

Talc 함유량이 초미세 발포 셀-밀도에 미치는 영향

이보형*(연세대 대학원 기계공학과), 차성운(연세대 기계공학과)

Effect of Talc on cell density in foam processing with CO₂

B. H. Lee (Mecha. Eng. Dept. YonSei Univ.), S. W. Cha (Mecha. Eng. Dept. YonSei Univ.)

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 60%. 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 MCPs carbon dioxide gas was mainly used for microcellular foaming. Besides, Talc was used for reducing the price of plastics. Consequently, we must certificate using the Talc in MCPs according to contents of the Talc.

Key Words : MCPs(초미세 발포 플라스틱), cell density(셀 밀도), Talc(타르크), Solubility(용해도).

1. 서론

고분자는 현재 산업에서 많이 쓰이고 있는 재료이며 많은 장점들이 있지만 제품비용 중에 재료가 차지하는 비율이 60% 이상으로 높기 때문에 제품생산에 있어서 재료비를 줄인다는 것은 많은 이익을 가져다 준다.

재료비의 절감이라는 목표를 달성하기 위해서 산업계에서는 수지를 발포하여 사용하고 있지만 기계적인 성질의 저하가 동반되고 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해서 초미세 발포공법이 개발되었다. 초미세 발포는 수지 내에 수십 마이크로의 기포를 고르게 형성하여 원재료의 절감뿐만 아니라 기계적 성질의 향상을 달성하기 위한 방안으로 각광을 받고 있다.

셀 크기가 10 μm 이상인 기존의 발포 공법에서 기계적 강도, 즉 충격 강도와 인성이 낮아지는 이유는 발포 물질이 재료 내에 고르게 분포될 수 없고, 발포에 의해 에너지를 흡수할 수 있는 면적은 넓어졌으나 흡수할 수 있는 양은 작아졌기 때문이다. 따라서 10 μm 이하의 작은 셀을 고르게 분포 시키는 것이 수지를 절감시키면서도 강도를 유지할 수 있는 방법이 되는 것이며, 이것은 셀-밀도[셀의 수/ cm^3]로 표시할 수 있다.

자동차 범퍼나 내장재로 많이 쓰이고 있는 Polypropylene 의 경우도 초미세 발포에 의한 수지의 절감효과와 더불어 Polypropylene 에 Talc 를

함유시킴으로써 수지비용의 절감효과와 강도를 향상시키는 효과를 거두고 있다.

이에, 본 논문에서는 Talc 가 함유된 Polypropylene 에서의 셀-밀도에 대해서 연구를 하고자 한다.

2. 이론

2.1 초미세 발포 플라스틱(MCPs)

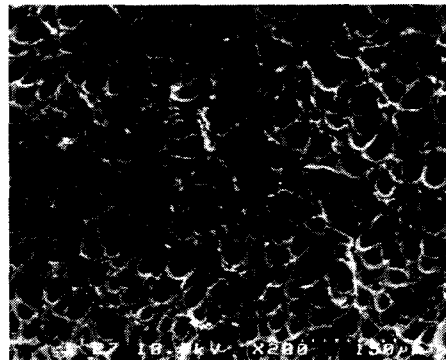


Fig. 1 Scanning Electron Microscope(SEM) micrography of microcellular foamed ABS

초미세 발포 플라스틱이란 이산화탄소나 질소 같은 불활성 기체를 고분자 재료 내부로 용해시켜

하나의 상 (Phase) 을 이룬 후에 열역학적 불안정을 유발하여 재료 내에서 발포를 시킨 고분자 재료를 말한다. 여기서 재료 내부에 생기는 기포의 크기가 마이크로미터 단위이기 때문에 초미세 발포라고 불린다.

초미세 발포 플라스틱은 가스가 들어가서 발포된 만큼 재료가 절감될 뿐만 아니라 단위 체적당 (cm^3) $10^9 \sim 10^{15}$ 개 정도의 기포가 생성되어 외부에서 가해지는 에너지를 흡수하기 때문에 높은 충격 흡수력을 가지게 되고 충격 강도와 인장 강도 등 여러 가지 기계적 성질이 개선되는 장점을 가진다.

2.2 초미세 발포 플라스틱의 생성 원리

초미세 발포는 고분자 재료-가스 용액 생성, 미세 기포의 핵 생성, 기포의 확산과 성장의 과정으로 이루어진다.

지금까지의 연구에 의하면 폴리머 속으로 많은 양의 가스가 용해되면 고분자 재료의 유리 전이 온도 (Glass Transition Temperature)와 결정화 속도 (Crystallization Rate)와 같은 물리적 특성이 변한다고 알려져 있으며, 이때 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 불안정상태를 거쳐 셀(기포)의 밀도(Cell density)가 약 $10^9 \sim 10^{15}$ (cells/cm^3)되는 초미세 발포 플라스틱이 된다.

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 기체의 압력을 크게 하여 확산도(Diffusivity)를 증가시키고, 압출기나 사출 등 연속 공정에 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 플라스틱 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. 이것

은 용액의 온도와 압력 조절에 의해 용액 용해도 (Solubility)가 낮아지면서 이루어진다.

시스템은 자유 에너지(Free Energy)가 낮은 상태로 되려고 하는 경향이 있기 때문에, 이 자유 에너지는 기포 핵(Cell nuclei)의 형태의 기체 분자 덩어리로 귀착된다. 기포 핵 형성은 용액에서 기체 분자들이 확산하는 평균자유거리를 작게 한다. 기체가 셀(Cell)로 확산됨에 따라 시스템의 자유에너지는 작아진다.

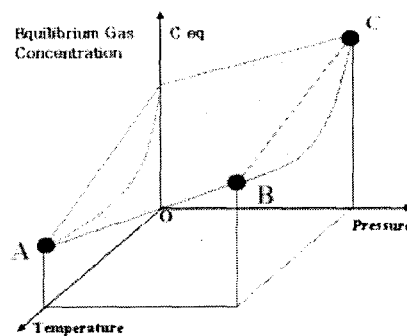


Fig.2 Solubility of CO_2 in PP as a function of pressure and temperature.

2.3.3 셀 성장(Cell growth)

일단 셀이 형성되면, 별다른 장애가 가해지지 않으면 셀은 성장한다. 고분자 재료에 녹아있던 가스 분자는 핵이 생성된 셀 속으로 확산된다. 셀 성장률은 확산 유효 점 탄성의 가스/고분자 재료 용액의 정도에 의해 제한을 받는다. 정도가 너무 크면 셀은 성장할 수 없다. 이러한 경우 모체의 정도를 작게 하기 위해서 온도를 높여서 정도가 낮아지도록 할 수 있다. 기포의 성장 과정은 성장시간, 시스템의 온도, 폴리머의 용력, 과포화 상태 정도, 폴리머-가스 점 탄성적 속성에 의해 조절된다.

3. 실험

본 연구에 사용된 재료는 자동차 범퍼나 내장재로 많이 쓰이는 PP 로써 호남석유화학(주)의 JI-370, PP+10% Talc 수지로는 LG Chemical의 GP-3102, PP+Talc 20% 수지로는 LG-Caltex의 MT42TB와 현대엔지니어링 플라스틱(주)의 HT340을 사용했다.

3.1 일괄 처리 공정(Batch processing)

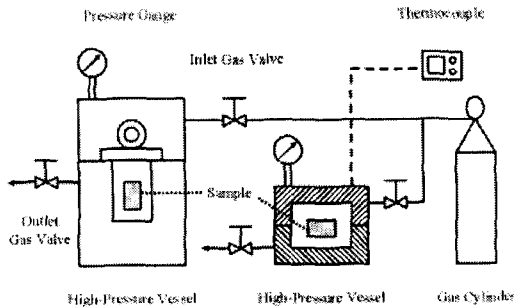


Fig. 3 Diagram of batch processing of microcellular foaming.

Fig.3 는 일괄 처리 공정 (Batch processing) 에 대한 간략한 개요도 이다. 이 공정은 고분자의 펠렛 (Pellets) 이나 박판, 그리고 성형 하기 전의 재료들을 이용하여 실험실 차원에서의 샘플을 만드는 방법이다. 사이클 시간이 상업화 되기에는 너무 길지만, 작업의 변수의 제어와, 실험결과와 반복성, 실험의 간단함 때문에 초미세 발포 기초연구에 널리 이용 되고 있다.

3.2 용해도(Solubility)

용해도(Solubility)란 주어진 온도와 압력에서 일정량의 용매에 녹을 수 있는 최대 용질의 양을 말한다. 즉, 용질이 용매에 포화되어서 더 이상 용해될 수 없는 평형 상태에서 용해된 용질의 양이다. 본 실험의 경우 용질은 이산화탄소가 되고 용매는 PP 와 같은 고분자 재료가 된다.

용해량이란 어느 특정한 시점에 용매에 용해된 용질의 양을 나타낸다. 이 값을 구하기 위한 식은 다음과 같다.

$$\text{용해량}(\%) = \frac{\text{용해된 CO}_2 \text{ 질량}(\text{g})}{\text{고분자질량}(\text{g})} \times 100$$

3.2.1 용해량 측정.

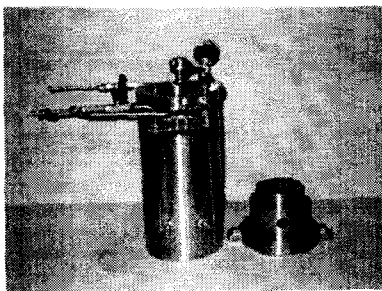


Fig.4 High Pressure Vessel

3.1 에서 언급했던 Batch Processing 을 이용하여 용해량을 측정한다. Fig.4 은 용해량 측정실험에 사용된 고압용기(High Pressure Vessel)이다.

실험 재료인 JI-370, GP-3102, MT42TB, HT340 로 사출하여 만든 시편을 고압력 용기 안에 넣기 전에 각 시편의 무게(g)를 측정한 후에 고압력 용기 안에 시편들을 넣은 후에 900 PSI 압력의 이산화탄소를 주입한다. 일정 시간 동안 가스가 주입된 후에 고압력 용기에서 시편들을 빼내고 무게를 측정하여 용해량을 측정한다. 실험의 정확도를 높이기 위해서 고압력 용기의 Out let valve 를 열고 난 후 일부 뒤에 무게를 측정 하도록 하였다. 측정장비로는 전자저울인 MW-120(CAS)을 사용하였다.

3.2.2 용해 량 분석

JI-370, GP-3102, MT42TB, HT340 의 4 가지 실험 시편에 대한 용해량 실험 결과는 아래의 그래프 Fig.5 와 같다.

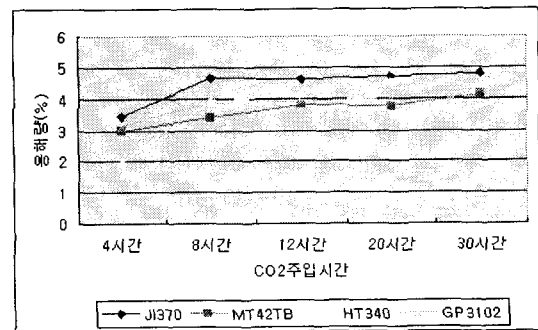


Fig.5 Weight gain graph with CO2 at 900psi

Fig.5 에서 보는 것과 같이 900psi 의 이산화 탄소를 주입했을 때 이산화탄소의 주입시간이 8 시간이 넘어가면 용해량의 증가가 매우 작아짐을 알 수가 있다. 위의 실험 결과로 볼 때 900psi 의 압력에서 JI-370, GP-3102, MT42TB, HT340 수지는 4% ~ 4.5 % 정도의 용해도를 가진다고 볼 수 있다. 또한, Talc 를 함유하지 않은 PP 인 JI-370 의 경우가 Talc 를 함유한 다른 수지에 비해서 용해 량이 높다는 것을 알 수가 있었다.

즉, 4 ~ 5 μm 크기의 Talc 가 들어있는 GP-3102, MT42TB, HT340 의 경우 가스가 들어갈 수 있는 모체의 경도가 높아지는 효과가 있다는 것을 알 수가 있다. 따라서, Talc 가 함유된 PP 의 셀 밀도(Cell Density)에 대해서 연구해 볼 필요가 있다.

3.3 셀 핵 형성(Cell nucleation) 측정.

셀 핵 형성(Cell nucleation)을 측정하기 위해서는 실험 시편에 이산화탄소와 같은 가스를 충분히 용해 시킨 후에 저온에서 발포를 시키면, 시편에 녹아 있는 가스로 생성된 셀이 존재는 하지만 발포 온도가 낮기 때문에 셀의 성장은 미비하게 이루어진다. 따라서 본 실험에서는 30 시간 동안 900 PSI의 이산화 탄소를 주입시킨 시편에 대해서 **JI-370, MT42TB, HT340**는 95°C **GP-3102**의 경우는 50°C의 물에서 발포를 하였다. 각 시편의 실험 결과 값은 아래 그림 Fig.6 과 같다.

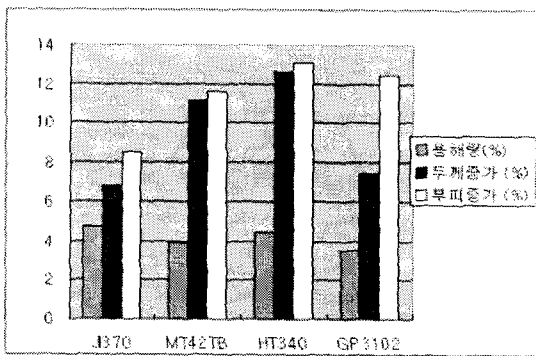


Fig.6 Low Temperature foamed data

Fig. 6에서 보는 것과 같은 실험 결과 값을 갖는 실험 시편에 대해서 Scanning Electron Microscope (SEM) 사진을 찍어보면 실제 실험 시편 내에서 발생한 셀(cell)핵의 크기를 볼 수가 있다. 아래의 그림 Fig. 7은 MT42TB 시편의 Scanning Electron Microscope (SEM) 사진이다.

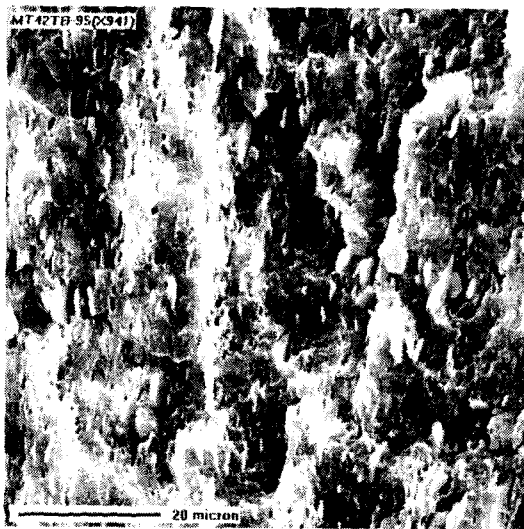


Fig.7 Scanning Electron Microscope (SEM) of MT42TB cell nucleation.

Fig.7의 Scanning Electron Microscope (SEM) 사진을

보면 MT42TB 수지에서의 셀 핵(cell nucleus)의 크기는 1 μm ~1.5 μm 이다. 이 실험 결과로부터 셀 핵의 밀도(cell nucleus density)는 1.9×10^7 (cells/ cm³) 이다.

4. 결론

Chul B.Park 의 이전 연구("The effect of Talc on cell nucleation in extrusion foam processing of Polypropylene with CO₂ & Isopentane," 1998)를 보면, Polypropylene 에 1%~3% 의 이산화탄소가 용해되어 있을 때의 셀 밀도(Cell density)는 Talc 의 함유량이 5%, 10% 일 때 1×10^6 , 1×10^7 (cells/ cm³) 라는 연구 결과가 있었다. 위의 연구결과와 비교해서 Talc 20% 가 들어있는 MT42TB 폴리머에 대해서 셀 핵 밀도(Cell nucleus density)가 1.9×10^7 (cells/ cm³) 이므로, 핵들의 셀 성장과정에 차이가 있더라도 셀 밀도는 $1 \times 10^6 \sim 1 \times 10^7$ (cells/ cm³) 정도로 예상해 볼 수 있다. 이 결과는 Talc 함유량이 20% 인 Polypropylene 을 발포했을 때도 기존에 사용되었던 5%~10% Talc 를 함유한 Polypropylene 과 비슷한 셀 밀도(Cell density)를 갖는다는 것을 알 수 있다. 따라서 자동차 범퍼나 내장재 용도로 사용되는 Polypropylene 을 초미세 발포(Microcellular foaming process)하여 사용 때는 Talc 의 함유량이 20%인 폴리머를 사용하는 것이 Talc 에 의해 강도를 높여 주면서 초미세 발포를 통해서 수지의 절감 효과도 얻을 수 있는 좋은 방법이 되겠다.

참고문헌

1. Chul B. Park, Lewis K. Cheung, and Seung-Won Song, "The effect of Talc on cell nucleation in extrusion foam processing of Polypropylene with CO₂ & Isopentane," Cellular Polymers, vol 17. No. 4, pp. 221 - 251, 1998.
2. S. W. Cha, "A Microcellular Foaming/Foaming Process Performed at Ambient Temperature and a Super Microcellular Foaming Process," M.I.T., mpp.12-15, 1994
3. 윤재동, "가스의 용해량에 따른 고분자의 유리전이 온도 및 점도," 석사 학위 논문, 연세대학교, 14 - 17, 1998.
4. 정대진, 차성운, 윤재동, "질소 가스를 이용한 초미세 발포 고분자 재료의 무게변화," 한국 정밀 공학회지, 제 17 권, 제 9 호, pp. 196-201, 2000.