

Aquacell Process를 이용한 PMMA의 발포

이현주*, 차성운**, 윤재동***

Aquacell Foaming Process On PMMA

Hyun Joo Lee*, Sung Woon Cha**, Jae Dong Yoon***

ABSTRACT

Microcellular foaming is being researched as a method of maintaining and improving the mechanical characteristics of plastics as well as saving the material costs. This can not only improve the mechanical properties including impact strength of plastic by producing cells with the size of few μm diameters within the plastic, but also can save the material cost of plastic products with the general volumetric expansion of 2 to 10 times. But quite a long time is required for the gas to be absorbed in the plastic. Therefore consistent research should be done to reduce the saturation time of gas into the plastic and this paper provides the method of water microcellular foaming process as one of the methods using the high diffusivity of water. In addition, we can improve impact property of foamed plastic by using this method.

Key Words : Aquacell foaming(아쿠아셀 발포), PMMA(아크릴), Microcellular Foaming(초미세 발포)

기호설명

M_t = 시간 t에서 용질의 총 무게
 M_0 = Polymer 시편의 초기 무게
 D = 평균 확산도
 t = 시간
 l = Polymer 시편의 초기 두께

1. 서론

기존의 발포 플라스틱의 단점을 극복하기 위한 초미세 발포 플라스틱에 대한 연구는 80년대 그 개념이 확립된 이후 많은 발전을 이루어 왔다. 특히 CO₂의 용해가 플라스틱의 기계적 성질에 미치는

영향이나, CO₂의 확산도, 포화도에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다⁽¹⁾.

초미세 발포는 폴리머-가스 용액 형성, 미세 기포의 핵 형성, 기포의 확산 성장의 과정으로 이루어지며, 높은 온도에서뿐만 아니라 상온에서도 이루어질 수 있다. 지금까지의 연구에 의하면 폴리머 속으로 많은 양의 가스가 용해되면 폴리머의 유리 전이 온도(glass transition temperature)와 결정화 속도(crystallization rate)같은 물리적 특성이 변화된다⁽²⁾. 이때 높은 압력의 초임계 유체(supercritical fluid)를 이용하면 더 많은 양의 가스를 폴리머에 용해시킬 수 있다. 이렇게 만들어진 gas-polymer solution은 압력의 급격한 저하나 온도의 증가로 인해 발생하는 instability를 이용하여 셀(기포)의 밀도

* 연세대학교 기계공학과 대학원
 ** 연세대학교 기전공학부
 *** 연세대학교 기계공학과 대학원

(cell density)가 약 $10^9 - 10^{15}$ (cells/cm³) 정도 되는 셀의 핵을 생성시킬 수 있고, 이 핵이 기포로 성장하여 초미세 발포 플라스틱이 된다. 이렇게 제조된 초미세 발포 플라스틱은 원래의 플라스틱보다 높은 충격강도를 갖게 되며⁽²⁾, 이를 이용하여 플라스틱의 재료비를 절감할 수 있다는 장점을 가지고 있기 때문에 이에 관한 많은 연구가 진행되고 있다. 그러나 플라스틱 재료에 가스를 용해시키는 데에는 많은 시간이 필요하며 이는 초미세 발포 공정의 산업화를 저해하는 요소가 되어 왔다.

본 연구에서는 이산화탄소보다 그 분자 크기가 작은 물을 이용하면 이산화탄소의 플라스틱에 대한 확산도를 높일 수 있다는 가정에 착안하여 플라스틱의 초미세 발포 공정에 물과 이산화탄소를 같이 적용하는 공정을 제시하고자 한다.

2. 본론

2.1 이론 해석

2.1.1 Microcellular Foaming process

Microcellular Foaming Process를 이용한 폴리머의 발포는

- ① 폴리머에 가스 용해 (polymer/gas solution formation)
- ② 셀 핵형성 (cell nucleation)
- ③ 셀 성장 (cell growth)

의 세 단계를 거쳐 이루어지며, 이에 대한 설명은 다음과 같다.

① 폴리머에 가스 용해 (polymer/gas solution formation)

폴리머에 가스가 용해되는 과정은 고압 가스 하에 놓여진 폴리머에 가스가 용해되면서 이루어진다. 이 용액 형성은 폴리머 기지(polymer matrix)로의 기체의 확산(diffusion)에 의해 지배된다. Fig.1의 C 점에 해당하는 상태로 용해 과정을 촉진하기 위해 기체 압력을 크게 하여 확산도(diffusivity)를 증가시킨다. 연속적인 생산(continuous production)의 경우 폴리머-가스 시스템의 혼합은 경계층 두께(striation thickness)와 평균기체 확산거리(mean gas diffusion distance)를 줄여 용액 형성 시간을 줄일 수 있게 된다.

② 셀 핵형성(cell nucleation)

초미세 플라스틱의 공정의 다음 단계는 폴리머-가스 용액의 열역학적 불안정성 유도이다. 이는 용

액의 온도와 압력 조짐에 의해 용액의 용해도(solubility)가 낮아지면서 이뤄진다. Fig 1에서 사온, 고압 상태에서 포화된 용해도 C상태의 Polymer를 고온 저압의 A상태에 노출시키면 이때 C'-A' 만큼의 발생하는 용해도 차이가 발생한다. 시스템은 자유 에너지(free energy)가 낮은 상태로 되려고 하는 경향이 있는데 이 자유 에너지는 기포핵(cell nuclei)의 형태로, 기체분자의 덩어리로 귀착된다. 기포핵 형성은 용액에서 기체 분자들이 확산하는 평균자유거리(mean free distance)를 작게 한다. 기체가 셀로 확산됨에 따라 시스템의 자유 에너지는 작아진다. 기포핵 형성 절차는 물질을 통해서 균질하게 일어날 수 있고 상 경계면(phase separation boundary)에서와 같이 높은 에너지 구간에서는 비균질하게 일어날 수 있다. 기포핵 형성 절차는 물질의 셀 형태를 더 넓은 범위에서 물질의 속성들을 결정짓는다는 점에서 미세 발포 수치 생산에 중요한 의미를 갖는다.

③ 셀 성장 (cell growth)

일단 셀이 형성된 후, 별다른 장애가 없다면 셀은 성장하기 시작한다. 이 때 폴리머에 녹아 있던 가스분자는 핵이 생성된 셀 속으로 확산된다. 셀 성장률은 확산율과 점탄성의 가스/폴리머 용액의 강성(stiffness)에 의해 제한 받는다. 강성(stiffness)이 너무 크다면, 셀은 성장할 수 없다. 이 경우 모체의 경도를 작게 하기 위해 온도를 높일 수 있다. 따라서 기포의 성장 과정은 성장시간, 시스템의 온도, 폴리머 모체에 적용된 정수압이나 응력, 과포화 상태, 폴리머-가스 용액의 점탄성적 속성에 의해 조절된다.

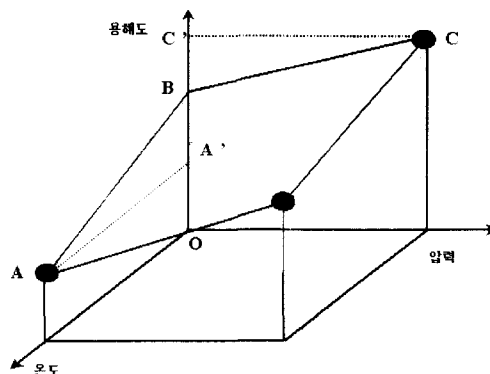


Fig. 1 Solubility of Gas in Polymer

2.1.2 물질의 확산

부과되는 물질의 확산 계수는 그 물질의 분자크기와 막의 morphology 에 관계되며 때로는 고분자에 흡수된 물질에 의한 가소화효과 (plasticizing effect)의 영향을 받기도 한다. 따라서 이산화탄소보다 작은 분자 크기를 가지고 있는 재료를 이용하여 이산화탄소의 확산을 활성화시킬 수 있다는 가정을 할 수 있다. 이에 대한 연구로 Fels와 Huang은 단일성분의 부과 mechanism을 free volume의 이론을 적용하여 설명하였고, Paul은 압력에 의한 액체의 diffusion 모델을 제시하였다. Greenlaw 는 부과물의 농도와 확산계수가 선형관계에 있다고 가정하였다.

2.2 실험

2.2.1 실험 재료 및 준비

CO₂의 용해도 및 확산도를 검증하기 위하여 대표적인 무결정 polymer 인 PMMA를 선정하였다. 실험에 사용된 PMMA는 8*40*2(L*W*H mm)의 규격으로 사출된 시편을 사용하였다.

PMMA(IE950) LG.Chem.Co.,Ltd. : 아크릴, 또는 메타크릴로 불리우며 높은 투명성(빛의 약 85%를 투과한다.)을 갖는다. 이 외에 내열, 내산, 내알칼리성, 내유, 내가솔린성도 갖고 있으며, 또 기계 가공성, 경도 및 강도가 높다.

내화확성이 높으며 메틸메타크릴레이트와 다른 모노머와의 공중합은 두 모노머의 평균적인 성질을 띄는 공중합체(코폴리머)를 만들어낸다. 예를 들면 PMMA와 스티렌과의 공중합체는 PS 와 PMMA 성질의 중간성질을 지닌다. 비교적 낮은 유동성을 가지고 있으며 1.18 g/cm³의 밀도를 가지고 있으므로 물 속에서 가라앉는다. 칼로 쉽게 절단되지 않고 일반적으로 투명하고 단단하며 또 깨지기 쉽다. 연소할 때에 이 재료는 선단과 끝에 황색을 띤 청색의 불꽃을 내고 탄다. 110℃부근에서 연화한다. 수분 흡수율이 높다⁽⁴⁾.

2.2.2 용해 실험

위에 서술한 일반적인 초미세 발포 공정은 플라스틱에 이산화탄소를 용해시키기 위해 많은 시간을 필요로 한다. 본 논문에서는 이산화탄소의 용해 시간을 단축하기 위해 이산화탄소 보다 분자 크기가 작은 물을 이용하여 이산화탄소의 확산도를 높이는 방안을 제시한다. 이를 위해서 압력용기 안에 물에 담겨있는 플라스틱과 물에 담겨있지 않은 플라스틱을 배치하고 같은 온도, 같은 압력에서 이산화탄소에 노출시켜 각 플라스틱에 대한 이산화탄소의 용해도 변화를 관찰하였다. 이산화탄소의 용해도를 측정하기 위하여 플라스틱 시편을 고압의 이산화탄소에 일정시간 노출시킨 후에 압력을 제거하고 질량의 변화를 측정하였다.

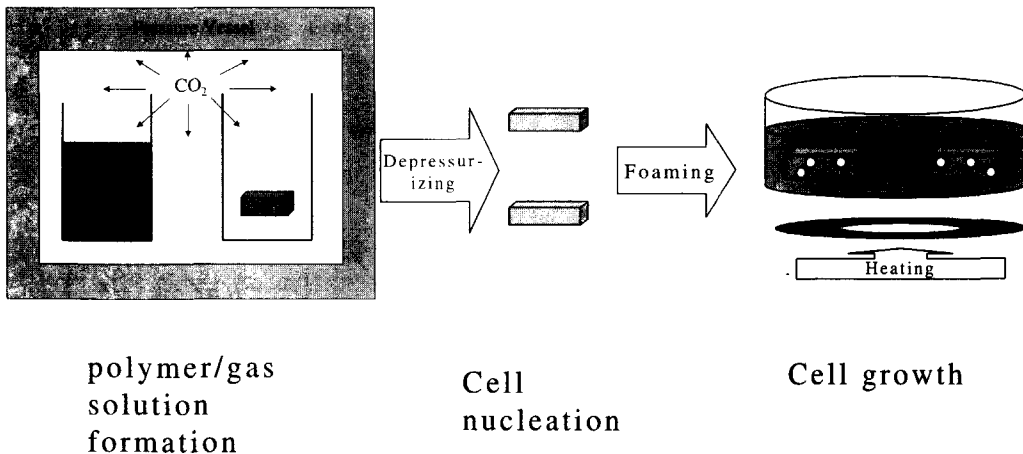


Fig. 2 Aquacell & Microcellular Foaming process

기존 초미세 발포 공법과 물을 사용한 초미세 발포 공법을 비교하기 위하여 두 가지 방법으로 시편을 Saturation 시켰다. 한 조건의 실험 중에는 온도와 압력을 일정하게 유지시키고, 하나의 압력용기에서 포화 시켰다. 용해도에 영향을 미치는 변수로 용해 온도와 용해 압력을 선정하였으며, 이에 따라서 이산화탄소의 초입계 영역상태 전후인 30℃, 60℃를 용해 온도로, 4.48MPa, 6.89MPa, 10.34MPa를 용해 압력으로 선정하였으며, 각각의 상태에서 시간에 따른 용해도 변화를 측정하였다. 각 실험 과정에 대한 설명은 Fig.2 에 나타나 있다.

2.2.3 Foaming 실험

위의 과정을 거쳐 각 조건에서 포화된 플라스틱을 대기압 상태에서 온도를 높여주어 발포시켰다. PMMA의 연화점은 위에 서술한 것과 같이 110℃ 전 후 이다. 기존의 연구에 의하면 이산화탄소가 플라스틱에 포화됨에 따라서 유리전이온도가 낮아지는 것으로 알려져 있다(Baldwin).

본 실험에서는 발포 온도 80℃, 발포시간 30초의 발포 조건을 선정하였다. 압력용기에서 압력을 제거한 후 시편을 발포시키기까지 실험에 필요한 delay time의 평균은 2분이다.

2.2.4 Izod test

각 조건에 의해 포화된 플라스틱을 80℃에서 30초 동안 발포 시켜 발포 플라스틱을 제조한 후 발포 플라스틱의 충격 강도를 비교하기 위하여 Izod test(ASTM D 256-93a)를 실시하였다.

3. 결과

3.1 용해 실험 결과

각 시편에 대한 용해도 실험 결과는 Fig. 3, Fig. 4, Fig. 5와 같다.

실험 결과로부터 각 조건에서 이산화탄소의 확산도를 구할 수 있다. 이때 사용된 식은 다음과 같다⁽⁵⁾.

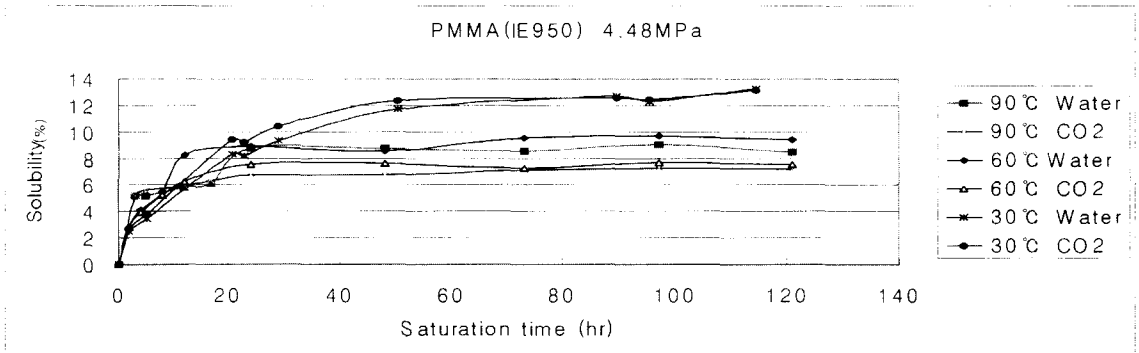


Fig. 3 Solubility Graph of CO₂-Water, CO₂ in 4.48MPa, PMMA

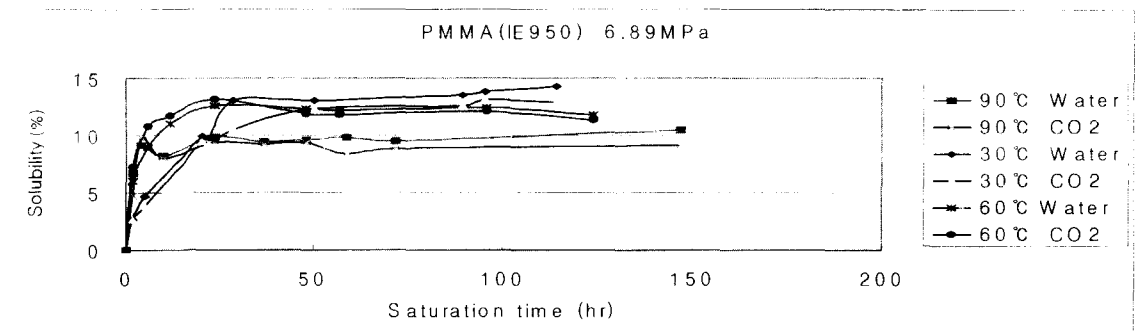


Fig. 4 Solubility Graph of CO₂-Water, CO₂ in 6.89MPa, PMMA

$$D = \left(\frac{\pi}{16} \right) \left(\frac{d \left(\frac{M_2}{M_1} \right)}{d \left(\frac{t}{l} \right)} \right)$$

Table. 1에 실험 결과가 나타나 있다. 구해진 확산도는 최대 용해량에 대해 80%의 상대 포화도를 기준으로 한 확산도이다. 일반적인 경향으로 압력과 온도의 증가에 따라 확산도가 증가하고 있으며 대부분의 경우 MCP에서 보다 Aquacell 실험에서 높은 확산도를 보여준다.

용해도 측정 실험 결과 각각의 포화 조건에서 Aquacell Process를 하여 polymer에 이산화탄소와 물의 혼합물을 용해시켰을 때 일반적인 microcellular foaming process를 통해 이산화탄소만을 용해시켰을 때 보다 약 2~3%의 높은 용해도를 갖는다는 것을 확인하였다. 발포제로 사용되는 H₂O나 CO₂ 모두 기체로 상변화를 일으키면서 cell을 성장시키기 때문에 2~3% 정도의 용해도 차이는 크다. 이런 경향은 압력이 높아질수록 뚜렷하게 나타나며 4.48MPa에서 보다 6.89MPa에서, 6.89MPa에서

보다 10.34MPa에서 더 많은 용해도 차가 발생하는 것을 확인할 수 있다.

3.2 Izod test 결과

Izod 충격 test의 결과가 Fig. 6에 나타나 있다. 실험 결과에서 확인할 수 있듯이 Aquacell Process를 사용하여 발포시킨 재료의 충격강도가 microcellular process를 통해 발포시킨 재료의 충격강도보다 약 5~300% 높다. 또한 충격강도의 차이는 포화온도가 높을 수록, 30℃ 일 때 보다 60℃일 때 더 두드러지게 나타났다.

3.3 SEM을 이용한 cell morphology 분석

30℃, 4.48MPa에서 포화시킨 PMMA를 80℃, 30초간 발포시킨 시편에 대한 SEM 사진이 Fig. 7, Fig. 8이다. 두 사진에서 확인할 수 있듯이 MCP를 이용해 포화시킨 시편에서 측정된 Cell의 지름은 약 200~300µm이며, Aquacell을 이용해 포화시킨 시편의 Cell 지름은 약 100~200µm이다. 각 시편은 30℃, 4.48MPa에서 포화시켜 Aquacell의 경우 약

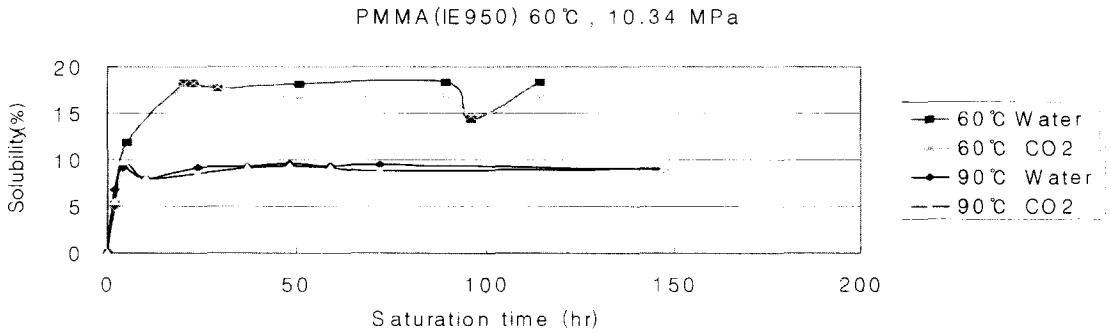


Fig. 5 Solubility Graph of CO₂-Water, CO₂ in 10.34MPa, PMMA

Table 1 Diffusibility of Water+CO₂, CO₂ in PMMA

압력(MPa)	4.48			6.89			10.34	
온도(℃)	30	60	90	30	60	90	60	90
Water (Cm ² /sec) ×10 ⁷	6.39	6.47	6.56	6.59	6.72	6.75	6.49	6.83
MCP (Cm ² /sec) ×10 ⁷	6.40	6.42	6.51	6.57	6.62	6.73	6.45	6.80

12%의 용해도, MCP의 경우 약 11%의 용해도를 갖는 상태에서 80℃의 용매에 30초간 발포시켰다.

두 경우를 비교했을 때 MCP를 이용해 발포시킨 시편보다 더 작은 Cell을 Aquacell foaming process를 이용하여 얻을 수 있었으며, 이로 인해 Aquacell을 이용했을 때 더 좋은 충격 강도를 갖는다고 할 수 있다.

4. 결론

고체 내에서 원자확산은 원자의 농도가 불균일할 때 열 운동에 의하여 고체 전체를 통해 원자의 농도가 균일해질 때까지 고농도 영역에서 저농도 영역으로 일어난다. 이 때 매질로 확산하는 물질은 매질의 원자 격자간의 공간으로 침투하거나 격자를 치환하게 되며 크기가 작은 원자일수록 격자간 확산이 용이하다⁽⁵⁾.

이산화탄소의 분자 크기는 약 $3.40 \times 10^{-8} \text{cm}$ 정도이며, H₂O의 분자크기는 위의 약 2/3 정도로 알려져 있다⁽⁶⁾.

또한 H₂O는 대표적인 극성 분자이다. 때문에 H₂O가 CO₂에 비해 Polymer의 Free volume에 침투하기가 용이하다. 이를 이용하면 H₂O와 CO₂의 혼합액이 CO₂보다 플라스틱에 대한 용해도가 8~30% 정도 더 높게 나타난 것을 설명할 수 있다.

조미세 발포 플라스틱의 경우나 Aquacell의 경우에 최종 제품의 기계적 특성을 결정하는 것은 cell density와 cell size이다.

특히 충격강도에 직접적인 영향을 주고 있는 cell density는 가스의 용해량이 증가할수록 비례해서 증가하기 때문에⁽⁷⁾ Aquacell foamed plastic의 충격강도가 더 커졌다. 즉, 용해도의 차이와 극성을 띠고 있는 H₂O의 성질이 Foaming시킬 때 발생하는 cell의 morphology에 영향을 미치고, 최종 시편

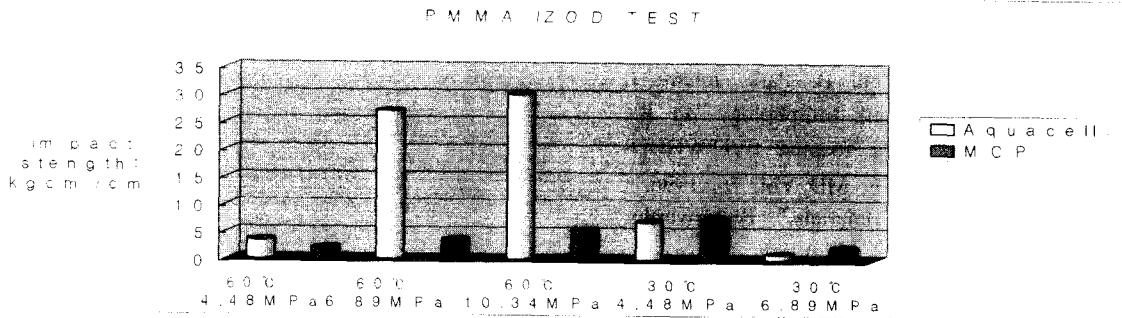


Fig. 6 Izod test Result of - Foamed PMMA by Aquacell, MCP

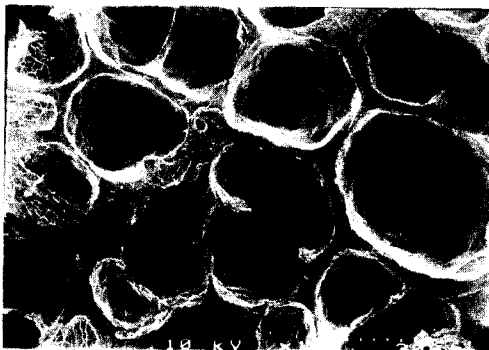


Fig. 7 SEM photography = MCP : CO₂ Foamed PMMA at 80℃, 30s-saturated at 4.48MPa 30℃



Fig. 8 SEM photography=Aquacell: Water+CO₂ Foamed PMMA at 80℃, 30s-saturated at 4.48MPa 30℃

의 기계적 성질에도 영향을 미치는 것을 확인할 수 있다. Aquacell Processing에 의해 제조된 Foamed PMMA 시편의 충격강도가 microcellular foaming process에 의해 제조된 시편의 충격강도 보다 약 5~300% 더 높게 나타났다는 사실이 이를 뒷받침해 준다. 충격강도는 플라스틱이 견딜 수 있는 외부의 순간 충격의 크기를 나타내므로 단위 면적 당 충격강도의 증가는 플라스틱 제품 제작에서 차지하는 재료비를 절약할 수 있게 해 준다⁸⁾.

참고문헌

1. Chris Barlow, John Weller, Raj Bordia, Vipin Kumar, "Solid-state Microcellular CPET foam: The effect of Nucleating Agents and Impact modifiers," ANTEC 1944-1948, 1998.
2. Minhee Lee, Costas Tzoganakis, Chul B. Park, "Effects of supercritical carbon dioxide on PE/PS blend viscosity and morphology," ANTEC pp.2570-2574, 1998.
3. Laurent M. Matuana, Chul B. Park, John J. Balatinecz, "Effect of cell Morphology on the Properties of microcellular foamed PVC/WOOD-FIBER composites," ASME, MD_Vol. 76, 1996.
4. J.A. Brydson, "Plastics Materials," Butterworths, pp.376-388, 1989.
5. Sung W. Cha, "New Process for forming a Three-dimensional Polymer product and foaming microcells at ambient temperature," S.M. Thesis in Mechanical Engineering, M.I.T. 1994.
6. 박홍이 외, "고체 물리학", 청문각, pp. 470, 1993.
7. Jane Ellen Martini, "The production and analysis of microcellular foam," S.M. Thesis in Mechanical Engineering, Massachusetts Institute of Technology, 1981.
8. 윤재동, "가스의 용해량에 따른 고분자의 유리전이온도 및 점도," S.M. Thesis in Mechanical Engineering, Yonsei, 1998.