

가스의 주입량에 따른 초미세 발포플라스틱의 점도 변화

이정주[†] · 차성운* · 김승영**

Effect of Gas amount on Viscosity Change in Microcellular Plastics

JungJoo Lee, Sung Woon Cha and SeungYoung Kim

Key Words: Microcellular Plastics(초미세 발포플라스틱), Viscosity Change(점도 변화), Gas Amount(가스량), Injection Molding(사출)

Abstract

In a foaming process of microcellular plastics (MCPs) with a injection molding, research on the viscosity change that occurs when the gas is injected to the polymer has received little attention despite its importance. The purpose of this paper is to provide the basic data required to determine the processing condition by measuring viscosity changes against the gas injection rates of the blowing agent, and to verify the influence of the viscosity change on the flow condition of polymer inside the mold at the injection process.

학 발포제를 이용한 발포플라스틱의 문제점을 보완하였다 할 수 있다.

1. 서 론

고분자 재료는 성형의 용이성과 가격의 저렴함으로 인해 여러 산업에서 사용되고 있다. 플라스틱 제품은 원재료의 가격이 제품의 가격에 큰 영향을 미치기 때문에 플라스틱 원재료의 절감은 제품의 가격을 줄이는데 큰 역할을 하며 가중되는 환경오염을 줄여주기도 한다.

이러한 이유로 플라스틱의 재료를 절감하고 환경부담을 줄이기 위해 기존에 많은 연구가 진행되어왔다. 그 중 초미세 발포공법을 이용한 초미세 발포 플라스틱(Microcellular Plastics)이 개발되었다. 이는 재료의 10%이상을 절감할 수 있으며 우수한 기계적 강도를 가진다는 점에서 기존의 화

2. 이론적 배경

2.1 Rheological Property

초미세 발포 공법은 이산화탄소나 질소와 같은 기체를 고분자 재료 내부로 용해시킨 후, 이를 발포시키는 기술이다. 이 과정을 통해 재료 내부에 10 μm 이하의 기포를 생성하여 단위 체적당 (1cm³) 10⁹~10¹⁵개의 기포가 생성되게 된다.

초미세 발포플라스틱은 일반 플라스틱과 기존의 발포플라스틱의 장점을 극대화하여 기계적 물성인 인성과 충격강도까지 향상되었고, 미소기포에 의한 무게감량의 효과까지 있다.

2.2 Rheological Property

초미세 발포 공법은 polymer와 발포제로 쓰이는 gas의 혼합비에 따라서 rheology가 변화한다. 일반적인 압출공정이나 사출공정에서 수지의 온도와 viscosity의 변화정도는 공정조건을 결정하고 초미세발포제품의 품질을 결정짓는 요소이다. 특

[†] 연세대학교 기계공학과

E-mail : salgu@yonsei.ac.kr

TEL : (02)2123-4811 FAX : (02)364-9364

* 연세대학교 기계공학과

** (주)프라코

히, CO₂나 N₂의 용해량에 따른 점도의 강하는 제품의 공정조건과 morphology에 상당한 영향을 끼치게 되므로 많은 연구가 이루어져왔다. 그러나 수지와 발포제로서의 gas의 혼합에 의한 rheological property에 대한 연구결과에 대한 논의는 많지 않다. 수지와 발포제의 혼합에 대한 초기연구는 불활성기체와의 혼합보다도 화학적 발포제를 혼합하여 내부적으로 발생하는 gas에 의한 rheological property에 대한 연구가 주를 이루었다. 초기연구에 사용된 plunger type의 viscometer는 two phase condition이므로 capillary내부에서 압력profile이 비선형적으로 나타나게 되므로 본 논문에서 다루게 될 single phase condition에 대한 rheological 현상에 대해서는 설명을 할 수 없는 문제점을 가지고 있다.

초미세 발포는 수지와 발포제인 gas의 one phase condition에서 열역학적 불안정상태를 이용하여 cell을 형성하는 원리를 가진다. 따라서 polymer와 gas의 용융상태에서의 점도변화에 대한 특성은 다이나 금형 설계에 중요한 요소로 작용하며 결국에는 초미세 발포 제품의 quality에 영향을 끼치게 된다. 지금까지의 polymer와 gas의 one phase상태에서의 점도에 대한 측정은 주로 capillary rheometer를 이용하여 측정되었는데 이러한 측정방법은 실제 압출기나 사출기에서 측정하는 것에 비하여 실제적인 측면 즉, die나 금형의 설계에 있어서 부정확한 data를 제공할 수 있는 여지가 있다.

따라서 초미세 발포 공정을 연구, 개발하기 위해서는 실제 사용되는 압출기나 사출기를 이용하여 실제공정에서 발생할 수 있는 여러가지 조건변화를 고려하여 gas의 함유량에 따른 수지의 점도를 측정하는 것이 바람직하다.

3. 실험

본 연구의 목적은 발포제로서의 gas의 공급량에 따른 수지의 점도변화를 측정하고 사출공정에서 수지의 점도변화가 다이 내부에서 수지의 흐름성에 어떠한 영향을 미치는가를 연구하여 최적의 공정 프로세스를 결정하기 위한 기본 data를 제공하는 것이다.

3.1 실험개요

본 논문에서 실험에 사용되는 수지는 현재 생산되는 차량에 장착되는 내장재 (front panel, rear side trim)인 PP수지(JI-370)를 이용하게 된다. 사용된 수지의 종류는 talc가 포함되지 않은 PP수지수지이다. 그리고 blowing agent로는 고순도(99.9%)의 CO₂를 사용하였다. shear rate 및 viscosity를 측정하기 위하여 single screw extruder를 이용하고 blowing agent로 사용하는 CO₂는 precision syringe pump (Isco, 260D)를 이용하여 supercritical state condition으로 barrel외부에서 injection port를 사용하여 주입된다.

Fig. 1은 본 논문에서 실험에 사용된 점도측정기기의 개략도이다. 실험결과 검증의 위하여 다이의 직경과 길이를 다양하게 변화시키며 실험을 수행한다. 다이는 여러 개의 파트로 구성되어 있으며 다양한 조합으로 여러가지 타입의 다이형상 및 길이를 만들어 낼 수 있다. 각 다이 파트에는 압력계(Dynisco, PT462E-10M-6/18)를 장착할 수 있도록 가공하여 다이의 각 부분에서의 압력변화를 실시간으로 측정할 수 있다.

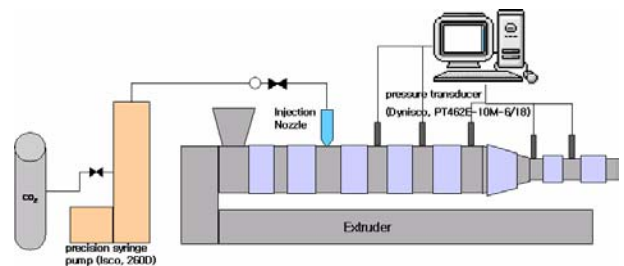


Fig. 1 Schematic of measuring instrument of viscosity

Screw가 일정한 속도로 회전하여 내부의 상태가 일정하게 유지되는 상태에서 blowing agent인 CO₂가 syringe pump를 통하여 요구되는 압력으로 valve를 통해 배럴 내로 주입된다. 실험에서 측정하는 flow rate의 조절은 스크류의 회전속도를 조절함으로써 가능하며 이러한 flow rate의 변화에 따른 압력측정값의 변화는 digital 계측기로 실시간 측정을 수행하여 연구되었다. 사용된 pressure transducer(Dynisco, PT462E-10M-6/18)는 배럴과 die에 장착되고 pressure indicator(Dynisco, 1290-1-3)에 연결되어 사용되어졌다.

본 실험에서 측정되는 값은 압출기 스크류 회전속도(RPM)와 그 회전속도에서 수지의 토출량(Q/sec), 노즐에서의 압력이다. 압출기의 screw 회전속도는 shear rate를 증가시키기 위하여 10RPM

씩 증가시키며 증가시킨 직 후부터 3분은 기계의 안정화를 위하여 data를 측정하지 않고 그 이후에 data를 측정하게 된다. 토출량의 측정은 1분간 데이터를 통하여 토출되는 수지의 총 무게를 측정한다. 오차를 줄이기 위해 7회 반복하여 측정한 후 가장 큰 data와 가장 작은 data를 무시하고 나머지 5개 측정값을 평균적으로 이용한다. 압력값의 측정은 배럴과 다이에 장착되어진 pressure transducer를 통해 얻어진 data를 pressure indicator를 이용하여 측정하는데 토출량 측정과 같은 방법으로 5회 측정값의 평균을 이용한다.

이렇게 측정되어진 data는 다음의 polymer melt rheology 이론을 바탕으로 계산되어져 shear rate와 viscosity의 관계를 표시하는 그래프의 data로 변환된다.

압출기를 이용하여 점도변화에 대한 실험결과를 사출공정에서 수지의 die내부 흐름성에 대한 실험으로 검증하기 위하여 초미세발포 성형을 위하여 개조된 사출기를 사용하여 실험하게 된다.

개조된 사출기는 blowing agent인 CO₂의 공급을 위하여 배럴에 gas injection port를 장착하고 배럴 내부에 충분한 압력을 유지하기 위하여 배럴 끝단에 shut-off nozzle를 장착하여 gas가 polymer내부에 녹아있을 수 있도록 압력을 유지시킨다. 이 shut-off nozzle는 사출기에서 발생하는 신호와 연동시켜서 사출을 시작하기 전까지 닫힌 상태를 유지하다가 사출 시에만 열리는 유압식 pin type의 shut-off nozzle이다. Fig. 2는 gas의 함유량에 따른 점도변화가 die내부에서 수지의 흐름특성변화에 대한 실험을 수행하기 위하여 제작된 spiral flow의 형상이다.

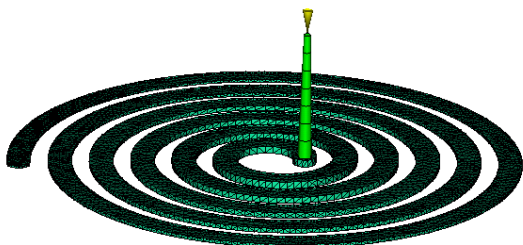


Fig. 2 Shape of Spiral Flow

이 spiral flow는 길이방향으로의 영향 뿐 아니라 die의 channel의 두께에 대한 영향도 측정할 수 있도록 각 구간별로 두께가 달라지도록 설계

하였다. 그림에서 볼 수 있듯이 내부에서 외부로 갈수록 두께가 얇아지고 있으며 die는 동일한 두께를 가지는 부분과 각 두께사이에는 taper를 주어서 두께가 지속적으로 줄어드는 부분으로 구성되어 있으며 흐름성을 쉽게 측정하기 위하여 시편상에 눈금이 표시되도록 금형을 가공하였다.

3.2 실험 결과

일반적인 성형온도가 190°C 부근인 PP(JI-370) 수지에 대하여 수지의 압출온도를 150°C~210°C까지 변화시켜 점도를 측정하고 같은 온도 조건하에서 CO₂를 1%, 3%wt의 양으로 주입 후 점도를 측정하였다.

Fig. 3은 gas를 주입하지 않은 원 수지에 대한 각 온도별 shear rate와 viscosity 그래프이며 각 축은 log scale로 변환된 값으로 표현되어진다. 이후 모든 그래프도 각 축은 log scale을 가진다. 그래프에서 볼 수 있듯이 점도는 온도에 상당한 영향을 받는다는 것을 알 수 있다. 이 결과는 이후 모든 결과를 해석하는데 기본 자료로 활용된다.

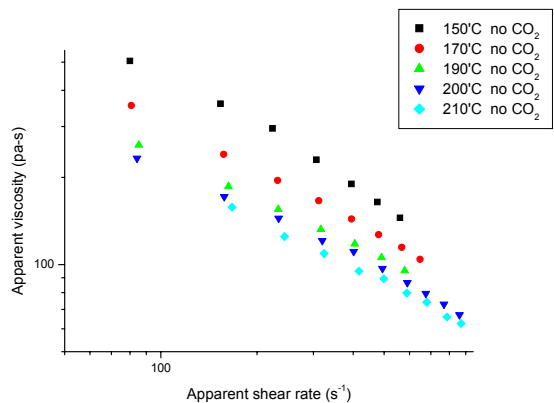


Fig. 3 Viscosity Change according to Molding Temperature

Fig. 4는 PP 수지에 대하여 각 온도별로 CO₂를 1%wt의 양으로 주입하였을 때 shear rate와 점도의 그래프이다. Fig. 3과 비교하였을 때 CO₂를 주입함에 따라 점도가 낮아지는 것을 확인할 수 있다. 그러나 점도의 변화는 CO₂의 주입에 따른 변화보다는 온도의 변화에 따른 영향을 더 많이 받는다는 것을 알 수 있다. 또한 high shear rate쪽

으로 갈수록 사출온도 근방에서는 약간의 기울기 변화가 일어난다.

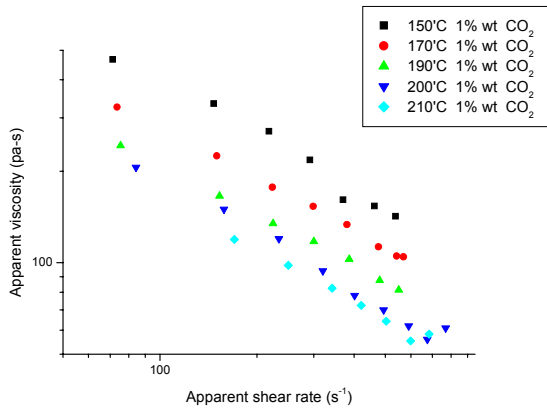


Fig. 4 Viscosity Change of Polymers Containing 1%wt CO₂

Fig. 5는 실험을 수행하는 각 온도별로 CO₂를 3%wt의 양으로 주입하였을 때 shear rate와 점도의 그래프이다. Fig. 3, Fig. 4와 비교하였을 때 CO₂를 주입함에 따라 온도에 따른 점도의 변화가 더 커지는 것을 확인할 수 있다. 특히, 성형온도 부근에서 측정된 data값들은 성형온도 이하에서 실험한 data에 비하여 그 차이가 상대적으로 크게 나타난다.

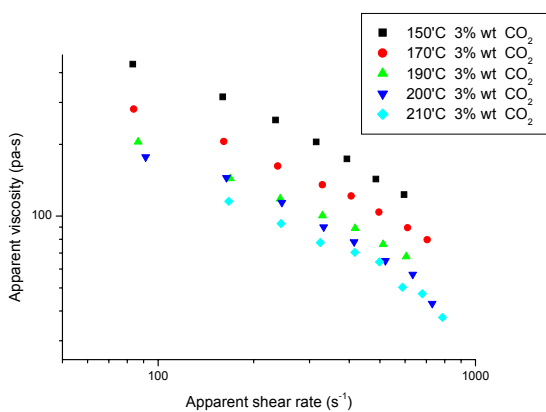


Fig. 5 Viscosity Change of Polymers Containing 3%wt CO₂

Fig. 6은 talc를 포함하지 않은 수지에 대한 실험 결과이다. 이 그래프에서 알 수 있듯이 원 수지의 성형온도가 190°C일 때 가지는 점도를 얻기

위하여 170°C에 gas를 3% 주입하여 실험한 점도와 거의 동일하다. 따라서 20°C 낮게 성형이 가능하기 때문에 가열이나 냉각단계에서의 공정 cycle time의 단축이 가능하다고 예측할 수 있다.

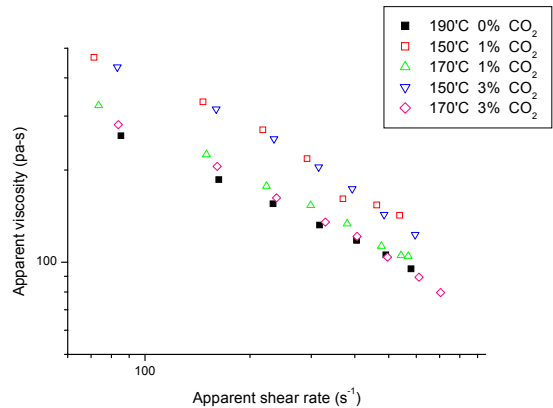


Fig. 6 Viscosity Change According to Molding Temperature and Gas Amount

Fig.3 ~ Fig. 5에서 볼 수 있듯이 200°C 에서 1% gas를 주입한 점도와 200°C에서 3% gas를 주입한 상태의 점도는 공정온도인 210°C에서의 점도보다 더 낮은 값을 가지게 된다. 따라서 공정 온도조건을 결정하는데 있어서 cycle time을 감소 수 있는 이점이 있다.

또한 이 결과를 이용하여 사출이나 압출공정의 개발단계에서 simulation을 통해 mold이나 die의 설계작업이나 공정조건을 결정할 수 있는 기초 data로써 의미를 가진다.

3.3 Simulation

simulation은 수지의 계량은 일정하게 유지하고 공정온도만 변화시키면서 수행하였다. 공정 온도는 170~230°C로 20°C간격으로 simulation을 수행하였다. Simulation을 수행한 결과는 Fig. 7 과 같다.

Fig.7에서 나타난 결과들을 살펴보면 gas를 주입하지 않은 원 수지의 flow length는 설정 온도와 비례하여 증가하는 것을 알 수 있다. 이 해석 결과는 Fig. 3에서 나타나 있듯이 원 수지의 점도 측정결과와 같이 온도 증가에 따른 점도하락에 의한 유동성 증가와 동일한 결과라 할 수 있다.

Polymer/gas의 혼합에 의한 점도하락은 연구가 충분히 진행되지 않은 상태이고 S/W로 해석할

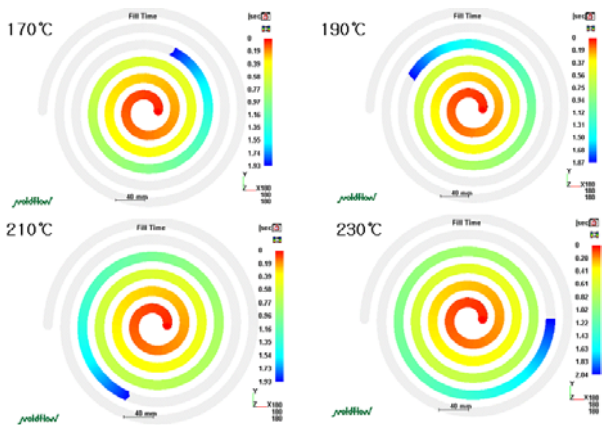


Fig. 7 Flow Length Change according to Molding Temperature(Simulation Result)

수 있는 tool이 완전하게 개발되지 않은 상태이므로 simulation을 수행할 수 없다. 따라서 앞선 실험결과인 polymer에 gas를 주입한 상태에서의 점도변화를 검증하기 위하여 die내의 수지 흐름성을 측정하는 방법을 사용한다.

실험은 각 온도별로 gas를 포함하지 않은 원수지의 시편과 gas를 주입한 시편을 제작하여 성형된 시편의 길이로 흐름성을 측정하였다. 이 결과는 수지의 점도하락에 따른 흐름성의 증가에 대한 간접적인 증명이라 할 수 있다.

다음으로 Table 1은 사출실험을 통하여 얻어진 시편으로부터 data를 정리한 것으로서 gas의 영향에 의하여 수지의 흐름성이 더 좋은 것을 알 수 있다. 그러나 gas의 주입량에 따라 성형길이가 늘어나는 정도는 linear하지는 않다. 이는 성형길이의 변화에 대한 함수가 gas의 주입량만의 함수가 아니라는 것을 의미한다.

	0 wt % CO ₂	1 wt % CO ₂	3 wt % CO ₂
170°C	31.2	34.5	36.2
190°C	34.7	37.1	38.7
210°C	36.9	39.8	41.9
230°C	38.4	40.6	44.2

Table 1 Flow Length according to Molding Temperature and Gas Amount

Fig. 8은 Table 1에 나타나 있는 data를 graph로 나타낸 것이다. 이 그래프에서 알 수 있듯이 성

형길이의 변화는 gas의 주입량의 증가함에 따라 증가하게 되는데 이는 수지의 점도가 떨어지게 되므로 flow length가 증가하는 것을 나타낸다.

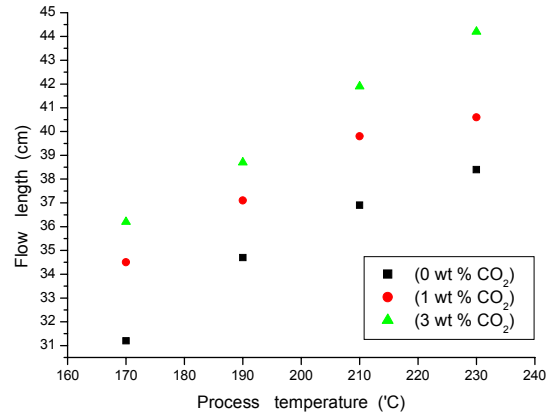


Fig. 8 Flow Length Change according to Molding Temperature and Gas Amount(Experimental Result)

4. 결 론

점도는 수지의 연속성형 공정에서 중요한 역할을 차지하는 factor이다. 특히 초미세 발포제품을 생산하기 위하여 연속공정을 개발하는데 있어서 수지에 gas를 주입하였을 때 발생하는 점도의 변화는 그 중요성에 비하여 연구가 활성화되지 못했다.

따라서 본 논문에서는 자동차 내·외장재에 쓰이는 수지 중 PP수지(JI-370)에 대하여 초미세 발포를 위한 발포제 역할을 하는 super critical state의 CO₂를 주입하여 gas의 주입량과 성형온도가 점도에 미치는 영향을 고찰하는 실험을 수행하여 다음과 같은 결론을 도출하게 되었다.

1. PP수지의 경우는 주입된 gas의 양보다는 온도에 따라 점도변화가 더 민감하다. 또한, 사출 온도 이하의 조건에서보다 사출 온도 부근에서 CO₂의 주입량에 따라 점도의 변화가 발생한다. 그리고 이때는 약간의 점도의 기울기가 변하게 된다.

2. Gas의 주입량이 많을수록 많은 점도차이가 발생하며 점도변화의 기울기는 더 커지게 된다. 또한, high shear rate영역에서는 그 차이가 더욱 커지게 된다.

3. 수지의 성형조건을 결정하기 위한 관점

에서 CO₂가 점도의 변화에 미치는 영향은 성형 온도를 낮출 수 있는 장점이 있다. 이는 사출이나 압출에서 생산속도를 증가시킬 수 있으며 같은 온도에서 성형하게 되면 유동성이 증가하므로 mold나 die의 설계나 제작에서 제한폭을 증가시키며 제품을 복잡한 형상으로 성형이 가능하다.

4. 사출성형 수치해석 S/W의 simulation 결과에 따르면 실험에 의하여 측정된 원 수지의 점도변화 data는 유효한 결과이며 따라서, 같은 방식대로 측정된 결과는 유효한 의미를 가진다.

5. gas의 주입에 따른 점도의 변화는 spiral flow금형을 이용한 사출실험을 통해 유동성이 증가하여 성형길이의 증가로 나타난다. 따라서 gas의 주입에 따른 점도하락에 대한 측정결과를 검증할 수 있다.

본 논문에서 실험을 통해 얻은 data를 분석한 결과 위와 같은 결론을 얻을 수 있다. 그리고 이러한 data와 결론을 이용하여 초기 성형공정조건을 결정하기 위하여 simulation을 수행하는데 있어서 재료의 기초 물성치로 활용할 수 있다. 또한, 초미세 발포 공법을 적용하여 제품을 생산해 내는 압출기와 사출기의 금형설계에 있어서 guideline을 제시하는 지침으로 사용할 수 있다.

후 기

본 논문은 경량 초미세 발포 플라스틱 부품 개발 과제로서 한국 생산기술연구원의 지원으로 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- (1) S.W.Cha, 1994, "A Microcellular Foaming/Forming Process Performed at Ambient Temperature and a Super Microcellular Foaming Process," Ph. D. Thesis in Mechanical Engineering, Massachusetts Institute of Technology
- (2) D. F. Baldwin, 1994, "Microcellular Polymer Processing and the Design of a Continuous Sheet Processing System," Ph. D. Thesis in Mechanical Engineering, Massachusetts Institute of Technology
- (3) J. D. Yoon and S. W. Cha, 2001, "Change of Glass

Transition Temperature of Polymers Containing Gas," Polymer Testing 20, pp.287- 293

- (4) C. B. Park, 1993, "The Role of Polymer/Gas Solutions in Continuous Processing of Microcellular Polymers," Ph. D. Thesis in Mechanical Engineering, Massachusetts Institute of Technology
- (5) Daniel F. Baldwin, Nam P. Suh, and Minoru Shimbo, "Gas Dissolution and Crystallization in Microcellular Thermoplastic Polyesters," Cellular Polymers, MD-Vol.38, ASME PP.109-127