

세라믹분체 표면에서 아크릴아마이드 중합(제3보) - 고분자 분산제의 분자구조가 질화규소 겔캐스팅공정에 미치는 영향 -

류병환 · 김은영* · 이재도
한국화학연구소 화학소재단
*충남대학교 공업화학과
(1998년 11월 10일 접수)

Acrylamide Polymerization on Ceramic Powders (III) - Effect of Molecular Structure of Polymer Dispersant on Si₃N₄ Gelcasting Process -

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

Advanced Materials Divison, Korea Research Institute of Chemical Technology, Taejon 305-343, Korea
*Department of Fine Chemical Engineering and Chemical, Chungnam National University, Taejon 305-764, Korea

(Received November 10, 1998)

초 록

본 연구에서는 겔캐스팅법의 제조공정 확립을 위하여 분산제의 분자구조가 질화규소 슬립의 점성특성 및 성형체의 상대밀도와 기계적 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 슬립과 겔캐스팅 성형체의 제조방법은 기보고된 방법과 동일하게 하였다. 그 결과, 겔캐스팅 슬립의 점성은 분산제의 분자구조와 모노머와 분산제의 구성비율에 크게 의존하였다. PMAA 분산제를 사용한 슬립의 점성은 PAA 및 PAAm 분산제 보다 높은 점도를 나타내었다. 성형체의 상대밀도는 슬립의 농도에 크게 의존하였으며, 분산제양과 모노머의 양변화에는 그다지 변화가 없었다. 그리고, 겔캐스팅 성형체의 기계적 특성은 크게 모노머의 농도에 의존하였으며, 분산제양과 슬립의 농도에는 큰 변화가 없었다.

ABSTRACT

For the process control of silicon nitride gelcasting, the effects of molecular structure of polymer dispersant on the viscosity of Si₃N₄ slip, and relative density and mechanical property of gelcast body were investigated. The preparation method of slip and gelcast body was as same as the one of previous papers. As the results, the viscosity of slip largely depended on the molecular structure of polymer dispersant and the formulation of monomer and dispersant. The viscosity of slip prepared by PMAA was higher than those of slip by PAA and PAAm. The relative density of gelcast body depended on solid concentration, and not so much on the amounts of dispersant and monomer. The mechanical property of gelcast body was dependent mainly on the concentration of monomer, and not so much on the amount of dispersant and solid concentration.

Key words : Gelcasting, Acrylamide, Silicon nitride, Dispersion, Polymer dispersant structure, Mechanical property

1. 서 론

세라믹을 공업재료로서 보다 널리 보급시키기 위해서는, 신뢰성 및 재현성의 향상과 제조비용의 절감이 요구되고 있으며, 그 대책의 하나로서 가공비용 절감을 위한 near net shaping 기술의 확립이 필요하다. 겔캐스팅은 새로운 고화원리에 기초를 둔 성형법으로 ORNL(Oak Ridge National Laboratory)의 그룹에 의해서 개발되었

다.¹⁻⁷⁾ 겔캐스팅법은, 라디칼 중합하는 유기물 모노머 용액에 세라믹분말을 고농도로 분산시켜, 몰드에 주입하고, 적당한 시간경과 후에 in situ로 중합반응을 진행시켜 세라믹입자를 포함한 습윤 폴리머겔상의 성형체를 얻는 방법이다. 따라서, 겔캐스팅법은 유동과정과 고화 과정을 완전히 분리할 수 있는 큰 특징을 가지며, 복잡형상의 near net shaping이 용이하고, 건조, 탈지, 소결 과정에서 수축이 등방적이고, 치수 정밀도가 높다. 또한,

성형체의 강도가 높고, 기계가공을 실시할 수 있어, 다소 소극적인 near net shaping 방법이지만 소량 다품종 생산용의 둥근봉이나 각기둥형태의 성형체로서 응용될 가능성도 높다는 특징을 가지고 있다.

그러나, 겔캐스팅의 기술적 과제로는, 등방적인 수축과 높은 치수 정밀도라는 겔캐스팅의 장점을 살리기 위해서는 가능한 고농도의 슬립을 제조해야 하며, 제조된 슬립으로부터 겔화의 최적화가 이루어져야 한다. 또한, 겔캐스팅 성형체의 구성된 유기물성분과 기계적 특성의 관계가 명확하지 않아, 복잡성형체의 탈형성이나 성형체의 기계적 가공을 위하여는 겔캐스팅 성형체의 기계적 특성이 밝혀져야 한다.

한편, 겔캐스팅 슬립의 겔화 단계에서 슬립의 점성에 대하여 음미하여 보면 다음과 같다. 모노머 중합반응을 겔캐스팅에 적용하기 위해서는 아직 겔화가 일어나지 않는 단계에서 겔캐스팅을 완료해야 하고, 재현성 있는 겔캐스팅 공정개발을 위해서는 중합반응제어는 필수적이다. 겔캐스팅에 필요한 최소한의 조작으로는 개시제의 균일혼합, 기포제거, 슬립주입 등의 시간이 필요하다. 중합반응제어 중 가장 큰 외부적인 요인은 슬립의 겔보기 점도이다. 슬립의 점도가 높아지면 개시제의 균일혼합 및 기포제거에 어려움이 있으며 주입성형시 기포의 혼입이 우려된다. 한편, 개시제 투입시 슬립내의 국부적인 개시제 농도의 구배를 최소화하기 위하여 개시제를 희석하여 투입하지만 지나치게 희석하면 슬립의 고농도 효과가 감소하므로 고려해야 할 사항이다. 또한, 개시제 투입 후 감압에 의한 기포제거는 성형체내의 결함을 제거하기 위해 필수적이지만, 슬립의 감압은 중합 개시시간의 단축효과를 나타내기도 한다. 따라서, 높은 점도의 슬립은 기포제거를 위해 지나친 감압을 초래하기도 하며 기포가 제거되기 전에 중합이 일어나는 공정의 불균일성을 초래할 우려가 높다. 따라서, 겔캐스팅 공정제어 측면에서 고농도 슬립을 낮은 점도로 제조하는 것은 매우 중요함을 알 수 있다.

본 연구에서는 겔캐스팅법의 제조공정 확립을 위하여 보고된 논문^{6,9)}에 이어 분산제의 분자구조가 슬립의 점성특성 및 성형체의 기계적 특성에 미치는 영향을 조사하고자 한다. 구체적으로, 분산제의 분자구조 및 모노머와 분산제의 양변화에 대하여 슬립의 점성특성과, 성형체의 가공성 제어를 위하여 제어된 슬립으로부터 제조한 성형체의 상대밀도와 기계적 특성에 대하여 중점적으로 연구하였다.

2. 실험

겔캐스팅 실험에 사용된 질화규소의 조성은 93SN4Y3A(93Si₃N₄-4Y₂O₃-3Al₂O₃; wt%)이었다. 실험방법은

고된 논문^{6,9)}과 동일하게 하였으며, 슬립의 농도, 분산제의 종류, 분산제와 모노머의 함량변화에 따라 슬립을 제조하였다. 예비혼합액을 준비한 후 93SN4Y3A 분말을 가하여 슬립을 제조하였다. 슬립의 점도는 탈포 후 측정하였으며, 개시제와 필요량의 촉매를 혼합한 후 50°C, 30분 중합하여 겔캐스팅 성형체를 제조하였다. 성형체는 건조 후 가공하여 기계적 특성을 평가하였다.

2.1. 원료

세라믹 원료는 Si₃N₄(Ube, SN-E10, Japan), Y₂O₃(H.C. Starck, Fine Grade, German), Al₂O₃(Sumitomo, AES-11C, Japan)를 사용하였다. 분산제는 PMAA(Darvan-C: R.T. Vamderbilt Co., Norworwalk, CT., Mw=15,000, polymethyl methacrylic acid, ammonum salt)와 PAA(Ceraspere 5468cF: poly acrylic acid, ammonium salt; SANNOPCO KOREA, Korea) PAAm(HS5066: poly acrylic acid, amine salt; SANNOPCO KOREA, Korea)를 사용하였으며, 분자구조는 Fig. 1과 같다. 모노머는 acrylamide(시약급, Yakuri, Japan)와 N,N-dimethylene-bis-acrylamide(시약특급, Aldrich, U.S.A.)의 혼합물(후자는 가교를 형성하는 성분, 3D: network 형성제, 모노머의 4%), 중합개시제로서 ammonium persulfate(시약급, Kanto, Japan) 촉매로서는 tetramethyl-ethylene-diamine(시약특급, Aldrich, U.S.A.)을 사용하였다.

2.2. 겔화유도시간 확보

중합의 중합속도를 보면,¹⁰⁾ 첫 단계에서는 모노머가 고분자로 전환되지만 분자량이 낮은 상태로 아직 겔화가 일어나지 않은 범위이고 점도는 낮다. 본 연구에서는 이 구간은 겔화유도구간이라 부른다. 그러나, 일정 전환율을 넘으면서 자가촉진(autoacceleration)에 의해 급격하게 분자량이 커지면서 겔화가 진행하여 점도가 급증하는 현상을 나타낸다. 따라서, 중합반응을 겔캐스팅에 적용하기 위해서는 겔화가 일어나지 않는 단계에서 겔캐스팅

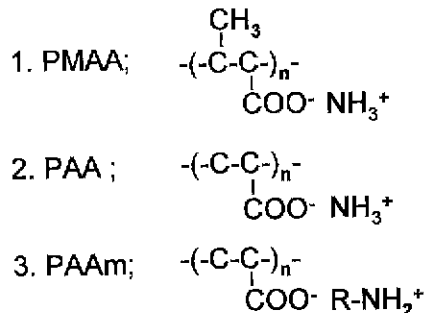


Fig. 1. Molecular structure of polymer dispersant.

을 완료해야 한다. 겔캐스팅에 필요한 최소한의 조작시간으로서 20~30분을 확보하고자 하였으며, 질화유도시간 조절을 위하여 개시제와 필요에 따라 촉매의 양을 조절하였다. PMAA 분산제를 사용한 슬립의 경우 2.5 g/L의 개시제와 0.1 g/L의 촉매를 투입하였고, PAA의 경우 3.0 g/L의 개시제를 투입하였으며, PAAm의 경우 0.1~0.5 g/L의 개시제를 투입하였다. 개시제와 촉매는 약 3%로 희석하여 사용하였다.

2.3. 측정

2.3.1. 점도

슬립의 점도는 B형 점도계(Brookfield, DV-II U.S.A.)를 이용하여 전단속도 별로 점도를 측정하였으며, 묽은 현탁액의 점도는 모세관 점도계를 사용하였다.

2.3.2. 입자의 유효체적

아인스타인 점도식을 이용하여 현탁액의 농도를 5 vol% 이하에서 입자의 유효체적을 측정하였다.¹¹⁾

$$\eta_{rel} = 1 + 2.5\phi_{eff}$$

$$\phi_{eff} = \phi_s (1 + \Delta/R)^3$$

단, η_{rel} : 현탁액의 상대점도(현탁액과 분산매의 점도 비)

ϕ_{eff} : 유효체적 분율

ϕ_s : 실제 입자의 체적 분율

Δ : 입자의 유효두께

R: 입자의 반경

2.3.3. 성형체의 밀도 및 강도 측정

본 연구에서 유기물을 포함한 상태에서 상대밀도의 계산은 무기물의 패킹상태가 같다고 하여도 유기물의 양변화에 따라서 달라지므로, 모든 성형체의 상대밀도는 유기물을 제외한 순수한 무기물만의 상대밀도로 비교하고자 하였다.

성형체의 기계적 특성을 측정하기 위하여 인스트롱(Instron 1122, U.S.A.)을 사용하였으며, cross head speed는 0.5 mm/min으로 하였다. 시편의 인장강도와 변형율을 시편의 직경방향 압축시험(diametral compression test)을 실시하였다. 시편의 크기는 직경 약 20 mm, 두께는 약 6 mm이었으며, 시편의 인장응력을 구하는 식은 다음과 같다.

$$\sigma = 2P/(\pi \Delta \cdot t)$$

단, σ : 인장응력, P: 적용응력, D: 시편의 직경, t: 시편의 두께이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 슬립의 점성특성

요약화회지

입자의 분산상태에서 첨가된 유기물에 의해 슬립의 점성특성에 미치는 영향을 보기 위하여 분산제의 분자구조와 분산제와 모노머의 구성비율이 슬립의 점성거동에 미치는 영향에 대하여 조사하고자 한다. 수계 슬립의 분산제들은 각 분말의 표면하전 특성이나 유기물의 흡착특성에 크게 의존한다. 각 분말의 등전점(IEP: isoelectric point)은 Si_3N_4 의 경우 pH 6.5~7, Al_2O_3 의 경우 약 pH 8, Y_2O_3 의 경우 약 pH 8.5~9으로 보고되어 있다.^{12,13)} 본 연구에서 제조된 슬립의 pH가 약 9.5~10으로 나타나고 있고 안정한 상태의 분산에 도달하기 위해서는 분산제가 다소 필요한 것으로 예상할 수 있다. 실제 각 분말을 혼합한 93SN4Y3A 분말의 침강 안정성은 약 0.03 wt% 이상의 분산제를 첨가하면 분산 안정성이 나타나기 시작하였다.

슬립의 농도변화에 대한 슬립의 점성을 파악하기 위하여, 사용한 유기물은 모노머는 150 g/L, 분산제는 0.3 wt%로 일정하게 하였으며 분산제가 PMAA인 경우 고체입자의 농도 변화를 41~46 vol%, PAA와 PAAm인 경우 43~47 vol%에서 슬립의 점성을 조사하여 Fig. 2에 나타내었다. 한편, 슬립을 제조할 때 조성물에 분말을 첨가하지 않은 예비혼합액(분산제/모노머/물)의 점도를 측정한 결과, 분산제의 종류와 양, 그리고 모노머의 양에 관계없이 1~1.5 cP로 나타났으며, 거의 물의 점도에 유사한 수준이었다. 따라서, 슬립의 점도변화는 유기물 흡착층을 가진 입자간 상호작용에 의하여 나타난 것으로 추정된다. 분산제를 0.3 wt% 사용한 46 vol% 슬립의 점도를 보면, PMAA를 사용한 경우 12800 cP, PAA를 사용한 슬립은 950 cP, 그리고 PAAm을 사용한 경우는 570 cP를 나타내고 있어, PAAm을 사용한 슬립의 점도

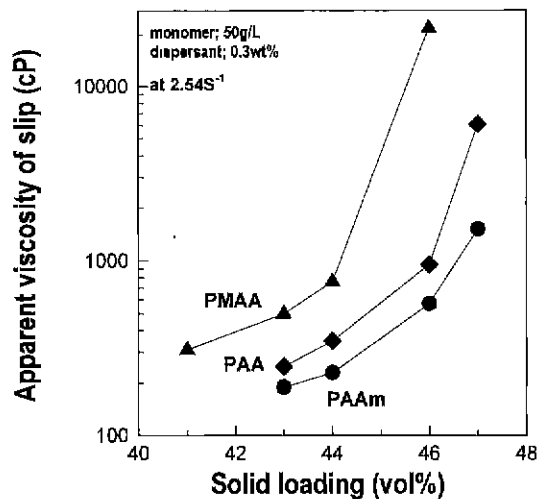


Fig. 2. Apparent viscosity of slip vs. solid loading.

가 PMAA를 사용한 경우에 비하여 약 1/20로 낮은 점도를 나타내고 있었다. 슬립의 점도는 PMAA 분산제를 사용한 슬립의 점도는 상당히 높게 나타났으며 PAA와 PAAm 분산제를 사용한 슬립의 점도는 비교적 낮게 나타났다.

분산제의 양변화에 대한 슬립의 점성을 파악하기 위하여 모노머 50 g/L, 고체농도 46 vol%와 분산제양 0.1~1.0 wt% 범위에서 슬립의 점성을 조사하고 Fig. 3에 나타내었다. PMAA를 사용한 슬립은 모두 10000 cP 이상의 높은 점도를 나타내었고, PAA의 경우는 600~6000 cP, PAAm의 경우는 450~2450 cP를 나타내고 있었다. 슬립의 점도는 Fig. 2에서와 동일한 경향을 가지고, PMAA > PAA > PAAm 분산제의 순서로 나타났다.

분산제의 분자구조가 슬립의 점성에 미치는 효과를 조사하기 위하여 PMAA, PAA, PAAm의 비점도를 조사한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 비점도는 분산제가 용매중에서 일으키는 점도의 상승율을 나타내는 것이다. 용액의 점도는 분산제 농도에 의해 변하고 단위농도에서 점도의 증가율을 환원점도라고 하고 농도를 "0"으로 외삽한 값을 고유점도라 한다.¹⁴⁾ 이때, 환원점도의 의미는 일정농도에서 분산제들 사이의 상호작용에 의해 일으키는 점도증가율을 각 분자로 평균한 것이고, 고유점도는 독립한 분산제가 독자적으로 일으키는 영향이다. 결과적으로 분산제 상호간에 미치는 상호작용은 PMAA > PAA > PAAm의 순서로 나타남을 알 수 있고, 이로 인하여 제조된 슬립의 점도가 크게 차이가 나고 있

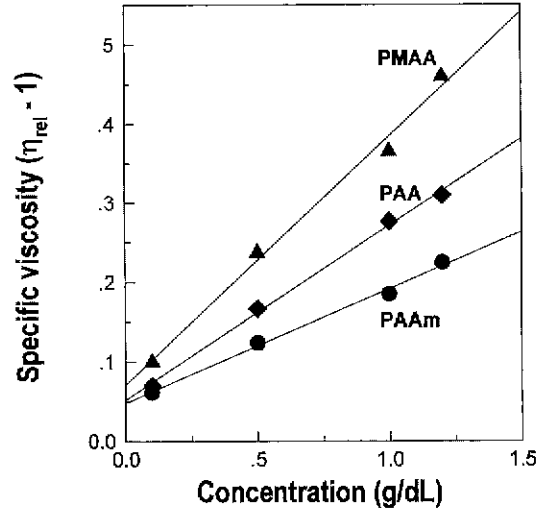


Fig. 4. Specific viscosity of dispersant vs. concentration.

음을 어느 정도 유추해 볼 수 있다.

46 vol%의 고체입자 농도에서 PAAm 0~1.0 wt% 범위와 모노머 25~150 g/L의 범위에 대하여 2.54 S⁻¹의 전단속도에서 슬립의 점성변화를 조사하고 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 슬립의 점성은 전반적으로 분산제와 모노머의 양 모두에 의해 변화하고 있었다. 모노머의 양이 일정한 상태에서 분산제의 양이 증가함에 따라 슬립의 점성은 높아지고 있으며, 또한, 분산제의 양이 일정

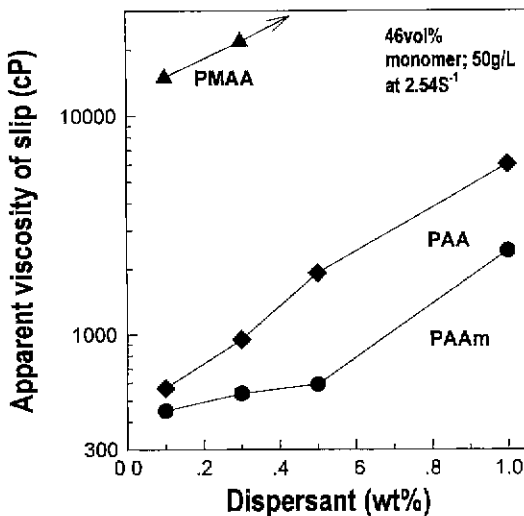


Fig. 3. Apparent viscosity of slip vs. amount of dispersant.

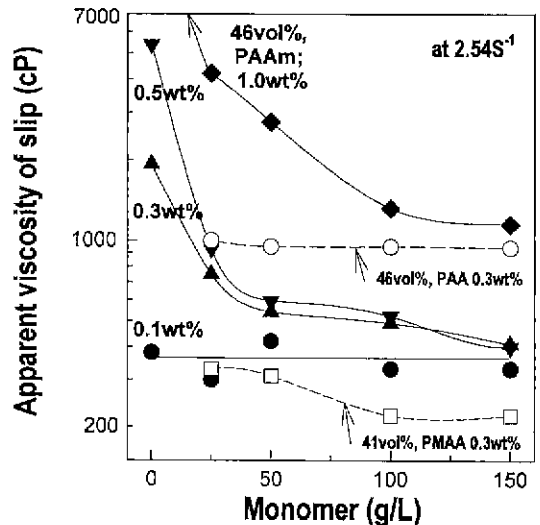


Fig. 5. Apparent viscosity of slip vs. monomer concentration. Dispersant ; 0.1 wt%=2.9 g/L, 0.3 wt%=8.8 g/L, 0.5 wt%=14.7 g/L, 1.0 wt%=29.8 g/L.

한 상태에서 모노머의 양이 증가할수록 슬립의 점성은 낮아지고 있다. 슬립에 분산제만을 첨가한 경우 분산제의 양이 증가함에 따라 슬립의 점도는 크게 증가하였다. 분산제의 양이 0.3~0.5 wt%에서는 슬립의 점성은 약 2000~6400 cP로 크게 증가하였으며 분산제양이 1.0 wt%에서는 슬립의 제조가 불가능하였다. 그러나, 슬립에 분산제와 모노머가 동시에 첨가되면서 슬립의 점도는 급격히 감소하였다. 분산제가 1.0 wt%인 경우 슬립의 점도는 모노머양 100~150 g/L에서 약 1500 cP, 0.3~0.5 wt%인 경우 슬립의 점도는 모노머양 50~150 g/L에서 400~600 cP로 나타나, 분산제에 모노머가 첨가되면서 슬립의 점도는 매우 감소하고 있음을 보여주었다. 그러나, 분산제 0.1 wt%에서는 슬립의 점도는 모노머양에 관계없이 200~500 cP로 나타났다. 한편, 슬립의 기포제거와 주입성형시 기포의 포획을 방지하기 위하여 슬립의 점성이 문체시되므로 슬립의 점성은 약 1000 cp 이하의 것이 좋을 것으로 사료된다. 따라서, 슬립의 점성이 1000 cP 이하가 되는 영역을 기준으로 하면, 젤캐스팅에 적절한 슬립의 조성범위는 분산제 0.5 wt% 이하, 모노머 50 g/L 이상의 범위가 추천될 수 있다.

이상과 같이 일정 조성의 무기물을 사용한 슬립의 점성거동은 첨가된 모노머와 분산제의 구성변화에 크게 영향을 받고 있음을 볼 수 있다. 최근 콜로이드 현탁액의 응용성을 고려하여 현탁액이나 슬립을 제조할 때 2종이상의 유기물을 사용하고 있으며 사용한 유기물들 사이의 경쟁흡착에 관한 연구가 진행되고 있다.¹⁵⁻¹⁷⁾ 또한, 유기물의 경쟁흡착과 현탁액의 점성의 관계를 규명하고자 하는 노력도 많이 진행되고 있다. 그 예로서, 분산된 고농도 슬립의 점성거동을 입자의 유기물 흡착층의 두께에 의한 상호작용으로 해석하고자 하는 연구 사례를 볼 수 있다.^{18,19)} 입자의 분산을 위하여 유기물 흡착층이 필요하지만, 슬립의 점성거동은 입자간 거리가 흡착층의 상호작용 범위까지 가까워지거나 유기물 흡착층의 두께가 입자간 거리보다 커진다면 입자간 상호작용에 의해 영향을 받게된다.

Fig. 5의 유기물의 구성변화에 따라 나타난 46 vol% 슬립의 점성변화는 모노머와 분산제 사이의 경쟁흡착에 의한 것으로 보인다. 따라서, 유기물의 구성변화에 따라 입자표면에 아크릴아마이드 모노머와 PAAm 분산제의 경쟁흡착에 의해 형성된 흡착층의 두께를 아인스타인의 점도식을 이용하여 구하였고^{11,7-18)} 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 입자표면의 유기물 흡착층 두께는 저농도 현탁액의 점도를 이용하여 입자의 부피와 유기물 흡착층을 가진 입자의 겉보기 부피와의 차이로부터 계산하였으며, 다음과 같은 사항을 가정하였다. 첫째, 입자는 모노크기인 것, 둘째 흡착한 유기물이 입자표면에 균일하게

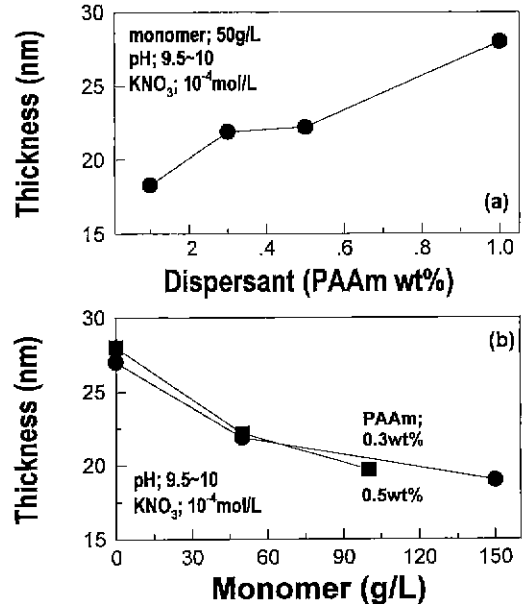


Fig. 6. Thickness of absorbed layer on particle vs. amounts of dispersant (a) and monomer (b).

흡착한 것, 그리고 저농도 현탁액에서의 입자표면의 흡착층 두께와 고농도 슬립에서의 흡착층 두께는 동일하다고 가정하고 고찰하였다. 유기물흡착층의 두께는 모노머 농도 50 g/L일 때 분산제양이 증가함에 따라 약 17 nm에서 28 nm로 증가하였고, 분산제양이 분말에 대하여 0.3~0.5 wt%일 때 모노머의 양이 증가함에 따라 약 28 nm에서 약 20 nm로 감소하였다. 아크릴아마이드의 크기는 약 5.23 Å이고 폴리아크릴산 고분자전해질 분산제의 크기는 분자량이 약 15000일 경우 최대 53 nm로 나타나, 고분자전해질 분산제의 크기는 아크릴아마이드 모노머의 약 100배임을 알 수 있다. 일반적으로 고분자가 입자표면에 흡착할 때 loop나 train의 형태로 흡착하므로 흡착층의 두께는 고분자의 최대길이보다는 작다. 한편, 평균입경이 0.4 μm, 0.5 μm, 0.6 μm인 입자로 구성된 슬립중 입자간 거리(H)를 구하여 보면 Table 1과 같다.²⁰⁾ 슬립을 제조할 때 사용한 93SN4Y3A의 입자크기는 입도분석결과 약 0.63 μm였으며 슬립을 제조하기 위하여 약 20시간 밀링 후의 입자크기는 약 0.44 μm(비표면적은 12.36 m²/g)로 나타났다. 결국, 슬립중 입자간 거리는 고농도일수록, 입자의 크기가 작아질수록 입자간 거리는 가까워지고 있음을 볼 수 있다. 46 vol% 슬립에서 입자간 거리는 약 10~20 nm인 것을 보면 이 사이에 유기물 흡착층(약 20~30 nm)의 겹침에 의한 상호작용은 점성에 크게 관여할 것으로 사료된다. 또한, 입자표면의 유기물 흡착층의 두께에 미치는 요인으로서 주

Table 1. Calculated Mean Interparticle Distance (H) vs. Volume Fraction (F) of Spherical Particle in an Idealized Slip.²⁰⁰ Where, D Stands for a Particle Diameter

| size (μm) conc. (vol%) | 0.6 | 0.5 | 0.4 |
|---------------------------|---------|---------|---------|
| 41 | 27 nm | 22.5 nm | 18 nm |
| 43 | 23.6 nm | 19.6 nm | 15.7 nm |
| 46 | 18.9 nm | 15.8 nm | 12.6 nm |

$$H = D \left\{ \left(\frac{1}{3\pi F} + \frac{5}{6} \right)^{0.5} - 1 \right\}$$

로 고분자의 분자구조 및 분자량과 고분자의 흡착량 등이 매우 중요한 인자로 예상되고 있다. 따라서, 미립자의 고농도 슬립을 제조하기 위하여 유기물 흡착층의 상호작용에 미치는 요인을 심도있게 고려할 필요성이 강조된다. 이러한 관점에서 모노머와 분산제의 적절한 비율조절과 적절한 분산제의 선택 및 디자인에 의해 슬립의 점도를 낮출 수 있으며, 이는 슬립의 고체입자의 농도를 높이는 방법을 추론할 수 있다고 판단된다.

3.2. 겔캐스팅 성형체의 상대밀도 및 기계적 특성

먼저, 분산제의 구조변화에 따른 슬립 구성성분이 중합 후 성형체의 밀도에 미치는 영향에 대하여 검토하고자 한다. Fig. 7을 보면, 모노머 50 g/L와 분산제 0.3 wt%인 슬립에서 고체농도가 높아질수록 분산제의 종류에 관계없이 겔캐스팅 성형체의 상대밀도는 증가하는 경향을 나타나고 있음을 볼 수 있었다. PMAA 분산제를

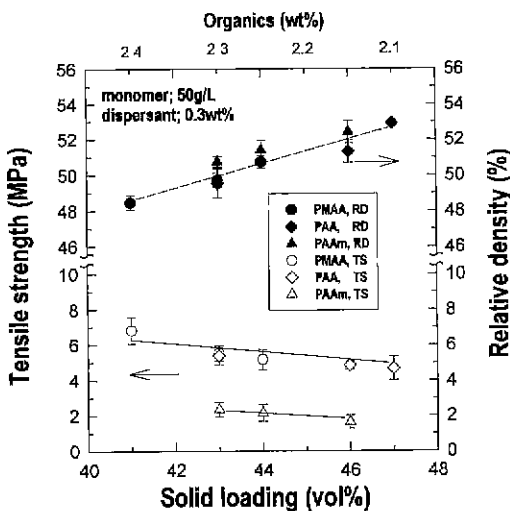


Fig. 7. Tensile strength (TS) and relative density (RD) of GB vs. solid loading.

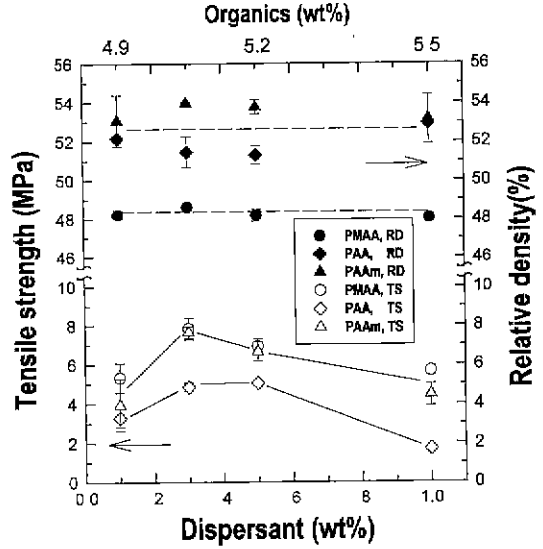


Fig. 8. Tensile stress and relative density of GB vs. amount of dispersant. PAAm : 46 vol%, monomer; 150 g/L. PAA : 46 vol%, monomer; 50 g/L. PMMA : 41 vol%, monomer; 50 g/L.

사용한 슬립의 경우 성형체의 상대밀도는 48.3~51%를 나타내고, PAA와 PAAm 분산제를 사용한 슬립의 경우 성형체의 상대밀도는 50.5~52.5%를 나타내고 있었다.

슬립 중 분산제의 양변화에 따른 성형체의 상대밀도는 Fig. 8에서와 같고, 분산제의 양에는 그다지 의존성을 나타내지 않았다. 그러나, PMAA 분산제를 사용한 슬립의 경우 무기물 농도는 (41 vol%이고 모노머는 50 g/L)였으며 성형체의 상대밀도는 47.5~48.5%를 나타내고 있었다. PAA 분산제를 사용한 슬립(46 vol%, 모노머는 50 g/L)과 PAAm 분산제를 사용한 슬립(46 vol%이고 모노머는 150 g/L)으로부터 제조한 성형체의 상대밀도는 약 51~54%를 나타내고 있었다.

슬립 중 모노머의 농도를 변화시킨 경우의 성형체의 상대밀도는 Fig. 9과 같고, PAA와 PAAm 분산제의 농도가 0.3 wt%이고 슬립의 농도가 46 vol%로 고정된 상태에서 분산제의 양변화에 관계없이 성형체의 상대밀도는 약 51~53%로 나타났다. 그러나, PMAA 분산제를 사용한 경우는 슬립의 농도가 41 vol%로 고정된 상태에서 모노머의 양변화에 관계없이 성형체의 상대밀도는 약 48%로 나타났다.

이상의 결과를 요약하면, 성형체의 밀도는 분산제 양변화나 모노머 양변화에는 그다지 변화하지 않았으나, 슬립농도에 크게 의존하고, 슬립의 고농도화는 분산제의 종류에 따라 결정되고 있었다.

한편, 슬립의 조성과 질화유도시간 제어에 따라 투입

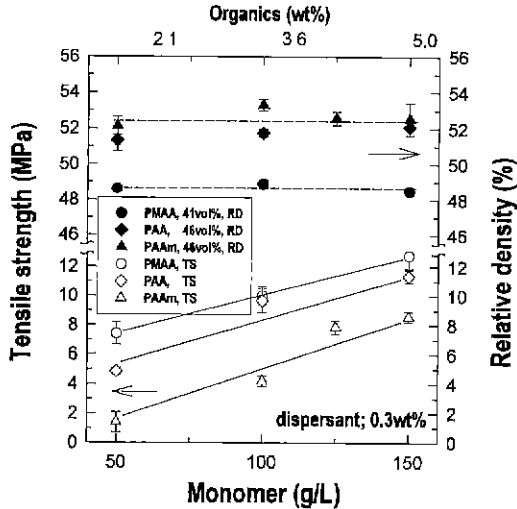


Fig. 9. Tensile strength and relative density of GB vs. monomer concentration.

한 개시제의 양은 아크릴아마이드 중합반응의 고분자 전환율과 중합율(분자량)에 영향을 주고 이는 젤캐스팅 성형체의 기계적 특성과 밀접한 관계가 있다. 따라서, 본 연구에서는 개시제의 양은 실험방법에 언급한 것과 같이 젤화유도시간 제어가 가능한 범위에서 동일 분산제를 사용한 슬립 계열에서는 같은 양의 개시제를 투입 (PMAA; 2.5 g/L의 개시제와 0.1 g/L의 촉매, PAA; 3.0 g/L의 개시제, PAAm; 0.1~0.5 g/L의 개시제)하였다.

슬립의 고체농도 변화에 따라 젤캐스팅 성형체의 기계적 특성에 대하여 조사한 결과 Fig. 7과 같은 결과를 얻었다. 슬립의 조성은 모노머 50 g/L, 분산제는 무기물에 대하여 0.3 wt% 첨가되었다. 전체적으로 슬립 중 고체의 농도에 관계없이 인장강도와 변형율은 큰 변화가 없는 것으로 나타났다. PMAA와 PAA를 사용한 성형체의 인장강도와 변형율은 각각 약 5 MPa과 3.5%를 나타내었고, PAAm을 사용한 경우는 약 2 MPa과 약 2%의 변형율을 나타내었다. 따라서, PMAA와 PAA 분산제를 사용한 경우가 기계적 특성이 높게 나타나고 있었다. 이는 젤캐스팅 공정제어를 위해 사용 가능한 개시제의 양이 다르기 때문에 고분자 중합시 고분자 전환율과 중합율(분자량)에 영향을 준 결과로 사료된다.

41 vol%의 고체농도, 50 g/L에서 PMAA 분산제, 46 vol%, 50 g/L에서 PAA 분산제, 46 vol%, 150 g/L에서 PAAm 분산제의 농도를 각각 0.1~1.0% 변화시키기에 따라 기계적 특성의 결과를 Fig. 8에 나타내었다. PMAA 분산제의 농도변화에 따라 인장강도는 약 5~8 MPa, 변형율은 약 3.0~3.5% 변화하였고, PAA 분산제의 농도변화의 범위에서 2~5 MPa, 변형율은 약 2%로 나타났다.

또한, 46 vol%의 고체농도, 150 g/L에서 PAAm 분산제의 농도변화에 따라 인장강도는 5~8 MPa, 변형율은 3~7% 변화하였다. 또한, 분산제의 양변화에 따라 인장강도의 최대점이 나타나고 있으나 여기에 대한 연구는 더욱 진행되어야 할 것으로 사료된다.

모노머의 농도를 50~150 g/L로 변화시켜 성형체의 기계적 특성을 조사한 결과, Fig. 9와 같이 모노머의 농도가 증가할수록 분산제의 종류에 관계없이 성형체의 인장강도와 변형율은 직선적으로 2~12 MPa과 약 2~5%의 범위에서 크게 증가하였다. 그러나, 동일한 모노머의 농도에서는 PAAm < PAA < PMAA 분산제의 순서로 인장강도가 높은 것을 알 수 있었다. 이는 분산제에 따라 Fig. 7에서와 같이 젤캐스팅 공정제어를 위해 사용 가능한 개시제의 양이 다르기 때문인 것으로 사료된다.

이상의 결과를 요약하면, 슬립에 투입한 개시제의 양은 아크릴아마이드 중합반응의 고분자 전환율과 중합율($R_p \propto [M][I]^{1/2}$, [M]; 모노머의 농도, [I]; 개시제의 농도)에 영향을 주고 이는 젤캐스팅 성형체의 기계적 특성과 밀접한 관계가 있음을 확인하였다. 본 연구에서는 동일 계열의 분산제에는 같은 양의 개시제를 투입하였으므로 기계적 강도는 전적으로 모노머의 농도에 의존하고 있었으며, 슬립의 농도 및 분산제의 양에는 크게 변하지 않음을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 젤캐스팅법의 제조공정 확립을 위하여 분산제의 분자구조가 슬립의 점성특성 및 성형체의 상대밀도와 기계적 특성에 미치는 영향을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 젤캐스팅 슬립의 점성은 분산제의 분자구조에 크게 의존하였다. PMAA가 가장 높은 점성을 나타냈으며, 상대적으로 PAA 및 PAAm 분산제는 낮은 점도를 나타내어 고농도의 슬립을 제조할 수 있었다. 또한, 슬립의 점성은 모노머와 분산제의 구성비율에 크게 의존하였다.
2. 성형체의 상대밀도는 슬립의 농도에 크게 의존하였으며, 분산제양과 모노머의 양변화에는 그다지 변화가 없었다.
3. 젤캐스팅 성형체의 기계적 특성은 크게 모노머의 농도에 의존하였으며, 분산제양과 슬립의 농도에는 큰 변화가 없었다.

감사의 글

본 연구에 많은 토론을 하여 주신 나고야공업대학 세

라믹연구실 Minoru Takahashi 선생님에게 깊은 감사를 드립니다. 아울러, 고분자종합에 많은 지식을 주신 충남대학교 공업화학과 김 형일교수님께도 깊은 감사를 드립니다.

참고문헌

- 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).
- 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).
- O.O. Omatete, A.C. Young and M.A. Janney, "Investigation of Dilute Gelcasting Alumina Suspensions," *Ceram. Trans.*, **12**, 537-544 (1990).
- O.O. Omatete, "Drying of Gelcast Ceramics," *Ceramic Trans.* **26**, 101-107 (1992)
- M.A. Janney and O.O. Omatete, "Method for Molding Ceramic Powders Using a Water-Based Gel Casting," U.S. Pat. No. 5028362 (1991).
- M.A. Janney and O.O. Omatete. "Method for Molding Ceramic Powders Using a Water-Based Gel Casting Process," U.S. Pat No. 5145908 (1992).
- M. Takahashi and H. Unuma, "Gelcasting", *セラミックス*, **32**(2), 102-105 (1997).
- 류병환, 김은영, 이재도, "세라믹분체 표면에서 아크릴아마이드 중합(제1보)-아크릴아마이드 고분자종합에 의한 질화규소 겔캐스팅 공정제어," *한국요업학회지*, **36**(2), 178-185 (1999).
- 류병환, 김은영, 이재도, "세라믹분체 표면에서 아크릴아마이드 중합(제2보)-MeOH가 질화규소 겔캐스팅에 미치는 영향," *한국요업학회지*, **36**(2), 220-224 (1999).
- George Odian, "Principles of Polymerization," 3rd ed., chapter 3. Radical Chain Polymerization, pp. 198-334, John Wiley & Sons, Inc., (1991).
- Paul C. Hiemenz, "Principles of Colloid and Surface Chemistry," 2nd. Ed., chapter 4 The Viscosity of Dilute Dispersion. pp. 169-222, Marcel Dekker, Inc., (1986).
- M. Yasrebi, M. Ziomek-Moroz, W. Kemp and D. H. Sturgis, "Role of Particle Dissolution in the Stability of Binary Ytria-Silica Colloidal Suspensions," *J. Am. Soc.*, **79**(5) 1223-27 (1996).
- V.A. Hackley, R. Premachandran and S.G. Malghan, "Surface Chemical Interactions of Si₃N₄ with Polyelectrolyte Deflocculants," *Key Eng. Mat.* **89-91**, 679-682 (1994).
- 中川鶴太郎. "レオロジー," 2nd ed, 液體物質の粘性, pp 106-156, 岩波全書, 1989; R.D Vold and M.J. Vold, "Colloid and Interface Chemistry," chapter 15. Solution Properties of Polyelectrolyte, pp.493-525, Addison-Wesley Pub Co., London · Sydney, 1983.
- P.C. Hidber, T.J. Graul and L.J. Gauckler, "Competitive Adsorption of Citric Acid and Poly(vinyl alcohol) on to Alumina and Its Influence on the Binder Migration During Drying," *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**(7), 1775-80 (1995).
- K. Ishiduki and K. Esumi, "Adsorption Characteristics of Poly(acrylic acid) and Poly(vinyl pyrrolidone) on Alumina from Their Mixture in Aqueous Solution," *J. Colloid and Int. Sci.*, **185**, 274-277 (1997).
- T. Sato, "Stabilization of Colloidal Dispersion by Polymer Adsorption," Surfactant Series vol. 9, Chapter 1. Adsorption of Polymers from Solution, pp. 1-36, Marcel Dekker Inc., New York, 1982.
- Y. Ngoyhai *et al.* "Estimation of Gelatin Layer Thickness on Polystyrene Particles by Viscometric Study," *J. Colloid and Int. Sci.*, **193**, 307-311 (1997).
- H. Unuma and M. Takahahi *et al.*, "Adsorption Behavior of Dispersant Molecules & Rheological Properties of Highly Concentrated Alumina Slurries," *J. Soc. Powder Technology, Jap.*, **35**, 25-30 (1998)
- H.A. Barner, J.F. Hutton and K. Walter, "An Introduction to Rheology," Chapter 7. Rheology of Suspension. pp. 115-139, Elsevier, Amsterdam, 1989.