

Quenching 을 이용한 1 μ m 미만의 Cell 형성

이병희*(연세대 대학원 기계공학과), 차성운(연세대 기계공학과)

Formation of cell under 1 μ m by quenching

B. H. Lee* (Mecha. Eng. Dept. Yonsei Univ.), S. W. Cha (Mechanical Eng. Dept., Yonsei Univ)

ABSTRACT

Micro Cellular Plastics create a sensation at polymer industrial for lowering product cost & overcoming a lowering of mechanical intensity. Reduction of MCPs cell size increases the intensity of MCPs. This research based on the experiment about cell size reduction method. At this study, Quenching & Pressure foaming process are introduced to one of methods. Conclusion of study is that Quenching process is the simplest process for nano cell formation.

Key Words : MCPs (초미세 발포 플라스틱), Cell Size (셀 크기), Quenching (급속냉각)

1. 서론

고분자 재료는 금속이나 세라믹 재료에 비해 단기간에 현대 사회에 널리 이용되고 있는 재료이고, 그 발전 속도도 기하급수적으로 늘어나고 있다. 초근 제품의 경량화 요구에 따라 고분자 재료에 대한 발포기술이 개발되게 되었고, 그 결과 제품의 경량화 이외에도 발포제품의 기포형성으로 인한 원재료비의 절감과 단열효과 등의 부수적인 장점을 얻게 되었다. 그러나, 일반적인 발포기술은 기포가 고분자 재료내에 균일하게 분포하는 것이 아니기 때문에, 부분적으로 취약한 부분을 만들어 내고 그 결과로 충격강도, 인성과 같은 기계적 강도의 저하와 같은 단점도 가져다 주었다.

이와 같은 단점을 극복하기 위해 개발된 초미세 발포기술은 기포의 직경크기가 10 μ m 이하인 작은 셀이 재료 내에 고르게 분포되도록 하여, 기존의 발포재료보다 나은 기계적 특성을 유지하도록 하였다. 그 결과, 제품의 재료비를 절감하기 위해 연구된 MCPs 는 기존의 발포기술과는 달리 재료의 기계적 강도 저하를 극복하고 충격 강도와 인성의 향상을 가져왔다. 그리하여, 현재 국내의 자동차업체의 범퍼 및 내장재료의 사용을 시작으로 산업의 다각적인 분야에 이용될 예정이다. MCPs 는 앞으로 자동차분야 이외에도 플라스틱제품이 사용되는 여러 산업분야로 그 수요가 높아지기 때문에, MCPs 의 기계적 특성 중 강도측면에 대한 연구진행은 게

속되어야 한다.

MCPs 의 강도는 cell size 의 최소화가 이루어질수록 증가하는 메커니즘에 목표를 두고, cell size 를 감소시키는 방안을 찾아보는데 본 실험의 목적이 있다. 본 실험에서는 고압의 상태에서 solubility 를 증가시키면서, cell size 의 감소를 노리기 위해 두 가지 실험을 하였다. 첫번째는 gas 를 polymer 에 용해시킨 후, 압력을 가한 지점에 온도를 가하여 압력 부위의 cell size 를 줄이는 방법이고, 또 다른 하나는 gas 가 용해된 polymer 에 온도를 일정시간 가하고 그 후, quenching 공정을 통해 cell size 를 줄이는 방법이다. 두 실험을 통해, quenching 을 통한 방법이 cell size 를 줄이는 데, 보다 효과적임을 확인할 수 있었다. 본 실험의 목적은 cell size 를 1 μ m 에서 nano size 로 끌어내리는 공정이 가능한지 타진해보는 것으로, 추후 MCPs cell 과 관련한 연구 및 개발에 도움이 되리라 생각한다.

2. 이론

2.1 MCPs (초미세 발포 플라스틱) 생성 과정

MCPs 는 기체확산에 의한 Solubility 과정, Cell nucleation, Cell growth 의 과정을 거쳐게 된다. 본 실험에선 Cell growth 과정 전후로 물리적 압력이나 Quenching 을 이용하여 셀 성장을 억제하는 효과를 적용해보고자 한다.

2.1.1 Solubility 과정

Gas (CO₂)의 Polymer 용해과정은 고압상태에서 이루어진다. 이 과정은 Polymer matrix 에서 기체의 확산(Diffusion)에 의해 지배된다. Polymer 안에서의 기체의 확산은 매우 느리게 이루어진다. 이 용해과정을 촉진하기 위해서는 고압용기 내부의 CO₂ 압력을 높임으로서 그 효과를 만들어 낸다. 또한, 용해과정에서의 온도와 압력의 관계를 통해, Super Critical Fluid 상태를 만들어 내어, 보다 높은 용해도를 만들어내기도 한다.

2.1.2 Cell nucleation 과정

Solubility 과정 이후의 과정은 Cell nucleation 과정이다. 이는 CO₂ 가 용해된 Polymer 의 열역학적 불안정성 유도에 의해 이루어진다. 즉, 온도와 압력의 조절을 통해 Solubility 가 낮아지면서 이루어진다. 시스템은 자유에너지가 낮은 상태로 되려고 하는 경향이 있는데 이 자유에너지는 기포 핵의 형태로 기체분자 덩어리로 귀착된다. 기포 핵 형성은 기체분자들이 확산하는 평균자유거리를 작게 한다. 기포 핵 생성 절차는 물질의 셀 형태를 더 넓은 범위에서 물질의 속성들을 결정짓는다는 점에서 미세발포 수지 생산에 중요한 의미를 갖는다.

2.1.3 Cell growth 과정

일단 셀이 생성되면, 별다른 장애가 가해지지 않으면 셀은 성장한다. Polymer 에 녹아있던 가스분자는 핵이 생성된 셀 안으로 확산된다. 기포의 성장과정은 성장시간, 시스템의 온도, Polymer 모체에 적용된 정수압이나 응력, 과포화 상태 정도, 가스가 용해된 Polymer 의 점탄성 속성 등에 의해 영향을 받는다.

본 연구에서 적용되는 물리적 압력과정은 Polymer 에 적용되는 응력에 의해 셀 성장을 억제할 수 있을 거라는 예상에서 실시되는 실험이다.

또한, Quenching 과정은 시스템의 온도를 낮춤으로서 셀 성장을 억제해 보고자 하는 실험이다.

2.2 Polymer 재료의 선정

Table 1. Solubility of polymers (under same conditions)

	The first mass (g)	The last mass (g)	Solubility (%)
PMMA	2.93	3.63	23.89
PC	2.43	2.78	14.40
A-PET	2.20	2.35	6.82
C-PET	2.17	2.33	7.37

Solubility (기체용해도)가 높은 Polymer 의 경우, 셀 형성 확률이 보다 높기 때문에 Solubility 가 높은 Polymer 를 사용하게 되었으며, 그 재료로 PMMA 를 선택하게 되었다.

3. 실험

3.1 Batch process

일반적인 발포공정은 다음 그림과 같이 이루어진다. 우선 고체 Polymer 시편에 고압의 CO₂ 가스를 용해시키는 Solubility process 와 이 시편을 일정 발포온도를 갖는 용액에 노출시켜 발포시키는 Foaming process 을 포함한다.

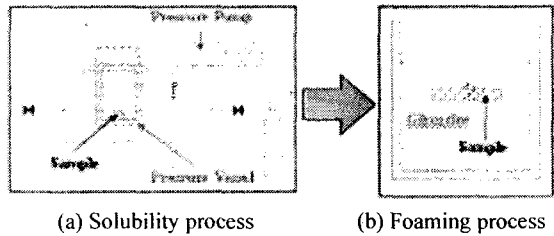


Fig. 1 Batch process

본 실험에서는 셀 크기를 줄이기 위해, 압력발포 공정과 Quenching 공정을 적용하였다.

압력발포 공정은 위의 일반적인 Batch 공정 중, Solubility 공정 이후에 시편에 압력을 가한 후, Foaming 공정을 적용하는 것이다.

Quenching 공정은 일반적인 Batch 공정 중, Foaming 공정 이후에 Quenching 을 적용하는 것이다.

3.2 압력발포를 이용한 PMMA Cell

셀 크기를 줄이는 방안으로 우선, 원하는 부위에 압력을 가한 후, 온도에 의해 발포를 형성하였다.

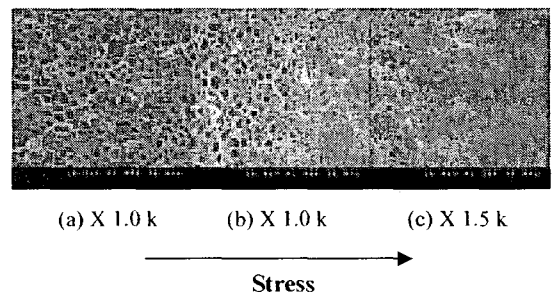


Fig. 2 Cell size reduction by stress

본 실험의 Solubility 공정 조건은 3000 psi CO₂ 에

6 시간 동안 시편을 넣어 용해시켰고, 이 시편의 Solubility 는 26.5 wt% 이었다. Batch 용기의 온도는 32 °C 였다.

가한 압력은 190 psi 로 본 실험에서 최대로 가한 압력이다. 물리적 압력을 가한 시간은 5 sec 이고, 온도에 의한 발포시간은 0, 1, 3, 5 sec 로 변화를 주었다. 발포온도는 45 °C 이다.

그림 2 는 물리적 압력에 의한 셀크기의 변화를 보여주는 SEM 사진이다.

그림 (a)는 물리적 압력이 가해지지 않은 영역이고, (b)와 (c)는 물리적 압력이 가해지는 부분이 포함된 그림이다. (a)에서 (c)로 가면서 물리적 압력이 가해지는 부분이 보여진다. 셀의 크기는 물리적 압력이 없는 부분에서 6 탸 이고, 물리적 압력이 가해지는 부분은 1탸 로 점차 줄어들고 있다. 위의 그림은 발포시간을 5 sec 로 한 압력발포시편이다. 이러한 변화는 이 조건에서만 나타났으며, 이 외의 조건에서는 셀의 형태가 보이지 않았다.

3.3 Quenching 를 이용한 PMMA Cell

Quenching 공정은 앞서 설명한 바와 같이, 일반적인 Batch 공정 이후, 시편을 드라이아이스에 급랭하는 공정이다. 이를 통해, 온도에 의해 발포된 셀의 크기가 계속 커지는 것을 억제하는 효과를 기대한 것이다. 본 실험 조건은 다음과 같다.

우선, Solubility 공정의 조건은 3000 psi CO₂ 에 6 시간 동안 시편을 넣어 용해시켰고, 이 시편의 Solubility 는 21.9 wt% 이었다. Batch 용기의 온도는 21 °C 였다.

발포 및 Quenching 유무의 조건은 다음 표와 같다.

Table2. Foaming & Quenching condition of samples

	Sample 1	Sample 2	Sample 3
Foaming time (sec)	2	2	10
Quenching	○	X	X

발포온도는 47 °C 이고, Quenching 온도는 -80 °C 이다. 시편 1 은 2 sec 간의 발포 후, Quenching 공정은 거쳤으며, 시편 2 는 2 초간의 발포 후, Air-cooling (19 °C)를 거쳤다. 또한, 시편 3 은 10 초 간의 발포 후, Air-cooling (19 °C)을 거쳤다.

그림 3 의 SEM 사진을 보면, 각 조건에서의 셀 크기의 변화를 알 수 있다. 우선, 시편 1 의 경우, 셀의 크기가 전반적으로 100 ~ 400 nm 정도로 분포하고 있으며, 시편 2 의 경우는 800 nm ~ 1.2 탸 정도의 분포를 갖고 있다. 또한, 시편 3 의 경우는 500 ~ 800 nm 정도의 셀 크기를 갖고 있다.

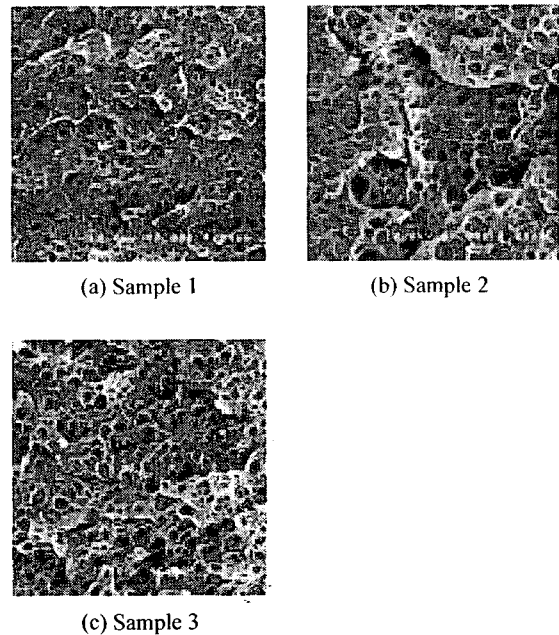


Fig. 3 Cell size reduction by Quenching (X 7.0 k)

4. 실험결과 및 분석

물리적 압력적용을 통한, 압력발포를 이용한 셀 크기 감소효과는 유효한 것으로 보여진다. 압력이 주어지지 않은 구간에서의 셀 크기는 6 탸 정도인데 비하여, 압력이 가해지면서 점점 셀 크기가 감소하여, 1 탸 정도로 셀 크기가 작아지는 경향을 보였다. 보다 큰 압력을 가한다면, 보다 작은 셀 크기를 유도해 낼 수 있으리라 생각된다.

급속냉각, 즉 Quenching 공정을 이용한 셀 크기 감소효과 또한 유효한 것으로 보인다. Quenching 을 적용한 시편 1 의 셀 크기가 100 ~ 400 nm 정도인데 비하여, 나머지 시편의 경우, 이 보다 큰 셀 크기를 가지고 있음을 알 수 있다. 그러나, 시편 2 와 3 을 비교해 볼 때, 충분한 발포시간을 가진 시편 3 의 셀 크기가 시편 2 의 셀 크기 보다 작은 이유는 충분한 발포시간 동안 보다 많은 셀이 생성되어, 셀의 팽창을 막을 수 있었던 것으로 보여진다.

5. 결론

2 가지의 공정, 즉 압력발포공정과 Quenching 공정을 통해, 셀 크기의 감소를 유도할 수 있었다. 그러나, 두 공정을 비교해 볼 때, 압력발포공정은 매우 큰 물리적인 압력을 가해야 하는 어려움이 있으며, 시편의 손상 그리고, 셀 크기가 감소한 시편을 얻는 제작 효율이 떨어지는 단점을 가지고 있다. 이에 비해, Quenching 을 이용한 공정은 드라이아이스의 급속냉각을 통해, 셀 크기를 100 ~ 400 nm 로

줄일 수 있었다. 즉, Quenching 공정의 경우, 압력발포의 결과와 비교하여 보다 간단한 공정으로, 간단한 공정을 통해 작은 셀을 형성할 수 있었다. Quenching 공정의 단점은 완전 발포의 경우에 비해, 셀의 밀도가 적다는 것이다. 이는 급속냉각이 셀의 성장을 억제하는 효과를 가져오기 때문인 것으로 보여진다. 이를 위해, 발포 온도 및 시간과 Quenching 온도 및 시간의 관계에 대한 보다 많은 연구를 진행할 것이다. 또한, Super critical Fluid 상태에서 CO₂ 가 용해된 시편의 Quenching 공정의 연구도 필요하다.

후 기

본 연구는 학술진흥재단의 지원을 통해 이루어지는 과제인 일환이다. 과제 번호는 2004-8-0196 이다.

참고문헌

1. Yi Zhang, Kishore K. Gangwani, Richard M. Lemert, "Sorption and swelling of copolymers in the presence of supercritical fluid carbon dioxide," *Journal of Supercritical Fluids*, pp 115~134, 1997
2. Paul Handa, Zhiyi Zhang, "Manufacturing foams by stress-induced nucleation," United states patent, 1998
3. Kimberly F. Webb, Aryn S. Teja, "Solubility and diffusion of carbon dioxide in polymers," *Fluid Phase Equilibria*, pp 158~160, 1999
4. Vipin Kumar, Krishna Nadella, and Wei Li, "Production of thick microcellular thermoplastic sheets for load bearing application," *Polymer-Supercritical Fluid Systems and Foams (P-(SF)²*, Tokyo, Japan, pp. 25~31, 2003
5. Dae Jin Jeong, Sung Woon Cha, Jae Dong Yoon, "Weight Change of Microcellular Plastics by Using nitrogen Gas," *KSPE*, pp 196-201, 2000
6. Colton J. S. and Suh N. P., "The Nucleation of Microcellular Thermoplastic Foam," Ph. D. Thesis in Mechanical Engineering, Massachusetts Institute of technology, pp 12~16, 1985