

초임계유체에 의한 고분자의 마이크로 셀 폼 생성

최백선, 김정민, 권용길, 전정호¹, 배효광*영남대학교 공과대학 응용화학공학부,
¹대구도시가스(주)
(hkbac@yu.ac.kr*)

Manufacture of polymer Microcellular foams by Supercritical fluid

Baek-Son Choi, Jung-Min Kim, Yong-Kil Kwon, Jeong-Ho Jeon¹, Hyo-Kwang Bae*
School of Chemical Engineering and Technology, Yeungnam University,
¹Daegu City Gas Co.,
(hkbac@yu.ac.kr*)

서론

고분자를 이용한 많은 성형기술 중 발포 성형제품은 가벼우면서도 강도가 있어 건축자재, 항공기 자재, 신발 등 다양한 분야에서 이용되고 있다. 기존의 고분자 발포성형은 화학약품을 사용한다는 점과 장시간을 요한다는 단점이 있었다. 이에 초임계장치를 이용한 발포 성형 기술이 발달하면서 발포제를 사용하지 않으면서 단시간에 발포성형이 가능하게 되었다.

Microcellular plastic material란 평균 cell size가 $10\mu\text{m}$ 정도이거나 그 이하의 크기를 가지는 polymeric foam으로써 일반적으로 Microcellular foam을 생성시키기 위해서는 질소나 이산화탄소 등의 용매를 고분자 시료에 용해시켜 얻을 수 있다.

이 실험에서는 초임계이산화탄소를 이용하여 Microcellular foam을 생성시키는 최적의 조건을 알아보기 위하여 308K, 323K, 343K의 일정온도와 100bar, 150bar, 200bar, 250bar의 압력에서 포화된 고분자 시료를 대기 중에 노출시켜 각 노출 시간에 따른 이산화탄소 수축량을 측정하고 발포하였다.

실험

실험장치는 Fig.1에 도시하였다. Vessel(G)은 길이 170mm, 폭 35mm인 원통형이며, 그 속에 두께 0.2cm, 가로 세로 $1 \times 3 \text{ cm}$ 의 PMMA 시편(density : 1.15 g/cm^3 , Tg : 101°C)를 넣고 일정압력 온도에서 일정시간 동안 초임계상태의 CO_2 로 포화시켰다. 충분히 냉각된 용매를 Air Driven Liquid pump(E)로 보내고 압력은 요구하는 압력에서 back pressure regulator(F)로 조절하여 $\pm 0.5\text{bar}$ 로 유지하였고, 온도는 Jacket Heater(H)에 의하여 Vessel(G)를 가열되고 vessel(G) 속에 내장되어 있는 온도 센서에 의하여 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 로 온도를 조절하였다.

Sorption vessel에서 꺼낸 포화된 PMMA 시편을 10min, 30min, 50min, 80min 동안 대기 중에 방치한 후 무게를 달고 100°C 의 silicon oil bath에 담구어 60sec 동안 foaming하였다. 비중병을 이용하여 발포된 시료의 밀도를 측정하였고, SEM 사진에 의한 cell size와 cell density 등을 측정하였다. 위와 같은 실험을 308K, 323K, 343K의 각각의 온도에서

100bar, 150bar, 200bar, 250bar의 압력으로 변화시키면서 실험을 실시하였다.

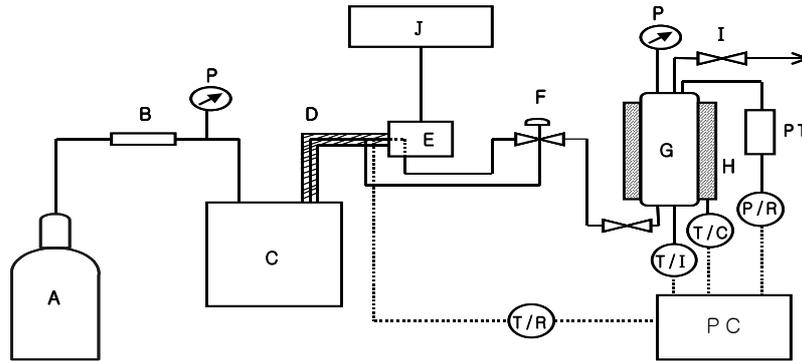


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

A : CO₂ Cylinder B : Filter C : Cooling unit D : Insulation unit E : Air-driven pump F : Backpressure regulator G : Sorption vessel (300m ℓ) H : Heating jacket I : Valve J : Air compressor PC : computer
 PR : Pressure recorder PT : Pressure transducer TC : Temperature controller TI : Temperature indicator TR : Temperature recorder

결과

3-1. 평형흡장시간 측정

시편이 이산화탄소에 의하여 포화되는 시간을 알기위하여 Fig.2, 3과 같이 실험하였다.

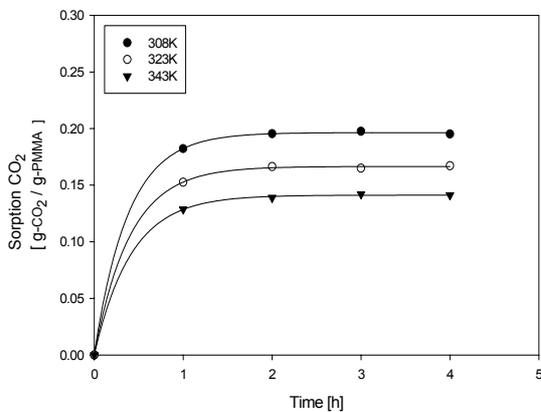


Fig.2. 150bar 각 온도에서의 시간에 따른 CO₂ sorption.

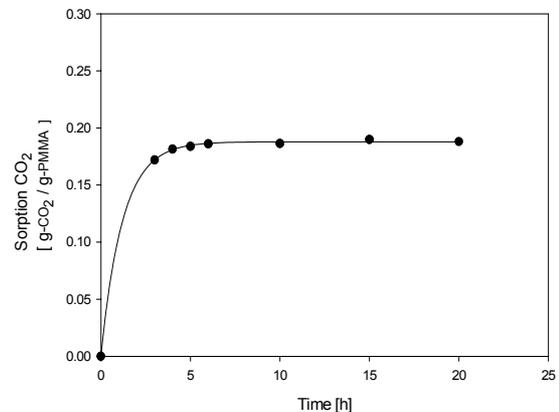


Fig.3. 실온-CO₂ 압에서의 시간에 따른 CO₂ sorption.

Fig.2 에서 알 수 있듯이 적어도 3.5hr에서 PMMA 시편은 이산화탄소에 완전히 포화됨을 알 수 있다. 그러나 이산화탄소의 실린더 압력인 약 60bar에서 포화되는 시간은 Fig.3과 같이 약 10 ~ 15hr 이상이 소요되었다.

3-2. 흡장 CO₂의 확산과 경시 변화

Sorption vessel에서 시편을 끄집어내어 10, 30, 50, 80 min 동안 대기 중에 방치한 후 무게를 측정하여 이산화탄소의 확산으로 감소한 무게를 측정하면 Fig.4, 5와 같다.

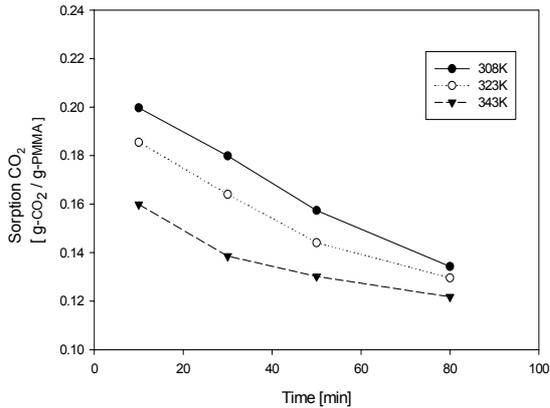


Fig. 4. 150bar에서 각 온도에서의 시간에 따른 CO₂ sorption.

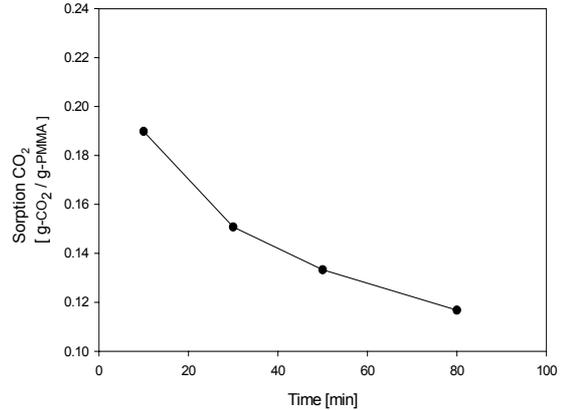


Fig. 5. 실온-CO₂ 압에서의 시간에 따른 CO₂ sorption.

3-3. Cell size와 Cell density 측정

발포된 고분자 시료는 그 과단면을 SEM 사진을 통해서 cell size와 cell density 를 측정할 수 있다. Polymer foam의 cm³ 당 cell의 수인 cell density(N_f)는 Kumar and Suh [2]에 의하면

$$N_f = \left(\frac{nM^2}{A} \right)^{3/2}$$

로 표현되며, 여기에서 n은 SEM 사진상에서의 cell의 개수, A는 SEM 사진에서의 cm² 당 면적, M은 사진의 확대배율이다.

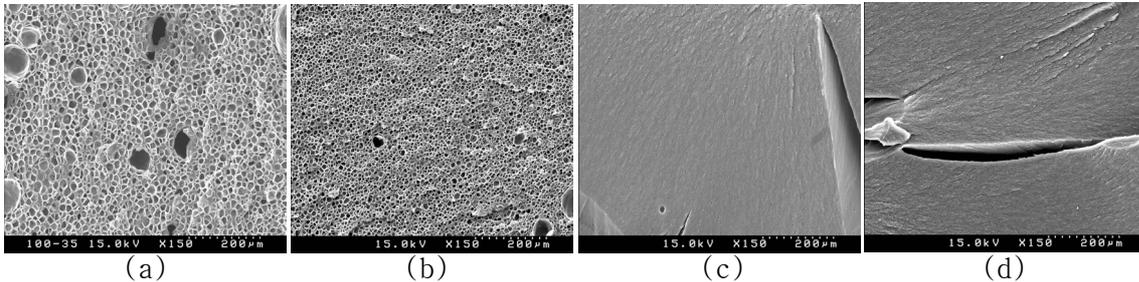


Fig. 6. 308K 대기 방치 시간 10min에서 각 압력의 SEM (a)100bar (b)150bar (c)200bar (d)250bar.

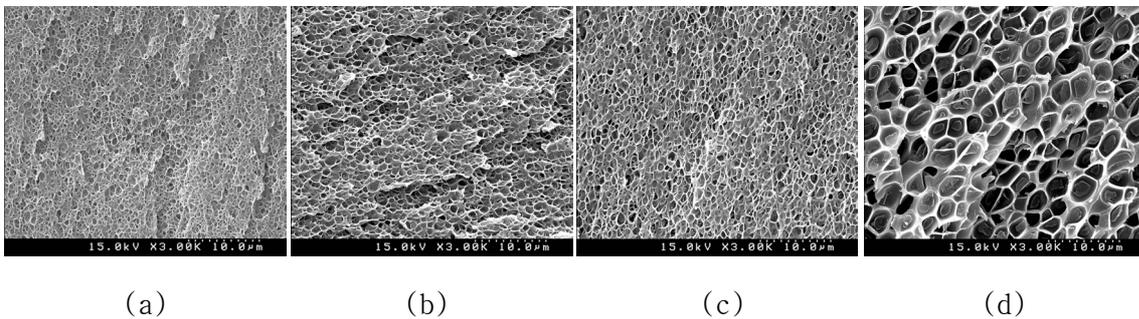


Fig. 7. 250bar 308K에서의 대기 방치 시간에 따른 SEM (a)10min (b)30min (c)50min (d)80min.

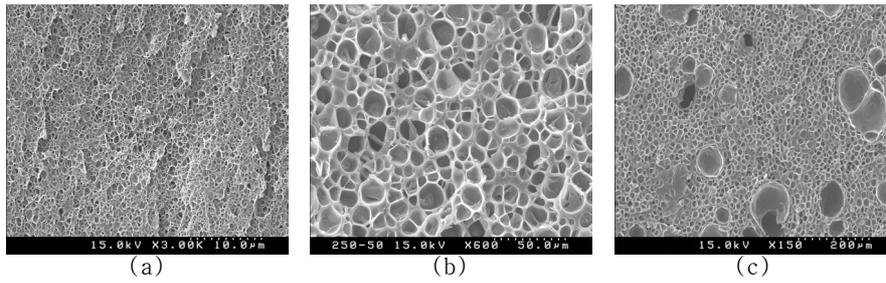


Fig.8. 250bar 대기 방치 시간 10min에서의 각 온도에 따른 SEM
(a)308K($\times 3000$) (b)323K($\times 600$) (c)343K ($\times 150$).

Fig.6은 308K에서 각 압력의 변화에 따라 동일 확대율의 SEM 사진을 비교한 것으로 압력이 높아질수록 cell size가 작아지고 cell density가 큰 것을 알 수 있다. Fig.7은 250bar, 308K에서의 대기 방치 시간에 따른 SEM 사진으로써 방치 시간이 길어질수록 cell size가 크다. Fig.8은 250bar, 동일 대기 방치시간에서 각 온도의 사진을 비교한 것으로 온도가 높아질수록 cell size가 커지는 것을 알 수 있다.

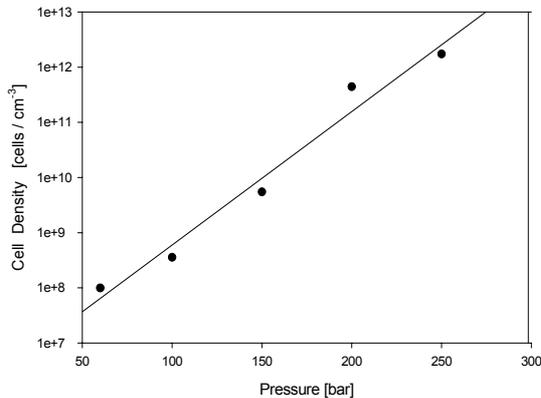


Fig.9. 308K 10min에서 압력에 따른 cell density.

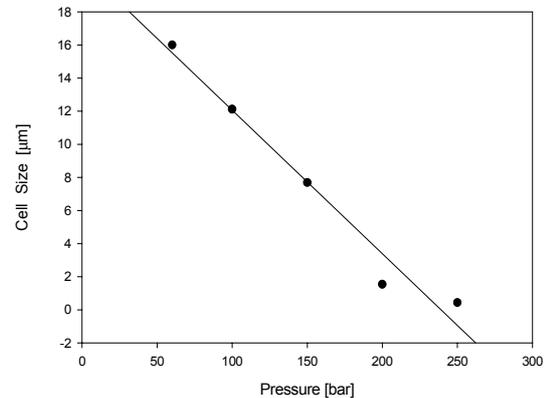


Fig.10. 308K 10min에서 압력에 따른 cell size.

Fig.6~10으로부터 온도가 낮을수록, 압력이 높아질수록 그리고 대기 방치 시간이 짧을수록 cell size가 작아지고 cell density가 높아진다는 것을 알 수 있다. 즉, 이산화탄소가 고분자 시료 속으로 sorption되는 양이 많아질수록 Microcellular foam에 가까워진다고 볼 수 있다. Microcellular foam을 생성시킬 수 있는 최적의 조건을 알기 위하여 308K, 323K, 343K의 일정 온도에서 100bar, 150bar, 200bar, 250bar의 압력을 변화시키면서 대기 방치 시간에 따라 발표한 결과 250bar, 308K에서 대기 방치 시간이 10min일 경우 22~23 wt. %의 이산화탄소가 sorption되었고, 이 때 0.44 μm 의 cell size와 1.73 $\times 10^{12}$ cells / cm³의 cell density로 가장 작은 cell size와 가장 높은 cell density를 나타내었다.

참고문헌

1. H. Sun, G. S. Sur, J. E. Mark, "Microcellular foams from polyethersulfone and polyphenylsulfone - Preparation and mechanical properties", *European Polymer Journal*, **38**, 2373-2381(2002).
2. V. Kumar, N. P. Suh, "A Process for Making Microcellular Thermoplastic Parts", *Polym. Eng. Sci.*, **30**(20), 1323-1329(1990).