

초미세 발포 플라스틱의 공극률에 따른 충격 강도

황윤동*(연세대 대학원 기계공학과), 차성운(연세대 기계전자공학부),
김철진(연세대 대학원 기계공학과)

Impact Strength as Foaming Magnitude of Microcellular Foamed Plastics

Y. D. Hwang(Dept. of Mech. Eng., Yonsei Univ.), S. W. Cha(School of Elec. & Mech. Eng., Yonsei Univ.)
and C. J. Kim(Dept. of Mech. Eng., Yonsei Univ.)

ABSTRACT

New technology called microcellular foaming process was developed at MIT in 1980's. Although it has many good things, it could not be used in all sides of manufacturing plastics. Because it takes a long time for making foamed goods. So microcellular foaming injection molding process appeared to solve this problem. The first purpose of this research is to measure the impact strength as foaming magnitude of microcellular foamed plastics. There are two methods such as batch process and microcellular foaming injection molding process in making foamed plastics. According to the experimental data, the impact strength of each specimen was measured to find out the influence of foaming magnitude of microcellular foamed plastics.

Key Words : Microcellular foamed plastics (초미세 발포 플라스틱), Foaming magnitude (공극률), Impact strength (충격 강도), Injection molding process (사출성형 공정), Batch process (일괄처리 공정)

1. 서론

오늘날 플라스틱 재료는 현대인의 생활 가운데 아주 많은 부분에서 사용되고 있다. 작은 이쑤시개에서부터 냉장고, 세탁기, 컴퓨터 케이스, 자동차 부품, 항공기, 선박에 이르기까지 여러 분야에서 그 사용 영역의 범위를 넓혀 가고 있다.

무엇보다 가볍고 성형하기 쉬운 장점이 있지만 제품의 전체 비용 중 원자재의 비중이 약 60% 정도를 차지하기 때문에 플라스틱의 사용량을 줄이는 연구가 시작되었다. 이에 1980년대 초반 미국 MIT에서 Suh와 Martini가 처음으로 초미세 발포 성형이라고 하는 새로운 공정을 개발하였다.

초미세 발포 성형 방법을 사용하게 되면 기존의 플라스틱 제품이 가지고 있는 기계적 성질을 그대로 유지하면서 일부 특성을 향상시킬 수 있다. 그리고 무게 감량에 따른 재료비도 30-40% 정도 줄일 수 있다. 이때 추가적인 비용 절감도 기대할 수 있다.

초미세 발포 성형의 장점을 실제 제품에 적용하기 위해서 대표적인 플라스틱 제조기인 압출 성형기

와 사출 성형기에 이 기술을 적용하는 연구가 그동안 진행되었고, 지금은 거의 완성 단계에 와 있다. 그렇지만 초미세 발포 사출 성형기를 이용하여 제품을 만들게 되면 무게 감량은 잘 이루어지지만 초기 연구를 위해 사용되었던 기존의 일괄처리 공정에 의한 방식과는 다르게 여러 가지 기계적 물성의 저하를 볼 수 있었다. 아울러 초미세 발포 시 사용하는 기체의 종류에 따라 다른 성질을 보이는 것이 관측되었다.

본 연구에서는 초미세 발포 공정을 적용한 기존의 일괄처리 공정과 초미세 발포 사출 성형 공정을 통해 각각 실험을 수행하였다. 실험한 결과 데이터를 바탕으로 초미세 발포 플라스틱의 공극률에 따른 충격 강도의 변화를 서로 비교 및 분석을 해 보았다. 공극률과 충격 강도 사이에는 어떠한 상관 관계가 있는지 고찰하였다.

2. 이론

2.1 초미세 발포 공정

초미세 발포 공정의 첫 단계는 고분자 재료 안으로 이산화탄소나 질소 같은 불활성 기체를 높은 압력으로 포화시켜서 기체가 용해되어 들어가게 하는 것이다. 일반적으로 확산의 원리에 의해서 높은 압력을 걸어주면 고분자 재료 내부의 기체 밀도와 고분자 재료 외부의 밀도 차이에 의해서 가스가 확산되어 고분자 재료 내부로 가스가 용해된다. 용해되는 가스의 농도는 식 (1)과 같다.

$$dc_{eq} = dc_{eq}(p, T) = \left(\frac{\partial c_{eq}}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial c_{eq}}{\partial T}\right)_p dT \quad (1)$$

이렇게 용해된 가스는 고분자 재료 내부에 존재하고 이 기체들이 초미세 기포들의 핵을 생성하게 된다. 핵의 생성은 열역학적으로 불안정한 상태에서 생겨난다. 일반적으로 가스의 용해도는 온도가 높을수록 낮아지고 압력이 높을수록 증가한다. 이러한 현상은 고분자 재료 내부에서도 마찬가지이다. 초미세 발포 공정에서 핵의 생성에 사용되는 열역학적으로 불안정한 상태는 이러한 용해도의 차이를 극대화할 수 있는 조건을 만들어주는 것이다.

Fig. 1에 나타낸 용해도 곡선을 보게 되면 저온 고압의 상태를 고온 저압의 상태로 바꿀 경우 급격한 용해도의 차이를 겪게 된다. 이 과정에서 열역학적으로 불안정한 상태가 안정한 상태로 바뀌기 위해서 기포가 생성된다.

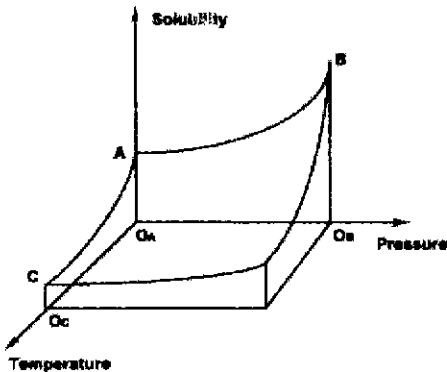


Fig. 1 Solubility of CO₂ in PP as a function of pressure and temperature

초미세 발포 공정의 마지막 단계는 생성된 기포의 성장이다. 이를 위해서는 고분자 재료를 유리전이 온도 이상의 온도로 가열하여 핵 생성된 기포가 성장할 수 있는 환경을 만들어 주면 된다. 유리전이 온도는 고분자 재료의 성질이 극단적으로 변하는 지

점을 의미하며 액체도 고체도 아닌 그 중간의 상을 떠는 부분이라고 할 수 있다. 초미세 발포 공정은 재료의 질감, 기계적 물성의 유지라는 측면뿐만 아니라, 충격 강도의 향상, 높은 인성, 높은 피로 수명, 높은 열 안정성, 낮은 열 전도율 등의 향상된 측면도 많다. 이를 활용하여 기존의 제품을 대체함은 물론 방진, 방음, 보온 등의 활용도 생각해 볼 수 있다.

2.2 초미세 발포 플라스틱의 충격 강도

초미세 발포 플라스틱의 충격 강도는 1982년 Waldman에 의해 실험되었다 그 결과 초미세 발포된 재료는 발포되지 않은 재료에 비해 높은 충격 강도를 갖는 것을 보였다. 그리고 기포의 크기가 10 μ m 이하에서는 충격 강도가 발포되지 않은 재료에 비해 4 배정도 증가한다. 그리고 충격 강도에 영향을 미치는 것은 기포의 크기가 주요한 변수라고 제안했다.

2.3 초미세 발포 공정의 적용 방법

2.3.1 일괄처리 공정

위에서 설명한 초미세 발포 이론을 그대로 반영하여 실험실 내에서 초미세 발포 플라스틱을 만드는 방법이다. 고압의 압력 용기 안에 플라스틱을 넣고, 일정 시간 동안 포화를 시켜 핵이 생성되도록 한다 그 다음 이것을 꺼내서 열을 가해주면 발포가 일어나고, 초미세 발포 제품을 얻을 수 있다. 이 때 열을 가해주는 것은 폴리머 속의 포화된 기체가 팽창하면서 발포하는 것을 돕기 위해서이며 폴리머를 유리전이 온도로 만들기 위해서 하는 작업이다. Fig. 2는 일괄처리 공정의 개략도를 나타낸 것이다.

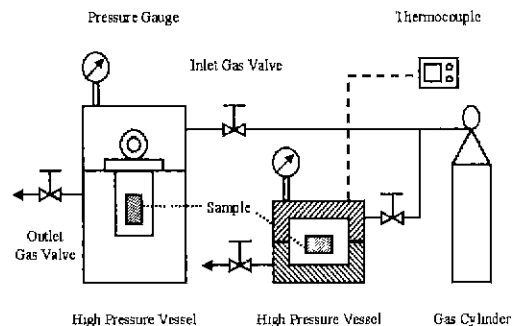


Fig. 2 Schematic of batch process

2.3.2 초미세 발포 사출성형 공정

이것은 2.1 절의 공정을 사출 성형기에 적용시킨 것이다. 전체적인 공정을 간단히 설명하면 사출 성형기의 매릴 안에서 폴리머를 용융시키는 과정에서

고압의 기체를 주입하여 폴리머와 기체를 섞고, 이 혼합물이 노즐을 통과하면서 고압, 고온의 상태에서 저압, 저온의 상태로 변하게 된다. 그렇게 되면 플라스틱 내부에는 기포가 형성되어 성장하면서 발포가 일어난다. Fig. 3은 초미세 발포 사출성형 공정의 개략도를 나타낸 것이다.

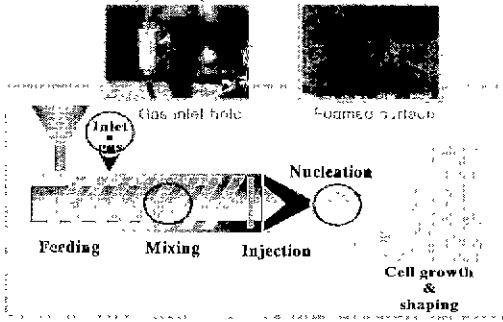


Fig. 3 Schematic of microcellular foaming injection molding process

3. 실험

3.1 실험 재료

실험에 사용된 재료는 아크릴로니트릴(A), 부타디엔(B), 스티렌(S)을 혼성 중합시켜서 만든 ABS 수지이다. 3가지 성분이 혼성 중합되었기 때문에 이들의 성분비에 따라서 성질이 달라진다. 아크릴로니트릴이 증가하면 경도, 인장 강도, 탄성률, 내충격성, 내용제성, 내열성 등이 증가해서 고주파 절연성이 저하한다. 그리고 부타디엔이 증가하면 인장 강도, 탄성률, 경도가 감소해서 내충격성, 내마모성, 신장률이 증가하여 부드러운 성질이 된다. 또한 스티렌이 증가하면 용융 유동성이 증가하여 단단하면서 부서지기 쉬운 성질이 된다. 이번 실험에서는 ABS 380을 사용하였다.

3.2 실험 장치 및 실험 방법

3.2.1 일괄처리 실험 장치 및 실험 방법

2.3.1 절에 설명된 것과 같이 고압의 상태를 유지시킬 수 있는 고압력 용기와 그 속에 기체를 공급하는 가스공급장치로 구성되어 있다.

압력과 발포 시간을 조절하여 무게 김량이 다양한 시편을 구하였으며 실린더 내부의 압력을 500 psi, 1,000 psi, 1,600 psi, 1,800 psi로 변화시키면서 실험을 하였다. 그리고 발포 시간은 20, 40, 60, 80 초로 변화시키면서 실험하였다.

3.2.2 초미세 발포 사출 성형기 및 실험 방법

2.3.2 절에 설명된 것과 같이 기존의 사출 성형기에 몇 가지 장치를 추가하여서 장치를 구성하였다. 가스 주입 밸브, 가스 주입 노즐 등을 포함하는 가스 공급장치와 개량된 스크류, 금형, 노즐 등이 기존의 사출 성형기에 추가되었으며 초미세 발포 플라스틱을 만들어 낸다.

실린더의 온도를 170-180 °C로 유지하면서 수지를 용융하였고, 금형의 온도는 약 50 °C로 유지하면서 공극률이 다양한 시편을 제작하였다.

3.2.3 충격 시험기

하이조드 충격 시험기를 사용하여 ASTM D 792 규격에 맞추어 초미세 발포 플라스틱의 공극률에 따른 충격 강도를 테스트하였다.

4. 실험 결과 및 고찰

4.1 실험 결과

3.2.1 절에 설명한 일괄처리 실험 방법에 의한 실험 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 여기에서 압력은 실린더 내부의 압력을 말한다. 예를 들어 P1000이라고 하는 것은 압력이 1000 psi 임을 나타낸다. 동일한 실험 조건하에서 가스를 주입하지 않고 제작한 시편을 기준 시편으로 사용하였다. 기준 시편의 평균 무게는 2.503 g, 충격 강도는 13.013 kgm/cm²이다.

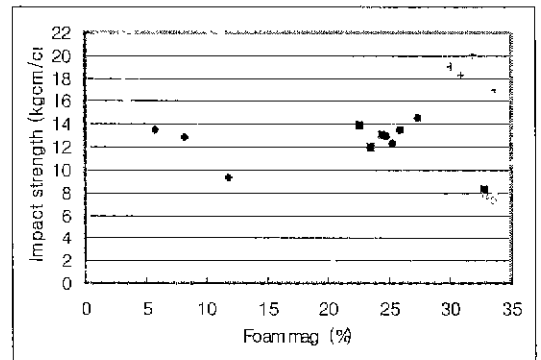
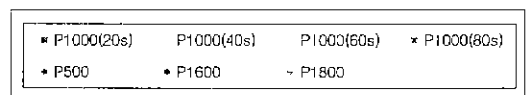


Fig. 4 Graph of impact strength as foaming magnitude in a batch process



위의 데이터를 보면 압력이 올라감에 따라서 무게의 김량이 증가되고 충격강도가 증가되는 것을 볼 수 있다. 그리고 같은 압력에서 발포 시간이 증가함

에 따라서 무게의 감량이 증가함을 알 수 있다 실린더의 압력이 500 psi 정도에서는 육안으로 발포가 중앙 부분까지는 일어나지 않았음이 관찰되었다.

3.2.2 절에 설명한 초미세 발포 사출 성형기로 실험한 결과를 Fig. 5에 나타내었다.

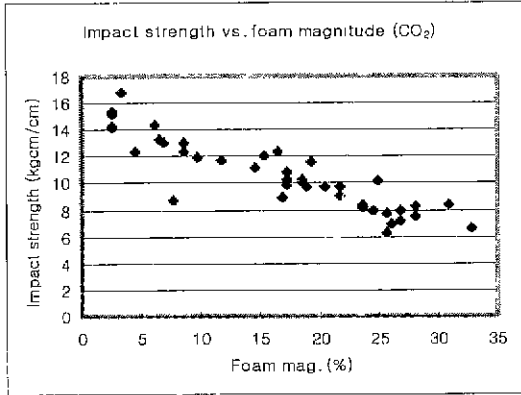


Fig. 5 Graph of impact strength as foaming magnitude in a microcellular injection molding process

비교적 많은 데이터를 얻었으며 일정하게 발포가 되면서 무게의 감량이 증가할수록 충격강도가 감소한다는 것을 알 수 있었다. 공극률이 낮은 경우에는 충격강도가 우수하지만 공극률의 값이 약 7~9 % 정도 되는 지점을 전후하여 충격강도가 떨어지는 것을 알 수 있다. 시편을 개별적인 관찰을 통해 살펴보면 33, 34 번째 시편의 경우에 서로 비슷한 무게 감량(25%)임에도 불구하고 충격강도는 각각 10.12, 7.5 kgf·cm/cm² 정도로 차이가 심하게 났다. 이 두 시편을 살펴보면 충격강도가 낮은 것은 셀의 크기가 크면서 불균일하게 분포되어 있고, 반면에 충격강도가 비교적 높은 것은 셀의 크기가 작으면서 균일하게 분포되어 있다는 것을 알 수 있었다.

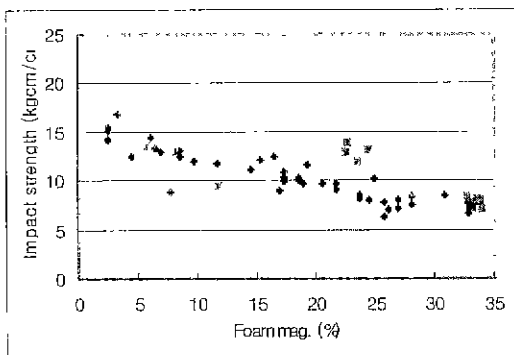
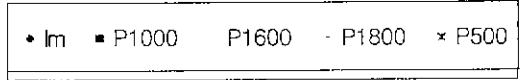


Fig. 6 Comparison of results between batch process and microcellular injection molding process



두 가지의 실험에서 측정된 결과를 Fig.6에서 서로 비교해 보았다. 일괄처리 방식으로 실험한 시편은 셀의 크기가 눈에 보이지 않을 정도로 작았다. 하지만 초미세 발포 사출 성형기로 제작한 시편의 셀은 눈에 그 모양이 보일 정도로 컸다.

4.2 고찰

4.1 절에서 보는 바와 같이 두 가지 실험의 결과는 비슷한 양상을 띠고 있다 먼저 일괄처리 실험에서는 압력과 발포 시간이라는 두 가지 조건을 변화시키면서 실험을 했다. 압력은 셀의 형성 및 개수에 그리고 발포 시간은 셀의 크기에 영향을 미친다. 이러한 사실에 비추어서 위의 실험을 다시 본다면, 셀의 크기가 커지면서 충격강도가 떨어진다는 사실을 알 수 있다. 그리고 셀의 개수가 늘어나면서 충격강도가 커지는 것도 알 수 있다. 이것은 어떤 일정한 크기로 커지는 것이 아니라 일정한 수준까지는 일정하게 유지하다가 어느 순간에 갑자기 뚝다는 것을 관찰할 수 있다. 압력이 500, 1000, 1600 psi에서는 일정하다가 1800 psi에서만 갑자기 충격강도가 급격하게 증가한다는 것을 볼 수 있다.

다음으로 초미세 발포 사출 성형기로 실험한 것을 살펴보면 데이터의 전체적인 흐름을 알 수 있다. 전체적으로 공극률의 증가로 인해 충격강도의 감소를 보이고 있고, 셀의 개수와 크기는 무게의 감량이 많이 될수록 많아지고 작아지고 있다. Fig. 7에 N₂ 가스로 초미세 발포된 ABS 시편의 SEM 사진을 나타내었다

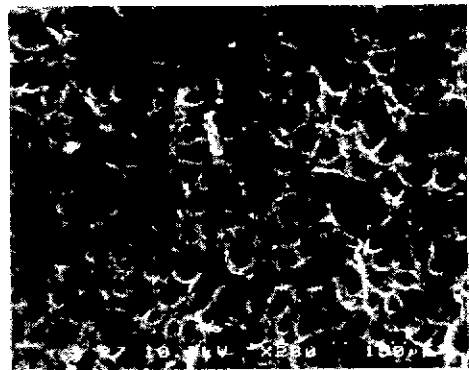


Fig. 7 SEM photograph of microcellular foamed ABS containing N₂

공통적으로 나타나는 현상은 무게의 감량과 충격강도는 서로 반비례한다는 것이다. 두 가지의 실험

에서 모두 무게 감량이 증가하면 즉, 공극률이 증가하면 전체적으로 충격강도는 감소한다. 하지만 이번 실험 1에서는 기포의 크기가 커짐으로 인해서 감량률이 증가하면서 충격강도가 감소했고, 실험 2에서는 셀의 개수가 늘어나면서 그리고 셀의 크기가 이전의 시편에 비해서 작아지면서 충격강도가 감소함을 보였다.

이런 정반대의 현상을 보이는 이유는 셀의 형성 과정에서 찾을 수 있다. 일괄처리 방식과 초미세 발포 사출성형 방식에서의 셀 형성과정의 차이가 바로 이러한 결과를 가져온 것이다. 일괄처리 방식은 고체의 폴리머에 가스를 확산시켜서 그 확산된 기체가 셀의 핵을 생성한다. 압력이 높을수록 많은 핵이 생성되고 폴리머 깊숙이 퍼져 들어간다. 이렇게 형성된 핵은 발포 과정에서 발포 시간에 따라서 그 크기를 정하고 그에 따라 감량률도 정할 수 있다. 기존의 폴리머 구조에 셀이 더해지는 형태로 작동한다. 그렇기 때문에 셀의 크기가 커질수록 분자간의 힘이 약해져서 충격강도가 떨어진다.

하지만 초미세 발포 사출성형에서는 셀과 구조가 함께 생성된다. 노즐을 통과하면서 용융된 폴리머가 균으면서 셀도 기체 가운데 팽창하면서 셀을 형성한다. 그렇기 때문에 기존의 구조에서 셀을 형성하는 일괄처리 방식과는 다르게 셀의 개수가 늘어날수록 셀의 부피가 폴리머의 위치를 빼앗으므로 구조가 취약해지고 셀 벽의 두께 또한 감소하며 이것이 충격강도의 저하로 이어진다.

이전까지는 충격강도에 영향을 미치는 주된 요인으로 셀의 크기를 생각했다. 이것은 구조를 이미 이루고 있는 고체 상태의 폴리머에 가스를 주입하는 방식을 취하는 일괄처리 방식에서 적용된다. 압력이 1000 psi인 시편의 발포 시간에 대한 충격강도의 차이를 보면 알 수 있다. 하지만 초미세 발포 사출성형에서는 셀의 크기보다는 셀의 형태나 균일한 정도 등에서 구조를 형성하는 쪽으로 충격강도의 향상에 더 큰 요인이 있다고 생각된다.

그리고 구조적으로 안정된 상태에서 발포가 이루어지는 일괄처리 방식에서 만들어지는 시편은 기포가 작을수록 그리고 높은 압력에서 셀의 개수가 많을수록 더 좋은 충격강도를 갖는다는 사실을 알 수 있다. 압력이 1800 psi인 경우는 1000 psi인 경우의 무게 감량률 30%정도인 시편과 비교해 볼 때 무게 감량은 비슷하지만 충격강도는 아주 좋은 것으로 나타나므로 이러한 사실을 뒷받침해준다.

5. 결론

초미세 발포 사출성형 방식과 일괄처리 방식에서 각각 실험을 하였으며 초미세 발포 플라스틱의 공극

률에 따른 충격강도의 변화를 측정하였다. 본 연구를 통해서 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- (1) 두 가지의 실험에서 제작된 각 시편은 같은 이론으로 만들어 졌지만 서로 다른 구조와 형태를 가지고 있다. 다시 말해서 셀의 형성과정에서 서로 다른 것이다. 폴리머의 기본 구조를 그대로 이용하는 일괄처리 방식에서는 기존의 구조를 깨지 않는 범위에서 작은 크기의 셀과 많은 수의 셀이 폴리머의 구조를 향상시켜 주는 역할을 한다. 그러므로 초미세 발포 플라스틱의 충격강도는 향상된다. 그리고 초미세 발포 사출성형에서는 셀과 폴리머의 구조가 함께 생성되기 때문에 셀의 구조가 비교적 크게 유지된다. 즉, 셀의 개수가 적고 크기는 큰 부분에서 더 좋은 충격강도를 얻을 수 있다.
- (2) 셀의 벽이 두꺼워서 충격에 견딜 수 있는 구조를 이루는 부분에서는 셀과 기존의 구조에 더해져서 더 좋은 충격강도를 보이지만 셀의 개수가 많아져서 구조를 형성할 수 없게 되면 셀이 단지 밀도 감소의 역할 밖에는 할 수 없어서 충격강도는 떨어지게 된다.
- (3) 폴리머의 밀도가 낮아질수록 충격강도는 감소하며 또한 셀의 형성과정에 따라서 셀의 분포와 구조가 다르게 된다. 이를 보완하는 방식으로 발포가 되면 충격강도는 증가한다.
- (4) 초미세 발포 사출성형 공정은 재료의 절감이라는 장점을 살리면서 널리 쓰일 것이다. 하지만 아직 초미세 발포의 또 다른 장점인 기계적 성질을 유지하거나 향상시키지는 못하고 있다. 따라서 사출품 내부의 셀과 폴리머 구조를 일괄처리 방식에서와 같이 성형할 수만 있다면 이러한 문제를 극복하고 더 넓은 활용 분야를 개척할 수 있을 것이다.

참고문헌

1. 황운동, 차성운, 윤제동, 김지현, "금형 시스템의 살두께에 대한 발포 비율의 변화," 한국정밀공학회지, 제17권, 제10호, pp. 186-191, 2000.
2. 윤제동, 차성운, 김한중, "초미세 발포 공정이 폴리프로필렌의 충격 강도에 미치는 영향," 대한기계학회 추계학술대회 논문집 A권, pp. 1084-1088, 1999.
3. S. W. Cha, "A Microcellular Foaming/Forming Process Performed at Ambient Temperature and a Super Microcellular Foaming Process," Ph. D Thesis in Mechanical Engineering, MIT, pp. 30-86, 1994.
4. C. B. Park, "The Role of Polymer/Gas Solutions in Continuous Processing of Microcellular Polymers," Ph. D Thesis in Mechanical Engineering, MIT, pp. 73-74, 1993.