

다공성 CaCO_3 가 발포핵제로서 초미세 발포에 미치는 영향

이동욱[†] · 차성운* · 윤재동**

A Study on the Effect of Porous CaCO_3 on Micro-cellular Plastics as an Additive for Nucleation

Dong Wook Lee, Sung Woon Cha, Jae Dong Yoon

Key Words : Additive(첨가제), foam(발포), CaCO_3 (탄산칼슘), compounding(배합)

Abstract

Plastics are widely used in industry, because they are light, easily manufactured, and have high specific strength. And many researches to increase the strengths and to reduce the price are being conducted at now. One of these researches is concerning to additives. Foaming techniques are used to endow insulation properties, to improve specific strength, or reduce the material cost. Due to their unique properties, foamed plastics are applied to refrigerator, pipe, and insulators. Micro-cellular foaming is the latest foaming technique that was invented at 1980 in MIT. It is known that many tiny small cells are generated in the polymer matrices and micro-cellular foamed plastics show relatively high specific strength. We investigated the role of CaCO_3 which is one of the most widely used additives in plastics industry as an additive for nucleation in view of cell morphology. CaCO_3 used in this paper was treated to increase the dispersibility and to lower the density, so it has many pores at his body. Two experiments were conducted, in order to check the role of an additive for nucleation. One is compound-ability and the other one is role of nucleation agents.

1. 서 론

플라스틱은 대량생산이 용이하고, 가벼우며, 비강도가 높아 산업계의 수없이 많은 곳에 이용되고 있다. 또한 내부식성, 내마모성이 우수하여 일부 부품에는 금속을 대신하여 사용되고 있다. 보다 다양한 응용제품에 적용하기 위해서, 보다 저렴한 가격에 만들기 위해서, 보다 성능을 향상시키기 위해서 플라스틱 재료는 현재에도 계속해서 연구되고 있다.

CaCO_3 는 첨가제로서 사용되고 있는 무기물 중의 하나이다. 재료비가 저렴하고 충격 강도를 보강해 주며, 흐름성을 개선하는 역할을 한다. 또한 무기물을 플라스틱에 첨가하기 때문에 상대적으로 플라스틱 사용량을 줄여 환경 오염을 줄일 수 있고, burning up 할 때 발생하는 매연을 줄일 수 있는 부수적인 장점이 있어 PP, ABS, PVC, PE 등에 첨가제로 사용되고 있다(1~4). 그러나 첨가제로 물성을 보완하는 역할을 하기 위해서는 적어도 5% (중량 비율) 이상이 사용되어야 하기 때문에 부품의 중량이 다소 증가하는 단점이 있다.

발포는 플라스틱 내부에 기포를 생성시켜 재료비 절감, 흡음성 향상, 단열성 향상 등의 목적으로 일부 산업에서 적용되고 있는 기술이다. 기계적 강도가 낮아지는 단점이 강도가 필요한 사출 부품에는 적용되지 못하였다. 생성되는 기포가 크고 제품 전체적으로 균일하지 못한 크기로 분포되어

[†] 연세대학교 기계공학과 대학원
E-mail : dongwook@yonsei.ac.kr
TEL : (02)2123-4811 FAX : (02)364-9364

* 연세대학교 기계공학과

** 연세대학교 기계공학과 대학원

있어 예측할 수 없는 곳에 부분적으로 더 취약한 곳이 존재하였기 때문이다. 이를 해결할 수 있는 기술로 현재 각광 받고 있는 기술이 초미세 발포 기술이다. 이름이 의미하는 것처럼 기포의 크기가 *micron meter* 정도이고 기포를 고르게 제품 전체에 분포시킬 수 있어 발포품의 전반적인 강도 향상이 가능한 것으로 평가 받고 있다(5).

본 논문에서는 여러 가지 장점을 갖는 초미세 발포 플라스틱의 성능을 개선시킬 목적으로 특수 처리된 CaCO_3 가 발포핵제로서 역할을 수행할 수 있는지 조사하였다.

발포핵제의 역할은 플라스틱 전체에서 고르게 발포가 일어나게 하는 것이므로 다음의 2 가지 특징을 만족해야 한다. 첫 번째는 분산성이 우수해야 하고, 두 번째는 비중이 낮아야 한다. 본 논문에서는 분산성이 우수하고 비중이 낮은 특수 처리된 CaCO_3 가 발포핵제로서 사용 가능한지를 알아보기 위하여 컴파운딩 후 발포핵제가 원 형상을 유지하고 있는지와 발포에 도움이 되었는지를 조사하였다.

2. 이 론

초미세 발포는 1980 년 미국 MIT 에서 개발된 새로운 발포 기술로서 플라스틱 내부에 존재하는 작은 흠보다 더 작은 기포를 생성시켜 기계적 강도를 개선하는 것으로 보고되었다(6,7). 실험실 차원에서 개발된 발포 공법을 양산 장비에 접목하는 연구가 수년간 진행되어 초미세 발포 압출 기술, 초미세 발포 사출 기술이 개발되었다(8, 9).

실험실 차원에서 개발된 초미세 발포 공법은 현재 0.1 마이크로 정도까지 개발되었으나(10), 초미세 발포 사출과 압출에서는 아직 수마이크론대의 기포를 만들지 못하고 있다. 이것은 핵생성된 기포가 다이를 빠져 나오면서 또는 금형에 사출되면서 지속적으로 성장하기 때문이다. 즉, 다이 또는 노즐을 통과하는 순간에 핵생성된 기포의 성장하려는 힘이 용융되어 아직은 굳지 않은 플라스틱의 결합력보다 크기 때문에 기포가 성장하는 것이다.

일반적으로 기포의 크기를 줄이면 강도가 증가하고, 흡음능력이 향상되며, 단열성이 좋아진다고 알려져 있다. 따라서 기포 크기를 줄이는 것이 당연한 과제 중의 하나이다. 발포 플라스틱의 기포 크기를 줄일 수 있는 방법은 크게 3 가지가 있다(11). 첫 번째는 가스 용해량을 증가시키는 것이고, 두 번째는 발포핵제를 첨가하는 것이며 마지막은 cross-linking 재료를 넣는 것이다. 이 세 가지 중 프로세스 안정화 및 재료 특징 자체적인 면을 고려

할 때 발포핵제를 첨가하는 것이 가장 바람직한 해결 방안으로 생각된다.

3. 실험

3.1 컴파운딩

컴파운딩을 위해 사용한 기계는 counter rotating 을 하는 W&P 사의 twin screw extruder 를 이용하였다. 컴파운딩이 가능하도록 설계된 스크류의 L/D 는 40 이며 screw flight depth 는 4.15mm 이다. 호퍼와 사이드에서 발포핵제 공급이 가능하도록 제작되었다. 발포핵제의 파손을 막기 위하여 side feeding 을 선택하였다. 본 실험에서는 twin screw extruder 로 먼저 컴파운딩 한 후, 발포핵제가 파손된 경우에 single screw machine 을 이용하여 다시 컴파운딩하는 식으로 진행하였다.

3.2 사출기와 금형

본 실험에 사용된 사출기는 LG 전선의 75 톤 사출기로 L/D 가 28 이고 pi 가 32 이며, screw 는 혼합능력을 향상 시키기 위해 개선한 것이다. Fig. 1 은 본 실험에서 초미세 발포 사출을 위해 사용한 실험장비를 보여주는 그림이다. 또한 Fig. 2 는 132X13.2X3.2 크기의 gate 가 하나인 금형 형상을 보여주고 있다.

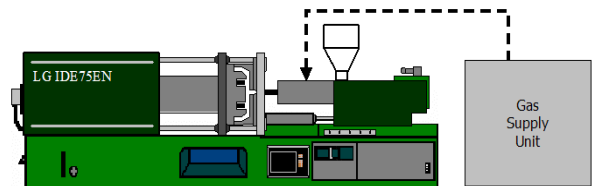


Fig. 1 Schematic drawings of microcellular injection molder.

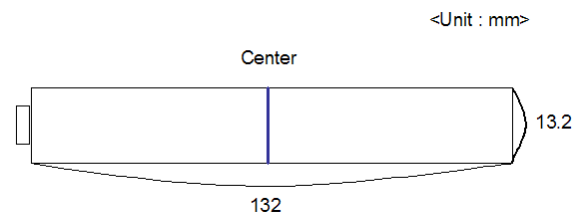


Fig. 2 Shape of the sample. SEM pictures were taken by cutting the center of the sample.

3.3 Materials and operating conditions

Table 1 은 컴파운딩 조건을 보여주고 있다. 본 실험에 사용된 CaCO_3 는 일본 마루오 칼슘(사)에서 제공한 것으로 플라스틱 내에서의 분산성을 향

상시키기 위해서 특수 처리를 하여 다공성을 갖는 것이 특징이다. Table 2 는 초미세 발포 사출 조건 및 PP 의 CaCO₃ 함량 및 크기들의 실험 조건을 보여주고 있다.

Table 1 Compounding conditions

Operation Temp.	190, 195, 200, 205, 210, 215, 220°C (from hopper to die)
Cooling	Air blower + water bath (3 meter)
Screw RPM	150 RPM
Cutting RPM	17 RPM
Feeding position	Hopper and Side

Table 2 Operation conditions

	Contents
Operating Temp. (°C)	
Nozzle	210
H3	205
H2	200
H1(hopper)	195
Injection Condition	
Pressure (MPa)	6.0
Velocity (mm/s)	45
Gas/Weight Reduction	
Gas	N ₂
Weight reduction	5.8, 11, 16, 21%
CaCO₃ Amount	1.0%
CaCO₃ Size(μm)	0.8, 1.5, 3.0, 6.0, 9.0

3.4 SEM 촬영

본 단계에서는 크게 2 가지를 측정하였다. 첫 번째는 발포핵제를 컴파운딩이 잘 되었는지 알아보기 위하여 컴파운딩 후에 발포핵제의 파손 여부를 조사하는 것이고, 두 번째는 발포 특징을 조사하기 위한 것이다. 발포 특징은 크게 기포 평균 크기 및 단위 면적 당 생성된 기포의 개수로 평가하였다

4. 실험 결과 및 고찰

4.1 컴파운딩 결과

Fig. 3 는 twin screw 를 이용하여 CaCO₃ 를 PP 에 컴파운딩한 후에 컴파운딩된 펠릿을 잘라 단면을 SEM 촬영한 결과이다. 그림에서 볼 수 있는 것처럼 0.8 마이크론 크기의 발포핵제는 파손되지 않고 제대로 컴파운딩되었으나, 3.0 마이크론 크기나

6.0 마이크론 크기의 발포핵제는 모두 파손된 것을 볼 수 있다. 실험을 진행하기 위해 single screw 를 이용하여 컴파운딩 한 결과를 Fig. 4 에 나타내었다. 이번에는 보다 정밀한 분석을 위해서 컴파운딩된 플라스틱을 450°C 로 소결한 후 남아있는 CaCO₃ 를 촬영한 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이, twin screw 를 사용하였을 때와는 다르게 파손된 발포핵제가 없는 것으로 보아 컴파운딩이 잘 된 것으로 판단된다.

4.2 절에서는 single screw 를 사용하여 컴파운딩한 PP 를 이용하여 실험을 진행하였다.

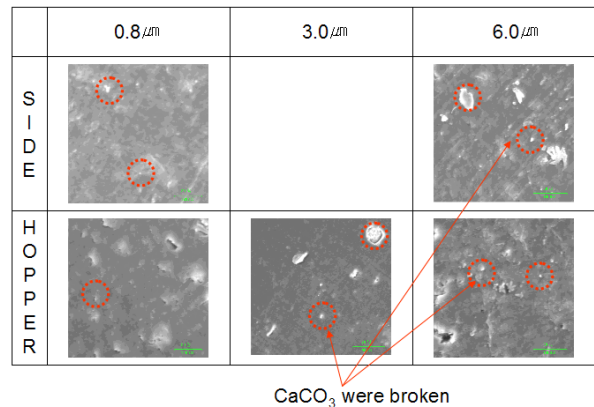


Fig. 3 SEM of the pellets compounded with CaCO₃ by the twin screw extruder.

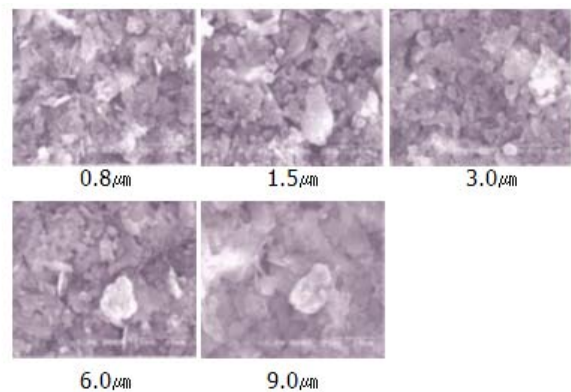


Fig. 4 SEM of the pellets compounded with CaCO₃ by the single screw extruder.

4.2 발포특징

발포특징을 평가하기 위해 시편 한 가운데를 절단하여 그 속에 존재하는 기포의 개수를 측정하였다. 측정한 결과를 토대로 기포 크기 범위와 단위 면적당 기포 밀도를 계산하였다. Fig. 5 은 0.8 마이크론 미터 크기의 발포핵제를 넣었을 때, 발포율 별 SEM 사진이다. 16%와 21% 발포된 샘플에서는 부분적으로 큰 기공이 존재하고 주변에 미세한 기포들이 존재함을 알 수 있다. 5.8, 11% 발포된 샘플

플에서는 그렇게 큰 기공은 존재하지 않음을 볼 수 있다.

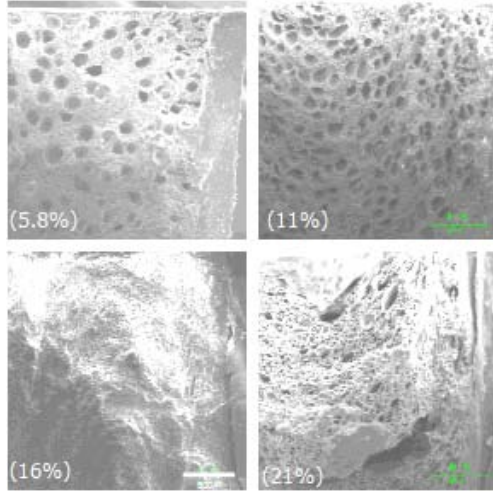


Fig. 5 SEM of microcellular foamed PP which was compounded with 0.8 micron meter CaCO_3 . The number typed in parenthesis means weight reduction.

Fig. 6 ~ Fig. 9 은 1.5, 3.0, 6.0, 9.0 마이크론의 발포 핵제로 컴파운딩한 후 발포한 시편의 단면을 보여 준다 (동일한 배율로 SEM 촬영을 하여 부분적으로 흐린 부분이 존재한다). Fig. 5 에서의 경우와 마찬가지로 발포율이 10% 이상일 때 더 작은 크기의 기포를 발견할 수 있고, 21%에서는 오히려 기포가 더 커진 것을 볼 수 있고 부분적으로 기공이 존재하는 것을 볼 수 있다. Fig. 9 의 경우는 다른 경우와는 조금 다른 것을 알 수 있다. 16%의 발포 배율에서도 기포 크기가 크고 개수가 많지 않은 것을 볼 수 있다. Fig. 10 은 PP 만을 이용하여 발포한 샘플의 SEM 사진이다. 기포가 매우 크고 부분적으로 기공도 존재하는 것을 알 수 있다.

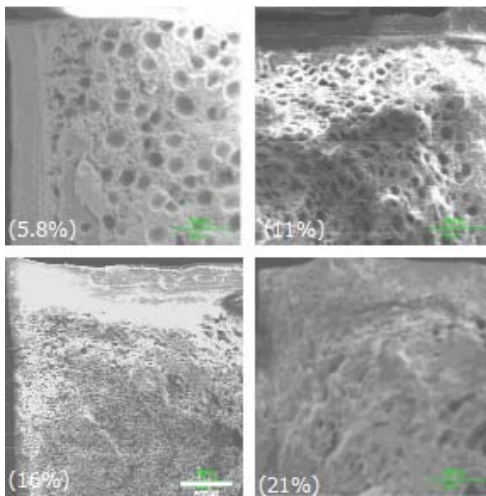


Fig. 6 SEM of microcellular foamed PP which was compounded with 1.5 micron meter CaCO_3 .

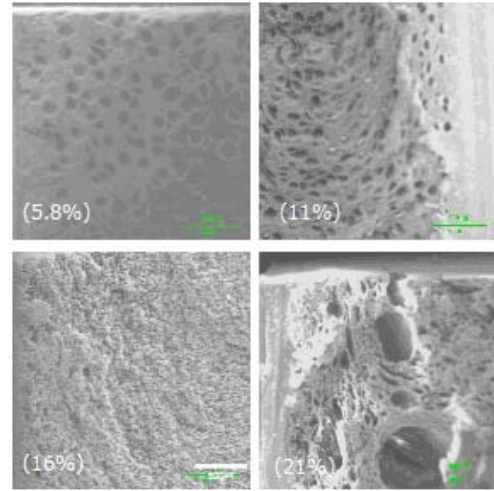


Fig. 7 SEM of microcellular foamed PP which was compounded with 3.0 micron meter CaCO_3 .

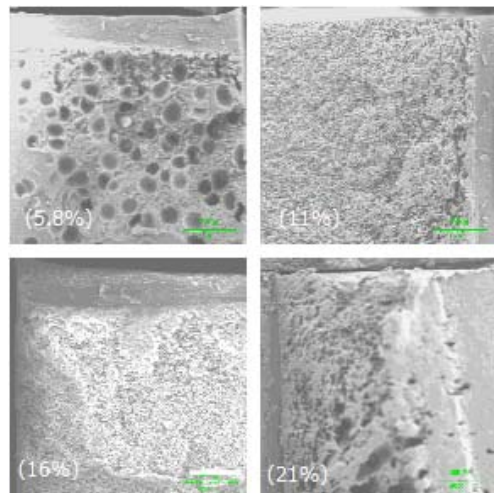


Fig. 8 SEM of microcellular foamed PP which was compounded with 6.0 micron meter CaCO_3 .

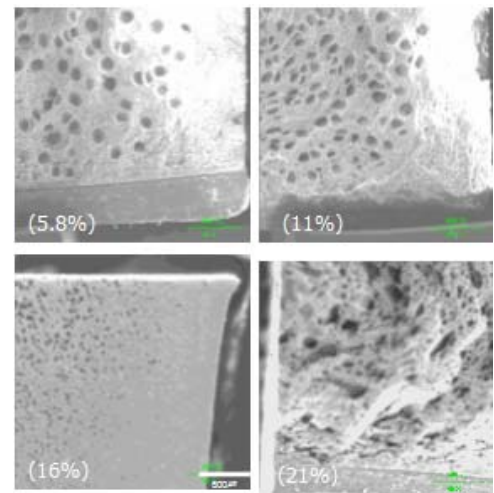


Fig. 9 SEM of microcellular foamed PP which was compounded with 9.0 micron meter CaCO_3 .

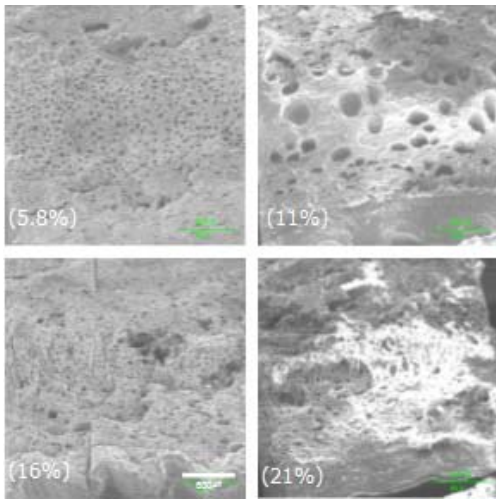


Fig. 10 SEM of microcellular foamed PP which was not compounded with any additives.

Table 3 과 Table 4 는 앞의 SEM 사진을 정리하여 기포 크기 범위와 기포 개수를 측정한 것을 기록한 표이다. 0.8 과 1.5 마이크론을 사용하였을 때 기포의 크기가 작고 개수가 많은 것을 알 수 있고, 3.0 과 6.0 마이크론에서 개수가 조금 작아진 것을 볼 수 있다.

Table3 에서 본 것처럼 발포율이 증가함에 따라 cell size 가 작아지다가 어느 값을 넘어서면서 다시 cell size 가 커지는 것을 볼 수 있다. 이렇듯 최적 발포율이 존재하는 것은 기포 병합이 일어나기 때문으로 간주된다. 발포율이 작을 때는 주변의 기포들끼리 적당하게 분산되어 적당한 크기의 기포로 성장하지만, 발포율이 21%로 너무 큰 경우에는 즉, 금형의 21%를 미충진한 후, 미충진 부분을 발포의 힘으로 충전하는 경우에는 기포가 외부 팽창하는 것을 막아주는 힘이 부족하기 때문에 기포가 계속 성장하면서 한 곳에서 큰 기공이 만들어지는 것으로 생각된다.

발포핵제의 개수가 더 많을수록 발포에 더 유리하므로 동일 중량 비율로 발포핵제를 투입할 경우에는 입자수가 작은 것이 좋다. 그러나 경제적으로는 입자가 작을수록 발포핵제 가공 비용이 높아지는 것을 감안해야만 한다. 따라서 입자가 작은 발포핵제를 사용할 경우에는 첨가 비율을 낮추어 사용하는 것이 바람직하다고 판단된다.

Table 3 Cell size distribution of foamed specimens.

Weight Reduction (%)	0.8 μ m	1.5 μ m	3.0 μ m	6.0 μ m	9.0 μ m	PP Only
5.8	100~150	30~200	150~200	30~200	150~200	50~100
11	100~150	100~200	100~150	30~60	100~150	50~250
16	30~60	30~60	30~60	30~50	50~100	30~300

Table 4 Number of cells within the rectangular box (600mmX600mm).

Weight Reduction (%)	0.8 μ m	1.5 μ m	3.0 μ m	6.0 μ m	9.0 μ m	PP Only
5.8	30	50	30	30	30	40
11	50	50	80	200	60	30
16	300	300	250	250	100	150

5. 결론

이상의 실험에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 다공성의 CaCO₃ 를 컴파운딩 하기 위해서는 twin screw 보다는 single screw 가 파손이 없으므로 더 적합하다.
- (2) 다공성의 CaCO₃ 가 발포핵제로서 큰 역할을 한다.
- (3) 동일한 질량의 발포핵제를 넣었을 때 입자 크기가 작은 것이 발포에 더 유리하다.
- (4) 또한 발포핵제를 안 넣은 것보다는 넣은 것이 더 많은 수의 기포가 더 균일하게 생긴다.

참고문헌

- (1) C.Y. Tang and J.Z. Liang, 2003, "A Study of the melt flow behavior of ABS/CaCO₃ composites," Journal of Materials Processing Technology, Vol. 138, pp. 408-410.
- (2) J.Z. Liang, C.Y.Tang, R.K.Y.Li, and T.T.Wong, 1998, "Mechanical Properties of Polypropylene/CaCO₃ Composites," Metals and Materials, Vol. 4, No. 4, pp. 616~619.
- (3) A.L.N. da Silva, M.C.G. Rocha, M.A.R. Moraes, C.A.R. Valente, and F.M.B. Coutinho, 2002, "Mechanical and rheological properties of composites based on polyolefin and mineral additives," Polymer Testing, Vol. 21, pp. 57-60.
- (4) S. Zhu, Y. Z. hang, and C. Zhang, 2003, "Effect of CaCO₃/LiCO₃ on the HCl generation of PVC during combustion," Polymer Testing, Vol.22, pp. 539-543.
- (5) Kelvin T. Okamoto, 2003, Microcellular Processing, Hanser Gardner Publications, Cincinnati.
- (6) Martini, J.E., Waldman, F.A., and Suh, N.P., 1982, "The Production and Analysis of Microcellular Thermoplastic Foam," Society of Plastics Engineers ANTEC Technical Papers, Vol. 28, pp. 674-676.
- (7) Waldman, F.A., 1982, "The Processing of Microcellular Foam," Massachusetts Institute of Technology, S.M.Thesis.
- (8) C.B. Park and N.P. Suh, 1996, "Rapid Polymer/Gas Solution Formation for Continuous Processing of

- Microcellular Plastics," *Journal of Manufacturing Science and Engineering*, Vol. 118, No. 4, pp. 639-645.
- (9) Jingyi Xu, and David Pierick, 2001, "Reciprocating-Screw Injection Molding Machine for Microcellular Foam," *Society of Plastics Engineers ANTEC Technical Papers*, Vol. 47, pp. 449-453.
- (10) S.W. Cha, 1994, "A Microcellular Foaming/Forming Process Performed at Ambient Temperature and a Supermicrocellular Foaming Process," *Massachusetts Institute of Technology, Ph.D. Thesis*.
- (11) C.B. Park, A.H. Behraves, and R.D. Venter, 1996, *Polymeric Foams: Science and Technology*, ACS Publications, Washington, pp. 115-129.