

가스를 포함하는 고분자 재료(PETG)의 유리전이온도 변화

차 성 운* · 윤 재 동**
(1998년 11월 24일 접수)

Change of Glass Transition Temperature of PETG Containing Gas

Sung Woon Cha and Jae Dong Yoon

Key Words: Microcellular Foam(초미세 발포), Glass Transition Temperature(유리전이온도), Gas Absorption(가스 용해)

Abstract

The industries use polymer materials for many purposes because they have many merits. But these materials' costs take up too much proportion in overall cost of products that use these materials as their major material. So it is very economical for polymer industries to reduce these costs. Microcellular foaming process appeared in 1980's to solve this problem and it proved to be quite successful.

This process uses inert gases such as CO₂, N₂. As these gases are dissolved into polymer matrices, many properties are changed. Glass transition temperature is one of these properties. DSC, DMA are devices that measures this temperature, but these are not sufficient to measure the temperature of polymer containing gas. In this paper, we devised a new tester that uses magnetism. We used this device to acquire data of the change of glass transition temperature and made Cha-Yoon model that can predict the change of glass transition temperature. Using this model, the change of this temperature can be estimated as a function of weight gain of gas. Cha-Yoon model proved that Chow's model is inappropriate to predict the change of glass transition temperature of polymer matrices containing gas.

기호설명

- b : 시편의 폭
- E : 재료의 탄성 계수
- h : 시편의 두께
- I : 관성 모멘트
- M_d : 희석액 또는 가스의 분자량
- M_p : 순수 고분자 재료의 분자량
- P : 자석의 무게

- R : 가스 상수
- T_{g0} : 순수 고분자 재료의 유리전이온도
- T_g : 희석액 w(%)가 고분자 재료에 용해되어 있을 때의 유리전이온도(Chow's model) 또는 w(%)만큼의 가스가 고분자 재료에 용해되었을 때의 유리전이온도(Cha-Yoon model)
- w : 희석액의 고분자 재료에 대한 농도 또는 가스의 고분자 재료에 대한 용해량(%)
- z : 조정 상수(1 또는 2)
- α : 고분자 재료와 가스에 의해 정해지는 재료 상수(PETG와 이산화탄소의 경우 : 1)
- β : 무차원수

* 회원, 연세대학교 기계전자공학부
 ** 회원, 연세대학교 대학원 기계공학과
 E-mail : paulyoon@motal.yonsei.ac.kr
 TEL : (02)361-4811 FAX : (02)364-6769

ΔC_p : 유리전이온도에서의 비열 변화

δ : 시편의 처짐량

ρ : 고분자 재료의 비중

θ : 무차원수

1. 서 론

고분자 재료는 산업계에서 널리 사용되고 있으며 지금도 그 응용 분야를 넓혀가고 있다. 이 재료들의 제조법에는 사출, 압출, 열성형과 같은 방법들이 널리 사용되고 있다. 이 공법들에 있어 수지 성형 온도는 가공에 필요한 열에너지와 밀접한 관계를 가지게 되기 때문에 이 온도를 낮추는 것은 가공비를 낮추는 하나의 방법이다. 사출, 압출 성형법에 있어서 수지 성형 온도는 유리전이온도 변화에 의해 간접적으로, 열성형(thermo-forming)에 있어서는 직접적으로 영향을 받기 때문에 유리전이온도는 고분자 산업에 있어 중요한 고려 인자가 된다.⁽⁵⁾

1988년 Kumar⁽⁴⁾는 발포 온도의 변화에 대한 초미세 발포 고분자 제품들을 만들어 발포 온도에 의한 영향을 고찰하였고, 이 결과를 이용하여 발포 온도와 발포와의 관계를 규명하였다. 또한, 열성형을 이용하여 3차원 형상을 갖는 초미세 발포재를 기존 고분자 재료의 유리전이온도 이상의 온도에서 만들어 내었다.

1994년 Cha⁽²⁾는 고분자 재료의 유리전이온도가 가스의 포화량에 반비례적으로 감소함을 실험적으로 알아내고 이를 이용하여 열을 가하지 않은 상온에서의 열성형이 가능하도록 하는 공법을 개발하여 3차원 형상을 갖는 초미세 발포 제품 상온에서 만들어 내었다.

1994년 Baldwin⁽¹⁾은 유리전이온도 측정장치인 DSC(Differential Scanning Calorimetry)를 이용하여 가스가 들어있는 상태에서의 유리전이온도를 측정하였다. 이 측정 결과를 Chow's model과 비교하여 실험값이 이 모델값보다 동일 무게의 가스에 대해서 더 낮은 값의 유리전이온도를 갖게 됨을 보였다.

이와 같이 종래의 연구들은 가스가 고분자 재료 내부에 용해되면 유리전이온도가 낮아지게 되는 것을 실험적으로 밝혀 내었다. 종래의 유리전이온도 측정 장치들은 가스가 들어있는 상태에서

는 사용할 수 없음은 물론 압력을 제거한 뒤 가스가 포화된 시편의 유리전이온도를 압력의 유지 없이 측정한다는 것은 많은 오차들을 수반하기 때문에 정확한 값의 유리전이온도를 측정할 수가 없게 된다. 그러나 가스가 들어있는 상태에서 유리전이온도를 측정할 수 있다면 가스가 용해됨으로 인해 일어나는 수지의 성형 온도 변화를 예측할 수 있으며 열성형과 같이 고분자 재료의 유리전이온도를 직접 이용하는 공법에 유용하게 사용할 수 있다.

따라서, 고압 하에서 유리전이온도를 직접 측정할 수 있는 새로운 장치가 필요하게 되며 이러한 고분자 재료들에 대해서 이 변화를 예측할 수 있는 식도 또한 필요하게 된다. 본 논문에서는 고압상태에서의 유리전이온도를 측정할 수 있는 새로운 장치를 개발하고 이를 이용하여 유리전이온도의 변화를 예측할 수 있는 새로운 식을 모델링하고자 한다. 그리고 기존에 초미세 발포 연구팀들이 사용하였던 Chow's model과 비교하여 새 모델을 비교함으로써 Cha-Yoon model의 우수성을 보이고자 한다.

2. 이 론

2.1 Chow's model

1980년 Chow⁽³⁾는 고분자 재료에 희석액을 섞었을 때 유리전이온도가 어떻게 변화하는 지를 예측할 수 있는 식을 모델링하였고 이를 실험적으로 뒷받침하였다. 이 식이 초미세 발포의 경우처럼 가스가 들어간 상태의 고분자 재료의 유리전이온도를 예측하기 위한 것은 아니었으나, 가스를 포함하고 있는 상태의 유리전이온도를 예측할 수 있는 식이 없었기 때문에 지금까지는 초미세 발포의 경우에도 이 식을 사용하여 유리전이온도의 변화를 예측하였었다.

이 식은 다음과 같이 표현된다.

$$\ln \left(\frac{T_g}{T_{g0}} \right) = \beta \{ (1 - \theta) \ln(1 - \theta) + \theta \ln \theta \} \tag{1}$$

여기서,

$$\theta = \frac{M_P}{zM_d} \frac{w}{1-w} \cdot \beta = \frac{zR}{M_p \Delta C_p}$$

이며 모두 무차원 변수이다. 여기서 T_g , T_{g0} 는

절대 온도이다.

2.2. Cha-Yoon model

유리전이는 고분자 재료가 갖는 하나의 성질로서, 고분자를 이루는 측쇄(side chains)에서의 진동, 회전, 병진 운동에 의해 일어나게 된다. 이러한 운동이 시작되는 기준 온도를 유리전이온도라 한다.

가스가 고분자 재료 내부에 용해되어 들어가게 되면 이 가스는 고분자를 이루는 분자들간의 인력을 약화시키며, 얽힘도(entanglement)를 변화시켜 측쇄에서의 분자간의 운동을 더욱 활발히 일어나도록 하는 역할을 한다. 따라서 가스가 들어가는 양이 많으면 많을수록 유리전이온도는 낮아지게 된다.

그러나, 분자량과 비중이 큰 재료일수록 고분자 재료 자체가 갖는 관성이 크기 때문에 가스에 의한 영향을 적게 받게 된다. 따라서 가스의 포화량에 의해 변화하는 유리전이온도를 예측할 수 있는 새로운 모델은 이 두 인자를 포함하여 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$T_g = T_{g0} \exp[-(M_p)^{-1/3} (\rho)^{-1/4} \alpha w] \quad (2)$$

여기서 T_g , T_{g0} 는 섭씨 온도이다. α 는 이산화탄소가 PETG 재료의 유리전이온도 변화에 얼마나 큰 영향을 주는 지를 정해주는 가중치이다. 식 (2)에서 알 수 있듯이 가스가 포함된 고분자 재료의 유리전이온도는 가스의 용해량에 반비례한다.

2.3 처짐량 계산식

Fig. 1과 같이 중앙에 집중하중 P 가 작용할 때 시편의 처짐량은 다음과 같다.⁽⁶⁾

$$\delta = \frac{PL^3}{48EI} \quad (3)$$

여기서, P 는 자석의 무게 92.52g중(92.52gx 중력 가속도), L 은 시편의 길이로 59mm, I 는 시편의 관성 모멘트($\frac{1}{12}bh^3$), b 는 시편의 폭 6.4mm, h 는 시편의 두께 1mm이며, E 는 온도에 의해 변화하

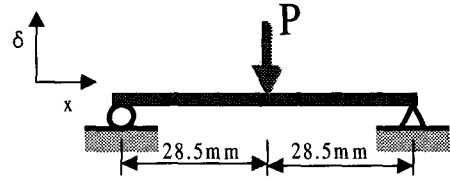


Fig. 1 Deflection of a simply supported beam with concentrated load P

Table 1 Properties of PETG material

SIMBOL	PETG
$T_{g0}(\text{°C})$	76*
$M_p(\text{g/mol})$	208
$\Delta C_p(\text{J/g °C})$	0.317**
$\rho(\text{g/cm}^3)$	1.34

*, ** DSC-7 분석기(Perkin Elmer)를 이용하여 20°C/min의 속도로 측정하였음.

는 재료의 탄성계수이다. 식 (3)은 탄성율이 작아지면 처짐량이 더 커짐을 보여준다. 이 실험에서는 재료의 탄성계수를 제외한 다른 값들은 일정 상수이기 때문에 처짐량에 영향을 주는 것은 재료의 탄성계수이다.

3. 실험

3.1 PETG의 물성

이 실험에 사용된 시편은 PETG(glycol modified polyethylene terephthalate; Eastman Co.)이며 Table 1은 Chow's model과 Cha-Yoon model에 필요한 본 실험 재료의 유리전이온도와 분자량, 유리전이온도에서의 비열의 변화, 그리고 밀도를 보여준다.

Fig. 2는 유리전이온도를 기점으로 하여 급격한 변화를 보이는 재료의 탄성계수를 나타내는 PETG의 DMA (Dynamic Mechanical Analysis) 결과이다. PETG의 분석 결과를 보면 70°C 부근에서 탄성계수가 900MPa에서 수 MPa로 급격히 저하됨으로 식 (3)에 의해 동일 무게에 대한 처짐량이 순간 증가하게 된다. 본 연구의 실험 장치는 이 처짐량의 급격한 증가를 이용하는 것이다.

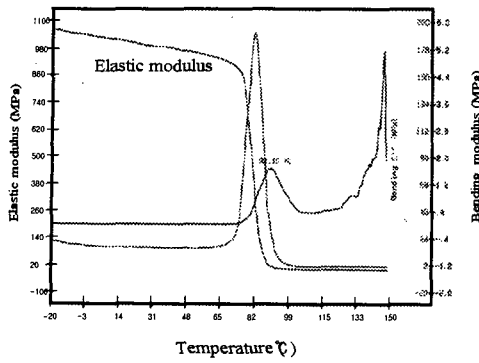


Fig. 2 DMA(Dynamic Mechanical Analysis) of PETG material

3.2 용해량 측정

가스의 용해량은 온도와 압력, 용해 시간, 그리고 고분자 재료와 가스의 상호 관계에 따라 정해지는 값이다. 이를 측정하기 위해서는 우선 가스에 용해되지 않은 시편의 무게를 측정하고 그 시편을 고압력용기 내에 넣고 가스를 주입한 다음 온도와 압력을 조절하고 일정 시간을 유지시킨 후, 시편을 꺼내어 무게를 측정한다. 고압력용기에 넣기 전의 시편 무게와 고분자 재료 내에 일정 시간 가스가 용해되어 들어 간 후의 무게 차이가 고분자 재료 내부에 용해된 가스의 양이 된다.

3.3 유리전이온도 측정

고온·고압 환경 하에서 유리전이온도 변화를 측정하기 위해서 Fig. 3과 같이 스테인레스강을 사용하여 고압력용기를 제작하였으며, 고압력용기 내부에서의 변화를 관찰할 수 없기 때문에 고압력용기 내의 자석의 변화를 외부에서 측정하는 방법을 사용하였다.

이산화탄소 실린더에서 공급된 가스는 주입구(inlet)를 통해서 고압력용기 안으로 들어온다. 이 공급된 가스를 밸브로 내부에 밀폐시키고 압력계와 열전대를 통하여 고압력용기 내의 환경을 검출한다. 고압력용기 바깥 부분에는 자장의 변화를 검출할 수 있는 리드 스위치(lead switch)를 포함하는 회로를 구성한다. 여기서 사용한 리드 스위치는 자장의 세기가 임계(threshold) 값 이상이면 연결되고 그 이하이면 연결이 끊어지게 된다. 따라서, 고압력용기 내부의 온도가 고분자 재

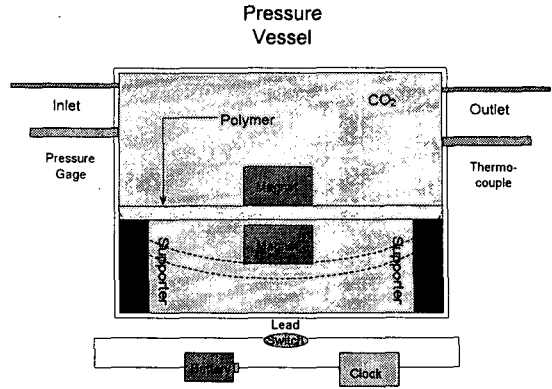


Fig. 3 A schematic diagram of a newly devised glass transition temperature detecting machine

료의 유리전이온도를 넘어서는 순간 고분자 재료의 탄성계수 값이 급격히 낮아져 시편의 처짐량이 증가하게 되어 자석이 리드 스위치와 가까워지게 된다. 자장이 리드 스위치를 연결시킬 수 있는 임계값을 넘어서게 되어 고압력용기 외부에 구성된 회로가 연결된다. 이 때의 온도를 온도 제어기로 읽는다.

실험 방법은 우선 PETG 고분자 시편 (59mm×6.4mm×1mm)을 고압력용기 내부에 설치된 양단의 지지대 위에 올려놓는다. 가스를 주입하고 고압력용기를 밀폐시킨 후 온도와 압력을 일정시간 동안 유지시켜 시편에 가스를 용해시킨다. 그리고 온도 제어기를 이용하여 온도를 높여준다. 온도가 증가하면서 어느 시점에서 자석을 지지하고 있는 시편의 탄성계수가 급격히 작아져 자석이 고압력용기 밀부분으로 처지게 되고 이로 인해 리드 스위치가 연결되어 고압력용기 밖의 회로가 흐르게 된다. 이 때의 측정된 온도가 변화한 유리전이온도가 된다.

4. 실험 결과 및 고찰

4.1 용해량 측정 결과

Fig. 4는 7.0MPa, 28°C 조건에서 용해 시간의 증가에 따른 이산화탄소 가스의 용해량이 비례적 증가함을 나타낸 그림이다. 225분 후에 약간 용해량이 약간 감소하는 것은 실험 조건에서의 포화량 근방임을 보여준다.

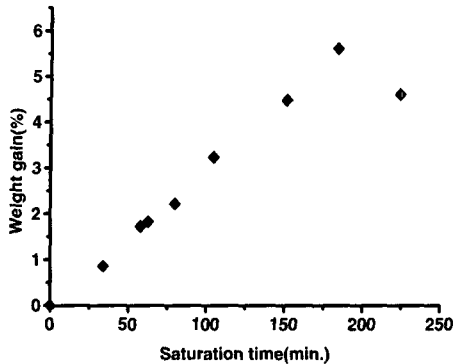


Fig. 4 Weight gain of PETG as a function of saturation time.

saturation condition : 7.0MPa, 28°C

4.2 유리전이온도 측정 결과

Fig. 5는 이산화탄소의 용해량에 따른 PETG의 유리전이온도 변화를 보여주고 있으며, 유리전이온도는 이산화탄소의 용해량이 증가할수록 감소하는 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 PETG 재료 내부에 용해된 이산화탄소 가스가 고분자 재료를 이루는 분자들 사이의 인력을 약화시키며, 측쇄를 이루는 분자들의 얽힘도(entanglement)에 영향을 주어 유리전이온도를 낮아지게 하기 때문이다.

Fig. 5에서 곡선은 Cha-Yoon model을 이용하여 얻은 것이며 PETG와 이산화탄소간의 재료 상수로 $\alpha=1$ 을 사용하였다. 재료 상수는 가스의 종류와 고분자 재료의 조합에 따라 정해지는 값이다.

가스의 용해량이 증가할수록 유리전이온도가 낮아지는 것을 알 수 있으며 이산화탄소 용해량 4.60%에서 PETG의 유리전이온도가 상온(27°C)이 됨을 알 수 있으며 용해량이 더 증가하면 유리전이온도가 더 낮아짐을 알 수 있다.

이와 같이 가스의 용해량이 어느 값 이상이 되면 유리전이온도가 상온으로 낮아지기 때문에 상온에서도 열성형(thermoforming)을 할 수 있다 (Cha).⁽²⁾

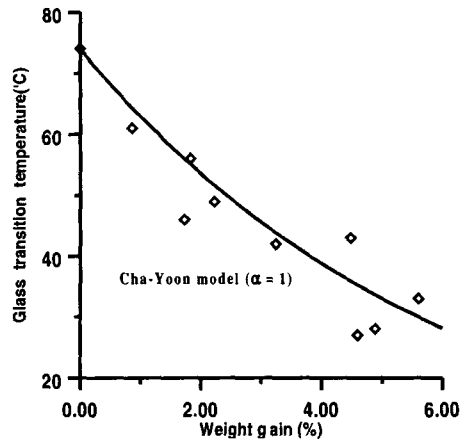


Fig. 5 Depression of the glass transition temperature of PETG as a function of weight gain of CO₂

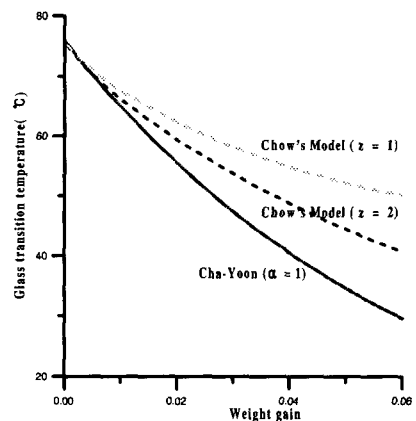


Fig. 6 Chow's model vs. Cha-Yoon model

4.3 Chow's model과 Cha-Yoon model의 비교

Fig. 6은 기존에 초미세 발포 연구팀에 의해 사용되었던 유리전이온도 변화 예측 모델인 Chow's model과 본 연구에서 제안한 Cha-Yoon model을 서로 비교하는 그래프이다.

여기서 알 수 있듯이 PETG의 경우에 있어서 Chow's model은 가스의 용해량에 대한 본 연구에서 측정된 실제의 유리전이온도 변화와는 많은 차이를 보이며 따라서 가스가 용해된 상태의

PETG의 유리전이온도 변화를 예측하는 곳에 사용하기에는 부적합하게 됨을 알 수 있다.

참고문헌

5. 결론

본 연구에서는 초미세 발포 공법과 같이 고분자 재료의 성형 시에 가스를 주입하는 공법 등에서 가스의 수지에 대한 영향을 알아보기 위하여 가스의 용해량의 증가에 대한 유리전이온도 변화를 측정하여 고온고압상태에서 고분자 재료의 유리전이온도를 측정할 수 있는 새로운 장치를 고안하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 가스의 용해량은 가스의 용해 시간에 대해서 비례적으로 증가하며 237분 후에 4.89%의 이산화탄소가 PETG 시편에 용해됨을 알았다. 또한, 가스의 용해량에 따른 PETG의 유리전이온도 변화를 측정하여 수지 성형 온도를 예측할 수 있도록 하였으며, 이 결과를 이용하여 Cha-Yoon model을 창출하였다. PETG와 이산화탄소의 경우에 재료 상수 $\alpha = 1$ 을 제시하였다.

(2) 모든 고분자 재료는 유리전이온도와 용융온도가 밀접한 관계를 가지고 있기 때문에 유리전이온도 변화에 수반하여 변화하는 용융 온도를 예측할 수 있는 새로운 모델을 제시하였으며, Chow's model과 Cha-Yoon model을 비교한 결과 Chow's model은 PETG의 경우에 있어 이산화탄소가 용해되었을 때의 유리전이온도 변화를 예측하기에는 적합하지 않음을 알 수 있었다.

후 기

본 연구는 1997년도 교육부 학술연구조성비(기 계공학 분야)에 의하여 연구되었음.

- (1) Baldwin, D.F., 1994, "Microcellular Polymer Processing and the Design of a Continuous Sheet Processing System," Ph. D Thesis in Mechanical Engineering, Massachusetts Institute of Technology.
- (2) Cha, S.W., 1994, "A Microcellular Foaming/Forming Process Performed at Ambient Temperature and a Supercellular Foaming Process," Ph. D Thesis in Mechanical Engineering, Massachusetts Institute of Technology.
- (3) Chow, T.S., 1980, "Molecular Interpretation of the Glass Transition Temperature of Polymer-Diluent Systems," *Macromolecules*, Volume 13, p. 362.
- (4) Kumar Vipin, 1988, "Process Synthesis for Manufacturing Microcellular Thermoplastic Parts: A Case Study in Axiomatic Design," Ph. D Thesis in Mechanical Engineering, Massachusetts Institute of Technology.
- (5) Strong, A. Brent, 1996, *Plastics, Materials and Processing*, Prentice Hall.
- (6) Ugal, A.C., 1991, *Mechanics of Materials*, McGraw-Hill.