

# PLA(Polylactic acid)의 초미세 발포 특성 Foaming Characteristics of Microcellular Foamed PLA(Polylactic acid)

\*서정환<sup>1</sup>, #차성운<sup>2</sup>

\*Jung-hwan Seo<sup>1</sup>, #Sung W. Cha (swcha@yonsei.ac.kr)<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 연세대학교 기계공학과, <sup>2</sup> 연세대학교 기계공학과

Key words : PLA(Polylactic acid), MCPs, Desorption, Micro Cell, Cell Size, Foaming Rate, Density

## 1. Introduction

초미세 발포 플라스틱 제조 공법은 1980년대 미국 MIT 대학에서 연구가 시작된 이래 현재까지 활발하게 연구가 진행되고 있는 공정이다. 초미세 발포 플라스틱이 함유하는 기포는 크기가 10 μm 가량이며 단위체적당(1 cm<sup>3</sup>) 생성되는 기포의 개수가 10<sup>9</sup> 개 이상이다.

최근 석유 자원 매장량은 그 한계를 보이고 있기 때문에 플라스틱의 효율적인 사용 방법에 관한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 초미세 발포 공법은 플라스틱의 기본적인 기계적 물성은 유지하면서 재료 사용량을 줄일 수 있기 때문에 활발하게 연구가 되어 왔다.

이와 더불어 최근 새롭게 석유화학 플라스틱을 생분해성 플라스틱으로 대체하기 위한 연구가 활발하게 진행 중이다. 생분해성 플라스틱 중 대표적인 재료로는 polylactic acid (PLA)를 들 수 있다. PLA는 다른 생분해성 재료에 비해 비교적 가격이 낮고, 제품 성형이 용이한 장점이 있다.

PLA는 단단하며, 취성이 높은 플라스틱이다. 또한 PS나 PET 등과 비교했을 때에 광학적 특성이 크게 떨어지지 않기 때문에 패키징 재료로의 적용이 확대되고 있다.

PLA의 가장 큰 단점은 내열성과 기계적 강도가 기계적 강도가 석유화학 플라스틱에 비해 낮다는 것이다. 본 연구는 PLA의 광학 특성에 대한 실험을 진행하고, 연구 결과를 바탕으로 PLA의 새로운 적용 분야를 제안하는 것을 목표로 한다.

실험에서는 고압력 용기를 이용한 배치 프로세스에 의한 초미세 발포 PLA 시편을 제작한다. 이때, desorption time을 새롭게 도입하여 셀 모폴로지를 변화시킨다. Desorption time이란 saturation process가 끝난 직후부터 foaming process가 시작될 때까지의 시간으로 정의하며, 셀 모폴로지는 셀 크기와 셀 밀도를 포함한다.

발포 공정이 완료된 시편의 단면은 SEM을 이용하여 찍었다. 이 사진을 통해 셀 모폴로지를 종합하였다.

## 2. Background

고압력 용기에 의한 초미세 발포 플라스틱은 0.1~10micron 이하의 매우 작은 셀 크기를 갖고 셀 밀도가 단위 체적당(1 cm<sup>3</sup>) 생성되는 기포의 개수가 10<sup>9</sup>~10<sup>15</sup> 개이다. 또한 발포 전후의 밀도 감소율은 5%~98%이다.

Figure 2는 초미세 발포의 메커니즘을 보인다. Microcellular Foaming Process를 이용한 폴리머의 발포는 다음의 2 단계를 거쳐 이루어진다.

- 1) Saturation process
- 2) Foaming process

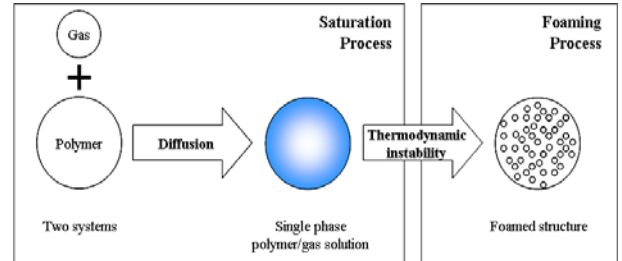


Fig. 1 Mechanism of microcellular foaming process

### 2.1 Saturation Process (Polymer/ Gas solution formation)

Saturation 공정에서는 가스 용해가 일어난다. 확산의 원리에 의하여 폴리머 모체(polymer matrix)로 기체 분자가 용해된다. 초미세 발포 공정에서는 일반적으로 이산화탄소, 질소 등을 blowing agent로 이용한다. 여기에서 폴리머가 용질(solute), 가스가 용매(solvent)인데, 이러한 역할의 뒤바뀐은 미세 발포 플라스틱 공정(microcellular foamed plastics processing)에서 매우 중요하다. 압력과 온도를 변화시킴으로써 가스 분자의 용해량과 기체의 확산 속도를 조절할 수 있다. 이를 통해 발포공정에서 생성되는 셀의 개수를 제어할 수 있다. Batch process에서는 고압력 용기에서 saturation 공정이 진행된다.

### 2.2 Foaming Process (Cell nucleation and growth)

초미세 플라스틱 공정의 다음 단계는 폴리머-가스 용액의 열역학적 불안정성 유도이다. 온도가 급격하게 상승하고, 압력 강하가 일어나면 용해된 가스분자의 용해도(solubility)가 낮아지면서 셀이 형성된다. 이 공정에서 셀의 크기를 변화시키기 위하여 발포 온도와 시간을 제어한다. Saturation Pressure가 높아지면 핵 생성(Nucleation)의 개수가 많아지고 셀 사이의 간격은 좁아진다. 가스가 용해된 시편에 열이 가해지면 셀이 성장하게 된다. 셀이 성장할 때 핵 생성 수에는 변화가 없기 때문에 셀의 개수는 증가하지 않는다.

## 3. Experiments

마이크로 셀이 빛의 확산반사에 미치는 영향을 알아보기 위하여 셀의 크기 및 밀도 등을 변화시키면서 빛의 반사율이 변화하는 경향을 실험을 통해 정리하였다. 실험은 고압력 용기를 이용한 배치 프로세스를 선택하였으며, 재료는 PLA가 이용되었다. 특히, 실험 과정에서는 desorption time의 개념을 적용하여 셀 모폴로지를 제어하는 방법을 사용하였다. 셀 모폴로지는 셀의 크기와 단위 면적당 셀의 개수(unit area : 600 x 600 micron)로 대표된다. Saturation 공정과 foaming 공정이 끝나고 발포가 완료된 시편의 단면은 SEM을 통해 확인되었다.

고분자 내부에 용해된 가스량은 줄어 들게 된다. Desorption time을 변화시킴으로써, 잔류 가스 분자의 양이 조절되며, 이에 따라 셀 모폴로지가 변화하게 된다.

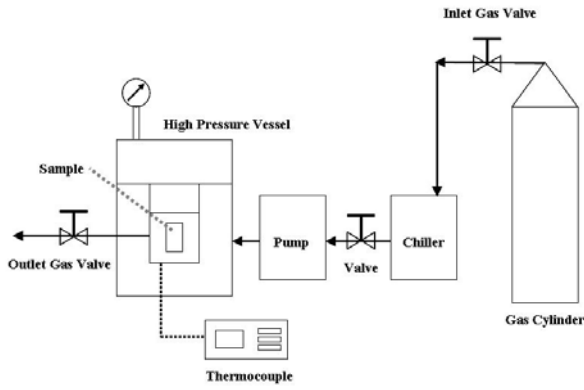


Fig. 2 Diagram of microcellular batch process

4. Results

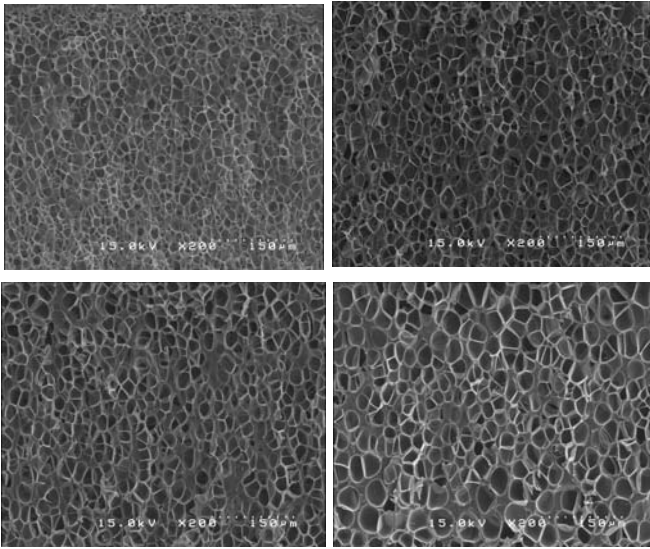


Fig. 3 Cross section of sat.50bar and desorption 0%~60%

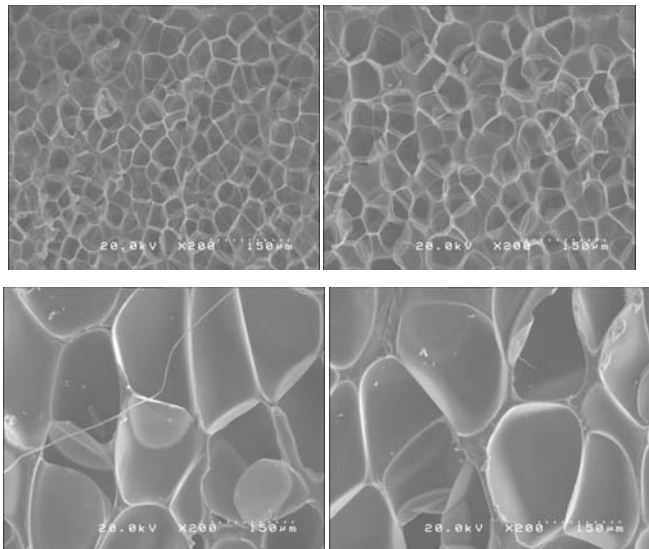


Fig. 4 Cross section of sat.30bar and desorption 0%~60%

Fig.3 과 4 에서는 각 조건에 따라 변화하는 셀 형상을 보여준다. 전체적인 경향은 desorption 이 많아질수록 셀의 개수가 적어지고, 셀의 크기가 증가하는 경향을 보인다. 이는 cell 로 성장할 수 있는 기포 핵의 개수가 적기 때문으로 해석할 수 있다. 또한 saturation 압력이 증가할수록 셀의 크기는 작아지고, 개수는 많은 것을 볼 수 있다.

일반적인 석유화학 플라스틱과 비교했을 때에 셀의 크기와 개수에는 큰 차이를 보이지 않았다. 특이한 점은 셀의 벽이 매우 얇다는 것이며, 이에 관한 연구는 추후 진행

될 계획이다.

후기

본 연구는 ‘서울시 산학연 협력사업(11101M0212352)’의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. J. E. Martini-Vvedensky, N. P. Suh, and F. A. Waldman, U.S. Patent 4,473,665 (1984).
2. J. S. Colton and N. P. Suh, U.S. Patent 5,160,674 (1992).
3. S. W. Cha, N. P. Suh, D. F. Baldwin, and C. B. Park, U.S. Patent 5,158,986 (1992).
4. D. F. Baldwin, N. P. Suh, C. B. Park, and S. W. Cha, U.S. Patent 5,334,356 (1994).
5. J. E. Martini, SM thesis, Dept. Mech. Eng., MIT, Cambridge, Mass. (1981).
6. K. A. Seeler and V. Kumar, *J. Reinf. Plast. Compos.*, **12**, 359 (1993).
7. M. Shimbo, D. F. Baldwin, and N. P. Suh, *Proc. ATEM'93 Conf. on Adv. Tech. Expl. Mech.*, JSME, 309 (1993).
8. M. Shimbo, D. F. Baldwin, and N. P. Suh, *Polym. Eng. Sci.*, **35**, 1387 (1995).
9. Park C.B.; Suh, N.P. Rapid polymer/gas solution formation for continuous processing of microcellular plastics. *ASME Trans. J. Manuf. Sci. Eng. J.Eng. Ind.* 1996, 118(4), 639-645
10. Matuana, L.M.; Park, C.B.; Balatinecz, J.J. Processing and cell morphology relationships for microcellular foamed PVC/wood-fiber composites. *Polym. Eng. Sci.* 1997, 37 (7), 1137-1147.