



배종우

한국신발피혁연구원
탄성소재연구단
단장

친환경 발포소재 및 발포공법 기술 동향

1. 서론

최근 지구 온난화에 대응하기 위해 전 세계적으로 탄소 배출량을 줄이기 위한 다양한 연구, 개발과 이를 지원하는 정책이 실시되고 있다. 이를 위해 소재/부품 산업분야에서는 지속가능한(Sustainable) 소재를 적용한 친환경 제품 개발에 박차를 가하고 있다. 대표적 발포 제품 산업인 신발 산업에서도 지속가능한 소재의 적용은 큰 이슈이다.

일반적으로 발포제품은 화학 발포와 가교공정을 동시에 진행하므로 미세 기공구조의 형성이 용이하며 뛰어난 물성을 나타낸다. 하지만, 가교공정으로 인해 비가역적 특성을 나타내어 리사이클이 되지 않는 단점이 있다. 따라서 지속가능한 발포 소재를 얻기 위해서는 가교공정 없이 발포가 가능한 소재 및 이에 적합한 발포공정 기술의 개발이 필요하다. 또한 화학 발포제를 적용하는 발포 공정에서 발생하는 부 반응물인 암모니아의 발생 또한 중요한 문제점이므로 암모니아의 발생을 줄일 수 있는 발포공정에 대한 개발이 요구되고 있다. 따라서, 본 고에서는 친환경 발포 소재 및 발포 공정에 대한 소개와 더불어 발포기술이 적용된 제품의 글로벌 개발 동향에 대해서 소개하고자 한다.

2. 발포소재에 따른 기술 개발 동향

2.1 Thermoplastic poly urethane (TPU) 폼

열경화성 우레탄 폼은 스포츠 용품과 건축용 구조재로 가장 많이 사용된다. 열경화성 우레탄 폼은 가교공정을 통해 제조되므로 이후 재처리를 할 수 없다. 그러므로, TPU폼과 우레탄 폼은 화학적으로 유사하더라도 가교 폴리우레탄(PU) 폼과 재활용이 가능한 무가교 타입 TPU 폼을 구별하는 것이 중요하다.

PU 폼은 예비 중합체 액체 (이소시아네이트, 폴리올, 사슬 연장 제)에 발포제 (물, 프레온, 하이드로 카본 류 등)를 혼합하여 팽창과 동시에 중합하는 과정으로 제조된다. PU폼의 형성과정은 먼저 액체 시스템에서 기포가 형성되고, 액체 중합체의 점도가 증가함에 따라 기포의 성장 및 안정화가 동시에 이루어진다. 이후, 물리적인 수지 매트릭스가 고형화 되며 형성된다. 이 때 생성되는 발포가스는 주로 이소시아네이트와 물의 반응에 의해 생성되는 이산화탄소(CO_2)이다.[1-4] 이러한 수발포 공정외에 사용되는 다른 발포제는 공기 거품과 팽창 가능한 미소 구(micro sphere)를 추가하는 것이 포함된다.[4] TPU는 일반적인 열가소성 수지처럼 가공 가능하므로 압출, 사출 성형, 열 성형과 같은 플라스틱 발포 공정 또는 고체 발포 공정에 의해 용융상태에서 발포가 가능하다.[5-9] TPU 폼은 아디다스의 Boost와 같은 매우 제한적인 용도내에서 상업적 성공을 거두고 있어 이에 대한 연구가 극히 적은 편이다.[10-24]. TPU에 대한 발포 논문 연구가 부족한 이유는 1) TPU의 고유한 구조인 좁은 가공 창 및 낮은 폴리머 용융 강도로 인한 까다로운 발포공정, 2) 높은 자체 비중(약 1.2 g/cm^3)을 보완하기 위한 고배율 발포 공정 기술 개발의 어려움, 3) 가교 PU 폼과 동등한 물성 확보의 어려움에서 기인한다. 그럼에도 불구하고 소비재를 중심으로 환경적인 이슈가 크게 부각됨에 따라서 재활용이 가능한 TPU 폼의 시장 확대가 가속화되고 있다.

2.1.1. TPU 폼의 응용

물리적 특성면에서 PU 및 TPU 폼은 크게 다르지 않지만, PU폼은 발포 공정에서는 Shore 10A에서 Shore 75D까지 정도의 유연성, 반 강성 및 경질 발포체를 생산할 수 있다. 반면에 TPU 폼은 60A 정도 이하의 연질 폼은 거의 개발되지 않고 있다. 일반적인 TPU폼 시장에는 깔창, 운송 포장, 전자 제품, 가구, 스포츠 용품, 실내 장식, 컴포트 쿠션, 카펫 밑받침, 신발 라이너, 의류, 직물, 장난감, 개스킷, 충격 (진동) 및 소음 감쇠용 발포소재가 포함되며, 상업화된 대표적인 연질 TPU폼은 그림 1에 나타낸 BASF사의 Elastollen 제품이 가장 좋은 예이다.



그림 1. 비중을 60% 줄인 Elastollen 경량 TPU 폼

2.1.2. TPU 폼의 발포 기술

1) 발포제에 따른 발포공정

TPU 폼을 제조를 위한 발포 공정은 화학 발포제(CBA, chemical blowing agent)를 중합체에 혼합하고 고온에서 분해하여 가스를 형성하는 방법[16-19], 용융 TPU 수지에 초 임계 유체 (SCF, 일반적으로 질소 또는 CO₂ SCF 가스 주입)를 주입하는 Mucell® 발포 기술[5-7, 15]과 고체 발포 기술(SSF)[9, 15] 등이 있다. 발포제 종류 및 발포 기술에 따른 TPU 폼의 단면 SEM 이미지를 그림 2에 나타냈다. 화학 발포공정을 제외하면 대부분의 경우, 가스는 압출기 또는 사출 프레스의 배럴 또는 오토 클레이브에서 대량으로 수지에 주입되며, 이후 압력이 감소하면서 포화된 가스가 팽창하여 원하는 비중과 발포기공을 형성한다.

사출 성형 및 용융 압출 공정을 통해 TPU 경질 및 연질 발포체를 생산하기 위한 화학 발포제는 발열 및 흡열 유형의 발포제 (Azodicarbonamide 및 sodium bicarbonate) 혼합물이 사용된다.[17-19] 발포시 그림 2a와 같이 균일하고 일관된 폐쇄기공(close cell) 구조의 발포구조를 생성할 수 있다. CBA 기반 폼은 최대 40%의 밀도 감소와 함께 광범위한 기공 크기 분포(100-180 μm 범위의 평균 기공 크기 범위)를 갖고 있으며, TPU 기반의 경량 폼의 대표적인 사례로는 BASF의 Elastollan이 있으며 특정한 발포제의 조합을 통해 밀도를 최대 60%까지 낮추어 상업화하였다.

초임계유체(SCF, SuperCritical fluid)를 사용한 TPU의 발포는 40D에서 75D까지의 경도 범위 내의 다양한 TPU 소재에 대한 압출 및 사출 발포 성형 공정을 통

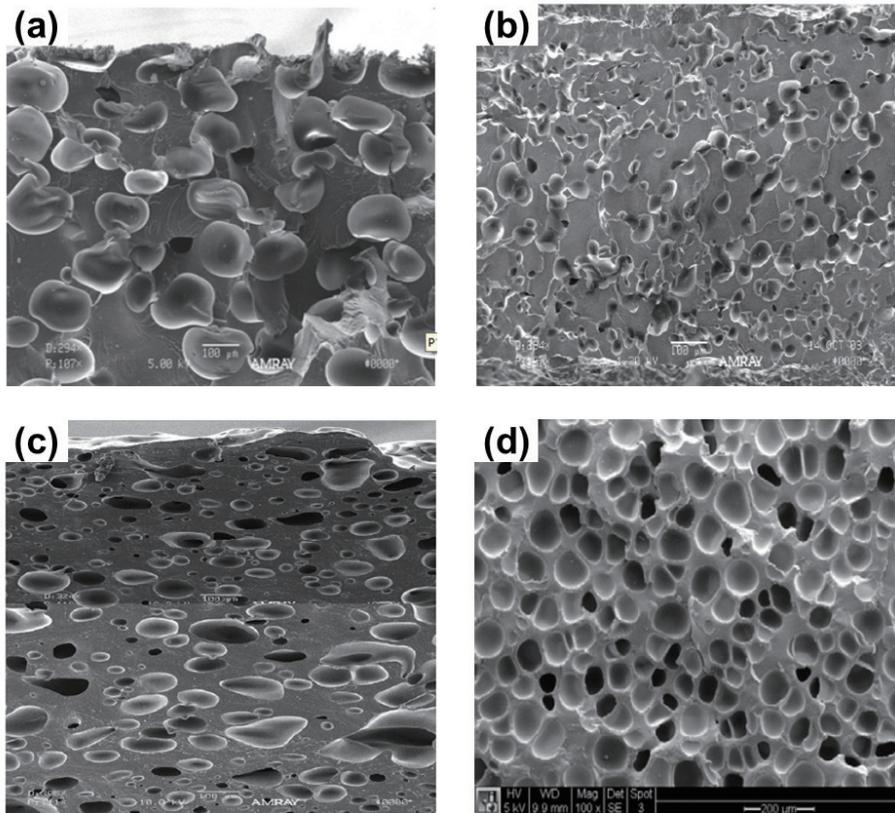


그림 2. 발포공정에 따른 TPU 품의 SEM 단면: (a) CBA based TPU foam, (b) Hard TPU foam by mucell process, (c) Soft TPU foam by mucell process, (d) TPU foam by SSF foam process.

해 이루어진다.[15] 대표적인 초임계 발포공정인 Mucell® 공정은 SCF 가스(일반적으로 질소 또는 CO₂)를 초임계 상태에서 용융된 폴리머와 혼합하여 단상 용액을 생성한 다음, 용액을 금형 또는 압출 다이에 주입하여 만들어진다. 이후 금형 또는 압출기 다이 출구에서는 단상 용액의 열역학적 불안정성으로 인해 거품이 발생하고 핵(nucleation)이 형성되며, 기공 성장(cell growth)으로 이어져 폼이 완성된다. SCF 가스 유형 및 백분율은 그림 2b 및 그림 2c에 표시된 대로 기공의 크기, 폼 밀도 및 기공 구조에 상당한 영향을 미치며, 최대 0.75 g/cc의 밀도는 좁은 기공 크기 분포와 함께 13 μ m의 낮은 평균 기공 크기를 나타낸다. 그림 2c는 폼 밀도가 0.75g/cc이고 평균 기공 크기가 55 \pm 28 μ m 인 Mucell® 공정으로 압출 제조된 연질 TPU 품의 동결 파단 단면 SEM 사진이다.

고체발포(SSF; solid state fermentation)공정[4,7]은 N₂, CO₂ 또는 Ar과 같은 불활성 가스가 포함된 압력 용기에 발포되지 않은 고분자 시편을 배치하고 용기에 적절한 양의 가스를 투입하고, 폴리머 및 폴리머 시트가 필요한 양의 가스를

포화시킨 후, 폴리머시트가 압력 용기에서 분리되면 유리 전이 이상의 온도와 폴리머 용점 시작 이하의 온도 사이에서 빠르게 가열되어 핵형성과 기포의 성장을 촉진한다. 이러한 폼은 높은 기공 밀도와 균일한 기공 크기 분포로 인해 폼 밀도를 크게 줄일 수 있다. 얻어진 기공 크기와 밀도는 포화 압력과 발포 온도에 크게 좌우된다[21]. 이 공정을 통해 최대 0.25 g/cc의 발포 TPU 밀도를 달성할 수 있으며, 평균 기공 크기는 수 마이크로에서 100 마이크로까지 매우 좁은 기공 크기 분포를 갖게 된다.[12-15] 이러한 연질 TPU 발포 시편의 형태는 그림 2d에 나타냈으며, 기공 크기는 $65 \pm 10 \mu\text{m}$ 이고 발포 밀도는 0.55 g/cc이다.

중공 마이크로 스피어를 고휘 폴리머에 투입하는 것은 TPU에 기공을 생성시키는 또 다른 방법이며, 열가소성 폴리 우레탄의 발포는 열팽창성 마이크로 스피어의 존재하에 이루어진다.[2] 마이크로 스피어는 가열시 50-100 μm 로 팽창하는 10-30 μm 크기의 중공 유리 또는 중공 플라스틱 구슬로 구성된다. 마이크로 스피어의 열팽창으로 형성된 저밀도 열가소성 폴리우레탄폼은 미세한 기공 구조, 매우 우수한 표면 외관, 상대적으로 얇은 표면을 가진 44A~84A의 경도 범위의 제품을 얻을 수 있는 것으로 알려져 있다.[2-4]

2) TPU 압출 발포

TPU 폼 제품을 만드는 압출 공정으로 필름, 시트, 와이어, 케이블 재킷, 프로파일 애플리케이션 및 신발 삽입물을 만들 수 있다. TPU 폼에서 높은 다공성을 달성하는데 장애가 되는 주요 공정 매개 변수는 수지 전단 강도, 수분 함량($< 0.02\%$), 공정 온도에서의 열화, 가공온도에 민감한 기타 특성들이 있다. TPU는 일반적인 올레핀계 수지와는 달리 매우 좁은 공정 범위를 가지고 있으며, 용융점도는 가공 온도에 매우 민감하다. 또한 그림 3에 나타낸 바와 같이 고경도 소재가 저경도 소재보다 전단에 더 민감하다. 따라서, 고경도 TPU 수지의 경우에 가공 온도가 소폭 증가하면 점도가 2 배이상 감소하여 폴리머 용융 강도가 크게 저하되므로 기포가 형성이 안 되거나 품질이 저하될 수 있다. 일반적으로 50D보다 높은 경도의 TPU는 가공 온도 대역이 좁고 압출기 다이에서 결정화되는 단점으로 인해 압출 발포소재로 널리 사용되지 않았다. 하지만, 최근에 50D 이상의 경도를 가진 TPU폼은 Mucell® 공정을 사용하여 성공적으로 압출 발포가 가능하다.[12-15]

TPU 수지의 가공/보관 조건은 매우 중요하며 건조 과정은 특별히 세심한 주의가 필요하다. 건조기는 제습(Dessiccant type)형으로, 짧은 체류 시간(5 분의 노출만으로도 문제를 일으키기에 충분함)동안 폐쇄 루프로 수지를 운반하면 도움이 되며, 이 때 첨가물 첨가는 중량 측정, 부피 측정 또는 혼합 유형으로 첨가할

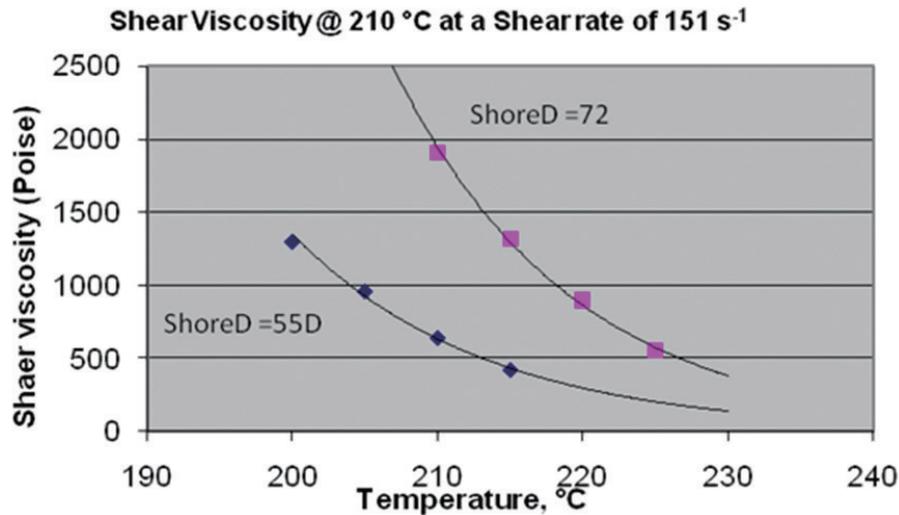


그림 3. TPU의 온도에 따른 전단점도

수 있다. 또한 TPU 발포 압출기는 크기가 너무 크지 않아야 하며(3½”또는 4½”가 가장 좋음) 압출 스크류는 TPU 유형에 맞게 특별히 설계되어야 한다(L/D 20:1~30:1이 가장 적합, 3:1 압축비, 베리어 타입, 혼합 헤드: Saxton, 파인애플). 또한 압출시 지속적인 압력, 압페어 및 온도 모니터링이 필요하다. 일반적으로 폴리올레핀 보다 더 높은 출력으로 폴리머의 체류 시간을 최소화하는 것이 열화에 의한 소재 성능 저하 방지 측면에서 중요(5분 미만)하다.

TPU 수지의 성공적인 발포를 위해서는 특정한 다이 디자인이 필요하며, 다이 설계에는 전단을 줄이고 체류 시간을 최소화하며 인발하는 방법이 반영되어야 한다. 사용되는 압출기의 다이 온도는 TPU 경도와 MI에 따라 다르며, TPU의 가공 공정 범위가 매우 좁기 때문에 다이의 온도 조절이 매우 중요하다. 압출기 다이의 막힘을 방지하기 위해 다이가 용융물보다 더 낮은 온도가 되지 않도록 유지하여야 하며, 다이가 너무 뜨거워지면 용융 강도 불량, 가스 배출 및 점착과 같은 문제가 일반적으로 발생한다. 다이 프로파일에 따라서도 많은 변수가 있기 때문에 평평한 다이 프로파일이 TPU 폼 압출에 더 유리하다.

대부분의 TPU의 압출 온도는 160°C에서 230°C 사이이고, 고경도 TPU 등급(50D~80D)의 최고 용융 온도는 일반적으로 150 °C~240 °C이며 200°C부터 열화가 시작된다. 또한 80°C~100°C에서 결정화되며 결정화도는 20% 미만으로 매우 낮아, 70A보다 저경도 TPU는 용점이 잘 정의되지 않은 엘라스토머로서, 결정성이 거의 없다. TPU 발포시 가스는 가소제 역할도 하며, 발포되지 않은 폴리머의

유리전이온도(T_g)와 용융온도(T_m)를 상당히 낮출 수 있다.[21,22]

TPU 발포공정에서 용융상태의 결정화도 또는 결정화 온도가 미치는 영향은 크게 없으며, 일반적으로 알려진 기핵제는 발포공정에 큰 영향을 주지 않으며, 특별한 TPU용 기핵제도 알려진 바가 없다.[9]

3) TPU 사출 발포

시트 압출에 사용되는 대부분의 조건은 사출 성형 발포 공정에도 동일하게 적용되며, 범용 사출 스크류는 TPU 수지와 함께 사용하기에 적합하나 압축비가 4:1보다 큰 스크류는 피해야한다. 권장되는 스크류의 길이 대 직경(L/D) 비율은 2.5-3:1의 압축 비율에서 20:1이다.

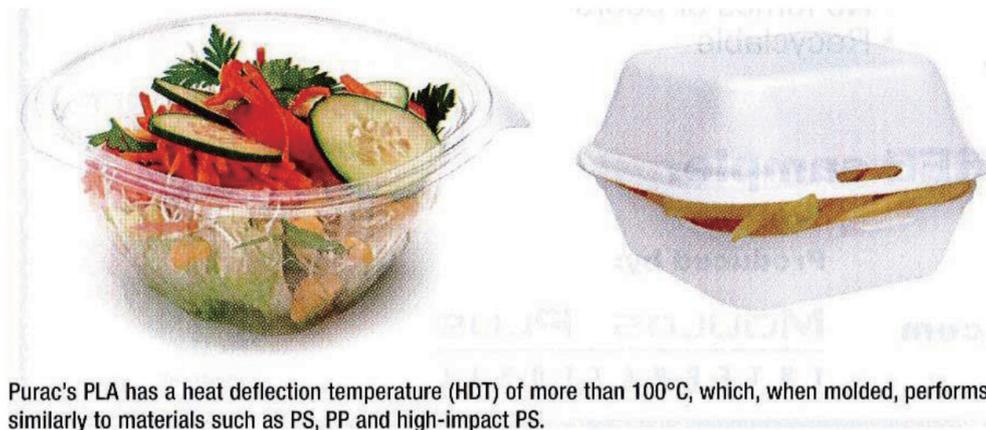
2.2 TPU외 열가소성 품

2.2.1. Poly Lactic Acid(PLA) 품

PLA 용 천연 식품 성분 및 바이오 기반 모노머 생산 업체인 Purac(네덜란드)사는 안정제 처방없이 까다로운 응용 분야에 적용 가능한 내열성 PLA 발포 품을 생산기술을 개발하였다. 이 새로운 기술은 100°C 이상의 열 변형 온도(HDT)를 가진 PLA를 기반으로 하며, 이는 성형시 PS, PP 및 고 충격 PS와 같은 소재와 유사한 성능구현이 가능하다. PLA 품의 적용 사례를 그림 4에 나타냈다.

2.2.2. Thermoplastic polyamide elastomer(TPAE) 품

영국의 Zotefoams사는 Pebax를 SCF가스 상에서 발포시킨 경량 TPE 품인



Purac's PLA has a heat deflection temperature (HDT) of more than 100°C, which, when molded, performs similarly to materials such as PS, PP and high-impact PS.

그림 4. PLA 품의 상용화 사례

pebax 폼을 상품화하였고, 이를 적용한 경량 Pelé Sports Trinity 3E 축구화(그림 5)는 "올해의 가장 혁신적인 제품"으로 신발 부문에서 ISPO Brand New 상을 수상하였다. 170g의 Trinity 3E 부츠는 지금까지 생산된 제품 중 가장 가볍지만 부상 방지 및 추진 성능에서도 우수한 성능을 발휘한다. 독일 뒤스부르크-에센 대학의 연구에 따르면 Trinity 3E는 시장에 나와 있는 다른 고성능 탄성소재와 비교할 때 훨씬 더 빠른 움직임을 가능케한다고 발표하였다. Pebax 폼은 Arkema의 아마이드형 열가소성 엘라스토머(TPE)인 Pebax를 기반으로 하는 close cell 가교 폼이다.

2-2-3. Poly Ether Imide(PEI) 나노 폼

폴리머 나노 폼은 최근 산업계와 학계 모두에서 상당한 관심을 받고 있는데, 나노 크기의 다공성 구조는 기존 미세 다공성 폴리머 폼에서 볼 수 없었던 재료 특성을 보여준다.

나노 폼 기술은 비강도 및 인성이 급격하게 상승할 뿐만 아니라 단열성을 크게 향상시킬 수 있다. PEI를 이용하여 초임계 이산화탄소 발포 공정을 기반으로 다양한 공정 조건을 적용하면 마이크로, 마이크로/나노 전이 및 나노 폼을 만들 수 있으며, 특히 높은 가스 농도에서 생성되는 것과 높은 발포온도에서 생성되는 두 가지 유형의 나노 폼을 제조할 수 있다. 가스 농도가 높은 상태에서 생성되는 나노 폼은 기존의 솔리드 PEI수지보다 우수한 비모듈러스(specific modulus)를 나타내었으며, 높은 발포온도에서 생성되는 나노폼은 비슷한 비중에서의 마이크로 폼보다 훨씬 높은 열저항성(단열성)을 보인다고 발표된 바가 있다.



그림 5. Pebax foam 적용 축구화 적용 사례

2.2.4. 3D 프린팅 폼

3D 프린팅 또는 적층 제조기술은 발포체 구조를 만드는 새로운 기술로 각광받고 있다. 3D 프린팅을 통해 플라스틱 소재로 공간을 둘러싸면 발포제 없이 플라스틱 폼을 만들 수 있으며 공극 비율 및 기공의 크기를 원하는 방향으로 제어할 수 있기 때문에 특정 정밀도가 필요한 제품에서 3D 프린팅이 유용하고 강력한 플랫폼이 될 수 있다. 또한, 폴리에스터 준공섬유를 이용하여 그림 6와 같이 다공성 구조로 제작할 수 있는데, 이는 우레탄 폼과 같은 탄성 및 반복 회복 특성과 나일론과 같은 내구성을 보여준다.

3D 프린팅 폼은 고유한 가스 투과성, 손쉬운 세척 및 최소 수준의 금형이 소요되는 장점을 가진다. 일본의 Toyobo Inc.사는 침대커버와 매트릭스로 사용될 수 있는 중공사 3D 쿠션 제품(Breathair™)을 상업화하였다. 이는 폴리에스테르를 하드 세그먼트로 사용하고 폴리에테르를 소프트 세그먼트로 사용하는 폴리에스테르-폴리에테르 열가소성 엘라스토머(TPEE)로 만들어진다. 3D 구조는 필라멘트 압출 공정에서 나온 용융사를 컨베이어시스템에서 임의의 3D 루프 구조로 제작된 것이며, 최종 밀도 범위는 30~150 kg/m³이고 두께는 15~100 mm이다. 이러한 제품은 리사이클이 가능하고 발포제 없이 고탄성 경량제품을 만드는 새로운 접근 방식을 보여준다.

또한, 미국의 HP는 새로운 방식의 폼 애플리케이션용 3D 프린터인 HP Jet Fusion을 출시하였는데, 이는 기존 3D 프린터보다 최대 10배 빠르게 부품을 생산할 것으로 알려졌으며, 그림 7에 나타낸 바와 같이 색상이 블랙이라는 한계를 제외하고는 신발 등 다양한 mesh 구조의 폼들을 빠르게 생산할 수 있는 장점을 가지고 있다.



그림 6. TPEE 중공사로 만들어진 3D 쿠션재



Mesh part printed with HP Jet Fusion system.

그림 7. HP jet fusion으로 제조한 메쉬 폼

3. 결론

신발 및 산업용에 사용되는 발포체(foam)는 대부분 우레탄 폼과 EVA 폼으로 지난 30년간 큰 변화를 보이지 않았지만, 최근에 사회, 경제적인 이슈에 따라 큰 변화를 보이고 있다.

2010년 이후에 BASF의 에너지 부스트가 나오면서 경량, 고탄성 발포체에 대한 기능적 요구가 매우 높아졌으며, 이에 따라서 알파 올레핀, 고탄성 우레탄, 고탄성 EVA 등 많은 고탄성폼들이 시장에 출시되었다. 또한 발포체의 기능성 강화와 함께 친환경 소재로의 전환 요구도 매우 커지고 있다.

이러한 두가지 문제를 동시에 실현시킬 수 있는 새로운 소재와 새로운 발포공법으로는 고탄성, 재활용, 바이오매스를 포함한 저탄소 소비형 소재, 암모니아 프리 발포공법, 초임계 가스를 포함한 가스 물리발포 등 지속가능하면서 기능성을 극대화시킬 수 있는 다양한 공법들이 제시되고 있다. 또한, 3D 프린터의 발전에 따라 다양한 3D 메쉬 구조의 폼을 생산하는 방법도 새로운 친환경 발포공법의 접근방식 중 하나로 볼 수 있다.

본 고에서는 현재 진행형인 친환경 발포체의 개발동향을 소개하고, 국내외 산업의 요구사항들을 해결할 수 있는 새로운 발포소재 및 발포 공법에 대한 방향을 고민해 보고자 하였다.

4. 참고문헌

1. A. H. Landrock, Ed., Handbook of Plastic Foams, William Andrew Publishing/Noyes, 1995.
2. Weisman, M. (1995). U.S. Patent No. 5,418,257. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
3. Limerkens, D., Van Dijck, J., Van Edom, B., & Watson, R. (2007). U.S. Patent No. 7,202,284. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
4. Prissok, F., & Braun, F. (2010). U.S. Patent Application No. 12/161,354.
5. Martini-Vvedensky, J. E., Suh, N. P., & Waldman, F. A. (1984). U.S. Patent No. 4,473,665. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
6. Blizard, K., Okamoto, K. T., & Anderson, J. R. (2001). U.S. Patent No. 6,169,122. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
7. Tupil, S. P., Büchner, K., & Lahmann, P. M. (2001). U.S. Patent No. 6,235,380. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
8. Kumar, V. (1993). U.S. Patent No. 5,182,307. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
9. Kumar, V., & Schirmer, H. G. (1997). U.S. Patent No. 5,684,055. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
10. S.S. Schwartz and S.H. Goodman, Chapter 15, i°Foam Processes, i±in Plastic Materials and Processes, S.S. Schwartz and S.H. Goodman, editors, Van Nostrand Reinhold, New York (1982).
11. W. Michaeli, R. Heinz, Macromolecular Materials and Engineering, 284, p. 35 (2000).
12. Prasad, A. (2005). U.S. Patent No. 6,896,593. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
13. Prasad, A. (2005). U.S. Patent No. 6,899,598. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
14. Prasad, A. (2005). U.S. Patent No. 6,913,517. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
15. Prasad, A. (2005). U.S. Patent No. 6,935,931. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
16. Nema, A. K., Deshmukh, A. V., Palanivelu, K., Sharma, S. K., & Malik, T. (2008). Effect of exo-and endothermic blowing and wetting agents on

- morphology, density and hardness of thermoplastic polyurethanes foams. *Journal of cellular plastics*, 44(4), 277-292.
17. A. Prasad, Unpublished data.
 18. J. Fischer: World patent# WO1994020568.
 19. Ulrich Stirmlinger: European Patent# EP516024.
 20. M.F. Champagne et. al., ANTEC proc., p. 2981 (2009).
 21. Goel, S. K., & Beckman, E. J. (1994). Generation of microcellular polymeric foams using supercritical carbon dioxide. I: Effect of pressure and temperature on nucleation. *Polymer Engineering & Science*, 34(14), 1137-1147.
 22. Boyer, S. A., & Grolier, J. P. E. (2005). Modification of the glass transitions of polymers by high-pressure gas solubility. *Pure and Applied Chemistry*, 77(3), 593-603.