

〈論 文〉

## 고분자 포움의 초음파 가공

변 성 광\* · 윤 재 루\*\*

(1989년 4월 29일 접수)

### Ultrasonic Processing of Polymer Foam

Sung K. Byon and Jae R. Youn

**Key Words :** Blowing Agent(발포제), Extrusion(압출), Foam(포움), Microcellular Structure(미세포구조), Rate of Nucleation(핵생성 속도), Thermoplastic(열가소성 수지)

#### Abstract

Ultrasonically induced bubble formation in thermoplastic matrix was investigated experimentally and theoretically. Polystyrene was saturated with nitrogen under the pressure of 0.2 to 3.45 MPa in a pressure chamber, followed by pressure release and ultrasonic bubble nucleation. Zinc stearate was added to polystyrene as the nucleating agent to induce heterogeneous nucleation. Various mixture of low density polyethylene and polyethylene wax was also saturated with the gas. The foamed specimens with or without ultrasonic applications were examined under a scanning electron microscope. The ultrasonically induced bubble nucleation was modeled by modifying the classical nucleation theory. The rate of ultrasonic nucleation was predicted for homogeneous and heterogeneous nucleation at a conical cavity. This study showed that the heterogeneous nucleation must be employed for ultrasonic production of bubbles in a viscous fluid and the homogeneous nucleation for ultrasonic production of bubbles in a low viscosity fluid.

#### 1. 서 론

고분자들은 다양한 생산공정에 의하여 여러가지 형태로 팽창될 수 있다. 상업적으로 이용 가능한 대부분의 고분자들 즉 열가소성 수지(thermoplastic)나 열경화성 수지(thermoset) 또는 탄성 중합체(elastomer)등은 여러가지 형태의 포움(foam)으로 생산되어질 수 있다. 이때 자주 사용되는 가공 방법에는 압출(extrusion), 사출(injection molding), 압축 성형(compression molding), 분무(spray-up), 프로팅(frothing), 주조(casting), 반응 사출 성형(RIM) 등이 있다. 압출에 의한 포움의

생산은 연속적이고 저렴한 공법이어서 가장 널리 사용되는 것 중의 하나이다. 압출에 의한 열가소성 포움에 대한 지금까지 발표된 연구결과에 따르면 고분자 모재(matrix) 내부에서의 미세포 핵 생성, 이미 존재하는 기포(bubble)의 성장, 모재내부에 존재하는 기포들의 용해 여부등이 최종 세포 형태를 결정하는 중요한 요인이다. 핵생성속도(rate of nucleation)는 단위 부피에 단위 시간당 생성된 기포핵의 수로 정의되며 고분자 수지 안에서 발포제가 가스를 유출할 때 초기 미세포의 수를 결정하기 때문에 포움의 구조를 결정하는 가장 중요한 요소의 하나이다. 물리 발포제(physical blowing agent)를 사용하는 경우에는 핵생성조제(nucleating agent)를 보통 첨가하여 비균질핵화(heterogeneous nucleation)를 유도함으로써 핵생성속도를 증가시킨다. 아주 미세하게 나누어진 분말형태의

\*한국과학기술원 생산공학과

\*\*정회원, 한국과학기술원 생산공학과

화학발포제(chemical blowing agent)가 사용될 경우는 발포제 입자자체가 분해시에 핵화가 일어나는 점으로 작용하기 때문에 핵생성조제가 물리 발포제를 사용할 때 만큼 그렇게 필요하지 않다. 물리 또는 화학 발포제는 순간적으로 분해되는 것이 아니라 특정 시간동안 분해되기 때문에 발포제로부터 공급되어진 가스(gas)는 새로운 미세포의 형성에 기여하거나 고분자 수지에 용해되어 이미 존재하는 기공으로 전달되어 기포 성장을 촉진한다. 기포는 고분자 모재내에서의 온도와 압력 분포에 따라서 성장, 또는 소멸하거나 그 형태를 그대로 유지하며 이 현상은 가스의 확산, 가스의 용해, 유체의 점도, 표면 장력 그리고 기포의 안과 밖 사이의 가스 압력 차이에 의하여 지배된다. 단일 화학발포제가 기포형성에 사용된다면, 전형적인 기포의 크기는 100마이크론(micron) 또는 그 이상이 된다. 그 이유는 화학발포제가 비교적 긴 시간동안에 분해되어 가스 공급이 점진적으로 이루어져 이미 존재하는 기포내부로 가스를 확산시켜 기포가 크고 조악하게 된다. 휘발성 액체가 주로 물리 발포제로서 자주 사용되며 이 경우에도 100마이크론 정도 크기의 큰 기포 구조를 갖는다. 미세포 구조란 지름이 10마이크론 정도의 기포를 가진 세포 구조로서 미세포 구조를 갖는 포움은 고분자를 압력하에서 가스로 포화시킨 후 갑자기 압력을 제거함으로써 얻어지며, 이때 여러 종류의 기체들이 고분자 모재내에서 높은 핵생성 속도를 얻기위한 발포제로서 사용된다<sup>(1-5)</sup>. 이 기포핵 생성의 구동력은 과포화에 의한 열역학적 불안정이다. 그러나 과포화를 얻기 위하여 높은 압력을 사용할 경우에 얻어지는 높은 가스 농도는 기포 성장을 증가시켜서 조악한 기포 구조를 형성하는 단점이 있다. 미세포 구조를 갖는 열가소성 수지의 생산을 위하여서는, 3.45내지 10.35 MPa의 가스 압력이 요구되며 일반적으로 발포조제가 첨가되어야 한다<sup>(6)</sup>. 핵생성후의 기포 성장을 억제하기 위하여 고분자는 고체 상태에서 가스에 의해 포화되어지고 압력을 제거한 후 온도를 전이 온도(transition temperature) 바로 위 까지 증가시켜 핵화를 유도하고 높은 점도에 의하여 성장을 억제한다. 그러나 높은 온도에서 고분자 용융액에 높은 압력하에서 가스를 포화시킨 후 압력을 제거하여 핵화를 유도하면 표면으로의 기포 상승과 과다한 기포 성장으로 인해 조악한 세포 구조가 형성된다. 미세포 열경화성 포움 구조를 형성시키는 예

를 보면, 열경화성 폴리에스터(polyester) 수지를 20.7MPa의 압력하에서 질소에 의해 포화시킨 후 기포핵 생성후에 유전가열(dielectric heating)을 통해 10초 정도의 짧은 시간 동안에 경화 시킨다<sup>(5)</sup>. 이때 유전가열을 이용하여 수지의 겔화시간(gelation time)을 최소화시켰기 때문에 기포성장을 제어하여 미세포구조를 얻을 수 있었다. 그러나 위의 가공 방법들을 압출을 통한 미세포 포움의 연속 생산에 적용하기는 불가능하므로 기포핵생성과 성장을 동시에 조절할 수 있는 새로운 방법이 필요하다. 이에 경제적이고 연속적으로 미세포 열가소성 수지를 생산할 수 있는 새로운 가공 방법을 제안하고자 한다. 위에서 언급한 미세포 포움의 가공 방법에서, 높은 가스 압력은 높은 핵생성속도를 위하여 필요하였고 의도적으로 기포성장을 최소화 시켰다. 여기서 제안되는 새로운 방법은 요구되는 핵생성속도는 기계적 가진(mechanical excitation)에 의하여 얻어지고, 고분자 모재에 용해되어 있는 가스의 양을 제한함으로써 자연적으로 기포 성장을 최소화시킬 수 있는 가공 방법이며 이때 초음파(ultrasonic) 가진을 기계적인 가진의 한 방법으로서 선택하였다. 본 연구의 목적은 낮은 포화 압력하에서의 초음파에 의한 미세포 포움 구조 획득의 가능성을 평가하기 위한 것으로, 이 초음파 가공을 고분자 포움의 연속적인 압출 가공에 적용하기 위한 기초 연구를 이론적 및 실험적으로 수행함에 있다. 따라서 미세포구조의 획득이 본 연구의 목적은 아니며 초음파를 이용한 열가소성 수지내의 핵생성 거동에 대한 고찰을 하고자 한다.

## 2. 실험

초음파에 의한 핵생성을 조사하기 위하여 간단한 실험을 하였다. 2개의 고분자계 즉 핵생성조제가 첨가된 폴리스타이렌(polystyrene)과 저밀도 폴리에틸렌(low density polyethylene)과 폴리에틸렌 왁스(polyethylene wax)의 혼합물(blend)이 고분자 모재로 선택되었으며, Zinc Sterate가 폴리스타이렌의 핵생성조제로서 첨가되었다. 첨가제가 있거나 없는 폴리스타이렌은 여러가지 가스 압력을 사용하여 150°C에서 질소로 포화되어 졌으며, 폴리에틸렌 왁스에 폴리에틸렌을 20%, 30%, 40% 첨가한 혼합물은 140°C에서 질소 가스로 포화되었다. 가스 포화와 초음파 기포 형성을 위한 실험장치는

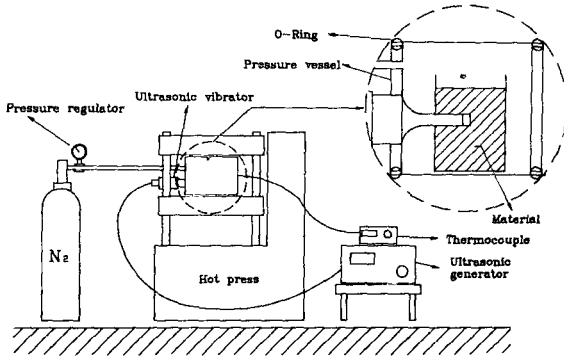


Fig. 1 Schematic diagram of experimental setup

Fig. 1에서 보는 바와 같이 압력 용기, 유압 프레스, 초음파 장치, 온도 측정기와 가스 용기로 구성되어 있다. 고주파 발생기에 연결되어 있는 초음파 혼(sonicor model UP-400)이 용융된 수지-가스용액에 꽂혀 있으며, 용융된 수지는 일정 온도에서 24시간 동안 압력을 받고 있다가 갑자기 압력을 제거함과 동시에 초음파를 적용한 후 바로 수냉(water cooling)을 시킨다. 이때 가스압력은 각 고분자재마다 0.2에서 3.45 MPa로 변화시켰고 각 용융된 수지의 점도는 전단 변형속도율(shear rate)을 변화시키는 2개의 동심 실린더 형태의 점도 측정기(HAAKE PV 100 with ME Recorder)로 측정하였다.

### 3. 이 론

기포 핵생성 속도는 다음과 같이 고전적 핵생성 이론에 의하여 예측되어 질 수 있으며 균질(homogeneous) 또는 비균질핵화 경우의 핵생성속도(단위 시간당 단위 부피에 생성되는 기포핵의 수)는 다음의 등식에 의하여 주어진다.

$$J = Z\beta^* N \exp(-\Delta F^*/kT) \quad (1)$$

이때  $J$ 는 핵생성 속도,  $Z$ 는 Zeldovich 비평형 계수,  $k$ 는 Boltzmann상수,  $N$ 은 단위 부피당 존재하는 핵화 가능한 전제위치의 수(total number of nucleation site),  $T$ 는 절대 온도,  $\beta^*$ 는 가스 분자가 임계핵 속으로 첨가되는 속도,  $\Delta F^*$ 는 임계 자유 에너지 변화(critical free energy change)이며, 이때  $\beta^*$ 는

$$\beta^* = \frac{P_0}{(2\pi m^* kT)^{1/2}} S(m^*) \quad (2)$$

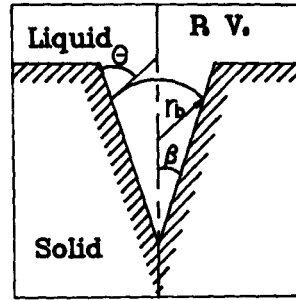


Fig. 2 Heterogeneous nucleation at a conical cavity

로 주어진다. 여기서  $m^*$ 는 임계핵 안의 기체 분자의 수,  $P_0$ 는 기포 안의 가스 압력,  $S(m^*)$ 는 임계핵의 표면적이다. 균질핵화에 대한 임계 자유 에너지 변화는 고분자-가스 용액에서 하나의 핵(nucleus)을 포함하는 열역학적 계를 고려함으로써 유도된다.

$$\Delta F^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3(P_s - P_0)^2} \quad (3)$$

여기서  $\gamma$ 는 표면 에너지,  $P_s$ 는 포화 압력,  $P_0$ 는 주위 압력이다. Fig. 2에서와 같이 원추형 공동(conical cavity)내에서 핵이 생성될 경우에 비균질핵화에 대한 임계 자유에너지 변화는 다음과 같다.

$$\Delta F^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3(P_s - P_0)^2} f(\theta) \quad (4)$$

$$f(\theta) = \frac{1}{2} - \frac{4}{3} \cos \alpha + \frac{1}{4} \cos^3 \alpha + \frac{1}{4} \sin^3 \alpha \cos \beta / \sin \beta \quad (5)$$

$$\alpha = \pi/2 - \beta - \theta \quad (6)$$

이때,  $\theta$ 는 접촉각(contact angle),  $\beta$ 는 공동각(cavity angle)이다. 기포핵생성에 대한 초음파 가전의 중요한 영향은 유체내에서 부압(negative pressure)이 발생한다는 점이다<sup>(6-9)</sup>. 낮은 포화 압력을 사용했을 경우에 기포핵생성에 대한 부압의 영향을 알기위하여 0.2MPa의 포화 압력을 사용할 때에 균질핵화와 비균질핵화의 핵생성속도를 음(negative)의 주위 압력 함수로 계산하였으며, 이때 초음파 가전에 의하여 생겨나는 부압을 주위 압력으로 사용하였다(실제 계산에 사용된 표면 에너지는 26 erg/cm<sup>2</sup>이고,  $N$ 은  $3.57 \times 10^{19}$  sites/cm<sup>3</sup>,  $Z$

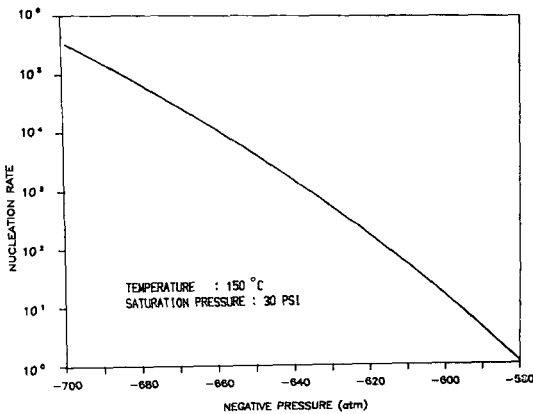


Fig. 3 Rate of homogeneous nucleation as a function of negative environmental pressure

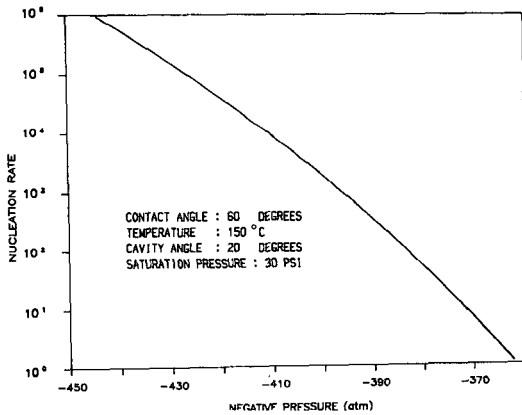


Fig. 4 Rate of heterogeneous nucleation at a conical cavity as a function of negative environmental pressure with the contact angle of 60°

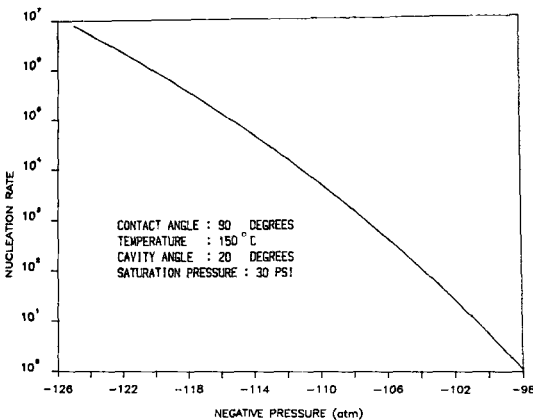


Fig. 5 Rate of heterogeneous nucleation at a conical cavity as a function of negative environmental pressure with the contact angle of 90°

는 0.01이다). 150°C에서 고분자 모재내의 균질핵화시 핵생성속도는 Fig. 3과 같이 부압의 함수로 나타내어 질 수 있으며, 원추형 공동에서의 비균질핵화의 핵생성속도는 60°, 90°의 접촉각에 대하여 각각 Fig. 4, Fig. 5에 나타나 있다. 위의 결과에 따르면, 많은 핵생성을 위하여 필요한 부압의 크기는 균질핵화보다 비균질핵화의 경우가 작으며, 접촉각이 증가함에 따라 작은 부압하에서도 만족할 만한 비균질핵화를 유도할 수 있다는 것을 알 수 있다. 폴리에틸렌과 폴리에틸렌 왁스의 혼합체에서 균질핵화와 비균질핵화의 핵생성속도는 폴리스타이렌의 경우와 비슷한 거동을 보여줄 것이다. 이는 표면 장력과 질소 가스의 수지내에서의 용해도만 다르며 다른 조건들은 동일하기 때문이다. 따라서 발포제로서 가스를 이용하여 고분자포움을 생성시키는 경우에 주어진 조건하에서 대량의 기포핵생성을 일으키기에 충분한 부압만 창출할 수 있다면 낮은 포화 압력을 이용한 초음파 가공이 가능하다는 것을 알 수 있다.

#### 4. 결과 및 토론

250°C에서 폴리스타이렌의 점도는 전단 변형속도율의 함수로서 Fig. 6에서 보여준 바와 같이 2400에서 3000 poise사이에서 변한다. 20%폴리에틸렌이 첨가된 폴리에틸렌 왁스 혼합물의 점도는 Fig. 7과 같이 전단 변형속도율의 변화에 따라 140°C일 때 12에서 19 poise이며, 40% 폴리에틸렌과 60% 폴리에틸렌 왁스 혼합물의 점도는 Fig. 8처럼 80에

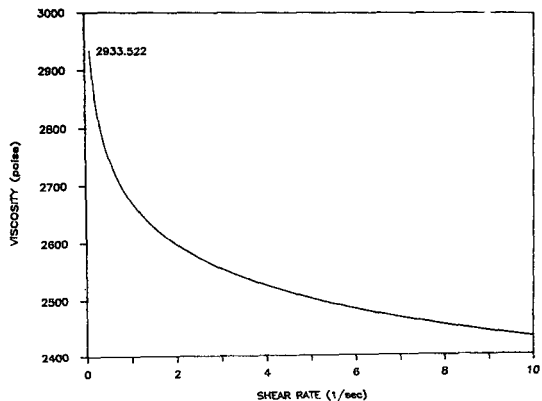


Fig. 6 Viscosity of polystyrene as a function of shear rate

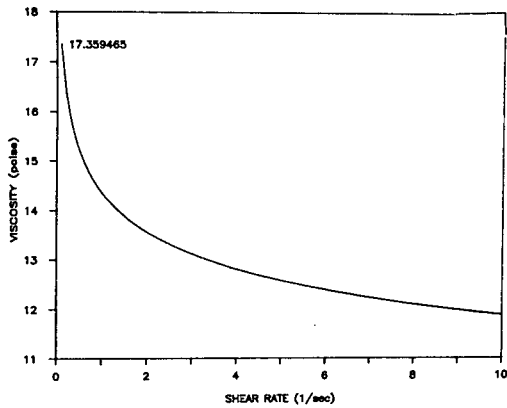


Fig. 7 Viscosity of 20% LDPE-80%PE wax blend as a function of shear rate

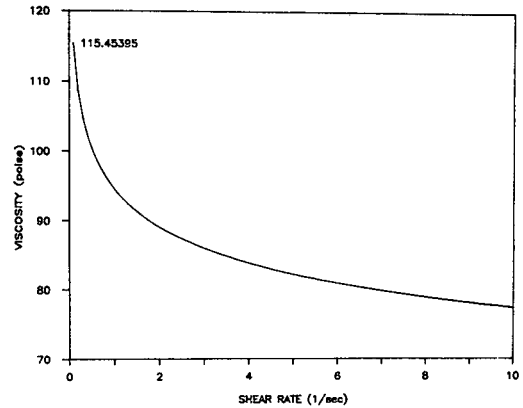


Fig. 8 Viscosity of 40% LDPE-60% PE wax blend as a function of shear rate

서 115 poise로 20% 폴리에틸렌이 첨가된 폴리에틸렌 왁스 혼합물 보다 높은값을 가진다. 모재 재료의 점도는 초음파의 점성 감소때문에 초음파로 인한 기포핵생성에 큰 영향을 미친다. 핵생성조제가 첨가되지 않은 폴리스타이렌을 0.2MPa에서 질소에 의하여 포화시킨 후 압력을 갑자기 제거하였을 때 기포 형성이 전혀되지 않았고 가스 압력을 0.345에서 3.45MPa로 증가시켰을 경우에는 매우 조약하고 큰 기포가 얻어졌다. 0.2에서 3.45MPa

의 압력하에서 포화시킨 폴리스타이렌에 초음파를 가하였을 때 기포핵생성은 일어나지 않으나 2%의 Zinc stearate를 폴리스타이렌에 첨가하고 질소를 포화시킨 후 압력을 제거함과 동시에 5초간의 초음파 가진을 가하였을 경우에는 혼주위에 핵생성을 일으켰다. 초음파 가진을 가하지 않았을 때는 폴리스타이렌에 Zinc stearate가 첨가된 후 0.2MPa압력으로 포화되었을 경우라도 Fig. 9와 같이 기포 형성을 볼 수 없었으며 초음파 가진에 의하여 얻어진

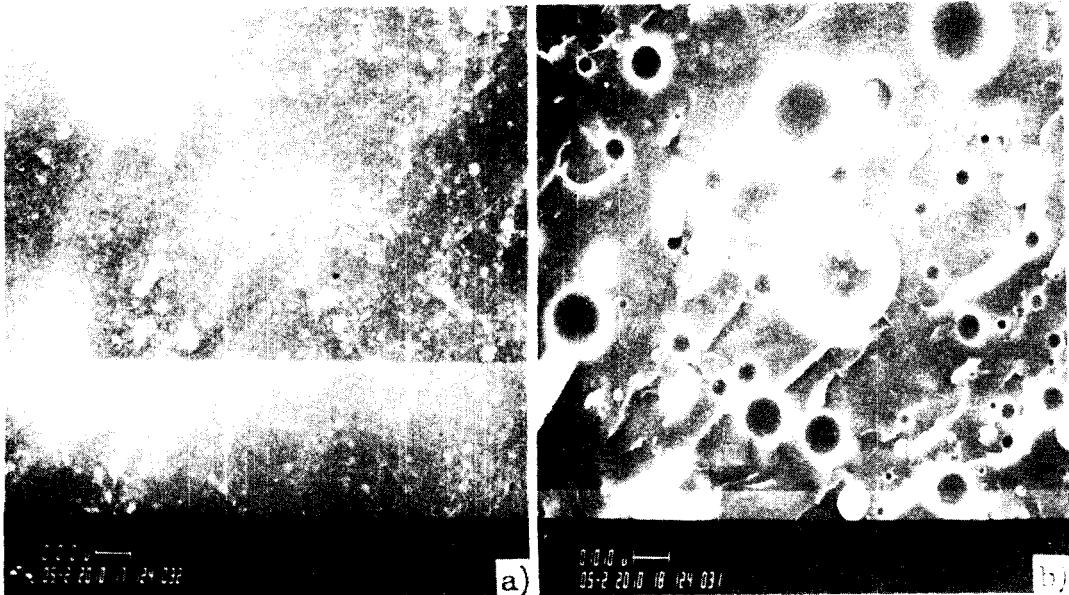


Fig. 9 Scanning electron micrographs of bubble structure in 2% zinc stearate added polystyrene :  
 (a) without ultrasonic excitation  
 (b) with ultrasonic excitation

기포 구조도 Fig. 9에 포함되어 있다. 위의 결과가 의미하는 것은 폴리스타이렌의 간질택화는 용융된 고분자의 높은 점성때문에 가능하지 않다는 것이다. 낮은 점도를 갖는 수지내에서 핵생성을 관찰하기 위하여 폴리에틸렌과 폴리에틸렌 왁스의 혼합물을 사용하였을 때는 비록 핵생성조제가 첨가되지 않았으나 0.2MPa의 압력하에서 가스를 포화시킨

후 초음파를 가했을 때 상당한 기포 형성이 발견되었다. 그러나 초음파의 가진이 없었을 경우는 기포 형성이 전혀 발견되지 않았으며 이때의 각 경우의 전자 현미경(SEM) 사진은 Fig. 10에 나타나있다. 낮은 점도가 초음파 핵생성속도를 증가시키는 바와 같이 고분자 모재의 점도는 초음파 기포핵생성의 중요인자이다. 그러나 낮은 점도는 기포 성장을 증

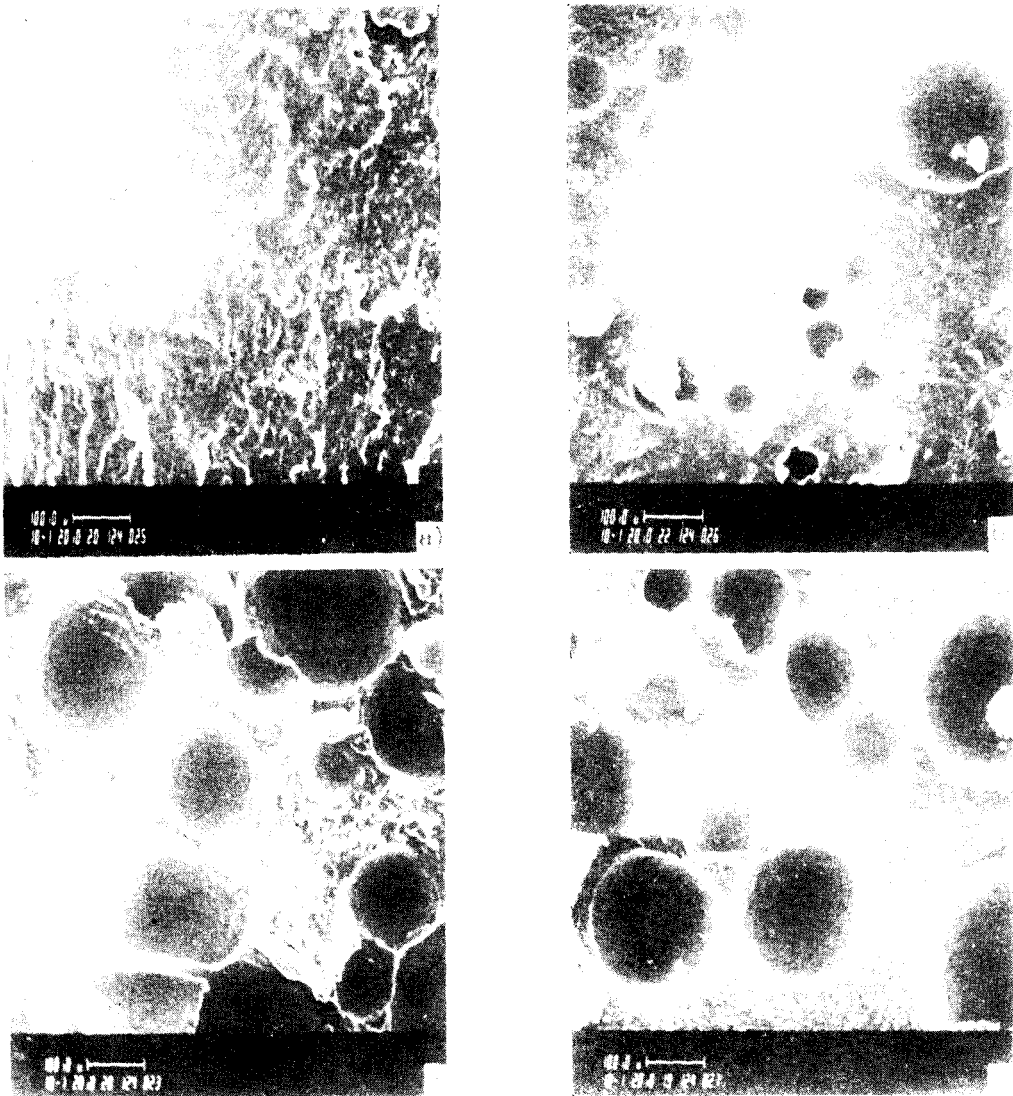


Fig. 10 Scanning electron micrographs of bubble structure in the LDPE and PE wax blends :  
 (a) without ultrasonic excitation  
 (b) 20%LDPE-80% wax with ultrasonic excitation  
 (c) 30%LDPE-70% wax with ultrasonic excitation  
 (d) 40% LDPE-60% wax with ultrasonic excitation

가시키고 큰 기포는 낮은 점성을 가진 용액의 표면으로 쉽게 떠오른다. 초음파 핵생성에 대한 점도의 영향은 점성 고분자계에서의 더 정확한 이론적 핵생성의 예측을 위하여 깊이 규명되어야 하며 균일한 포움 구조의 생성을 위하여 기포 성장은 적절한 크기에 도달한 즉시 정지하여야 한다. 대부분의 열가소성 고분자의 경우에는 낮은 포화 압력을 이용한 기포 형성시 기포의 성장은 용융된 고분자의 높은 점도와 제한된 가스의 양으로 억제되기 때문에 성공적인 미세포 구조의 획득을 위하여서는 낮은 포화 압력하에서 높은 핵생성속도를 얻는 것이 성공적인 기포생성의 열쇠라고 믿어진다.

## 5. 결 론

과포화된 고분자 용액에서의 기포핵생성은 초음파가진에 의해 유도될 수 있다. 점성유체(viscous fluid)의 경우에는 비균질핵화가 유도되어야 하며, 낮은 점도의 유체는 균질핵화도 이용할 수 있으나, 이때는 반드시 기포성장의 억제 방법이 고려되어야 한다. 초음파에 의한 기포핵생성은 고전적 핵생성 이론을 적용함으로써 설명될 수 있으며, 초음파의 전파에 의하여 발생하는 부압을 주위 압력으로 고려함으로써 핵생성속도를 이론적으로 예측할 수 있다. 비록 이 이론적 예측과 실험적 결과가 정확히 일치하지 않으나 이 이론적 모델링은 과포화된 매체내에서의 기포핵생성에 대한 초음파의 영향을 정성적으로 잘 설명해 준다.

## 참 고 문 헌

- (1) Martini, J., Waldman, F. and Suh, N.P., 1982, "The Production and Analysis of Microcellular Thermoplastic Foams", SPE ANTEC Technical Papers, Vol. 28, pp. 674~676.
- (2) Martini-Vvendensky, J.E. Suh, N.P. and Waldman, F.A., "Microcellular Closed Cell Foams and Their Method of Manufacture", United States Patent No. 4473665.
- (3) Colton, J.S. and Suh, N.P., 1986, "Nucleation of Microcellular Foam: Theory and Practice," SPE ANTEC Technical Papers, Vol. 32, pp. 45~47.
- (4) Colton, J.S., 1988, "Making Microcellular Foams from crystalline Polymers", *Plastics Engineering*, Vol. 44, No. 8, pp. 53~55.
- (5) Youn, J.R. and Suh, N.P., 1985, "Processing of Microcellular Polyester Composites", *Polymer Composites*, Vol. 6, No. 5, pp. 175~180.
- (6) Willard, G.W., 1953, "Ultrasonically Induced Cavitation in Water: A Step-by-Step Process", *J. Acous. Soc. Am.*, Vol. 25, No. 4, pp. 669~686.
- (7) Strasberg, M., 1959, "Onset of Ultrasonic Cavitation in Tap Water", *J. Acous. Soc. Am.*, Vol. 31, No. 2, pp. 163~176.
- (8) Olson, H.G. and Hammitt, F.G., 1969, "High Speed Photographic Studies of Ultrasonically Induced Cavitation", *J. Acous. Soc. Am.*, Vol. 46, No. 5, pp. 1272~1283.
- (9) Neppiras, E.A., 1980, "Acoustic Cavitation", *Phys. Rep.*, Vol. 61, No. 3, pp. 159~251.