

호모 폴리프로필렌을 이용한 고강도 폴리프로필렌 폼의 제조를 위한 공정 최적화 연구

정선경 · 최재길* · 고윤기[†] · 김주형* · 이장훈*

자동차부품연구원, *영보화학

(2017년 8월 23일 접수, 2017년 11월 19일 수정, 2017년 11월 24일 채택)

Process Optimization for Manufacturing High Strength Polypropylene Foam Using Homo-polypropylene

Sun Kyung Jeoung, Jae Gil Choi*, Youn Ki Ko[†], Ju Hyoung Kim*, and Jang Hun Lee*

Lightweight Materials R&D Center, Korea Automotive Technology Institute, Chungnam 31214, Korea

*The 3rd Research Team, Youngbo Chemical Co. Ltd, Chungbuk 28174, Korea

(Received August 23, 2017; Revised November 19, 2017; Accepted November 24, 2017)

초록: 일반적인 폴리프로필렌(PP) 폼은 랜덤 PP를 사용하여 제조되나 랜덤 PP보다 결정성이 높은 호모 PP를 사용할 경우 PP 폼의 기계적 물성을 향상시킬 수 있다. 그러나 이러한 소재의 결정성 증가는 가공성을 저하시킴으로써 발포 폼을 제조하는데 다양한 공정상의 어려움을 야기한다. 본 연구에서는 자동차 내외장재 용도로 가장 많이 사용되는 PP를 베이스 원료로 하여 전자선 가교와 화학발포제를 이용하여 PP 폼을 제조하는 과정에서 호모 PP를 적용하였으며, 이에 의한 가공성의 저하는 발포제 마스터배치(M/B) 최적화, 압출량 최적화 및 사이드 피딩 시스템을 적용하여 해결하였다.

Abstract: Typical polypropylene (PP) foam is manufactured using random PP, but the mechanical properties of PP foam can be improved when homo PP, which is more crystalline than random PP, is used. However, the increase in the crystallinity of such a material causes various process difficulties in manufacturing the foamed foam by lowering the workability. In this study, homo PP was applied in the process of making PP foam by using electron beam crosslinking and chemical foaming agent using polypropylene which is the most used for automobile interior and exterior materials. The degradation of the workability in the process was overcome by the optimization of electron beam crosslinking process and side feeding systems.

Keywords: polypropylene, random PP, homo PP, mechanical properties, crosslinked foam.

서 론

세계적인 지구온난화 현상으로 인한 환경 문제와 자원 고갈의 이유로 환경 규제가 가속화됨에 따라 거대한 자동차 시장을 갖는 선진국을 중심으로 자동차 산업에서는 엔진 성능 향상 외에도 차량의 연비를 효율적으로 향상시킬 수 있는 방안으로 경량화와 관련된 다양한 연구를 수행하고 있다.¹⁻³ 이에 기존에 철강 기반으로 사용되어온 자동차 소재가 점차 저비중의 알루미늄 소재나 고분자 복합소재 대체되어 가고 있다. 그 중 발포성형은 이처럼 낮은 고분자 소재의 추가적인 경량효과 뿐만 아니라 소재의 원가절감을 가능케 하므로, 기계적 물성이 허용하는 범위 내에서 고분자 소재의 추가적인

경량효과를 달성하기 위하여 다양한 고분자 발포성형 관련 연구가 진행되고 있다.^{4,6} 일반적으로 자동차에 가장 많이 사용되는 고분자 수지는 폴리프로필렌(polypropylene, PP)으로 고분자 소재 가운데서도 가장 가벼운 수지 중에 하나이며, 수지의 특성 제어를 통하여 물성제어가 가능하기 때문에 이미 오래 전부터 다양한 자동차 부품으로 활용되고 있다.⁷ 일반적으로 PP와 같은 결정성 수지는 용융점 영역에서 점도변화가 크기 때문에 가공 영역이 넓지 않으며, 발포셀의 균일한 성장을 위하여 strain hardening, elongational viscosity 등이 좋아야 하나, PP의 경우는 이러한 특징이 열세여서 사용에 제약이 있는 편이다.⁸ 본 연구에서는 자동차용 내장부품으로서 향후 경량화 효과를 달성할 수 있는 호모 PP를 적용한 발포 폼 시트의 적용가능성을 판단하기 위한 기초 연구로 호모 PP를 적용한 폴리프로필렌 발포소재의 물리적 특성과 호모 PP 함량에 따른 제조공정의 체적화 및 이를 통하여 얻어진 소재의 물성 특성을 비교하였다.

[†]To whom correspondence should be addressed.
ykko@katech.re.kr, ORCID[®] 0000-0001-9092-0115
©2018 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

실 험

재료. 본 실험을 위하여 사용된 폴리프로필렌은 호모 폴리프로필렌으로서 프로필렌의 단일 결합으로 구성되어 있으며 일반적으로 결정성이 높아 가공성은 감소하나 인장강도 등의 기계적 성질이 우수하여 타 소재 대비 구조물에 적용이 유리하다. 실험에 사용된 호모 폴리프로필렌은 약 8.0 g/10 min의 유동특성을 가지고 있으며 해당 기본 물성을 Table 1에 명시하였다.

폴리프로필렌을 발포하기 위한 화학 발포제는 아조계 발포제인 아조다카본아미드(azodicarbonamide, ADCA)를 사용하였고⁹ 발포제는 파우더 형태로서 폴리에틸렌 수지 및 첨가제를 컴파운딩하여 M/B를 제조하였다. 발포제 M/B에 사용된 폴리에틸렌 수지는 폴리에틸렌 가교발포 시 발포에 최적의 점탄성 거동 영역을 확대하기 위하여 중밀도 폴리에틸렌을 사용하였다. 사용된 중밀도 폴리에틸렌 수지의 기본 물성을 Table 2에 나타내었다.

발포제 마스터배치(M/B). 발포제인 ADCA의 사용량은 발포제 종류, 발포온도, 발포배율 등에 따라 발포제 함유량이 결정된다. ADCA 발포제는 일반적으로 분해온도는 200~210 °C이고, 가스량은 200~300 mL/g이고 분해 시 생성되는 가스는 N₂, CO, CO₂ 각각 65, 32, 3%이다. 가교발포 폴리에틸렌 폼에 사용하는 수지는 용융지수(melt index, MI)가 높을수록 생산성이 높아지며 가공 안정성은 낮아진다. 수지의 MI가 높을수록 압출기 스크류 내에서 흐름성이 빠르게 때문에 단위 시간당 생산성이 높아지고, 단위 시간당 압출 생산성이 높아지게 되면 압출모판의 성형 시 제품의 균일성이 낮아져 제품불량의 원인이 된다. Figure 1은 수지의 MI 특성으로 인

Table 1. Material Properties of Homo PP

	TEST Method	Unit	Result
MFI	ASTM D 1238	g/10 min	8.00
Density	ASTM D 792	g/cm ³	0.9030
Flexural modulus	ASTM D 790	kg/cm ²	16000
Melting point	ASTM D 648	°C	165
HDT	ASTM D 648	°C	124

Table 2. Material Properties of MDPE

	TEST Method	Unit	Result
MFI	ASTM D 1238	g/10 min	5.00
Density	ASTM D 792	g/cm ³	0.9380
Flexural modulus	ASTM D 790	kg/cm ²	6500
Elongation	ASTM D 638	%	900
Melting point	ASTM D 648	°C	124
HDT	ASTM D 648	°C	122

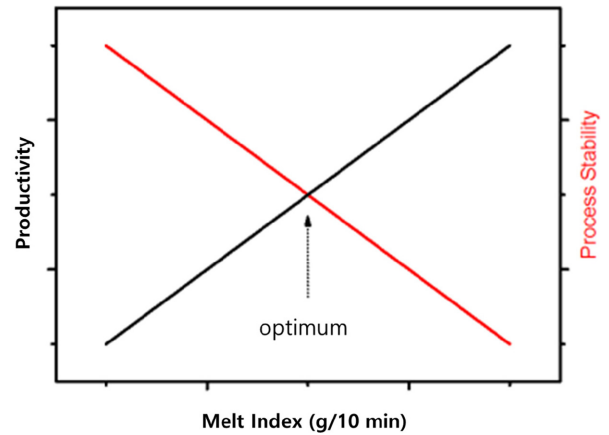


Figure 1. Relation between MI and productivity.

한 압출공정으로 쉬트 생산 시 생산성 및 제품가공 안정성의 상호관계를 나타낸 것이다. 따라서 폼 제조공정인 M/B 제조 공정, 압출공정에 적절한 MI 값을 갖는 수지를 선택하는 것이 중요하다.

일반적으로 폴리에틸렌 가교발포 PP 폼을 제조함에 있어서 PP 폼 단독으로 DCP 가교나 전자선가교를 통해 점탄성 거동 영역에서 최적의 발포 점탄성 거동 영역을 찾아내기가 매우 어렵기 때문에 본 연구에서는 PE 수지를 혼합하여 발포 점탄성 거동 영역을 넓혀 주고 PE 수지로 발포제인 ADCA와 혼합하여 M/B 형태로 제조한 후 PP 수지와 혼합하여 압출기 내에 투입하였다. 해당 발포제 M/B를 제작할 때 kneader를 사용하는데 이는 kneader의 chamber 온도에 큰 영향을 받는다. Kneader chamber의 온도가 높을수록 발포제가 분해될 수 있고, 낮을수록 미용융 물질로 인하여 혼련되기까지 시간이 증가하므로 kneader chamber 온도와 가공 시간을 제어하여 최적의 발포제 M/B 제조 공정 조건을 도출하였다.

압출 공정. 일반적으로 랜덤 PP를 사용한 경우 가공 온도가 낮기 때문에 압출 공정에서 발포제의 조기 분해가 발생하지 않지만 호모 PP의 경우 가공온도가 높아 발포제 M/B를 side feeding system으로 공급해야 한다. 본 연구에 사용된 side feeding system 장치의 구성은 일정한 양의 재료를 공급시킬 수 있는 weight belt feeder와 일정한 양의 재료를 균일하게 실린더 내로 공급하는 스크류 형태의 공급장치로 구성되어 있는 이축 압출기에서 진행되었다. 해당 side feeder를 통하여 압출량을 변화시키면서 압출성과 굴곡강도, 굴곡 탄성률을 확인하고 기계적 물성이 최대가 되는 압출량을 도출하였다.

발포 공정. 압출 공정을 통하여 제조된 모판은 전자선 가교 과정을 거치고 발포로를 통하여 발포되어 내부에 미세한 셀을 형성한다. Figure 2는 일반적으로 사용되는 발포로로서 수평 발포로와 수직 발포로를 나타내고 있다. 해당 발포로는 소재의 요구 특성에 따라 상이하게 적용된다. 본 연구에서는

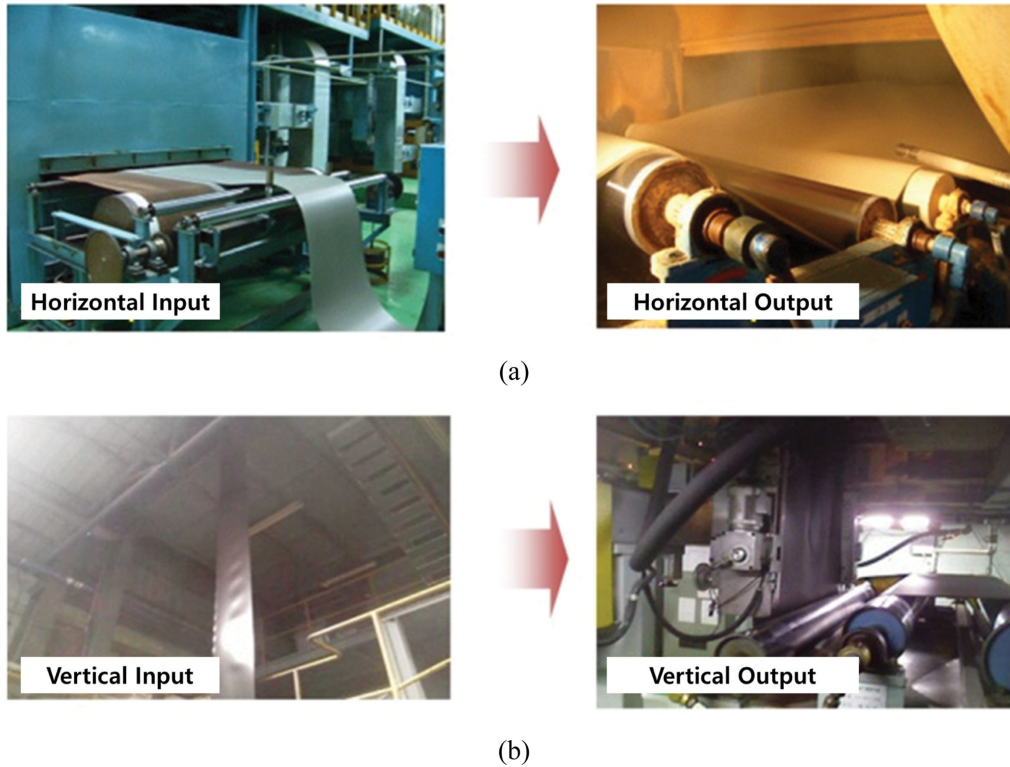


Figure 2. Blowing system: (a) horizontal; (b) vertical.

각 발포제를 통하여 일정 조건으로 제조된 모판을 발포한 후 PP 폼의 굴곡 특성을 측정하여 발포제를 선정하였다.

결과 및 토론

발포제 M/B 최적화. 본 연구에서는 Table 3에 나타낸 바와 같이 kneader chamber 온도를 120, 130, 140 °C로 설정하고 각 온도에 대해서 발포제 함량을 0~30 wt%까지 10 wt% 단위로 변화하여 kneading 시간을 관찰하였다.

Figure 3은 그 결과로서 kneader chamber 온도가 높을수록, 발포제 함량이 증가할수록 kneading time은 감소하고 있음을 확인하였다. 혼련성과 생산성을 모두 고려할 경우 kneader chamber 온도는 130 °C, 발포제 함량은 약 20~30 wt%일 때가 가장 적합한 것으로 판단하였다.

Table 3. Test Condition for Kneading Time according to Kneader Chamber Temperature and Contents of Blowing Agent

Kneader chamber temperature (°C)	Content of blowing agent (%)			
120	0	10	20	30
130	0	10	20	30
140	0	10	20	30

압출공정 최적화. 발포 배율은 15배를 기준으로 호모 PP 수지 20 phr(homo PP 30%+random PP 20%)를 적용하였고 압출기의 실린더 온도는 150~255 °C 범위에서 설정하였으며 80~140 kg/hr의 압출량 조건에 공정 조건을 최적화하고자 하였다.

Figure 4는 실린더 내 side feeder를 설치가능한 블록과 공정 시 해당 블록 위치에서 측정된 실린더 내 온도 구배를 나

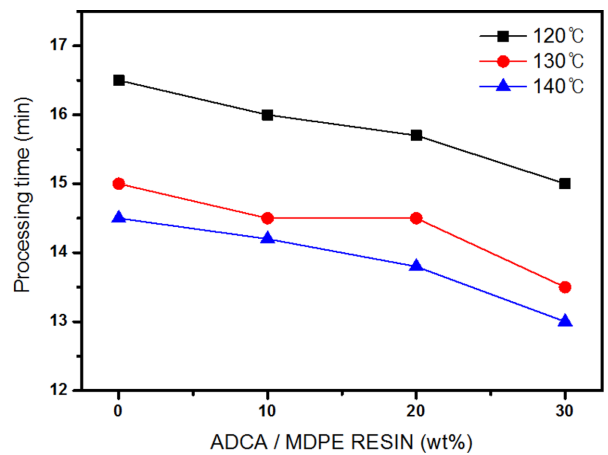


Figure 3. Kneading time according to kneader chamber temperature and contents of blowing agent.

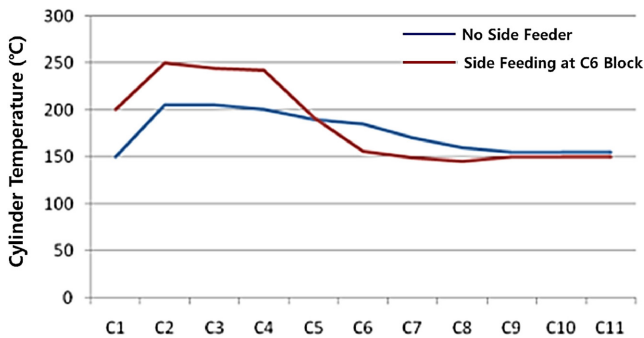


Figure 4. Temperature gradient in cylinder of extruder.

타내고 있다.

본 연구에서는 side feeder가 장착되지 않았을 때 측정된 실린더 내부의 온도 구배를 기초로 하여 200 °C 미만으로 온도가 감소하는 C4와 C6 블록에 side feeder를 장착하고 발포제를 투입한 후 side feeding 위치에 대한 영향을 확인하였다. Table 4와 5는 side feeder의 위치가 각각 C4, 6일 때 압출량에 따른 소재 물성을 나타내었다.

C4 위치에 side feeder를 장착한 경우 100~120 kg/hr의 압출 조건에서 양호한 물성이 나타났으며, PP 폼을 제조하기 가장 양호한 압출량은 120 kg/hr임을 확인하였다. Side feeder를 6번째 블록에 장착 시 고융점의 호모 PP 수지를 미용용 없이 압출을 함으로써 상승된 실린더의 가공 온도 조건으로부터 side feeder로 공급되는 발포제 M/B가 조기에 분해되지 않았다. Figure 4의 실린더의 온도 구배에서 보는 바와 같이 side feeding 시스템을 적용하여 실린더 6번 위치로 발포제 M/B가 투입될 경우 실린더 온도를 170 °C로 낮추어 발포제

Table 6. Screw Load and Resin Pressure according to Increase of Homo PP Contents

Screw load/ resin pressure	Homo PP content		
	30%	40%	50%
Load (kN)	150	175	210
Pressure (MPa)	140	173	196

가 분해되지 않음을 확인할 수 있다. Side feeder 위치가 C4일 경우와 비교 시 물성과 압출성이 대부분 우수하였으나 압출량이 증가함에 따라 골극 단성률은 120 kg/hr까지 증가하다가 감소하는 것을 관찰하였다. 본 연구에서는 PP 폼을 제조하기 위한 최적의 압출량은 120 kg/hr임을 확인하였다. 해당 압출량 조건에 대하여 호모 PP의 함량이 증가함에 따라 Table 6에 나타난 바와 같이 압출기의 스크류 부하치와 수지 압력이 증가하게 된다. 이에 따라 C6 실린더 블록의 온도를 170 °C로 유지한 상태에서 C1~C5 실린더의 온도가 상승되어야 한다.

발포 공정 최적화. 앞선 side feeding system의 적용으로 제작된 동일한 압출 모판을 각 발포로에 투입하고 발포 후 Figure 5에 나타난 시험을 통하여 물성을 평가하였다. Table 7은 시험 조건을 나타내고 있으며, Table 8에 해당 조건으로 발포된 PP 폼으로부터 측정된 물성을 나타내고 있다.

결과에 나타난 바와 같이 수직 발포로보다 수평 발포로에서 PP 폼을 제작하는 것이 물성이 근소하게 높았다. Figure 6은 각 발포로 조건에서 얻어진 PP 폼 소재의 SEM 사진을 나타내고 있다. 수직 발포로에서 제작한 경우 셀의 모양이 옆으로 길쭉한 타원형 모양이고, 수평 발포로에서 발포된 경우

Table 4. Physical Properties according to Extrusion Amount: Side Feeder Position C4

Extrusion amount (kg/hr)	Flexural modulus (kgf/cm ²)	Non-melting material	Early decomposition	Void
80	-	N	Y	N
100	329	N	N	N
110	219	N	N	Y
120	460	N	N	N
140	-	Y	Y	Y

Table 5. Physical Properties according to Extrusion Amount: Side Feeder Position C6

Extrusion amount (kg/hr)	Flexural modulus (kgf/cm ²)	Non-melting material	Early decomposition	Void
80	210	N	N	N
100	430	N	N	N
110	580	N	N	N
120	710	N	N	N
140	605	N	Y	N

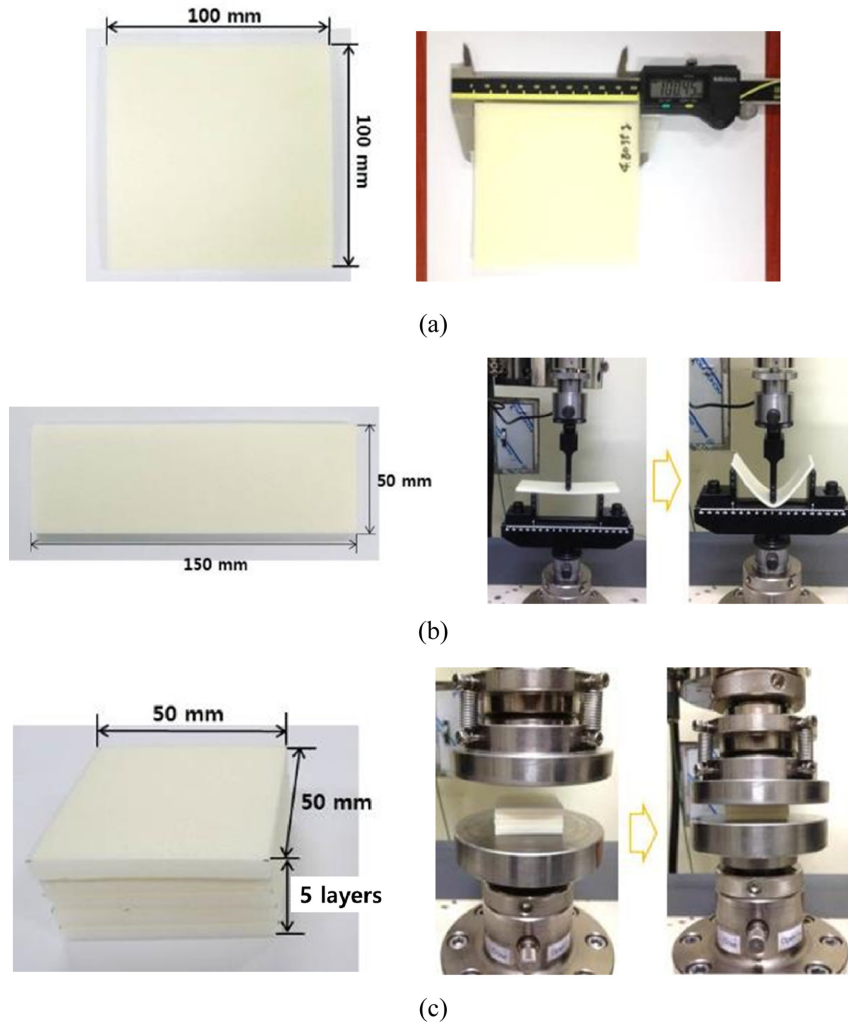


Figure 5. Testing methods and specimen shapes for PP foam: (a) density; (b) compression; (c) flexural properties.

에는 셀이 둥근 모양을 하고 있었다. 각 발포로에서 얻어진 PP 폼 소재 내의 셀의 종횡비를 Table 9에 나타내었다. 이리

한 현상으로 셀 크기가 커지면서, 셀 막의 두께와 균일도가 증가하여 압축응력(25%), 굴곡 강도 및 굴곡 탄성률이 개선 되는 것으로 판단된다.

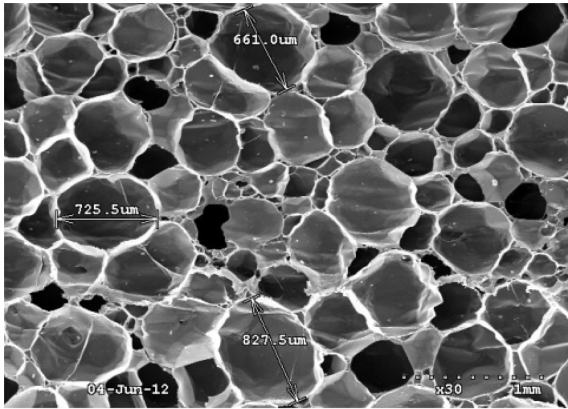
Table 7. Test Condition for Optimization of Blowing System

Blowing magnification	Extruder	Bed thickness (mm)	Blowing system
13	Twin (Side feeder C6)	1.4	Horizontal
13	Twin (Side feeder C6)	1.4	Vertical

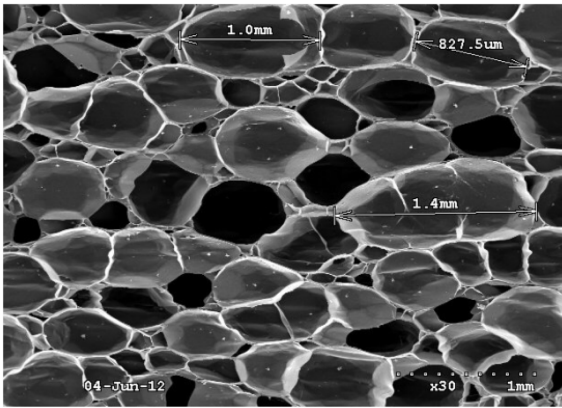
호모 PP 함량에 따른 물성 변화. 호모 PP의 함량 변화에 따른 PP 폼의 기계적 특성 변화를 관찰하기 위하여 앞서 언급된 호모 PP 함량 30% 적용한 발포 배율 15배의 PP 폼 외에 호모 PP가 각각 40%, 50%가 적용된 PP 폼을 제조하여 압축 강도 및 굴곡 시험을 수행하였다. Table 10은 각 조건에 대한 PP 함량과 시험 조건을 나타내고 있다.

Table 8. Physical Properties of PP Foam according to Blowing System

Test	Method	Unit	Horizontal	Vertical
Density	ISO 7214	g/cm ³	0.067	0.067
Compression strength (25%)	ISO 7214	kgf/cm ²	1.79	1.65
Flexural strength	ASTM D 790	kgf/5cm	1.19	1.02
Flexural modulus	ASTM D 790	kgf/cm ²	710	689



(a)



(b)

Figure 6. Cell shape of PP foam manufactured by blowing system: (a) vertical; (b) horizontal.

Table 9. Cell Aspect Ratio of PP Foam Manufactured According to the Type of Blowing System

Type	Horizontal	Vertical
Average A.R.	1.14	1.79

각 소재의 물성 시험으로부터 얻어진 호모 PP 함량에 따른 압축 응력(25%) 변화, 굴곡 강도 및 탄성률 변화를 각각 Figures 7~9에 도시하였다.

발포 배율이 일정함에 따라 밀도는 0.066~0.067로 일정하며, 결정성이 높은 호모 PP의 함량이 증가함에 따라 기계적

Table 10. Test Condition for PP Foam with Homo PP Variation

Expected density (g/cm ³)	Homo PP content (%)	Random PP content (%)	Extruder	Bed thickness (mm)	Blowing system
0.070	0	50	Twin screw with side feeder C6	2.05	Horizontal
	30	20			
	40	10			
	50	0			

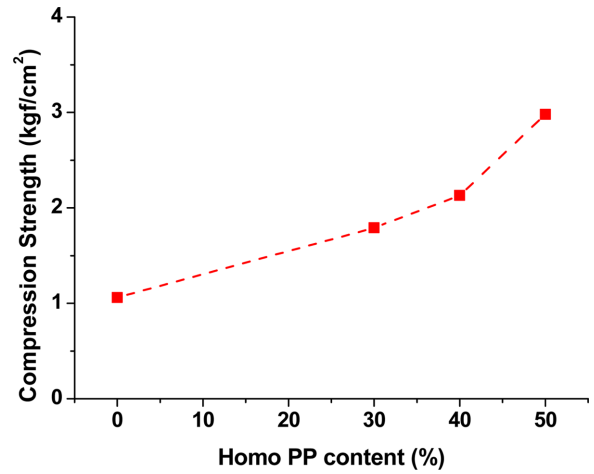


Figure 7. Change of compression strength (25%) according to homo PP contents.

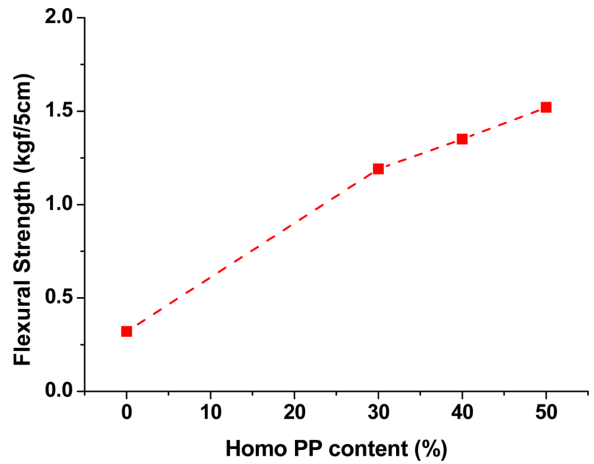


Figure 8. Change of flexural strength according to homo PP contents.

물성이 향상되는 것을 확인하였다. 랜덤 PP만 적용된 PP 폼 대비하여 호모 PP가 50% 적용된 PP 폼은 압축 강도(25%)의 경우 약 180% 증가하였고, 굴곡 강도는 375%, 굴곡 탄성률은 약 450% 향상되었다. 호모 PP의 사용함에 따라 기계적 물성의 급격한 향상이 이루어지며 이후 10%의 호모 PP 함량 증가에 따라 압축 강도(25%)는 20~40%, 굴곡 강도는 15%, 굴곡 탄성률은 10~20% 수준의 물성 향상을 나타낸다.

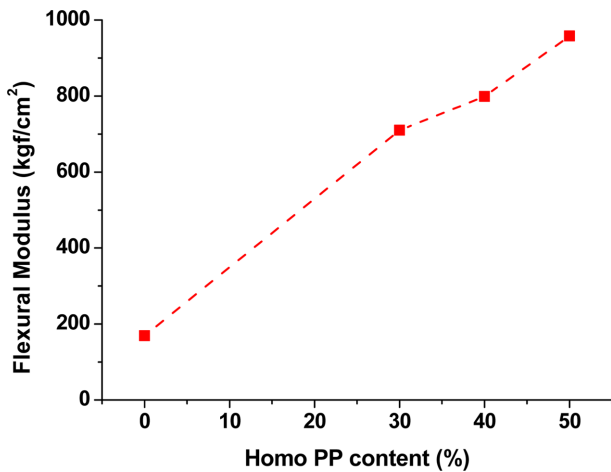


Figure 9. Change of flexural modulus according to homo PP contents.

그러나 호모 PP의 함량 증가는 압출 시 스크류의 부하와 수지 압력을 상승시키므로 발포제의 조기 분해가 발생하지 않도록 side feeder가 장착된 6번 블록의 실린더 온도를 170 °C 이하로 낮추기 위한 220~270 °C의 범위에서 실린더 전단부의 적정 온도 설정이 필요하다.

결 론

본 연구에서는 자동차 내장부품에 적용되는 소재로서 고강성 PP 품을 제조하기 위하여 호모 PP를 적용하고 물성과 생산성을 만족시키기 위한 일련의 공정을 최적화하였다. 결정성인 높은 호모 PP의 발포 점탄성 거동 영역을 확대하기 위하여 PE 수지를 발포제와 혼합하고 혼련성과 생산성을 고려한 발포제 M/B 함량치를 도출하였고, 가공 온도가 높은 호모 PP가 적용된 압출 공정에서 170 °C 이상에서 발포제가 조기 분해되는 것을 방지하기 위하여 side feeding 시스템을 적용하고 압출 시 실린더 내부의 온도 구배를 고려하여 최적의

side feeding 위치가 선정되었다. 또한 최적화된 PP 모판에 대하여 두 가지 종류의 발포로 시스템에 적용하여 발포 셀 관찰과 물성 측정을 통하여 수평 발포로가 해당 소재에 대해서는 물성 측면에서 우수한 것으로 확인되었다. 일련의 공정으로 제조된 고강성 PP 품은 기존의 랜덤 PP가 적용된 PP 품과 대비하여 굴곡 탄성률은 약 4.5배 정도 향상되며 굴곡 강도는 약 3.5배 증가한다. 호모 PP를 적용함에 따른 가공성의 저하가 야기되나, 각 공정의 최적화를 통하여 생산성을 확보할 수 있으며 동일한 강성 기준으로 자동차 내장 부품에 적용될 경우 60% 이상의 높은 경량화 효과를 얻었다.

감사의 글: 이 본 논문(연구)은 산업자원부 우수제조기술 연구센터사업(과제번호: 10045851)의 지원으로 수행된 결과임.

참 고 문 헌

1. J. Park, J. Lee, S. Kim, J. Kim, and K. Ahn, *Transact. KSAE*, **1**, 123 (2013).
2. D. W. Kim, J. W. Yoon, S. Park, K. Kim, and T. Lee, *Int. J. Autom. Technol.*, **14**, 955 (2013).
3. C. S. Park, "High Performance Epoxy Resins in Composite Application", in *SAMPE Korea Symposium*, Il-San, Korea, Oct. 17 (2013).
4. K. H. Yoon, J. W. Lee, and Y. C. Kim, *Polym. Korea*, **37**, 494 (2013).
5. D. Hong, K. J. Yoon, W. S. Baek, H. Y. Jung, J. G. Lee, K. I. Lee, J. H. Lee, T. S. Kim, and K. Y. Lee, *Polym. Korea*, **26**, 508 (2002).
6. K. Hikita, *JSAE Rev.*, **23**, 239, (2002).
7. J. U. Ha, S. K. Jeoung, P. C. Lee, Y. J. Hwang, B. K. Nam, I. S. Han, S. B. Kwak, and J. Y. Lee, *Polym. Korea*, **39**, 64 (2015).
8. D. Y. Hwang, K. D. Han, D. Han, K. I. Lee, and K. Y. Lee, *Polym. Korea*, **24**, 538 (2000).
9. K. E. Kim and K. W. Lee, *Korean Chem. Eng. Res.*, **40**, 427 (2002).