

## 초미세 발포 연속공정을 위한 CO<sub>2</sub> 사용이 재료의 점도변화에 미치는 영향

문용락\*(연세대 기계공학과), 차성운(연세대 기계공학부)

### Effect of the CO<sub>2</sub> on Viscosity Change in Continuous Microcellular Foaming Processing

Y. Moon(Mecha. Eng. Dept. Yonsei Univ.), S. W. Cha(Mechanical Eng. Dept., Yonsei Univ.)

#### ABSTRACT

The first thing in developing injection molding and extrusion with microcellular foaming process is to get a grip on one phase state's rheology of gas and polymer solution. Understanding rheology is essential to design mold or die, and it is so important to control the condition of process. Also, this data is got the utmost out of simulation carrying out. In this paper, we will see the measurement of rheology in one phase that mixed polypropylene which contains talc with carbon dioxide of super critical fluid state, and will compare its result with the simulation result.

**Key Words** : Microcellular Foaming Process (초미세 발포공법), viscosity change (점도변화), Rheology (유변학)

#### 1. 서론

polymer resin 에 미세한 bubble 를 발생시켜 기존 수지가 가지지 못한 여러 가지 기계적인 properties 향상시키는 연속공정의 개발에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다.

자동차 생산업체에서는 이러한 재료를 이용하여 자동차의 중량을 감소시켜 연비효율의 향상과 충격을 흡수할 수 있는 두 가지 목적을 달성하려는 시도가 점차 확대되어가고 있다. 이런 목적에 부합되도록 개발되어지고 있는 고분자성형 방법 중 하나가 초미세 발포공법이다. 초미세 발포공법을 적용하여 산업적으로 이용하기 위해서는 연속공정이 가능한 성형방법이 개발되어야 한다. 경제적으로 대표적인 연속성형기술은 사출성형과 압출성형이다.

초미세 발포공법을 이용하여 사출기나 압출기를 개발하는데 있어서 가장 먼저 수행되어야 할 점은 gas 와 수지의 단일상에서의 유변학적인 특성을 파악하는 것이다. 유변학의 이해가 사출기의 금형이나 압출기의 다이의 설계에 필수적인 요소이며 공정조건을 조절하는데 중요한 요소가 된다. 또한, 이러한 data 는 모의실험을 수행하는데 있어서 없어서는 안되는 중요한 정보로 활용된다.

본 논문은 자동차 내장재로 쓰이고 있는

Polypropylene 에 talc 를 첨가한 수지와 초임계상태의 CO<sub>2</sub> 를 혼합하여 gas 와 수지의 단일상 상태에서 압력을 측정하여 talc 함유량과 CO<sub>2</sub> 의 공급량에 따른 점도의 변화와 shear rate 의 변화에 대한 실험결과를 도출하고 해석하는 것을 목표로 한다.

#### 2. 초미세 발포공법

기존의 고분자 발포는 제품의 경량화, 단열 성능의 향상 등과 같은 여러 가지 장점이 있음에도 충격 강도와 인성과 같은 기계적 강도가 모체재료에 비해 낮아진다는 단점을 갖고 있어 응용에 제약을 받고 있었다. 또한 발포 물질로 환경에 유해하기 때문에 세계 환경 회의에서 사용이 제한된 프레온, 펜탄 등을 사용하고 있기 때문에 환경 문제를 유발시킬 위험이 있다.

초미세 발포는 이러한 기존 발포 성형의 두 가지 단점을 극복하기 위해 개발된 기술로서 생성된 기포의 크기가 10  $\mu\text{m}$  이하이기 때문에 'micro-cell(초미세)' 이라 명명되었다.

기포의 크기가 미세하기 때문에 충격 강도 및 인성 등이 향상된다고 보고되었다. 또한 발포 물질로 이산화탄소, 질소 등과 같은 비휘성 기체를 사용하기 때문에 환경 친화적인 기술이라고 말할 수

있다. 따라서 초미세 발포 기술을 이용하게 되면 재료를 절약하면서도 향상된 기계적 강도를 얻을 수 있어 발포 제품의 응용 분야를 진일보시킬 수 있다.

초미세 발포의 원리는 플라스틱 재료 내부에 고압, 저온의 가스를 용해시킨 후 압력을 높이거나 온도를 높여 열역학적 불안정 상태를 유발시킴으로써 용해도 차이에 의해서 플라스틱 내부에 기포가 생성되도록 하는 것이다.

### 3. 실험 및 결과

#### 3.1 실험방법 및 구성

본 논문에서 실험에 사용되는 수지는 현재 생산되는 차량에 장착되는 내장재 (front panel, rear side trim)인 PP 수지를 이용하게 된다. 사용된 수지의 종류는 talc 가 포함되지 않은 PP 수지와 talc 가 20% 함유한 수지이다. 이전 연구와 비교해서 talc 가 많이 포함되어져 있는 수지를 사용하게 되는 것은 실제 제품을 생산하는데 있어서 최적의 사출조건 및 금형설계에 기본 data 를 제공하는데 그 목적이 있기 때문이다. 그리고

발포제로는 고순도(99.9%)의 CO<sub>2</sub> 를 사용하였다. shear rate 및 점도를 측정하기 위하여 single screw extruder (Brabender PLASTI-CORDER PLE 331)을 이용하고 발포제로 사용하는 CO<sub>2</sub> 는 barrel 외부에서 injection port 를 사용하여 주입된다.

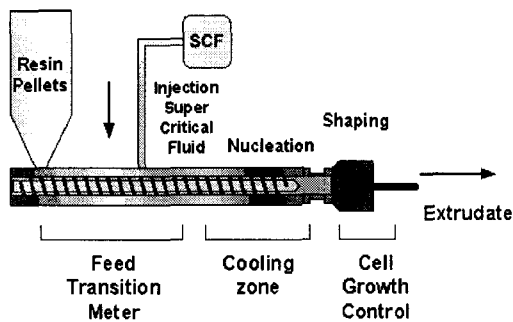


Fig. 1 schematic of test device – single screw extruder

Fig. 1 은 본 논문에서 실험에 사용된 장비들의 개략도이다. 그림에서 볼 수 있듯이 screw 끝에 static mixer 를 장착하고 노즐형태의 filamentary die 를 장착하고 실험을 수행하였다.

Screw 가 일정한 속도로 회전하여 내부의 상태가 일정하게 유지되는 상태에서 발포제인 CO<sub>2</sub> 가 syringe pump 를 통하여 원하는 압력을 유지하며 micro valve system 을 통해 정확한 flow rate 를 유지하며 배럴내로 주입된다. 실험에서 측정하는

수지의 flow rate 의 조절은 스크류의 회전속도를 조절함으로써 가능하며 이러한 flow rate 의 변화에 따른 압력측정값의 변화는 디지털 계측기로 실시간 측정을 수행하여 연구되었다. 사용된 pressure transducer(dynisco, 측정가능한 압력값이 15,000psi)는 배럴과 die 에 장착되고 display 장비에 연결되어 사용되어졌다.

시간당 압출기에서 토출된 수지의 양을 측정하고 그 때 압력을 측정하여 다음과 같은 shear rate 와 viscosity 계산법을 이용하여 결과를 도출하였다.

$$\text{shear rate : } \dot{\gamma} = \frac{4Q}{\pi R^3} \text{ [1/s]}$$

$$\text{viscosity : } \eta = \frac{\pi R^4 \Delta p}{8QL} \text{ [Pa}\cdot\text{s]}$$

$$\text{power law : } \eta = m\dot{\gamma}^{n-1}$$

$$\text{pressure drop : } \Delta p = \frac{2mL}{R} \left[ \frac{Q(V_n + 3)}{\pi R^3} \right]^n$$

위의 수식들은 non-newtonian 유체인 melting polymer 를 modeling 하기위하여 본 논문에서 사용된 이론으로 모든 data 와 graph 는 위의 수식들을 기본으로 작성되었다.

#### 3.2 실험결과

Talc 가 포함되지 않은 수지를 이용하여 발포제인 CO<sub>2</sub> 가 사출이나 압출공정시 수지의 shear rate 나 viscosity 에 단독으로 미치는 영향을 알아보기 위하여 실험을 수행하였다. 수지의 shear rate 나 viscosity 는 processing temperature 에 많은 영향을 받기 때문에 실험온도는 150' C - 210' C 까지 20' C 간격으로 실험을 수행하였다. 또한 flow rate 의 변화를 주기 위하여 screw 회전속도를 20-100RPM 으로 10RPM 간격으로 processing condition 을 변화시키면서 data 를 측정하였다. 그리고 single screw extruder 의 운전조건 변화의 영향을 배제하기 위하여 압력이나 토출량을 측정할 때 같은 운전조건에서 3 회 측정된 값을 평균하여 사용하였다. 토출량은 30 초간 압출기 다이를 통과한 수지를 받아서 그 무게를 측정하였다. 이때, 온도의 영향에 따라 수지내에 잔류된 CO<sub>2</sub> 를 배제하기 위하여 토출즉시 무게를 측정하고 5 분후에 다시 무게를 측정하여 그 차이가 5%이내인 경우만 data 로 채택하였다. 그리고 발포제인 CO<sub>2</sub> 의 주입량은 0, 1, 4 wt%으로 실험을 수행하였다.

Fig. 2, 3, 4 는 talc 를 포함하지 않은 수지를 이용하여 CO<sub>2</sub> 의 주입량에 따른 shear rate 와 viscosity 의 변화를 보여준다.

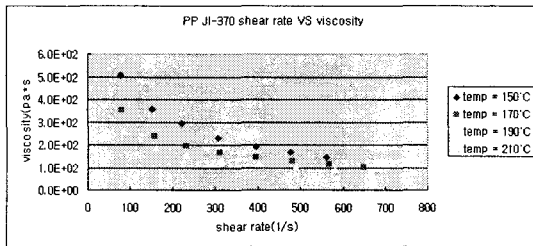


Fig. 2 graph of no talc and no CO<sub>2</sub> polymer's viscosity in various processing temperature

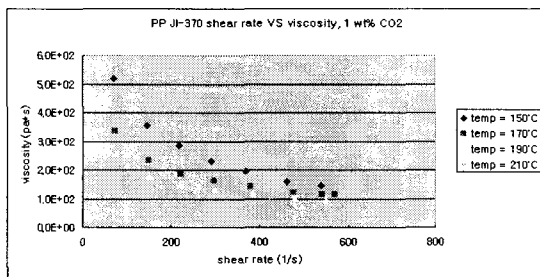


Fig. 3 graph of no talc and 1 wt% CO<sub>2</sub> polymer's viscosity in various processing temperature

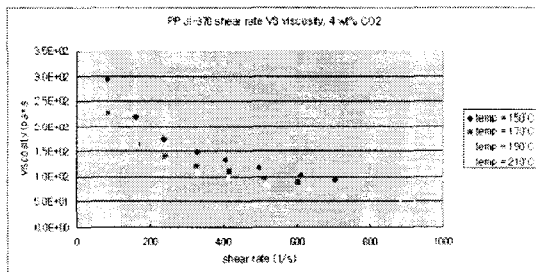


Fig. 4 graph of no talc and 4 wt% CO<sub>2</sub> polymer's viscosity in various processing temperature

위 그래프에서 볼 수 있듯이 Talc 가 포함되지 않은 수지를 CO<sub>2</sub> 를 주입했을 때 점도가 변하는 것을 확인할 수 있다. CO<sub>2</sub> 를 주입하지 않고 원 수지의 점도에 비하여 1%의 무게비로 CO<sub>2</sub> 를 주입한 실험에서는 낮은 온도에서는 크게 점도차이가 발생하지 않지만 온도의 증가에 따라서 점도 차이가 발생하는 것을 확인할 수 있다. 또한, screw RPM 의 증가에 따르는 shear rate 가 증가함에 따라 점도의 변화는 낮은 shear rate 에 비하여 변화정도가 더 크다는 것을 알 수 있다.

그리고, 4%의 무게비로 CO<sub>2</sub> 를 주입한 실험결과와 CO<sub>2</sub> 를 주입하지 않거나 1%의 무게비로 주입한 실험결과와 비교하여 볼 때 4%의 무게비로 CO<sub>2</sub> 를 주입할 때 PP 의 점도변화는 급격히 감소하는 것을 알 수 있다. 그리고 앞의 두 실험과도 다른 흥미로운 점은 shear rate 의 변화에 점도의 변화폭이

상대적으로 적다는 것이다.

Talc 의 함유량이 점도에 미치는 영향을 알아보기 위하여 talc 가 20% 함유되어있는 수지를 talc 를 함유하지 않은 수지의 실험조건과 같은 조건에서 실험을 수행하였다. 실험을 수행할 때 성형온도를 고려할 때 150, 170' C 에서 실험은 수행하지 않고 그 이상의 조건에서만 실험을 수행하였다. Talc 를 함유하지 않은 실험에서와 마찬가지로 발포제인 CO<sub>2</sub> 의 함유량은 무게비로 0%, 1%, 4%를 주입하여 실험을 수행하였다.

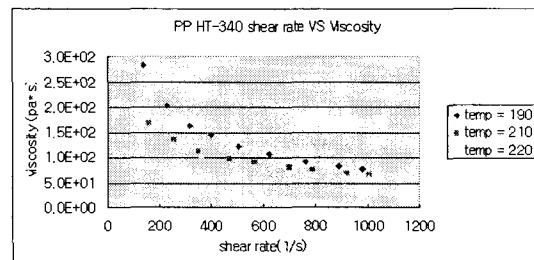


Fig. 5 graph of 20% talc and 0 wt% CO<sub>2</sub> polymer's viscosity in various processing temperature

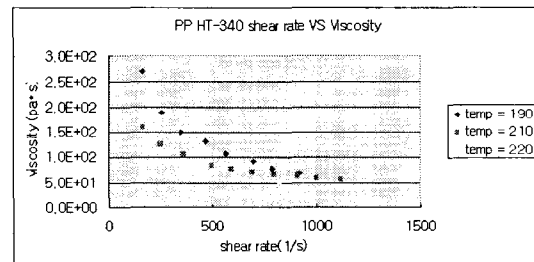


Fig. 6 graph of 20% talc and 1 wt% CO<sub>2</sub> polymer's viscosity in various processing temperature

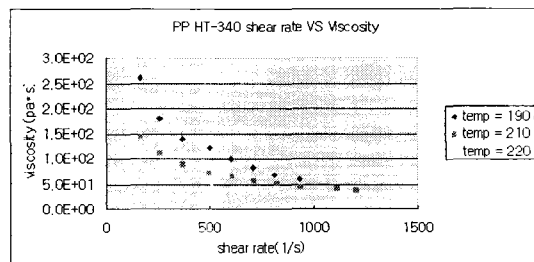


Fig. 7 graph of 20% talc and 4 wt% CO<sub>2</sub> polymer's viscosity in various processing temperature

Talc 가 20%함유된 수지의 점도실험은 실험 data 를 토대로 도출된 shear rate 와 점도 사이의 관계 그래프에서 볼 수 있듯이 CO<sub>2</sub> gas 의 주입량에 따라 점도가 낮아지는 것을 볼 수 있다. 이는 talc 가

함유되지 않은 수지의 경우와 유사한 결과를 나타낸다. 하지만, 같은 양의 CO<sub>2</sub> 를 주입하였을 때의 점도변화의 정도가 다르다. Talc 가 20%포함되어 있는 수지의 점도변화는 shear rate 의 증가에 따라 점도의 변화정도가 더 심한 결과를 나타낸다.

Talc 가 포함되어 있지 않은 수지와 20% 포함된 수지에 CO<sub>2</sub> 를 주입하지 않은 결과를 살펴보면 Fig. 2, 5 에서 두 수지의 원 점도의 차이가 많이 나는 것을 확인할 수 있다. 그러나, gas 를 주입한 실험 결과를 나타내는 fig. 3, 4, 6, 7 의 그래프에서는 gas 를 주입하지 않은 결과와 비교해볼 때 점도의 차이는 상대적으로 작다. 이러한 점도의 차이는 CO<sub>2</sub> gas 를 1% 주입하는 것보다 4%를 주입한 실험 결과가 점도의 차이가 적어지는 경향을 보인다.

그리고, 이 수지들의 성형온도가 210' C 임을 감안할 때 성형온도에 가까울수록 talc 의 영향에 의하여 점도의 차이가 감소하는 경향을 보인다. 또한, high shear rate 영역에서는 점도의 변화정도가 low shear rate 에 비하여 둔화되거나 거의 일정한 값을 가지게 된다.

#### 4. 결론

본 논문은 현재 자동차내, 외장재에 쓰이는 수지 중에 PP 를 주 원료로 하여 talc 가 포함되지 않은 수지와 20%포함되어 있는 수지를 초미세 발포공정에서 발포제의 역할을 수행하는 CO<sub>2</sub> 의 공급에 따라 점도의 변화를 실험을 통해 고찰하는 논문이다. 이는 사출이나 압출공정에서 중요한 요소로 생각되어진다.

실험결과에 따른 결론은 다음과 같이 정리할 수 있다.

1. talc 를 포함하지 않은 수지는 20%포함된 수지에 비하여 기본적인 점도가 높다는 것을 알 수 있다.

2. CO<sub>2</sub> 의 주입량이 증가함에 따라 점도가 감소하는데 CO<sub>2</sub> 의 주입량에 따라 그 정도가 크게 차이가 난다.

3. talc 의 함량이 20%일 때 talc 가 포함되어 있지 않은 수지에 비하여 점도는 CO<sub>2</sub> 의 양에 영향을 덜 받는다.

4. 수지의 성형온도에 가까울수록 CO<sub>2</sub> 주입량에 따른 점도의 변화폭이 줄어들게 된다. 이는 CO<sub>2</sub> 의 주입량이 일정량 이상이면 성형온도 조건에서는 크게 영향을 주지 못한다.

#### 참고문헌

1. Peter, Kennedy, "Flow Analysis of Injection Mold s," Hanser Publisher, pp.112-116, 1987.
2. Steven s, M.J., and Covas, J.A., "Extruder Principles and Operation," Champan & Hall, pp. 145-148, 1989.
3. Strong, A. Brent, "Plastics - Materials and Processing," Prentice Hall, pp. 76-79, 1989.
4. Chris Rauwendaal, "Polymer Extrusion," Hanser Publisher, Munich Vienna, pp. 245-265, 1990.
5. Kumar, V., and Van der Wel, M.M., "Microcellular Polycarbonate-Part II: Characterization of Tensile Modulus," *Society of Plastics Engineers Technical Papers*, Vol. 37, pp. 1406-1410, 1991.
6. Martini, J.E, "The Production and Analysis of Microcellular Foam," *S. M. Thesis in Mechanical Engineering*, Massachusetts Institute of Technology, 1981.
7. Seeler, K.A., "Sintering Microcellular Foam Part s," *Society of Plastics Engineering Technical Paper*, Vol 37, pp. 1411-1413, 1991.
8. Park, C.B., and Suh N. P., "Extrusion of Microcellular Polymer s Using a Rapid Pressure Drop Device," *Society of Plastic Engineering Technical Papers*, Vol. 39, pp. 1818-1822, 1993.
9. Shimbo, M., Baldwin, D.F., and Suh, N .P, "Viscoelastic Studies of Microcellular Plastics," *Polymeric Materials Science and Engineering*, Vol. 67, *Proceeding of the ACS Conference*, August, pp. 512-513
10. Collias, D.I., and Baird, D. G., "Does a Microcellular Structure Improve the Modulus of Toughness of a Polymer Matrix," *Society of Plastics Engineers Technical Papers*, Vol. 38, pp . 1532-1535, 1992.