

# 결정성 수지의 발포특성

이보형<sup>†</sup>, 차성운,<sup>\*</sup> 윤재동<sup>\*\*</sup>

## The Foaming Characteristics of Microcellular Processing with Polypropylene in Semicrystalline States

BoHyoung Lee<sup>†</sup>, Sung Woon Cha<sup>\*</sup>, JaeDong. Yoon<sup>\*\*</sup>

**Key Words** : MCPs(초미세 발포 플라스틱), Polypropylene(폴리프로필렌), Crystalline temperature(결정화 온도), cell size(셀 사이즈), cell morphology(셀 형상).

### ABSTRACT

In a foaming process of microcellular plastics (MCPs) with a batch process, amorphous plastics and crystalline plastics have different characteristics for a foaming temperature. It is known that a foaming of amorphous plastics occurs at the temperature above a glass transition temperature, however, it is discovered that crystalline plastics do not take place above a glass transition temperature without exception, and even though the foaming occurs, it does not in all the range. In this research, to measure foaming temperature of crystalline polymer, a foaming experiment was performed using one of the typical crystalline polymer, polypropylene. To analyze whether the foaming occurs both at amorphous and crystalline fields, SEM was applied

#### 1. 서 론

고분자 재료(polymer)는 현재 자동차용 범퍼, 인스트루먼트 패널(Instrument Panel)등의 내·외장재와 TV, 모니터 등의 가전제품과 파이프 등 건설업체에서 사용되는 등 모든 산업에서 많이 쓰이는 재료이다. 고분자 재료는 금속재료와 비교해서 값이 싸면서 기계적 성질이 좋고 성형이 쉽다는 장점들이 있다. 하지만 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 발포 플라스틱(MCPs; Micro Cellular Plastic)이 개발되었다. 초미세

발포 플라스틱은 수지 내에 수 마이크로의 기포를 고르게 형성하여 원재료의 절감뿐만 아니라 기계적 성질의 향상을 달성하기 위한 방안으로 각광을 받고 있다.

셀 크기가 10  $\mu\text{m}$  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  $\mu\text{m}$  이하의 작은 셀을 고르게 분포 시키는 것이 수지를 절감시키면서도 강도를 유지할 수 있는 방법이 되는 것이며, 셀이 고르게 분포된 것은 셀-밀도[셀의 수/ $\text{cm}^3$ ]로 표시할 수 있다.

고분자재료는 크게 열경화성(thermosets) 수지와 열가소성(thermoplastics) 수지로 나뉘고 열가소성 수지는 다시 결정성(crystalline) 수지와 비결정성(amorphous) 수지로 구분된다. 결정성수지로는 Polyester, Polyamide, Fluorocarbones, Polyethylene, Polyacetal 등이 있다. 여기서 Polypropylene 은 결정화도가 높고 기계적·열적 특성이 우수하여 산업용으로 많이 쓰이는 범용 수지로서 자동차의 범퍼나 내·외장 재 등에 사용되고 있다.

이에, 본 논문에서는 결정성 수지인 Polypropylene 에 대해 초미세 발포를 했을 때 의

<sup>†</sup> 연세대학교 기계과 대학원

E-mail : myapril7@hanmail.net  
TEL : (02)2123-4811, FAX : (02)364-9364

<sup>\*</sup> 연세대학교 기계공학부

<sup>\*\*</sup> 연세대학교 기계과 대학원

용해도와 발포 시 온도가 발포배율과 셀 사이즈, 셀-밀도에 미치는 영향에 대해서 연구해 보고자 한다.

## 2. 이론

### 2.1 초미세 발포 플라스틱(MCPs)

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( $\text{cm}^3$ )  $10^9 \sim 10^{15}$  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  $10^9 \sim 10^{15}$  ( $\text{cells}/\text{cm}^3$ )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. 이것은 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) 형태의 기체분자 덩어리로 귀착된다. 기포 핵 형성은 용액에서 기체 분자들이 확산하는 평균자유거리를 작게 한다. 기체가 셀(cell)로 확산됨에 따라 시스템의 자유에너지는 작아진다.

#### 2.2.3 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 율과 점 탄성의 가스/고분자 재료 용액의 경도에 의해 제한을 받는다. 경도가 너무 크면 셀은 성장할 수 없다. 이러한 경우 모체의 경도를 작게 하기 위해서 온도를 높여서 경도가 낮아지도록 할 수 있다. 기포의 성장 과정은 성장 시간, 시스템의 온도, 폴리머의 응력, 과포화 상태 정도, 폴리머-가스 의 점 탄성적 속성에 의해 조절된다.

## 3. 실험

Polypropylene(PP)은 Propylene 을 중합하여 만든 것으로 중합 시 배열 상태에 따라 Isotactic PP, Syndiotactic PP 및 Atactic PP 의 세 가지 입체 구조를 가진다. 상업적으로 유용한 구조인 Isotactic PP 는 결정화도가 높고 기계적·열적 성질이 우수하여 일반적으로 PP 수지라 함은 Isotactic PP 를 말한다. 본 연구에서도 일반적으로 사용되는 Isotactic PP 를 사용한다. 시편의 종류는 모두 4 가지로서 이는 여러 종류의 결정성 수지를 실험해 봄으로서 실험결과에 대해 신뢰성을 얻을 수 있기 때문이다. 4 가지 재료로는 PP 수지와 PP 에 첨가물이 들어간 수지로 실험하였다. PP 로는 호남석유화학(주)의 JI-370, PP+10% Talc 수지로는 LG Chemical 의 GP-3102, PP+ Talc 20% 수지로는 LG-Caltex 의 MT42TB 와 현대 엔지니어링 플라스틱(주)의 HT340 을 사용했다.

▪ 3.1 일괄 처리 공정(Batch Processing)

Fig. 1 은 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, 실험결과의 반복성, 실험의 간단함 때문에 초미세 발포 기초연구에 널리 이용 되고 있다.

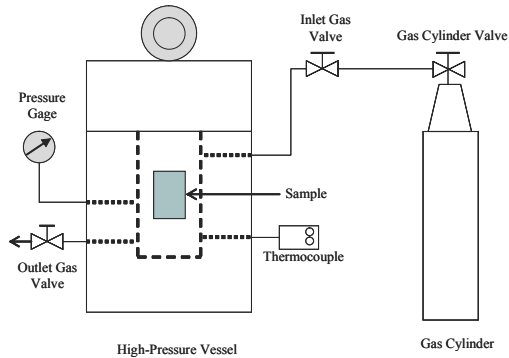


Fig.1 Diagram of batch processing

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.

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

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

▪ 3.2.1 용해 량 측정.



Fig.2 High pressure vessel

3.1 에서 언급했던 Batch Processing 을 이용하여 용해 량을 측정한다. Fig. 2 은 용해 량 측정실험에 사용된 고압력용기(High Pressure Vessel)이다.

실험 재료인 JI-370, GP-3102, MT42TB, HT340 로 사출하여 만든 시편을 고압력용기 안에 넣기 전에 각 시편의 무게(g)를 측정 한 후에 고 압력 용기 안에 시편들을 넣은 후에 7.20 MPa 압력의 이산화탄소를 주입한다. 일정 시간 동안 가스가 주입된 후에 고 압력 용기에서 시편들을 빼내고 무게를 측정하여

용해 량을 측정한다. 실험의 정확도를 높이기 위해서 고압력 용기의 Out let valve 를 열고 난 후 일 분 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 용해 량 실험 결과는 아래의 그래프 Fig. 3 와 같다. Fig. 3 에서 보는 것과 같이 7.20 MPa 의 이산화탄소를 주입했을 때 이산화탄소의 주입 시간이 6 시간 이 넘어가면서 이산화탄소의 확산도(diffusion)가 느려짐을 알 수 있다.

위의 실험 결과로 볼 때 7.20 MPa 의 압력에서 JI-370, GP-3102, MT42TB, HT340 수지는 4.5% ~ 5.5 % 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.

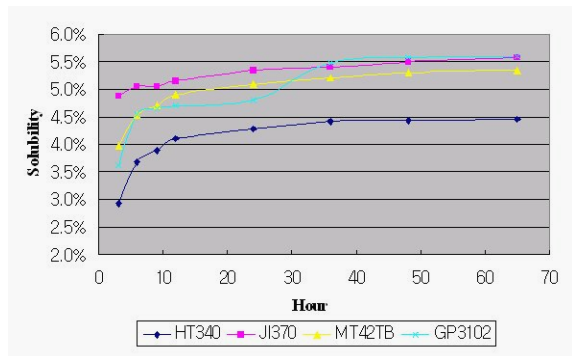


Fig. 3 Weight gain graph with CO2 at 7.20 MPa

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.

▪ 3.3 발포 특성 측정.

일괄 처리 공정에서 발포의 제어 변수는 용해 량, 발포온도, 발포시간 이다. 용해 량을 제어하기 위해서는 고압력용기에 주입하는 가스의 압력 이나 가스주입 시간을 변화 시켜준다. 7.20 MPa

의 압력으로 1 시간 동안 고압력용기에 있는 시편 보다는 14.40 MPa 의 압력으로 2 시간 동안 고압력 용기에 있었던 시편의 용해 량이 더 높게 된다. 이것은 후자의 경우 폴리머 모체 속의 가스용해도 보다 모체 주변의 가스 용해도 차가 더 크기 때문이다. 이때 고압력용기에 온도를 높이는 것으로서 확산도를 빠르게 할 수 있다. 발포 온도는 물이나 oil 등의 온도를 변화 시키면서 제어할 수 있다. 발포 시간이란 특정 발포 온도 하에서 발포 시키고자 하는 시편을 얼마나 담가두느냐 하는 것이다. 따라서 발포온도가 발포에 어떤 영향을 주는지를 측정하기 위해서 용해 량과 발포온도를 고정 시키고 발포온도를 변화시키면서 실험 하였다.

3.3.1 발포 온도와 셀 사이즈

Fig. 4 에서 보는 것은 PP 수지인 JI-370 의 발포 온도를 변화시키면서 부피 증가율을 측정한 그래프이다. 용해 량은 CO<sub>2</sub> 5.35 wt% 이고 발포시간은 3 분으로 고정 시킨 후 실험 하였다.

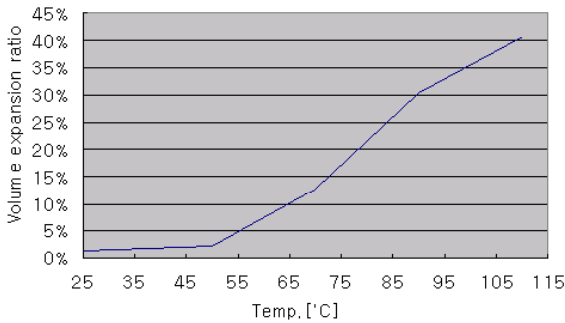


Fig. 4 Volume expansion ratio graph with CO<sub>2</sub> at 7.20 MPa of JI-370

시편의 부피증가의 값은 사출기로 제작한 사각 시편의 밀도를 밀도계로 측정하고 발포된 시편의 밀도를 다시 밀도계로 측정하여 초기 시편의 부피와 발포된 시편의 부피를 구하고, 이 부피 값으로부터 부피증가율을 측정하였다. 밀도계로는 EW-200SG (Mirage)를 사용하였다. 발포 온도가 높아짐에 따라서 부피증가율이 증가하였고 50 °C 이상 일 때부터 부피 팽창률의 기울기가 급격히 커졌다. 이것은 저온 발포 시에는 시편 속에 녹아있던 CO<sub>2</sub> 가 주변의 플라스틱을 밀어낼 만큼 시편이 녹지 않았다는 뜻이 된다. 온도가 증가함에 따라 시편이 연해지면서 시편 속의 CO<sub>2</sub> 는 원형의 셀을 만들면서 팽창하게 되고 시편의 부피가 증가하게 된다. 이런 현상은 발포시편을 가지고 SEM(scanning electron microscope)사진을 찍어서 확인할 수 있었다.

Fig. 5 에서 a 는 110 °C 에서 발포한 것이고 b 는 70 °C 에서 발포한 것이다. 그림에서 보는 것과 같이 고온에서 발포한 시편의 경우 셀의 사이즈가

더 커짐을 알 수가 있다.

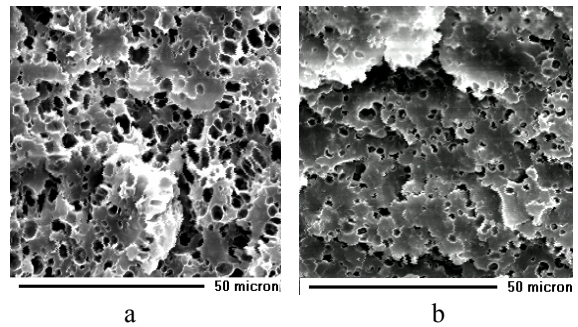


Fig. 5 Cell size comparison graph of JI-370

이와 마찬가지로 GP3102 수지의 경우도 같은 방법으로 실험을 해보면, Fig. 6 의 그래프와 같이 온도 증가에 따라서 발포로 인하여 시편의 부피팽창률이 증가함을 알 수가 있다.

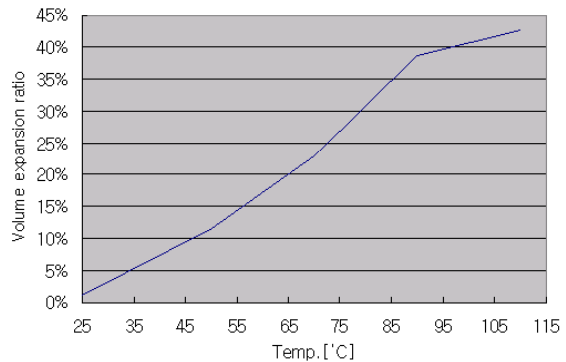


Fig. 6 Volume expansion ratio graph with CO<sub>2</sub> at 7.20 MPa of JI-370

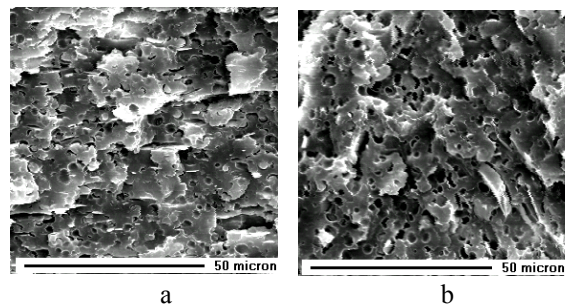


Fig. 7 Cell size comparison graph of JI-370

GP3102 의 경우는 발포 온도가 90 °C 이상이 되면 부피팽창률의 기울기가 감소하는 특징이 있으며, JI-370 과 마찬가지로 온도가 증가함에 따라 부피팽창률이 증가하였다. 이 수지의 경우에도 SEM 사진을 통해서 발포 온도가 높아짐에 따라서 발포로 인해 생기는 셀의 크기가 증가 했다는 것을 알 수 있었다. Fig. 7 그림의 a 는 110 °C 로 발포했을 때 이고 b 는 70 °C 로 발포했을 때 이다.

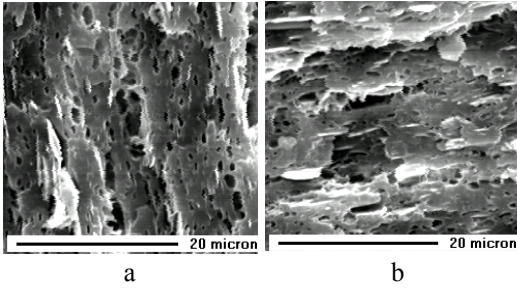


Fig. 8 Cell size comparison graph of MT42TB

MT42TB 와 HT340 의 경우에도 위와 같은 방법으로 실험을 하면 발포된 시편을 얻을 수 있고, 발포된 시편의 셀을 SEM 사진을 통해 볼 수 있다. MT42TB 와 HT340 의 경우에도 발포로 인하여 발생한 셀의 크기가 발포온도가 증가 함에 따라서 증가 했음을 알 수가 있었다. Fig. 8 의 a 는 MT42TB 를 110 °C 에서, b 는 70 °C 에서 발포한 SEM 사진이다. Fig. 9 의 a 는 HT340 을 110 °C 에서 b 는 90 °C 에서 발포한 SEM 사진이다.

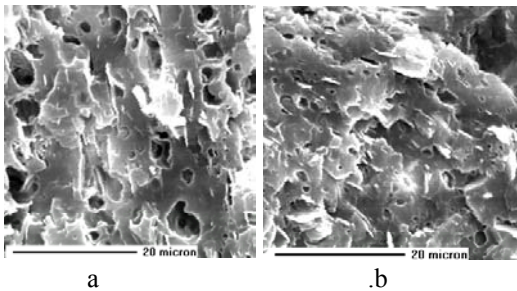


Fig. 9 Cell size comparison graph of HT340

### 3.3.2 결정화 온도의 변화

초미세 발포에 의해서 많은 물성이 변화 한다. 그 예로 유리전이 온도나 충격강도, 인장강도 등이 변화 한다는 것은 많이 알려져 있다. 이렇게 물성이 변화 하면 셀-형상도 따라서 변화한다. 이에 셀-형상이 변화하는 온도를 관찰하여 결정화 온도 값의 변화를 측정 하였다.

아래 Fig. 10 의 그림에서 a 는 96 °C 에서 발포한 것이고, b 는 90 °C 에서 발포한 시편이다. a 의 그림을 보면 타원형의 큰 셀과 작은 원형의 셀들이 형성 되어 있음을 알 수 있고, 이에 비해 b 의 그림을 보면 원형의 비교적 균일한 크기의 셀들이 분포 되어 있음을 알 수 있다. JI370 은 결정성 플라스틱으로 결정화 온도 미만에서는 비결정 영역에서 발포가 될 것이고 결정화 온도 이상에서는 결정영역 또한 발포가 될 것이라는 알려진 사실 이다.

따라서 셀의 형상이 변화 한 것을 바탕으로 해서 결정화 온도 값의 변화를 실험 하는 방법은 매우 타당하다. 이것은 기본에 알려진 JI370 의 Tc

값은 120 °C 이지만 초미세 발포에 의해 90~ 96 °C 구간 내로 결정화 온도가 변화 했음을 알 수 있다.

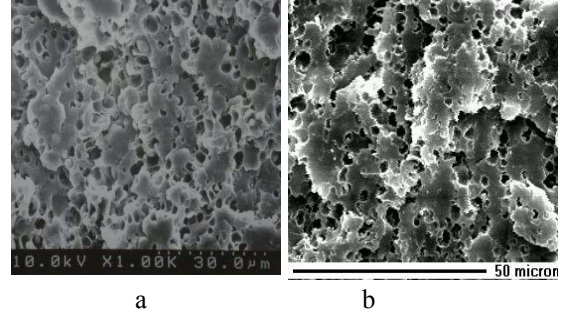


Fig. 10 Comparison Cell morphology of JI-370 near shifting Tc

### 3.3.3 셀-밀도(Cell density) 측정

폴리머 모체에 가스 용액이 들어간 시편을 고압력용기에서 꺼내게 되면 폴리머 모체 속에 가스는 자유 에너지(Free Energy)가 낮은 상태로 되려고 하는 경향이 있기 때문에, 기포 핵(Cell nuclei)의 형태의 기체분자 덩어리로 귀착된다. 따라서 같은 grade 의 폴리머 에서, 폴리머 모체에 녹아 있는 가스의 양이 많을수록 많은 기포 핵이 형성 될 수 있는 것이다.

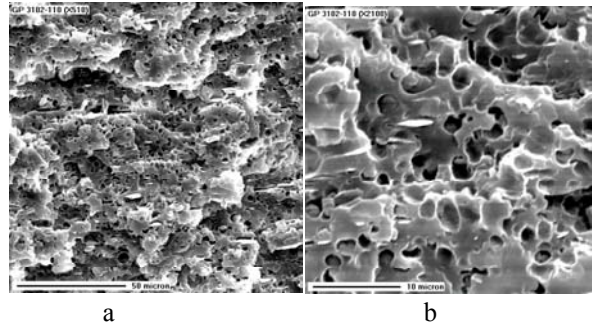


Fig. 11 Cell density graph of GP3102

이 기포 핵들은 발포 온도에 따라 셀의 크기가 커지게 된다. 따라서 얼마나 작은 셀들이 균일하게 분포 되어있는가를 평가하는 것은 MCPs 를 함에 있어서 매우 중요한 평가 방법이 된다. 2~3 μm 의 셀들이 드문드문 있는 경우도 발포로 인한 재료절감 효과를 거둘 수 없고, 수십 마이크로 이상의 큰 셀들이 균일 하게 있더라도 강도의 저하가 크기 때문에 제품 적용에 제한이 크다.

Fig. 11 의 그림은 GP3102 의 SEM 사진이다. a 의 그림은 510 배로 확대하여 촬영한 것으로 기준눈금은 50 μm 이다. b 는 2100 배로 확대하여 촬영한 것으로서 기준눈금은 10 μm 이며, 3 μm 의 셀들이 생성되었음을 알 수 있다. 위의 사진으로부터 셀

밀도를 구하면  $3 \times 10^{10}$  [N/cm<sup>3</sup>]가 된다.

#### 4. 결론

결정성 수지인 PP 의 T<sub>g</sub> (Glass transition temperature)값은 -13 °C 로써 그 값이 낮아서 T<sub>g</sub> 부근에서의 발포는 거의 이루어 지지 않았다. 따라서 발포 온도를 높여 가면서 일괄처리 공정상에서 발포 실험을 하였다. 결정성 수지인 PP 시편들에 대해서 발포 온도가 증가 함에 따라서 셀 사이즈가 커진다는 사실을 확인하였으며, 또한 셀-밀가 온도변화에 따라 둔감한 변화를 한다는 결과를 얻었다.

D.F. Baldwin(4)의 이전 연구를 보면 결정화도가 가스의 함유량에 따라서 변화 한다는 연구가 있다. 결정화도가 바뀐다는 것은 가스의 함유량에 따라서 결정화 온도가 바뀔 것이라는 논리의 전개가 가능하며, 이에 본 연구에서는 SEM 사진을 통한 셀-형상(cell morphology) 변화를 측정하여 결정화 온도가 변화 되는 값을 구하였으며, 기존의 120 °C 보다 24 ~ 30 °C 낮은 90 ~ 96 °C 라는 결과를 얻었다.

결정화 온도는 DSC 를 통하여 값을 측정하여 얻는 것이 정석적인 실험 방법이지만, 폴리머 내에 가스가 함유되어 있는 초미세 발포의 경우 DSC 측정 시 200~300 °C 의 높은 온도에서 가스가 빠져 나가는 현상이 발생하여 변화된 결정화 온도의 값을 측정하기가 곤란하기에 SEM 사진을 통하여 셀-형상이 변화되는 지점과 그 때의 온도를 토대로 하여 가스에 의해 결정화도가 낮아지는 값을 구하였다.

결정화 온도의 변화를 PP 로 측정해 보았으나 다른 결정성 플라스틱에 대한 연구가 보강되어 일반적인 결정성 플라스틱의 결정화 온도 변화 값에 대한 추가 적인 연구가 필요하다고 생각된다.

Vol. 36, No. 11.

- (4) Daniel F. Baldwin, 1994, "Microcellular Polymer Processing and the Design of a Continuous Processing System", M.I.T., mpp, 127-152.
- (5) Chul B. Park, Lewis K. Cheung, and Seung-Won Song, 1998, "Cellular Polymers", 17, 4.
- (6) V. Kumar and N. P. Suh, 1990, "Polymer Engineering and Science, 30, 1323.
- (7) D. F. Baldwin, D. E. Gustafson, M. Shimbo, and N. P. Suh, 1993, SPE ANTEC Tech. Papers, 39, 1840.

#### 참고문헌

- (1) John M. Dealy, Kurt F. Wissbrun, 1990, "Melt Rheology and Its Role in Plastics Processing," Van Nostrand Reinhold, pp. 617-621.
- (2) Daniel F. Baldwin, Chul B. Park, Nam P. Suh, Mid-June 1996, "A Microcellular Processing Study of Poly(Ethylene Terephthalate) in the Amorphous and Semicrystalline States. Microcell Nucleation Part I: Cell Growth and Process Design," Polymer Engineering and Science, Vol. 36, No. 11.
- (3) Daniel F. Baldwin Chul B. Park, Nam P. Suh, Mid-June 1996, "A Microcellular Processing Study of Poly(Ethylene Terephthalate) in the Amorphous and Semicrystalline States. Part II: Cell Growth and Process Design," Polymer Engineering and Science,