

# 질소 가스를 이용한 초미세 발포 고분자 재료의 무게변화

정대진\*, 차성운\*\*, 윤재동\*\*\*

## Weight Change of Microcellular Plastics by Using Nitrogen Gas

Dae Jin Jeing\*, Sung Woon Cha\*\*, and Jae Dong Yoon\*\*\*

### ABSTRACT

There is a great demand for reducing the amount of material used in mass-produced plastics parts, for material cost constitutes a large percentage of the total cost of a product, up to 75%. It may be noted that the price of plastics is directly related to the price of petroleum. Material reduction therefore decreases the amount of oil needed for the manufacture of plastics and thus help conserve this natural resource. Therefore microcellular foaming process(MCPs) was studied for solving this problems alternatively in 1980's at M. I. T.

Until now in microcellular plastics processes carbon dioxide gas was mainly used for microcellular foaming. Because carbon dioxide has more solubility than any other gases such as nitrogen gas or helium gas. The purpose of the this research is measurement of changing of the microcellular plastics' weight by using nitrogen gas in injection molding and comparing weight reduction of microcellular foamed plastics for using carbon dioxide gas with nitrogen gas.

**Key Words** : Polymer(고분자 물질), MCPs(MicroCellular Plastics: 초미세 발포공정), Injection Molding (사출성형), Continuity Process(연속공정), Nitrogen gas(질소 가스)

### 1. 서론

일반적으로 플라스틱이라고 명명되는 고분자 재료(polymer)는 모든 산업에서 사용되고 있다. 고분자 재료는 금속계 재료와 비교하여 값이 저렴하면서도 금속계 재료와 비교할 때 비슷하거나 또는 더 좋은 기계적 성질을 보유하면서도, 가볍고 성형이 쉽다는 장점을 갖고 있기 때문이다. 그러나 고분자 재료는 성형품 자체의 가격은 저렴한 반면에 제품 자체를 얻기 위한 재료비의 비중이 75%정도 까지 차지하며 원료가 되는 원유의 한계로 인해 가

격이 오를 것은 자명한 일이다. 이러한 단점을 극복하기 위하여 초미세 발포 공법이 연구되었다.

기존의 초미세 발포 공법은 사용하는 불활성 기체로서 이산화탄소를 주로 이용했다. 이산화탄소 가스로 성형을 했을 경우 가장 높은 발포 배율을 얻을 수 있었기 때문이다. 그러나 질소를 이용하여 초미세 발포 공법을 이루어 낼 수 있다면 압출이나 사출 등 연속공정에서 이산화탄소 가스를 매번 교체해야 하는 불편을 없앨 수 있다. 그 이유는 질소 가스가 공기 중에 78%가 존재하여 공기 중의 질소를 쉽게 얻을 수 있기 때문이다. 따라서 본 연구에

\* 연세대학교 대학원 기계공학과

\*\* 연세대학교 기전공학부

\*\*\* 연세대학교 대학원 기계공학과

시는 초미세 발포 공법을 이산화탄소 가스와 질소 가스를 사용하여 얻은 제품의 무게를 측정하여 초미세 발포가 되는 정도를 알아보고 그 이유를 고찰해 보고자 한다.

## 2. 이론

### 2.1 초미세 발포 플라스틱

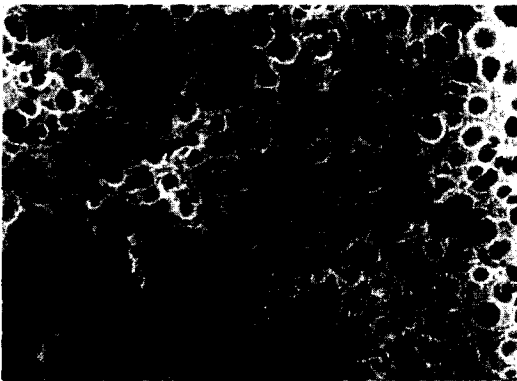


Fig. 1 Scanning electronic microscope(SEM) micrography of microcellular foamed ABS

초미세 발포 플라스틱이란 이산화탄소나 질소 헬륨 같은 불활성 기체를 고분자 재료 내부로 용해시켜 하나의 상(1-phase)을 이룬 후에 열역학적 불안정을 유발하여 재료 내에서 발포를 시킨 고분자 재료를 말한다. 이 때에 재료 내부에 생기는 기포의 크기가 마이크로미터( $\mu\text{m}$ ) 단위이기 때문에 초미세라고 불린다.

초미세 발포 플라스틱은 가스가 들어가서 발포가 된 만큼 재료가 절감되는 장점뿐만 아니라 기존 발포의 단점으로 지적되던 불균일하고 큰 발포 기포에서 기인된 충격 강도와 인장 강도 등 기계적 성질이 개선된다는 장점도 지닌다.

또한 초미세 발포 플라스틱의 경우에 단위 체적당 ( $\text{cm}^3$ )  $10^9 \sim 10^{15}$ 개 정도의 기포가 생성되어 외부에서 가해지는 에너지를 흡수하기 때문에 고분자 재료로서는 매우 높은 충격 흡수력을 가지게 된다.<sup>(1)</sup>

### 2.2 초미세 발포 플라스틱의 생성 원리

초미세 발포는 고분자 재료-가스 용액 형성, 미세 기포의 핵 형성, 기포의 확산 성장의 과정으

로 이루어지며, 높은 온도에서만뿐만 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 rate)같은 물리적 특성이 변화된다고 알려져 있다. 이때 높은 압력의 초임계 유체(supercritical fluid)를 이용하면 더 많은 양의 가스를 고분자 재료에 용해시킬 수 있다. 이렇게 만들어진 고분자 재료-가스 용액은 압력의 급격한 저하나 온도의 증가로 인한 불안정을 거쳐 셀(기포)의 밀도(cell density)가 약  $10^9 \sim 10^{15}$ (cells/ $\text{cm}^3$ ) 되는 초미세 발포 플라스틱이 된다.<sup>(2)</sup>

#### 2.2.1 고분자 재료-가스 용액 형성

고분자 재료-가스 용액은 고압 가스 상태에 놓여진 고분자 재료에 가스가 용해되면서 이루어진다. 이 용액 형성은 고분자 모체(polymer matrix)에서 기체의 확산(diffusion)에 의해 지배된다. 고분자 재료 속에서의 기체 확산은 매우 느리게 이루어진다. 이 용해 과정을 촉진하기 위해 기체 압력을 크게 하여 확산도(diffusivity)를 증가시키고, 압출이나 사출 등 연속 공정(continuous production)에 적용시킬 경우 고분자 재료-가스 시스템의 혼합은 줄무늬 두께(striation thickness)와 평균기체 확산거리(mean gas diffusion distance)를 줄여 용액 형성 시간을 줄일 수 있게 된다. 여기에서 고분자 재료가 용질(solute), 가스가 용매(solvent)인데 이러한 역할이 뒤바뀐 초미세 발포 플라스틱의 공정(microcellular foamed plastics processing)에서 중요하다.

#### 2.2.2 셀 핵 형성(cell nucleation)

초미세 발포 플라스틱의 다음 단계는 고분자 재료-가스 용액의 열역학적 불안정성 유도이다. 이것은 용액의 온도와 압력 조절에 의해 용액의 용해도(solubility)가 낮아지면서 이뤄진다. 시스템은 자유 에너지(free energy)가 낮은 상태로 되려고 하는 경향이 있는데 이 자유 에너지는 기포핵(cell nuclei)의 형태로, 기체분자의 덩어리로 귀착된다. 기포 핵 형성은 용액에서 기체 분자들이 확산하는 평균자유거리(mean free distance)를 작게 한다. 기체가 셀(cell)로 확산됨에 따라 시스템의 자유에너지는 작아진다.

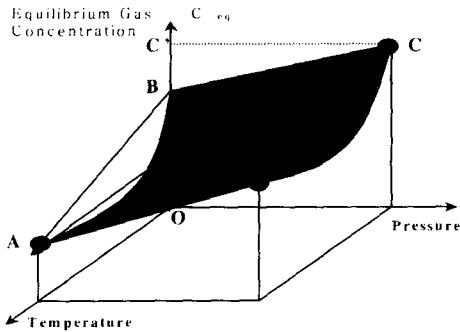


Fig. 2 Solubility of CO<sub>2</sub> in PP as a function of pressure and temperature.

기포 핵 형성 전차는 물질을 통해서 균일하게 일어날 수 있고 상 경계면(phase separation boundary)에서와 같이 높은 에너지 구간에서는 비균일하게 일어날 수 있다. 기포 핵 형성 전차는 물질의 셀 형태를 더 넓은 범위에서 물질의 속성들을 결정짓는다는 점에서 미세 발포 수지 생산에 중요한 의미를 갖는다.

### 2.2.3 셀 성장 (cell growth)

일단 셀이 형성되면, 별다른 장애가 가해지지 않으면 셀은 성장한다. 고분자 재료에 녹아 있던 가스 분자는 핵이 생성된 셀 속으로 확산된다. 셀 성장률은 확산율과 점탄성의 가스/고분자 재료 용액의 경도(stiffness)에 의해 제한 받는다. 경도가 너무 크다면, 셀은 성장할 수 없다. 이러한 경우 모체의 경도를 작게 하기 위해 온도를 높여서 경도가 낮아지도록 할 수 있다. 기포의 성장 과정은 성장시간, 시스템의 온도, 폴리머 모체에 적용된 성수압이나 응력, 과포화 상태 정도, 폴리머-가스 용액의 점탄성적 속성에 의해 조절된다.<sup>(1)-(7)</sup>

## 3. 실험

본 연구에 쓰인 재료로는 LG 케미칼의 ABS(Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Copolymer)와 PMMA(Poly(Methyl Methacrylate))로써 전자는 주로 모니터에서 많이 쓰이고 후자는 자동차용 계기판이나 전조등 등 투명한 부품에 사용되는 재료이다.

실험온도는 200℃(ABS 수지의 경우)와 210℃(PMMA 수지의 경우)이고 사용된 장치는 사출기(75ton)이다. 발포에 사용된 가스는 이산화탄소 가스와 질소 가스이다.

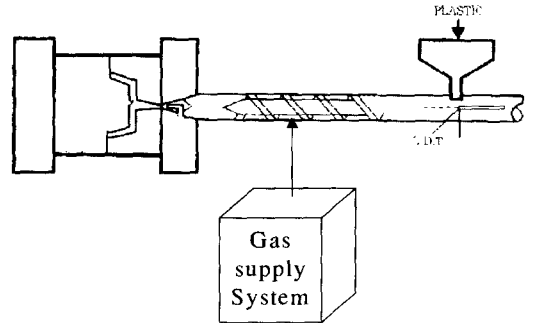


Fig. 3 Schematic diagram of test device for microcellular foamed plastics

위의 Fig. 3은 이번 연구에 사용된 실험 장치로써 기존의 사출기에 가스 공급을 위해 고안된 가스 공급 장치를 덧붙인 것이다. 가스 공급은 연속적으로 이루어지지 않고 매 시행마다 단속적으로 행해졌으며 10.35MPa(1500psi)의 압력으로 사출기 배럴 내로 주입되었으며 두 가스 모두 압력은 같았다. 또한 가스 주입 온도는 이산화탄소의 경우 50℃로 정했으나 질소 가스는 온도를 대기 상태로 유지하였다. 계량은 60%의 속도를 갖도록 하였고, 사출 압력과 속도 모두 최고 값인 99%로 하였다. 냉각 시간은 18초로 유지하였고 사출 및 보압 시간은 8초로 잡았다. 보압은 세 곳 모두 5%로 유지하였고 보압 시간은 모두 2초로 놓았다. 급형의 온도는 50℃로 유지하였으며 가스의 용해로 인한 점도의 감소로 인해 노즐 앞부분으로 고분자가 새는 것을 방지하기 위해 섷-오프(shut-off)노즐을 사용하였다. 가스의 주입 시점은 사출 후 계량이 시작되는 시점이고 가스의 주입 위치는 스크류의 압축부(compression zone)의 끝나는 지점이며 질소와 이산화탄소 모두 같은 가스 공급 장치를 사용하여 주입하였다.

Fig. 4는 이번 연구에 사용된 제품의 형상이다. 이것은 충격 시험에 사용되는 형상으로써 ASTM 규격과 같은 것이다. 본 실험에서는 ABS 수지를 사용하여 같은 성형 조건에서 기준 샘플 13개와 이산화탄소와 질소를 이용하여 얻은 샘플을 각각 13

개씩 얻어서 실험을 행하였다

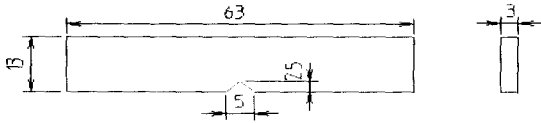


Fig. 4 Schematic diagram of mold cavity for Microcellular foamed plastics.

### 3.1 실험 결과

#### 3.1.1 ABS 수지의 경우(성형온도 200℃)

Table I, Weight of products according to kinds of gases in case of ABS alloy.

Weight Number	Standard Specimen(g)	CO <sub>2</sub> Specimen(g)	N <sub>2</sub> Specimen(g)
1	2.5	1.99	2
2	2.51	1.96	1.98
3	2.51	1.96	1.97
4	2.51	1.91	1.96
5	2.51	1.91	1.93
6	2.5	1.88	1.92
7	2.51	1.8	1.91
8	2.51	1.86	1.9
9	2.51	1.85	1.88
10	2.5	1.83	1.87
11	2.47	1.83	1.85
12	2.5	1.73	1.83
13	2.5	1.68	1.79
Average	2.50	1.87	1.91
Reduce %	0%	25.2%	23.6%

충격 시험의 경우 ABS 수지를 성형 온도 200℃로 하여 성형품을 얻었을 때 기준 시험(가스를 넣어서 발포시키지 않은 시험)의 무게는 2.47~2.51g(평균 2.50g)의 분포를 보였다. 이산화탄소를 넣어 초미세 발포시킨 시험의 경우 무게가 1.68~1.99g(평균 1.87g)의 분포를 보였고 평균 25.2% 정도(최대 32.88%) 무게가 감량된 것이다. 질소의 경우 시험의 경우 무게가 1.79~2.00g(평균 1.91g)의 분포를 보였으며 평균 23.6% 정도(최대 28.49%) 무게가 감

량된 것으로 질소보다 이산화탄소를 이용하여 초미세 발포시킨 것이 제품 무게 감량의 측면에서 더 좋은 결과를 얻을 수 있었다.

위의 결과를 전자현미경 사진(SEM)으로 보면 발포가 되지 않은 제품의 경우 Fig. 5와 같이 표면에 기포가 존재하지 않는다. 이산화탄소 가스의 경우 Fig. 6과 같이 발포가 되면 제품 내에 직경이 20~80μm이 되는 기포가 생성되는 것을 볼 수 있다. 이 cell의 부피만큼 재료가 덜 들어간 것이다. 이산화탄소의 경우 기포들이 균일한 원형을 이루지 못하고 타원형을 이룬다는 것을 알 수 있다.

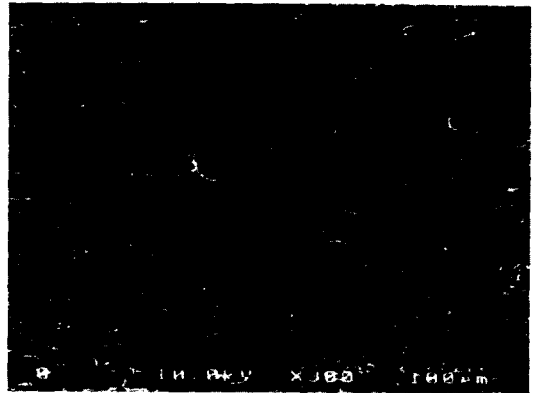


Fig. 5 Scanning electronic microscope(SEM) micrography of ABS

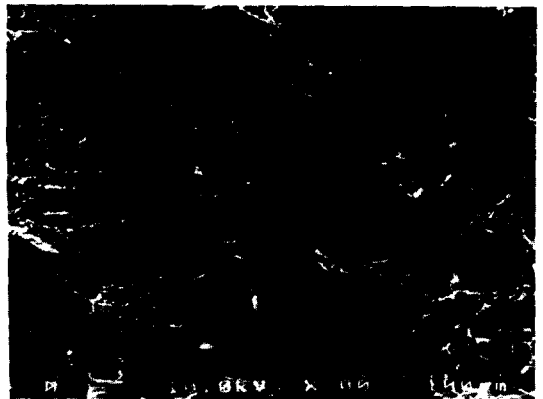


Fig. 6 Scanning electronic microscope(SEM) micrography of microcellular foamed ABS with CO<sub>2</sub>

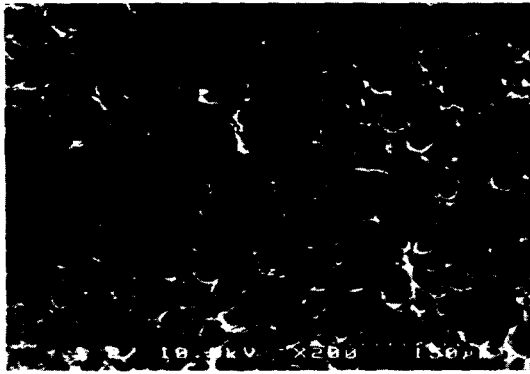


Fig. 7 Scanning electronic microscope(SEM) micrography of microcellular foamed ABS with N<sub>2</sub>

그림을 보면 질소와 이산화탄소는 다른 성질을 보임을 알 수 있다. 우선 질소는 크기가 15~20 $\mu$ m 정도로 균일한 기포가 제품 전체에 걸쳐 존재함을 알 수 있다. 다음으로 질소가 이산화탄소의 경우보다 더 원형에 가까운 형태를 이룸을 알 수 있다. 이것으로 인해 외부에서 충격을 받을 경우 균일하게 에너지를 흡수할 수 있게된다. 무게 감량은 질소가스가 적게 나왔으나 기포의 크기와 분포 정도에서는 이산화탄소보다 더 좋은 결과를 나타내는 것을 알 수 있다. 아래 그래프는 시편들에 대한 충격 강도 실험 값이다.

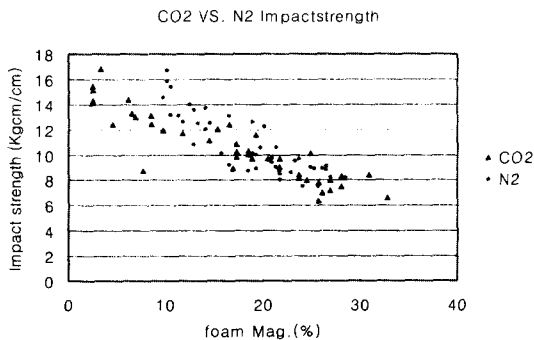


Fig. 8 Compare of impact strength sample of MCPs by using nitrogen gas with by using carbon-dioxide gas

이산화탄소 가스로 얻은 시편보다 질소 가스

로 얻은 시편의 결과가 비슷하거나 더 좋은 결과를 보이는 것을 알 수 있다.

### 3.1.2 PMMA 수지의 경우(성형온도 210 $^{\circ}$ C)

PMMA 수지의 충격 시편 성형의 경우 성형 온도를 210 $^{\circ}$ C(3:줄과 각각의 밴드 히터(band heater))로 하여 성형품을 얻었다. PMMA 수지가 ABS 수지와 성형 조건이 틀린 까닭은 PMMA 수지의 성형 온도 범위가 210~240 $^{\circ}$ C 정도로 ABS(성형 온도 170 $^{\circ}$ C~210 $^{\circ}$ C) 수지보다 높기 때문이다. ABS와 비슷한 성형 조건을 위하여 본 연구에서는 가장 낮은 온도 영역인 210 $^{\circ}$ C를 선택하였다.

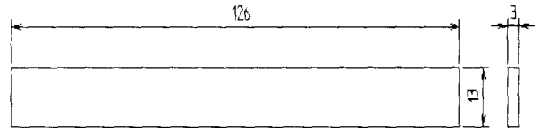


Fig. 9 Schematic diagram of mold cavity for Microcellular foamed plastics.

위의 Fig. 8는 이번 연구에 사용된 제품의 형상이다. 이것은 난연성 시편에 사용되는 금형이다.

Table 2 Weight of products according to kinds of gases in case of PMMA alloy.

Weight Number	Standard Specimen	CO <sub>2</sub> Specimen	N <sub>2</sub> Specimen
1	4.88	3.27	3.10
2	4.89	3.25	3.18
3	4.88	3.21	3.15
4	4.90	3.28	3.17
5	4.88	3.26	3.14
6	4.89	3.19	2.94
7	4.89	3.24	3.12
8	4.90	3.27	3.07
9	4.88	3.23	3.01
10	4.88	3.18	2.91
Average	4.88	3.23	3.07
Reduce%	0%	34.0%	37.1%

PMMA 수지(성형 온도 210℃)를 이용하여 난연성 시편을 얻었을 경우에 가스가 들어가지 않은 기준 시편은 4.88~4.90g(평균 4.88g)의 분포를 보였다. 이산화탄소 가스를 이용하여 초미세 발포를 하였을 때 시편은 3.18~3.28g(평균 3.23g)의 분포를 보였다. 이것은 평균 34%(최대 35%) 무게 감량된 것이다. 질소 가스를 이용하여 초미세 발포를 하였을 때 시편은 2.91~3.18g(평균 3.07g)의 분포를 보였고 이것은 평균 37.1%(최대 40%)의 무게 감량된 것이다. 이 경우에도 이산화탄소 가스를 사용하여 얻은 결과보다 질소 가스를 이용하여 얻은 결과가 무게 감량의 측면에서 볼 때 더 좋은 결과를 나타낼 수 있다. 실험에서 나타난 결과를 보면 수지마다 정도 차이는 있지만 ABS의 경우에는 이산화탄소 가스를 이용한 것이 PMMA의 경우에는 질소를 이용하여 초미세 발포를 한 경우에 무게의 감량 폭이 더 좋은 결과를 가져올 수 있다. 즉, 기존의 이산화탄소 가스를 이용한 초미세 발포 성형을 질소 가스를 이용하여 이산화탄소 가스에서 얻은 정도의 결과를 얻을 수 있다는 것이다. 이것은 기존의 일괄 처리 공법(Batch Process)와는 다른 결과이다. 일괄 처리 공법에서는 이산화탄소 가스를 이용한 초미세 발포가 가장 좋은 결과를 보였었다. 이것은 이산화탄소가 고분자에 녹는 용해량이 11%로 다른 가스 중에서 가장 높기 때문이다. 그러나 일괄 처리 공법에서는 질소 가스를 이용한 초미세 발포가 그리 좋지 못한 결과를 가져왔다. 그 이유는 질소 가스가 고분자에 녹는 용해량이 3%이기 때문이다. 용해량에 따른 초미세 발포의 정도가 다른 이유는 일괄 처리 공법에서 가스를 고분자 재료에 주입하는 시간이 1일-2일(시편의 크기에 따라 달라짐)로 가스가 과포화의 상태로 재료에 주입된 후 발포가 이루어지기 때문이다. 이 결과는 압출 성형기를 이용한 초미세 발포에서도 비슷한 결과를 가져왔었다. 압출 성형기에서는 가스가 배럴과 스크루 사이에서 섞이며 버무르는 시간이 길기 때문에 충분히 가스와 고분자가 섞일 수 있다. 그러나 사출 성형기를 이용한 초미세 발포에서는 가스가 고분자 재료에 용해될 시간이 짧기 때문에 질소 가스의 용해량으로도 이산화탄소가 용해되는 정도를 확보할 수 있게 된다.

#### 4. 결론

본 연구는 질소 가스를 이용하여 초미세 발포

된 제품을 얻기 위한 것이다. 초미세 발포가 이루어지면 제품 전체의 무게가 감소된다. 본 연구에서는 기존에 사용하던 이산화탄소 가스를 질소 가스로 대체하여 초미세 발포된 제품을 얻었다. 연구 결과 질소 가스를 사용하면 기존의 이산화탄소 가스로 얻었던 제품의 감량비 보다 비슷하거나 더 개선된 정도를 얻을 수 있게 된다.

#### 후기

본 연구는 LG 생산기술원과 한국과학재단 지정 정보 저장 기기 연구센터(과제번호 : 2000G0100)의 지원으로 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. S. W. Cha, "A Microcellular Foaming/Forming Process Performed at Ambient Temperature and a Super Microcellular Foaming Process," M.I.T., pp. 12-15, 1994.
2. 윤재동, "가스의 용해량에 따른 고분자의 유리전이 온도 및 점도," 석사 학위 논문, 연세대학교, pp. 9-21, 1998.
3. Chul Bum Park, "The Role of Polymer Gas Solutions in Continuous Processing of Microcellular Polymers," M.I.T., pp. 15-20, 1993.
4. Baldwin, F. D., "Microcellular Polymer Processing and the Design of a Continuous Sheet Processing System," Ph D. Thesis in Mechanical Engineering, M.I.T., pp. 14-18, 1994.
5. Waldman, F.A., "The Processing of Microcellular Foam," S. M. Thesis in Mechanical Engineering, Massachusetts Institute of technology, pp. 15-18, 1982.
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.
7. Laurent M. Matuana, Chul B. Park, John J. Balatinecz, "Effect of cell Morphology on the Properties of microcellular foamed PVC/WOOD-FIBER composites," ASME, MD\_Vol. 76, 1996.