

열간가압성형에 의한 다공질 폴리프로필렌 시트제조

조현철*, 이기선**, 김기선***
*공주대학교 에너지시스템공학과
**공주대학교 신소재공학부
***공주대학교 기계자동차공학부
e-mail:jopoint21@kongju.ac.kr

Porous Polypropylene Sheet produced by Hot Pressing

Hyun-Chul Cho*, Ki-Sun Lee**, Key-Sun Kim***

*Energy Systems Engineering, Kongju National university

**Division of Advanced material Engineering, Kongju National university

***Mechanical and Automotive Engineering, Kongju National university

요 약

PP에 용융온도 조절을 위한 첨가제로 ZnO와 ADCA를 첨가하여 발포제의 온도를 약 165°C로 조절하였다. 이러한 혼합 분말은 178~208°C 온도범위의 금형에서 약 3분 동안 가압성형 되었다. 198°C, 발포제 1.0wt%에서 비교적 우수한 기공 분포를 나타냈다. 그 보다 낮은 온도에서는 기공형성이 충분치 않았고, 그 이상에서는 기공이 불균일하게 분포하여 측면이나 상부에 밀집되면서 더욱 큰 기공을 형성하는 경향을 보였다. 이렇게 제조된 PP 시트의 밀도는 0.518g/cc이었고, 기공률로 약 47%에 해당하였다.

1. 서론

압전체 소재에는 세라믹과 고분자 계열이 있다. 세라믹계는 압전계수는 높지만 기계적으로 취성이 있어 유연성이 필요한 부품으로 사용하기에 제한을 받는다. 고분자 계열은 탄성과 연성이 우수하기 때문에 유연성이 필요한 부품에 적합하지만 압전계수가 낮은 단점이 있다. 이 중에서 강도, 연성, 가공성 등이 우수한 폴리프로필렌이 선호되고 있다. 이러한 고분자 소재의 낮은 압전계수를 극복하기 위해 다량의 기공을 함유한 고분자계 시트제조에 관한 연구가 보고되고 있다. 이렇게 제작된 시트는 센서 소재로 활용되고 있는데, 세라믹계에 비하여 가격이 저렴하고 유연하기 때문에 다양한 응용이 가능한 장점이 있다[1].

시트의 제조방법으로 발포가공기술이 일반적으로 많이 이용되고 있는데, 발포제를 섞은 수지를 고온에서 유지함으로써 발포시키는 방법이다. 발포제는 보통 분말 형태로 액상수지나 pellet 상 수지에 혼합한다. 발포제는 열에 의해 분해되어 보통 이산화탄소, 질소 등의 가스로 변화된다. 전형적인 발포제로

Azodicarbonamide(ADCA)를 들 수 있다. 분해온도는 110~280°C이다. 발포제의 사용 외에 액상의 수지에 기체를 높은 압력으로 주입 하는 방법도 있다 [2-5].

이 연구에서는 다공질 폴리프로필렌(PP) 시트를 제조하기 위해 분말형 폴리프로필렌 소재와 발포제(ADCA) 첨가로 용점이 제어된 발포제를 혼합하고 고온에서 열간가압성형함으로써 성형체를 제조하였다. 제조된 다공질 시트의 외형과 기공분포, 기공량을 조사하였다.

2. 실험 방법

2.1. 원료분말의 혼합

기지소재는 폴리프로필렌((주)삼성토탈, BB110)과 발포제는 ADCA가 사용되었다. 일반적으로 분해 온도는 205°C인데, 합성 시 반응조건에 따라 분해 온도를 낮출 수 있다. ADCA는 자기 소화성을 가지고, 안정한 특성을 가지고 있는 무독성의 분말이다. 타 유기화학발포제와는 달리 분해 시 불꽃을 나타내지 않으며 열분해 시 발생하는 가스는 N₂, CO, NH₃, CO₂ 이다. 발포제의 분해 온도가 200°C이상으로 매

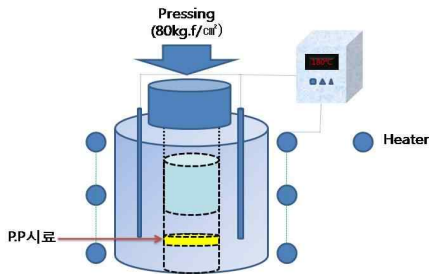
우 높아서, 공정 중의 PP가 열분해 될 수 있기 때문에 ZnO를 첨가해서 발포온도를 낮추어 실험을 진행하였다.

2.2. 혼합방법

다공질 폴리프로필렌 시트를 제조하기 위하여 ADCA의 발포 온도는 ZnO의 첨가량을 30, 40, 50wt%로 변화시켜 조절하였다. PP의 무게는 10g으로 고정하고, ADCA와 ZnO는 총량으로 0.01, 0.02, 0.05, 0.1wt%로 설정하였다. 교반 시에 회전속도는 50rpm, 교반시간은 3~10시간으로 정하였다.

2.3. 시트제조

혼합 분말은 0.5g씩 178~208℃ 온도 범위의 금형에 장입되며, 이후 약 3분 동안 가압성형을 실시하였다. 그 이유는 발포제가 약 50%이상 발포하는데 소요되는 시간이 적어도 3분이 필요하였기 때문이다. 압축 시 압축하중은 30~50kgf/cm²로 3분간 실시하였다. 공냉 과정에서 기공의 형상 변화를 유도하기 위해 165℃에서 약 30초간 같은 압력으로 가압하였다. 그림 1은 장치의 개략도이다.



[그림 1] 열간 가압 성형 장치의 개략도

2.4. 조직 관찰

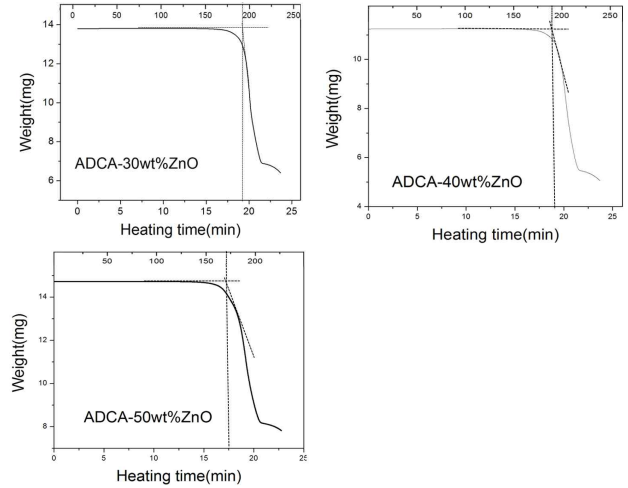
성형된 다공질 폴리프로필렌의 조직을 관찰하기 위해 액화 질소 속에서 유지한 후 꺼내어 충격으로 파손시켜 단면을 얻었다. SEM(Scanning Electron Microscope)을 통하여 시료의 단면을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. ZnO에 첨가량에 따른 ADCA의 온도 변화

ADCA의 발포제의 일반적인 발포 분해온도는 200℃ 이상으로 매우 높기 때문에 발포 온도를 증가시키면 공정 과정에서 PP의 열분해가 발생한다. 이를 억제하기 위해 발포제의 분해 속도를 가속시키거나

분해 온도를 감소시켜야 한다. 이 연구에서는 ZnO를 발포 촉진제[5]로 사용하였다. ADCA 발포제의 양은 10g으로 고정시키고, ZnO의 비율을 30, 40, 50wt%로 정하고 혼합 후 TMA(Thermo-Mechanical Analysis)를 이용하여 식산 및 온도에 따른 무게변화를 측정하였다.

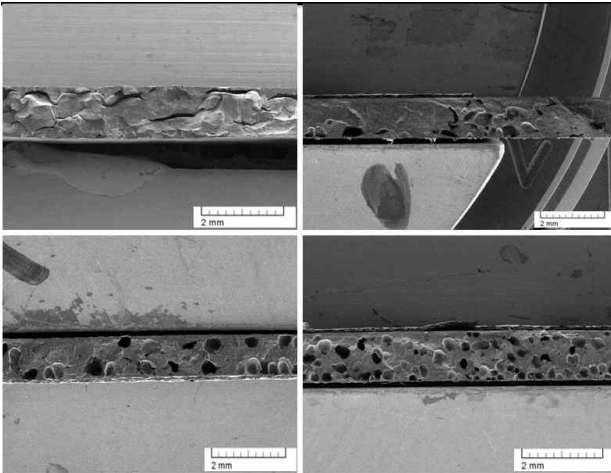


[그림 2] TMA 분석 결과; ZnO의 함유량에 따른 ADCA의 분해온도 변화

ZnO의 함유량이 30, 40, 50wt%로 증가할수록 발포제의 분해 온도가 188, 184, 170℃로 감소하였다. PP의 용융온도가 165℃ 이기 때문에 가능한 이 온도까지 ADCA의 발포온도를 감소시키는 것이 바람직하지만 시편제조 후에 잔류 ZnO가 너무 많아서 40wt%로 제한하였다.

3.2. 발포제 조성 변화에 따른 기공 형성

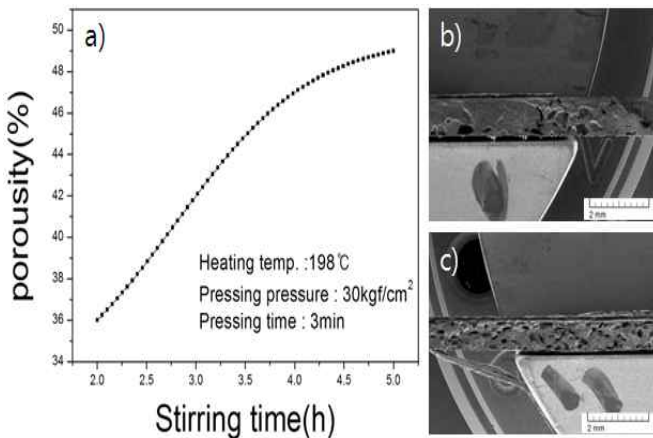
발포제(ADCA/ZnO(40wt%))의 조성을 PP에 대하여 0.1, 0.3, 0.7, 1.0wt%으로 각각 변화시켰다. 그림 3과 같이 발포제(ADCA)가 증가함에 따라 기공 분율은 점차 증가하였고, 동시에 기공 분포도 균일화하는 경향을 나타냈다. 그림3은 시료의 단면을 관찰한 SEM 사진이다. 1.0wt% ADCA 시편에서 균일한 기공이 관찰되었으나, 그 크기가 0.2~0.4mm로 매우 조대하였다. 기공의 크기가 약 70~90µm일 때 우수한 압전 계수가 얻어진다고 보고되고 있기 때문에[6] 추가적인 연구가 필요하다고 생각된다.



[그림 3] ADCA의 첨가량에 따른 시료의 단면조직
 a)0.1wt%(기공률18%), b)0.3wt%(기공률20%)
 c)0.7wt%(기공률26%), d)1.0wt%(기공률30%)

3.3. 공정변수에 따른 기공률 변화

기공률에 영향을 미치는 요인을 온도, 압력, 교반시간의 3가지로 나눌 수 있다.

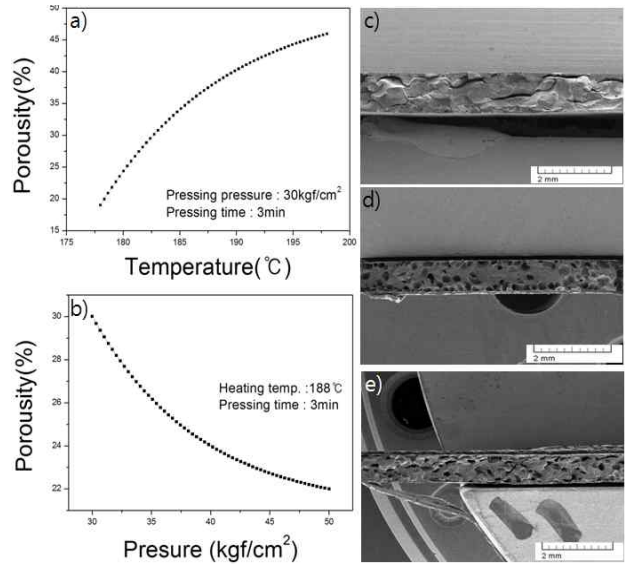


[그림 4] 교반 시간에 따른 기공률 및 단면조직 변화
 a) 기공률 변화, b) 2시간 후 조직, c) 5시간 교반 후 조직

크기와 종류가 다른 분말을 충분히 혼합하기 위해 교반 시간을 변화 시켰다. 그림 4와 같이 교반 시간이 경과 할수록 기공률이 증가 하는 것을 관찰할 수 있었다. 교반시간이 증가에 따라 기공의 크기가 균일화되었다.

그림 5와 같이 압력이 증가할수록 기공의 크기는 감소하는 것을 관찰 할 수 있다. 높은 점도를 갖는 PP 속에 갇힌 기공이 외부압력이 증가 할수록 기공의 크기가 감소하고 모양도 타원형으로 변화 되었다. 그러나 기공률도 감소하기 때문에 높은 기공률을 얻기 위해서는 과도한 압력을 가하는 것은 바람직하지 않았다. 또한, 온도가 증가

할 때 기공률도 증가하였다. PP의 점도가 너무 낮으면 기공의 분산이 어렵고, 너무 높을 경우 기공들의 합체 현상이 나타나기 때문에 PP의 적정온도가 존재하였다. 따라서 적정온도와 압력은 30kgf/cm², 198°C로 나타났다.



[그림 5] 온도와 압력에 따른 기공률 변화 및 단면조직
 a) 온도변화 b) 압력변화 c) 178°C, d) 188°C, e) 198°C

4. 결론

이 연구는 PP에 첨가제로 ZnO와 ADCA를 첨가하여 가압성형법으로 성형체를 제조하였다. 발포체의 온도는 ZnO를 40wt%첨가하여 약 184°C로 정하였다. 발포체의 조성이 증가할수록 기공의 분포는 점차 균일화 되었고, 1.0wt%를 임계값으로 하여 기공의 분포가 안정화 되었다. 발포체가 1.0wt%일 때 밀도는 0.518g/cc까지 감소하였고, 기공률도 약 47%까지 증가하였다. 발포체가 1.0wt%이상 증가할 경우 국부적으로 밀집되어 큰 기공으로 변화되는 것을 관찰하였다.

향후 연구를 통하여, 기공의 크기를 더욱 감소시키고 기공률을 10%이상 증가시키는 연구가 필요하며, 이를 위해서는 혼합분말의 분산 및 PP온도의 최적화, 가압력의 변화와 관련된 추가 연구가 필요하였다.

“본 연구는 지식경제부 지정 공주대학교 자동차의장 및 편의부품 지역혁신센터의 지원에 의한 것입니다.”

참고문헌

- [1] 과학기술처, “미세 다공정 폴리올레핀 막의 제조”, 과학기술처, 1989.
- [2] 정보통신 연구진흥원, 고분자 필름 2004.
- [3] 김형수[외]역, 고분자화학, 유아카데미, 2009.
- [4] 현창훈, 차성운, 김학빈, “MCPs 압출공법을 이용한 PP수지의 고배율 압출 발포 연구”, 한국정밀공학회 2005년 춘계학술대회
- [5] 한국산업안전공단산업안전보건 연구원, “아조화합물 열분해 특성에 관한 연구” 한국산업안전공단 산업안전 보건연구원, 2000.
- [6] Mika Paajanen, “Modelling the electromechanical Im(EMFi)”, Journal of Electrostatics, 48, 193-204, 2000.
- [7] Mika Paajanen, Electro Mechanical Film_EMFi—a new multipurpose electret material, Sensors and ADCAtuators, 84, 95 - 102, 2000.