

MCPs 의 반사 특성에 관한 연구

서정환(연세대), 차성운(연세대), 김학빈(연세대)

A Research on Reflectivity of Microcellular Polypropylene

Jung-hwan Seo (Mecha. Eng. Dept. Yonsei Univ.), Sung W. Cha(Mecha. Eng. Dept. Yonsei Univ.), Hak Bin Kim(Mecha. Eng. Dept. Yonsei Univ.)

ABSTRACT

Microcellular foam processing of polymers requires a nucleated cell density greater than 10^9 cells/cm³ so that the fully grown cells are smaller than 10 μm. A microcellular foam can be developed by first saturating a polymer sample with a volatile blowing agent, followed by rapidly decreasing its solubility in the polymer. In general, the cellular structure of crystalline polymer foams is difficult to control, compared to that of amorphous polymer foams. Since the gas does not dissolved in the crystallites, the polymer/gas solution formed during the microcellular processing is nonuniform. Moreover, the bubble nucleation is nonhomogeneous because of the heterogeneous nature of the crystalline polymer. In this paper, the effects of the crystallinity and morphology of crystalline polymers on the microcellular foam processing and on reflectivity of products are investigated. First, polymer specimens with various morphology and amount of solved blowing agent were prepared by varying the saturation pressure, saturation time and foaming condition. Then, cell morphologies according to several conditions were studied. The specimens with differing gas amount of solved and morphologies were foamed and their cellular structures were compared. The experimental results of reflectivity are compared to raw specimen and another specimen of different experimental conditions. After the experiments, recognize whether how reflectivity changes according to solved gas amount. And the effect of cell density and cell size on reflectivity is studied

Key Words : : MCPs(Micro cellular foamed plastics), Reflectivity, Crystallinity(결정화도), Cell morphology(셀형상)

1. 서론

MCPs란 Micro-Cellular Plastics의 약자로 이는 글자 그대로 해석하면, 미세한 기포를 갖는 플라스틱이라는 뜻이다. 이 MCPs Process는 기존의 발포 기술이 단열 성능, 비절연성(dielectric constant) 등이 우수하여 현재 널리 사용되고는 있으나 기계적 물성이 많이 저하되기 때문에 구조물과 같이 힘을 요하는 곳에는 단독으로 사용될 수 없고, 또한 부피에 대한 제품의 무게가 감소하는 단점을 해결하기 위해서 1980년대 초 미국 MIT에서 개발된 발포 플라스틱 제조공정이다.

그 동안 이 새로운 Process를 일반적인 플라스틱 성형 기술인 압출, 사출성형 등에 적용하기 위하여 많은 연구가 진행되어져 왔다. 특히 MCPs 사출성형 프로세스는 불활성 가스에 압력과 열을 가

함으로써 초임계 상태로 만들고, 이를 사출 성형기의 실린더에 분사하여 플라스틱과 가스를 혼합시킴으로써 하나의 상(One-Phase)인 용액(Solution)을 만든다. 이를 금형에 사출하면 가스가 팽창하면서 성형품 내부에 5~50 μm 정도의 기포들이 고르게 형성된다. 이러한 미세 기포 구조의 발포 플라스틱 성형품은 일반 발포 플라스틱 성형품보다 밀도가 낮고, 상대적으로 높은 기계적 강도를 갖는다.

MCPs 기술의 연속공정(continuous process) 적용이 일괄처리공정(batch process)과 비교해 보았을 때 가장 큰 차이점은 기포의 불균일성의 문제이다. 즉, 상대적으로 연속공정에 있어서의 MCPs가 기포의 크기 및 배열의 측면에 있어서 보다 불균일성을 보인다. 이는 연속공정에 의한 MCPs가 일괄처리공정에 의한 MCPs보다 기계적 물성 등에 약점을 보임을 의미한다.

이는 기체의 확산에 의해 발생하는 고분자-기체 혼합물 형성과정에서 연속공정이 일괄처리공정보다 비 균일한 단일상의 혼합물을 만들기 때문이다. 연속공정은 공정의 특성상 짧은 시간 내에 고분자-기체 혼합물을 생성해야 하므로 기체가 충분히 확산할 수 있는 시간적 여유가 없으므로 이런 문제가 발생하는 것이다. 따라서 연속공정에서 보다 균일한 고분자-기체 혼합물이 생성될 수 있는 방법에 대한 모색은 셀 Morphology 의 향상을 가져올 수 있다.

이와 같은 특성을 가지는 것에 더하여 Micro cell 이 형성 되었을 때 확산 반사율이 확연하게 증가하는 특성을 보이고 있다. 이는 셀과 폴리머 사이의 매질 특성 차이에 의한 것으로 보이며 확산반사에 유리한 셀을 만들기 위해서는 결정성 재료가 필요하다는 것을 실험을 통하여 밝혀 냈다. 따라서 semi-crystalline 재료의 대표라 할 수 있는 PP 를 이용하여 확산 반사 증가에 관한 연구를 진행 하였다.

2. 이론

2.1 Batch process

Polymer 에 gas 분자가 침투하는 원리는 기본적으로 diffusion 이다. Gas 분자가 polymer 내에 침투한 후 온도가 높아지게 되면 급격한 팽창에 의하여 cell 이 형성되게 된다.

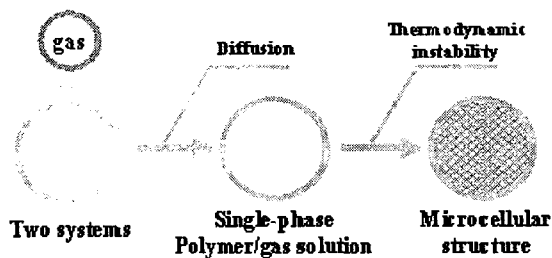


Fig. 1 Change of Cell morphology in gas-polymer system

고압의 가스를 확산의 원리로 폴리머 내에 침투시킨다. 이때 압력은 chiller 와 pump 를 통하여 제어되며 최고 5000psi 로 가스를 폴리머 내에 충전시킬 수 있다. 가스 충전 압력은 셀의 형상에 매우 지배적인 인자가 되며 셀의 크기와 셀의 밀도에 영향을 미친다. 즉, 포화 압력이 높아지면 셀의 크기는 작아지게 되며 셀의 밀도는 높아지게 된다. 셀 밀도는 셀 사이의 간격으로 측정하게 되며 셀 밀도가 높아진다는 것은 셀 사이의 간격이 줄어드는 것과 같다.

확산의 원리로 가스를 폴리머 내에 충전하며, 실제

기포가 생성되는 것은 고온의 열을 가했을 때 열역학적인 불균형에 의한 것이다. 일반적으로 T_m 부근의 온도에서 발포 공정을 거치게 되며 PP 의 경우 T_m 이 약 170 도 이기 때문에 대략적인 발포 온도는 160 도 내외가 된다. 그러나 PP 의 경우 발포가 시행되는 온도 구간이 5 도 내외로 매우 작기 때문에 최적 발포 온도를 맞추어 시행하는 것이 fine cell 을 만들기 위한 필요조건이다. 이에 비하여 CPET 의 경우 T_m 이 240도가 되며 이의 발포 온도는 180 도 이상이 되면 발포가 되는 특성을 가진다. CPET 와 PP 의 반사 특성에 영향을 미치는 인자 중에 발포 온도가 차지하는 비중은 결정화도 이외에 가장 큰 부분을 차지한다. 본 연구에서는 가스 충전 압력을 충분히 높이고 충전 온도는 일정하게 유지 하였다. 이는 충전 압력을 높임으로써 셀밀도를 조절하기 위한 것이며, 온도를 상온으로 유지한 것은 가스 상태로 충진을 하기 위함이다. 초임계 상태로 충진을 하게 되면 셀 밀도가 현저하게 높아지며 셀 크기가 매우 작은 시편을 얻을 수 있다는 연구가 이미 진행되어 있다. 본 연구에서는 가스 상태의 blowing agent 만을 이용하여 반사율 비교를 하기 위함이다.

2.2 Saturation Condition

일반적으로 gas 충전 시간과 충전 압력에 비례하여 cell 밀도가 커지고 cell 크기가 작아진다. 그러나 gas pellets MCPs 에 있어서 무조건적인 weight gain 증가는 cell morphology 를 안 좋게 하는 원인이 될 수 있다. 본 연구의 목적은 높은 반사율을 갖는 MCPs 시편의 획득 이며 이는 셀 밀도를 최대한 높이는 것과 셀 크기를 최소화한다는 것과는 차이가 있다. 높은 반사율을 위한 최적의 셀 밀도가 존재할 것이고 최적의 셀 크기가 존재 할 것이라고 가정 후 최적 값을 찾아 내는 데에 그 목적이 있다고 할 수 있다. 궁극적인 목적은 가장 이상적인 saturation time 과 pressure 조건을 찾아 내어 확산 반사율의 극대화를 하는 것이며, 우선 결정화도 와 발포 온도가 반사율에 어떠한 영향을 미치는 가에 대한 연구를 진행 하였다.

3. 실험

3.1 High Pressure Vessel

시편에 gas 분자가 침투하는 원리는 기본적으로 diffusion 이다. Gas 분자가 pellets 내에 침투한 후 온도가 높아지게 되면 급격한 팽창에 의하여 cell 이 형성되게 된다. 고압력 용기 내부에서 gas 가 polymer 로 침투하는 조건에 따라 cell 의 형상이 많이 달라지게 되는데, 고압력 용기 내부 조건은 크

게 포화 압력과 포화 시간의 두 조건으로 볼 수 있다. 같은 weight gain 만큼의 gas 가 polymer 에 충전 되었을 때, cell 의 형상에 지배적인 인자는 sat. 압력이 된다는 것은 실험을 통하여 확인하였다.

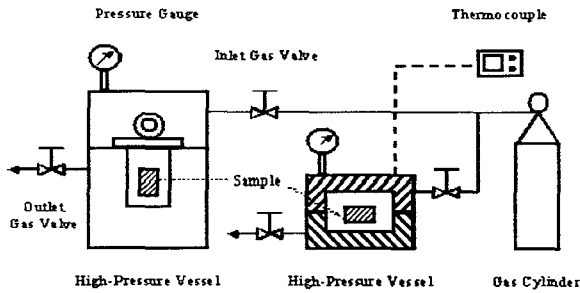


Fig. 2 Schematic of batch process

본 실험에서 사용된 gas 는 CO₂ 이고, 고압력 용기의 온도는 상온으로 유지하여 gas state 동일하게 맞추 후 실험을 진행하였다. 본 연구에서는 gas state 를 유지하여 실험을 진행하였다. CO₂ 는 1000 psi 이상 32 켈 이상의 두 조건을 모두 충족한 상태에서 super critical state 가 되며, 따라서 압력을 조절하고 온도를 32 도 이하로 유지 하였다. 실제 실험상의 온도는 20 도로 유지가 되었다. 본 실험에서는 sat. 압력을 1000psi, 3000psi, 5000psi 로 조절하였으며 온도는 일정하게 20 도로 유지하였다.

Sat. 압력	1000psi	3000psi	5000psi
Sat. 시간	48 시간	48 시간	24 시간
Sat. 온도	20 켈	20 켈	20 켈
State	Gas	Gas	Gas

Fig. 3 Saturation Conditions

위의 saturation 조건 표에서 충전 온도를 같게 함으로써 각 조건 모두 같은 blowing agent 상태를 갖게 하였다. 또한 포화 시간은 1000psi 기준으로 40 시간 이상이면 fully saturation 이 된다는 연구를 참조 하였다. 따라서 1000psi 일 때를 기준으로 하여 포화 압력이 높아지면 포화 시간은 줄어들 것이며 3000psi 조건에서는 40 시간 이하에서도 포화충진 될 것으로 보았으며 5000psi 조건에서도 같은 충전 시간을 적용해야 하지만 실험 장치상의 문제로 인하여 24 시간 이상 충전하기는 무리가 있기 때문에 최대 24 시간 충전으로 하였다. 다시말해 충전 압력이 매우 높은 조건이기 때문에 현재 sealing 재료로 쓰고 있는 O-ring 이 고압 상태에서 25 시간 이상을 견디지 못하는 한계가 있었다. 그러나 5000psi 조건에서는 충전 시간이 24 시간 이상이면 fully saturated 되었다고 볼 수 있기 때문에 실험 결과에는 큰 오

차가 없을 것으로 가정하였다. 가스 충전 시간을 길게 한 이유는 세조건 모두에서 fully saturate 하기 위함이고 모든 조건에서 포화 상태를 만들고 같은 포화상태에서 압력의 차이만을 비교 하기 위한 것이다. 위의 조건과 같이 가스 포화를 시킨 것은 포화 압력이 확산 반사에 미치는 영향을 밝히기 위한 것이며 이는 결과에서 많은 차이를 보이게 된다.

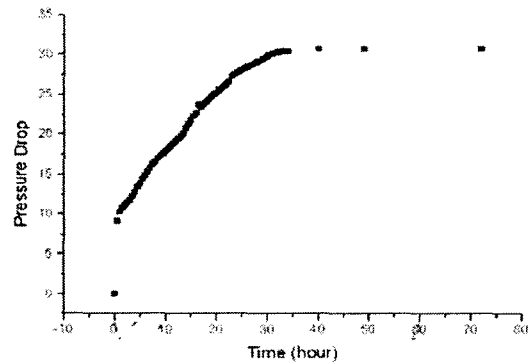


Fig. 4 Solubility, Fully saturating time

3.2 Foaming conditions

PP 수지의 T_m 은 170 도 이다. 발포온도는 melting 온도 부근에서 잡히는 것이 일반적이다. 따라서 PP 의 경우 150~160 도 부근에서 발포를 시행 하였으며 MCPET 와 비교 하기 위하여 시편의 두께는 똑같이 1mm 로 하였다. 이는 시편의 두께가 커질수록 반사율이 증가하는데 이것의 이유는 빛의 투과량이 작아지기 때문이다.

4. 결과

3.1 Diffusive Reflectivity

실험 결과 PP 의 반사율은 황산바륨 반사판을 100% 기준으로 하였을 때 약 90%선에서 유지되고 있다. 실험 비교 대상으로 사용된 MCPET 의 경우는 황산바륨 기준으로 99%를 보이고 있다. 확산 반사율은 가시광선 영역의 반사율만을 가지고 나타내며 550nm 파장 값을 대표값으로 하고 있다. 아래의 그래프에서 x 축은 foaming 온도를 나타내며 각 그룹별로 좌측에서부터 140 도 150 도 160 도 의 발포 온도 조건을 가지는 시편에 대한 결과 그래프이다. 또한 시간으로 나타내어져 있는 것은 발포 시간이며 5 초 단위로 조건이 주어져 있다.

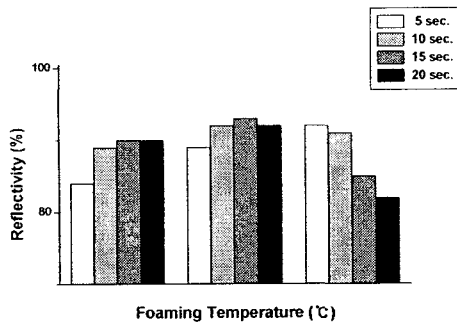


Fig. 5 Diffusive Reflectivity

4. 결론 및 고찰

포화 조건과 발포 조건에 따라 반사율이 변화하는 경향을 보이고 있다. 이는 셀의 크기와 밀도와 관계가 되지만 완전하게 비례하는 결과는 보이지 않는다. 즉, 셀 밀도가 높아지고 셀 크기가 작아지는 것이 MCPs의 궁극적인 목적이나 반사율의 특성은 fine cell을 형성하는 것과는 별개의 특성으로 보여진다. 이는 기본적으로 확산 반사가 일어나는 것이 서로 다른 매질을 통과할 때 빛의 굴절을 통한 것이기 때문이다. 따라서 확산 반사율을 높이는 최적의 조건이 존재한다는 결론을 내릴 수 있다. 셀 밀도와 셀 크기의 최적 값을 얻어 내기 위하여 최적의 포화 압력과 발포 온도 조건을 찾는 연구가 필요하다. 추후 높은 확산 반사율을 얻기 위한 최적의 조건 도출에 관한 연구를 진행하고 재료의 특성을 이용한다면 좋은 결과를 기대할 수 있을 것이다.

참고문헌

1. Sung W. Cha, "New Process for forming a Three-dimensional Polymer product and foaming microcells at ambient temperature," S.M. Thesis in Mechanical Engineering, M.I.T.1994.
2. C.B. Park and N.P. Suh, "Rapid Polymer/Gas Solution Formation for Continuous Processing of Microcellular Plastics," ASME Transactions, Journal of Manufacturing Science and Engineering, Vol. 118, No. 4, pp. 639-645, 1996.
3. Laurent M. Matuana, Chul B. Park, John J. Balatinez, "Effect of cell Morphology on the Properties of microcellular foamed PVC/WOOD-FIBER composites", ASME, MD_Vol. 76, 1996.
4. Kumar, V., "Process Synthesis for Manufacturing microcellular Thermoplastic parts: A case Study in Axiomatic Design," PH. D. Thesis in Mechanical

Engineering, Massachusetts Institute of Technology, 1988.

5. Sung-Woon Cha, Sang-Jo Lee, Jae-Dong Yoon, "General Trend of Microcellular Foaming Process", 2nd Korea-Australia Workshop on Manufacturing Technology pp.131-136, 1999