

가스의 용해량에 따른 ABS 수지의 점도 변화

정태형*(한양대학교 기계공학과), 하영욱(한양대학교 기계설계학과),
정대진(연세대학교 기계공학과)

The Viscosity Change of ABS Resin According to Inert Gas Amount

T. Y. Chong(Hanyang University), Y. W. Ha(Dept.of Mech. Design, Hanyang University),
D. J. Jeong(Dept. of Mech. Eng., Yonsei University)

ABSTRACT

Conventional foaming process has defects such as lower mechanical properties than unfoaming material due to non-uniform cell distribution and environmental pollution problem caused by chemical blowing agency. So, a new foaming process such as Microcellular plastics has been introduced to use inactive gases as a foaming agency. In order to apply Microcellular plastics for mass production process system such as extrusion, injection molding and blow molding, it needs to predict the change in material properties of polymer according to the amount of melting gas. In Polymer molding applying Microcellular plastics, the change of viscosity among several material properties is the most important factor. Therefore, this paper is aimed to establish the method which not only finds out but also predicts the change of viscosity of ABS(Acrylonitrile Butadiene Styrene) resin according to inert gas amount in extrusion molding.

Key Words : Foaming process(발포공법), Foaming agency(발포제), MCPs(Microcellular plastics:초미세 발포), ABS resin(Acrylonitrile Butadiene Styrene: ABS 수지), Extrusion(압출)

기호설명

- k = Cha-Jeong model index
- p = Cha-Jeong model index
- f_p = free volume ratio of pure polymer
- f = free volume ratio of gas solvated polymer
- η = viscosity of gas melted polymer
- η_p = viscosity of pure polymer
- β = Expansion ratio of the free volume fraction according to the CO₂ gas inert meltage
- α_f = Expansion ratio of f ($4.8 \times 10^{-4} K^{-1}$)

1. 서론

플라스틱이라 불리는 고분자 수지는 처음 개발된 이후로 현재 많은 산업 부분에서 사용되고 있으며 고분자 자체의 이점을 극대화하기 위하여 많은 연구

가 현재까지 진행되고 있다. 고분자 재료의 점도, 밀도, 유리 전이 온도, 충격 강도 등 일반적인 물성치에 대해서는 많이 알려져 있어 여러 산업 분야에 적용이 되고 있으나 가스가 용해된 고분자의 경우에는 그 가능성만이 모색되었을 뿐 아직까지 적용된 사례가 드물다. 그 이유로는 가스가 용해된 고분자 재료의 물성치에 대한 자료가 거의 없고 현상에 대한 이해 정도만 있었기 때문이다.

그러나 플라스틱 제품은 제품을 성형하기 위한 원재료의 비중이 60% 이상이 될 정도로 원재료가 차지하는 비중이 높다. 또한 플라스틱의 원료가 되는 원유의 양이 한정되어 있기 때문에 플라스틱을 적게 사용하려는 노력이 계속 되어왔다. 그 중에 가장 주목을 받던 것이 발포 기술이었다. 발포 기술은 플라스틱 내에 인위적으로 기포를 만들어서 기포의 부피만큼 플라스틱 재료를 적게 사용하려는 것으로서 그 방법에는 물리적 발포, 화학적 발포 등이 있다. 그러나 초기 발포 공법은 원재료 절감이라는 측면에서는 뛰어난 성과를 보였으나 제품 내에 큰 기

공이 불균일하게 존재함으로써 인성, 충격 강도 등의 제품의 물리적 성질이 저하되는 결과를 가져왔다. 이것을 대체하기 위해 연구된 것이 초미세 발포 공법이다.

초미세 발포 기술을 사출이나 압출 같은 연속 공정에 적용시키기 위해서는 가스가 주입되었을 경우의 물성치-특히 점도-의 변화를 알아야 한다. 점도는 성형에 있어서 매우 중요한 역할을 한다. 원하는 점도를 얻기 위해서는 스크루의 속도나 성형 온도를 변화시켜야 한다. 일반적으로 점도가 낮으면 고분자가 잘 흐르기 때문에 제품 성형이 쉬워진다. 그러나 낮은 점도를 얻기 위해서는 스크루 속도를 증가시키거나 성형 온도를 증가시켜야 한다. 이것은 곧 전력의 증가를 의미하므로 결국 생산 단가가 상승하기 때문에 산업 현장에서는 성형에 문제가 없을 정도만의 점도를 사용한다. 본 연구에서는 가스의 용해량에 따른 고분자 재료의 점도 변화를 측정하여 그 원인에 대해서 고찰해보고자 한다.

2. 이론

2.1 초미세 발포 플라스틱

초미세 발포 플라스틱이란 헬륨, 이산화탄소, 알곤, 질소 같은 불활성 기체를 유리 전이 온도 이상으로 용융된 고분자 재료에 용해시켜 하나의 상(single phase)으로 만든 후 급격한 압력 강하나 온도 상승에서 유발되는 용해도 차이로 인해 고분자 재료 속에 용해되어 있던 가스가 밖으로 나오는 것이다. 이 때에 재료 내부에 생기는 기포의 크기가 마이크로미터(μm) 단위이기 때문에 초미세 발포라고 불린다.

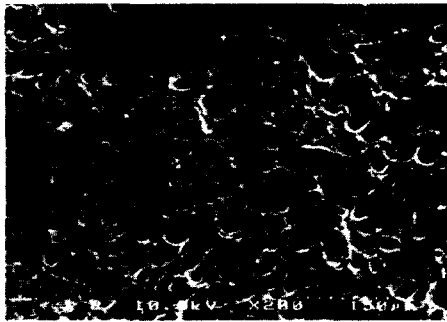


Fig.1 The SEM photograph of microcellular foamed ABS resin.

초미세 발포 플라스틱은 가스가 용해되어 발포된 만큼 재료가 절감되는 장점뿐만 아니라 기존 발포에서 단점으로 지적되던 충격 강도 및 인장 강도 등 기계적 물성의 저하가 개선된다는 장점도 갖고 있다.

또한 초미세 발포 플라스틱은 단위 체적당(cm^3)

$10^9 \sim 10^{15}$ 개 정도의 기포가 생성되어 외부에서 생기는 충격 에너지를 흡수하기 때문에 고분자 재료로서는 매우 높은 충격 흡수력을 갖게 된다. 그리고 작은 기포들로 인해 고주파의 흡음 성능이 개선되는 장점도 갖고 있다.^{(1)~(4)}

Fig. 1은 초미세 발포된 시편을 전자 현미경(SEM)으로 촬영한 것으로 사용된 수지는 ABS이고 셀의 직경이 $10 \sim 20 \mu\text{m}$ 이다.

2.2. 생성 원리

초미세 발포 플라스틱은 아래의 세 가지 단계를 거쳐 생성된다. 먼저 고분자 재료/가스 용액 형성 단계가 있다. 이 단계에서 고압의 가스 상태에 놓여진 고분자 재료에 가스가 용해되면서 확산에 의해 가스 와 고분자가 하나의 상으로 만들어진다. 다음으로 기포 핵 형성(cell nucleation) 단계를 거친다. 가스/고분자 용액은 용해도(solubility)에 의해 그 양이 결정된다. 급격한 압력 강화와 온도 상승에 의해 가스/고분자 용액의 용해도가 낮아져서 그 안의 기포들이 핵을 형성하게 된다. 마지막으로 셀의 확산 성장 과정이 있다. 일단 셀이 형성되면 별다른 장애가 가해지지 않는 한 셀은 성장한다. 고분자 재료에 녹아있던 가스 분자는 핵이 생성된 셀 속으로 확산된다.

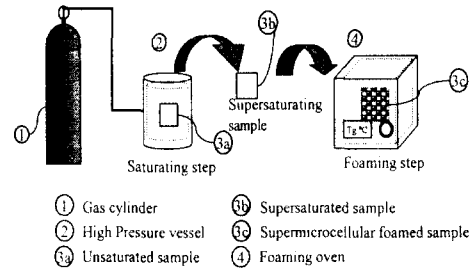


Fig.2 Flow diagram of batch processing of microcellular foaming

이 때에 셀의 성장률을 확산율과 점탄성의 가스/고분자 재료 용액의 경도(stiffness)에 의해 제한 받는다. 초미세 발포는 높은 온도뿐만 아니라 상온에서도 이루어질 수 있다. 지금까지의 연구에 의하면 폴리머 속으로 많은 양의 가스가 용해되면 고분자 재료의 유리 전이 온도(glass transition temperature)와 결정화 속도(crystallization ration)같은 물리적 특성이 변화한다고 알려져있다. 이 경우에 높은 압력의 초임계 유체(Supercritical fluid)를 이용하면 더 많은 양의 가스를 고분자 재료에 용해시킬 수 있다.^{(1),(5)} Fig.2는 일괄 처리 공법(Batch process)에서 통해 초미세 발포된 시편을 얻는 과정을 나타낸 것이다.

2.3 가스가 용해된 고분자의 점도 모델링

가스가 용해된 고분자 재료의 점도 변화를 예측하기 위한 모델링은 오랜 시간 동안 여러 분야에서 시도되었다. 일반적으로 가스가 용해된 고분자 재료의 점도 변화는 고분자의 자유체적(free volume)의 개념으로 연구가 시도되었다. 고분자의 자유 체적 이론을 이용한 점도 변화 모델링의 개념은 주입된 가스가 고분자의 자유체적에 용해되고 이 현상으로 인해 고분자 사슬 사이의 거리를 넓혀주어 결국 고분자가 용해되어 이동할 때에 사슬의 얽힘 정도가 감소되어 고분자의 점도가 감소한다는 것이다. 이것에 대한 식은 다음과 같다(Yoon model).⁽³⁾ Yoon model은 일괄 처리 공정(batch process)의 실험에서 얻어진 것이다. 아래 식들은 Yoon 모델식이다. 고분자의 자유체적은 온도가 상승할수록 팽창하는데 Yoon 모델에서는 온도 외에도 가스에 의한 팽창이 일어난다는 가정하에서 모델링을 얻은 것이다.

$$a_c = \frac{\eta}{\eta_p} = (1 - wt_p) \exp\left(\frac{1}{f} - \frac{1}{f_p}\right) \quad (1)$$

$$f = (f_g + \alpha_f(T - T_g))(1 + \beta \times wt_f) \quad (2)$$

$$f_p = f_g + \alpha_f(T - T_g) \quad (3)$$

기존의 점도 변화 모델링은 일괄 처리 공정과 같은 단속 공정에서 얻은 것이었다. 따라서 이 점도 모델로 예측한 점도 데이터를 실제 생산 현장에서 사용하는 것은 무리가 있었다. 따라서 본 연구에서는 연속 공정인 압출 공정에서 사용할 수 있는 점도 모델을 사용하여 점도 변화를 예측하였다. 본 연구에서 사용된 모델은 Cha-Jeong model 이다.⁽²⁾ Cha-Jeong model은 기존의 단속 공정에서 얻은 것이 아닌 연속 공정인 압출기에서 얻어진 것으로 질소 가스를 발포 가스로 사용하였으며 모델링 식은 다음과 같다.

$$\frac{\eta}{\eta_p} = 1 - kw^{pf} \quad (4)$$

3. 실험

본 연구에 쓰인 재료인 ABS는 LG Chemical의 ABS(Acrylonitrile-Butadiene-Styrene) 380이며 주로 모니터 커버와 CD-ROM 커버 등 가전 제품 외관에 사용되는 재료이다. 실험 장치는 압출기이며 성형 온도는 180℃부터 210℃까지 10℃씩 온도를 높여가며 행하였다. 사용된 가스는 질소이며 주입 압력은 100bar에서 이루어졌다. 가스의 주입은 질소 가스 용

기에 가스 주입 장치를 연결하여 특수하게 설계된 4곳의 가스 공급부를 통하여 가스 주입을 하였다. 일반적으로 질소의 고분자에 대한 용해량은 2% 정도로 알려져 있다.

Fig. 3과 Fig. 4는 본 연구에 사용된 압출기용 다이(die)의 형상이다. 다이에는 두 개의 압력계가 있으며 이것은 실시간으로 압력 변화를 기록할 수 있도록 디지털 인디케이터와 컴퓨터에 연결되어 있다. 급격한 압력 강하를 유발하기 위하여 1.2mm의 직경과 45mm의 길이를 갖도록 설계하였으며 실험의 보안을 위해 지름의 크기가 3, 4, 5mm인 다이(die)로 반복 실험을 하였다.

압력계를 통하여 측정된 압력은 압력 강하가 직접적으로 일어나는 부분이 아닌 배럴의 끝단과 다이의 시작 부분이다. 정확한 압력 강하를 알아야 점도의 변화를 측정할 수 있는데 이 변화량을 예측하기 위해서는 길이 45mm 부분의 초기 압력을 다음의 압력 강하 예측식을 사용하여 예측하였다.⁽⁶⁾

$$-\Delta P = \frac{2mL}{r_0} \left[\frac{a(a+3)}{\pi r_0^3} \right]^{\frac{1}{a}} \quad (5)$$

여기서, m은 power law index이고 a=1/n이다.

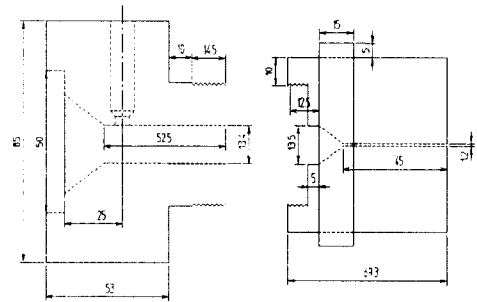


Fig.3 Schematic diagram for die design

Fig. 5는 이번 실험에 사용된 실험 장치의 개략도이다. 밴드 히터로부터 가해진 열과 스크루와 배럴 내벽 사이의 마찰열로 인해 용해된 고분자 재료에 고압의 질소 가스가 네 곳의 가스 주입 홀을 통해 주입된다. 주입된 가스와 고분자 재료는 특별하게 설계된 스크루 내에서 하나의 상(single phase)으로 혼합되어 다이 부분으로 이송된다. 다이 부분의 압력을 두 곳에서 압력계를 사용하여 on-line으로 측정한다. 유량을 측정하기 위하여 5분간 다이를 통하여 나오는 고분자 재료의 무게를 5회 측정하여 최대치와 최소치는 버리고 평균을 낸다. 주입된 가스의 양을 측정하기 위해 특별하게 고안된 전자 저울을 사용하였다. 가스의 주입은 10분간 연속적으로 이루어

졌으며 5회 실시하여 최대값과 최소값을 버리고 평균값을 사용하였다.

3.1 실험 결과

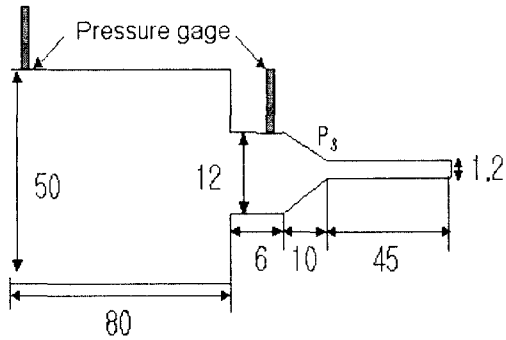


Fig. 4 Schematic diagram of experiment die

Table 1 Viscosity change as a function of N_2 amount in ABS

No gas		
$T(^{\circ}C)$	$Q(g/min)$	$\eta (Pa \cdot s)$
180	33.58	2150.676
190	37.46	1454.721
200	42.23	755.129
210	47.09	326.8939
Gas in(0.5%), N_2		
$T(^{\circ}C)$	$Q(g/min)$	$\eta (Pa \cdot s)$
180	34.32	1948.101
190	38.16	1348.387
200	43.15	672.3395
210	47.86	276.6737
Gas in(1.0%), N_2		
$T(^{\circ}C)$	$Q(g/min)$	$\eta (Pa \cdot s)$
180	35.21	1839.134
190	39.21	1236.587
200	44.03	589.3352
210	48.81	206.7995
Gas in(1.5%), N_2		
$T(^{\circ}C)$	$Q(g/min)$	$\eta (Pa \cdot s)$
180	35.84	1724.885
190	40.34	1077.746
200	45.87	492.1587
210	49.89	136.6309
Gas in(2.0%), N_2		
$T(^{\circ}C)$	$Q(g/min)$	$\eta (Pa \cdot s)$
180	37.16	1501.32
190	41.84	837.0323
200	47.43	356.7269
210	51.37	52.58813

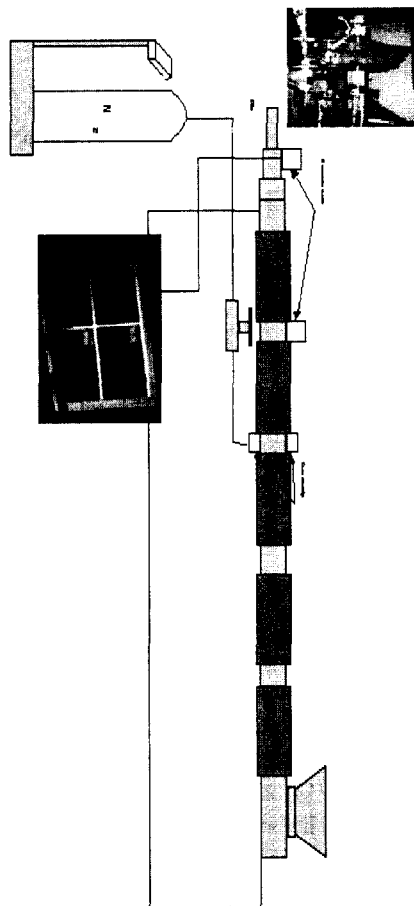


Fig. 5 Diagram of experiment setup

본 연구에서 쓰인 ABS는 power law index가 $m=19200$, $n=0.4425$ 이다. Power law index를 알아야

하는 이유는 식(5)를 이용하여 노즐의 입구 부분과 출구 부분의 압력 강하를 계산하기 위해서 이다. ABS의 유리 전이 온도는 일괄 처리 공정에 의한 실험에 의하여 구하였으며 그 값은 105°C이고 성형 온도는 ABS 380 수지에서 일반적으로 많이 사용되는 180°C~210°C으로 하였다. Fig. 6에서 볼 수 있는 것처럼 온도가 올라갈수록 점도가 감소하는 것을 볼 수 있다. 또한 Fig. 7에서 볼 수 있는 것처럼 가스의 용해량이 증가함에 따라서 점도가 감소하는 것을 알 수 있다. 가스의 용해량이 2% 이상 되지 못한 까닭은 고분자 재료에 2% 이상 가스를 용해시킬 경우 그 이상 주입된 가스가 고분자 내에 용해되지 못하고 배럴 내에 존재하여서 더 이상의 성형이 불가능했기 때문이었다. 용해량은 10분 동안 다이를 통하여 나온 고분자의 무게와 가스 무게의 변화량을 측정하여서 결정하였다.

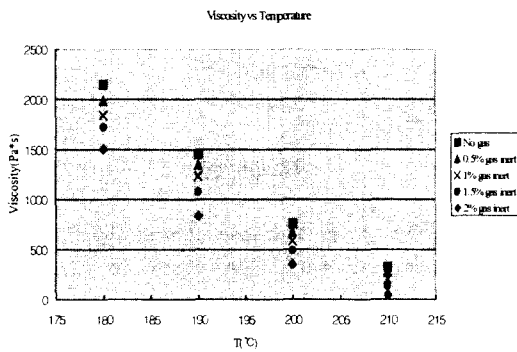


Fig.6 Plot of measured apparent viscosity versus temperature at various gas inert amount in ABS

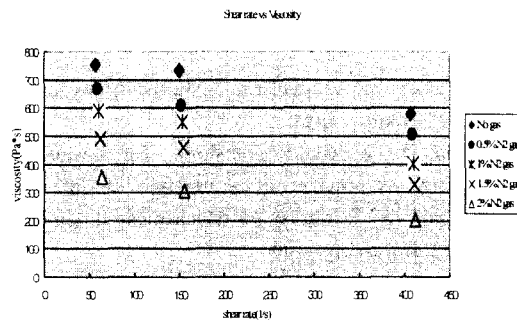


Fig.7 Plot of measured apparent viscosity versus shear rate at various gas inert amount in ABS

위의 Fig. 6은 온도 증가에 따른 고분자의 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 것과 알 수 있듯이 절

소 가스를 고분자 재료 내에 유입시키면 점도가 감소함을 알 수 있다. 또한 최대 용해량(2%)까지 용해시키면 가스 주입 외에 다른 조건은 모두 같은 성형 조건에서 온도가 10°C 증가했을 때의 점도와 같아지는 것을 알 수 있다.

Fig. 7은 가스의 용해량에 따른 고분자 재료의 점도 변화를 전단 속도의 변화로써 나타낸 것이다. 일반적인 경우에 있어서 전단 속도는 성형 조건을 결정할 수 있는 요인이 된다. 전단 속도의 변화는 스크루의 회전비(RPM)과 성형 속도에 영향을 주기 때문이다. 그래프에서 보이는 바와 같이 가스의 용해량이 커짐에 따라서 점도가 전단 속도의 증가에 따라 감소함을 알 수 있다. 가스의 용해량이 0.5% 미만일 경우에는 점도의 감소 폭이 뚜렷하게 나타나지 않지만 1% 이상인 경우 점도의 감소 폭이 보다 두드러지게 나타나는 경향을 보인다. 이것은 0.5% 미만의 용해된 가스는 자유 체적의 팽창율에 큰 변화를 주지 않기 때문이라고 해석할 수 있다.

절소 가스가 용해된 ABS 고분자의 가스 용해량에 따른 점도 변화를 예측하기 위해서는 Table 1에서 구한 측정값들을 이용하여 Cha-Jeong model의 계수 p와 k를 구해야 한다. Cha-Jeong model의 p와 k는 가스의 용해량에 따라 여러 개의 쌍으로 나타낼 수 있다. 각 용해량에 따른 p와 k값의 쌍은 아래 Table 2에 나타내었다.

Table 2 Constant k, a used in Cha Jeong model in ABS resin.

Temperature(°C)	k	p
180	0.145	16.82965
190	0.150	15.64516
200	0.220	14.61644
210	0.368	13.71465

위의 결과표를 이용하여 Cha-Jeong model을 이용하여 점도값을 예측해 보면 아래 Table 3과 같다.

Table 3은 실제 점도 값과 Cha-Jeong model을 사용하여 예측한 값을 비교한 것이다. 실제 점도 값과 예측 값은 평균적으로 3% 미만의 오차로서 거의 차이가 없다고 할 수 있다. 그러나 절소 가스의 용해량이 최대치인 2%의 고온 영역에서는 약 9% 정도의 오차를 보였다. 그 이유로는 고분자 수지와 용해되지 못한 가스가 스크루와 배럴 사이에서 용융 고분자의 흐름을 방해하기 때문에 생긴 것이라고 예측할 수 있다. 실제로 성형했을 경우 다이를 통하여 나오

는 고분자의 흐름이 원활하지 않았으며 무게 측정의 값 편차가 심하였다. 이것으로 인해 정확한 수치가 나오지 않는다고 예측할 수 있다.

Table 3. Real value(η) versus estimate value (η (e)) in ABS according to p, k

0.5% gas in			
T(°C)	η	η (e)	error(%)
180	1984.1013	1997.6019	0.680441
190	1348.3873	1350.5678	0.161711
200	672.33949	675.83419	0.519781
210	276.67372	269.47489	2.6019218
1.0% gas in			
T(°C)	η	η (e)	error(%)
180	1839.1344	1838.8284	0.016639
190	1236.5757	1236.5127	0.006047
200	589.33521	589.00063	0.056773
210	2063.7795	206.59694	0.097935
1.5% gas in			
T(°C)	η	η (e)	error(%)
180	1724.8848	1670.0226	3.180632
190	1077.7459	1118.3949	3.771671
200	492.1587	499.0740	1.405098
210	138.6309	141.4793	2.054668
2.0% gas in			
T(°C)	η	η (e)	error(%)
180	1501.32	1497.3322	0.2656201
190	837.03235	809.21752	3.323029
200	356.72686	377.21765	5.468948
210	52.588132	47.987521	8.748383

4. 결론

본 연구에서는 가스의 용해량에 따른 ABS 고분자의 점도 변화를 다루었다. 가스의 용해량이 증가할수록 고분자의 점도가 감소하는 경향을 보였다. 이것은 고분자의 사슬 사이에 가스가 유입되어 일종의 가소제(plasticizer) 역할을 하기 때문이라고 생각할 수 있다. 유입된 가스는 고분자가 흐를 때 사슬 사이의 엉킴 현상을 방해하여 이로 인해 고분자 사슬이 가스가 유입되기 전보다 같은 성형 조건에서 낮은 값을 갖는 것이다. 이 현상을 이용하여 점도 변화에 관한 모델링을 하였다. 이 모델링은 대체적으로 3% 이내의 오차율을 갖는다. 물론 가스 용해량의 최대값인 2% 영역에서는 계측 장비와 실험 장비의 한계로 인하여 오차가 크게 나타났지만 이것은 조금 더 정밀한 장비를 사용하여 가스의 유입량을 정확하게 조절할 수 있다면 해결할 수 있다고 할 수 있다. 본 연구는 질소 가스를 유입한 경우 점도가 감소하는 것을 실험을 통하여 얻었고, 그 결과 값을 이용하여 점도 변화 모델링을 하였다는 것에 그 의의가 있다고 하겠다.

참고문헌

1. Jeong, D.J., "The Modeling of Viscosity Change as Inert Gas Amount," S.M. thesis in Mechanical Engineering, Yonsei University, 2001.
2. Jeong D.J., Cha, S.W., and Yoon J.D., "Weight Change of Microcellular Plastics by Using Nitrogen Gas," Journal of the Korean Society of Precision Engineering, Vol. 17, No. 9, pp. 196-201, 2000
3. Cha, S.W., "A Microcellular Foaming/Forming Process Performed at Ambient Temperature and a Super Microcellular Foaming Process," ph. D. Thesis in Mechanical Engineering, Massachusetts Institute of Technology, 1994.
4. Yoon, J.D., "Glass Transition Temperature and viscosity of polymer as a function of solved gas amount," S.M. thesis in Mechanical Engineering, Yonsei University, 1999.
5. Jeong D.J., Cha, S.W., and Yoon J.D., "Design for Microcellular Plastics Using Axiomatic Approach," Journal of the Korean Society of Precision Engineering, Vol. 18, No. 1, pp. 195-200, 2001
6. Park, C.B., "The Role of Polymer/Gas Solution in Continuous Processing of Microcellular Polymers," ph. D. Thesis in Mechanical Engineering, Massachusetts Institute of Technology, 1993.