

## 초미세 발포 플라스틱의 유리전이온도를 변화시키는 가스 용해량의 영향

황 운동\* · 차 성운\*

(2000년 8월 17일 접수, 2001년 2월 17일 심사완료)

### The Effect of Gas Absorption Induced a Change of Glass Transition Temperature in Microcellular Foamed Plastics

Yun Dong Hwang and Sung Woon Cha

**Key Words:** Microcellular Foaming Process(초미세 발포 공정), Batch Process(일괄 처리 공정), Thermoforming Process(열성형 공정), Glass Transition Temperature(유리전이온도), Gas Absorption(가스 용해량), Weight Gain Ratio(무게 증가율)

#### Abstract

The thermoforming process is widely used in the plastics industry to produce articles for the packaging, automotive, domestic construction and leisure industries. The microcellular foaming process appeared at M.I.T. in 1980's to save a quantity of polymer materials and increase their mechanical properties. The glass transition temperature of polymer materials is one of many important process variables in applying the microcellular foaming process to the conventional thermoforming process. The goal of this research is to evaluate the relation between gas absorption and glass transition temperature in batch process using microcellular foaming process. The weight gain ratio of polymer materials has a conception of gas absorption. Polymers such as acrylonitrile-butadiene-styrene(ABS), polystyrene(PS) have been used in this experiment. According to conventional Chow's model and Cha-Yoon model, it was estimated with real experimental result to predict a change of glass transition temperature as a function of the weight gain ratio of polymer materials in batch process to gain microcellular foamed plastic products.

기호설명	기호	의미
$T_g$		희석액 또는 가스가 용해되어 있는 고분자 재료의 유리전이온도
$T_{g0}$		순수한 고분자 재료의 유리전이온도
$M_d$		희석액 또는 가스의 분자량
$M_p$		순수한 고분자 재료의 분자량
$\Delta C_p$		유리전이온도에서의 비열 변화
	$\alpha$	고분자 재료와 가스에 의해 정해지는 재료 상수
	$\beta$	무차원 수
	$\theta$	무차원 수
	$\rho$	고분자 재료의 비중
	R	가스 상수 (8.314 J/mole-K)
	w	희석액 또는 가스의 고분자 재료에 대한 용해량 (%)
	z	조정 상수 (1 or 2)

† 책임저자, 회원, 연세대학교 대학원 기계공학과

\* 회원, 연세대학교 기계전자공학부

E-mail : artinus007@yonsei.ac.kr

TEL : (02)2123-4811 FAX : (02)364-9364

#### 1. 서론

최근 플라스틱 산업은 기술혁신, 고도 기술화

라는 시대적 상황을 반영하여 해마다 소재의 생산량이 늘어나고 기술적으로는 고기능, 고성능, 고효율, 초절전, 초정밀 또는 고부가가치화를 지향하고 있어 공업뿐만 아니라 생활과 관계되는 모든 분야에서 적합한 소재로서 수요와 공급의 지위가 확보되었다. 성형가공 기술면에서는 기초 연구와 응용 기술의 발전이 두드러져 새로운 성형가공 개발이 활발해지고 있는데 이런 경향은 앞으로 더욱 더 가속화될 것으로 보인다.<sup>(1)</sup>

특히 열성형 공정은 포장재, 자동차 용품, 건축용 자재 등과 같은 제품을 생산하기 위해 플라스틱 산업에서 널리 사용되고 있다. 좋은 열성형 재료는 주어진 성형 온도에서 점·탄성 거동을 가져야 한다. 열성형의 가공 성능은 성형 조건에서 고분자 재료의 특성에 달려 있다.<sup>(2)</sup>

열성형 공정에서는 각각의 고분자 재료가 가지고 있는 유리전이온도 이상의 온도에서 제품을 만들어 내고 있다. 따라서 유리전이온도는 열성형 공정에 있어서 직접적인 영향을 미치는 중요한 변수라고 할 수 있다.<sup>(3)</sup>

고분자 재료에 가스를 주입하는 초미세 발포 공법의 새로운 공정이 1980년대 M.I.T.에서 개발되었다. 1994년 Cha는 가스의 용해량이 증가함에 따라서 고분자 재료의 유리전이온도가 감소하는 현상을 이용하여 상온에서 초미세 발포 제품을 열성형 공정으로 만들었다. 즉 초미세 발포 공법을 적용하게 되면 열성형을 하는 동안 고분자 재료의 가공 성능을 훨씬 더 향상시킬 수 있다.<sup>(4,5)</sup>

본 논문에서는 초미세 발포 플라스틱 제품을 얻을 수 있는 일괄처리 공정에서 가스의 용해량에 따른 고분자 재료의 유리전이온도가 어떻게 변화하는지를 살펴보고자 한다. 1980년 Chow는 희석액을 포함하는 고분자 재료의 유리전이온도 변화를 실험적으로 모델링하였다.<sup>(6)</sup> 1998년 Cha와 Yoon은 가스가 용해되어 있는 고분자 재료의 유리전이온도를 측정하기 위해 새로운 장치를 개발하였다. 그리고 그 결과를 바탕으로 Cha-Yoon 모델식을 만들었으며 기존의 Chow 모델식과 비교, 분석한 바 있다.<sup>(7,8)</sup>

Cha-Yoon 모델식에서는 이산화탄소를 PETG 수지에 용해시켜 가면서 실험을 하였으나 실험 결과에 대한 검증이 부족한 편이었다. 따라서 본 논문에서는 ABS 수지와 PS 수지를 사용하여 보다 다양하게 실험 결과를 얻고자 하였다. 아울러

이산화탄소 가스 외에 아르곤, 헬륨, 질소 가스를 용해시켜 가면서 유리전이온도 변화를 실험 및 평가한 다음 모델식을 실험적으로 검증하였다.

기존의 열성형 공정에 가스를 주입하는 초미세 발포 공법을 적용하기 위해서는 가스의 용해량에 따른 고분자 재료의 유리전이온도 변화를 정확하게 예측할 수 있어야 한다.<sup>(9)</sup> 본 논문에서는 가스 용해량의 증가에 따른 고분자 재료의 유리전이온도 변화를 측정하고자 하였다. 또한 그 결과를 바탕으로 초미세 발포 공법을 적용한 열성형 공정에 있어서 새롭게 고안된 Cha-Yoon 모델식의 활용 가능성 여부를 검토해 보고자 한다.

## 2. 모델의 해석

### 2.1 유리전이온도의 측정

모든 열가소성 플라스틱 수지는 물성에 중요한 변화를 일으키는 유리전이온도( $T_g$ )가 있다. 보통 유리전이온도 이하에서는 하중이 가해졌을 때 수지가 딱딱하고 유리같이 깨지기 쉬운 상태를 하고 있지만 유리전이온도 이상에서는 수지가 더 연성이 되고 고무같이 길진 상태로 된다. 유리전이온도의 범위를 전후해서 고분자 재료의 탄성계수가 급격하게 변화하기 때문에 이러한 현상을 이용하여 유리전이온도 측정 방법 중의 하나인 DMA (Dynamic Mechanical Analysis) 측정 원리를 적용한 새로운 측정 장치를 고안하였다. Fig. 1은 본 실험에서 사용된 유리전이온도 측정 장치와 가스 용해 장치의 간단한 구성도이다.<sup>(10)</sup>

온도가 유리전이온도까지 증가하게 되면 탄성계수는 점차 감소한다. 결정성 수지는 용융 온도

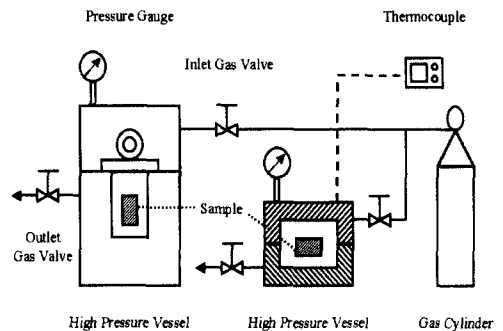


Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

에 근접할 때까지 탄성계수가 어느 정도 유지되지만, 비결정성 수지는 유리전이온도 이상에서 탄성계수가 급격히 내려간다.

측정 장치의 개략도에서 살펴보는 바와 같이 고온, 고압 환경 하에서 유리전이온도의 변화를 측정할 수 있도록 스테인레스강을 사용하여 고압력용기를 제작하였다. 그리고 고압력용기 내부에서의 변화를 관찰할 수 없기 때문에 용기 내의 자석의 변화를 외부에서 측정하는 방법을 사용하였다. 가운데에 놓여 있는 고압력용기 내부에 설치되어 있는 양단의 지지대 위에 시편을 올려놓는다. 그리고 시편의 중앙에 자석을 올려놓아 정하중을 가하게 만든다.

고압력용기를 밀폐시킨 다음 가스를 주입하고 온도와 압력을 일정 시간 동안 유지시켜 시편에 가스를 용해시킨다. 고압력용기 내부의 온도를 온도제어기에 의해 높여주게 되면 온도가 올라가면서 자석을 지지하고 있는 시편의 탄성계수는 급격히 작아지고 이에 따라 시편은 아래로 처지게 된다. 자석과 고압력용기 아래에 설치되어 있는 리드 스위치(lead switch)가 작동되면서 이 시점을 알려주게 된다. 이 때에 측정된 온도가 바로 가스의 용해량에 따른 초미세 발포 플라스틱의 유리전이온도가 된다.

가스의 용해량이 많으면 많을수록 초미세 발포 플라스틱의 유리전이온도는 감소한다. 본 논문에서 실험한 배치 초미세 발포 공정에서 Foam이 형성된 후에는 수지의 유리전이온도가 같지만, Foam이 진행되는 동안에는 주입되는 가스의 용해량에 따라서 수지의 유리전이온도는 크게 달라진다.

2.2 유리전이온도의 모델식

유리전이온도의 변화를 예측하는 Chow의 모델식은 다음과 같이 표현된다.<sup>(6)</sup>

$$\ln\left(\frac{T_g}{T_{go}}\right) = \beta\{(1 - \theta)\ln(1 - \theta) + \theta\ln\theta\} \quad (1)$$

여기에서,

$$\theta = \frac{M_p w}{z M_d (1 - w)}, \quad \beta = \frac{z R}{M_p \Delta C_p} \quad (2)$$

이며,  $T_g, T_{go}$ 는 절대온도이다. 가스의 용해량에 따른 고분자 재료의 유리전이온도를 예측할 수 있는 새로운 Cha-Yoon 모델식은 다음과 같다.<sup>(7)</sup>

$$T_g = T_{go} \exp[-M_p^{-1/3} \rho^{-1/4} a w] \quad (3)$$

식 (3)에서  $T_g, T_{go}$ 는 섭씨온도이다.

3. 실험

3.1 재료 및 실험 조건

본 연구에서는 고분자 재료로서 고품위 표면을 요구하는 곳에 이용되는 고풍택 수지인 ABS수지 (Acrylonitrile - Butadiene - Styrene Copolymer)와 PS수지(Polystyrene)를 사용하였다. 그리고 가스로는 이산화탄소, 아르곤, 헬륨, 질소를 사용하였다. 고압력용기 내부에 들어가는 시편은 두께 1 mm 인 판을 56 mm×10 mm 크기로 자른 것을 사용하였다. 해석을 위한 고분자 재료의 재료 특성을 Table 1에 나타내었다.<sup>(11)</sup>

그리고 고분자 재료 속으로 용해되는 가스의 용해량에 대한 실험 조건을 Table 2에 나타내었다. 아르곤, 헬륨, 질소 가스는 이산화탄소가 주입되는 동일 압력에서 가스의 용해량을 나타내는 무게 증가율이 너무 미약하게 측정되어 보다 높은 압력으로 포화되게 하였다.

Table 1 Material properties of the polymers for the analysis

Polymer Material	T <sub>go</sub> (°C)	M <sub>p</sub> (g/mole)	ΔC <sub>p</sub> (J/g °C)	ρ (g/cm <sup>3</sup> )
ABS	120	211	0.29	1.02
PS	100	104	0.29	1.02

Table 2 Experimental conditions about the gas absorption of polymer materials

Gas	Pressure (MPa)	M <sub>d</sub> (g/mole)
CO <sub>2</sub>	6.89	44
Ar	10.34	40
He	10.34	4
N <sub>2</sub>	10.34	28

3.2 가스의 용해량 측정

초미세 발포 플라스틱 재료에 있어서 유리전이 온도의 변화를 일으키는 가스 용해량의 영향을 파악하기 위한 실험 장치를 Fig. 1에서 나타낸 것과 같이 구성하였다. 온도가 유리전이온도 범위까지 올라가게 되면 고분자 재료의 탄성계수는 급격한 감소를 보이게 된다. 가스통으로부터 두 개의 압력용기 내부로 동일 압력의 가스를 주입한 다음 가압 시간에 따른 무게 증가율을 측정하였다. 일괄 처리 공정에서 플라스틱 재료 내부로 흡수되는 가스의 용해량은 초미세 발포 공정 전과 후에 얻은 시편의 무게 증가율을 측정함으로써 구할 수 있다. 무게 증가율은 다음 식으로 정의된다.

$$Weight\ Gain\ Ratio = \frac{W_f - W_i}{W_i} \times 100 (\%) \quad (4)$$

식 (4)에서  $W_i$ 는 고분자 시편의 초기 무게이고,  $W_f$ 는 발포된 시편의 무게이다. 가스의 용해량에 따른 초미세 발포 플라스틱 재료의 유리전이온도 변화를 측정하는 실험에서 분위기 온도는 30℃ 정도였다.

4. 실험 결과 및 고찰

4.1 이산화탄소의 영향

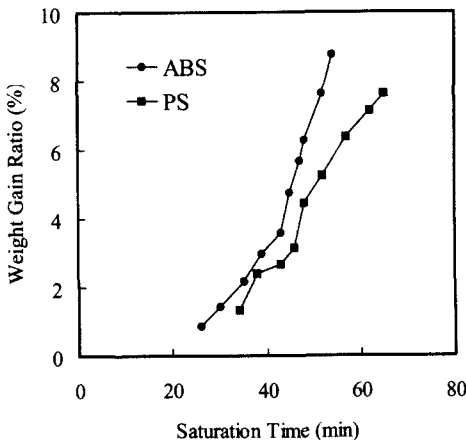


Fig. 2 Weight gain ratio as a function of the saturation time for ABS and PS containing CO<sub>2</sub> at 6.89 MPa

초미세 발포 플라스틱을 얻을 수 있는 일괄 처리 공정을 구성하여 실험하였으며, 가압 시간 동안 고분자 재료 내부로 용해된 가스의 양을 무게 증가율로 나타내었다. 먼저 이산화탄소가 ABS 수지와 PS 수지의 유리전이온도 변화에 어떠한 영향을 끼치는가를 알아보기 위해 가압 시간에 따른 무게 증가율을 측정하여 Fig. 2에 그래프로 나타내었다.

실험 결과 가스의 가압 시간이 증가할수록 고분자 재료의 무게 증가율은 비례적으로 증가하였다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 같은 시간대에서 ABS 수지가 PS 수지보다 더 높은 무게 증가율을 갖는다는 것을 알 수 있다. 시편의 무게를 측정하기 위하여 고압력용기로부터 포화된 시편을 취출하였을 때, 체적의 변화는 크게 나타나지 않았으며, 측면 방향으로 약간 휘어지는 형상의 변화가 일어났다.

가스를 포함하는 고분자 재료에 있어서 가스의 용해량과 유리전이온도 사이의 관계를 측정하여 Fig. 3에 나타내었다. 가스의 용해량이 증가할수록 고분자 재료의 유리전이온도는 반비례적으로 낮아지는 결과를 얻을 수 있었다. ABS 수지는 8.76%의 가스 용해량에서 유리전이온도가 상온인 30℃까지 낮아졌다. 그리고 PS 수지는 7.62%의 가스 용해량에서 유리전이온도가 상온인 30℃까지 낮아졌다.

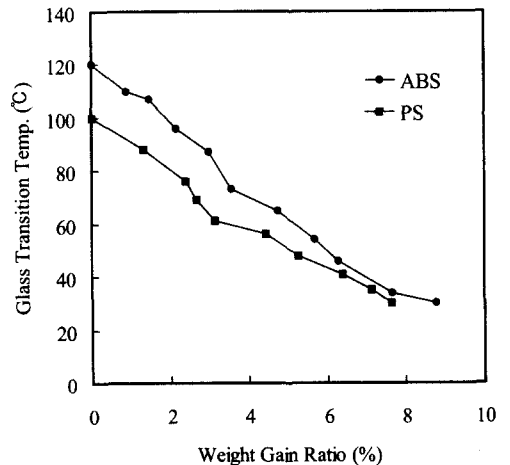


Fig. 3 Glass transition temperature as a function of the weight gain ratio for ABS and PS containing CO<sub>2</sub> at 6.89 MPa

4.2 Chow Model과 Cha-Yoon Model의 비교

유리전이온도의 변화를 예측할 수 있는 Chow 모델식과 Cha-Yoon 모델식을 비교 평가하기 위하여 실험에 의해 측정된 결과 값을 각 모델식에 적용하였다. 이러한 방식으로 실제 실험 결과와 비교한 것을 Fig. 4와 Fig. 5에 각각 나타내었다.

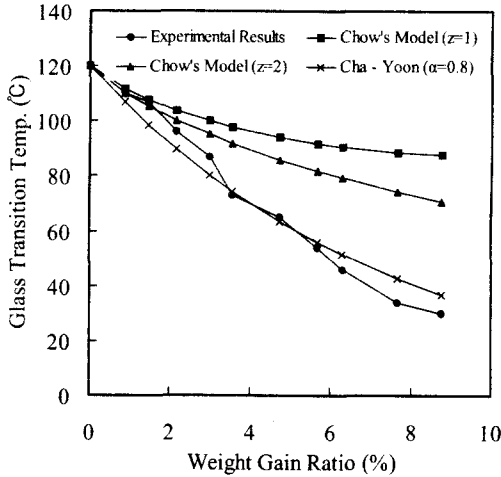


Fig. 4 Comparison among the experimental results, Chow's model, and Cha-Yoon model for ABS containing CO<sub>2</sub> at 6.89 MPa

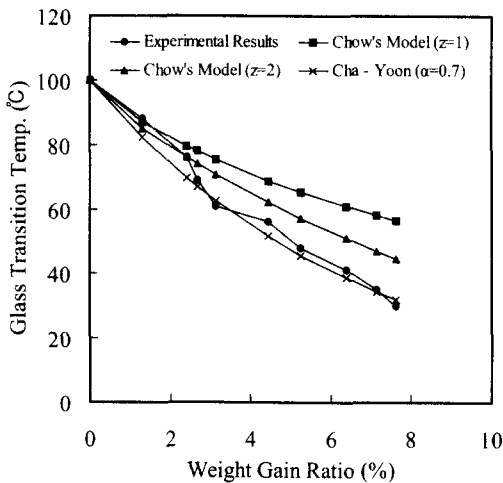


Fig. 5 Comparison among the experimental results, Chow's model, and Cha-Yoon model for PS containing CO<sub>2</sub> at 6.89 MPa

Fig. 4와 Fig. 5에서 각각 보는 바와 같이 이산화탄소 가스로 포화된 ABS 수지와 PS 수지의 가스 용해량에 따른 유리전이온도의 변화를 기존의 초미세 발포 연구팀에 의해 사용되었던 Chow 모델과 새로 만들어진 Cha-Yoon 모델과 비교하였다. ABS 수지의 경우에는  $\alpha=0.8$ , PS 수지의 경우에는  $\alpha=0.7$ 일 때 측정된 결과가 Cha-Yoon 모델식을 상당히 만족시킨다는 것을 알 수 있었다.

4.3 아르곤, 헬륨, 질소의 영향

이산화탄소 외에 다른 가스 용해량에 대한 고분자 재료의 유리전이온도 변화의 효과를 확인해 보기 위하여 아르곤, 헬륨, 질소 가스를 사용해서 실험을 하였다. 이산화탄소를 6.89 MPa의 가스압에서 실험한 것에 반해, 아르곤, 헬륨, 질소 가스의 경우에는 10.34 MPa의 가스압에서 실험을 하였다. 시편은 ABS 수지를 사용하였으며, 가스의 가압 시간에 대한 시편의 무게 증가율을 측정하여 Fig. 6에 나타내었다.

Fig. 6에서 살펴볼 수 있듯이 세 가지 가스 모두 가스의 가압 시간이 증가함에 따라 고분자 재료 내부로 용해된 가스량이 증가해서 시편의 무게 증가율이 증가하는 결과를 얻을 수 있었다. 아르곤, 헬륨, 질소의 순으로 가압 시간에 대한 무게 증가율이 높다는 것을 알 수 있었다.

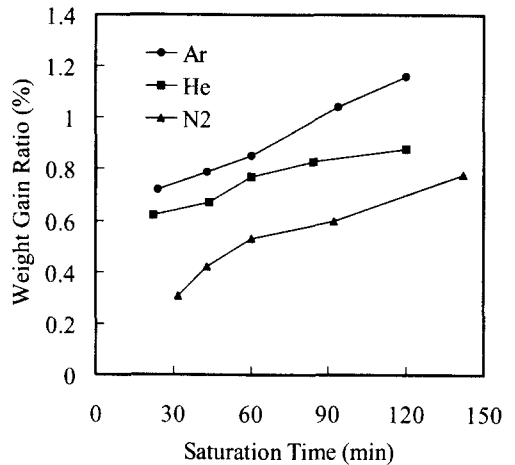


Fig. 6 Weight gain ratio as a function of the saturation time for ABS containing Ar, He, and N<sub>2</sub> at 10.34 MPa

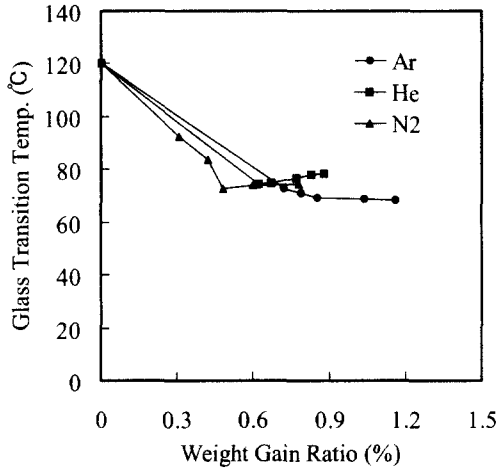


Fig. 7 Glass transition temperature as a function of the weight gain ratio for ABS containing Ar, He, and N<sub>2</sub> at 10.34 MPa

특히 시편의 무게를 측정하기 위하여 고압력용 기로부터 포화된 시편을 취출하였을 때, 체적의 변화는 크게 나타나지 않았지만, 이산화탄소의 경우보다 측면 방향으로 휘어지는 형상의 변화가 더 심하게 일어났다.

가스 용해량에 따른 ABS 수지의 유리전이온도 변화를 Fig. 7에 나타내었다. 이산화탄소의 경우 상온까지 유리전이온도가 낮아진 것에 반해 아르곤, 헬륨, 질소 가스의 경우에는 약 70°C 정도까지만 낮아졌다.

4.4 기체 분자의 확산과 고분자 재료의 두께

초미세 발포 플라스틱의 형성에서 중요한 단계 중의 하나가 바로 기체 분자의 확산이 고분자 재료 내부로 합리적인 속도로 이루어지는 것이다. 고분자 재료에서 가스의 확산은 매우 느린 것으로 알려져 있다. 예를 들어, 상온에서 대부분의 열가소성 수지 내부로 침투하는 이산화탄소의 확산 계수는  $5 \times 10^{-8}$  cm<sup>2</sup>/s (van Krevelen, 1976)이다.

특히 고분자 재료의 두께를 고려할 때, 기체 분자의 확산은 많은 영향을 받게 된다. 식 (5)에서  $t_D$ (cm)는 확산 거리를 나타내고,  $D$ (cm<sup>2</sup>/s)는 확산 계수를 나타낸다. 그리고 가스가 고분자 내부로 확산될 때 걸리는 시간,  $t_D$ 는 다음과 같이 정의된다.<sup>(12)</sup>

$$t_D \approx \frac{l_D^2}{D} \tag{5}$$

초미세 발포 플라스틱을 산업 공정 속도로 생산하기 위해서는 확산 시간을 보다 빠르게 하는 기술이 요구된다. 온도를 높여 주어 확산 계수를 증가시켜 주거나 대류 확산을 통한 확산 거리를 줄여주는 방법이 이용될 수 있다.

5. 결론

본 연구에서는 초미세 발포 플라스틱 제품을 얻을 수 있는 일괄처리 공정에서 가스의 용해량에 따른 고분자 재료의 유리전이온도가 어떻게 변화하는지를 실험을 통해 살펴보았으며 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 실험 결과에서도 보는 바와 같이 가스의 용해량이 많으면 많을수록 초미세 발포 플라스틱의 유리전이온도는 반비례적으로 낮아졌다. 본 논문에서 실험한 배치 초미세 발포 공정에서 Foam이 형성된 후에는 수지의 유리전이온도가 같지만, Foam이 진행되는 동안에는 주입되는 가스의 용해량에 따라서 수지의 유리전이온도는 크게 달라진다.

(2) 가스의 가압 시간에 대한 고분자 재료의 무게 증가율을 살펴볼 때, 이산화탄소는 아르곤, 헬륨, 질소보다 고분자 재료 내부로의 가스 용해량이 훨씬 많기 때문에 가스의 용해 속도가 더욱 크다는 것을 알 수 있었다. 이것은 이산화탄소가 아르곤, 헬륨, 질소보다 고분자 재료와의 친화성이 훨씬 좋기 때문이라고 말할 수 있다.

(3) 가스의 용해량에 따른 유리전이온도 변화를 측정하였으며, 특히 Fig. 3과 Fig. 7을 비교해 볼 때, 이산화탄소의 경우 유리전이온도가 70°C 정도로 낮아지기 위해서는 가스의 용해량 즉, 시편의 무게 증가율이 약 4% 정도 되어야 하는 것에 반해 아르곤, 헬륨, 질소의 경우에는 0.6~0.9% 정도의 무게 증가율만 되어도 비슷한 효과를 거둘 수 있었다.

(4) 초미세 발포 공법을 적용한 열성형 공정에 있어서 새롭게 고안된 Cha-Yoon 모델식의 활용 가능성 여부를 평가해본 결과 기존의 Chow 모델식보다 훨씬 예측의 정확도가 높다는 것을 알 수 있었다. 이렇게 검증된 모델식을 바탕으로 기존

의 열성형 공정에 일괄 처리 공정을 적용한다면 훨씬 개선된 가공 성능을 얻을 수 있다.

## 후 기

본 연구는 한국과학재단 지정 정보 저장 기기 연구센터(과제 번호 : 2000G0100)와 (주) LG 생산 기술원의 지원으로 이루어졌습니다.

## 참고문헌

- (1) 1997, "플라스틱 사이언스," 한국 플라스틱 기술 정보 센터, 통권151호, 제8호, pp. 104~130.
- (2) Lau H. C., Bhattacharya S. N. and Field G. L., 2000, "Influence of Rheological Properties on the Sagging of Polypropylene and ABS Sheet for Thermoforming Applications," *Polymer Engineering & Science, SPE*, Vol. 40, No. 7, pp. 1564~1570.
- (3) Strong, A. Brent, 1996, *Plastics, Materials and Processing*, Prentice Hall.
- (4) Sung Woon Cha, 1994, "A Microcellular Foaming / Forming Process Performed at Ambient Temperature and a Super Microcellular Foaming Process," Ph. D Thesis in Mechanical Engineering, M.I.T., pp. 20~96.
- (5) Vipin Kumar, 1988, "Process Synthesis for Manufacturing Microcellular Thermoplastic Parts: A Case Study in Axiomatic Design," Ph. D Thesis in Mechanical Engineering, M.I.T., pp. 15~95.
- (6) Chow T. S., 1980, "Molecular Interpretation of the Glass Transition Temperature of Polymer Diluent Systems," *Macromolecules*, Volume 13, pp. 360~365.
- (7) 윤재동, 1998, "가스의 용해량에 따른 고분자의 유리전이온도 및 점도," 연세대학교 대학원 기계공학과, pp. 22~65.
- (8) 차성운, 윤재동, 2000, "가스를 포함하는 고분자 재료(PETG)의 유리전이온도 변화," 대한기계학회 논문집 A권, 제24권, 제4호, pp. 824~829.
- (9) Baldwin D. F., 1994, "Microcellular Polymer Processing and the Design of a Continuous Sheet Processing System," Ph. D Thesis in Mechanical Engineering, M.I.T., pp. 25~86.
- (10) Sumarno, Sunada T., Sato Y., Takishima S. and Masuoka H., 2000, "Polystyrene Microcellular Plastic Generation by Quick-Heating Process at High Temperature," *Polymer Engineering & Science, SPE*, Vol. 40, No. 7, pp. 1510~1521.
- (11) Brydson J. A., 1989, *Plastics Materials*, Butterworths, pp. 398~435.
- (12) Chul Bum Park, 1993, "The Role of Polymer/Gas Solutions in Continuous Processing of Microcellular Polymers," Ph. D Thesis in Mechanical Engineering, M.I.T., pp. 73~74.