

초임계 이산화탄소를 이용한 Poly(butylene succinate) 발포

손재명 · 송권빈 · 강병욱 · 이광희[†]

인하대학교 고분자공학과

(2011년 5월 27일 접수, 2011년 8월 22일 수정, 2011년 8월 29일 채택)

Foaming of Poly(butylene succinate) with Supercritical Carbon Dioxide

Jae Myoung Son, Kwon Bin Song, Byong Wook Kang, and Kwang Hee Lee[†]

Department of Polymer Science and Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea

(Received May 27, 2011; Revised August 22, 2011; Accepted August 29, 2011)

초록: 초임계 CO₂(scCO₂)를 사용하여 poly(butylene succinate) (PBS)를 발포하였다. PBS는 용융 강도를 높이기 위하여 반응 컴파운딩 기법으로 개질하였다. scCO₂로 포화된 PBS를 강하 융점 이상의 온도에서 빠르게 압력을 낮춤으로써 미세기포 발포체를 제조하였다. 발포체의 구조는 공정 조건을 변화시켜 제어할 수 있었다. 다른 변수들은 고정하고 발포 온도만 변화시킨 실험은 발포 온도가 높을수록 셀 크기는 증가하고, 셀 밀도는 감소함을 보여주었다. 포화 압력이 클수록 기핵 밀도가 높아졌으며, 그 결과로 셀의 크기는 감소하였다. 감압 속도가 느린 경우에는 셀이 장시간 동안 팽창함으로써 보다 큰 셀이 얻어졌다.

Abstract: The foaming of poly(butylene succinate) (PBS) using supercritical CO₂(scCO₂) was studied. In order to improve the melt strength, PBS was modified using the reactive compounding technique. Rapid decompression of scCO₂-saturated PBS at a temperature above the depressed T_m yielded expanded microcellular foams. The resulting foam structure could be controlled by manipulating process conditions. Experiments varying the foaming temperature while holding other variables constant showed that higher temperatures produced larger cells and reduced cell densities. Higher saturated pressures led to higher nucleation densities and smaller cell sizes. Decreasing the rate of depressurization permitted a longer period of cell growth and therefore larger cells were obtained.

Keywords: PBS, supercritical carbon dioxide, microcellular foam.

서론

미세기포 발포체(microcellular foam)는 낮은 밀도, 낮은 열전도도, 높은 비강도와 충격 강도 및 우수한 차음 특성으로 인하여 여러 분야에서 다양하게 이용되고 있다.¹ 특히 expanded polystyrene(EPS)이나 expanded polypropylene(EPP)은 제품 포장재나 단열재, 운동용품, 자동차 부품 재료로서 그 사용량이 지속적으로 증가하고 있다.² 그러나 EPS나 EPP와 같은 비분해성 플라스틱 발포체는 폐기 후에 많은 환경적 문제를 발생시킬 가능성이 크기 때문에 최근에는 생분해성 플라스틱을 이용한 발포체 제조에 관하여 사회적 관심이 모아지고 있다.³

지방족 폴리에스터는 생분해성 플라스틱의 중요한 한 부분으로서 현재 상업적으로 생산되고 있다.⁴ 석유화학 원료로부터 중축합 반응에 의해 만들어진 지방족 폴리에스

터는⁵ 다른 석유화학 원료로부터 만들어진 수지와는 다르게 미생물에 의하여 상대적으로 급격하게 고분자 사슬의 분해가 일어난다. 호기성 세균 하에서 생분해성 지방족 폴리에스터는 일반적으로 약 12주 정도가 지나면 분해가 시작된다.⁶ Poly(butylene succinate) (PBS)는 가장 주목받는 생분해성 지방족 폴리에스터로 1,4-butanediol과 succinic acid의 중축합 반응으로 합성된다. PBS는 뛰어난 생분해성,^{7,8} 가공성, 내열성, 내화학성을 가지고 있어서 용융방사에 의한 섬유제조 및 사출성형 제품으로 이용되고 있다. 그러나 PBS는 크게 두 가지 이유로 인하여 제한적 범위에서 발포체로의 응용이 고려되고 있다. 첫째는 PBS가 결정성 고분자라는 것이다. 초임계 유체는 결정 영역에 용해되지 않으며, 이로 인하여 발포 공정 중에 나타나는 고분자/가스 용액이 원천적으로 불균일하기 때문에 무정형 고분자에 비하여 결정성 고분자 발포체는 셀 구조를 제어하기가 매우 어렵다.⁹ 둘째는 PBS의 용융 강도가 충분하지 못하여 고발포율의 발포체를 얻기가 용이하지 않다는 것이다.¹⁰ 용융 강도가 낮을 경우에는 셀들을 나누는 셀 벽의 강도가 셀 팽창에

[†]To whom correspondence should be accessed.
E-mail: polylee@inha.ac.kr

따른 인장력을 견디지 못함으로써 셀이 발포 중에 붕괴되거나 파열하게 된다.

발포 공정은 기본적으로 (1) 고분자 내로 가스가 용해되어 용액을 형성하는 gas dissolution 단계, (2) 온도 상승이나 감압에 따른 열역학적 불안정성에 의해 유도되는 cell nucleation 단계, (3) 물질과 열전달에 지배받는 cell growth 단계, (4) 셀 성장의 원동력이 자연적으로나 혹은 강제적으로 종료됨으로써 셀 성장이 정지되는 cell stabilization 단계를 포함한다.⁹ 열역학적 불안정성은 온도 상승이나 압력 강하로 나타나며, 온도 상승에 의한 발포는 회분식 공정에, 압력 강하에 의한 발포는 회분식과 연속식 공정에 적용된다.

초임계 유체는 임계 온도와 임계 압력 이상의 조건에 있는 물질로, 액체와 기체의 중간 성질을 나타낸다. 초임계 유체는 액체와 같은 밀도를 갖기 때문에 기체에 비하여 몇 자릿수 이상의 용매력(solubility power)을 가지며, 기체와 같은 점도를 갖기 때문에 확산 속도가 매우 크다.¹¹ 따라서 초임계 유체는 액체 용매 수준으로 빠르게 고분자를 팽윤하여 평형에 도달한다. 그 중에서도 초임계 CO₂ (scCO₂)는 상대적으로 낮은 임계점을 가지고 있어서 초임계 조건에 쉽게 도달할 수 있으며, 무독성, 불연성이고 값이 싸다는 장점을 가지고 있다. 이러한 장점들 때문에 1990년 대를 들어서부터 미세기포 고분자 발포체를 제조하는데 scCO₂가 본격적으로 사용되어 왔다. scCO₂를 이용한 발포 공정의 일반적인 메커니즘은 다음과 같다. 우선, 일정 온도와 압력에서 고분자 시료를 scCO₂에 포화시킨다. 평형상태에서 압력을 급격히 강하시키면 과포화에 따른 열역학적 불안정성에 의해 핵이 생성된다. 생성된 핵은 과포화된 기질로부터 확산된 CO₂에 의해 셀로 성장한다. 이후, 기질 내의 CO₂ 농도가 감소하면 기질의 유리전이온도(T_g)가 상승하거나 결정화가 일어나면서 기질의 변형성(deformability)이 감소하여 셀 성장이 정지된다. 이러한 압력 강하(depressurization) 방법에 의하여 제조된 발포체는 미세한 닫힌 기포(closed cell) 구조를 가진다.

현재 시판되고 있는 PBS는 용융 강도가 낮아서 수지 자체가 저밀도의 발포체를 제조하기가 어렵다. 따라서 본 연구에서는 이소시아네이트 계열의 저분자 물질을 PBS에 도입하여 PBS의 분자구조를 개질한 후, scCO₂를 사용하여 압력 강하 방법으로 미세기포 PBS 발포체를 제조하였다. 셀 모폴로지, 셀 크기, 발포 비율(blowing ratio)에 대한 여러 가지 공정 변수들의 효과를 조사하고자 일련의 실험을 실시하였다. 고려한 주요 공정 변수는 발포 온도, 포화 압력 및 압력 강하 속도 등이었다.

실 험

재료. PBS는 이라화학의 EnPol G-4560 (MI=1.5 g/10 min, $T_m=115^\circ\text{C}$)을 사용하였다. PBS의 분자구조를 개질하

고자 Bayer Chemical사의 지방족 폴리이소시아네이트 Desmodur[®] N3300을 사용하였다. Desmodur[®] N3300은 PBS의 말단기인 -COOH 및 -OH와 반응할 수 있는 -NCO 관능기가 단량체당 3개 있는 hexamethylene diisocyanate의 삼량체 화합물이다. PBS와 Desmodur[®] N3300 간의 반응 정도에 따라서 Desmodur[®] N3300을 사슬연장제(chain extender), 가지화제(branching agent) 또는 가교제(crosslinking agent)라 말할 수 있으나, 본고에서는 이를 통칭하여 가교제라 하였다.

PBS 개질. PBS 펠릿을 80 °C의 진공오븐에서 24시간 건조한 후, 가교제와 함께 Brabender Mixer를 이용하여 용융 혼련하였다. PBS의 분자구조 개질을 위한 반응조건 및 가교제의 적정 첨가량을 선정하기 위해서 혼련 온도를 130~160 °C, 혼련 시간을 2~10분, 가교제 첨가량을 0.5~4 phr 범위 내에서 변화시킨 시료를 대상으로 발포 수준을 개략적으로 확인하였다. 혼련 온도나 시간에 관계없이 가교제를 0.5 phr과 1 phr 첨가한 시료의 경우에는 발포체 제조가 용이하지 않았다. 반면에 가교제를 3 또는 4 phr 첨가한 시료의 경우에는 발포체는 얻어졌으나 발포 비율이 상대적으로 낮았다. 이는 PBS의 용융 강도가 낮을 때에는 셀 붕괴가 일어나 발포체 형성이 어렵고, 가교가 과할 경우에는 셀 성장이 제한된다는 사실을 알려준다. PBS는 수분에 대한 저항성이나 내열성이 비교적 낮기 때문에 짧은 반응 시간 내에 발포가 가능할 정도로 가지화나 가교를 유도하는 것이 필요하다. 본 연구에서는 가교제 첨가량, 혼련 온도, rotor speed를 각각 2 phr, 150 °C, 50 rpm으로 선정하였으며, 가지화 및 가교 정도가 서로 다른 시료는 혼련 시간을 변화시켜서 제조하였다. 용융 혼련 시에는 2분간 사전 혼련하여 PBS를 용융 상태로 만든 다음에 정량의 가교제를 투입하였으며, 이 후로 2분에서부터 10분까지 추가 혼련하였다. 혼련이 끝난 후에는 신속히 시료를 채취하여 여분의 반응이 일어나지 않도록 하였다.

발포 공정. Brabender Mixer에서 채취한 시료를 150 °C에서 압축 성형 후, 얼음물로 급랭하여 직경 20 mm, 두께 2 mm인 디스크를 제조하였다. 제조한 디스크를 중앙 기준으로 1/4 등분하여 발포용 시료로 사용하였다. 발포용 시료와 드라이아이스를 스테인리스 스틸 고압 용기에 넣고 발포 온도까지 밴드히터로 가열하였다. 발포 압력은 용기에 넣는 드라이아이스의 양을 조절하여 변화시켰다. 용기가 발포 온도에 도달한 후, 약 1시간이 지나면 동일한 발포 조건 하에서는 경과 시간에 관계없이 발포 비율에 차이가 없었다. 이는 PBS와 scCO₂ 간의 평형이 1시간 내에 이루어진다는 것을 시사한다. 본 실험에서는 PBS에 scCO₂가 충분히 흡착하여 평형에 도달할 수 있도록 일정 온도와 압력에서 2시간 동안 유지한 다음에, 상압으로 감압하여 발포체를 제조하였다. 감압 시, 초기에는 압력 강하가 빠르게, 그 이후에는 느리게 일어나기 때문에 감압 속도(depressurization rate)는 상수가 아니다. 이러한 이유로 본 연구에서는 압력의 차이를 감압 시간으로 나눈 반정량적인 평균값을 감압 속도로 나타내었다. 감압 시간은 수동으로

압력 밸브를 여는 속도를 조절하여 변화시켰다.

분석. 가교제로 개질된 시료를 상온에서 24시간 동안 클로로포름으로 처리한 후, 용해되지 않은 양을 측정하여 젤 함량을 구하였다. 열분석은 시차 주사 열량계(DSC)를 사용하였다. 질소 분위기 하에서 140 °C로 5분간 용융시킨 시료를 -10 °C/min으로 상온까지 냉각시킨 다음에 다시 140 °C까지 10 °C/min으로 가열하여 개질에 따른 열적 특성의 변화를 조사하였다. 발포체의 셀 모폴로지는 Hitachi S-4200 전자 주사 현미경(SEM)으로 조사하였다. 액체 질소에 10분간 담근 시료를 파괴하여 파단면을 관찰하였다. 발포 비율은 발포 전후의 시료간 부피 비로 정의하였으며, 이를 구하기 위해 필요한 발포체의 부피는 water displacement 방법으로 측정하였다.

결과 및 토론

Figure 1은 혼련 시간에 따른 젤 함량의 변화를 보여준다. 혼련 시간이 2분에서 8분으로 증가함에 따라서 가지화

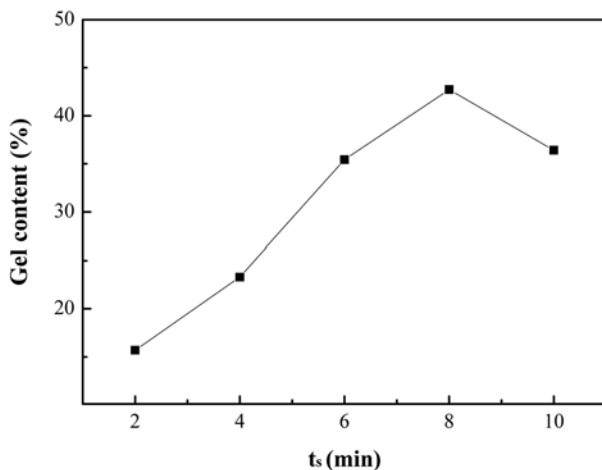


Figure 1. Change in gel content as a function of melt-mixing time, t_s .

및 가교 반응에 의해 chloroform에 대한 용해도가 낮아져서 젤 함량이 15.2%에서 42.7%로 증가하였다. 그러나 8분 이후에는 젤 함량이 감소하였다. 젤 함량이 증가하는 동안은 반응이 진행 중이라 할 수 있으며, 더 이상 젤 함량이 증가하지 않는 시점을 반응 완결 시간이라 볼 수 있다. 따라서 혼련 온도가 150 °C인 경우에는 PBS의 말단기인 -COOH 및 -OH와 가교제의 관능기인 -NCO간의 반응은 약 8분 내에 이루어진다는 것을 알 수 있다. 8분이 경과한 후에 젤 함량이 감소하는 것은 높은 혼련 온도와 전단력에 의해 PBS 또는 반응에 의해 생성된 개질 PBS 분자들이 일부 열화되었기 때문으로 생각된다.

Figure 2는 혼련 시간에 따른 결정화와 용융 거동의 차이를 보여준다. 가지화나 가교에 따른 분자구조의 변화는 크게 두 가지 형태로 결정화에 영향을 준다. 첫째는 분자 사슬의 유동성의 감소이며, 둘째는 분자사슬의 규칙성 감소이다. 분자 사슬의 규칙성 감소는 모든 경우에 있어서 결정화 속도의 감소로 이어진다. 반면에 분자 사슬의 유동성 감소는 기핵을 보다 용이하게 함으로써 결정화 속도를 증가시키기도 하지만, 이와는 반대로 결정 성장 면으로의 사슬 확산을 제한시켜 결정화 속도를 감소시키기도 한다. 따라서 개질시킨 시료의 결정화 피크 온도가 homo-PBS에 비하여 더 높게 나타났다는 사실은 가지화나 가교에 의한 PBS의 분자구조 변화가 기핵 능력 향상에 주도적으로 영향을 미쳤음을 알 수 있다. 혼련 시간에 따라서 결정화 피크 온도가 점차적으로 낮은 온도로 이동하는 것은 가지화나 가교 수준이 높아짐에 따라서 주사슬의 규칙성 및 사슬의 확산 속도 감소가 결정화에 좀 더 부정적인 영향을 미쳤기 때문이다. 한 가지 더 주목할 것은 결정화 곡선의 폭 너비와 대칭성이다. 혼련 시간이 4분인 시료를 보면, 다른 시료들보다 결정화 곡선의 폭 너비가 넓고 피크를 중심으로 좌우 대칭성이 크게 떨어진다. 이는 시료 내에 분자구조가 서로 다른 분자 성분들이 보다 다양한 결정 형태나 양식으로 결정화하고 있다는 것을 시사한다. 용융 곡선을 살펴보면, 혼련 시간에 따라서 용융 피크 온

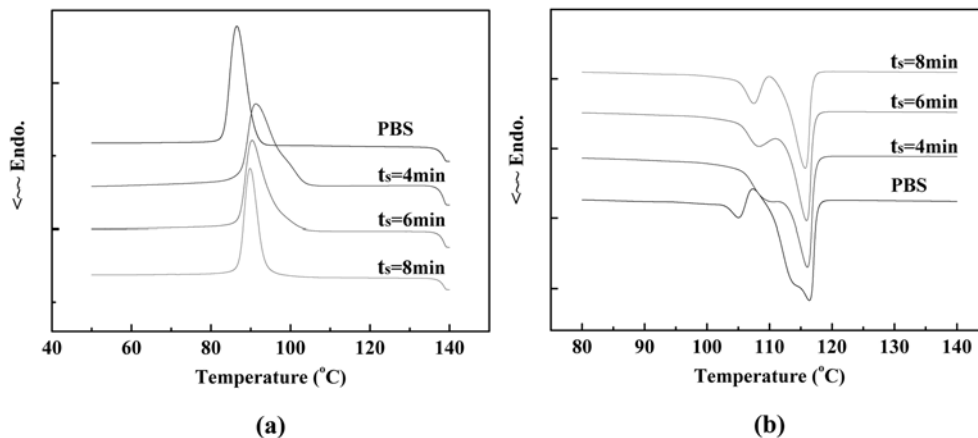


Figure 2. DSC cooling (a); heating (b) thermograms for samples with different melt-mixing time, t_s .

도가 순차적으로 낮아지며 주된 피크보다 $\sim 10^\circ\text{C}$ 낮은 온도에서 또 다른 흡열 피크가 뚜렷하게 나타난다. 가지화나 가교에 의해 주사슬의 분자 배열 규칙성이 크게 떨어진 사슬들은 homo-PBS 사슬과는 다른 형태의 결정을 형성할 가능성이 있다. 즉, 결정화에 참여할 수 있는 사슬의 블록 길이가 감소함에 따라서 homo-PBS에서 예상되는 규칙적인 접힘 라멜라가 아닌 변형된 형태의 결정이 나타나게 된다. 변형된 결정으로는 라멜라 두께가 다른 결정, 사슬이 결정면에 경사각을 가지고 접혀진 결정, 연장된 라멜라 결정 등을 생각할 수 있다. 일반적으로 변형된 결정은 정상적인 결정 보다 낮은 온도에서 용융한다. 따라서 주된 용융 피크의 이동과 이차적인 용융 피크의 크기 증가는 가지화와 가교 반응에 의해 사슬의 분자구조가 달라졌고, 그 결과로 불안정한 형태의 결정 성장이 보다 많이 유도되었기 때문이다.

Figure 3은 발포 온도 110°C , 포화 압력 12 MPa, 감압 속도 6.5 MPa/s의 조건으로 발포체를 제조할 경우에 혼련

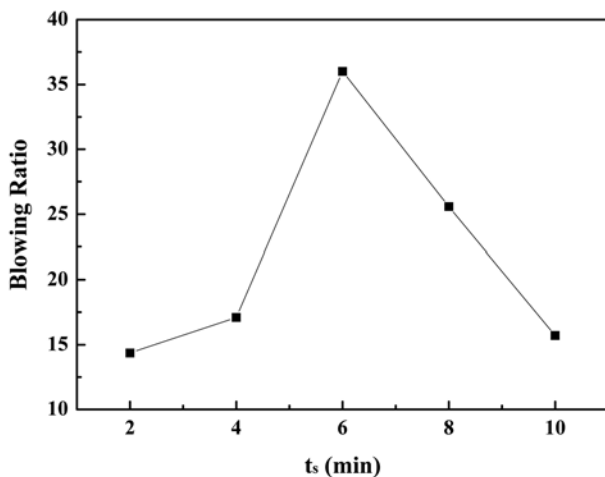


Figure 3. Change in blowing ratio as a function of melt-mixing time, t_s .

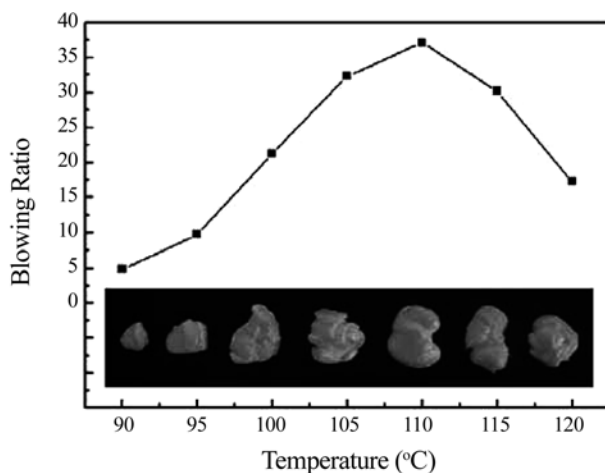


Figure 4. Change in blowing ratio as a function of foaming temperature.

시간에 따른 발포 비율의 변화를 보여준다. 혼련 시간이 짧은 경우에는 가지화 및 가교 수준이 낮아서 물질의 용융 강도가 충분하지 못한 관계로 발포 비율이 낮았다. 반면에 혼련 시간이 6분을 초과한 경우에는 가지화 및 가교 수준이 너무 높아서 물질의 변형성이 크게 억제됨으로써 발포 비율이 감소하였다. 발포 비율에 대한 용융 강도와 변형성이란 상반된 두 인자의 연합된 효과로 인하여 6분간 용융 혼련한 시료에서 최대 발포 비율이 나타났다. 이러한 결과를 기준으로 하여 본 연구에서는 가교제 첨가량, 혼련 온도, 혼련 시간, rotor speed를 각각 2 phr, 150°C , 6분, 50 rpm 조건으로 개질한 시료를 대상으로 발포 온도, 포화 압력 및 감압 속도에 따른 발포체의 셀 모폴로지와 발포 비율을 조사하였다.

Figure 4는 포화 압력과 감압 속도가 각각 12 MPa와 6.5 MPa/s일 경우에 발포 비율에 대한 발포 온도의 영향을 보여준다. 여기서 고려해야 할 한 가지 중요한 사항은 발포 조건에서의 PBS/scCO₂ 용액의 상태이다. 일정 온도 하에서 포화 압력이 증가하면 PBS에 용해되는 scCO₂의 양이 증가하고, 그 결과 희석 효과에 의한 용점 강하 폭이 커진다. 대표적인 결정성 고분자인 폴리프로필렌(PP)의 경우, 포화 압력이 상압에서 10 MPa와 15 MPa로 증가하면 약 10°C 와 15°C 정도의 용점 강하가 일어난다.⁹ PBS도 PP와 유사한 수준의 용점 강하가 일어난다고 가정하면, 12 MPa의 포화조건에서는 PBS가 대략적으로 $100\sim 105^\circ\text{C}$ 를 경계로 하여 이 보다 낮은 온도에서는 결정 상태를, 높은 온도에서는 용융 상태를 가진다고 추정할 수 있다. 가스는 결정 영역에 용해되지 않기 때문에 결정 상태에서는 고분자/가스 용액이 원천적으로 균일하지 않으며, 기핵과 셀 성장은 주로 무정형 영역에서 일어난다. 이로 인하여 결정 상태에서 발포할 경우에는 일반적으로 셀 구조가 불균일하며, 기대할 수 있는 발포 비율이 낮다. 또한 결정으로 인해 기질의 변형성이 제한되기 때문에 고분자가 얼마나 잘 발포될 수 있는가를 나타내는 발포성(foamability)도 떨어진다. 한편 발포 온도가 높아지면 용융 상태에서 발포는 일어나며, 기질의 점도 감소로 인해 변형성이 증가할 뿐만 아니라 기질에서 버블로의 CO₂ 확산이 빠르게 일어남으로써 셀 성장이 보다 용이하게 된다. 그러나 온도가 증가하면 PBS에 용해될 수 있는 scCO₂의 양이 감소함으로써 발포 원동력은 상대적으로 약하다. 또한 발포 온도가 발포 상한 온도(upper limit temperature for foaming)에 근접하게 되면 기질의 용융 강도에 문제가 생겨 셀 붕괴나 과열이 일어날 가능성이 있다. 그 결과로 PBS의 경우에 110°C 를 기준으로 $\pm 5^\circ\text{C}$ 범위 내에서 고배율의 발포체가 얻어진 것이다.

Figure 5는 포화 압력과 감압 속도가 각각 12 MPa와 6.5 MPa/s이고 발포 온도가 95, 110 및 125°C 인 발포체의 셀 구조를 비교한 것이다. 125°C 의 높은 발포 온도에서는 기질의 낮은 용융 강도로 인하여 발포 과정에서 셀이 붕괴된 것을 관찰할 수 있다. 발포 온도가 95°C 와 110°C 인 시료는 서로 매우 다른 모폴로지를 보여준다. 셀 밀도에 있어서 발포 온도 110°C 인 경우에 비하여 발포 온도 95°C

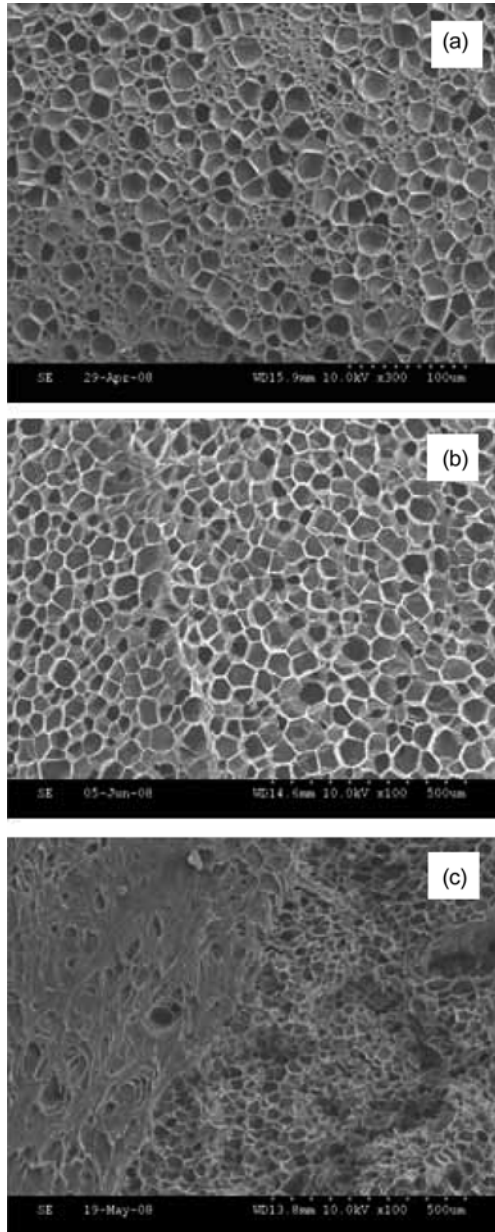


Figure 5. Effect of foaming temperature on cell morphology. Foaming temperature: (a) 95; (b) 110; (c) 125 °C.

인 경우가 상당히 더 높다. 발포 시 셀의 밀도를 결정하는 균질 기핵 속도는 다음과 같이 표현된다.^{9,12,13}

$$N_{\text{homo}}^0 = C_0 f_0 \exp(-\Delta G_{\text{homo}}/kT) \quad (1)$$

여기서 N_{homo}^0 는 단위 시간과 단위 부피당 생성되는 핵수, C_0 는 가스 농도(단위 부피당 가스 분자 수), f_0 는 가스 분자의 빈도, k 는 볼츠만 상수, T 는 절대온도이다. 균질 기핵에 대한 에너지 장벽 항인 ΔG_{homo} 는 다음과 같이 주

어진다.

$$\Delta G_{\text{homo}} = 16 \pi \gamma^3 / 3 \Delta P^2 \quad (2)$$

여기서 ΔP 는 강하 압력 크기이고 γ 는 버블 계면의 표면 에너지이다. 온도가 감소하면 기질에 용해되는 scCO_2 의 양이 증가한다. 기질 내 scCO_2 양의 증가는 버블 계면의 표면 에너지를 감소시키며, 이는 발포 시의 에너지 장벽을 낮춘다. 따라서 발포 온도가 낮아지면 일반적으로 기핵 속도가 증가함으로써 발포체의 셀 밀도는 커지고, 동시에 셀 크기는 작아진다. 한 가지 주목할 것은 발포 온도 110 °C일 때에는 셀 크기가 상대적으로 일정한데 비하여 발포 온도 95 °C일 때에는 크기가 서로 다른 두 종류의 셀이 존재하는 이중적 셀 모폴로지를 보여준다. 결정성 고분자에 있어서 발포 온도가 발포 하한 온도(lower limit temperature for foaming)에 근접하면 기질은 완전 용융 상태가 아닌 부분 결정상으로 존재한다.⁹ scCO_2 는 결정상보다는 비결정상으로 용해/확산한다. 그 결과로 셀 기핵과 셀 성장은 주로 무정형 영역에서 일어나며, 결정 영역의 발포성은 매우 제한적이다. 따라서 발포 온도 95 °C에서 나타나는 큰 셀은 무정형 영역에서, 작은 셀은 결정 영역에서 형성된 것으로 추정된다.

Figure 6은 발포 온도와 감압 속도가 각각 110 °C와 6.5 MPa/s이고 포화 압력이 10, 12, 14 및 16 MPa인 발포체의 셀 구조를 비교한 것이다. 식 (1)과 식 (2)를 통해 알 수 있는 바와 같이 포화 압력이 증가하면 기질 내의 가스 농도 증가로 인한 버블 계면의 표면 에너지 감소 및 강하 압력 폭의 증가에 의한 기핵 에너지 장벽의 감소로 균질 기핵 속도가 증가한다. 그 결과, 포화 압력이 10 MPa에서 16 MPa로 높아짐에 따라서 발포체의 셀 밀도가 크게 증가하여 셀 크기가 300~400 μm 에서 수십 μm 수준으로 작아진 것이다.

Figure 7은 발포 온도와 감압 속도가 각각 110 °C와

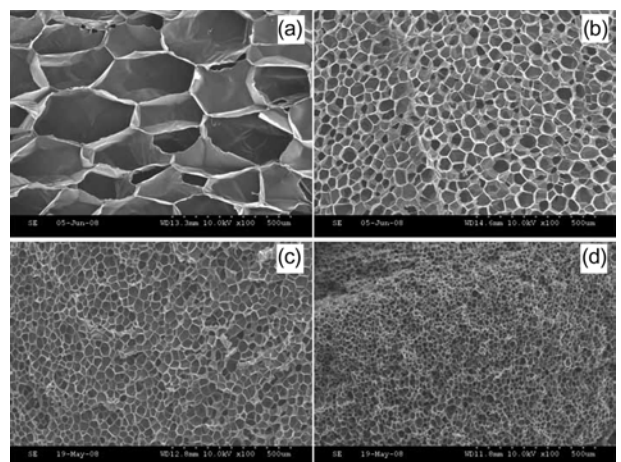


Figure 6. Effect of saturation pressure on cell morphology. Saturation pressure: (a) 10; (b) 12; (c) 14; (d) 16 MPa.

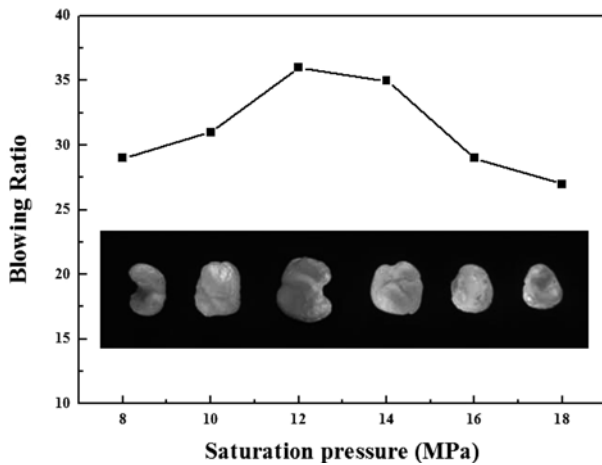


Figure 7. Change in blowing ratio as a function of saturation pressure.

6.5 MPa/s일 경우에 발포 비율에 대한 포화 압력의 영향을 보여준다. 발포 비율에 대한 포화 압력의 효과는 발포 온도에 비하여 그 변화 폭이 상대적으로 크지 않다. 포화 압력이 증가하면 기질 내 용해된 scCO_2 의 양이 많고 강하 압력 폭 또한 크기 때문에 근원적으로는 높은 발포 원동력을 지닌다. 그러나 앞서 설명한 바와 같이 높은 포화 압력에서는 기핵 속도가 빠르고, 이로 인하여 셀들이 서로 근접하여 성장하기 때문에 셀 성장이 조기에 멈추게 된다. 포화 압력은 서로 상반된 효과로 셀의 밀도와 크기에 복합적으로 영향을 주기 때문에 포화 압력에 따른 발포 비율의 변화를 예측하는 것은 매우 어렵다. 실제로 scCO_2 에 의한 폴리스티렌 발포의 경우, 포화 압력이 10 MPa에서 40 MPa 범위 내에서 변화하여도 발포 비율에는 별 차이가 없으며, 그 경향성도 일정하지 않다.¹⁴ 본 시스템의 경우, 낮은 포화 압력에서는 기질 내 용해된 scCO_2 의 양이 적어 발포 원동력에 한계가 있는 관계로, 높은 포화 압력에서는 기핵 밀도가 너무 높아 셀 성장이 원활하게 진행되지 못하는 관계로 12~14 MPa 범위에서 고배율의 발포체가 얻어진 것으로 생각된다.

Figure 8은 발포 온도와 포화 압력을 각각 110 °C와 12 MPa이고 감압 속도가 6.5, 1.3 및 0.65 MPa/s인 발포체의 셀 구조를 비교한 것이다. 감압 속도가 느려지면 기핵의 원동력인 과포화 수준(level of supersaturation)이 천천히 심화된다. 감압 과정 중에서 동일 시간대를 비교해 보면, 감압 속도가 느린 경우가 빠른 경우에 비하여 감압 폭이 작기 때문에 과포화 수준이 낮다. 기핵 속도는 과포화 정도에 따라서 주로 결정되기 때문에 동일 시간대까지 유도된 단위 부피당 핵의 수는 감압 속도가 느릴수록 적다. 핵 수가 적다는 것은 셀 간의 거리가 멀어서 개개의 셀이 이웃한 셀에 물리적 간섭을 받지 않고 보다 자유롭게 성장할 수 있는 여지를 부여한다. 셀 성장은 기질로부터의 CO_2 확산을 통하여 이루어지기 때문에 셀이 성장하면 셀 주변의 가스

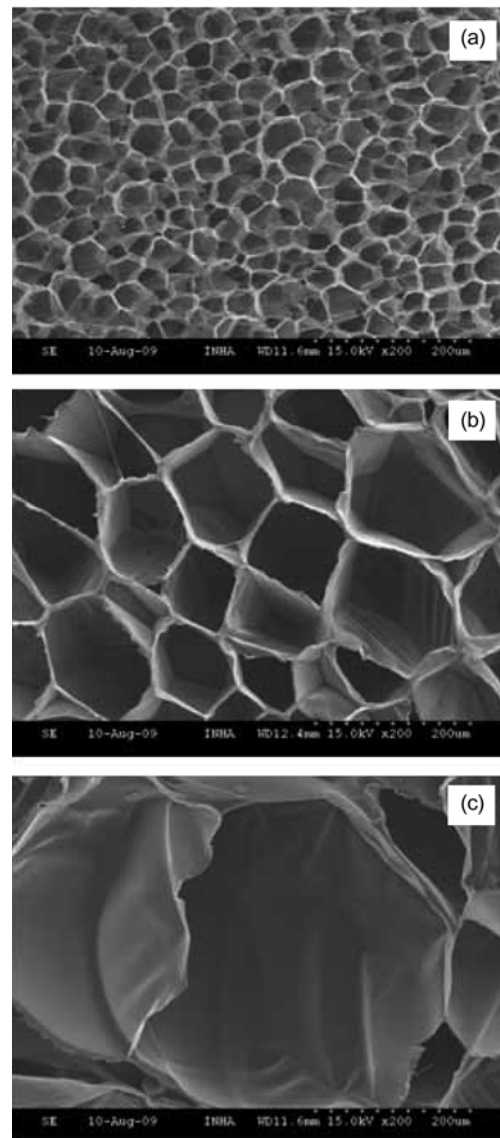


Figure 8. Effect of depressurization rate on cell morphology. Depressurization rate: (a) 6.5; (b) 1.3; (c) 0.65 MPa/s.

농도가 낮아져 안정된 핵을 형성할 수 있는 영역이 점차 줄어든다. 안정된 핵을 형성할 수 있는 영역이 감소하면 기질의 단위 부피당 기핵 능력은 더욱 제한된다. 즉, 감압 속도가 0.65 MPa/s와 같이 느린 경우에는 일차적으로 동일 시간대의 기핵 능력 감소와 더불어 셀의 조기 성장에 따른 핵 생성 영역의 감소로 인하여 셀 밀도가 매우 낮아짐으로써 셀이 200 μm 이상까지 크게 성장한 것이다.

결론

Hexamethylene diisocyanate의 삼량체 화합물을 도입하여 가지화 및 가교 반응으로 PBS의 분자구조를 개질한 후,

scCO₂를 사용하여 압력 강하 방법으로 PBS 발포체를 제조하였다. 가교 수준이 낮은 PBS는 용융 강도가 부족해서, 가교 수준이 너무 높은 PBS는 변형성이 제한되어 낮은 발포 비율을 보여주었다. PBS 발포체의 발포 비율과 셀 모폴로지는 발포 온도, 포화 압력 및 감압 속도와 같은 공정 변수들에 의해 크게 지배받았다. 발포 온도가 낮아서 PBS가 결정 상태에서 발포될 경우에는 결정상과 비결정상 간의 scCO₂ 용해도 차이로 인하여 이중적 셀 구조가 나타났으며, 기질의 변형성이 결정에 의해 억제되어 발포성이 떨어진다. 한편, 발포 온도가 발포 상한 온도에 근접하면 기질의 용융 강도에 문제가 생겨 셀 붕괴나 파열이 일어났다. 그 결과로 발포 온도 110 ± 5 °C 내에서 고배율의 발포체가 얻어졌다. 포화 압력이 증가하면 버블 계면의 표면 에너지 감소 및 기핵 에너지 장벽의 감소로 기핵 속도가 증가하였다. 그 결과로 포화 압력이 10 MPa에서 16 MPa로 높아짐에 따라서 발포체의 셀 밀도가 크게 증가하여 셀 크기가 300~400 μm에서 수 십 수준으로 감소하였다. 감압 속도는 발포 과정 중에서 동일 시간대의 기핵 능력과 핵 생성 영역의 범위를 결정함으로써 셀의 밀도와 크기에 매우 큰 영향을 주었다.

감사의 글: 본 연구는 인하대학교 산학협력단의 지원으로 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. D. Klemptner and K. Frisch, *Handbook of Polymeric Foams and Foam Technology*, Oxford Univ. Press, New York, 1991.
2. L. T. Guan, M. Xiao, Y. Z. Meng, and R. K. Y. Li, *Polym. Eng. Sci.*, **46**, 153 (2006).
3. R. W. Lenz, *Adv. Polym. Sci.*, **107**, 1 (1993).
4. D. J. Kim, S. W. Kim, H. J. Kang, and K. H. Seo, *J. Appl. Polym. Sci.*, **81**, 2443 (2001).
5. S. S. Ray, K. Okamoto, and M. Okamoto, *J. Appl. Polym. Sci.*, **102**, 777 (2006).
6. A. K. Mohanty, L.T. Drzal, and M. Misra, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **88**, 60 (2003).
7. J. A. Ratto, P. J. Stenhouse, M. Auerbach, J. Fitchel, and R. Farrell, *Polymer*, **40**, 6777 (1999).
8. X. Liu, C. Li, D. Zhang, Y. Xiao, and G. Guan, *Polym. Int.*, **55**, 545 (2006).
9. Z. M. Xu, X. L. Jiang, T. Liu, G. H. Hu, L. Zhao, Z. N. Zhu, and W. K. Yuan, *J. Supercrit. Fluids*, **41**, 299 (2007).
10. D. Y. Hwang, K. D. Han, D. Hong, K. I. Lee, and K. Y. Lee, *Polymer(Korea)*, **24**, 529 (2000).
11. K. N. Lee, Y. J. Suh, H. J. Lee, and J. H. Kim, *Polymer(Korea)*, **23**, 181 (1999).
12. S. K. Goel and E. J. Beckman, *Polym. Eng. Sci.*, **34**, 1137 (1994).
13. S. K. Goel and E. J. Beckman, *Polym. Eng. Sci.*, **34**, 1148 (1994).
14. K. A. Arora, A. J. Lesser, and T. J. McCarthy, *Macromolecules*, **31**, 4614 (1998).