

초미세 발포 공법 시 가스 혼합에 따른 셀 형상 연구

차성운*, 김학빈#, 윤재동*, 이윤성*

The Study for Cell Morphology with Gas Cocktail in Microcellular Foaming Process

Sung Woon Cha*, Hak Bin Kim#, Jae Dong Yoon*, Yoon Sung Lee*

ABSTRACT

Nowadays, the companies use polymer materials for many purposes for they have many advantages. The costs of these materials take up too high a proportion of the overall cost of products that use these materials as their major material. It is advantage for polymer industries to reduce these costs. The microcellular foaming process was developed in the early 1980s to solve this problem and proved to be quite successful. Microcellular foaming process uses inert gases such as CO₂, N₂. As these gases solve into polymer matrices, many properties are changed. The microcellular foaming process makes the glass transition temperature of polymers to low, and diminish the residual stress of polymer matrices. Besides, the microcellular foaming process has several merits, impact strength elevation, thermal insulation, noise insulation, and raw material saving etc. In previous research, many facts of microcellular foaming process are founded its characteristics. But previous researcher found the characteristics of microcellular foaming process with pure gas, for example CO₂, N₂ and so on, they did not found the characteristics of microcellular foaming process with one more gases. If one more gases inlet the resin, the characteristics of microcellular foaming process is changed very amazingly. In this paper, discuss on the characteristics of microcellular foaming process with gas cocktail about cell morphology.

Key Words: Microcellular foaming process (초미세 발포 공법), Cell morphology (셀 형상), Gas cocktail (혼합 가스), Open time (개폐시간), Weight gain (무게 증가량), Solubility (용해도), Batch process (일괄처리공정), Foaming (발포)

기호설명

α = Original weight of sample

β = Gas-solved weight of sample

W = weight gain of sample

☛ 접수일: 2004년 12월 22일; 게재승인일: 2005년 4월 15일

* 연세대학교 기계공학과

교신저자: 연세대학교 기계공학과

E-mail vinv0142@yonsei.ac.kr Tel. (02) 2123-4811

1. 서론

플라스틱은 현재의 산업 사회에서 가장 많이 사용하고 있는 재료 중의 하나이고, 지금도 그 사용량은 계속해서 증가하고 있다. 이렇게 플라스틱 재료가 산업계에 널리 사용되고 있는 이유는 플라스틱 재료가 가벼우며 가공이 용이하고 높은 대량 생산성을 가지고 있다는 장점을 바탕으로 하고 있다. 그러나 우리나라 플라스틱 제품들의 생산 비용 중 재료가 차지하는 비중이 높기 때문에, 재료비를 줄일 수 있다는 것은 생산 비용에 있어 많은 이익을 가져올 수 있다.

이러한 취지에서 플라스틱 제품에서 재료를 절약하는 많은 방법이 개발되고 또 이러한 방법을 사용한 다양한 응용 제품들이 나오고 있다. 그러한 방법 중의 하나가 발포 공법이다. 발포는 플라스틱 제품 내에 미세한 크기의 기포들을 만들어내어 그 기포들이 차지하는 부피만큼의 재료를 절약하는 방법이라 할 수 있다. 발포 제품들은 재료비를 절감시킬 수 있을 뿐만 아니라 단열성이 좋아지고 방음성이 좋아진다는 장점 역시 가지고 있기 때문에 많은 측면에서 연구되고 있다.

하지만 이런 발포 제품들은 생성된 기포가 균일하게 분포하지 못한다는 단점을 가지게 됨으로써 균일한 성질을 가진 제품이 나오지 못한다는 단점을 드러내게 되었다.¹ 게다가 발포에 사용되는 프레온, 부탄 등의 물질이 환경에 유해하다는 점 때문에 현재 발포 물질의 사용은 제한되고 있다.

그래서 그러한 단점을 보완하고 발포 제품의 장점을 살릴 수 있는 방법으로 초미세 발포 공법이 개발되었다. 초미세 발포 공법은 1980년대 초 미국의 MIT에서 개발된 기술로 기포의 직경 크기를 10 μm 이하로 만들어 발포시키는 방법이다.² 기포를 만들 때도 환경 친화적인 가스(N₂ 또는 CO₂ 등)를 사용하여 공기를 오염시키지 않는 장점을 가지고 있다. 게다가 기포의 크기가 작기 때문에 기존 발포 기술의 한계로 지적되던 기계적 강도의 저하 역시 거의 발생하지 않는다. 게다가 초미세 발포 공법은 기존 발포 공법이 지니고 있던 단열 성능 향상, 방음 성능 향상, 재료비 절감, 인성 등을 좋아지게 만드는 장점 역시 가지고 있기 때문에 새로운 대안으로 각광 받고 있는 실정이다.

이런 초미세 발포 공법의 중요한 인자 중의 하나가 바로 셀 크기와 셀 밀도로 표현되는 셀 형

상에 대한 것이다.³ 셀 형상에 따라 초미세 발포 제품의 많은 특성이 변화하는 것으로 이전 연구 결과들에 의해 밝혀지고 있다. 그 중 소음 차폐에 관한 연구⁴에 따르면 셀의 크기에 따라 소음이 차폐되는 주파수가 다른 것으로 확인되고 있다. 초미세 발포는 주입하는 가스에 따라 셀의 크기 및 밀도가 변하기 때문에⁵ 주입 하는 가스를 변화시키면 셀 형상을 변화시킬 수 있다. 이런 연구 결과를 바탕으로 수지에 다른 종류의 가스를 주입한다면 다양한 셀 크기를 갖는 초미세 발포 제품을 만들 수 있을 것으로 생각된다.

2. 초미세 발포 공법

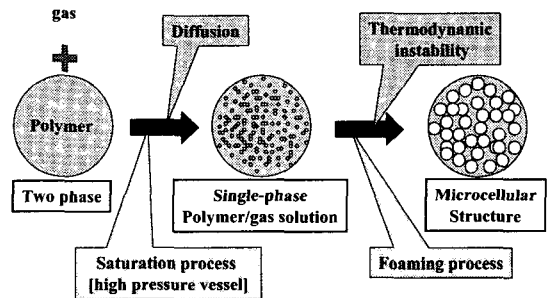


Fig. 1 Schematic of the phase change of polymer/gas system in overall microcellular foaming process

Fig. 1에서 보는 바와 같이 고압의 가스는 용융 플라스틱 속으로 확산(diffusion)을 통해서 스며들게 된다. 고압의 가스는 용융 플라스틱 내부에서 플라스틱과 함께 하나의 상(phase)을 이루면서 분포하게 되고, 그 상태에서 용해 평형을 이루면서 가스는 용융 플라스틱 내부에 고르게 분포하게 된다. 그 상태에서 가스의 용해도에 영향을 미치는 인자인 압력을 낮추거나 혹은 온도를 높이면 열역학적 불안정성이 유도되어, 용해되었던 가스가 기체로 상변화를 일으키며 플라스틱 내부에 수많은 기포를 만들게 되는 것이다.⁶ 이것이 일반적인 초미세 발포 공법이다. 이렇게 생성된 셀의 형상은 가스의 종류와 발포 온도 및 발포 시간의 영향을 받는다.

가스의 종류를 바꾸면 셀의 형상이 바뀌게 되고, 주입하는 가스를 하나가 아닌 두 개의 가스를 넣는다면 각각의 가스에 따라 생성되는 셀의 형상이 다르게 나올 것이다. 그럼 하나의 제품에 다른

형상을 갖는 초미세 발포 제품을 만들어낼 수 있을 것이다.

3. 실험

3.1 실험 내용

본 연구에서는 일반적으로 초미세 발포 플라스틱을 만들기 위해서 사용되는 비활성기체인 질소와 이산화탄소 외에 헬륨과 아르곤의 가스를 사용하였으며, 그에 따른 실험 장치의 개략도는 Fig. 2에서 나타낸 것과 같다.

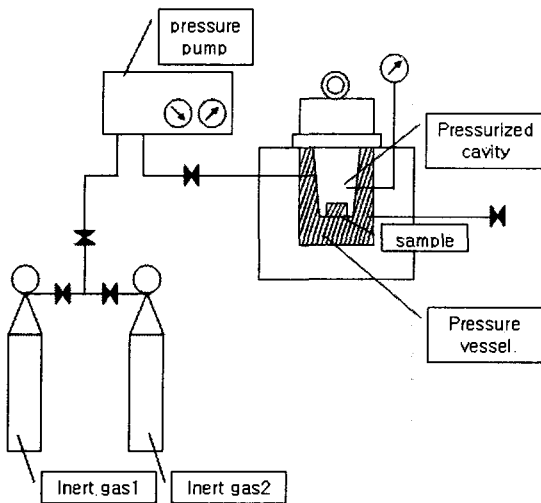


Fig. 2 Schematic of gas cocktail inlet system in pressure vessel using microcellular foaming process

하나의 수지에 가스 하나를 넣었을 때의 영향을 살펴보고, 그 후 가스를 섞었을 때의 변화를 확인하는 순서로 실험을 진행하였다. 그래서 우선 각각의 가스에 대한 용해양과 셀 형상을 관찰하였다. 헬륨, 아르곤, 질소, 이산화탄소를 하나씩 넣었을 때 실험을 먼저 진행한 다음, 가스를 섞었을 때의 용해양과 셀 형상을 확인하였다. 가스를 섞는 방식은 가장 일반적으로 사용되는 이산화탄소를 기본으로 하여 그 외 다른 가스를 첨가하는 방식으로 실험을 진행하였다.

헬륨, 아르곤 또는 질소 가스를 먼저 고압 용기에 넣은 다음 이산화탄소를 압력 펌프를 이용하여 압축하였다. 이산화탄소의 bombe 압력이 다른

가스들에 비해서 낮기 때문에, 이산화탄소를 그냥 넣을 경우 가스 압력에 의해 역류할 수 있다. 따라서 이산화탄소를 다른 가스들의 압력보다 높게 압축하고 그 후 고압 용기에 넣는 방식을 사용하였다. 그렇게 넣은 가스들을 일정 시간 동안 샘플에 포화되도록 일정한 온도에서 유지하였다.

3.2 실험 조건

수지는 C-PET(C-Poly(Ethylene Terephthalate))를 이용하였으며, 각 가스에 대한 압력을 제외한 모든 실험 변수, 포화 시간, 포화 온도, 포화 온도, 발포 온도, 발포 시간 등을 일치시켰다. 압력 조건을 다르게 설정한 이유는 이번 연구에서 보고자 하는 바가 셀 형상이기 때문에 정확한 압력을 맞출 필요가 없다고 판단되어서 가스 bombe에 들어있는 압력을 그대로 이용했기 때문이다. 각 가스마다 bombe 압력이 다르기 때문에 실험에서의 가스 압력이 다르게 실행되었다. C-PET를 이용하여 만든 시편은 사각형 모양으로 일정하게 만들어 실험을 진행하였다. 가스를 섞기 전에 먼저 하나의 가스만을 넣었던 각 실험 변수에 대한 내용은 아래에 나타낸 Table 1과 같다.

Table 1 Processing parameters for the pure gas in pressure vessel

Gas	Saturation pressure (psi)	Saturation time (hour)	Saturation temperature (°C)
He	1900	24	45
Ar	1900	24	45
N ₂	1900	24	45
CO ₂	1000	24	45

고압 용기에서 가스를 빼고 실험을 진행할 때 걸리는 개폐시간은 2 분으로 일정하게 유지하였다. 고압 용기에서 가스를 빼내고 수지를 꺼낸 뒤 발포 시킬 때의 조건은 아래에 나타낸 Table 2와 같다.

하나의 가스를 넣었던 실험을 진행한 다음에 혼합 가스를 이용하여 실험을 진행하였다. 실험은 총 3 가지 조합으로 진행되었고, 그 조합은 헬륨과 이산화탄소, 아르곤과 이산화탄소, 질소와 이

산화탄소를 사용하여 실험을 진행하였다. 현재 일괄처리공정에서 가장 많이 사용하는 가스가 이산화탄소이기 때문에 이산화탄소를 기본으로 하여 다른 비활성기체를 넣는 방식을 택했다. 혼합가스를 이용하여 진행한 실험 변수들의 내용은 아래 Table 3 와 같다.

Table 2 Processing parameters for the pure gas in foaming system

Gas	Foaming temperature (°C)	Foaming time (sec)
He	220	20
Ar	220	20
N ₂	220	20
CO ₂	220	20

Table 3 Processing parameters for the gas cocktail in pressure vessel

Gas	Saturation pressure (psi)	Saturation time (hour)	Saturation temperature (°C)
He + CO ₂	1900+2500	24	45
Ar + CO ₂	1900+2500	24	45
N ₂ + CO ₂	1900+2500	24	45

마찬가지로 고압 용기에서 빼낸 뒤의 조건은 하나의 가스를 넣었을 때와 동일하게 맞추어(Table 2) 진행하였다.

실험 시편의 무게 증가량은 백분율로 나타내었으며, 다음과 같은 식을 통해 계산할 수 있다.

$$W = \{(\beta - \alpha) / \alpha\} * 100$$

4. 실험 결과 및 고찰

가스를 하나만 넣었을 때의 각 가스에 대한 C-PET 용해량은 Table 4 와 같다.

Table 4 Weight gain as pure gas in pressure vessel

Gas	α (g)	β (g)	W (%)
He	2.39	2.39	0
Ar	2.00	2.01	0.5
CO ₂	2.89	3.03	4.8
N ₂	1.70	1.70	0

Table 4 에서 헬륨과 질소의 경우에는 무게 증가량이 없는 것으로 나타난다. 하지만, 실제 실험 진행 과정에서는 확산(Diffusion)에 의해 가스가 들어가고 나오지만, 저울의 정밀도에 의해 그 정확한 양을 측정하지 못한 것으로 판단할 수 있다. 그래서 실제 발포(Foaming)를 시켜보면, 질소를 넣었던 시편의 경우에는 발포(Foaming)가 일어나고 가스가 시편 내에 존재한다는 것을 확인할 수 있다. 하나의 가스를 넣었을 때의 시편의 단면을 SEM(Scanning Electron Microscope)을 통해 확인하여 보았다. 매우 적은 무게 증가량을 나타냈던 아르곤의 경우와 무게 증가량이 0 으로 나왔던 질소의 경우를 SEM 을 통해 확인해보았다.

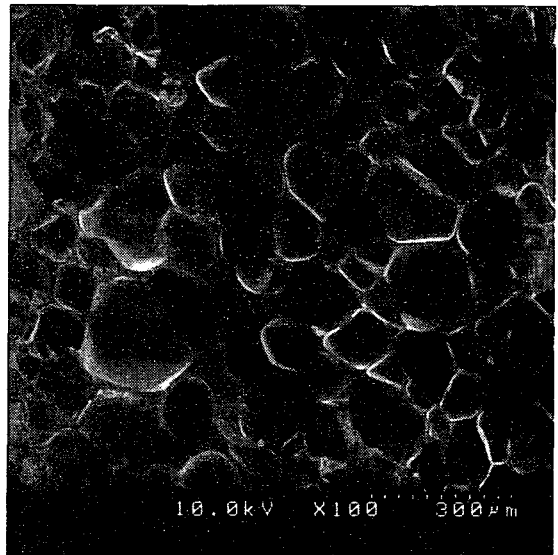


Fig. 3 SEM observation across the thickness of a pure gas (Ar) sample



Fig. 4 SEM observation across the thickness of a pure gas (N_2) sample

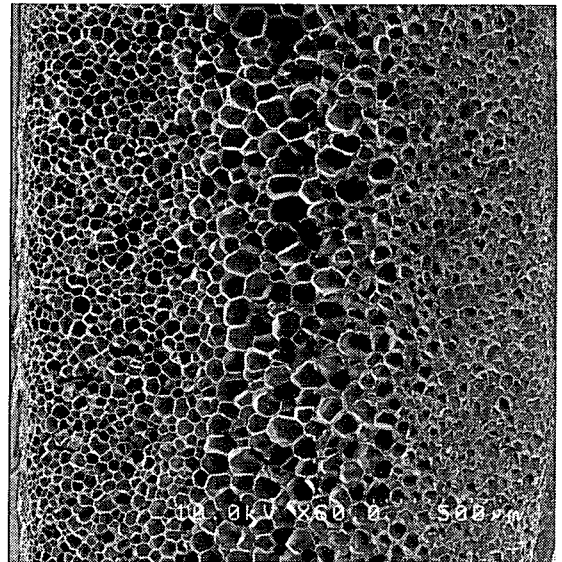


Fig. 5 SEM observation across the thickness of a gas cocktail (CO_2+He) sample

위에 SEM 을 통해 확인할 수 있듯이, 일반적으로 하나의 가스를 넣었을 때는 셀의 크기 차이가 그렇게 많이 나지 않고 ($5 \sim 10 \mu m$ 이하), 시편 전체에 걸쳐 고르게 셀이 형성됨을 확인할 수 있다.

그리고 혼합가스를 사용하였을 때 각 가스에 대한 C-PET 의 용해양은 Table 5 와 같다.

Table 5 Weight gain as gas cocktail in pressure vessel

Gas	α (g)	β (g)	W (%)
He + CO_2	3.34	3.56	6.59
Ar + CO_2	2.61	2.76	5.75
N_2 + CO_2	1.83	1.88	2.73

하나의 가스를 사용하여 진행했던 실험에 비해서 혼합가스를 사용한 실험에서의 무게 증가량이 높다는 것을 확인할 수 있다. 일반적인 일괄처리공정에서 무게 증가량이 높다는 것은 셀의 크기가 작아진다는 결과가 있다. 그러나 혼합 가스를 사용한 실제 실험 결과는 일반적인 일괄처리공정에서의 실험 결과와는 다른 양상을 보였다. 혼합 가스를 사용한 시편의 단면을 역시 SEM 을 통하여 확인하여 보았다.

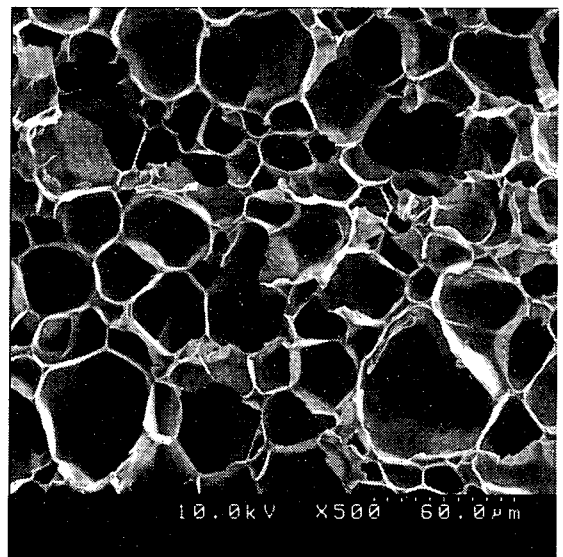


Fig. 6 SEM observation across the thickness of a gas cocktail (CO_2+Ar) sample

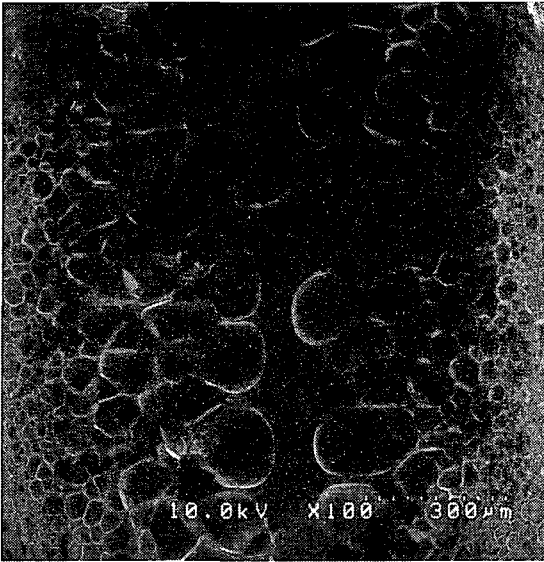


Fig. 7 SEM observation across the thickness of a gas cocktail (CO_2+N_2) sample

일반적인 일괄처리공정의 경우 셀의 형상이 시편 전체에 걸쳐 거의 일정하게 유지되는 반면 (5 ~ 10 μm 이하), 혼합 가스를 넣었을 경우 Fig. 5, Fig. 6, Fig. 7 을 통해 특이한 셀 형상을 확인할 수 있었다.

먼저 헬륨, 이산화 탄소를 섞었을 경우 가운데에 큰 셀이 생성되는 결과를 보였다. 가장자리의 셀은 20 μm 정도의 크기를, 가운데 셀은 70 μm 정도의 크기를 갖는 셀이 발견 되었고, 이는 가운데 큰 셀의 경우 주변의 작은 셀보다 50 μm 이상의 크기를 갖는 것을 알 수 있다.

아르곤과 이산화탄소를 섞었을 경우에는 크고 작은 셀이 반복되어 전 면에 걸쳐 고르게 분포하는 경향을 확인할 수 있었다. 큰 셀의 크기는 60 μm 정도, 작은 셀의 크기는 10 μm 정도의 크기로 이 역시 큰 셀과 작은 셀의 경우 50 μm 정도의 차이를 보였다.

마지막으로 질소와 이산화탄소를 섞었을 경우에도 헬륨과 이산화탄소를 섞었을 때처럼 가운데에 큰 셀이 형성되었지만, 중간 부위의 셀의 크기가 헬륨보다 훨씬 더 큰 셀이 형성되는 것을 확인할 수 있었다.

5. 결론

초미세 발포 공법에서 일반적으로 사용되는 이산화탄소, 질소 이외에 아르곤, 질소 가스를 같이 섞었을 경우 나타나는 셀 형상을 확인하여 보았다. 하나의 가스(헬륨, 아르곤, 이산화탄소)를 먼저 넣고, 이산화탄소를 압축하여 고압 용기 내로 가스를 투입, 두 가스를 고르게 분포시켜서 실험을 진행하였다. 실험을 진행한 결과 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

1. 하나의 가스를 넣었을 때 일정한 크기로 고르게 나오던 셀 형상이 두 개의 가스를 섞었을 경우 일정하지 않게 나왔다. 시편 내부의 층이 저서 어떤 부분은 크고, 어떤 부분은 작게 나왔던 조합이 있었고, 작고 큰 셀들이 시편 전체에 고르게 분포했던 조합도 있었다.

2. 가스의 조합에 따라 다른 셀 형상을 보였다. 헬륨-이산화탄소의 경우는 시편 내부에 층이 형성된 것처럼 가운데 부분만 큰 셀이 나왔고, 아르곤-이산화탄소의 경우는 크고 작은 셀들이 시편 전체에 고르게 분포하였다. 마지막 질소-이산화탄소의 경우는 가운데는 가스가 투입되지 않은 것처럼, 가운데 부분은 셀이 매우 크고 불규칙적으로 형성되었다.

3. 이번 연구를 토대로 가스를 섞을 경우 다른 크기의 셀들을 하나의 시편에 형성시킬 수 있다는 것을 확인할 수 있었고, 앞으로 가스 배합 종류, 가스 넣는 순서 등에 관한 연구가 더 진행되어야 할 것으로 보인다.

4. 이번 연구를 바탕으로 실제 어떤 응용 분야에 사용될 수 있을지에 대한 연구가 더 진행되어야 할 것으로 보인다. 하나의 단면에 두 가지 다른 셀 형상을 갖는 제품을 생산하여 얻을 수 있는 이점을 좀 더 연구해야 할 것으로 보인다.

후 기

본 연구는 한국 생산 기술 연구원에서 지원한 ‘경량 초미세 발포 플라스틱’ 과제(과제번호: 2003E1332)의 지원으로 이루어졌습니다. 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Landrock, Arthur H., "Handbook of Plastic Foams," Noyes Publications, 1995
2. Martini, J.E. and Waldman, F.A. and Suh, Nam Pyo, "The Production and Analysis of Microcellular Thermoplastic Foam," Society of plastic Engineering Technical Papers, Vol. 28, pp. 674-676, 1982
3. Cha, Sung Woon, "A microcellular foaming / forming process performed at ambient temperature and a super-microcellular foaming process," Ph.D. Thesis, Department of Mechanical Engineering, Massachusetts Institute of Technology Cambridge MA, 1994
4. Lee, Byoung Hee and Cha, Sung Woon and Kang, Yon Joon, "Study of Sound Absorption & Transmission Characteristics for MCPs Foaming rate by Batch process," Proc. of kspe, pp. 364-368, October, 2004
5. Park, Chul Bum, "The role of polymer/gas solution in continuous processing of microcellular polymers," Ph.D. Thesis, Department of Mechanical Engineering Massachusetts Institute of Technology Cambridge MA, 1993
6. Waldman, F.A., "The processing of Microcellular Foam," S.M. Thesis, Department of Mechanical Engineering Massachusetts Institute of Technology Cambridge MA, 1982
7. Daniel, F. Baldwin, "Microcellular processing Study of Poly(Ethylene Terephthalate) in the Amorphous and Semicrystalline States Part 1,2," J. of Polym. Eng. Sci., Vol. 36, No. 11, pp. 1437-1453, 1996
8. Yoon, Jae Dong, "Effects of Previous History on Diffusivity and Solubility of Gas in the Polymer Matrix," J. of the KSPE, Vol.17, No. 3, pp. 108-113, 2000
9. Jeong, Dae Jin, "Design for Microcellular Plastics using Axiomatic Approach," J. of the KSPE, Vol. 18, No. 1, pp. 195-200, 2001
10. Jeing, Dae Jin, "Weight change of Microcellular Plastics by Using nitrogen Gas," J. of the KSPE, Vol. 17, No. 9, pp. 196-201, 2000
11. Sung, Kap Jea, "Design for noise reduction of the interior of automobiles using microcellular foamed plastics," Proc. of ksaе, pp. 1074-1078, March 2002
12. Kelvin, T. Okamoto, "Microcellular Processing," Hanser Gardner Publications, Inc.Cincinnati, 2003
13. Yoon, Jae Dong, "Glass transition temperature and viscosity of polymer as a function of solved gas amount," M.S. thesis in Mechanical Engineering, Yonsei University, December 1998
14. Jonathan, S. Colton and Suh, Nam Pyo, U. S. Patent 5.160.674, 1992
15. Cha, Sung Woon and Suh, Nam Pyo and Park, Chul Bum and Daniel, F. Baldwin, U. S. Patent 5,158,986, 1992
16. Daniel, F. Baldwin and Suh, Nam Pyo and Park, Chul Bum and Cha, Sung Woon, U. S. Patent 5,334,356, 1994