Polymer(Korea) Vol. 25, No. 5, pp 707-718 (2001)

폴리프로필렌/에틸렌옥텐 공중합체 블렌드의 상분리 구조 및 발포 특성

서관호† · 임정철*

경북대학교 고분자공학과, *영남이공대학 텍스타일시스템계열

(2001년 3월 16일 접수)

Phase Morphology and Foaming of Polypropylene/ Ethylene-octene Copolymer Blends

Kwan-Ho Seo† and Jeong-Cheol Lim*

Department of Polymer Science, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

**Division of Textile System, Yeungnam College of Science & Technology, Taegu 705-037, Korea*

†*e-mail : khseo@bh.knu.ac.kr*

(Received March 16, 2001)

요 약: 폴리프로필렌(PP)은 낮은 밀도, 우수한 내열성, 내화학성, 가공성과 더불어 재활용이 용이한 플라스틱이다. 하지만 폴리프로필렌의 발포에 대한 연구는 그리 많지 않다. 본 연구에서는 화학적 발포제를 사용하여 발포 폴리프로필렌을 만들고자 하였다. 폴리프로필렌의 가공온도에서 유동성과 발포체의 유연성을 높이기 위해 에틸렌/옥텐 공중합체(mPE)를 폴리프로필렌에 용융 블렌드하였다. 발포에 앞서 발포체의 발포배율과 셀구조에 미치는 상분리 거동의 영향을 알기 위해 PP/mPE 블렌드 상분리 거동을 조사하였다. PP/mPE 블렌드의 상 거동은 블렌드 조성과 mixing torque ratio, 그리고 mixing rpm에 영향을 받았다. PP 기질에 mPE가 분산상으로 존재하는 블렌드를 발포시켰을 때 높은 배율과 안정한 셀 구조를 가지는 발포체를 얻을 수 있었다.

ABSTRACT: Polypropylene (PP) exhibits many beneficial properties such as low density, high thermal stability, chemical resistance, good processability and recyclability. However, only limited research has been done on expanded polypropylene (EPP). In this study, we were trying to prepare EPP with chemical blowing agent. Ethylene-octene copolymer (mPE) was melt blended with PP to enhance melt fluidity of PP at processing temperature and to make more flexible foamed material. Prior to foaming, phase morphology of PP/mPE blends were investigated to examine the effect of phase morphology on the foaming ratio and cell structure of foams. Phase morphology of PP/mPE blends were affected by the content of mPE and mixing torque ratio. At the same composition, it was affected by mixing rpm. High blowing ratio and stable cell structure were obtained in the blend which has the continuous PP matrix with dispersed droplets of mPE.

Keywords: *polypropylene, ethylene-octene copolymer, foam, phase morphology.*

서 론

고분자 발포체(cellular plastics)는 고분자 재료 내에 기포가 존재하는 물체를 일컫는데 셀룰로오스 고분자의 발포체인 나무를 사용하기 시작한 원시시대부터 인간에게 중요한 역할을 해왔다.[1,2] 요즈음 가장 많이 사용되고 있는 열가소성 발포체는 polystyrene (PS) 및 polyethylene (PE) 발포체로서 단위 부피 당 적은 질량, 낮은 열전도도, 에너지 흡수성, 뛰어난 강도/무게 비 및 방음성 등 밀도감소와 관련

된 여러가지 특성을 가지고 있다. 이러한 발포체들은 물성적 특징이 발현될 수 있는 건축용 단열재, 일회용 용기, 그리고 전자 제품의 완충포장재 등으로 사용되고 있다. 한편, 자동차 내장재로는 polyvinylchloride (PVC)나 polyurethane (PU) 발포체가 주로 사용되고 있다. 그러나 이들 발포체의 물성적인 결함이나 제조과정상의 환경오염문제 그리고, 재활용의 어려움 등이 새로운 재료를 사용한 발포체 개발의 필요성을 제공하고 있다.[3]

근래에 새로운 발포재료로서 PP가 주목받고 있는데 이는 PP가 내열성 및 내화학성, 저온 내충격성과 가공성이 우수하며, 결정의 구조, 결정화도, 입체규칙성 등을 변화시킴으로써 기계적 물성을 조절할 수 있으며 비교적 가격이 저렴하고[4] 발포체 제조과정에서의 환경오염을 줄일 수 있고, 재활용이 비교적 용이한[5] 장점도 있기 때문이다. 그러나, PP는 용융상태에서의 강도(melt strength)가 낮아 발포 과정 중 기포가 성장할 때 발포 셀의 벽이 기포의 성장을 견디지 못해 쉽게 붕괴하는 단점이 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 silane 화합물을 가교제로 사용하여 PP를 가교시킨 후 발포하는 방법, 강도가 강한 ethylene-propylene rubber (EPR) 또는 ethylene-propylene-diene monomer rubber (EPDM)를 블렌드하여 발포시키는 방법들이 연구되어 왔고,[6,7] 실제 공업화된 제품도 있으나 다양한 두께와 모양으로 만드는데 한계가 있다.

본 연구에서는 PP 단독으로 발포체 제조시 문제가 되는 낮은 강도에 의한 셀의 붕괴를 감소시키기 위해 가능한 한 낮은 온도에서 발포를 행하였다. 그리고 저온에서의 PP의 유동성 부족으로 인한 셀의 성장장애를 완화하고 또, 연질의 발포체를 얻기 위하여 mPE를 블렌드하여 안정된 셀 구조를 가진 발포체를 얻을 수 있는지 알아보았다. 먼저 본 실험에 사용한 PP와 4종의 mPE를 Brabender를 사용하여 용융시킬 때 mixing torque변화를 조사하였고, PP와 mPE를 블렌딩할 때 두 성분의 mixing torque비가 블렌드계의 phase morphology를 결정하는데 어떤 영향을 미치는지 고찰하였다. 또, 각 성분의 조성과 mixing rpm을 달리하여 이들이 블렌드계의 phase morphology에 미치는 영향을 조사하였다. 그리고, 각각의 조건에서 형성된 phase morphology가 블렌드의 물성에 미치는 영향과 화학적 발포제 (CBA, chemical blowing agent) 인 azodicarbonamide (AC)계를 수지에 분산시켜 발포시킬 때, 발포배율과 발포체의 cell structure에 미치는 영향에 대하여 고찰하였다.

실 험

본 연구에서 사용한 PP는 호남석유화학에서 제조된 용융온도(T_m) 135 ℃인 프로필렌-에틸렌-부틸렌 3원공중합체를 사용하였으며 mPE는 DuPont Dow Chemical사에서 제조된 4종류의 ethylene/1-octene copolymer를 사용하였다. Table 1에 본 실험에 사용된 수지의 특성을 정리하여 나타내었다. 발포실험에 사용된 CBA는 분해온도 155 ℃, 분해생성가스가 135 mL/g이고 평균입자 크기가 4 ㎛의 AC계 발포제인 (주)동진화성의 Unicell DX-74를 사용하였다.

본 연구에 사용된 PP, mPE 단독계, PP/mPE 블렌드계의 배합 조성비를 Table 2에 나타내었는데 melt index (MI) 값이 30, 18, 5, 0.5인 mPE를 각각 E1, E2, E3, E4로, PP는 P로 표시하였다. 블렌드계의 phase morphology를 관찰하기 위한 혼련은 mPE/PP의 조성을 20/80에서 80/20까지 변화시키면서 Brabender Plasticorder (PLE331)를 이용하여 140 ℃에서 행하였다. Mixing head에 mPE와 PP를 투입하고, 같은 조성에서 가공조건에 따라 phase morphology의 변화가 있는지 관찰하기 위하여 rotor rpm을 30, 50, 70, 90, 110으로 변화시켜 10분간 혼련하였다. 혼련이 진행되는 동안 rotor에 걸리는 torque를 연속적으로 기록하였고 10분간의

Table 1. Characteristics of PP and mPE Used in This Study

properties		unit	mPE				PP
			E1	E2	E3	E4	
density		g/cm^2	0.870	0.880	0.870	0.863	0.900
comonomer content	1-octene	%	24	20	24	28	-
	C_2	%	76	80	76	72	1.6
	C_3	%	-	-	-	-	90
	C_4	%	-	-	-	-	8.4
melt index		g/10 min	30	18	5	0.5	5.3

Table 2. Formulation of PP/mPE Blends

code	E1	E2	E3	E4	PP
	vol%				
E120P80	20	-	-	-	80
E130P70	30	-	-	-	70
E140P60	40	-	-	-	60
E150P70	50	-	-	-	50
E160P40	60	-	-	-	40
E170P30	70	-	-	-	30
E180P20	80	-	-	-	20
E220P80	-	20	-	-	80
E230P70	-	30	-	-	70
E240P60	-	40	-	-	60
E250P50	-	50	-	-	50
E260P40	-	60	-	-	40
E270P30	-	70	-	-	30
E280P20	-	80	-	-	20
E320P80	-	-	20	-	80
E330P70	-	-	30	-	70
E340P60	-	-	40	-	60
E350P50	-	-	50	-	50
E360P40	-	-	60	-	40
E370P30	-	-	70	-	30
E380P20	-	-	80	-	20
E420P80	-	-	-	20	80
E430P70	-	-	-	30	70
E440P60	-	-	-	40	60
E450P50	-	-	-	50	50
E460P40	-	-	-	60	40
E470P30	-	-	-	70	30
E480P20	-	-	-	80	20

혼련 후 mixing head의 온도와 torque가 안정되었을 때의 torque값을 mixing torque로 보았다. 블렌드계의 phase morphology를 관찰하기 위한 시료는 press에서 제작한 시트를 10×100 mm 크기의 시편으로 절단한 후 액체질소로 동결 파단시킨 후 초음파 욕조안에서 m-xylene으로 mPE부분을 열처리시킨 후 gold코팅하여 Hitachi사의 주사형전자현미경(SEM, scanning electron microscopy)을 이용하여 관찰하였다.

블렌드계의 발포거동을 관찰하기 위한 혼련은 상기의 혼련 조건과 동일하게 10분간의 혼련한 후 발포제를 투입하고 3분간 발포제를 분산시켰다. 발포제를 10 phr 혼련시킨 컴파운드를 3 mm screen이 장착된 분쇄기(대흥기계)를 사용하여 분쇄하였다. 분쇄된 컴파운드를 150 ℃로 예열된 금형에 넣고 유압프레스로 가압하여 150 ℃에서 20분 동안 발포시켰다. 유압프레스에서 발포시킨 발포체를 일본 Mirage사의 자동 비중계를 이용하여 밀도를 측정하여 발포 배율을 구하였다. 발포체를 두께방향으로 절단하여 gold 코팅한 후 SEM으로 cell structure를 관찰하였다.

결과 및 고찰

Mixing Torque 변화. Brabender와 같은 internal mixer에서의 혼련은 매우 복잡한 flow 거동을 나타낸다. Mixing head내에서 rotor 앞부분과 mixing head 사이의 좁은 간격 사이에서는 deformational stress가 최대로 되고, large cross section에서 small cross section으로 변형되는 과정에서 인장응력을 받게 된다.[8] 또한 두 개의 rotor 회전비(2 : 3)가 서로 달라 rotor 표면과 mixing head 내부면 사이에서는 전단응력을 받게 된다. 그러므로 internal mixer의 mixing torque는 물질이 실제적인 혼련 과정에서 받게 되는 인장응력과 전단응력에 의한 stress를 나타낸다.[9] Goodrich와 Porter는[10] internal mixer내에 전단 흐름만이 존재한다고 가정하고 mixing head를 인접한 두 개의 쌍축 실린더로 보았을 때 Brabender에서의 전단율을 아래의 식으로 나타내었다.

$$\text{전단율} = K \times \text{rotor speed (rpm)} \qquad (1)$$

여기서 K값은 rotor와 mixing head의 기하학적 형태와 관계되는 상수이다. 즉, 전단율은 rotor rpm에 1차원적으로 비례한다. 따라서 본 실험에서는 블렌드계의 조성과 rotor rpm을 변화시켜 각각의 조건에서의 torque변화를 관찰하였다.

Figure 1에는 본 실험에 사용된 mPE와 PP의 용융혼련에 있어서 rotor rpm에 따른 torque의 변화를 나타내었다. mPE의 경우 rpm이 증가함에 따라 torque가 점차 증가하였고, Table 1에 나타낸 melt index (MI) 값이 낮을수록 높게 나타났다. PP의 경우 높은 rpm에서 보다 낮은 rpm 영역에서 더 높은 torque를 보여주고 있다. 이러한 결과는 가공온도(140 ℃)가 PP의 융점(T_m 135 ℃)보다 그리 높지

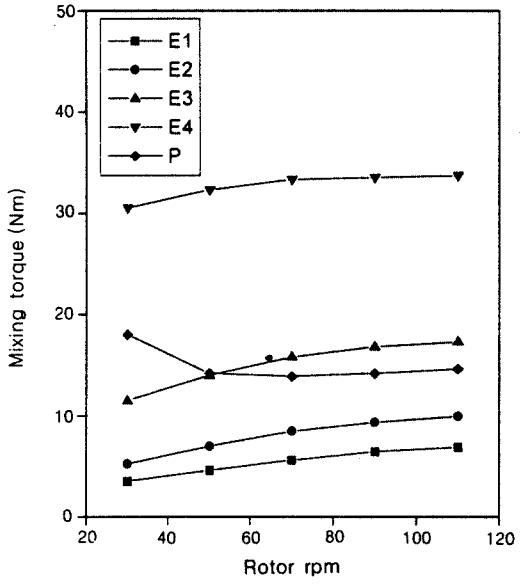


Figure 1. Torque change of virgin polymers with respect to rotor rpm at 140 ℃.

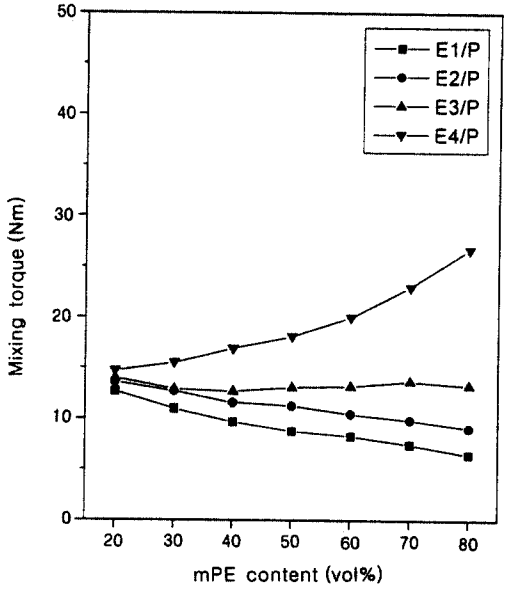


Figure 2. Mixing torque versus composition for E1, E2,E3, and E4/P blends at 140 ℃, 50 rpm.

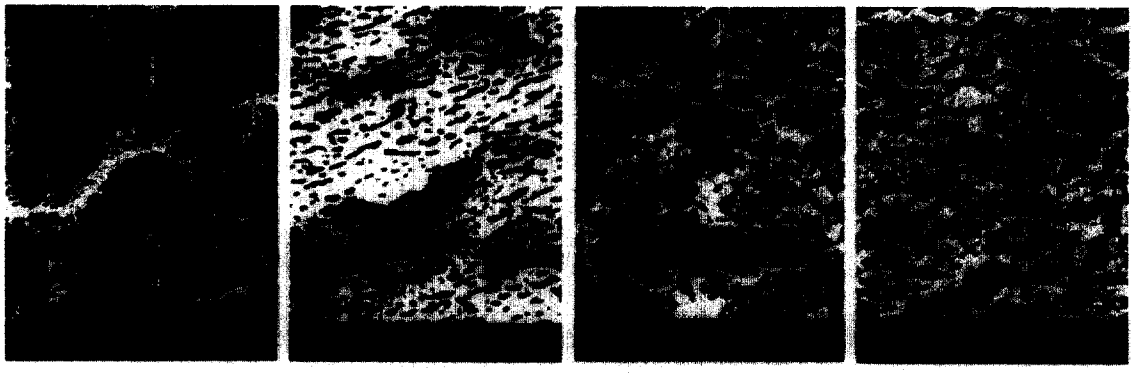
않고 낮은 rpm으로 shear heating 발생도 적어 결정이 완전히 녹지 못해 흐름에 대한 저항이 높게 나타났으나, 높은 rpm에서는 shear heating이 충분하여 PP가 완전히 용융되었기 때문에 낮은 torque 값을 보여준 것으로 판단된다.

Figure 2에는 PP/mPE 블렌드계에서 mPE의 함량에 따른 mixing torque의 변화를 나타내었다. E1/P, E2/P에서는 mPE의 양이 증가함에 따라 torque가 저하되었지만 E3/P계는 크게 변화하지 않는 경향을 나타내었고, E4/P계에서는 mPP의 함량이 증가함에 따라 torque가 높아지는 경향을 나타내었다. 이것은 Figure 1에서 예측할 수 있듯이 E1, E2는 PP보다 낮은 mixing torque, E3는 거의 유사한 범위, 그리고 E4는 PP보다 높은 mixing torque 범위를 가지기 때문으로 생각된다.

Phase Morphology. 고분자 블렌드계에서 phase morphology에 영향을 미치는 중요한 인자로는 조성비, 각 성분의 용융점도, 그리고 전단응력 등이다.[11-13] 따라서, 본 실험에서는 먼저 PP/mPE 블렌드계에서 각 조성의 변화가 phase morphology에 미치는 영향을 관찰하고자 하였다. 또한 각 성분의 점도변화와 전단응력에 따른 phase morphology를 조사하기 위해 서로 다른 MI값을 가지는 mPE를 사용하였고, Brabender를 사용한 블렌딩시 rotor rpm을 변화시키면서 혼련을 진행하였다.

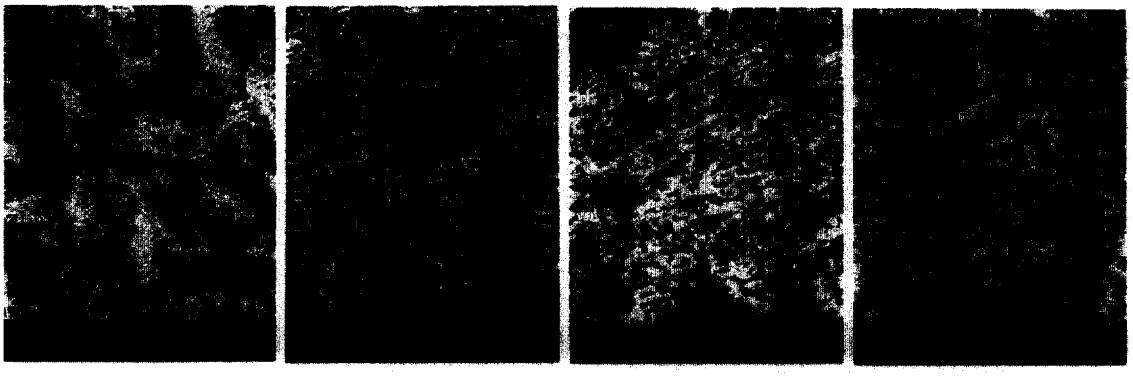
Figure 3에는 Brabender의 rotor rpm을 50 rpm으로 고정하여 혼련시 E1/P 블렌드계의 조성에 따른 phase mophology의 변화를 나타내었다. 그림의 (a)와 (b)에서 볼 수 있듯이 E2의 함량이 40 vol% 까지는 PP가 연속상으로 나타났으나, E150/P50계 (E1 50 vol%)에서는 E1과 PP가 co-continuous상을 보이다가 E160/P40계 (E1 60 vol%)에서부터는 E1가 연속상으로 phase inversion을 관찰할 수 있었다. Figure 4-6에 rotor rpm을 고정시켰을 때 각 수지 조성별로 관찰된 phase morphology를 나타내었는데 E2/P및 E3/P, E4/P 블렌드계에서도 E2/P와 같은 경향의 morphology가 관찰되고 있다.

Avgeropoulos와[14] Mekhilef,[15] 그리고 Paul[16] 등은 고분자가 internal mixer에서 혼련될 때 측정되는 mixing torque를 수지의 점탄성적 특성으로 보고 이 mixing torque와 조성 (volume fraction)과의 관계에서 morphology의 phase inversion이 일어나는 조성비를 예측하여 식 (2)를 제안하였다.



(a) E130P70 (b) E140P60 (c) E150P50 (d) E160P40

Figure 3. SEM photographs of E1/P blends compounded at 50 rpm, 140 ℃; Effect of blends composition (volume fraction) on the phase morphology.



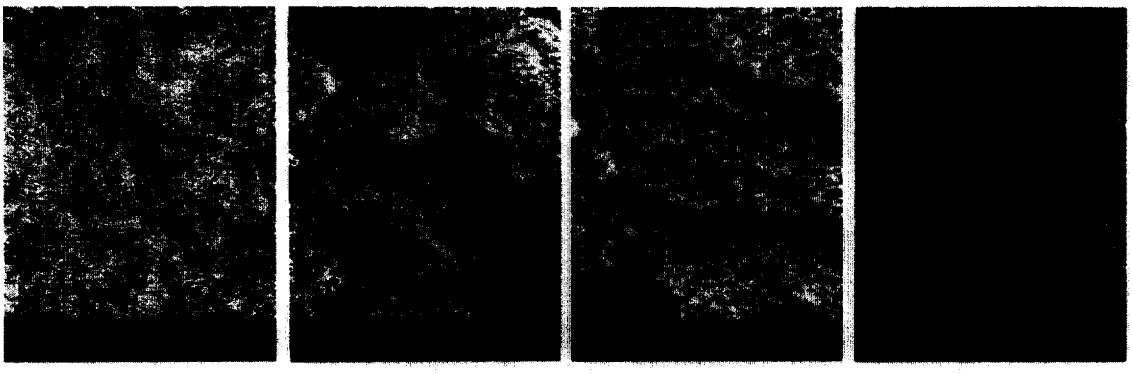
(a) E230P70 (b) E240P60 (c) E250P50 (d) E260P40

Figure 4. SEM photographs of E2/P blends compounded at 50 rpm, 140 ℃; Effects of blends composition (volume fraction) on the phase morphology.

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{\Phi_1}{\Phi_2} \qquad (2)$$

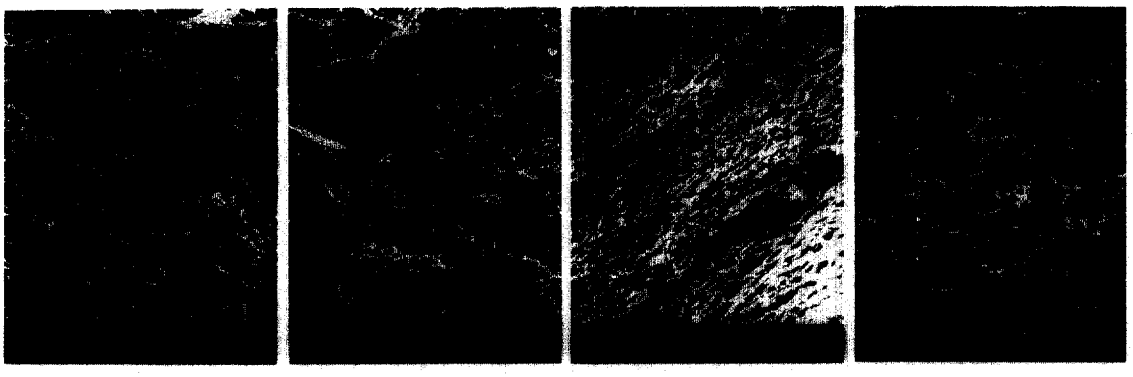
T_i : i종 수지의 mixing torque
Φ_i : i종 수지의 volume fraction

본 실험에 사용된 PP와 mPE의 rotor rpm에 따른 Brabender mixing torque와 mixing torque ratio (T_E/T_P : mPE mixing torque/PP mixing torque)를 식 (2)에 대입하여 phase inversion을 조성비로 예측한 값을 Table 3에 나타내었다. Table 3에 rotor rpm이 50일 때 이론적으로 예측한 phase inversion 조성은 E1/P계와 E2/P계에서 각각 vol%로 24/76과 33/67이나, Figure 3과 Figure 4에서 보듯이 본 실험에서는 50/50과 40/60 조성에서 co-continuous한 거동을 나타내었다. 이는 Figure 1에서 보았듯이 PP가 140 ℃에서 50 rpm 정도까지는 충분한 용융이 되지 않아 PP에 비해 점도가 낮아 유동성이 좋은 E1과 E2가 상대적으로 작은 조성에서는 점도가 높은 PP를 분산시키지 못하는 것으로 생각된다. 한편, E15OP50과 E250P50, E350P50에서는 mPE가 co-continuous 또는 연속상인 것에 반해



(a) E330P70 (b) E340P60 (c) E350P50 (d) E360P40

Figure 5. SEM photographs of E3/P blends, compounded at 50 rpm, 140 ℃; Effects of blends composition (volume fraction) on the phase morphology.



(a) E430P70 (b) E440P60 (c) E450P50 (d) E460P40

Figure 6. SEM photographs of E4/P blends, compounded at 50 rpm, 140 ℃; Effects of blends composition (volume fraction) on the phase morphology.

E450P50에서는 PP가 연속상인 것을 볼 수 있다. 이것은 50/50 블렌드 계에서는 두 성분의 용융점도 즉 mixing torque가 다를 때에는 mixing torque가 낮은 성분이 높은 성분을 둘러싸기 쉬운 것에서 기인하는 것으로 알려져 있다.[15] 또한 주어진 전단율과 온도조건에서 각 수지의 shear에 의해 변형되는 정도가 서로 다르기 때문에 분산상의 particle의 크기도 틀려지게 된다.[11] Figure 3~5의 50/50 블렌드계에서 살펴보면 E1에 비해 상대적으로 점도가 높은 E2와 E3를 사용한 계에서 PP상이 더 작은 particle 및 rod상의 구조를 가진 것을 볼 수 있다.

발포 거동. Figure 7과 8에 rotor rpm을 50으로 고정한 각 블렌드계에 발포제를 10 phr 첨가하여 150 ℃에서 발포시킨 발포체가 mPE의 함량변화에 따라 밀도와 발포배율이 어떻게 변화하는지 나타내었다. 전 조성영역에서 E1/P, E2/P계보다 E3/P, E4/P계에서 더 높은 발포배율을 얻을 수 있었다. 이는 Figure 1에서 mPE, PP의 mixing torque로 수지의 점성 거동을 나타낸 바와 같이 E1, E2의 점성이 PP의 점성보다 더 낮고, E3, E4는 더 높은 것에 기인한 것으로 생각된다. 다시 말해서 본 실험에서 사용한 발포제 및 발포조건에서는 E1 및 E2의 용융점도

Table 3. Estimated Compositions of Phase Inversion Calculated by Equation (2)

rotor rpm	item	E1	E2	E3	E4	P
30	mixing torque (Nm)	3.5	5.3	11.5	30.5	18
	torque ratio (T_E/T_P)	0.19	0.29	0.64	1.69	-
	phase inversion (Φ_E/Φ_P)	16/84	22/78	39/61	63/37	-
50	mixing torque (Nm)	44.6	7	14	32.3	14.2
	torque ratio (T_E/T_P)	0.32	0.49	0.99	2.28	-
	phase inversion (Φ_E/Φ_P)	24/76	33/67	50/50	69/31	-
70	mixing torque (Nm)	5.6	8.85	15.8	33.3	13.9
	torque ratio (T_E/T_P)	0.40	0.61	1.14	2.40	-
	phase inversion (Φ_E/Φ_P)	29/71	38/62	53/47	71/29	-
90	mixing torque (Nm)	6.5	9.4	16.8	33.5	14.2
	torque ratio (T_E/T_P)	0.45	0.66	1.18	2.36	-
	phase inversion (Φ_E/Φ_P)	31/69	40/60	54/46	70/30	-
110	mixing torque (Nm)	6.9	10.0	17.3	33.7	14.6
	torque ratio (T_E/T_P)	0.47	0.69	1.19	2.31	-
	phase inversion (Φ_E/Φ_P)	32/68	41/59	54/46	70/30	-

및 강도가 PP보다 낮아 블렌드계에서 발포 셀이 안정적으로 성장하는데 도움을 주지 못한 것으로 생각된다. Figure 3~6에 나타낸 블렌드계의 phase morphology와 관련시켜 생각해보면 E2/P계에서 mPE가 50 vol% 까지는 발포배율이 감소하다가 60 vol%에서는 다시 증가하는데, 이는 60 vol%에서는 상대적으로 발포능력이 떨어지는 E2가 완전한 연속상을 형성하여 매우 거친 셀 구조를 형성하면서 발포배율은 크게 되는 것에서 기인된 것으로 생각된다. 또 E1/P계에서는 E1 70 vol%에서 E3/P계는 E3가 50 vol%에서 그리고, E4/P계에서는 E4 70 vol%에서 각각 발포배율이 증가하는 이유도 동일한 것으로 여겨진다. E3/P 및 E4/P계에서는 각각 mPE가 30, 40 vol% 까지는 발포배율이 증가하다가 감소하는데 이는 E3 및 E4가 PP 매트릭스에 particle로 존재하는 영역에서 mPE particle과 연속상인 PP와의 계면에서 셀의 생성 및 성장이 고르고 안정적이다가 그 이상의 vol%에서는 phase morphology가 co-continuous하게 변함에 따라 계면에서의 셀 성장이 용이하지 못함에 의한 것으로 생각된다. E1/P, E2/P계에서는 이러한 현상을 관찰할 수 없는데 이것은 앞서 설명했듯이 E1 및 E2 자체의 강도가 PP보다 낮아 셀의 성장에 기여할 수 없기 때문으로 판단된다.

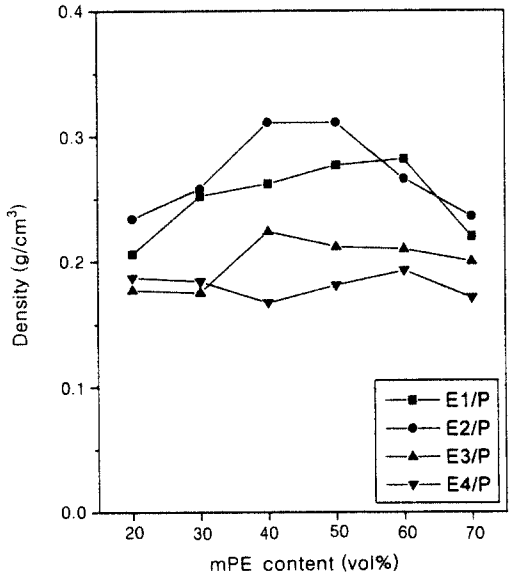


Figure 7. Influence of the composition on the density of the foams (CBA 10 phr) mixed at 140 ℃, 50 rpm.

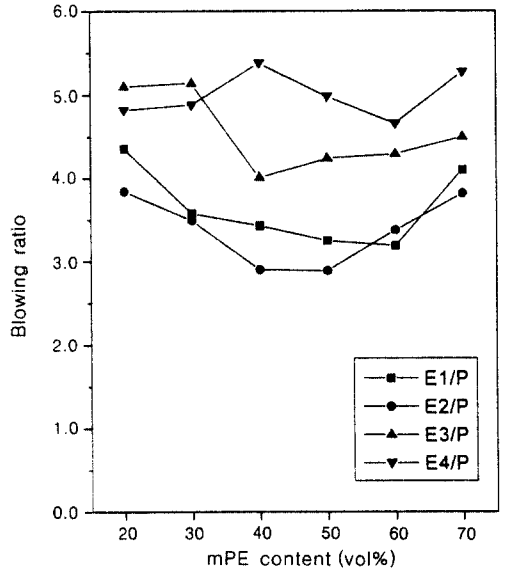


Figure 8. Influence of the composition on the blowing ratio of the blends (CBA 10 phr) mixed at 140 ℃, 50 rpm.

Figure 9와 10에 블렌드계의 조성과 rotor rpm의 변화에 따른 발포배율의 변화를 나타내었다. 그림

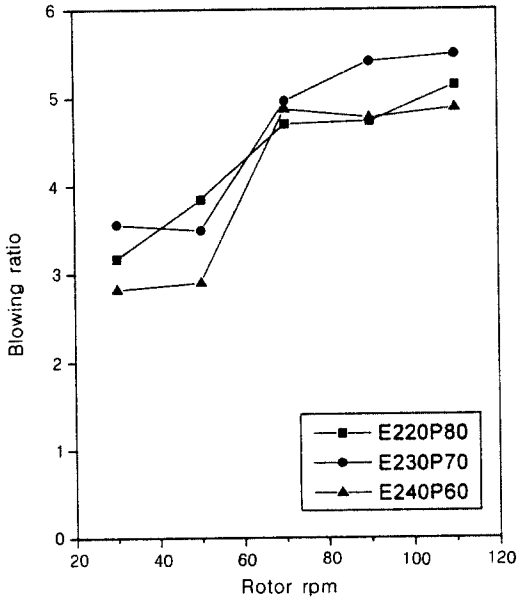


Figure 9. Influence of the rotor rpm on the blowing ratio of the E2/P (CBA 10 phr) foamed at 150 ℃.

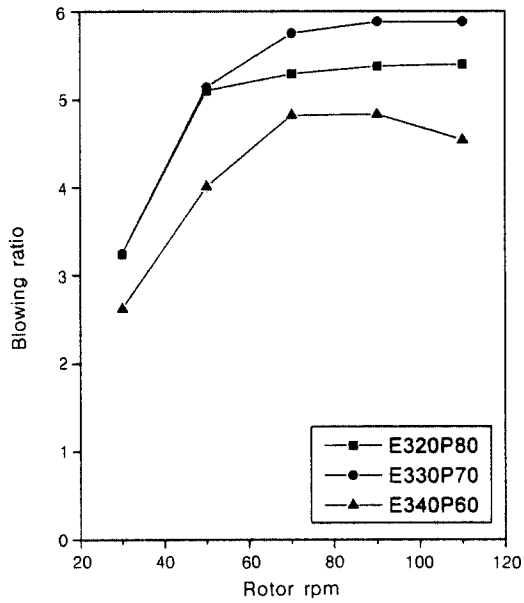
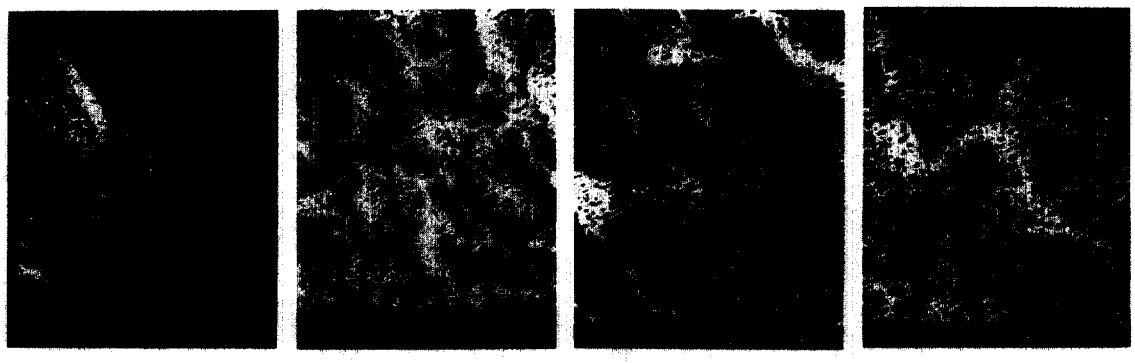


Figure 10. Influence of the rotor rpm on the blowing ratio of the E3/P (CBA 10 phr) foamed at 150 ℃.

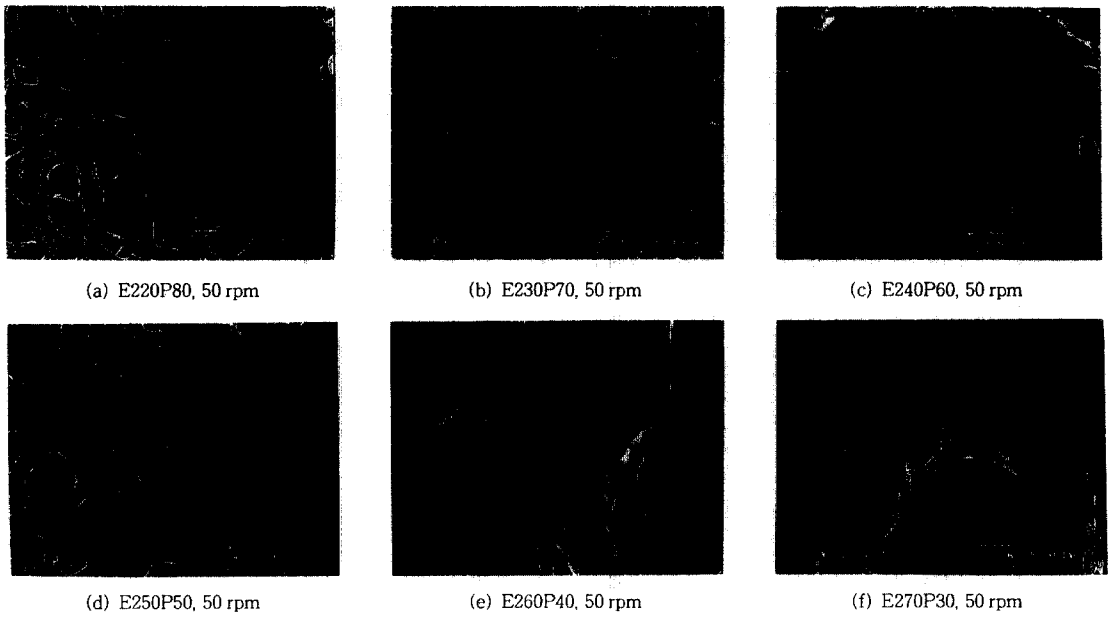
에서 볼 수 있듯이 같은 조성에서도 rotor rpm이 증가함에 따라 발포배율이 크게 증가함을 볼 수 있는데 이는 블렌딩 조건에서 rotor rpm의 변화에 기인한 phase morphology의 변화에 그 원인이 있다고 보여진다. Figure 9의 E2/P 블렌드계에서 살펴보면 E220/P80계에서는 rpm이 증가함에 따라 계속적으로 발포배율이 증가하고 있고, E230/P70계에서는 50 rpm까지는 거의 일정하다가 이후 가파른 증가를 나타내었다. 이러한 결과는 Figure 11에서 보듯이 rpm이 증가함에 따라 PP 매트릭스 내의 E2 particle이 점차 미세하게 droplet상으로 변함에 따라 발포 셀이 성장할 수 있는 기핵점으로서 작용이 더 용이하게 되어 계면에서의 셀의 성장이 균일하게 될 수 있기 때문으로 생각된다. Figure 10의 E3/P계에서도 E2/P계와 비슷한 경향을 보이고 있으나 E340/P60계의 경우 rotor rpm의 증가에 따라 발포배율이 점차 증가하다가 110 rpm에서는 다시 감소하는 것이 관찰되었다. 이것은 E340/P60계 110 rpm에서는 PP가 거의 대부분 particle로 존재하고 E3가 연속상으로 존재하므로 발포거동이 E3에 가깝게 되어 발포배율의 감소를 가져오는 것으로 생각된다.

Figure 12~16에 블렌드계의 조성별과 rotor rpm 변화에 따른 발포체의 셀 구조를 나타내었다. Figure 12에서 볼 수 있듯이 동일한 블렌딩 조건에서 E2/P계의 E2의 함량이 증가함에 따라 발포체의 셀 크기가 점차 커짐을 보였다. 이는 E2의 함량이 증가함에 따라 E2가 particle상에서 co-continuous한 상태로 변화하였다가 점차적으로 E2가 연속상이 되는 phase morphology의 변화와 관계가 있는 것으로 생각된다. Figure 7에서 나타낸 E2/P계의 mPE 함량에 따른 발포배율과 연관하여 생각해 보면, E2가 작은 particle로 존재할 때에는 계면에서 셀의 생성점이 많고 성장이 쉬워 발포배율이 상대적으로 높고 셀 벽이 얇은 구조를 가지게 되고, co-continuous한 상태에서는 셀이 균일하게 생성 성장하지 못해 셀의 벽이 두꺼워 지고 발포배율도 감소되는 것으로 여겨지며, E2가 연속상일때는 용융점도가 낮은 E2가 셀의 성장을 견디지 못해 셀의 붕괴와 이에 따른 이웃 셀과의 합쳐짐으로 셀의 크기가 커지고 더 두꺼운 셀 벽을 형성하는 것으로 생각된다. 상대적으로 큰 셀이 많아짐으로써 발포배율은 다시 높아지는 것으로 여겨진다.



(a) 30 rpm (b) 70 rpm (c) 90 rpm (d) 110 rpm

Figure 11. SEM photographs of E2/P (30/70 vol%) blends showing effects of rotor rpm (shear rate) at 140 ℃.



(a) E220P80, 50 rpm (b) E230P70, 50 rpm (c) E240P60, 50 rpm

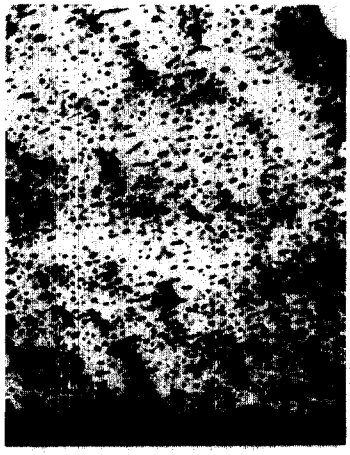
(d) E250P50, 50 rpm (e) E260P40, 50 rpm (f) E270P30, 50 rpm

Figure 12. SEM photographs showing effects of the composition on the cell structure of the E2/P (CBA 10 phr) foamed at 150 ℃.

Figure 14에 나타낸 E3/P계의 조성에 따른 셀 구조에서도 위와 같은 경향을 보여주고 있은데, 다만 높은 E3 함량에서 셀 크기가 E2/P계의 셀 크기보다는 작은 것이 관찰되었다. 이는 Figure 1~2에 나타내었듯이 50 rpm에서 E3의 mixing torque가 E2보다 높아 셀의 붕괴에 저항할 수 있는 능력이 더 큰 것으로 생각된다.

Figure 16의 E4/P계 발포체의 셀 구조에서는 높은 E4조성에서도 셀 구조의 변화가 거의 관찰되지 않는다. 이것은 Table 3과 Figure 6에 나타나 있듯이 E4/P의 mixing torque ratio가 2.28 (50 rpm)으로 두 성분의 용융점도 차이가 커서 E4가 60 vol% 까지도 E4가 PP 매트릭스에 particle 상으로 존재한다. 그러므로 셀의 생성과 성장이 높은 E4 함량에서

(a) E230P70, 50 rpm



(b) E230P70, 70 rpm

(c) E230P70(foam), 50 rpm

(d) E230P70(foam), 70 rpm

Figure 13. SEM photographs showing effects of the rotor rpm on the phase morphology and cell structure of the E230P70 blends.

(a) E320P80, 50 rpm

(b) E330P70, 50 rpm

(c) E340P60, 50 rpm

(d) E350P50, 50 rpm

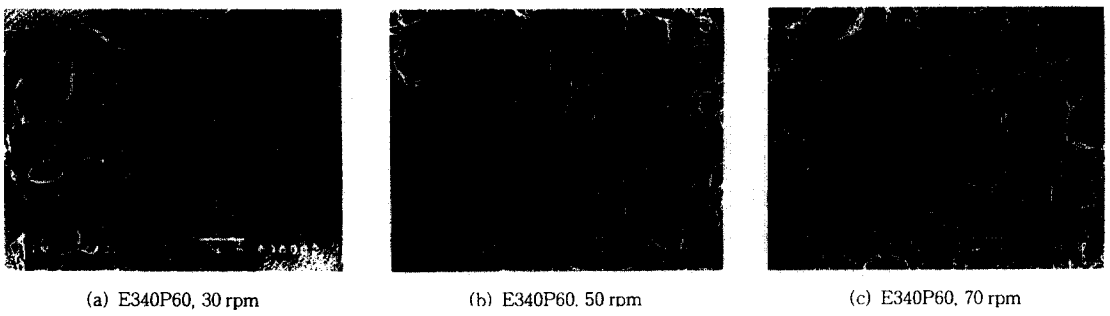
(e) E360P40, 50 rpm

(f) E370P30, 50 rpm

Figure 14. SEM photographs showing effects of the composition on the cell structure of the E3P (CBA 10 phr) foamed at 150 ℃.

도 용이하게 일어나는 것으로 생각된다.

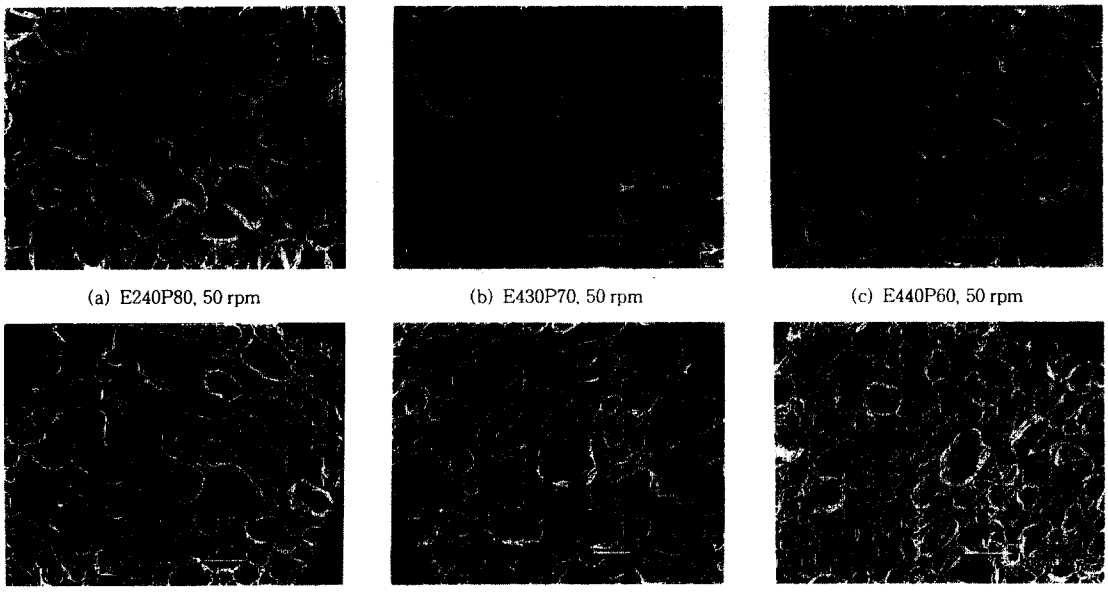
Figure 13에 E230P70계의 50과 70 rpm에서의 phase morphology 및 발포체의 셀 구조를 나타내었다. Figure 8의 E2/P계의 rotor rpm에 따른 발포



(a) E340P60, 30 rpm (b) E340P60, 50 rpm (c) E340P60, 70 rpm

(d) E340P60, 90 rpm (e) E340P60, 110 rpm

Figure 15. SEM photographs showing effects of the rotor rpm on the cell structure of the E340P60 (CBA 10 phr) foamed at 150 ℃.



(a) E240P80, 50 rpm (b) E430P70, 50 rpm (c) E440P60, 50 rpm

(d) E450P50, 50 rpm (e) E460P40, 50 rpm (f) E470P30, 50 rpm

Figure 16. SEM photographs showing effects of the composition on the cell structure of the E4P (CBA 10 phr) foamed at 150 ℃.

배율 거동에서 보면 50과 70 rpm 사이에서 급격한 증가가 보여지는데 이를 Figure 13의 셀 구조와 연관시켜 보면 rotor rpm의 증가에 따라 E2 particle이 미세하게 분산됨이 보이고, particle들이 미세하고

균일할수록 셀의 기핵점이 많아짐으로 셀의 생성과 성장이 용이하여 셀벽의 두께가 얇고 발포배율도 큰 발포체가 생성되는 것으로 생각된다.

E240P60계에서는 E2와 PP가 co-continuous한 phase morphology를 가지는데 이 계에서도 rpm이 증가함에 따라 보다 균일한 morphology가 형성되었고 그에 따라 발포체의 셀벽의 두께도 얇아지고 발포배율도 증가되는 경향을 나타내었다.

E3/P 계에서도 위와 유사한 경향을 보였는데 E340P60계에서 앞서 Figure 9에서 보았던 90과 110 rpm 사이의 phase inversion에 의한 발포배율의 감소와 Figure 15에 나타낸 셀 구조를 비교해 보면 E3가 연속상으로 존재하는 110 rpm에서 셀의 합쳐짐이 많이 관찰되어 지는데 이것이 발포배율이 감소하는 원인으로 생각되어진다.

결 론

본 연구에서는 PP에 mPE를 블렌드 하였고, 블렌드시 각각의 조성과 mixing rpm을 변화시킨 블렌드계의 phase morphology를 조사하였다. 또, 각 블렌드계에 발포제를 첨가하여 가열발포함으로써 블렌드계의 phase morphology 차이에 따른 발포배율과 발포체 셀 구조를 관찰하고 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. mPE/PP 블렌드계에 있어서 두 성분의 조성비와, 같은 조성에서의 mixing rpm의 변화에 따른 phase morphology변화는 발포구조와 발포배율에 큰 영향을 미친다.

2. mPE/PP 블렌드계에서 조성비 보다는 phase morphology가 발포 셀의 형상과 발포배율에 더 큰 영향을 미친다.

3. 블렌드계에서 PP가 연속상이고 mPE가 미세한 droplet 상으로 존재할 때 상대적으로 높은 발포배율을 얻을 수 있었다. 이는 droplet과 매트릭스 사이의 계면에서 발포 셀의 생성과 성장이 쉽기 때문인 것으로 생각된다.

참 고 문 헌

1. S. B. Lee, *Polymer(Korea)*, **10**, 504 (1986).
2. K. H. Seo, *Polymer(Korea)*, **18**, 641 (1994).
3. D. Klemper and K. C. Frisch, "Handbook of Polymeric Foams and Foam Technology", eds. by D. Klemper and K. C. Frisch, 3rd. Ed., p. 811, Hanser, New York, 1991.
4. H. Dominhaus, "Plastics for Engineers", p. 81, Hanser, New York, 1993.
5. J. S. Colton, *Materials & Manufacturing Processes*, **4**, 253 (1989).
6. A. Dutta and M. Cakmak, *Rubber Chem. and Technol.*, **65**, 778 (1991).
7. C. H. Choi, *Polymer(Korea)*, **20**, 489 (1996).
8. N. Nakajima and M. Shida, *Trans. Soc. Rheol.*, **10**, 299 (1969).
9. O. Chung and A. Y. Coran, *Rubber Chemistry and Technology*, **70**, 781 (1997).
10. J. E. Goodrich and R. S. Porter, *Polym. Eng. & Sci.*, **7**, 45 (1967).
11. S. Danesi and R. S. Porter, *Polymer*, **19**, 448 (1978).
12. D. Romanini, E. Gara Gnanai, and E. Marchetti, *New Polym. Materials*, 56 (1978).
13. M. L. Addonizio, L. D'Orazio, C. Mancarella, and E. Martuscelli, *J. Mat. Sci.*, **24**, 2939 (1989).
14. G. N. Avgeropoulos and F. C. Weissert, *Rubber Chem. and Technol.*, **49**, 93 (1976).
15. N. Mekhilef, *Antec 97'*, 2156 (1997).
16. D. R. Paul and J. W. Barlow, *J. Marcromol. Sci., Rev. Macromol. Chem.*, **C18**, 109 (1980).