

〈 단 신 〉 세라믹분체 표면에서 아크릴아마이드 중합(제 2보) :  
MeOH가 질화규소 겔캐스팅에 미치는 영향

류병환 · 김은영\* · 이재도

한국화학연구소 화학소재단

\*충남대학교 공업화학과

(1998년 11월 4일 접수)

Acrylamide Polymerization on Ceramic Powders(II) :  
Effect of MeOH on Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Gelcasting

Beyong-Hwan Ryu, Eun-Young Kim\* and Jae-Do Lee

Adv. Materials Division Korea. Research Institute of Chemical Technology.

Taejeon 305-600, Korea

\*Department of Fine Chemical Engineering, Chungnam National University, Taejeon, 305-764, Korea

(Received November 4, 1998)

초 록

질화규소 겔캐스팅 공정제어를 위하여, MeOH의 첨가가 겔화유도시간과 성형체의 건조속도 및 기계적 특성에 미치는 영향에 대하여 조사하였다. 그 결과, 10~20 vol%의 MeOH 첨가에서 겔보기 겔화유도시간은 가장 크게 나타났으며, 이때의 건조속도는 약 25~40%의 증진효과를 나타내었다. 분산매에 대하여 40% MeOH 첨가 범위에서 성형체의 기계적 가공은 가능하였으나, 겔캐스팅 성형체의 상대밀도 및 강도는 다소 낮아졌다.

ABSTRACT

For the process control of silicon nitride gelcasting, the effect of MeOH on the apparent gel induction time of slip, drying rate, and mechanical property of gelcast body were investigated. The 46 vol% slip prepared with 150 g/L of monomer and 0.5 wt% of polyelectrolyte. The apparent gel induction time showed maximum at 10~20 vol% MeOH and the drying rate of gelcast body increased in the ranged of 25~40%. The gelcast body was still machinable in the 40% of MeOH, though the mechanical property and relative density slightly decreased with increasing the amount of MeOH.

**Key words :** Gelcasting, Acrylamide, Silicon nitride, Slip, Dispersion, MeOH

1. 서 론

겔캐스팅법은 유동과정과 고화과정을 분리할 수 있는 특징을 가진 성형법으로 새로이 near net shaping 기술로 자리를 잡아가고 있다.<sup>1-4)</sup> 겔캐스팅법은 이미 보고된 바와 같이 찻찌, 라디칼 중합반응이 가능한 유기물 모노머용액에 세라믹분말을 고농도로 분산시키고, 들췌, 조정된 슬립에 모노머의 중합반응 개시제를 첨가한 후 물드에 주입하여 in situ로 중합반응을 진행시켜 세라믹입자를 포함한 습윤 폴리머겔상의 혼합체를 얻고, 셋째, 이로부터 제어된 건조과정을 거쳐 성형체를 얻는 방법이다. 따라서, 겔캐스팅법의 제조공정확립을 위하여 슬립

의 고농도화, 모노머의 중합반응제어 및 겔화유도시간 제어, 그리고 습윤 폴리머겔상 혼합체의 건조공정 제어가 큰 과제임을 알 수 있다. 본 연구는 겔캐스팅의 공정 확립에 관한 것으로서, 제 1보<sup>5)</sup>에서 슬립의 고농도화에 관하여 일부 기술하였으며, 본 보고에서는 겔화유도시간 제어와 성형체의 건조공정 제어에 대하여 기술하고자 한다.

겔캐스팅 공정에서 모노머 중합반응은 고분자 전환율과 중합율(분자량)에 영향을 주고 이는 슬립의 점성증가의 형태로 나타나므로 겔캐스팅이 가능한 공정시간 확보와 관련이 있다. 중합반응을 겔캐스팅법에 적용하기 위해서는 아직 겔화가 일어나지 않는 소위 겔화유도시

간에서 겔캐스팅을 완료해야 하고, 겔캐스팅에 필요한 최소한의 조작으로는 개시제의 균일혼합, 기포제거, 슬립주입 등의 조작이 필요하다. 더욱, 모노머용액에 세라믹분체를 첨가하면 중합반응속도가 촉진되는 경우가 보고되고 있다. 따라서, 재현성과 신뢰성 있는 겔캐스팅 공정개발 측면에서 겔화유도시간 제어는 매우 중요하다. 겔화유도시간은 중합속도와 밀접한 관계가 있으므로 전형적으로 모노머의 농도와 개시제의 농도에 의하여 조절이 가능하다. 그러나, 겔캐스팅 성형체의 기계적 강도를 고려하여 모노머의 농도가 결정되면 일정한 공정조작을 확보하기 위한 겔화유도시간 제어는 개시제의 양 제어가 가장 큰 수단이 된다. 그러나, 겔화유도시간을 충분히 연장하고자 하면 중합속도가 감소하여 성형체의 강도가 낮아지는 상반되는 관계를 가지고 있으므로 겔화유도시간 제어는 간단하지 않다.

또한, 건조공정은 가장 인쇄성을 필요로 하고 세심한 주의를 기울여야 하는 공정 중의 하나이다. 건조속도는 전형적으로 건조온도, 상대습도, 그리고 풍량에 의존하므로, 이들 변수를 조합하여 건조수분의 증기압을 조절하고 이를 제거하는 과정에서 건조속도를 제어하는 것이 가능하다. 겔캐스팅 슬립은 무게비로는 20~25 wt%, 부피비로는 약 50~60 vol%의 수분을 포함하고 있으므로, 건조수축에 의해 크랙이 발생할 확률이 매우 높다. 또한, 시편의 크기가 커질수록 건조수축에 의한 스트레스 분포의 편차는 더욱 심각해지므로 건조속도는 지연될 수밖에 없어 건조공정의 개선이 크게 요구되고 있다.

이상과 같이, 겔캐스팅 공정에서 겔화유도시간 제어 및 건조공정 제어는 큰 비중을 차지하고 있어, 이들에 대한 연구의 필요성이 크게 요구되고 있다. 한편, V. Vaskova 등이 물과 알콜류의 혼합용매상에서 아크릴아마이드계의 중합반응을 실시한 결과 중합반응 속도를 지연시킨다는 보고가 있다.<sup>6)</sup> 또한, 건조공정 중 건조수축에 의한 스트레스를 감소시키기 위한 수단으로서 분산매에 알코올류를 첨가시키는 경우도 보고되고 있다.<sup>7)</sup> 본 연구에서는 세라믹입자가 포함된 아크릴아마이드 중합계에서 분산매인 물에 MeOH를 일부 첨가하여 겔화유도시간 제어 및 성형체의 건조시간 단축효과에 대하여 검토하고자 한다. 또한, MeOH 첨가는 아크릴아마이드 중합반응의 고분자 전환율과 중합율(분자량)에 영향을 주고 이는 겔캐스팅 성형체의 기계적 특성과 밀접한 관계가 있으므로, MeOH 첨가효과가 성형체의 상대밀도 및 강도에 미치는 영향을 관찰하고자 한다.

## 2. 실험

겔캐스팅 실험에 사용된 질화규소의 조성은 93SN

4Y3A(93Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-4Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; wt%)이었으며, 모노머가 함유된 슬립의 제조방법 및 제반 물성평가 방법은 제 1보와 동일하게 하였다. 분산제는 PAAm(HS5066; polyacrylic acid, amine salt, SANNOPCO KOREA, Korea)를 사용하였으며, 모노머는 acrylamide(시약급, Yakuri, Japan)와 N,N-dimethylene-bis-acrylamide(시약특급, Aldrich, U.S.A.)의 혼합물(후자는 가교를 형성하는 3차원 망목 형성제; 모노머의 4%), 중합개시제로서 ammonium persulfate(시약급, Kanto, Japan)를 사용하였다. MeOH(시약급, Merk, German)를 슬립 중 분산매에 대하여 체적비[MeOH/(MeOH+물)]로 0, 10, 20, 30, 40%가 되도록 첨가한 후 0.5 g/L 및 1 g/L의 개시제양을 사용하여 상온에서 겔화유도시간 및 건조효과를 관찰하였다. 겔캐스팅을 위한 슬립의 중합은 50°C, 30분으로 하였으며 성형체 건조는 상온에서 실시하였다. 또한, MeOH 첨가에 의해 제조된 성형체의 상대밀도 및 인장강도를 측정하였다. 겔화유도시간 측정은 슬립에 개시제를 투입하고 약 5분 동안 교반 후 슬립의 레벨링 시험을 통하여 관찰하였다. 즉, 시료가 포함된 용기를 수직으로 기울여 보아 점도증가에 의한 슬립의 흐름성 유무로 판단하였다. 또한, 건조속도의 개선 정도는 한쪽 방향이 열린 원통형 형태의 플라스틱 몰드(약 25φ×90 mm)에서 탈형이 가능한 시점인, 성형체의 건조수분이 용매기준으로 10% 감소하는데 소요되는 시간을 상대비교하였다.

## 3. 결과 및 고찰

모노머가 함유된 슬립의 중합반응을 겔캐스팅 공정에 적용하기 위해서는 세라믹 분말이 첨가되지 않은 벌크 중합의 중합율( $R_p \propto [M][I]^{1/2}$ , [M]; 모노머의 농도, [I]; 개시제의 농도)에 미치는 전환율의 효과를 고려해 보아야 한다.<sup>8)</sup> 중합의 첫 단계에서는 모노머가 고분자로 전환되지만 분자량이 낮은 상태로 아직 겔화가 일어나지 않은 범위이고 점도는 낮다. 본 연구에서 이 구간을 겔화유도구간이라 부른다. 그러나, 두 번째 단계에서는 일정 전환율을 넘으면서 자가촉진(autoacceleration)에 의해 급격하게 분자량이 커지면서 겔화가 진행하여 점도가 급증하는 현상을 나타낸다. 마지막 단계에서는 중합도가 포화되거나 다시 감소하는 현상을 나타내며 높은 점도를 유지한다. 따라서, 중합반응을 겔캐스팅에 적용하기 위해서는 아직 겔화가 일어나지 않은 첫 번째 단계에서 겔캐스팅을 완료해야 하고, 재현성 있는 겔캐스팅 공정의 확립을 위하여 적절한 겔화유도시간 제어는 매우 중요하다.

먼저, 아크릴아마이드 모노머 중합시 용매인 물에 MeOH

첨가가 겔화유도시간에 미치는 영향을 파악하고, 같은 양의 모노머 농도에서  $Si_3N_4$  슬립을 제조하여  $Si_3N_4$  입자가 겔화유도시간에 미치는 영향을 파악하고자 한다. 모노머의 농도는 150 g/L, 개시제는 1 g/L, 분산제는 0.5 wt%(분산 용매에 대하여 14.7 g/L), 그리고 슬립의 농도는 46 vol%로 하였다. Fig. 1에서와 같이 모노머용액에 물과 MeOH 첨가에 대하여 겔화유도시간을 관찰한 결과, 첨가된 물과 첨가된 MeOH가 증가하면 겔화유도시간이 증가하는 것을 볼 수 있었다. 물이 첨가된 경우는 모노머 농도를 낮추는 경우에 해당하므로 중합율의 속도를 낮추는 결과와 일치하며, MeOH가 첨가된 경우는 더욱 겔화유도시간이 증가함을 볼 수 있다. 이는 V. Vaskova 등의 연구<sup>7)</sup>에 의하면, 아크릴아마이드 중합시 물과 알코올류의 혼합상에서 알코올 분율이 0~50 vol% 범위에서 분율에 비례하여 형성된 모노머의 라디칼을 전파(propagation)에 대한 정지(termination)의 분율을 증가시켜 중합속도 감소와 생성된 고분자의 분자량 감소를 보고하고 있다. 따라서, Fig. 1의 결과는 MeOH 첨가량이 증가하면 모노머의 중합속도는 더욱 감소하여 물이 첨가되어 모노머 농도가 희석된 경우보다 겔화유도시간이 훨씬 증가한 것을 알 수 있다. 한편, 같은 모노머 농도에서 제조한 46 vol%  $Si_3N_4$  슬립의 경우는 물을 첨가한 경우이지만  $Si_3N_4$  분말이 첨가되지 않은 경우보다 겔화유도시간이 현저하게 단축된 것을 볼 수 있다. 이는  $Si_3N_4$  분말의 표면이 아크릴아마이드 중합을 촉진시켰거나, 혹은 약간의 모노머 중합에도 고농도 슬립 중의 분산매질의 점도증가로 인하여 슬립의 점도가 급증한 것을 생각할 수 있으나, 어느 경우이든지 겔캐스팅 슬립의

취급이 극히 제한적임을 나타내고 있다. 그러나, 물의 첨가량이 증가함에 따라 슬립의 농도가 낮아지며 동시에 모노머의 농도가 낮아져 겔화유도시간이 다소 증가함을 볼 수 있었다.

Fig. 2에 같은 유기물 조성에서 46 vol% 슬립을 제조하여 개시제양과 MeOH 첨가량 변화가 겔보기 겔화유도시간에 미치는 영향을 관찰하였다. MeOH는 슬립 중 물양에 대하여 0~40 vol%로 하였으며, 개시제양은 각각 0.5 g/L와 1 g/L 첨가하였다. 46 vol% 슬립에 MeOH를 첨가하면 약 30 vol% 첨가될 때 슬립의 농도는 약 40 vol%까지 낮아지고 있음을 볼 수 있었다. MeOH 첨가에 대한 겔화유도시간 증진효과는 개시제의 양이 0.5 g/L일 경우 MeOH 첨가량이 슬립중 용매의 10 vol% 전후에서 최대 약 200분 이상 나타났다. 개시제의 양이 1 g/L일 경우는 MeOH 첨가량이 15~20 vol% 부근에서 최대로 나타났으며, 슬립의 농도희석 효과를 제외하더라도 약 40분의 겔화유도시간 증진효과를 나타내었다. 이는 MeOH에 의한 중합속도의 감소효과와 함께 중합율( $R_p \propto [M][I]^{1/2}$ , [M]; 모노머의 농도, [I]; 개시제의 농도)에 미치는 개시제의 농도의 영향이 함께 작용하여 개시제의 양이 적은 경우의 겔보기 겔화유도시간이 훨씬 길게 나타난 것이라고 판단된다. 한편, 개시제양에 관계없이 과량의 MeOH가 첨가될 경우에도 겔화유도시간은 더욱 증가할 것으로 예상되지만, 겔보기 겔화유도시간은 슬립의 점도 효과에 의한 레벨링성에 의해 관찰한 것임을 고려하면 슬립의 분산제가 분산 안정성을 잃고 점도가 증가한 것으로 판단된다. 어떠한 원인에 의해

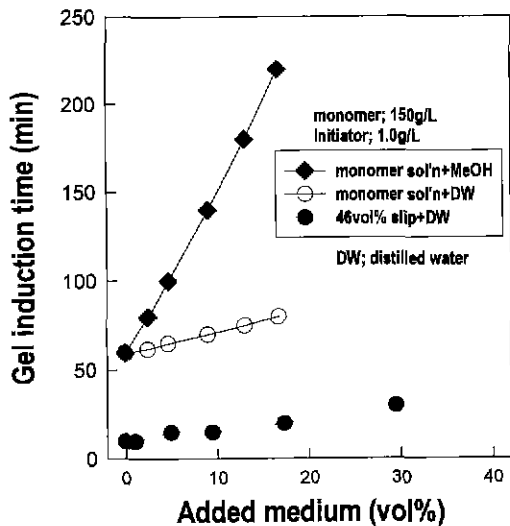


Fig. 1. Gel induction time of monomer solution and slip vs. added medium.

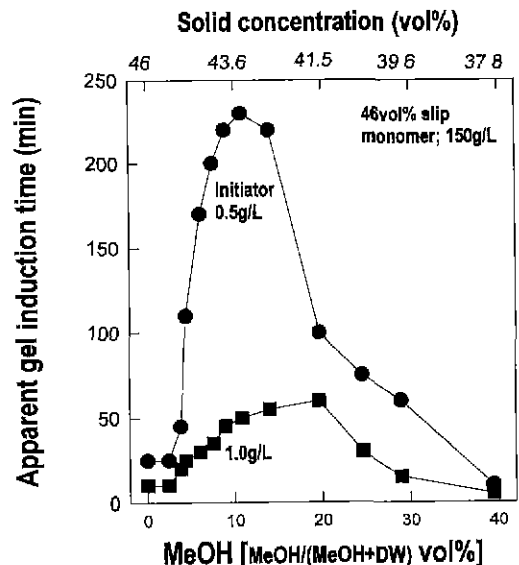


Fig. 2. Gel induction time of slip vs. added MeOH.

서든 슬립의 점도가 증가하면 젤캐스팅 조작의 재현성이 그만큼 낮아짐을 고려하여야 한다. 결국, 개시제양이 각각 0.5 g/L와 1 g/L 첨가될 경우 최적의 MeOH 첨가량 범위는 젤화유도시간 증가가 최대점 부근인 약 10 vol%와 20 vol%가 최적인 것으로 판단된다.

46 vol% 슬립에 MeOH를 첨가하여 젤캐스팅한 성형체를 실온에서 동일한 조건에서 건조하여 MeOH 첨가가 건조속도에 미치는 영향을 Fig. 3에 나타내었다. 첨가한 MeOH과 개시제양이 증가할수록 건조속도가 크게 증진되었고, 개시제양이 많은 쪽의 건조속도가 더 빠르게 나타났다. 이는 개시제양과 첨가되는 MeOH양에 따라 중합상대가 다를 것으로 추정된다. 문헌에 의하면<sup>3)</sup> 젤캐스팅 성형체의 건조수축은 전체 수분의 20%가 제거될 때까지 진행됨을 밝히고 있다. 본 연구에서 젤캐스팅 성형체는 전체수분의 약 10%가 제거되면 원통형 물드로부터 시편의 탈형이 가능하였다. 일단 탈형이 가능한 시점부터는 건조 표면적이 증가하고 성형체 표면의 전체에서 건조가 일어나므로 보다 빠르게 건조가 진행될 수 있음을 고려할 때 초기의 건조속도는 매우 중요함을 알 수 있다. 따라서, 용매양의 10%선까지 건조하는데 필요로하는 시간을 기준으로 하여 MeOH 첨가량 변화에 따라 젤캐스팅 성형체의 초기 건조속도를 비교하고자 하였다. 건조시간 단축효과의 비교는 MeOH를 첨가하지 않은 성형체의 건조시간을 기준으로 MeOH를 첨가한 성형체의 단축된 건조시간  $[DT_{MeOHx\%}(h) - DT_{MeOH0\%}(h)]$ 을 환산하고, 이를 MeOH를 첨가하지 않은 성형체의 건조시간  $[DT_{MeOH0\%}(h)]$ 에 대한 비율로 정리하였다. MeOH 첨가량이 증가할수록 건조속도의 증진효과가 큰

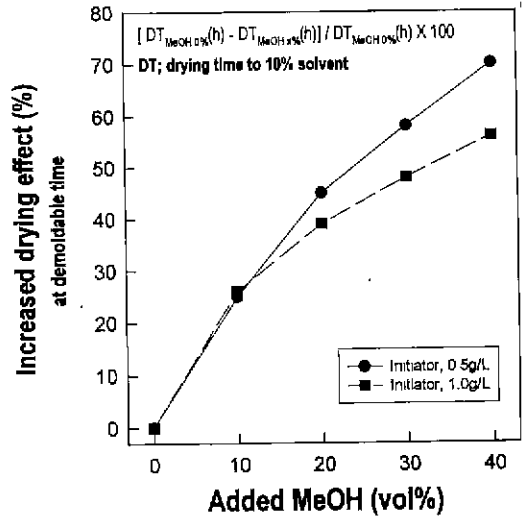


Fig. 4. Increased drying effect at demouldable time vs. added MeOH.

것을 볼 수 있으며, MeOH가 약 20 vol%와 40 vol%일 때 각각 약 40%와 60% 건조속도의 증진효과를 나타내었다.

이상의 젤캐스팅 성형체에 대하여 상대밀도 및 인장강도의 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 젤캐스팅 성형체의 상대밀도 및 인장강도는 MeOH 첨가량이 증가하면서 점차적으로 감소하였다. 성형체의 상대밀도의 감소는 MeOH의 첨가에 따라 슬립농도의 희석효과에 기인한 것으로 볼 수 있으며, 개시제 1g/L를 사용하여 MeOH를 20 vol% 이상 첨가한 경우 약 3~4%의 상대밀도 감소를 나타내었다. 성형체의 강도저하는 개시제양에 크게 의존하였으며, MeOH 첨가에 따라 중합반응속도 지

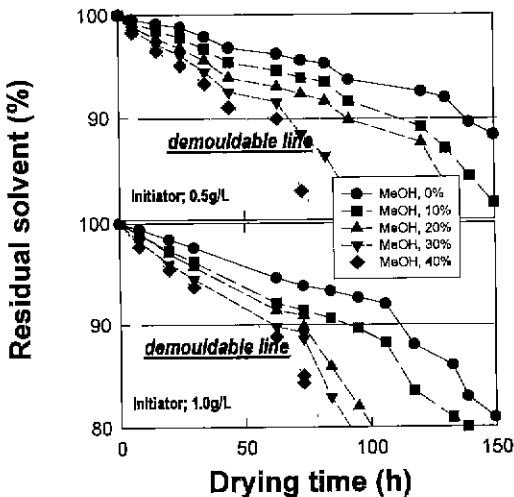


Fig. 3. Residual solvent in gelcast body vs. drying time.

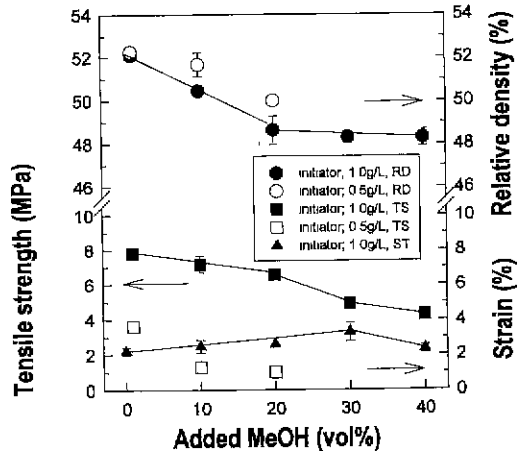


Fig. 5. Mechanical property and relative density of green body vs. Added MeOH.

연에 의한 증합율과 증합도 감소의 원인으로 판단된다. 개시제의 양이 1 g/L 첨가된 경우, MeOH가 약 20 vol% 와 40 vol% 첨가될 때 각각 약 20%와 45%의 강도 저하를 나타내었으나, 변형율은 약 2~3% 범위이었으며 MeOH 30% 치환에서 최대값을 나타내었다. 그리고, 본 연구의 MeOH가 첨가된 범위에서 성형체의 기계적 가공이 모두 가능하였다.

#### 4. 결 론

질화규소 겔캐스팅 공정제어를 위하여, MeOH의 첨가가 겔화유도시간과 성형체의 건조속도 및 기계적 특성에 미치는 영향에 대하여 조사하였다. 그 결과, 겔보기 겔화유도시간은 10~20 vol%의 MeOH 첨가에서 가장 크게 나타났으며, 이때의 건조속도는 약 25~40%의 증진효과를 나타내었다. 그러나, 겔캐스팅 성형체의 상대밀도 및 강도저하가 다소 나타났으며, 성형체의 기계적 가공은 가능한 상태이어서 알코올류의 첨가효과에 의한 겔캐스팅 공정확립에 대한 연구가 더욱 필요하다고 판단되었다.

#### REFERENCES

1. O. O. Omatete, M. A. Janney and R. A. Strehlow, "Gelcasting-A New Ceramic Forming Process," *J. Am. Ceram. Bull.*, **70**(10), 1641-1649 (1991).
2. A. C. Young, O. O. Omatete, M. A. Janney and P. A. Menchhofer, "Gelcasting of Alumina," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(3), 612-618 (1991).
3. O. O. Omatete, "Drying of Gelcast Ceramics," *Ceramic Transaction Series*, **26**, 101-107 (1992).
4. M. Takahashi and H. Unuma, "Gelcasting," *Ceramics, Jap.*, **32**(2), 102-105 (1997).
5. 류병환, 김은영, 이재도, *요업학회 투고중* (1998).
6. Y. Hirata, K. Takeshima, and Y. Ishihara, "Synthesis of Whisker Reinforced Mullite Matrix Composites using Colloidal Processing," *J. Ceram. Soc., Japan*, **100**(4), 353-361 (1992).
7. V. Vaskova, Daniela Oremusova, and Jaroslav Barton, "Contribution to the Study of Acrylamide Polymerization, 2. Polymerization in Water/aliphatic Alcohol Mixtures," *Makromol. Chem.*, **198**, 709-713 (1988).
8. G. Odian, "Principles of Polymerization," 3rd ed., Chp. 3. Radical Chain Polymerization, pp. 198-334, John Wiley & Sons, Inc. (1991).