

신기술 LIM의 공정과 설계

새로운 기술 LIM은 공압출과 사출성형을 일체화한 기술로 비교적 복잡한 라멜라(층상)모풀로지(형태학)를 갖는 블렌드제품을 생산하는 방법이다. 종래의 블렌드보다 가스 및 용제차단성, 내열성, 내약품성, 광학적 투명성 등을 보완시킨 라멜라사출성형공정이 개발됨으로써 성형업자들은 3종 또는 그 이상의 다른 폴리머들을 직접 사출성형하여 통상적인 블렌드공정에 비해 물성을 크게 향상시킬 수 있게 되었다.



玄 健 煜

〈다우 플라스틱 고분자공정기술연구원장〉

여기서 소개하는 기술은 LIM, 즉 Lamellar Injection Molding으로 라멜라(층상) 모풀로지(형태학)를 갖는 블렌드제품을 사출성형공정으로 생산하는 방법이다.

LIM은 공압출(coextrusion)과 사출성형(injection molding)을 일체화한 기술로 성형자(injection molder)로 하여금 미크론(micron) 단위의 층상 블렌드 모풀로지를 갖는 복잡하고 비대칭적인 다수캐비티(multicavity) 성형품을 제조할 수 있게 한다. 2종 이상의 폴리머(polymer)로 이루어진 라멜라 블렌드는 종래의 블렌드와 비교할 때 가스나 용제 차단성(barrier),

약품 및 온도에 대한 저항성, 열팽창률 저하, 광학적 투명성 등을 향상시킨다. 종래의 블렌드는 열역학적 및 유동학적 이유로 구상(球狀)과 주상(柱狀)의 상형태(相形態)를 면할 수가 없기 때문이다.

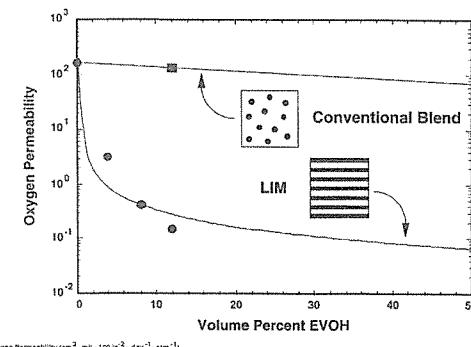
공압출은 이미 확립된 가공기술로서 압출블로성형(extrusion blow molding), thermoform 할 수 있는 단순한 성형품을 제조하는데 적절하다. 종래의 3층 샌드위치 공사출성형공정은 조성의 균일성을 유지하기 어렵기 때문에 다수캐비티 성형품 및 복잡한 비대칭적 제품을 생산할 수가 없다.

다수캐비티 공사출성형 공정이 최근에 개발되었다는 주장이 있으나 (1) 매우 복잡한 공정제어와 공사출성형 노즐설계가 필요하고 (2) 개개의 성분을 따로 계량(計量)하여 금형캐비티에 독립적으로 충전시켜야 하기 때문에 기계적으로 복잡한

금형을 필요로 하는 등 많은 결점을 극복해야 한다.

LIM은 사출성형과 다층화를 동시에 행하여 세분된 다층 용융흐름(multilayer meltstream)을 만들어 공사출성형고유의 한계를 뛰어넘은 것이다. LIM은 성형기 내에서 여러 층의 용융흐름을 만들고 복잡한 다수캐비티 성형품 내에 2% 정도의 낮은 구성분(minor component)으로도 라멜라 형태를 유지할 수 있다. LIM에는 통상의 금형과 표준사출성형에 쓰이는 공정제어를 그대로 사용할 수 있으며, 기존의 다통(multibarrel) 사출장치를 LIM으로 개조할 수가 있다.

LIM에 의한 라멜라 형태의 구조는 다층공압출이나 공사출성형공정으로 얻을 수 있는 물성을 크게 향상시킬 수 있다. LIM 기술의 한 장점을 구조-물성관계가 이미 잘 알려져 있는 가스투과성을 예로 설명해 볼까 한다. <그림 1>에서 이론적으로 계산한 폴리에틸렌/EVOH 블렌드의 산소투과율을 두 형태학(임의불연속 형태와 완전 라멜라 형태)적 극한치로 비교해 보았다. 공압출에서 관찰된 이상적 구조를



(a) 불연속형태(정상 블렌드), (b) 연속된 라멜라(LIM)
<그림 1> 블렌드 모풀로지의 산소투과성 영향

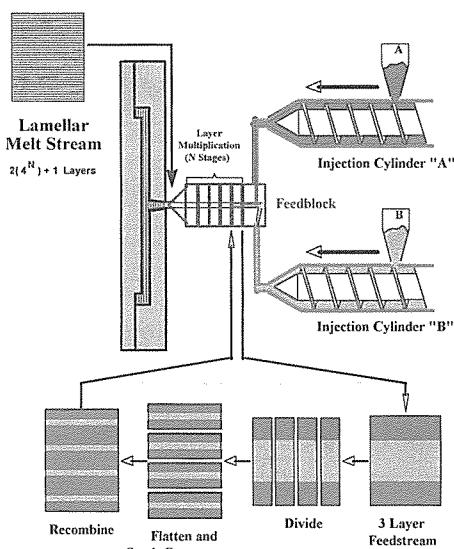
가진 8%의 EVOH를 포함한 폴리에틸렌/EVOH의 LIM블랜드는 일반블랜드에 비해 3백배나 투과성이 감소된 것을 볼 수 있다.

LIM 공정

LIM은 초기 연구실 실험에서는 연속공압출을 사용하여 전이성형(transfer molding)공정과 연결시켜 사출성형의 금형충전단계를 모사(模寫)하여 개발되었다. 즉 금형충전중의 자유흐름 끝에서 분수효과흐름이 실현되어 고신장 연신속도(strain rate)를 얻을 수 있었다. 이 방법으로 공정상 라멜라의 연속성과 조성의 균일성이 실질적으로 유지된다는 것을 실증하는데 성공했다. 3성분 LIM을 사용하여 상용성이 없는 두 고분자 성분의 계면에 접착층이 형성되었음을 증명하였다.

실험 초기 다층공압출을 사용하여 다층용융흐름을 형성했기 때문에 왕복스크류식 사출성형에 응용을 시도했을 때 다음과 같은 새로운 기술문제에 당면했다. (1) 간헐(間歇) 흐름 및 높은 순간적 흐름속도(예, 1000kg/hr)와 높은 압력(1,300바), (2) 연속공압출 경우 보다 약 1백배나 높은 전단속도 및 압력하에서의 간헐충의 발생, (3) 조성제어를 기어 펌프나 중량계량공급장치에 의한 정밀계량 보다는 상대적 사출속도를 조정해야 하는 것 등이다.

LIM 공정의 scale-up단계에서 사용했던 공정의 개략도를 <그림 2>에서 볼 수 있다. 2개의 사출실린더를 사용하여 A 및 B 성분의 용융체를 따로 만들어 이미 설정된 조성의 비율로 두 성분을 동시에 사출한다. 개개의 용융



<그림 2> LIM 공정 약도

흐름은 feedblock 내에서 연결되어 3층구조(A-B-A)를 형성한다. 그 다음 연결흐름은 일련(一連)의 충증가기(layer multiplier)를 통과하면서 계속 분할, 적층을 중복하여 층수가 증가하며 층의 두께는 감소된다. 이 공정단계는 몇번씩 반복될 수 있고 이로 얻어지는 대칭구조하에 형성되는 층의 층수는 다음 식 (1)로 계산할 수 있다.

$$M = 4^N(n-1) + 1 \quad (1)$$

여기서 M : 층의 층수, n : 최초의 층수, N : 충증가단계수이다.

용융체는 금형 충전 바로 직전에 직경 1cm의 표준 사출 노즐(nozzle)을 통과한다. Scale-up단계에서 2축 사출실린더기를 사용하였으나 이 공정은 3개의 성형사출기와 5층 feedblock을 사용해도 무방하다. 따라서 비접착성폴리머들을 결합하는 접착폴리머를 사용할 수가 있다. 충간에 접착성을 주어 상용성폴리머를 개

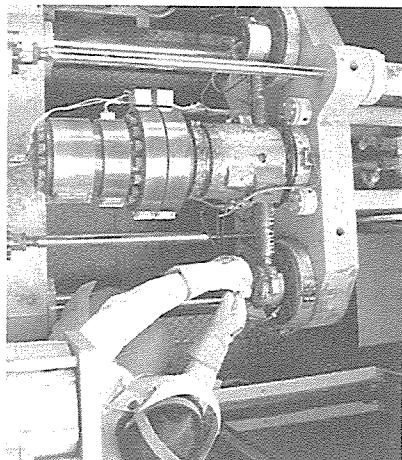
재(介在)시킬 수도 있어, 이는 종래의 블랜드기술에서 볼 수 없는 LIM 특성의 하나이다. 필요하다면 다른 사출기를 연결시켜 사용할 수도 있다.

<그림 3>에서는 LIM의 scale-up단계에서 사용한 장치인 6500KN(715톤), 2축 사출성형기를 보여 준다. <그림 2, 3, 4>에 보는 바와 같이 기존의 공사출형성장치 대신 3층 feedblock과 충증가(발생)장치가 부착되었다. 개개의 충증가장치에 진입하는 용융흐름(meltstream)은 4개의 지류(支流)로 분할되어 동시에 재배치, 적층, 재결합이 행해진다. Module로 설계를 해서 층수의 변경을 비교적 간단히 하도록 하였다. Feedstream의 층수는 3, 9, 33, 129, 513 및 2049 순서로 될 수 있다. 이와 다른 층수는 2~3개의 경로를 갖는 충증가장치와 3층 이상의 feedblock을 사용하여 얻을 수 있다. 또한 제어시스템이나 장치를 크게 변경할 필요도 없다.

<그림 5>는 왕복스크류다통사출프레스를 사용했을 때 노즐에서 관찰된 전형적인 모풀로지를 공압출한 압출물



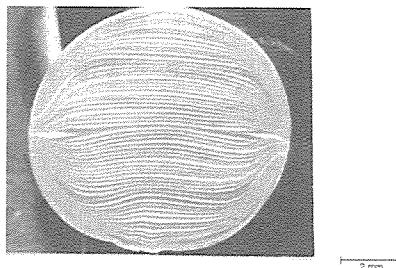
<그림 3> LIM 공정 전체 사진



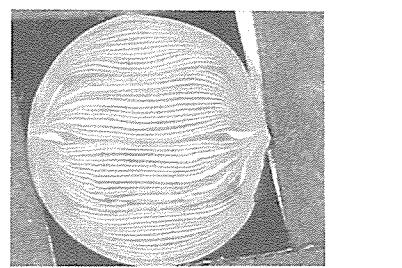
〈그림 4〉 Feedblock과 층증가기의 사진(위에서 내려 봄)

(extrudate)의 것과 비교하고 있다. 이 사출프레스는 3단계의 층증가장치로 129의 흐름층을 만들었다. 사용된 소재(素材)는 HIPS 수지이다. 〈그림 5(a)〉에 보이는 것은 전단속도 900에서 가공 처리된 정상상태의 공압출물이다. 〈그림 5(b)〉는 순간겉보기전단속도 4500에서 가공 처리된 Airshot이다. 둘 다 라벨라모풀로지를 보여준다. 관찰된 압출과 사출간의 차이는 (1) 높은 전단속도 (2) 동시사출을 사용하였을 때 층증가공정의 간헐적 성질에 기인한다고 할 수 있다. LIM 가공법은 일반적으로 인정되어 있는 공학적 원리를 따를 때 재현성은 극히 높다.

〈그림 6〉은 이러한 예를 보여 준다. 청색과 백색 HIPS를 범퍼 금형으로 사출성형 했을 때 30, 40, 50회째 만든 성형부품들의 단면을 광학현미경으로 찍은 사진이다. 임의로 선택한 8개 시료의 내부 모풀로지를 조사하였는데, 거의 지문에 가까운 같은 성질의 모풀로지가 반복됨을 관찰하였다. 기대 이상의 결과였다. 이 실험의 가공



(a) 압출품(노즐 전단속도=900sec⁻¹)



(b) Airshot 사출성형품(노즐 전단속도=4500sec⁻¹)

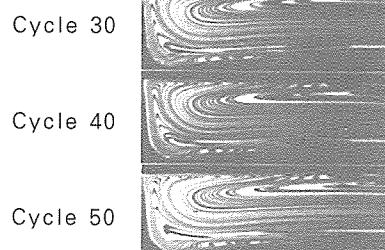
〈그림 5〉 압출과 사출시 모풀로지의 광학현미경 단면사진 비교

조건이 〈그림 7〉에 있다. 전이성형공정(transformation molding process)을 이용하여 2~3 조성분으로 구성된 여러 시스템을 LIM공정으로 평가하였고, 이 중 몇몇 시스템은 2축사출성형공정으로 scale-up 가공실험에 이용되었다. 성형품의 성능데이터(data)는 참고문헌에 보고되었다.

공정 및 설계에 관한 고찰

LIM의 적용이 성공하려면 다음 2개의 조건을 만족시켜야 한다. (1) 성형품 조성의 균일성과 (2) 성형품 내부 층의 연속성이 보존되어야 한다. 조성의 균일성은 성분의 동시 사출시 유량(流量)을 일정하게 유지하는 것과 생성층의 균일성이 종횡으로 유지되어야 하고 성형품 전부위(全部位)에 걸쳐 조성의 균일성을 확보하는 데 필요한 최소의 feedstream을 유지함

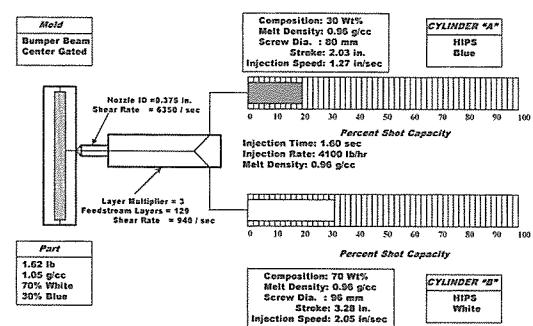
으로 결정된다. 첫 조건은 feedblock에서 소재의 정해진 용적비를 유지하기 위한 사출 사이클(cycle)을 제어하는 것과 연관이 있다.



〈그림 6〉 LIM Cycle에 중복되는 내부 모풀로지 : 30, 40, 50 Cycle성형품의 광학현미경 단면사진

층의 균일성은 feedblock과 층증가기를 정확히 설계해야 하고, 라벨라용융흐름체의 모든 부분이 거의 같은 조성을 갖도록 하는 데도 관계된다. 이로 인하여 용융흐름체의 어느 부분이 금형캐비티를 충진하는 것과는 상관없이 처음부터 적절한 수의 feedstream을 갖도록 하면 조성의 균일성을 유지할 수 있다.

층의 연속성은 층의 파손(break-



〈그림 7〉 Scale-up 실험 공정개략도

up)이 시작되는 최소의 라멜라두께로 정의할 수 있다. 조성이 주어졌을 때 평균 층두께는 층수가 증가함에 따라 감소된다. 금형내 전부분에서 조성의 균일성을 보증하기 위해서는 다수의 비교적 얇은 층이 필요하게 된다. 3층의 용융흐름을 간단히 동시사출할 때 금형충진중 금형 벽면에 외층부가 고화되어 조성의 불균일성을 나타내게 된다. 그러나 미소층(微小層)용융흐름은 비교적 일정한 조성으로 금형을 충전하게 된다. 이는 분수효과흐름이 동시고화가 되면서도 라멜라가 계속 금형을 충전하기 때문이다. 최소층두께는 조성분의 상대적 레올로지, 계면장력 및 유동역학에 의해 결정된다. 폴리머 성분간의 점도비율은 약 3 이내로 하는 것이 좋다. 폴리머간의 계면장력은 낮을수록 좋고 유선형이고 대칭적인 흐름경로와 충형성과정에서는 최소의 응력이 바람직하다. <그림 8>은 가스투과성을 feedstream 층수의 함수로 나타내고 있다. 이는 가스차단성이 좋은 폴리머를 소량 포함한 LIM 제품에서 관찰된 공정구조-물성의 일

반적 관계를 보여준다. 4개의 기본영역의 존재가 뚜렷하고 전술(前述)한 조건들과 관련된다.

영역 1 (감소중의 투과성) : 층수가 충분하지 않아 소재의 불균일분포로 투과성이 높으나 층수가 늘어나면서 투과성이 감소된다.

영역 2 (하한(下限)의 투과성) : 소재 분포가 균일하고, 라멜라가 연속적이며, 소재조성 및 라멜라구조가 이론적 예측과 맞았을 때, 단 유의할 점은 라멜라구조는 가공조건에 따라 다르다는 것이다.

영역 3 (증가중의 투과성) : 라멜라가 최소의 두께에 가까워 라멜라 층의 절단 및 응집(凝集)이 시작되어 불연속 층이 존재하는 영역에 들어간다.

영역 4 (상한(上限)의 투과성) : 당초의 라멜라형태가 완전히 소멸(消滅)되어 임의분산의 이론적 예측과 일치하게 된다.

<그림 9>는 HDPE-접착제-EVOH (8 vol. %) LIM 구조의 3개 영역을 보여 준다. 단순한 블렌드에 비하여 3

백배나 낮은 산소투과성을 보여주는 넓은 작업창(65층부터 1025층의 feedstream) 영역을 볼 수 있다. 라멜라절단이 0.1μm부터 0.3μm의 층두께 범위에서 일어나고, 라멜라두께가 얇아져 상한치에 접근하게 된다.

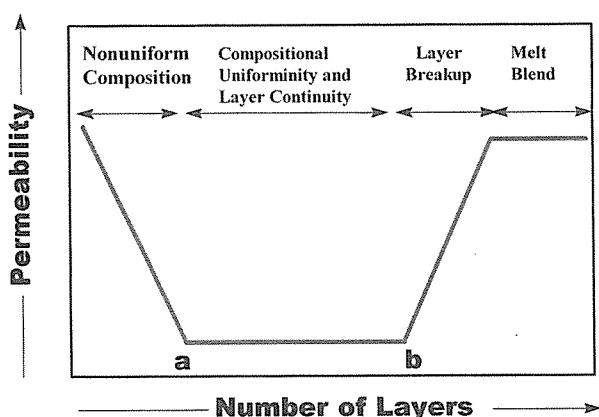
LIM 작업창의 폭은, <그림 8>의 a와 b 사이에 정의되었듯이, 다음 요소에 의하여 정해진다.

층의 최소수 (a) : 조성비, 캐비티수, 흐름의 길이, 금형의 복잡성

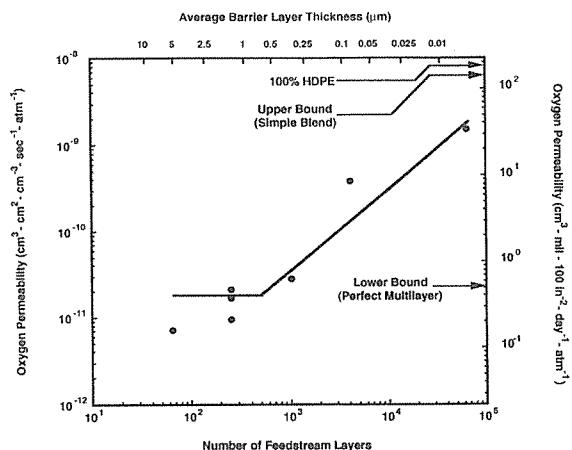
층의 최대수 (b) : 조성비, 레올로지 특성, 계면장력, 유동역학, tool 및 게이트(gate) 설계

다수캐비티성형의 경우, LIM 작업창의 폭은 변한다. 게이트의 수, 런너(runner)의 배치 및 tool 설계에 따라 작업창의 폭이 정해진다.

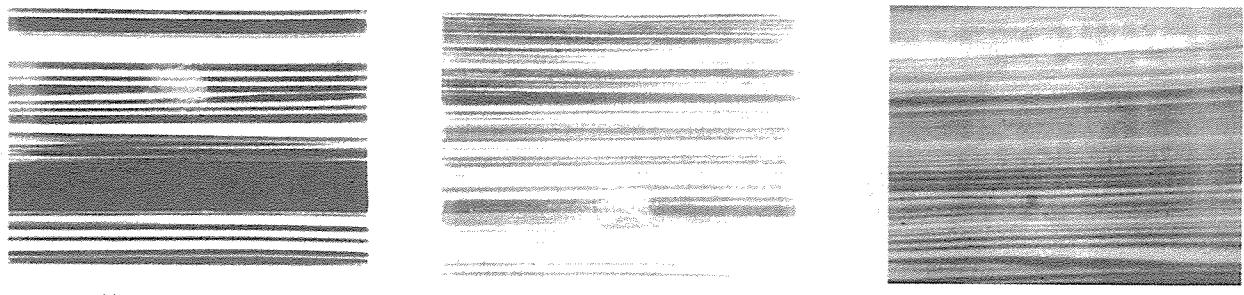
Gate와 Runner 설계 : 여러 gate설계로 LIM 공정을 평가해 보았다. 특히 (1) tab, (2) submarine, (3) 개량형 fan, (4) pin을 사용하여 30,000에 가까운 전단속도로 가공했을 때 차이점을 발견하지 못했다. LIM은 hot runner 성형에 적용되며, recycle을



<그림 8> Feedstream 층수와 산소투과성의 관계성 모사



<그림 9> LIM Barrier System의 Feedstream 층수와 산소투과성



(a) 33 Feedstream 층

(b) 129 Feedstream 층

(c) 513 Feedstream 층

<그림 10> LIM 모풀로지-층수의 영향 (16 캐비티금형-청/백색 HIPS)

고려할 때 최적의 runner 시스템이라 생각된다.

성형품두께의 영향: LIM 성형품의 두께는 약 1~6mm이었다. 더 얇은 두께도 가능하지만 정교하고 정확한 엔지니어링원칙에 따라야 한다. 층단 절의 가장 중요한 파라미터인 라멜라 층의 평균두께는 사용물질에 따라 다르다. 소재의 조성이 주어졌을 때 성형품의 두께는 LIM에서 허용되는 feedstream의 최대 층수를 좌우한다.

층의 최대 허용수, 소재조성, 성형품의 두께, 층의 절단파라미터 (l_c)를 추정하는 식을 유도할 수 있다. 층의 절단파라미터는 층이 절단되어 응집하기 시작하는 성분의 평균 라멜라두께를 말한다. 다음에 주어진 설계방정식은 3성분으로 구성된 구조에 대한 식이다. 이 구조에서 양이 적은 성분이 (1) feedblock내의 중간층이 되고 (2) 절단이 생기는 성분이라 가정한다. 또 금형 충전의 운동역학은 변하지 않는다고 가정한다. 식은 오직 추정목적을 위해서만 사용해야 한다.

$$Mp = 40(\phi h / l_c) \quad (2)$$

여기서 Mp =Feedstream의 최대허용수

ϕ =양이 적은 성분의 부피 백분율 (volume per-

centage)

h =성형품의 두께 (mm)

l_c =층의 절단파라미터 (μm)

위에서 논의했던 HDPE-접착제-EVOH 시스템을 예로 들어 식 (2)를 사용하여 LIM에서 추정할 수 있는 성형품 두께의 영향을 고려해보자. 8 vol. % EVOH를 포함한 성형품의 두께가 1mm일 경우 EVOH 층두께가 약 0.3 μm 일 때부터 층절단이 시작됨을 관찰하였다. EVOH성분은 feedblock 내의 중간층을 이루었다. 이러한 성분의 성형품 두께가 주어졌을 때 feedstream의 최대허용수를 계산할 수 있다: 즉 $h(\text{mm})=2, 0.5, 0.25$ 일 때 $Mp \approx 2130, 530, 270$ 이 된다. LIM 기술은 조성의 균일성을 보장하는데 필요한 최소의 층수가 층의 연속성을 충분히 보장할 수 있는 최대 허용층수를 초과할 때 한계에 도달하게 된다.

다수캐비티 성형 (Multicavity Molding) : 다수캐비티 LIM 성형공정의 실험은 16캐비티 금형을 사용하였는데, 그 결과 캐비티 상호간에 상당한 라멜라형태가 유지된다는 것을 관찰하였다. 사용된 소재는 착색한 HIPS수지였고 feedstream의 층수는

33, 129 및 513으로 라멜라성형을 하였다. 광학현미경을 사용하여 성형품 내에 라멜라형태가 유지되었음을 확인하였다(그림 10 참조). 라멜라형태의 유지가 세가지 다른 조건하에서 모두 관찰되었고, 분산혼합도는 층수가 증가함에 따라 증가하였다.

라멜라사출성형공정이 개발됨으로써 성형업자들은 2종 또는 그 이상의 다른 폴리머들을 직접 사출성형하여 층상모풀로지를 만들어 통상적인 블렌드 공정에 비하여 물성을 크게 향상시켰다. 폴리머블렌드의 compounding 비용이 전혀 없고 비상용성 폴리머성분간에 상용성 폴리머를 도입할 수 있다. 물성향상의 실례로 가스 및 용제 차단성, 내약품성, 내열성, 치수안정성, 광학적 투명성 등을 들 수 있다. LIM은 공사출성형과 비교할 때 공정의 단순성, 저가(低價)의 금형 사용 등의 장점이 있고 복잡한 다수캐비티 성형도 가능하다.

이 공정은 715톤 왕복스크류사출성형기로 표준 금형을 사용하여 scale-up하는 데 성공하였다. 시판(市販)의 다성분사출성형기를 LIM에 용이하게 적용할 수 있다. 특정 용도를 위한 LIM 공정의 평가는 개별적으로 이루어져야 한다. **SI**