 혼합된 형태의 핵형성으로 구분하였다. 이 때 실험재료로는 PS가 사용되었고 스테아린산 (stearic acid), 아연 스테아린산염 (zinc stearate), 카본 블랙 등이 핵제로 사용되었다.

Kumar와 그의 동료들은⁵ PS, polycarbonate (PC), polyvinylchloride (PVC), poly(ethylene terephthalate) (PET) 등의 재료 등에 대한 microcellular 발포체에 대하여 실험적인 연구를 수행하였으며, 충전 압력이 높을수록 셀의 수가 증가하며 셀의 평균 크기는 감소하는 현상을 보고하였다.

C. B. Park은⁶ talc를 핵제로 사용할 때 발포체로서 CO₂와 isopentane이 PP의 발포특성에 미치는 영향을 조사하였다.

본 연구에서는 낮은 용융점도로 인해 발포체를 형성하기 어려운 PP 수지의 연속 발포 공정을 시도하

였고, 실험시의 공정 변수가 최종 발포체에 미치는 영향을 고찰하였다. 실험재료는 일반 상용 수지로 에틸렌을 6 wt% 함유한 블록 공중합체인 PP를 사용하였다. 공정 변수로 핵제의 함량, 발포제 함량, 다이 온도 및 다이 압력 (압력 강하 속도)을 고려하여 PP 발포체 구조에 미치는 영향을 조사하였다. 이러한 공정 조건 변화로 저밀도 PP 발포체를 형성하는 연구를 수행하였다.

실 험

실험 재료. 본 실험에서 사용한 발포 수지는 호남 석유화학의 JI320으로 에틸렌 6 wt%의 블록 공중합체 제품이다. 이 수지의 물성을 Table 1에 나타내었으며 열 분해 곡선을 Figure 1에 나타내었다.

핵제로는 다원화학(주) 제품인 밀도 3.192 g/cm³의 talc (magnesium silicate, MgO₃Si)를 사용하였고, 발포제로는 휘발성 액체인 Zunsei사의 이소펜탄을 사용하였다. Table 2에 발포체로 사용된 이소펜탄의 물성을 나타내었다.

실험장비. 본 실험에서 사용한 압출기는 HAAKE사의 Rheomex R252 (single screw extruder)로, 지름이 19 mm인 단축 스크류 방식이며, 압출기 내에 3개의 heating zone이 있다. 각각의 heating zone은 컴퓨터를 통해 온도가 제어되며, 특히 배럴에 4개의 sensor port가 있어 압출기 내의 실제 압력분포나, 용융 수지의 온도를 직접 측정할 수 있어 휘발

Table 1. Material Properties of Block PP

physical constants	values
MI (230 °C, 2.16 kg)	1.5 dg/min
T_m	164.84 °C
M_w	336110
MWD (molecular weight distribution)	6.93
relative crystallinity	41%
ethylene content	6%
tensile modulus	1700 MPa
Poisson's ratio	0.38
longitudinal linear thermal expansion coefficient	1.56×10^{-4}
traverse linear thermal expansion coefficient	1.3×10^{-4}
power law index	0.28

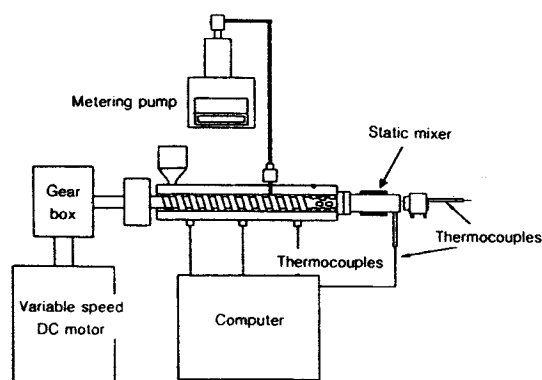


Figure 1. Schematic design of a foam extrusion system.

Table 2. Physical Properties of Isopentane

properties	isopentane
molecular weight	72.15
critical temp. (°C)	187.28
critical pressure (bar)	33.81
critical volume (cm ³ /mol)	306
boiling point (°C)	28
melting point (°C)	-160
density	0.63

성 용매가 주입되는 최적 위치를 결정할 수 있다.

기체상 고분자/가스 혼합용액을 더욱 빠르게 형성하기 위하여 static mixer를 제작하였다.⁷ Static mixer는 압출기 배럴에서 주입된 기체상의 용질을 PP 용융체와 균일하게 혼합시켜 고분자/가스 혼합 용액의 단일상을 형성하는데 중요한 역할을 한다.

정량 펌프에 의하여 정량의 가스가 고압상태의 압출기 내로 주입될 수 있도록 체크 밸브형의 가스 주입 노즐을 압출기 노즐에 연결하였다. 실험에 이용된 다이는 L/D 가 각각 10, 20, 30이며 지름이 1 mm인 노즐을 가지는 HAAKE사의 캐필러리 다이를 사용하였다. Figure 1에 실험장치를 도식적으로 나타내었다.

압출발포 절차. 연속공정으로 PP를 물리발포제를 사용하여 발포시켜 저밀도의 발포체를 형성하기 위하여 수지의 특별한 변형 없이 핵제, 발포제의 양, 다이의 온도, 압력강하 속도 등의 공정변수에 따른 발포체의 밀도 감소와 구조에 대한 영향을 밝히기 위하

여 다음과 같은 순서로 압출 발포실험을 수행하였다.

압출기 배럴에 2개의 압력센서, 다이에 1개의 압력센서, 그리고 static mixer를 장착하고 설정온도에서 20분간 예열하였다. 수지와 핵제가 섞인 원료를 호퍼에 넣고 낮은 스크류 회전속도로 작동시키며 압출기 배럴로 발포제인 이소펜탄을 직접 주입하였다. 발포제는 8.5, 12.7, 14.2, 16.3 wt%로 주입하였고 핵제는 원료수지와 물리적인 혼합을 하여 각각 1, 2, 3, 4 wt%를 호퍼를 통해 주입하였다. 발포시 기포의 성장을 조절하기 위하여 다이의 온도는 170, 180, 190 °C로 변화시켜 실험하였다. 실험 조건의 변경시마다 압출기 내부 및 발포체를 안정화시키기 위하여 내부의 압력변화를 관찰하며 20분간 유지하였다.

분석. 각 실험조건에서의 압출 발포가 완전히 안정화되면 조건에 따른 발포체를 채취하여 밀도를 측정하고 SEM으로 내부 구조 및 셀의 개수를 분석하였다. Cell population density (CPD)는 발포된 수지의 cm³당 셀 수를 의미한다. SEM 사진에서 한 변의 길이가 1 mm인 정사각형 내부의 셀 수를 계산하고 여기에 3/2 승을 곱해주면, 한 변이 1 mm인 정사면체 내의 셀 수가 된다. 이 값에 10³을 곱해주면 CPD가 된다.

결과 및 고찰

발포제 함량에 따른 영향. 화학발포제를 사용하지 않고 물리발포제를 사용하는 경우에 있어서, 발포제의 함량은 균일 핵형성에 직접적인 영향을 미치며, 최종 발포체의 밀도감소와 구조에 밀접한 영향을 미친다. 주입되는 이소펜탄의 양이 8.5 wt%인 경우는 Figure 2에 도시한 것과 같이 용융체 전체에 균일하게 혼용될 수 있는 임계 가스량 보다 적어 밀도의 감소가 적고, 생성되는 셀의 개수도 적었다. 그러나 무게비가 10 wt% 이상인 12.5 wt%의 이소펜탄이 주입되었을 경우는 용융체 내에 가스가 고르게 혼용되었고, 핵형성된 각각의 기포 내에 확산된 가스로 모든 기포들이 충분히 성장하여 밀도가 크게 감소하였으며, 충분한 양의 균일 핵형성으로 셀의 수도 증가하였다. 그리고, 14.5 wt% 이상의 가스가 주입되면 밀도는 감소하지 않으나 셀 수는 증가하는 현상을 보여 핵이 더 많이 생성되며 셀 크기가 감소하는 경향

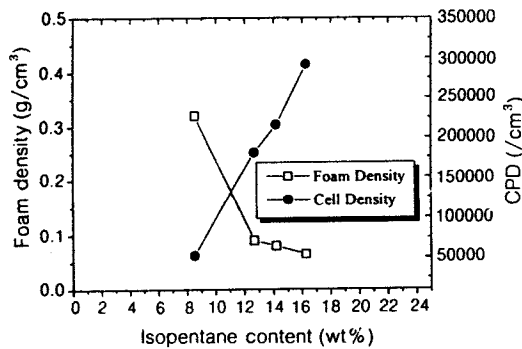
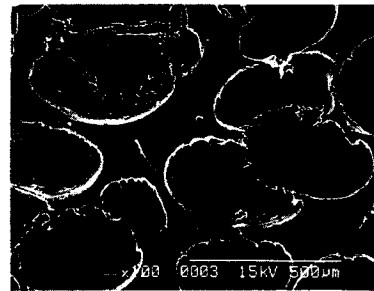


Figure 2. Effect of isopentane contents on the foam density and CPD.

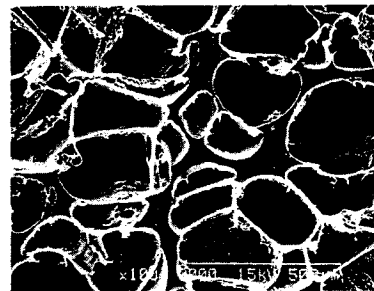
을 보였다. 또한 실험시 14.5 wt% 이상의 가스가 주입되면 PP 용융체에 모두 용해되지 못하고 다이를 통과하면서 잔존의 가스가 외부로 유출되는 현상도 보인다.

Figure 3에 이소펜탄 주입량에 따른 셀의 구조를 확인할 수 있는 SEM 사진을 나타내었다. Figure 3 (a)에서는 적은 발포 가스 함량으로 셀 벽이 두껍고 정상적인 셀 구조를 형성하지 못하였으나, isopentane 주입량이 큰 Figure 3(b)-(d)에서는 균일한 셀 구조를 형성하였으며, 발포제 주입량이 증가할수록 셀벽은 얇아지고 붕괴되기 쉬운 구조를 가지는 것을 확인하였다.

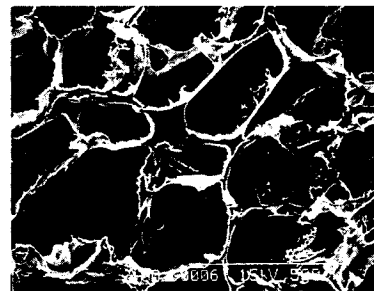
핵제 함량에 따른 영향. 핵제는 압출 발포 공정 중에 고분자 용융체 내에 가스 셀이 형성될 수 있는 위치를 제공해 준다. 핵제가 없는 균일 핵형성의 경우 발포체 내에 주입되는 발포제 가스가 서로 합하여서 셀 크기가 작고 고르게 분포된 구조의 발포체를 형성하지 못하였다. 핵제인 talc 1, 2, 3, 4 wt%를 각각 원료에 첨가하여 실험하였다. 그 결과를 Figure 4에 나타내었다. 핵제가 미량이라도 첨가되었을 경우 비균일 핵형성의 영향이 크게 나타나서, 가스의 분산에 따른 셀 크기가 감소한다. 또한 핵형성이 고르게 이루어지고, 또한 가속화되어 급격히 발포체의 밀도가 감소하였다. 따라서, 생성된 셀의 개수가 증가하고, 구조가 핵제가 없는 경우 보다 균일해짐을 확인하였다. Figure 4에 핵제함량 증가에 따른 밀도감소와 셀 개수의 증가를 보였다. Talc가 1 wt% 첨가되었을 때, 밀도가 크게 감소하고, 그 이상의 첨가에서는 밀도의 추가 감소는 거의 없었으나 셀의 개수는 비례



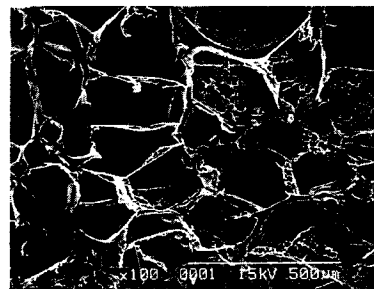
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure 3. SEM micrographs of extruded foam with (a) 8.5 wt% isopentane, (b) 12.7 wt% isopentane, (c) 14.2 wt% isopentane, and (d) 16.3 wt% isopentane. (— 500 μm).

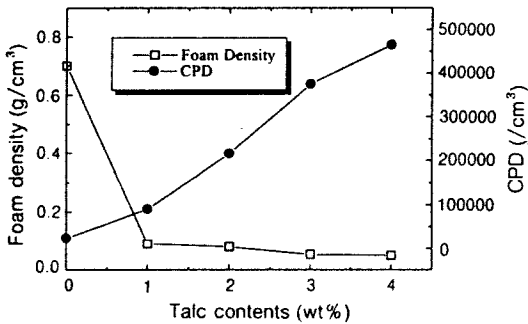


Figure 4. Effect of nucleating agent content on the foam density and CPD.

하여 증가하는 것을 보여, 셀의 크기가 감소하는 균질의 발포체를 얻을 수 있었다.

핵제 없이 발포 가스만으로 발포 가공시에는 많은 균일한 핵이 동시에 생성되기보다 이미 핵형성된 몇 개의 셀 내로 분산하여 셀을 팽창시키므로 셀 크기는 커지고 셀 밀도는 감소하게 된다. 이에 반해, 핵제가 소량이라도 첨가되었을 경우 고분자/가스 용액과 핵제의 계면에서 제공되는 낮은 자유에너지에 의해 고

분자 용융체 내에 용해되어 있는 가스가 동시에 생성된 비균일 핵의 성장에 사용됨을 알 수 있다. Figure 5(a)-(e)에 핵제인 talc의 함량에 따른 발포체의 SEM 사진을 나타내었다. Figure 4의 경향을 사진으로 확인할 수 있었다.

다이 온도에 따른 영향. PP는 melt strength가 약하기 때문에, 압출기 다이를 통해 압출될 때, 급격한 감압에 의한 가스의 부피팽창으로 발포체를 형성하는 연속압출 발포 공정에서는 수지에 비해 가스의 압력이 상대적으로 크므로 팽창에 의한 셀의 붕괴가 자주 발생한다. 따라서, melt strength와 관계되는 다이의 온도가 매우 중요한 변수로 작용한다. 다이 온도를 170, 180, 190 °C로 변화시켜 동일량의 핵제와 발포제가 주입될 때 발포성장을 관찰하는 실험을 수행하였다. Figure 6에서 다이의 온도에 따른 밀도 감소와 셀의 수를 도식하였다. 다이의 온도가 낮을수록 저밀도의 발포체를 얻을 수 있었으며 셀의 개수도 증가하는 경향을 보임을 알 수 있었다. Figure 7에 다이 온도에 따른 셀의 구조에 대한 SEM 사진을 나타내었다. 다이의 온도가 180 °C인 경우 170 °C보다

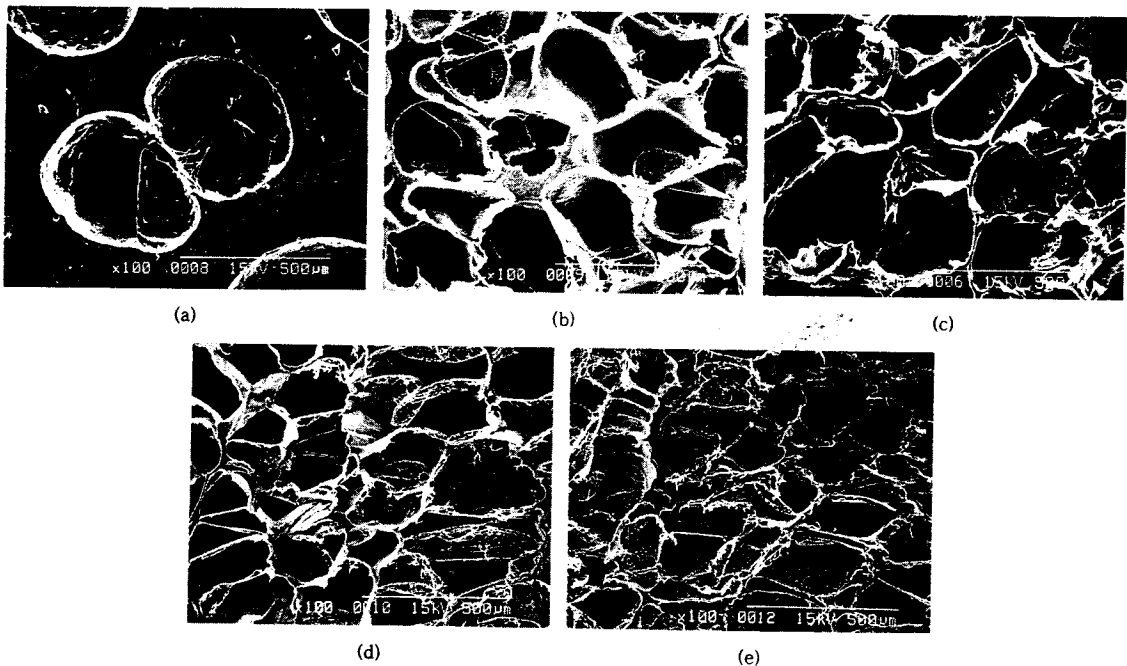


Figure 5. SEM micrographs of extruded foam with nucleating agent of (a) 0 wt%, (b) 1 wt%, (c) 2 wt%, (d) 3 wt%, and (e) 4 wt% (————— 500 μ m).

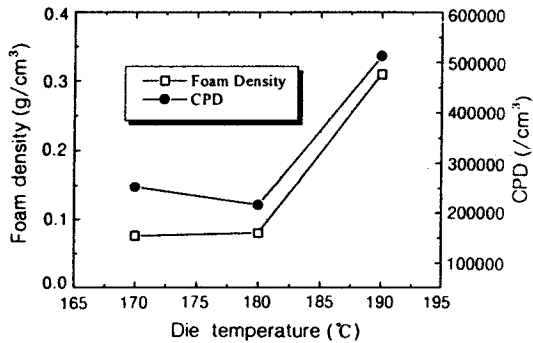
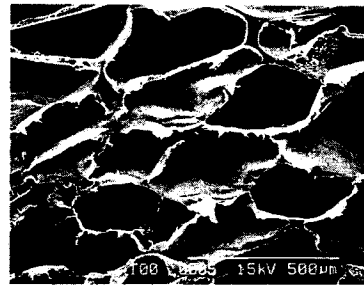


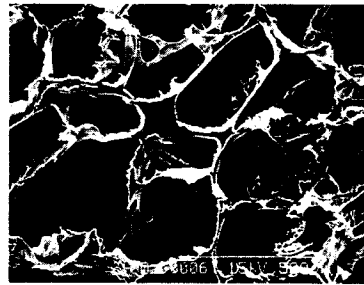
Figure 6. Effect of die temperature on the foam density and CPD.

높을수록 표면층의 가스들은 쉽게 팽창되어 외부로 방출되며, 압출물이 충분히 냉각되지 않은 경우에는 발포 팽창 과정에서 서로 합해지거나 붕괴되는 현상을 보였다. 다이의 온도가 190 °C로 설정되었을 때 용융체 속에 용해되어 있는 가스들은 급격한 부피 팽창으로 인하여 외부로 다량의 발포제가 방출되고, 셀들은 서로 붕괴되어 소량의 잔류 가스들만으로 내부에 작은 셀을 형성하여 형성된 셀의 크기는 작고 셀의 수는 많지만 발포 가공으로 인한 팽창 효과는 약 3배로 미미하였다. 170 °C와 180 °C로 다이의 온도가 설정되었을 경우는 유사한 밀도를 나타내지만 낮은 온도인 170 °C에서 붕괴되는 셀의 수가 감소되어 최종 발포체에서 셀의 수가 증가된 것으로 판단된다. 170 °C의 낮은 다이 온도에서 압출 발포된 발포체들이 Figure 7의 (a)에서 보여지듯이 보다 균일하고 안정한 구조를 가지고 있음을 알 수 있었다.

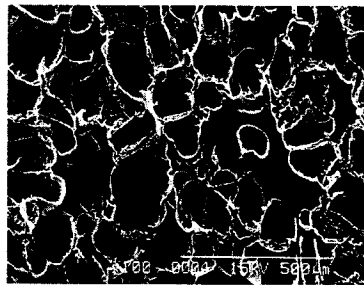
노즐 길이 (L/D)에 의한 영향. 다이에 장착된 노즐의 길이를 변화시켜 가공 압력이 발포체 구조에 미치는 영향을 실험하였다. 노즐은 지름이 1 mm이고 L/D (length to diameter ratio)가 각각 10, 20, 30인 것을 사용하였다. 노즐 변화에 따른 밀도의 감소와 셀 수를 Figure 8에 나타내었다. 일반적으로 압출된 플라스틱 발포체의 셀 수는 압력강하 속도의 함수로 알려져 있으나⁸ Figure 9의 (a)와 (b)에서 보여진 것처럼 본 실험에서 압력에 의한 영향은 미미하였다. 본 실험에서는 핵형성을 위하여 핵제를 사용하였고, 압력차가 크지 않아서 압력에 의한 핵형성 영향이 핵제에 의한 비균일 핵형성 과정에 비하여 미



(a)



(b)



(c)

Figure 7. SEM micrographs of extruded foam at the die temperature of (a) 170 °C, (b) 180 °C, and (c) 190 °C (—— 500 μ m).

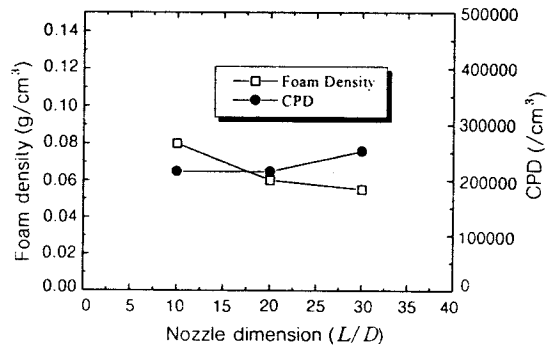
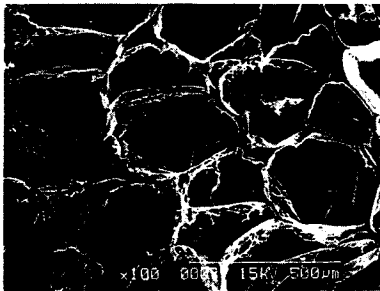


Figure 8. Effect of nozzle dimension (L/D) on the foam density and CPD.



(a)



(b)

Figure 9. SEM micrographs of extruded foam through the nozzle with (a) 20 L/D and (b) 30 L/D (————— 500 μ m).

미하게 나타난 것으로 판단된다.

결 론

PP 수지를 사용하여 연속 압출발포 공정으로 저밀도의 균일한 발포체를 얻기 위한 연구를 수행하였고, 다음과 같은 결론을 얻었다.

첫째, 물리 발포제로 사용된 이소펜탄의 함량은 14.5 wt%에서 균일한 핵형성과 셀 성장에 최적값을 가졌고 그 이하의 발포제 함량에서는 충분한 셀 구조를 유도하지 못하였다. 반면, 14.5 wt% 이상으로 투입된 발포제는 셀 수나 밀도 감소에 큰 영향을 미치지 못하였고 순간적으로 발포체 외부로 손실되어 셀

구조를 악화시켰다. 둘째, 비균일 핵형성의 주된 원인이 되는 핵체의 첨가는 물리발포제를 사용한 압출 발포 공정에서 필수적이며, 미량의 첨가로도 셀의 수와 밀도 감소에 민감하게 반응하였다. 핵체의 함량이 2 wt% 이상일 때에 밀도의 추가 감소는 거의 없었으나, 셀의 개수는 비례하여 증가하는 것을 보여, 셀의 크기가 감소하는 균질의 발포체를 얻을 수 있었다. 셋째, 다이 온도가 낮을수록 기포의 지나친 성장으로 인한 core층의 셀 붕괴나, 표면층에 생성된 셀들로부터 유출되는 가스의 손실을 방지할 수 있었고, 본 실험에서 가장 낮은 다이 온도인 170 $^{\circ}$ C에서 가장 안정된 셀 구조를 형성하였다. 마지막으로, 노즐의 길이 증가에 따른, 감압 속도의 증가로 생산된 발포체는 미미한 밀도감소를 보이지만 핵체에 의한 비균일 핵형성이 지배적인 조건하에서 셀의 수에는 큰 영향을 나타내지 않았다.

참 고 문 헌

1. J. Altepping and J. P. Nebe, U.S. Patent 4,940,736 (1990).
2. A. Nojiri, T. Sawasaki, and T. Koreesa, U.S. Patent 4,424,293 (1989).
3. Y. D. Lee and L. F. Wang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 4339 (1986).
4. J. S. Colton and N. P. Suh, *Polymer Eng. & Sci.*, **27**(7), 500 (1987).
5. V. Kumar and N. P. Suh, *Polym. Eng. & Sci.*, **30**(20), 1323 (1990).
6. L. K. Cheung and C. B. Park, *Cellular & Microcellular Materials*, **76**, 81 (1996).
7. C. B. Park and N. P. Suh, *Polym. Eng. & Sci.*, **36**(1), 34 (1996).
8. C. B. Park, D. F. Baldwin, and N. P. Suh, *Polymer Eng. & Sci.*, **35**(4), 432 (1995).