

단열 발포 폴리올레핀계 구조체의 특성에 관한 연구

황준호 · 김우년 · 전재호* · 박순종* · 황승상* · 홍순민*,†

고려대학교 화공생명공학과, *한국과학기술연구원 고분자하이브리드센터

(2005년 10월 19일 접수, 2005년 11월 21일 채택)

A Study on the Characteristics of the Adiabatically Expanded Polyolefin Structured Foams

Jun-Ho Hwang, Woo-nyon Kim, Jae-Ho Jun*, Soon-Jong Kwak*,
Seung-Sang Hwang*, and Soon-Man Hong*,†

Department of Chemical and Biological Engineering, Korea University,
Anamdong, Sungbukgu, Seoul 136-701, Korea

*Polymer Hybrids Research Center, Korea Institute of Science and Technology,
P.O. Box 131, Cheongryang, Seoul 136-791, Korea

(Received October 19, 2005; accepted November 21, 2005)

초록 : 폴리올레핀계 공중합체 수지인 polypropylene-polyethylene-(1-butene) 미발포 수지에 부탄 가스를 물리적 발포제로 이용하여 단열 팽창시킨 발포체의 등은 결정화 거동을 DSC(differential scanning calorimeter)와 편광 현미경을 이용하여 관찰하였으며, 얻어진 결과는 Avrami 식을 이용하여 해석하였다. 발포체의 결정화 반감 시간이 미발포체의 결정화 반감 시간보다 짧고 핵 생성 속도 증가에 따른 nucleation density 증가 및 구정 성장 속도가 더 빠름이 발견되었는데, 이는 가공 공정 중의 분자량 감소보다는 단열 팽창 과정에서 진행되는 연신 배향 결정화에 의해 결정화 속도가 증가하였기 때문인 것으로 사료된다. 또한, 단열 구조 발포체는 직경 30 μm 이하의 균일한 closed cell 형태를 나타내고 있음을 SEM을 이용하여 관찰하였고, 발포체의 물성은 미발포체에 비해 단열성이 크기 때문에 열전도도가 감소하였고 압축강도는 발포비가 증가할수록 감소하는 것을 알 수 있었다.

Abstract: This study investigates the isothermal crystallization behaviors of polypropylene-polyethylene-(1-butene) terpolymer and the adiabatically expanded polyolefin structured foams. For this purpose, butane gas was used as a physical blowing agent. Avrami equation has been used to interpret theoretically the experimental results obtained by either DSC or polarized optical microscope. It is believed that elongation induced crystallization occurring during the adiabatic expansion process has resulted in an increase in crystallization rate, eventually leading to a faster growth rate of spherulites and an increase in the nucleation density. An analysis of the foam by SEM images showed that the structure of foam is uniform (below diameter 30 μm , closed cell). In addition, the thermal conductivity and the compressive strength of the polyolefin structured foams was measured. The thermal conductivity of foamed resin with excellent insulation characteristics is reduced compared with unfoamed resin. The compressive strength is decreased with increase in the expansion ratio.

Keywords: crystallization, adiabatic expansion, elongation induced crystallization, thermal conductivity, closed cell.

1. 서론

폴리프로필렌은 다른 올레핀 계열 수지에 비해 우수한 기계적 강도, 내약품성 및 연신성을 가지고 있으며, 이와 같은 특성으로 인하여 사용 영역을 넓히고 있다. 그러나 폴리프로필렌은 결정성 고분자로서 결정화도에 따라 기계적 물성이 크게 좌우되며, 유리 전이 온도가 비교적 높아 내충격성 및 취성(brittleness)과 같은 단점을 갖고 있다. 따라서 이와 같은 단점을 극복하기 위하여 폴리에틸렌 및 부텐과 함께 공중합함으로써 저온에서의 특성을 향상시킨다. 이러한 폴리올레핀계 공중합체를 이용한 발포체는^{1,3} 기존의 폴리스티렌 발포체(EPS) 및 폴리우레탄 발포체(EPU)와 비교하여 발포 가공물의 고온 사용시 미반

응 단량체의 유출로 인한 환경호르몬의 피해 가능성이 없고, 제조 공정에서의 VOC 발생, 화재시 유독 가스 발생 등의 환경오염 문제⁴ 등의 심각한 문제점을 보완할 수 있으며, 또한 재활용이 매우 용이한 특성을 갖고 있다.⁵ 이는 재활용을 함으로써 발포에 필요한 고분자 수지 비용과 이의 제조비용을 대폭 절감할 수 있다는 것을 의미한다. 기존 발포 폴리스티렌 또는 발포 우레탄은 기계적 강도가 열악하여 이동용 container로 사용이 불가능하였지만, 폴리올레핀 경량 구조체는 기계적 특성이 매우 우수하여 제품 수송 이동용 container로 사용이 가능하고 앞으로 고유가에 따른 수송 에너지 절약 효과가 매우 크다. 그리고 폴리올레핀 단열 구조체는 발포 폴리스티렌보다 낮은 흡습률을 갖고 있다. 단열 물질에 습기가 침투할 경우 단열 효과는 저하된다. 따라서 폴리올레핀 단열 구조체를 단열 물질로 사용할 경우 열전도에 의한 에너지 손실을 보다 효율적으로 막을 수 있고 이는 중요한 에너지 절약

†To whom correspondence should be addressed. E-mail: smhong@kist.re.kr

효과를 얻을 수 있다. 특히 성형성이 매우 우수하여 자동차 내장재의 좋은 소재가 되며, 단열성과 완충성, 내열성, 내구성, 내약품성이 뛰어난 재질로써 토목, 건축, 일용잡화에 이르기까지 널리 사용되고 있으며, 특히 열전도율이 낮아 단열성이 우수하므로 산업용 단열재 및 보온 내재제로 매우 우수한 성질을 갖고 있다.⁶

전술한 바와 같이 폴리스티렌 및 폴리우레탄 발포체에서 발생하는 문제점을 해결하기 위해 이들 물질보다 값이 저렴하며⁷ 친환경적인 물질로 대체하기 위해 폴리올레핀계 경량 발포체의 수요가 점차 증진되고 있다. 이와 같은 관점에서 폴리올레핀계 발포체의 제조 공정 뿐만 아니라 폴리올레핀계 발포체의 구조와 특성에 대한 연구는 매우 의미있는 일이다. 특히 우수한 성능을 가진 제품에 대한 경제적인 생산과 적절한 특성을 동시에 부여하기 위해 단일 폴리올레핀계 발포체의 결정화 거동 및 구조 물성에 대한 연구는 매우 바람직하다.

일반적으로 고분자가 결정화된다는 것은 열역학적으로 불안정한 상태에서부터 핵형성과 성장 과정의 순서에 의해 정돈된 결정 상태로의 전환을 의미한다고 알려져 있다. 이러한 결정화는 자유에너지 추진력, 다시 말해서 $\Delta T = T_m - T_c$ 값이 계면 공정에 작용되어서 무정형상의 고분자 사슬이 판상 결정의 격자에 들어감에 따라 이루어지게 된다.⁸ 고분자의 모폴로지는 결정화 조건에 의해 지배되므로, 결정성 고분자 계의 물성 및 결정화 거동을 정확히 이해하기 위해서는 상변환 반응기구에 관한 정보를 필요로 하며, 이 정보는 주로 결정화 속도식의 고찰로 얻어질 수 있다. 따라서 본 연구에서는 폴리올레핀계 삼원공중합체 미발포체와 발포체의 결정화 속도와 결정화 온도를 기초로 한 결정화 거동뿐만 아니라 발포체/미발포체의 구조-물성간의 관계를 조사하였다.

2. 실험

2.1 재료

미발포체 수지인 폴리올레핀계 삼원공중합체는 polypropylene-polyethylene-(1-butene) 랜덤 공중합체인 SEP-740(호남석유(주) 제품)이 사용되었고, 그 조성은 ethylene unit: 3wt%, 1-butene unit: 2.5%, propylene: 94.5%로 되어있다. 발포체는 랜덤 공중합체인 SEP-740수지를 autoclave 내에서 부탄가스를 발포제로 사용하여 노즐을 통해 단일 팽창시킨 발포입자를 사용하였다.

2.2 물성의 측정

본 실험에서 사용된 polypropylene-polyethylene-(1-butene) 랜덤 공중합체인 SEP-740 수지는 열융착성과 내충격성이 우수하고 주요 용도로는 포장용 발포로 많이 사용되고 있다. 이 폴리올레핀계 랜덤 공중합체는 10 °C/min 승온 속도로 DSC를 측정했을 경우 약 138 °C에서 하나의 단일 피크가 나타나지만 부탄가스를 사용하여 만들어진 발포체는 단일 형태의 고유 피크보다도 조금 더 높은 온도에서 또 하나의 용융 피크가 나타나는 특징을 가지고 있다. 이런 기본 성질을 가지고 있는 polypropylene-polyethylene-(1-butene) 랜덤 공중합체의 열적 성질을 Mettler사의 DSC 30(저온 cell)을 사용하여 측정하였으며, pellet 크기의 미발포체 SEP-740을 진공 오븐 80 °C에서 24시간 건조한 후, 상온에서부터 200 °C까지 가열한 후, 결정이 완전히 녹도록 200 °C에서 5분간 체류시킨 후, -80 °C/min의 속도로 임의의 결정화 온도인 100, 103, 105, 107 °C까지 각각 급랭하였다. 결정화 온도에서 열처리시켜서 얻은 발열 피크로부터 결정화 속도를 구하였다. 발포체는 미발포체와 같이 상온에서부터 200 °C까지 가열한 후, 결정이 완전히 녹도록 200 °C에서 holding time을 5분간 유지시킨 다음, -80 °C/min의 속도로 임의의 결

정화 온도인 100, 103, 105, 107 °C까지 각각 냉각시킨 뒤 열처리하여서 얻어지는 발열 피크로부터 결정화 속도를 구하였다.

구정의 성장속도를 관찰하기 위해서 OLYMPUS BH-2 편광현미경과 METTLER FP90 (Central processor)과 METTLER FP82HT (Hot stage)를 사용했다. 슬라이드 글라스에 시편을 넣고 커버 글라스로 그 위를 덮은 다음 25 °C에서 200 °C까지 가열한 뒤 200 °C에서 시편을 얇은 필름형태로 만들어 임의의 결정화 온도까지 냉각시킨 후 결정을 관찰했다.

발포체와 미발포체의 분자량 및 분자량 분포를 측정하기 위해 Waters Corporation의 고온 GPC/V2000을 사용하였으며, 발포체 단면을 0.05~0.1 mTorr 압력에서 7 mA의 세기로 5분간 gold sputtering한 후 SEM (Hitachi SEM S-2500C)을 이용하여 발포 구조체의 단면을 관찰하였다. 또한 발포체와 미발포체의 결정구조를 분석하기 위해 XRD(Rigaku Denki D/MAX 2000, 40 Kv, 100 mA)를 이용하였으며, 열전도도는 발포입자를 고온의 steam을 가하면서 진공 성형된 시편을 60 °C에서 48시간 숙성시킨 후 시편을 30 mm(가로)×30 mm(세로)×25 mm(높이) 크기로 만든 뒤 Mathis TC-30으로 측정하였고, 압축강도는 JIS-K6767 평가방법을 통해 성형한 발포체 시편을 Hounsfield H5KS로 25% 압축하여 측정하였다.

3. 결과 및 토론

본 실험에서 사용된 polypropylene-polyethylene-(1-butene) 랜덤 공중합체인 SEP-740 수지는 준결정성(semicrystalline) 고분자로서 고분자 기질(matrix) 내에 결정 영역과 무정형(amorphous) 영역이 공존하는 구조를 갖는다. 따라서 기질을 차지하는 결정 영역의 정도에 따라 발포체의 용해도 및 확산 속도(diffusivity) 등의 차이를 갖게 되고 또한 공정의 조건에 따라 결정의 구조 및 결정도(crystallinity)가 변하는 특성을 갖고 있어 발포 특성 및 발포물의 구조는 비정형 고분자의 발포에 비해 매우 복잡한 양상을 갖는다. 미발포체는 단일 용융 흡열 피크가 나타나지만 발포된 것은 본래의 단일 형태의 용융 피크보다 약 12 °C 정도 높은 온도인 150 °C 부근에서 또 하나의 용융 피크가 형성된다. 이는 발포 공정 중에 폴리올레핀계 삼원공중합체의 결정 구조가 변하는 것을 의미하며 이것은 성형품의 물성에 큰 영향을 미치게 된다. 특히 2개의 흡열 피크 중에서 고온 피크는 성형 과정에서 발포물의 기계적 강도, 치수 안정성 등을 유지하고 저온 피크는 성형 과정 중 용착과 관련된 매우 중요한 역할을 하고 있다. Figure 1에서 (a)와 (b)는 각각 발포 전후의 전형적인 DSC를 이용한 1차 승온과 2차 승온 결과를 나타내고 있다.

본래의 polypropylene-polyethylene-(1-butene) 삼원공중합체는 DSC로 10 °C/min의 승온 속도로 측정하였을 때 약 138 °C에서 broad한 단일 용융 피크가 나타나지만 발포체의 경우는 DSC로 10 °C/min의 승온 속도로 관찰한 결과 이중 용융 피크가 나타남을 관측할 수 있다. 이중 용융 피크는 138 °C 부근의 pre-expansion 과정에서 진행되는 결정화에 의하여 생성된 결정의 용융에 기인하였으며, 이 온도에서 용융되지 않고 남아 있는 삼원공중합체의 결정이 기핵 작용을 하여 pre-expansion과정에서의 결정화가 촉진되었다.⁹

Figure 2는 미발포체와 발포체의 임의의 결정화 온도에서의 DSC를 이용한 등온 결정화 거동을 나타낸 것이다. Figure 2 (a)와 (b)에서 보듯이 등온 결정화 온도가 증가할수록 결정화 시간이 길어짐을 알 수 있다. 이는 결정의 핵생성 시간 및 성장 속도가 감소하였음을 의미한

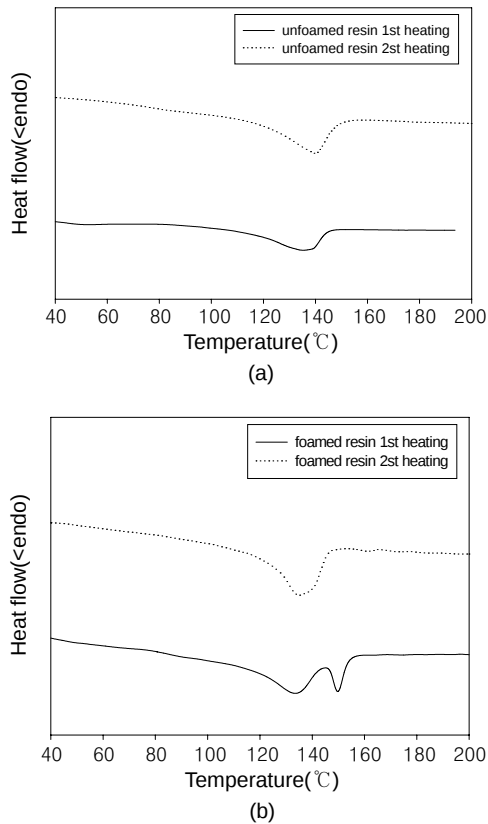


Figure 1. Thermal transition behaviors of unfoamed resin and foamed resin. (a) unfoamed resin and (b) foamed resin.

다. 즉 결정화 속도는 발포체가 미발포체보다 더 빠르다는 것을 알 수 있었다.

고분자의 결정화 정도는 일반적으로 reduced crystallinity로 나타내며¹⁰ 시간 t 에서 공중합체의 reduced crystallinity(conversion), $X(t)$ 는 식 (1)과 같이 주어진다.

$$X(t) = a/A \quad (1)$$

여기서 a : $t=0$ 에서 $t=t$ 까지의 DSC curve의 면적
 A : DSC curve의 전체 면적

미발포체와 발포체의 reduced crystallinity(conversion), $X(t)$ 를 이용한 등온 결정화 거동은 식 (2)의 Avrami 식을 사용하여 조사하였다.¹¹

$$X(t) = 1 - \exp(-Kt^n) \quad (2)$$

여기에서 K 는 결정화 속도상수를 그리고 n 은 Avrami exponent를 나타내며 식 (2)의 양변에 double logarithm을 취하면 식 (3)이 얻어진다.

$$\ln[-\ln(1-X(t))] = \ln K + n \ln t \quad (3)$$

식 (3)을 이용한 Avrami plot의 기울기와 절편으로부터 각각 Avrami exponent n 값(Avrami exponent를 통해서 결정 성장의 demension과 핵의 type을 예측할 수 있다.¹³)과 결정화 속도상수 K 값을 구하였다. 또

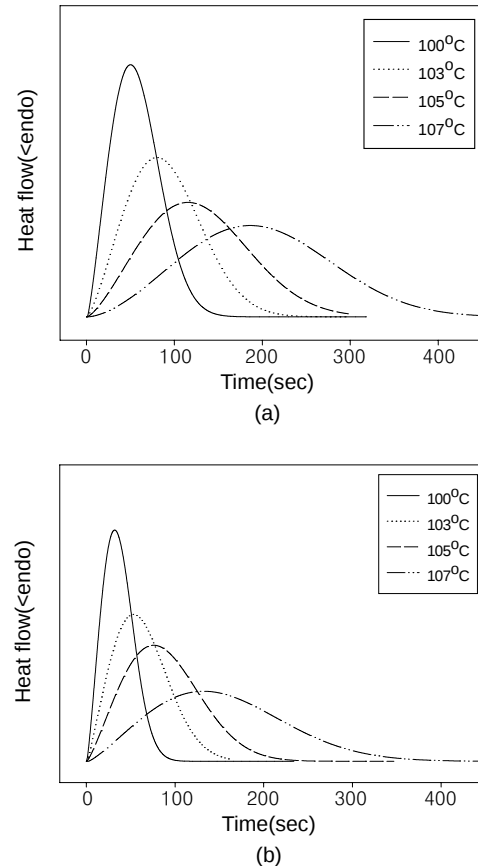


Figure 2. DSC isothermal crystallization thermograms. (a) unfoamed resin and (b) foamed resin.

한 미발포체와 발포체의 Avrami plot을 Figure 3에 나타내었다.

결정화 반감 시간을 구하기 위해 속도 상수 K 는 식 (4)에 의해서 다시 계산될 수 있다.^{13,14}

$$K = \ln 2 / (t_{1/2})^n \quad (4)$$

여기서 $t_{1/2}$ 는 결정화 반감 시간을 말하며, 이는 결정화 양이 50%에 이르렀을 때의 시간을 의미한다.

결정화를 이루는데 걸리는 결정화 반감 시간은 이미 발포체가 미발포체보다 결정화 속도상수 값이 크다는 데에서 알 수 있듯이 발포체가 미발포체보다 더 짧은 결정화 반감 시간을 갖으며, 이는 발포체가 보다 더 빠른 시간에 결정화를 이루는 것을 뜻한다.

미발포체와 발포체의 등온 결정화 온도를 달리하였을 때 least square method를 이용해 Avrami plots에서 구한 Avrami 결정화 파라미터와 K 값, 반감 시간 값, 구정 성장 속도를 나타낸 G 값 그리고 nucleation density의 변화를 Table 1에 나타내었다.

미발포체와 발포체의 결정화 속도 상수 K 값을 비교해 보면 발포체의 값이 훨씬 더 큰 것을 알 수 있으며, 이는 발포체의 결정화 속도가 미발포체보다 큰 것을 의미한다. Avrami exponent 값은 미발포체의 값이 3에 근접한 것을 알 수 있다. 미발포체의 경우 결정화 온도가 증가할수록 n 의 값이 3에 근접한다는 것은 결정 온도가 증가할수록 chain mobility의 증가에 의해 결정이 3차원 구정으로 충분히 성장한다는 것을 나타내고 있다.

편광 현미경을 이용한 여러 결정화 온도에서의 구정 크기를 측정하

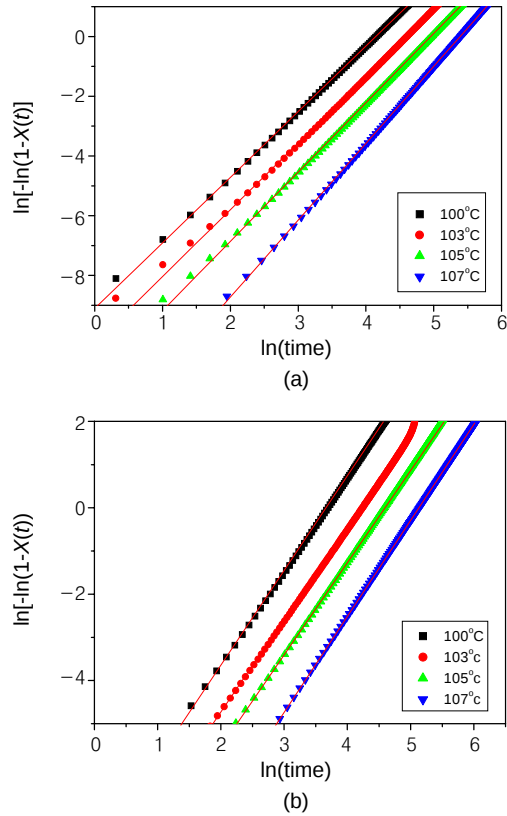


Figure 3. Isothermal crystallization kinetic data : Avrami plots. (a) unfoamed resin and (b) foamed resin.

Table 1. Estimation of the Number of Effective Nuclei for Unfoamed PP Copolymer and Foamed PP Copolymer at Various Crystallization Temperatures

	Temp. (°C)	Rate constant $K(\text{sec}^{-n})$	Avrami index n	Half time (sec)	Growth rate of spherulite $G(\mu\text{m}/\text{sec})$	Number of nuclei ($/\text{cm}^3$)
Resin	100	1.11×10^{-4}	2.20	54.68	0.99	1.22×10^6
	103	3.43×10^{-5}	2.24	86.13	0.63	9.64×10^5
	105	1.00×10^{-5}	2.32	124.41	0.46	8.34×10^5
	107	9.38×10^{-7}	2.58	192.18	0.29	7.96×10^5
Foam	100	4.26×10^{-4}	2.10	34.57	1.0	3.65×10^6
	103	1.32×10^{-4}	2.11	59.37	0.66	2.48×10^6
	105	5.60×10^{-5}	2.14	84.37	0.49	2.14×10^6
	107	1.17×10^{-5}	2.21	145.31	0.30	2.00×10^6

여 구정의 성장 속도인 G 값을 구할 수 있었다. 미발포체의 구정 성장 속도를 보면 낮은 온도에서의 성장 속도가 더 빠르고 온도가 증가할수록 구정의 성장 속도가 점점 늦어지는 것을 알 수 있다. 발포체의 성장 속도 역시 낮은 온도에서의 성장 속도가 더 빠르고 온도가 높아질수록 구정의 성장 속도가 감소하는 것을 알 수 있다. 발포체와 미발포체의 구정의 성장 속도를 비교해 보면 발포체의 구정 성장 속도가 조금 더 빠른 것을 알 수 있다. 또한 발포체와 미발포체의 결정화에서 낮은 온도에서의 결정화 발생시 결정 크기가 더 작고 조밀해지는 것은 결정핵의 수 증가에 의한 구정 성장이 순간적으로 이루어져 핵과 핵간의 충돌이 빨리 일어나기 때문에 결정의 크기가 크게 자라지 못하는 반면에 결정화 온도가 증가할수록 생성되는 핵의 수가

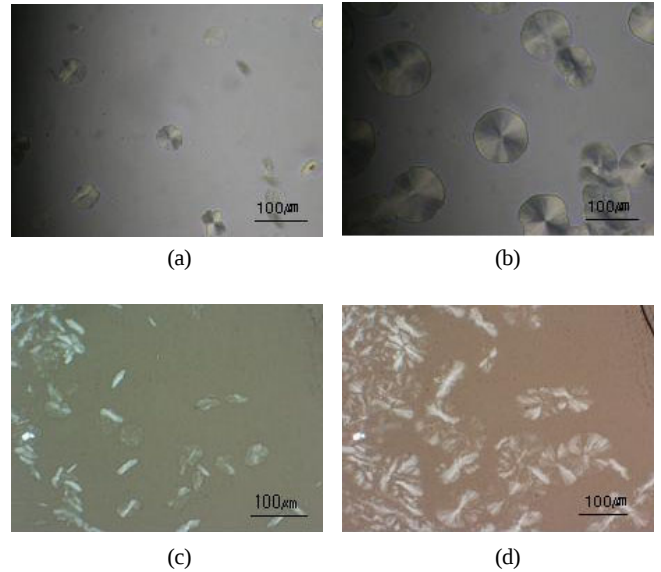


Figure 4. Polarized optical micrographs of unfoamed and foamed resin. Unfoamed resin : (a) at 107 °C, 120 sec and (b) at 107 °C, 210 sec. Foamed resin : (c) at 107 °C, 160 sec and (d) at 107 °C, 210 sec.

적고 chain mobility의 증가에 의해 한 구정이 크게 자라 주변의 다른 핵에서 생성되는 핵과의 충돌까지 걸리는 시간이 길어지게 된다. 이와 같은 핵 생성 속도 및 형성된 핵의 최종 결정 집합체로의 성장 속도는 Figure 4에 나타난 편광 현미경에 의한 편광 사진으로 관측할 수 있었다.

Figure 4에서 (a), (b)는 각각 107 °C에서 120, 210초 결정화 시간 경과 시의 미발포체의 편광 현미경 사진이며, (c), (d)는 각각 107 °C에서 160, 210초 경과 시의 발포체의 편광 현미경 사진을 나타내고 있다.

미발포체의 경우 구정의 성장 속도가 발포체에 비해 느리고 주변 고분자 매트릭스 상에서 처음으로 기핵이 생성될 때 그 핵의 수가 적기 때문에 발포체보다 크게 성장한다. 반면에 발포체의 경우 주변 고분자 매트릭스 상에 생기는 기핵의 수가 미발포체에 비해 많기 때문에 기핵이 완전히 성장하기 전에 주변의 다른 핵들도 동시 다발적으로 성장을 하기 때문에 서로 충돌하여 결정이 미발포체보다 크게 성장을 하지 못하게 된다.

3차원 구정의 nucleation 결과에서 구정의 성장속도를 일정하다고 가정했을 때, 핵의 밀도인 nucleation density $N(\text{number of nuclei}/\text{cm}^3)$ 을 식 (5)에 의해서 정의할 수 있다.

$$N = 3K/4\pi G^3 \quad (5)$$

여기서, G 는 구정의 성장 속도이며, DSC 실험에서 얻어진 K 값과 편광 현미경을 통해서 얻어진 구정의 성장 속도, G 값을 조합해서 각각의 결정화 온도에 따른 핵의 밀도를 계산할 수 있다. 여기서 nucleation이 아주 순식간에 일어난다고 가정을 하면(viz., $n=3$) 정확한 속도 상수 K' 은 식 (6)에 의해서 얻을 수 있다.¹⁵

$$N' = \frac{4}{3} NG^3 \equiv (K_{\text{exp}})^{3/n} \quad (6)$$

여기서, K_{exp} 값은 실험적으로 얻어진 속도 상수를 말한다.

식 (4)에서 속도 상수 K 는 식 (6)에 의해서 보다 더 정확하게 계산되어지며, 이를 corrected rate constant, K' 이라¹⁶ 한다.

구정의 성장 속도 G 는 식 (7)에 의해서 정의되어질 수 있다.^{17,18}

$$\ln G = \ln G_0 - \left(\frac{\Delta E}{KT} + \frac{\Delta F^*}{KT} \right) \quad (7)$$

여기서 ΔE 는 the free energy of activation,

ΔF^* 는 the free energy of a surface nucleus of critical size,

K 는 Boltzmann constant이다.

하나의 핵으로부터 시작되는 구정의 크기는 편광 현미경을 통해 각각의 등은 결정화 온도에서 구할 수 있다.^{19,20}

각각의 등은 결정화 온도에서의 구정 성장 속도 G 는 시간에 대한 핵의 크기로 도시화 할 수 있다. Figure 5는 미발포체 및 발포체의 구정 성장 속도와 온도의 역수와의 관계를 나타낸 것이다.

식 (7)에서 $\ln G_0$ 와 $(\Delta E + \Delta F^*)/K$ 는 Figure 5 각각의 직선의 그래프에서 절편과 기울기로 정의할 수 있다. 식 (7)과 Figure 5를 이용하여 실험적으로 식 (8)을 얻을 수 있었다.

$$\text{미발포체 : } \ln [G] (\mu\text{m/sec}) = -65.84 + 24.56 \left[\frac{1}{T(K)} \times 10^3 \right]$$

$$\text{발포체 : } \ln [G] (\mu\text{m/sec}) = -64.89 + 24.22 \left[\frac{1}{T(K)} \times 10^3 \right] \quad (8)$$

식 (5)와 식 (6)에서 구정의 G 와 K' 을 이용하여 미발포체와 발포체의 핵의 밀도를 계산할 수 있고 각각의 등은 결정화 온도에서 계산된 N 값을 가지고 도시화할 수 있다.

Table 1에 나타낸 number of nuclei/(cm³)는 결정화 온도에 따른 N 값의 변화를 나타낸 것으로 결정화 온도가 증가할수록 핵의 밀도가 감소하는 것을 알 수 있다. 이것은 전술한 구정의 성장 속도에서 논의되었듯이 낮은 결정화 온도에서 핵이 많이 생성되었기 때문이다. 이와 같은 현상은 핵과 핵사이의 충돌이 그만큼 빨리 진행되기 때문에 구정의 성장이 상대적으로 높은 온도에 비해 더 작은 경향을 나타내고 있다. 이처럼 결정화 온도가 증가할수록 핵의 밀도가 감소하고 더 큰 구정이 생성되었으며, 이와 비슷한 결과는 Hong 등에 의해서 보고되었다.^{16,21,22}

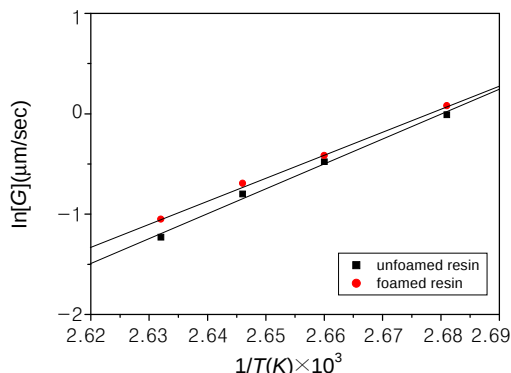


Figure 5. Relationship between $\ln [G]$ and $1/T \times 10^3$.

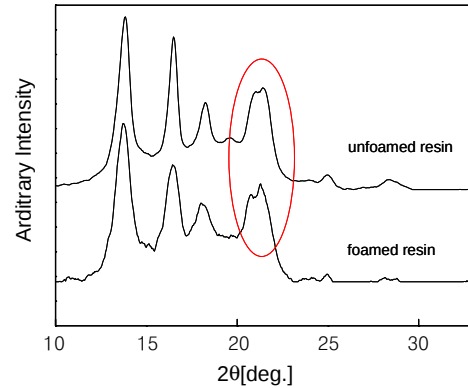


Figure 6. XRD diffraction patterns of polyolefin resin and its foam.

Figure 6은 미발포체와 발포체의 XRD 결과이다.²³ 발포 전후 SEP-740 시료의 XRD 피크를 비교하면, 발포 후 PE의 (110) 반사에 해당하는 21.3° 피크의 크기가 PP의 반사에 해당하는 21.3°보다 더 커졌다. 이는 발포 과정에서 PE 영역의 결정화가 빠르게 진행되었음을 의미한다. 그 결과 PE 결정 도메인 영역이 증대되었으므로, Figure 1에 나타난 것처럼 DSC 상에서의 작은 용융 피크가 134.8 °C로 순수 PE의 용융 온도로 접근하였다고 생각된다.

PE와 PP의 결정화 속도를 비교하면 PE의 결정화 속도가 PP에 비하여 매우 빠르다. 따라서 폴리올레핀계 삼원공중합체의 발포 공정의 단열 팽창 과정에서는 PE가 PP에 비하여 상대적으로 빠르게 결정화가 진행되었으며, 그 결과 미발포 펠렛이나 용융후 냉각시킨 시료들에서는 매우 작게 나타나는 PE의 (110) 반사가 발포시킨 시료에서는 더 크게 나타난 것으로 판단된다.

또한 발포체 SEP-740 시료의 XRD 피크의 폭이 미발포 시료에 비하여 더 넓은 것으로 보아 미결정의 크기가 작아진 것을 알 수 있다. 이것은 Figure 4의 편광 현미경 사진에 나타낸 바와 같이 폴리올레핀계 삼원공중합체의 단열 팽창 과정 시 매우 빠른 냉각 속도와 배향 전단 결정화에 의해 결정 크기가 작아졌기 때문이다.

Figure 7은 고온 GPC를 이용한 발포체와 미발포체 사이의 분자량을 나타내고 있다. 발포체의 M_n 는 55600, M_w 는 266900, M_w/M_n 는 4.80이며, 미발포체의 M_n 는 55840, M_w 는 263200, M_w/M_n 는 4.71로 미발포체와 발포체의 분자량과 분자량 분포가 거의 비슷하다. 이것은 전술한 바와 같이 발포체의 결정화 속도 증가는 GPC 결과에서 나타낸 바와 같이 가공 공정 중의 분자량 감소에 의한 결정화 속도 증가보다는 단열 팽창 과정 시의 배향 전단 결정화에 의해 결정화 속도가 증가한 것과 일치하는 경향을 나타내고 있다.

Figure 8은 부탄가스로 발포된 입자를 이용하여 스티프 성형한 것으로서 성형 발포비는 약 75배이다. 발포비는 발포체의 질량(m)을 측정후 증류수를 채운 메스실린더에 넣고서 물에 잠기게 누른 뒤 증가한 부피(v)를 측정해서 얻어진 밀도($\rho' = m/v$)와 발포되기 전의 수지의 밀도(ρ)와의 관계에서 얻어진다(발포비 = ρ/ρ').

발포된 입자로 만들어진 성형품은 전체적으로 매우 매끄럽고 균일한 표면을 갖고 있으며 구조적인 뒤틀림이나 수축이 없다. 그리고 발포 입자간의 계면을 볼 때 성형 시에 발포 입자간의 융착이 매우 잘 일어나 계면에서의 접착력이 매우 우수함을 알 수 있다. 이는 본 연구에서 부탄가스로 발포된 발포 입자의 결정 특성 및 셀 크기가 적절히 조절되어 성형 시의 융착성과 성형 후의 치수 안정성이 매우 우수함

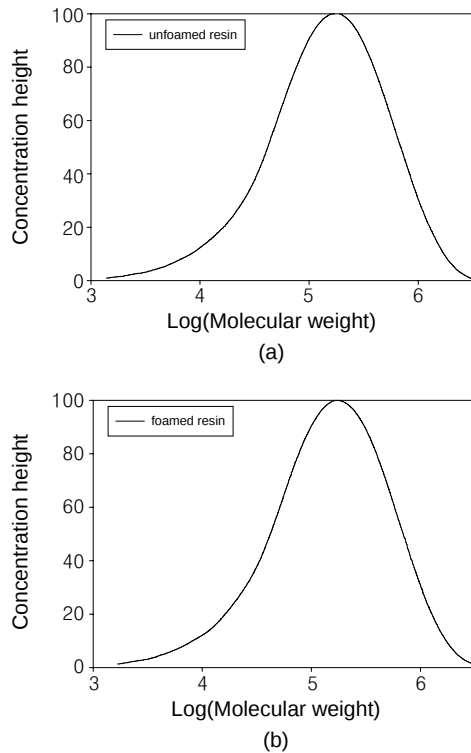


Figure 7. Molecular weight and molecular weight distribution between unfoamed resin and foamed resin using GPC apparatus. (a) unfoamed resin and (b) foamed resin.



Figure 8. Foaming product manufactured by butane gas as a physical blowing agent.

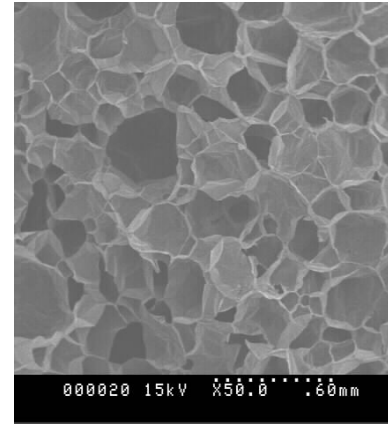
을 의미한다.

Figure 9는 발포체의 전형적인 단면 구조로서 발포체 내부는 open cell 가 아닌 직경 30 μm 이하의 균일한 closed cell 구조를 가지며 셀 입자들은 융착이 잘되어 있으며 셀 모양은 다면체(polyhedron) 형태를 갖고 있다. 단위 부피 내의 셀의 숫자 즉, 셀 수밀도(cell number density)는 발포체의 물성을 결정짓는 중요한 인자로서 발포 압력, 발포 온도 등의 발포 조건 변화에 의해 조절이 가능하다.^{24,25}

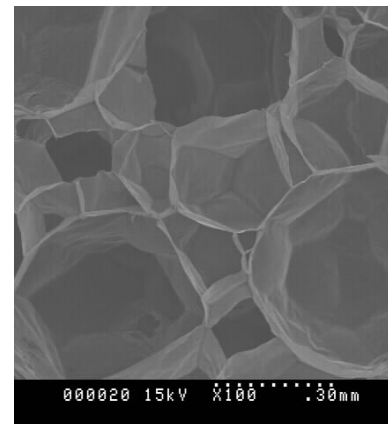
일반적으로 공정 조건에 따른 셀 수밀도의 변화는 핵생성 속도(homogeneous nucleation rate) N_{hom} 식으로 표시된다.^{26,27}

$$N_{\text{hom}} = F_o C_o \exp(-\Delta G_{\text{hom}}^* / kT)$$

$$\Delta G_{\text{hom}}^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta P_{\text{sat}})^2}$$



(a)



(b)

Figure 9. SEM images of foaming particle section. (a) 50 magnifications and (b) 100 magnifications.

여기서 C_o 는 고분자 기질 내의 발포제 농도, f_o 는 frequency factor, ΔG_{hom}^* 는 Gibbs free energy, k 는 Boltzman 상수, T 는 발포 온도, ΔP_{sat} 는 포화 압력, γ 는 표면 장력이다.^{28,29} 발포에 사용되는 물질 시스템이 정해지면 표면 장력은 결정되어지므로 핵생성 속도는 포화 압력과 발포 온도에 의해 결정됨을 알 수 있다. 핵생성 속도 식에 의하면 포화 압력이 증가할수록 단위 부피 수지 내에 생성되는 셀의 수는 지수 함수로 증가하면서 각 셀이 성장하는데 필요한 기체의 양은 급격히 감소하게 된다. 따라서 포화압력이 증가하면 셀 수는 매우 많아지지만 셀 하나로 볼 때는 성장 속도는 느리게 되고 결국 셀 크기는 작아진다고 알려져 있다.³⁰

Figure 10은 미발포체와 발포체(발포비가 다른 두 시료) 사이의 열전도도를 측정한 결과이다. 미발포체의 밀도를 발포체의 밀도로 나누어서 얻어진 발포비가 각각 75배인 발포체, 45배인 발포체와 미발포체의 열전도도 측정 결과 발포비 75배의 발포체는 열전도도가 0.0323 kcal/mh $^{\circ}\text{C}$ 이며, 발포비 45배인 발포체는 0.033 kcal/mh $^{\circ}\text{C}$ 그리고 미발포체 수지는 0.184 kcal/mh $^{\circ}\text{C}$ 를 갖는다. 발포비에 따른 발포체 및 미발포체의 열전도도 특성 비교에서 발포비가 작은 높은 밀도에서 열전도도가 큰 값을 나타내고 있다.

EPS의 경우 밀도가 작아질수록(50 kg/m 3 이하 영역) 복사에 의한 열전달이 증가하기 때문에 열전도도가 증가한다.⁴ 하지만 폴리올레핀

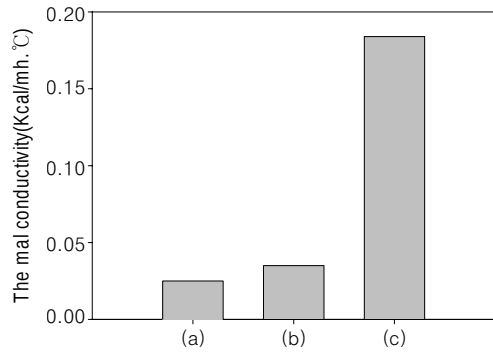


Figure 10. Thermal conductivity of polyolefin structured foam with various foaming ratio. (a) foamed resin (foaming ratio 75 times), (b) foamed resin (foaming ratio 45 times), and (c) unfoamed resin.

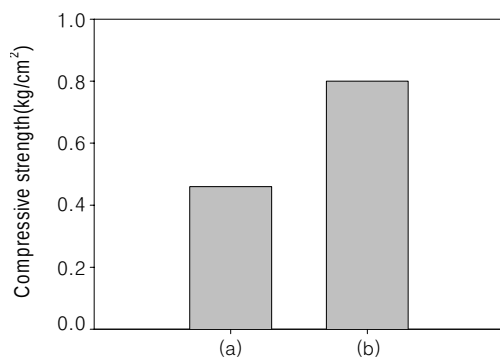


Figure 11. Compression strength of polyolefin structured foam with various foaming ratio. (a) foamed resin (foaming ratio 75 times) and (b) foamed resin (foaming ratio 45 times).

발포 구조체의 경우 밀도가 작아질수록 열전도도가 감소한다. 이는 복사에 의한 열전달보다 전도에 의한 열전달의 영향이 더 크기 때문인 것으로 추정되며, 이와 같은 결과는 가교된 폴리에틸렌 발포체의 경우에도 같은 경향이 나타나고 있다.^{31,32} 또한 발포 시 수지 속에 단열성이 뛰어난 공기층이 생성되면서 밀도가 상대적으로 작아지고 열전달이 제대로 되지 않기 때문에 열전도도가 낮아지게 된다.

Figure 11은 발포비에 따른 압축강도를 나타내고 있다. 발포비가 큰 발포체(발포비 75배)의 압축강도는 0.46 kg/cm²이고 발포비가 작은 발포체(발포비 45배)의 압축강도는 0.8 kg/cm²의 값을 갖는다. 발포비가 작은 것보다 발포비가 클수록 공기층이 더 많이 생성되고 압축 시의 변형이 훨씬 더 커지기 때문에 압축강도가 훨씬 더 작아지게 된다.

4. 결론

DSC와 편광 현미경을 이용한 polypropylene-polyethylene-(1-butene) 삼원공중합체 발포체와 미발포체의 핵생성 및 구정 성장 속도 등의 결정화 속도, XRD를 이용한 결정 구조, GPC를 이용한 분자량 및 분자량 분포, 열전도도 및 압축강도 측정 등 발포체와 미발포체의 특성을 아래에 요약하였다.

1) 결정화 온도 100~107 °C 사이에서 발포체의 결정화 속도는 미발포체의 결정화 속도보다 빠르며, 미발포체의 구정이 발포체보다 더 3차원적으로 근접하게 성장하고 있음을 알 수 있었다.

2) 핵의 밀도는 발포체가 미발포체보다 훨씬 더 많음을 알 수 있었으며 이는 핵의 수가 훨씬 더 많기 때문에 미발포체보다 구정과 구정사이의 충돌이 빨라서 구정 크기 감소의 원인이 되고 있다.

3) GPC를 이용한 발포체와 미발포체의 분자량 및 분자량 분포가 거의 같은 것으로 보아 발포체의 결정화 속도 증가가 분자량 감소에 의한 것보다는 단열 팽창 과정 시 배향 전단 결정화의 영향을 받고 있음을 나타내고 있다.

4) XRD 분석 결과 발포 후 PE의 (110) 반사에 해당하는 21.3° 피크의 크기가 PP의 반사에 해당하는 21.3°보다 더 커졌다. 이는 발포 과정에서 PE 영역의 결정화가 빠르게 진행되었음을 의미하며, 발포체의 XRD 피크 폭이 미발포체에 비하여 더 넓은 것은 미결정의 크기가 작다는 것을 의미한다.

5) 발포체 내부는 open cell이 아닌 직경 30 μm 이하의 균일한 closed cell 구조를 가지며 셀 입자들은 서로 융착이 잘되어있는 것을 확인할 수 있었다.

6) 발포비에 따른 열전도도는 발포비가 작은 높은 밀도에서 열전도도가 큰 값을 나타내고 있으며, 이는 복사에 의한 열전달보다 전도에 의한 열전달의 영향이 더 크기 때문으로 추정된다. 또한 발포비가 큰 발포체(발포비 75배)와 발포비가 작은 발포체(발포비 45배) 사이의 압축강도는 발포비가 큰 발포체가 더 낮은 압축강도 값을 나타냈다.

감사의 글 : 본 연구는 에너지·자원기술개발 사업단과 21세기 프론티어 재활용 사업단의 지원으로 수행되었으며, 또한 XRD 분석에 도움을 주신 강원대학교 화학공학과 인교진 교수님께 감사드립니다.

참고문헌

1. F. Liu, G. Liu, and C. B. Park, *Adv. Polym. Tech.*, **22**, 280 (2003).
2. C. B. Park and L. K. Cheung, *Polym. Eng. Sci.*, **37**, 1 (1997).
3. H. E. Naguib, C. B. Park, and N. Reichelt *J. Appl. Polym. Sci.*, **91**, 2661 (2004).
4. D. Klemper and K. C. Frisch, *Handbook of Polymeric Foams and Foam Technology*, Hanser, New York, 1991.
5. J. S. Colton, *Mater. Manuf. Process*, **4**, 253 (1989).
6. K. H. Seo and J. C. Lim, *Polymer(Korea)*, **25**, 701 (2001).
7. H. Dominhaus, *Plastics for Engineers*, Hanser, New York, 1993.
8. J. D. Hoffman and J. I. Lauritzen Jr., *J. Res. Natl. Bur. Std. (U.S.)*, **65A**, 297 (1961).
9. J. B. Choi, M. J. Chung, and J. S. Yoon, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 2776 (2005).
10. B. Wunderlich, *Macromolecular Physics, Crystal Nucleation, Growth, Annealing*, Academic Press, New York, 1976.
11. L. H. Sperling, *Introduction to Physical Polymer Science*, John Wiley & Sons Inc., New York, 1986.
12. C. N. Velisaris and J. C. Seferis, *Polym. Eng. Sci.*, **26**, 1574 (1986).
13. L. C. Lopez and G. L. Wilkes, *Polymer*, **29**, 106 (1988).
14. S. H. Jung, Ph. D. Dissertation, Korea Advanced Institute of Science and Technology(KAIST), Seoul, Korea (1998).
15. T. Kowalewski and A. Galeski, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 2919 (1986).
16. S. M. Hong, B. C. Kim, K. U. Kim, and I. J. Chung, *Polym. J.*, **24**, 727 (1992).
17. J. I. Lauritzen and J. D. Hoffman, *J. Res. Natl. Bur. Stand(A)*, **64**, 73 (1960).
18. H. D. Keith and F. J. Padden Jr., *J. Appl. Phys.*, **35**, 1270 (1964).
19. S. Chew, J. R. Griffiths, and Z. H. Stanchurski, *Polymer*, **30**, 874 (1989).

20. Y. Deslandes, M. Dat, N. F. Sabir, and T. Suprunchuk, *Polym. Compos.*, **10**, 360 (1989).
21. S. Kumar, D. P. Anderson, and W. W. Adams, *Polymer*, **27**, 329 (1986).
22. F. Rybníkar, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 1479 (1982).
23. R. Thomann, C. Wang, J. Kressler, and R. Mülhaupt, *Macromolecules*, **29**, 8425 (1996).
24. D. F. Baldwin, C. B. Park, and N. P. Suh, *Polym. Eng. Sci.*, **36**, 1437 (1996).
25. J. S. Colton and N. P. Suh, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 485 (1987).
26. B. A. Rodeheaver and J. S. Colton, *Polym. Eng. Sci.*, **41**, 485 (2001).
27. Sumarno, Y. Sato, S. Takishima, and H. Masuoka, *J. Appl. Polym. Sci.*, **77**, 2383 (2000).
28. J. Martini, F. Waldman, and N. P. Suh, *In Proceedings of the SPE ANTEC '82*, **28**, 674, (1982).
29. S. K. Goel and E. C. Bechman, *Polym. Eng. Sci.*, **34**, 1137 (1994).
30. K. A. Arora, A. J. Lesser, and T. J. McCarthy, *Macromolecules*, **31**, 4614 (1998).
31. M. A. Rodríguez-Pérez, O. Alonso, J. Souto, and J. A. de Saja, *Polym. Test.*, **16**, 287 (1997).
32. O. A. Almanza, M. A. Rodríguez-Pérez, and J. A. de Saja, *J. Polym. Sci.; Part B: Polym. Phys.*, **38**, 993 (2000).