

이력이 고분자 재료 안으로의 확산 및 용해에 미치는 영향

윤재동*, 차성운**, 최광용***, 조현종****

Effects of Previous History on Diffusivity and Solubility of Gas in the Polymer Matrix

Jae Dong Yoon*, Sung Woon Cha**, Kwang Yong Choi***, and Hyun Jong Cho****

ABSTRACT

An important process for making a new class of polymeric material is called microcellular plastics invented at the Massachusetts Institute of Technology. Many researches for microcellular plastics have been done in various ways and fields. But a research for the polymer which has previous history has not been tried yet. In this paper, weight gain of CO₂ was measured in a polymer matrix which had previous history and no history. In each case, experimental data for solubility and diffusivity was shown. A model for CO₂ solution process in molecular range was made. The conclusion of this paper is that the previous history has an effect on diffusivity but not solubility and the previous history made by CO₂ in supercritical state makes diffusivity of CO₂ larger.

Key Words : Microcellular foam (초미세 발포), previous history (이력), solubility (용해도), diffusivity (확산도)

기호설명

D : 확산 계수 (cm²/s)

t : 확산 시간 (sec)

L : 확산 거리 (mm)

1. 서론

고분자 재료 산업은 베크라이트의 출현부터 과학이 급속도로 발전하는 현재에 이르기까지 수많은 응용품들이 만들어 질 정도로 빠른 속도로 진보하고 있다. 또한 고분자 제품은 공업 기술의 발전과 석유화학공업의 발달로 인해 대량으로 저렴하게 공

급되고 있다. 고분자 재료는 양산성, 경량성, 전기 절연성 등에서 다른 재료와는 다른 특성을 가지고 있어 기존의 용도는 물론, 많은 새로운 용도로서 개척되었다⁽¹⁾.

그러나 고분자 제품은 다른 재료에 비해 제품비중에서 재료비가 차지하는 비율이 매우 크다는 단점이 있어 재료비를 줄이려는 많은 연구가 시도되었다. 이러한 요구에 의해 고분자 발포 기술이 만들어지게 되었다. 하지만 이 발포된 고분자 재료도 기포의 크기 분포가 매우 불균일하고, 발포시키지 않은 고분자 재료에 비하여 강도와 인성이 낮다는 문제점이 있다. 따라서 재료의 양을 줄이면서도 기계적 특성을 유지하거나 향상시킬 수 있는 기술의

* 연세대 대학원 기계공학과

** 연세대 기계전자공학부

*** 연세대 대학원 기계공학과

**** 현대 자동차

필요성이 대두되었다. 그 결과 초미세 발포라고 불리는(microcellular foamed plastics) 새로운 고분자 발포법이 개발되었다. 초미세 발포 고분자 재료는 신성된 매우 많은 수의 기포들로 인해 충격 흡수력 및 인성이 향상된 성질을 갖게 된다. 초미세 발포 고분자는 많은 새로운 가능성을 제공하지만, 아직 초보 단계에 있기 때문에 기본적인 과학적, 기술적 질문에 명확한 답을 주지 못하는 부분이 많으며, 더 연구되어야 할 부분도 많다^(2,3,4). 이 중에서 초미세 발포에 가장 큰 영향을 주는 용해도 및 확산도에 대한 연구가 선행되어야 한다. 용해도는 고분자 재료에 용해되는 가스의 양을 나타내는 양이고 확산도는 얼마 정도의 시간에 가스가 들어가는 지를 나타내는 양이다. 초미세 발포 기술이 생산성을 갖기 위해서는 많은 양의 가스가 빠른 시간 내에 용해되어야 한다. 따라서 가스를 빠른 시간 내에 많이 용해시키기 위한 연구가 수행되어야 한다. 이 논문에서는 이러한 영향을 주는 인자로 가스의 용해 이력을 선정하였으며 가스가 한번 용해되었던 시편 즉 이력을 가진 시편에 가스의 용해도와 확산도가 어떻게 변화하는 지를 알아보았다. 여기서 말하는 이력(previous history)이란 고압 하에서 고분자 재료에 가스를 용해시킨 후 발포시키지 않고 가스를 제거시키는 것을 의미한다.

2. 초미세 발포

금속이나 세라믹과 같은 재료로 만든 제품보다 고분자 재료로 만든 제품은 재료비가 차지하는 비율이 매우 크기 때문에 재료 비용을 줄이는 것이 필요하게 된다. 이러한 요구에서 발포 고분자가 만들어지게 되었다. 발포 고분자 재료는 고분자 조직과 기포로 구성된다. 발포 구조는 비록 제조 비용이 더 들기는 해도, 무게와 재료비를 줄일 수 있는 이점이 있다.

하지만 발포 물질을 이용한 발포 고분자 재료는 기포의 크기 분포가 매우 불균일하고, 표면이 깨끗하게 처리되지 않으며, 발포시키지 않은 고분자 재료에 비하여 강도와 인성이 낮고, 사용하는 발포 물질이 환경에 유해하다는 단점을 갖는다. 이러한 관점을 해결한 것이 초미세 발포 고분자(microcellular foamed plastics)이다. 초미세 발포 플라스틱은 10^9 cells/cm³ 보다 큰 기포밀도(10^9 - 10^{15}

cells/cm³)와 10 μ m보다 더 작은 기포크기(0.1-10 μ m)를 갖는다. 밀도 감소율은 30-50%이고, 10-90%도 가능하다^(5,6). Fig. 1은 폴리카보네이트(polycarbonate; PC)를 초미세 발포한 후 그 재료의 단면을 1500배로 확대한 SEM(Scanning Electron Microscopy) 사진이다.

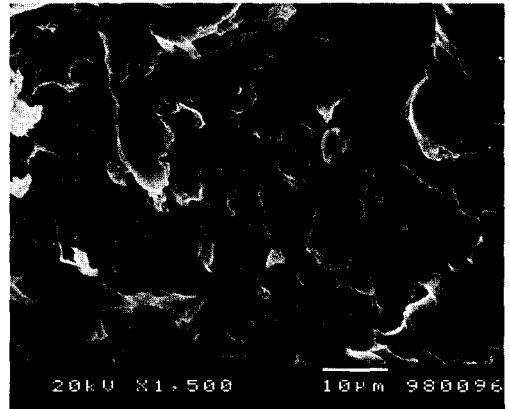


Fig. 1 SEM (Scanning Electron Microscope) of microcellular foamed PC (Polycarbonate) (X 1500).

균일하게 가스를 고분자 재료 내부에 분포시키기 위해, 고압에서 가스를 고분자 재료 내에 포화시켜 고분자/가스 용액을 만든다. 가스가 포화되면, 고분자 재료 내부에서 각 부분이 용해 평형을 이루게 되므로, 전 영역에 있어서 가스가 고르게 분포된다. 그 다음 압력을 낮추거나, 온도를 높이면, 갑자기 용해도가 떨어지게 되고, 이것에 의해 열역학적 불안정성이 유도된다. 용해된 가스는 더 이상 용해된 상태로 유지되지 못하고 기체로 상변화를 일으키며, 고분자 재료 내에 핵이 생성되고 성장하여, 수많은 기포가 만들어진다.

초미세 발포 고분자 재료는 균질성이 우수하고 많은 작은 기포로 구성되어서 기계적 특성의 손상이 재료비를 아낄 수 있다. 초미세 발포 재료는 높은 충격강도, 높은 인성, 낮은 열전도율을 나타낼 뿐만 아니라 동일 부피의 제품을 적은 무게로 만들 수 있기 때문에 음식 포장재, 항공기, 자동차, 안전모, 운동 장비, 안전모 등에서 혁신적인 활용이 예상된다.

3. 이론

3.1 확산도

확산은 서로 다른 물질 사이에 분자들의 이동, 혹은 혼합되는 현상으로 분자들의 무질서한 운동에 의하여 생겨나는 현상이다. 고분자(polymer) 속에서의 기체의 확산은 매우 느리다. 일례로서 상온 상태의 열가스성수지 안으로의 이산화탄소의 확산도는 약 5×10^{-8} cm²/sec이다. 여기서 확산도(diffusivity)는 어떤 물질이 얼마나 빨리 확산되어 섞이는가의 속도를 나타내는 것이다. 확산도는 평균자유행로와 평균분자속도에 비례한다⁽⁷⁾. 즉 단위시간당 확산된 면적으로 볼 수 있다. 따라서 확산거리를 L, 확산시간을 t라고 하면, 확산도 $D=L^2/t$ 로 표현된다. 단위는 cm²/sec이다. 이번 실험에서 확산거리 L은 일차원적으로 해석하여 시편 두께의 $\frac{1}{2}$ 로 한다.

이번 연구에서 확산되는 경향을 알아보기 위해, 포화상태가 아닌 어느 한 시점에서 용매에 용해된 용질의 양을 나타내는 Weight gain을 측정한다. Weight gain은 고분자 재료의 단위 질량(g)당 용해된 가스의 질량(g)으로 산출했다. 이산화탄소가 용질에 해당되고, 고분자 재료가 용매이다.

4. 고분자에의 이산화탄소의 용해 및 재용해 과정의 모델

비결정형 고분자 재료에 고온, 고압의 환경을 만들어 주면, 고분자 재료 내의 빈 공간의 크기와 형태는 외부환경으로 인해 변동이 생기게 된다. 고분자 내부와 외부의 높은 포텐셜에너지 차에 기인해서 외부 공간을 차지하고 있던 가스분자들이 고분자 내의 사슬 사이의 공간을 통해 침투한다. 비결정형 고분자 재료는 저온에서 영겨있는 분자끼리는 분자간 힘에 의해 굳게 유지되고 단단한 유리모양의 고체상태를 나타낸다. 고분자의 분자 사슬들은 불규칙하게 영겨있고, 이와 같은 상태에서는 골격분자사슬의 운동은 일어나지 않으나 결사슬들은 어느 정도 저온에서 운동성을 갖고 있다. 유리상태인 고분자 재료에 높은 압력을 지속적으로 외부에서 가해주게 되면, 고분자 재료 내의 사슬에는 다음과 같은 변화가 나타난다^(8,9).

첫째, 결사슬들의 회전운동과 같은 유동성을 가지고 있어서 가스분자들이 확산이 용이한 방향으로

움직인다.

둘째, 골격사슬의 원자들 사이에는 강한 인력이 작용하고 있다. 하지만 외력에 의해서 그 가운데 결합력이 약한 원자간에 결합각의 변화 및 결합길이의 변화가 일어난다. 이와 같은 변형은 외력을 가하면 동시에 일어나고 외력이 제거되면 곧 복원하려는 경향을 보인다. 이러한 결합각과 결합길이의 변화에 의해서 가스분자들이 확산될 수 있는 공간이 커진다.

위와 같은 고분자 내부의 공간적인 변화로 인해 기체 분자는 빈 공간에서 활발하게 움직이다가 다른 공간으로 점프한다. 기체 분자의 점프는 빈 공간 사이의 유연한 영역에서 순간적으로 열리는 창을 통해서 이루어진다. 비결정형 고분자 모체에서 기체 확산이 천천히 일어나는 이유는 가스분자들이 accessible volume의 덩어리 안에 갇혀서 오랜 시간을 보내고, 이따금 한 덩어리에서 다른 덩어리로 점프해가기 때문이다. 고분자 모체의 움직임들은 점프에 영향을 준다. 가스분자의 침투 과정은 열적 변동이나 압력의 변화를 통해서 사슬에서 움직임이 생기고 accessible volume의 두 덩어리 사이에 통로가 만들어지면서 시작된다.

통로를 통해 가스분자는 이동하고, 곧바로 통로는 사라진다. 이 점프 절차는 유리전이온도(Tg) 이하의 고분자뿐만 아니라 고무상태나 용액상태에서도 일어난다. 따라서 유리상의 고분자 재료 내에서 가스분자의 확산은 이따금 일어나는 가스분자의 점프현상이 계속적으로 발생하면서 일어난다. 에너지 변화의 관점으로 볼 때, 포텐셜에너지의 지역적인 최소점 부근의 작은 구성 공간 영역에서 움직임이 일어날 수 있다. 고분자와 가스의 농도차가 클 경우 가스가 포텐셜에너지를 변화시키고, 영역 사이의 에너지 장벽 높이를 낮춘다. 그리고 이 영역들 사이에 변화가 일어나게 된다. 구성 공간에서 확산은 전체 평형 분포로 바뀌게 하고, 결국 고분자의 유리질을 제거하게 된다. 이것은 가스가 많이 침투되었을 때 나타나는 현상이다.

앞에서 언급했듯이 결사슬이 유동성을 갖고, 외력에 의해서 결합력이 약한 원자간에 결합각의 변화 및 결합길이의 변화가 일어나며, 이 변형은 외력을 가하면 동시에 일어나고 외력이 제거되면 곧 복원하려는 경향을 보인다고 했다. 즉 순간 탄성적인 성격을 갖는 것이다.

변형을 시키기 위해 가해진 작업은 에너지가 되

어 물체 내에 저장된다. 이 탄성은 에너지탄성이라고 한다. 그러나 순간적인 것이 아니라 장시간에 걸쳐 압력을 가하면 분자간에 차이가 생겨 점점 변형이 커진다. 이 변형은 힘을 제거해도 원상태로 돌아오지 않고 영구변형이 된다. 따라서 이렇게 고분자/가스 용액이 형성되면 가스 분자가 고분자로 침투하는 통로에 변화가 있게 된다. 가스가 주어진 온도, 압력 하에서 포화되고 나면, 이 변화는 가스가 침투하기 용이한 방향으로 진행된다. 그러므로 이력이 있는 시편에 다시 가스를 용해시킬 경우 처음 용해시킬 때보다 빨리 용해된다. 즉, 확산도가 크게 된다. 그리고 이러한 이유로 더 높은 압력, 온도를 경험한 시편은 이 보다 낮은 압력과 온도를 경험한 시편보다 확산도가 더 크게 된다.

한편 변형된 부분의 일부는 탄성거동을 하지만 일부는 소성변형해서 영구변형의 결과를 만들어서 이력이 있는 고분자의 체적은 원래보다 조금 증가한다.

5. 실험

5.1 실험장치

실험 장치는 Fig. 2와 같다. 가스 실린더(gas cylinder)로부터 이산화탄소를 고압력용기(HPC; High Pressure Chamber)로 공급한 다음 고압력용기를 잘 밀폐시켜 일정시간 동안 유지한다. 또한 고압용기의 아래에는 히터(heater)를 설치하여 고압용기의 온도를 원하는 값으로 유지시켜 준다. 고압용기 주위는 물을 채운다. 물은 열용량이 크므로 갑작스런 온도 변화가 생기지 않도록 하여 주며 일정한 값으로 유지시켜 준다. 열전대가 물 내부에 연결되어 온도 측정이 가능하다.

5.2 실험방법

▶ 이력이 있는 ABS 시편 만들기

① 하나의 시편은 6.0MPa, 15°C에서 10시간 동안, 또다른 시편은 10.0MPa, 50°C (초임계상태) 상태에서 24시간 동안 이산화탄소를 용해시킨다.

② 각각의 시간이 지난 후 꺼내어 고분자가 발포되지 않은 상태를 유지하며, 상온에 둔다. 이산화

탄소를 대기 중으로 충분히 빼내기 위해 3일을 유지한다.

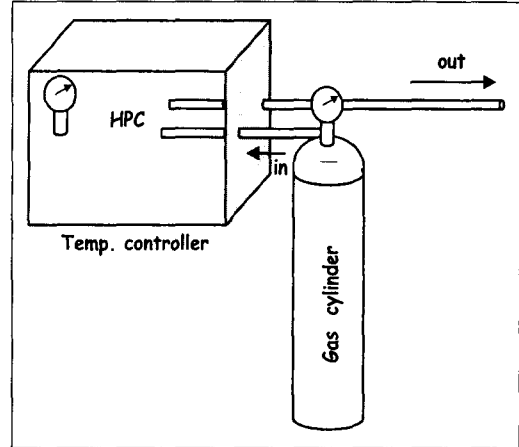


Fig. 2 Schematic diagram for solubility and diffusivity experiment.

▶ ABS 고분자 내부로의 이산화탄소의 재용해 및 weight gain의 측정

① 두 종류의 이력이 있는 시편과 이력이 없는 시편을 동시에 고압용기에 넣고 이산화탄소를 고분자에 용해시킨다.

② 6.0MPa, 15°C에서 2, 4, 8, 13, 14, 20, 30, 35 시간 간격으로 시편에 이산화탄소를 용해시킨 뒤 꺼내서 각 시편의 질량을 측정한다. 질량을 측정할 때에는 압력을 제거하는 순간부터 시간을 측정하여 2분 후에 질량을 측정한다. 그 이유는 압력을 제거한 후 짧은 시간동안 고분자에서 상당한 양의 가스가 빠져나가기 때문이다.

③ 측정된 질량으로부터 weight gain을 산출하여, 이력이 있는 시편과 없는 시편을 비교 검토한다.

6. 결과 및 토의

Fig. 3은 이력이 없는 시편과 서로 다른 이력을 가진 시편 1 및 2에 대한 용해도 및 확산도의 실험

결과를 보여준다. 실험결과를 보면, 이력이 있는 시편이 이력이 없는 시편에 비해 같은 시간동안 용해시켰을 때 weight gain이 높게 나타났다. 그리고, 10.0MPa, 50℃의 초임계(supercritical) 상태에서 이력을 만든 시편이 6.0MPa, 15℃에서 만든 시편에 비해 weight gain이 높게 나타났다.

초기에는 이력이 있는 시편에서 이산화탄소가 훨씬 빠른 속도로 확산되는 경향을 보인다. 하지만, 포화 상태로 갈수록 이력이 있는 시편과 이력이 없는 시편과의 weight gain의 차이가 줄어드는 것을 알 수 있다.

그래프 추세를 통해 각 곡선의 함수를 구해보면, 포화시간을 알 수 있고 시편의 두께도 알고 있으므로(1.7mm) 확산도는 Table 1과 같다.

실험에서 35시간동안 용해시켰을 때의 weight gain이 30시간동안 용해된 weight gain과 차이가 거의 없어, 30시간 경과 후에 이력이 있는 시편과 없는 시편 모두 거의 포화되었다고 생각된다. 오차한계를 5%로 하여 30시간 경과 후에 얻어진 weight gain의 95%되는 때의 시간을 포화시간으로 간주한다.

Table 1 Gas diffusivity for each experimental condition.

	diffusivity (cm ² /s)
no prehistory	7.007E-8
prehistory 1	7.199E-8
prehistory 2	8.829E-8

7. 결론

이력이 용해도와 확산도에 미치는 영향을 알아보기 위해서, 실험은 2가지 종류의 이력을 가진 시편과 이력이 없는 시편 1을 동시에 고압용기에 넣어 실험하였다. 이력이 있는 시편은 각각 6.0MPa, 15℃에서 10시간동안 이산화탄소를 용해시킨 것과 10.0MPa, 50℃에서 24시간동안 이산화탄소를 용해시킨 것을 만들었다. 그 후, 가스를 빼낸 뒤 이력이 없는 시편과 함께 6.0MPa, 15℃에서 이산화탄소를 다시 용해시켰다. 실험결과를 통해 이력이 있는 고

분자의 Weight gain이 이력이 없는 것보다 크다는 것을 알 수 있다. 또한 초임계 유체를 이용한 경우가 더 큰 Weight gain을 나타낸다. 그리고 초기에는 이력이 있는 시편이 훨씬 빠른 속도로 확산되는 경향을 보인다. 하지만, 포화 상태로 갈수록 이력이 있는 시편과 이력이 없는 시편과의 Weight gain의 차이가 줄어드는 것을 알 수 있다.

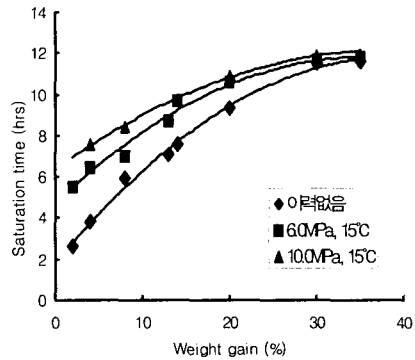


Fig. 3 Weight gain graph for each condition.

Weight gain data obtained for each condition. prehistory 1 : elimination of gas after solubility experiment at 6.0 MPa, 15℃, 10hrs, prehistory 2 : elimination of gas after solubility experiment at 10.0 MPa, 50℃, 24hrs.

따라서 이력이 확산되는 속도에는 영향을 주지만, 포화상태의 용해도에는 큰 영향을 주지 못한다는 결론이 내려진다. 하지만 이력이 있는 시편이 이력이 없는 시편보다 약간 높은 용해도를 갖는다는 사실을 알 수 있다. 이와 같은 결과가 나오는 까닭은 가스가 고분자 내부로 용해되는 과정에서 높은 압력으로 인해 사슬원자간의 간격이 커지고, 사슬의 형태가 가스의 출입이 용이한 방향으로 변화되어서 가스가 용해되는 과정에서 저항을 적게 받기 때문이다.

후기

이 논문은 1997년도 한국학술진흥재단의 학술연구비에 의하여 지원되었음.

참고문헌

1. Strong A. Brent, "Plastics: Materials and Processing," Prentice-Hall, pp. 12-13, 1996.
2. Chul B. Park, "The Role of Polymer/Gas Solutions in Continuous Processing of Microcellular Polymers," Ph.D. Thesis in Mechanical Engineering, MIT, 1993.
3. Chul B. Park, Saeed Doroudiani and Mark T. Kortschot, Effect of the Crystallinity and Morphology on the Microcellular foamed Structure of Semicrystalline Polymers, Polymer Engineering and Science, Mid-November, 1996.
4. Derrick Tate, Processing and Analysis of Microcellular Open Cell Foams, MS Thesis in Mechanical Engineering, MIT, 1994.
5. Sung W. Cha, Nam. P. Suh, Daniel. F. Baldwin, and Chul B. Park, U.S. Patent 5,158,986, 1992.
6. Sung W. Cha, A Microcellular Foaming Process Performed at Ambient Temperature and a Supermicrocellular Process, Ph.D. Thesis in Mechanical Engineering, MIT, 1994.
7. Neogi. P, "Diffusion in polymer," Delker press 1996.
8. John C. Bevington, "Comprehensive Polymer Science," Pergamon Press, 1989.
9. Parrell D. Mark. S. Wrington Ebbing, Chemistry, 1993.