

전자선 조사량과 분자량 특성이 전자선 가교 PP 발포 가공에 미치는 영향

홍다윗 · 윤광중 · 백운선 · 정영현 · 이준길* · 이규일* · 이장훈** · 김태식** · 이기윤†

충남대학교 공과대학 고분자공학과, *호남석유화학, **영보화학

(2001년 12월 18일 접수, 2002년 4월 22일 채택)

Effects of Irradiation Crosslinking and Molecular Weight Properties on Crosslinked PP Foaming Process

David Hong, Kwang Jung Yoon, Woon Seon Baek, Heon Young Jung, Jun Gil Lee*,
Kyu Il Lee*, Jang Hoon Lee**, Tae Sik Kim**, and Kee Yoon Lee†

Department of Polymer Science and Engineering,

Chungnam National University, Taejeon 305-764, Korea

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

**Youngbo Chemical Co. Ltd., Ansong 456-810, Korea

†e-mail : kylee@hanbat.chungnam.ac.kr

(Received December 18, 2001; accepted April 22, 2002)

요약 : 폴리프로필렌 (PP)의 전자선 가교 발포 공정에 있어서 전자선 조사량과 발포재료의 분자량 및 다양한 발포 공정이 발포체의 구조에 미치는 영향에 관해 연구하였다. 가교된 PP의 겔분율은 3.2 Mrad의 전자선 조사량에서 48%로 가장 높게 나타났고 발포체의 셀 균일성과 열 안정성에 큰 영향을 나타내었다. 3.2 Mrad 이상의 전자선 조사량에서 겔분율이 48%에서 더 이상 증가하지 않았으며, 발포체 구조 향상에도 더 이상 영향을 미치지 못하였다. 분자량이 증가할수록 높은 전단 점도와 겔분율을 나타내며 보다 균일하고 미세한 셀 구조를 형성하고, 열안정성이 높은 발포체를 형성하였다.

ABSTRACT : The effects of the crosslinking caused by irradiation dose, molecular weights of the foaming materials, and various foaming processes on the foam structure of the polypropylene (PP) were investigated. The maximum gel content of the PP was 48% when the sheet was irradiated with 3.2 Mrad. This high gel content improved the cell structures by providing high thermal stability. The increase of both the gel content and structural development were stopped at the irradiation dose exceeding 3.2 Mrad. The increase of the molecular weights served to help produce a foam with particularly fine and even cell structures, along with improved thermal stability as well.

Keywords : polypropylene, foam, irradiation crosslinking, molecular weights.

서 론

최근의 발포 플라스틱 산업은 폴리프로필렌 (PP) 발포체 생산에 큰 관심을 모으고 있다. 이는 PP가 기존의 발포용 재료인 폴리스티렌 (PS)이나 폴리에틸렌 (PE)에 비해 보다 향상된 열안정성과 기계적 물성을

갖고, 재료의 원가 또한 낮은 이점을 갖기 때문이다.

그러나, PP는 물리적 발포가 어려운데 이는 melt strength가 약하기 때문인 것으로 알려져 있다. 이러한 약점으로 인하여, 선형 PP에서 형성된 셀은 매우 빠르게 성장하고 파괴되기 쉬워진다. 따라서, PP의 물리적 발포 연구는 어떻게 PP의 약한 melt strength

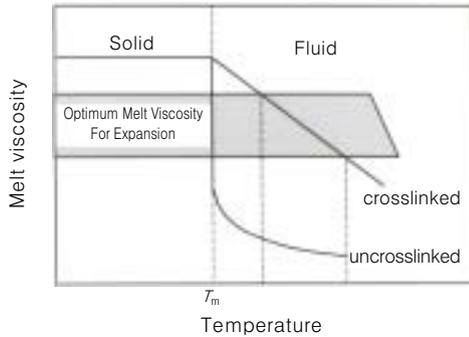


Figure 1. Effect of crosslinking on foaming window of polyolefin resin.

를 보완 하느냐에 집중된다. 이 문제점에 대한 몇 가지 해결책으로 PE와 블렌딩 발포 및 가교,¹⁻⁵ 가지화와^{6,7} 같은 특정한 가공공정을 이용하는 방법이 알려져 있다. 특히, “high melt strength” PP라 불리는 branched PP가 발명되었다. 이 PP는 가지화된 분자구조에 의해 높은 melt strength와 용융 탄성(melt elasticity)을 갖는다. 가지 달린 PP는 셀 안정성이 뛰어난 양질의 PP 발포체 생산에 매우 효과적인 것으로 밝혀졌다.⁸

본 실험에서는 PP/LDPE를 90/10의 비율로 하여 0.2 Mrad의 낮은 조사량에서 12.8 Mrad의 조사량까지 다양하게 조사시켜 겔분율을 측정하였고, 이에 따른 발포체의 구조를 연구하였다. 조사량 증가에 따라 겔분율도 비례하여 증가하지만, 높은 조사량에서는 사슬 절단의 비율도 증가하여 겔분율과 발포체 구조 향상에 한계를 가져올 것으로 기대하였다. 또한, 분자량이 서로 다른 PP를 동일한 조사량으로 가교시켜 겔분율과 발포체 구조를 연구하였다. 각각의 PP들을 다양한 발포가스 충전 압력과, 발포 온도, 시간 조건 하에서 실험하여 발포 공정 변수가 미치는 영향에 대해서도 연구하였다.

실 험

재 료. 본 실험에서 사용된 PP는 호남석유화학의 제품으로 용융지수 (MI)가 다른 세 가지 수지를 사용하였다. 각 수지의 용융지수와 밀도 및 분자량 특성을 Table 1에 나타내었다. 분자량 측정은 gel permea-

Table 1. Properties of Polypropylene

resin	MI (230 °C, g/10 min)	density (g/cm ³)	M _n	M _w	M _c	M _w /M _n	M _c /M _n
B-310	0.5	0.9	124400	580000	1751000	4.68	3.01
J-330	3	0.9	48870	390000	1770000	8.04	4.51
J-350	8	0.9	40030	330000	1540000	8.31	4.63

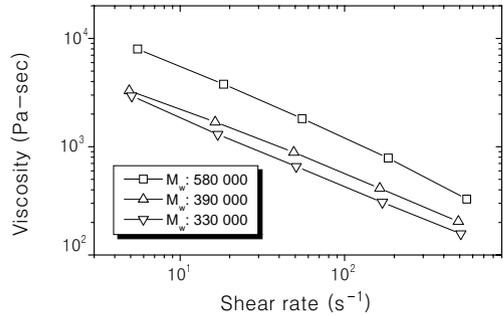


Figure 2. Shear viscosities of materials.

tion chromatography (GPC) 방법을 이용하였다.

Figure 2에 각각 블록 공중합체 PP의 MI에 따른 전단 점도를 나타내었다. 점도 측정은 capillary 점도계 (Instron 4467)를 사용하였고, 210 °C의 온도에서 5~500 /sec의 전단속도로 수행하였다. 각 수지의 점도는 전단 속도에 비례하여 로그그래프에서 선형으로 감소하였다. 일정 전단 속도에서 분자량이 높은 수지일수록 점도는 크게 증가함을 볼 수 있다.

가교 시편 제조. 각각의 기본 수지에 10 wt%의 LLDPE (Dow: 5400 Elite)와 가교조제를 첨가하여 블렌딩한 후, sheet die를 이용하여 1.5 mm의 두께로 압출하였다. 이때, 가교조제로 trimethylol propane triacrylate와 divinylbenzene를 사용하였다. 다음으로 압출된 각 종류의 모판들을 전자선 조사 장비를 이용하여 800 kV의 전압에 0.2, 0.4, 0.8, 1.6, 3.2, 6.4, 12.8 Mrad의 각기 다른 조사량으로 가교된 샘플을 얻어내었다.

겔분율 측정. 조사 가교된 시편의 겔분율을 측정하기 위해 다음과 같이 추출 실험을 하였다. 먼저, 120-mesh로 한 면이 40 mm 정도인 정삼각형 pouch를 만들어 무게를 측정하였다. 다음으로 가교된 시편을 잘게 잘라 pouch 안에 0.3 g 정도를 넣고 밀봉하여

Table 2. Batch Foaming Process Conditions

CO ₂ saturation pressure (psi)	500	1500	3000	5000
foaming temperature (°C)	180	200	220	
foaming time (sec)	15	30	60	90

다시 무게를 측정하였다. 밀봉한 pouch는 xylene을 용매로 한 둥근 플라스크 안에 넣어 완전히 잠기도록 하고, 12시간 동안 끓였다. 샘플은 추출 후 즉시 150 °C로 가열된 진공 오븐에 넣고, 700 mm Hg에서 15분간 진공 건조시켰다. 겔분율 계산은 다음과 같은 식으로 하였다.

$$\text{Gel Content (\%)} = \left(\frac{W_3 - W_1}{W_2 - W_1} \right) \times 100$$

여기서,

- W₁: pouch의 무게
- W₂: 추출 전 시편이 담긴 pouch의 무게
- W₃: 추출 후 pouch의 무게

발포실험. 각기 다른 전자선 조사량 하에서 가교시킨 PP sheets를 20×50×2 mm로 자른 후 반응기에 넣고 60 bar (870 psi)의 CO₂ 가스를 충전시켰다. 7 °C에서 충전시킨 반응기를 heating jacket으로 가열하여 반응기 내부를 가압시켰다. 반응기의 온도를 조절하여 충전되는 가스압을 500, 1500, 3000, 5000 psi의 네 가지 조건으로 변화시켰다. 12시간 동안 시편을 충분히 충전시킨 후 전자저울로 시편의 무게를 측정하여 가스 충전량을 계산하였다. CO₂로 충전된 시편들을 미리 설정된 온도로 유지되고 있는 실리콘 오일 중탕에서 발포시켰다. 설정된 시간동안 발포시킨 시편들은 즉시 0 °C 냉각수로 냉각시켜 더 이상의 기포의 성장을 억제하였다. 본 실험에서 발포를 위한 오일의 온도와 발포 시간 조건은 Table 2과 같다.

발포체 분석. 전자저울을 이용하여 발포시킨 시편들의 밀도를 측정하였고, SEM (HITACHI S-3000H)으로 셀의 크기, 밀도 및 구조를 관찰하였다. 입체적으로 균일한 발포체를 형성하였다는 가정하에 발포된 수지의 cm³ 당 셀 수인 Cell population density (CPD)를 분석하였다. SEM 사진에서 한 변의 길이가



Figure 3. Experimental procedure of batch foam.

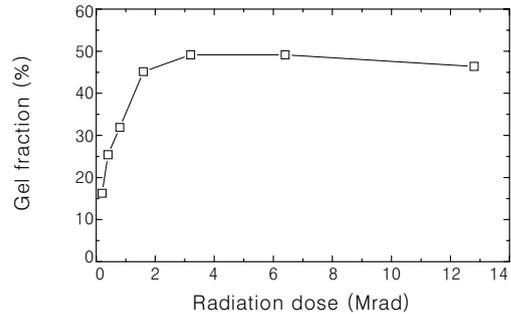
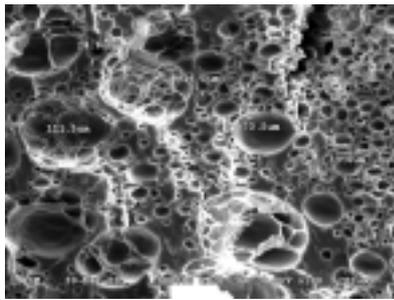


Figure 4. Gel content with radiation doses.

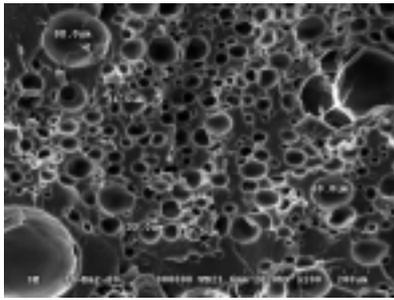
100 μm인 정사각형 내부의 cell 수를 계산하고 여기에 3/2 승을 곱해주면, 한 변이 100 μm인 정사면체 내의 셀 수가 된다. 이 값에 10⁶ 을 곱해주면 CPD가 된다. 발포 실험에서 분석까지의 절차를 Figure 3에 나타내었다.

결과 및 고찰

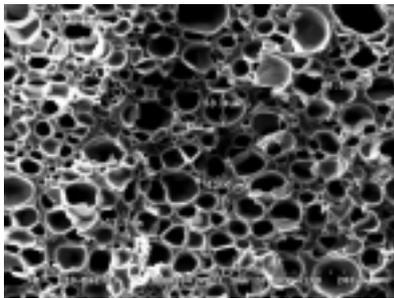
조사량에 따른 겔분율 변화와 발포 샘플 구조 변화. Figure 4에서 보여지듯이 조사 가교된 PP (B-310)의 겔분율은 조사량이 3.2 Mrad 일 때, 48%까지 크게 증가하였다. 그러나, 3.2 Mrad 이상의 조사량에서 겔분율은 더 이상 증가하지 않았고, 12.8 Mrad에서는 거의 일정한 값을 갖는다. Figure 5에 조사량 증가에 따른 PP (B-310) 발포체 구조 변화를 나타내었다. 조사량이 0.2 Mrad인 경우는 겔분율이 17%로 셀들이 균일하게 형성되지 않고 일부 셀 붕괴가 일어나 셀 구조가 심히 불안정함을 나타내었다. 반면, 3.2 Mrad까지 조사량이 증가함에 따라 셀 크기가 균일해지며 안정성의 증가를 보였다. 12 Mrad의 경우가 더 안정된 발포셀 분포를 보여주나, 3.2 Mrad 이상의 전자선 조사량은 셀 크기의 균일성에 큰 영향을 미치지 못하였는데, 이는 높은 전자선 조사량에서 PP 주쇄에서의 가교결합도 이루어지나 사슬 절단에 따른 분해 반응도 경쟁적으로 있음을 예측할 수 있다.



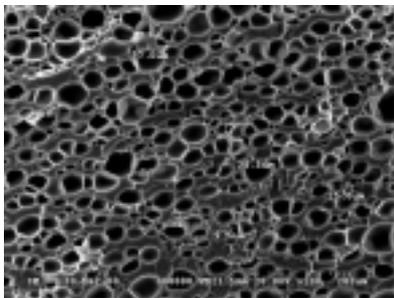
(a) 0.2 Mrad



(b) 0.8 Mrad



(c) 3.2 Mrad



(d) 12.8 Mrad

Figure 5. SEM micrographs of foam structures at various radiation doses (————— 200 μm).

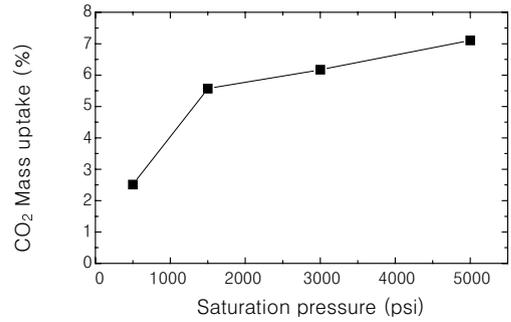


Figure 6. CO₂ mass uptake with saturation pressure.

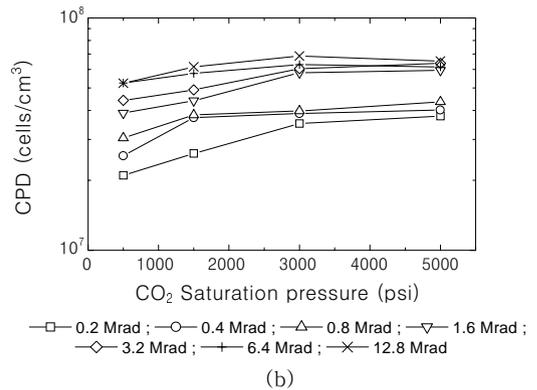
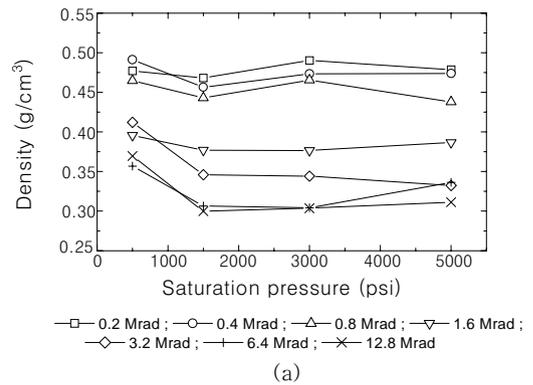


Figure 7. (a) Effects of saturation pressure on foam densities and (b) Effects of saturation pressure on CPD.

발포제 증가에 따른 발포체 구조 변화. PP 샘플 내로의 발포 가스 충전량은, 충전압력이 500 psi에서 1500 psi 까지 증가할 때, 2.5 wt%에서 5.5 wt% 까지 급격히 증가하였으나, 1500 psi에서 5000 psi 까지는 약 1 wt% 정도로 서서히 증가하는 것을 Figure 6

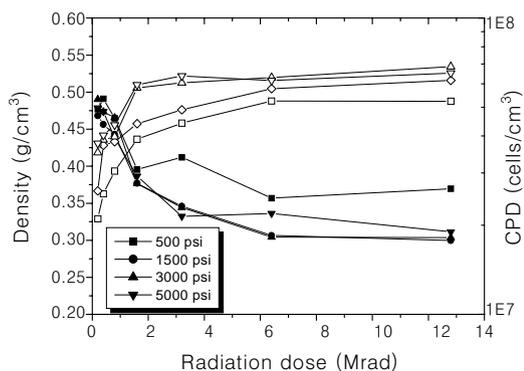
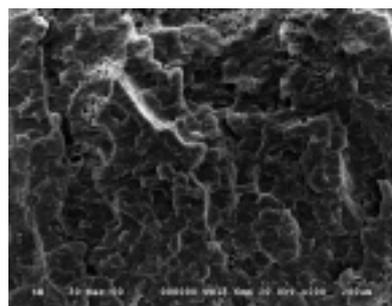


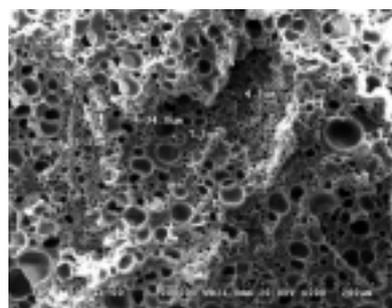
Figure 8. Density (closed symbols) and CPD (open symbols) with increase in the radiation dose.

에서 보였다. 이는 CO₂의 임계압력이 1070 psi로⁹ 임계점 전후에서 가스충진량이 크게 변하며, 그 이상 압력에서는 CO₂가 초임계 유체 상태로 샘플의 침투량에 큰 영향을 미치지 않으나 충전 압력에 따라 약간 증가함을 보인다. 본 실험에서는 CO₂의 임계온도 이상에서 가스를 충전시켰다. Figure 7 (a)에서는 밀도 변화를 보여주고 있다. 1500 psi에서 충전된 샘플들의 밀도는 500 psi에서 충전된 샘플들에 비해 미소한 밀도 감소를 보였다. 이는 5000 psi로 충전시킨 발포체가 500 psi로 충전시켜 발포시킨 샘플보다 발포 배율이 높다는 것을 의미한다. Figure 7 (b)는 서로 다른 가스 압력에서 충전된 샘플들을 발포시켰을 때의 셀 밀도 (CPD: cell population density)를 나타낸다. 가스 충전 압력의 증가에 따라 셀 밀도 증가를 보였지만, 1500 psi 이상의 충전 압력에서는 비슷한 수준의 밀도와 셀 밀도를 유지하였다. 이는 높은 셀 밀도를 가진 PP 발포체 형성에 필요한 발포 가스의 양은 5.0 wt% 정도의 임계량을 갖고, 그 이상의 발포 가스는 셀 형성 개수 증가와 발포체 팽창에 쓰이지 못하고 외부로 방출됨을 의미한다. 조사선량에 따른 밀도와 셀 밀도를 충전압력 3000 psi일 경우를 따로 그려보면 Figure 8에서 보듯이 발포체의 밀도는 감소하며 셀 밀도는 증가함을 볼 수 있다.

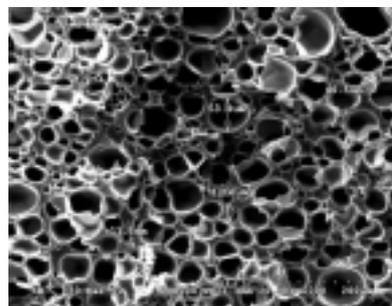
발포 시간의 영향. 3.2 Mrad으로 조사된 PP 샘플의 경우, 셀들은 30 초 사이의 발포 시간에서 크게 형성되었고, 형성된 셀들은 60초까지 서서히 팽창하였다. 그 후 90초까지는 발포셀의 붕괴가 곳곳에서 발생하였다. 발포 시간에 따른 발포체의 밀도를 비교



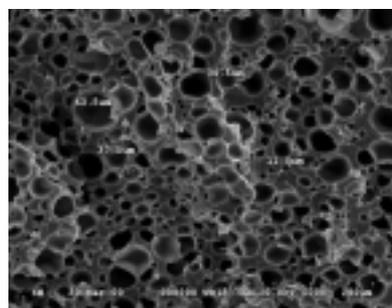
(a) 15 sec



(b) 30 sec

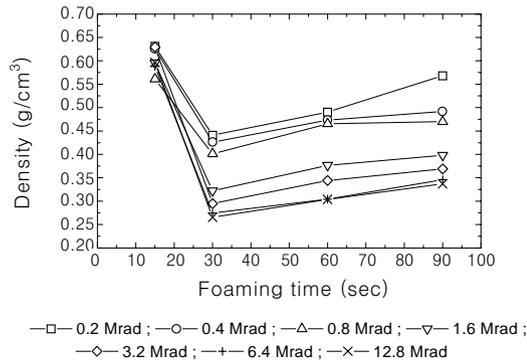


(c) 60 sec

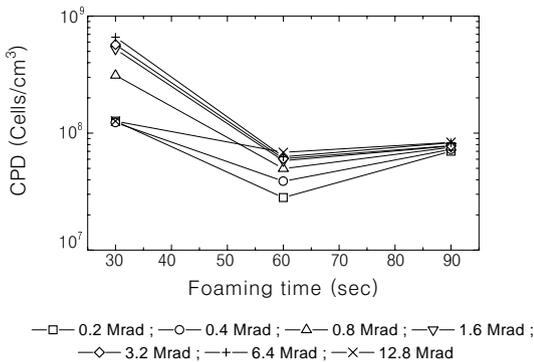


(d) 90 sec

Figure 9. SEM micrographs of foams foamed for different time duration (———— 200 μm).



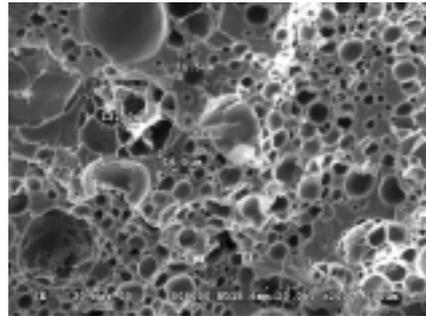
(a)



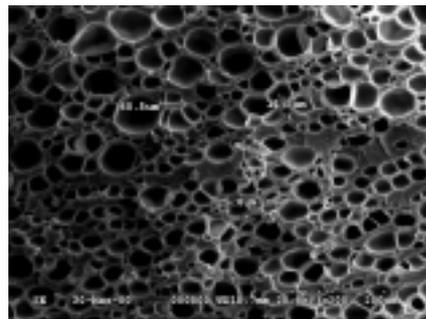
(b)

Figure 10. (a) Effects of foaming time on foam densities and (b) Effects of foaming time on CPD.

해 보면, 30초에서 급격한 밀도 감소를 보였고, 그 이상의 발포 시간에서는 서서히 증가하였다. 30초 동안 발포된 샘플은 Figure 9에서 보여지듯이 미속한 10 μm 수준의 수많은 셀들이 분포되어 있는데, 60초 정도에서 셀들이 안정화되며, 30초에서 낮은 밀도를 나타낸 것은 PP 샘플의 표면에서 급속히 팽창하다가 60초에서는 표면의 발포체가 방출되어 밀도가 다소 상승하는 결과를 Figure 10 (a)와 같이 볼 수 있다. 30초 동안 발포된 샘플에서 보여지듯이 모든 미세한 셀들이 발포 시간 증가에 따라 동일하게 성장하지 않았고 직경 30 μm 이상의 일부 커다란 셀들을 볼 수 있는데, 이는 셀이 성장하지 못하고 서로 붕괴하였기 때문이다. Figure 10 (b)는 200 $^{\circ}\text{C}$ 에서 30, 60, 90 초의 서로 다른 발포 시간으로 발포시킨 발포체들의 셀 밀도 변화를 나타낸다. 셀 밀도가 30초에서 높게 나타났으나 셀의 안정도는 60초에서 볼 수 있었다.



(a) 0.2 Mrad



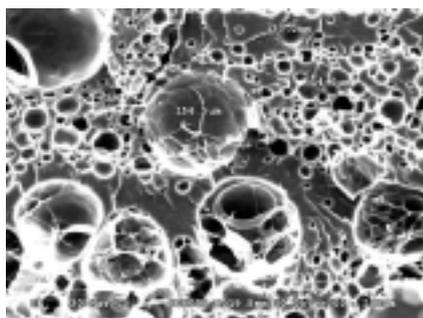
(b) 12.8 Mrad

Figure 11. SEM micrographs of foams (foamed for 90 sec) (———— 200 μm).

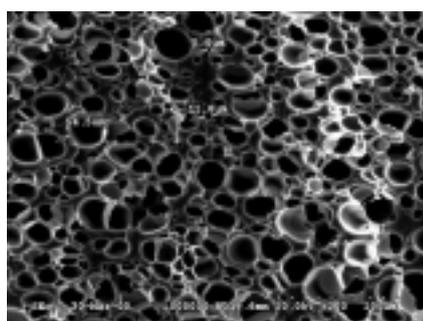
따라서, 셀들이 충분히 성장하기 위한 발포 시간은 60초 내외임을 알 수 있었다.

Figure 11에서는 0.2 Mrad과 12.8 Mrad으로 조사된 PP 샘플들의 90초의 긴 발포 시간에서의 발포체 구조를 나타내었다. 0.2 Mrad의 낮은 전자선 조사량으로 가교된 샘플은 긴 발포 시간에서 열안정성이 크게 저하되었지만, 12.8 Mrad의 높은 조사량으로 가교된 샘플은 긴 발포 시간에서도 안정한 셀 구조를 유지하며 발포 공정 중에 열안정성이 우수함을 알 수 있었다.

발포 온도의 영향. 먼저 일정 분자량을 갖고 6.4 Mrad로 가교된 샘플들을 기준으로 발포온도에 따른 밀도 변화를 비교해보면, 온도의 증가가 발포체의 밀도의 감소현상에 영향을 주었음을 볼 수 있다 (Figure 15). 다음으로 샘플들이 높은 조사량으로 가교될수록 발포 온도의 증가에 어떠한 변화를 나타내는지 비교해 보았을 때, 조사량 증가에 따른 젤분율의 증가가 높은 발포 온도에서도 높은 셀 안정성을 나타냄을



(a) 0.2 Mrad



(b) 12.8 Mrad

Figure 12. SEM micrographs of foams (foamed at 220 °C) (————— 200 μm).

알 수 있었다. Figure 12에서 보여지듯이, 0.2 Mrad로 조사된 17% 수준의 낮은 겔분율을 갖는 샘플 (a)는 220 °C의 높은 발포 온도에서 심한 셀 붕괴와 불균일한 셀 크기로 셀 구조가 크게 악화되었지만, 12.8 Mrad로 조사된 샘플 (b)는 고온에서도 안정한 셀 구조를 유지하였다.

분자량의 영향. 6.4 Mrad의 동일한 조사량으로 분자량이 다른 PP들을 가교시켜, 이에 따른 발포체 형태를 관찰하였다. Figure 13에서 분자량 증가에 따라 겔분율은 16%에서 45%까지 증가하는 것을 볼 수 있다. 분자량 증가에 따른 샘플 내부의 셀 크기를 Figure 14에 나타내었는데, 셀 크기는 170 μm에서 40 μm 수준까지 감소하였고, 셀 크기의 균일성은 크게 증가하였다. Figure 2에서 보여지듯이 무게 평균 분자량이 약 580000인 수지가 400000이하 분자량의 수지들보다 월등히 높은 점도를 나타냄을 볼 수 있는데, 높은 점도에 의해 melt strength가 증가하여 발포 가스의 팽창 과정에서 셀 붕괴의 움직임을 조절

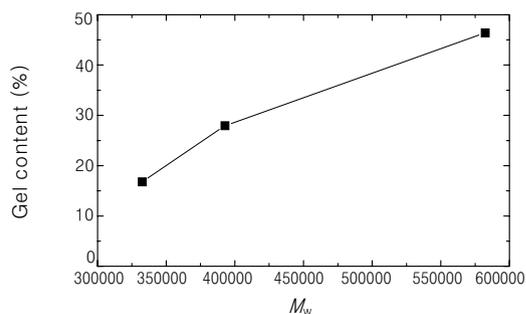
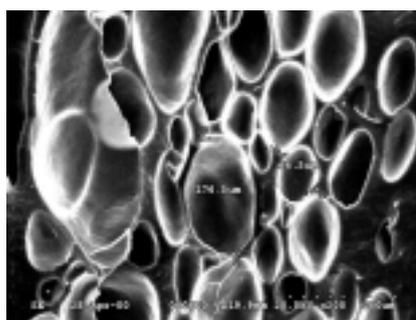
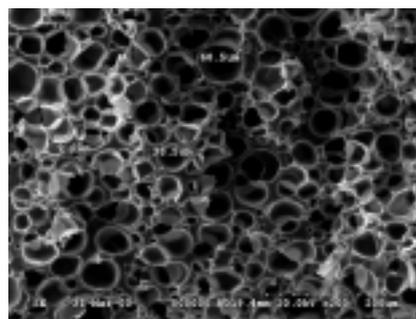


Figure 13. Gel content with M_w of PP.



(a) M_w : 330000



(b) M_w : 580000

Figure 14. SEM micrographs of foams at different molecular weights (————— 200 μm).

하며 작고 균일한 셀들을 가진 발포체 구조를 형성하였음을 알 수 있다. 또한, 분자량이 높을수록 높은 점도에 의해 긴 발포 시간과 높은 발포 온도에서도 안정한 발포체 구조를 유지하였다. Figure 15에서 보여지듯이 밀도 감소 현상 또한 분자량 증가에 따라 두드러지게 나타났다. 가공 조건에 따른 밀도 변화를 비교해 볼 때, 60초 동안 발포시킨 샘플에 비해 30

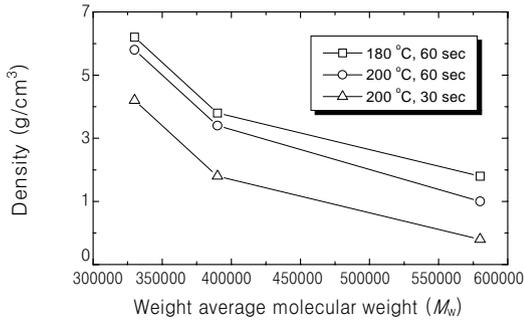


Figure 15. Density reduction with molecular weight increase.

초 동안 발포된 샘플이 낮은 밀도를 보였고, 180 °C에서 발포된 샘플보다 200 °C에서 발포된 샘플이 낮은 밀도를 보였으며, 분자량 증가에 따라서는 유사한 비율로 증가하였다. 셀 구조는 분자량이 높을수록 높은 발포 시간과 발포 온도에서도 안정되며 균일하게 유지되었다.

결 론

조사량 변화에 따른 PP의 발포 연구와, 분자량에 따른 PP의 발포 연구를 수행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 3.2 Mrad의 조사량에서 48%까지 겔분율이 증가하였고, 이 이상의 조사량에서 겔분율은 더 이상 증가를 보이지 않았다. 3.2 Mrad의 전자선 조사량에서 셀 균일성과 안정성은 크게 증가하였지만, 그 이상의 전자선 조사량은 셀 균일성과 안정성에 큰 영향을 미치지 않았다.

2. PP 샘플 내부로의 CO₂ 침투량은 CO₂의 임계압력인 1070 psi 이상에서 5~6 wt%로 일정하게 유지하며 높은 밀도의 균일한 셀을 가진 발포체 구조를 나타내었고, 5 wt% 이상의 발포함량은 셀 수 증가와 셀 균일성에 큰 영향을 미치지 않았다.

3. 겔분율이 높을수록 긴 발포 시간과 높은 발포 온도에서도 안정한 발포체 구조를 유지하였다.

4. 분자량이 증가할수록 높은 전단 점도와 겔분율을 나타내며 보다 균일하고 미세한 셀 구조를 형성하고, 열안정성이 높은 발포체를 형성하였다.

참 고 문 헌

1. A. Nojiri, T. Sawasaki, and T. Koreeda, U. S. Patent 4,424,293 (1984).
2. Y. D. Lee and L. F. Wang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 4639 (1986).
3. A. Nojiri, T. Sawazaki, T. Konishi, S. Kudo, and S. Onobori, *Furukawa Rev.*, **2**, 34 (1982).
4. A. Nojiri and T. Sawasaki, *Radiat. Phys. Chem.*, **26**, 3, 339 (1985).
5. N. Uejyukkoku and Y. Nakutsu, U. S. Patent 5,786,406 (1998).
6. J. J. Park, L. Katz, and N. G. Gaylord, U. S. Patent 5,116,881 (1992).
7. M. B. Bradley and E. M. Phillips, *SPE-ANTEC Tech. Papers*, **36**, 717 (1990).
8. N. Uejyukkoku and Y. Nakutsu, U. S. Patent 5,786,406 (1998).
9. D. R. Lide, "CRC Handbook of Chemistry and Physics", 74th ed., CRC Press, London, 1994.