

## 점탄성 폴리머 용액에서의 초미세 폼의 생성

강성린\* · 김기영\* · 곽호영†

(2004년 2월 25일 접수, 2004년 4월 17일 심사완료)

### Generation of Microcellular Foams in Viscoelastic Polymer Solutions

Sung Lin Kang, Ki Young Kim and Ho-Young Kwak

**Key Words :** Cell Size(셀 크기), Concentration Boundary Layer(농도 경계층), Critical Bubble(임계기포), Diffusion(확산), Microcellular Foam(초미세 폼), Viscoelastic Medium(점탄성체)

#### Abstract

The growth of the critical size bubble by diffusion process in viscoelastic medium was treated by an integral method for the concentration boundary layer adjacent to the bubble wall. In this study, we obtained a set of the first order time dependent equations to obtain bubble radius and gas pressure inside the bubble simultaneously. The calculated final cell sizes depending on the initial saturation pressure are in close agreement with the observed ones. The governing equations developed in this study may be used in polymer processing of microcellular foams.

기호설명	
$c$	: 용매 농도
$D$	: 가스 확산 계수
$k_B$	: Boltzmann 상수
$K_H$	: Henry 상수
$m_g$	: 용해된 가스의 분자 질량
$\dot{m}''$	: 기포벽에서의 질량 유속
$N_l$	: 용액의 수 밀도
$P$	: 압력
$P_g$	: 기포내의 가스 압력
$P_r$	: 농도 분포 함수
$r$	: 반지름 방향
$R$	: 기포 반경
$S$	: 매트릭스 반경
$T$	: 용액의 온도
$v$	: 기포벽 속도
$V_g$	: 용해된 가스의 분자 체적

그리스문자	
$\delta$	: 경계층 두께
$\eta$	: 동적 점도
$\lambda$	: 완화 시간
$\rho$	: 용액의 밀도
$\rho_g$	: 기포내 가스의 밀도
$\sigma$	: 표면 장력
$\tau_{rr}$	: 반지름 방향의 전단력
$\tau_{\theta\theta}$	: 각 방향의 전단력

하첨자	
$c$	: 임계 크기 모드
$i$	: 초기
$f$	: 최종
$0$	: 초기 조건
$w$	: 기포벽
$\infty$	: 환경

† 책임저자, 회원, 중앙대학교 기계공학부  
E-mail : kwakhy@cau.ac.kr  
TEL : (02)820-5278 FAX : (02)826-7464

\* 회원, 중앙대학교 대학원 기계공학부

#### 1. 서론

기체<sup>(1,2)</sup>나 휘발성 물질<sup>(3)</sup>이 용해된 폴리머를 이

용하여 폼을 형성하거나,<sup>(4)</sup> 초미세 폼(microcellular foam)의 플라스틱을 생성하는데<sup>(5,6)</sup> 임계 크기의 기포생성 및 생성된 임계기포의 성장에 관한 연구는 매우 중요하다. 폼은 일반적으로 미세 기포가 물질 내에 분포된 상태를 지칭한다. 플라스틱 폼은 기계적 강도를 그대로 유지하면서 원재료의 절감뿐만 아니라 뛰어난 열적, 전기적인 단열효과를<sup>(5)</sup> 낼 수 있어 상업적으로 이용될 수 있는 상품을 제조할 수 있기 때문에 많은 연구의 대상이 되고 있다. 탄성체나 가스가 용해된 고분자 내에서 임계크기의 기포가 생성되기 전단계인 임계모듬의 형성에 대한 연구는 분자 모듬 이론에 의거 Kim 등에 의해 최근에 이루어 졌다.<sup>(7)</sup>

기포 성장에 대한 연구로는 일반 용액 내에서 Rosner 와 Epstein<sup>(8)</sup>이 경계층 개념을 도입하여 풀고자 하였고 점탄성 액체 내에서 경계층 이론을 근거로 한 정확한 수학적 전개는 Han 과 Yoo 에 의해 처음으로 시도되었다.<sup>(4)</sup> 그 후 Arefmanesh 와 Advani,<sup>(9)</sup> Arefmanesh<sup>(10)</sup> 등에 의해 포텐셜 이론에 근거한 수치 해석을 이용하여 점탄성체 내에서 확산에 의한 기포 성장에 대한 매개변수 의존도 연구가 시도되었다.

본 연구에서는 임계 기포의 성장이 농도 경계층을 통하여 이루어 진다고 가정하였다. 따라서 본 연구에서는 경계층에서의 질량 보존식, 운동량 보존식 및 용해된 가스에 대한 확산 방정식을 이용하여 기포의 반경과 농도 경계층의 두께 및 기포내 가스의 압력을 계산할 수 있는 3개의 시간에 대한 1차 방정식을 얻었다. 또한 이를 동시에 풀어 초기 포화 압력이 주어질 경우 최종 폼의 크기를 계산한 결과가 실험치와 잘 일치하였다.

## 2. 기포 성장의 운동학

### 2.1 임계기포

고전 핵형성 이론<sup>(11)</sup>은 가스와 액체 사이에서 명확한 경계층을 갖는 임계 기포로 불려지는 최소 크기의 기포의 생성을 가정한다. 임계 기포의 반경  $R_c$ 는 다음과 같은 Laplace 식으로 구할 수 있다.

$$P_g - P_f = \frac{2\sigma}{R_c} \quad (1)$$

기포 내 가스에 대한 상태방정식을 알면 그 상태 방정식과 식 (1)으로부터 기포 내 가스의 분자수를 계산할 수 있다. 또한 임계 기포 내 가스의 압력은 기포내 가스와 용액 속에 용해된 가스가 서로 화학적 평형을 이루는 조건인 Kelvin 방정식으로부터 다음과 같이 구할 수 있다.

$$P_g = P_i \exp\left[-\frac{V_g(P_i - P_f)}{k_B T}\right] \quad (2)$$

### 2.2 가스의 확산을 통한 기포의 성장

기포가 거시적인 기포로 성장하는 과정은 기포벽(경계층)에서의 용해된 가스 분자의 농도 구배에 의한 분자 확산에 의해 좌우된다고 가정하였다. 이 법칙을 적용시키려면 기포 경계면에서의 농도가 정의되어야 하는데 기포벽에서의 가스 분자의 농도는 Henry의 법칙에 의해 다음과 같이 주어진다.

$$c_{sat} = c_w = \frac{m_g N_i P_g}{\rho K_H} \quad (3)$$

감압 전의 초기 포화 압력을  $P_i$ 라 할 때 감압 후 용액내의 과포화 농도  $c_\infty$ 는 Henry 법칙에 의해 다음과 같이 된다.

$$c_\infty = \frac{m_g N_i P_i}{\rho K_H} \quad (4)$$

한편 과포화 상태에서의 분자 확산에 의한 기포의 성장은 구동력  $c_\infty - c_{sat}$ 에 의해 좌우된다고 볼 수 있는데 이때 기포가 성장하기 위해선  $c_\infty - c_{sat} > 0$ 가 성립해야 함을 알 수 있다. 이 조건은 다시 식 (3)과 (4)에 의해  $P_i > P_g$ 로 쓸 수 있다. 여기서 환경과 화학적 평형 조건  $c_\infty = c_{sat}$ ,  $P_i = P_g$ 가 정의 되는데 어떠한 모듬이든지 이 평형 상태를 넘어선 후에야 비로서 기포로 변환되어 거시적으로 성장함을 앞의 가정에 의하여 예측할 수 있다. 다시 기술하면 임계기포 보다 반경이 크게 되면 기포내 가스의 압력이 낮아져  $P_g < P_i$  즉  $c_w < c_\infty$ 가 되어 용액내 가스 분자가 기포내로 확산되어 기포가 성장하게 된다. 따라서 본 연구에서

는 초기 기포의 반경을  $1.01 R_c$  로 놓아 계산하였다.

Figure 1 는 본 연구에서 사용한 물리적 모델에 대한 그림이 주어져 있다. 기포벽 주위의 경계층을 통한 가스의 질량유속은 다음과 같이 주어진다.<sup>(12)</sup>

$$4\pi R^2 \dot{m}'' = -\frac{d}{dt} \left( \frac{4}{3} \pi \rho_g R^3 \right) \quad (5)$$

$$= -4\pi \rho_g R^2 \frac{dR}{dt} - \frac{4}{3} \pi R^3 \frac{d\rho_g}{dt}$$

윗 식의 우변에서  $-$  표시는 Figure 1 과 같은 좌표계 설정에 따른 결과이다. 또한 Fick 의 법칙으로부터 질량 유속을 기포의 경계면에서의 농도차로 다음과 같이 표현 할 수 있다.<sup>(13)</sup>

$$-\dot{m}'' = \frac{D\rho}{1-c_w} \left( \frac{\partial c}{\partial r} \right)_{r=R} \quad (6)$$

용해된 가스에 대한 확산 방정식과 이를 푸는데 필요한 경계 조건은 다음과 같이 주어진다.

$$\rho \frac{\partial c}{\partial t} + \rho v \frac{\partial c}{\partial r} = \rho \frac{D}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial c}{\partial r} \right); \quad r \geq R(t) \quad (7)$$

$$c(r, t=0) = c(r=\infty, t) = c_\infty \quad (8)$$

유체 내에서의 속도,  $v(r, t)$  는 질량 보존 법칙에 의해 기포 경계면에서의 속도,  $v(R)$  로 다음과 같이 표현 할 수 있다.

$$v r^2 = v(R) R^2; \quad r \geq R(t) \quad (9)$$

또한  $r = R(t)$  에서의 기포 표면에 대한 질량 보존은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\dot{m}'' = \rho [v(R) - \dot{R}] \quad (10)$$

여기서  $\dot{R}$  는 운동량 방정식으로부터 구해지는 것으로 기포 표면의 관성에 의한 속도이다.

본 연구에서는 반경 방향의 속도는 무시하고 확산에 의한 기포의 성장만을 고려하였다. 기포내의 시간에 따른 가스 압력  $P_g(t)$  는 관성에 의한 항을 무시한 운동량 방정식으로부터 구할 수 있다. 즉, 구면 좌표에서의 운동량  $r$  성분은 식 (11)과 같이 단순화 할 수 있다.<sup>(14)</sup>

$$-\frac{\partial P}{\partial r} + \frac{\partial \tau_{rr}}{\partial r} + \frac{2}{r} (\tau_{rr} - \tau_{\theta\theta}) = 0 \quad (11)$$

기포 경계면에서의 힘의 균형은 다음과 같이 주어진다.

$$-P(R) + \tau_{rr}(R) = -P_g + \frac{2\sigma}{R} \quad (12)$$

식 (12)를  $r = R$  로부터  $r = S$  까지 적분하면 다음과 같이 된다.

$$P_g = P_f + \frac{2\sigma}{R} - 2 \int_R^S \frac{(\tau_{rr} - \tau_{\theta\theta})}{r} dr \quad (13)$$

여기서  $S$  는 고분자 용액에서의 기포 중앙으로부터 그 주위에서 변화된 매트릭스의 반경이다. 점탄성 거동을 기술할 수 있는 Dewitt 모델<sup>(3,9,14)</sup>을 이용하면 응력성분  $\tau_{rr}$  과  $\tau_{\theta\theta}$  에 대한 식은 다음과 같이 주어진다.

$$\tau_{rr} + \lambda \left( \frac{\partial \tau_{rr}}{\partial t} + v_r \frac{\partial \tau_{rr}}{\partial r} \right) = 2\eta_0 \frac{\partial v_r}{\partial r} \quad (14)$$

$$\tau_{\theta\theta} + \lambda \left( \frac{\partial \tau_{\theta\theta}}{\partial t} + v_r \frac{\partial \tau_{\theta\theta}}{\partial r} \right) = 2\eta_0 \frac{v_r}{r} \quad (15)$$

또한  $\tau_{rr}$  에 대한 해석적인 해를 다음과 같이 구할 수 있다.<sup>(4)</sup>

$$\tau_{rr}(r, t) = -\frac{4\eta_0}{\lambda} \int_0^t e^{-(t-s)/\lambda} \left( \frac{R^2 \dot{R}}{r^3} \right) ds + \tau_{rr,0} e^{-t/\lambda} \quad (16)$$

식 (12)와 식 (16)를 식 (13)에 대입하고,  $\tau_{rr} = 2\tau_{\theta\theta}$  등식을 이용하면 기포내 가스의 압력을 다음과 같이 구할 수 있다.

$$P_g = P_f + \frac{2\sigma}{R} - 3\tau_{rr,0} e^{-t/\lambda} \ln \left( \frac{S}{R} \right) + 4 \frac{\eta}{\lambda} \int_0^t e^{-(t-s)/\lambda} R^2(s) \dot{R}(s) \left( \frac{1}{S^3} - \frac{1}{R^3} \right) ds \quad (17)$$

윗식에서  $\tau_{rr,0}$  는 초기 기포 벽면에서 응력값이다.

본 연구에서 처음으로 구한 위 방정식으로 점탄성 폴리머 용액에서 형성되어 성장하는 시간에 따른 기포 내부의 가스 압력을 계산할 수 있다. 하

지만 Han 과 Yoo<sup>(4)</sup>는 식 (17)과 같은 엄밀한 해를 구하지는 못하였다.

2.3 적분법을 이용한 지배 방정식의 정식화

본 해석에서 기본적으로 구하고자 하는 것은 식(6)으로 주어지는 기포 경계면에서의 농도  $c$ 를 기포의 반경과 연관지어 시간의 함수를 나타내고자 하는 것이다. 기포 경계면에서 용해된 가스 농도 비의 변화를 시간의 함수로만 나타내게 하기 위해 임의의 함수  $\delta(t)$ 를 정의하는데 본 논문에서 주어진 계에서는 Fig. 1에서 볼 수 있듯이  $\delta(t)$ 가 갖는 물리적인 의미는 바로 가스 농도의 변화가 일어나는 경계층 두께(Boundary layer thickness)가 된다. 이러한 작업은 나중에 보여지듯이 변수  $r, t$ 로 구성된 편미분 방정식 계를 시간만의 함수로 이루어지는 상미분 방정식 계로 변환 시키게 된다. 식 (7)을  $c_\infty - c$ 에 관해 다시 쓰고 식 (9)와 (10)를 이용하면 확산 방정식은 다음과 같이 된다.

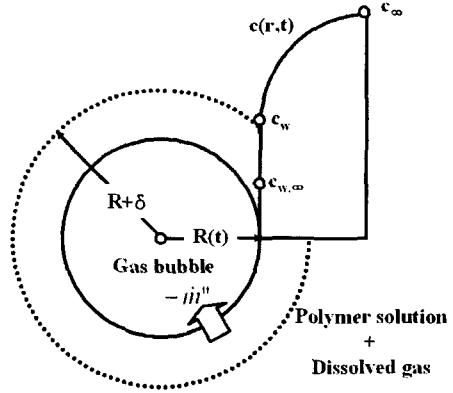


Fig. 1 Physico-chemical model of spherical bubble growth in a supersaturated polymer solution

$$\text{단 } \xi = \frac{r - R}{\delta} \tag{22}$$

또한 농도 분포 함수  $P_r(\xi)$ 는 다음과 같이 주어진다.

$$P_r(\xi) = (1 - \xi)^2 \tag{23}$$

식 (23)에 주어진 농도 분포 함수는 식 (18)에 주어진 경계조건을 만족한다. 즉,

$$P_r(0) = 1 \quad \text{와} \quad P_r(1) = 0 \tag{24}$$

또한 식 (23)은 다음 조건도 만족함을 알 수 있다.

$$\left. \frac{dP_r(\xi)}{d\xi} \right|_{\xi=1} = 0 \tag{25}$$

식 (23)에 주어진 농도 분포를 이용하여 경계층 내에서 적분을 수행하면 식 (20)은 다음과 같이 된다.

$$\left[ \frac{1}{10} \left( \frac{\delta}{R} \right)^3 + \frac{1}{2} \left( \frac{\delta}{R} \right)^2 + \left( \frac{\delta}{R} \right) \right] = \frac{1 - c_w}{c_\infty - c_w} \frac{\rho_g R^3 - \rho_{g,0} R_0^3}{\rho R^3} \tag{26}$$

Han 과 You<sup>(4)</sup>는 식 (26)과 유사한 결과를 얻었지만  $(\delta/R)$  항의 고차항을 무시하고 기포로의 가스 확산을 계산하였고 Rosner 와 Epstein<sup>(8)</sup>은 식 (20)을 전개하는데 있어서 얇은 경계층 근사를 하였다. 하지만 본 연구에서는 고차항을 무시하지 않고 가스의 질량유속을 계산하였다.

이제 식 (18)을  $r=R$ 에서부터  $r=R+\delta$ 까지 적분하고 식 (8)에 의해 주어진 경계 조건을 사용하면 식 (18)은 다음과 같이 된다.

$$\frac{d}{dt} \int_R^{R+\delta} r^2 (c_\infty - c) dr = (1 - c_w) \frac{d}{dt} \left( \frac{\rho_g R^3}{\rho \cdot 3} \right) \tag{19}$$

여기서  $\rho_g$ 는 이상 기체 법칙에 따라서  $R(t)$ 와 관련되기 때문에 식 (19)의 오른쪽 항은 시간만의 함수이다. 식 (19)를 시간에 대하여 적분하면 다음과 같은 식을 얻을 수 있다.

$$\int_R^{R+\delta} r^2 \frac{c_\infty - c}{c_\infty - c_w} dr = \frac{1 - c_w}{c_\infty - c_w} \frac{\rho_g R^3 - \rho_{g,0} R_0^3}{3\rho} \tag{20}$$

Rosner 와 Epstein<sup>(8)</sup>는 용해된 가스의 농도 비는 경계층 두께  $\delta$  안에서 이차 함수의 분포를 갖는다고 가정하였다. 즉,

$$\frac{c_x - c}{c_\infty - c_w} = \begin{cases} P_r(\xi) & \text{if } R \leq r \leq R + \delta \\ 0 & \text{if } r \geq R + \delta \end{cases} \tag{21}$$

식 (26)을 이용하여 식 (6)에 의해 주어진 질량 유속을 계산하면 다음과 같다.

$$\begin{aligned} \dot{m}'' &= \left( \frac{c_x - c_w}{1 - c_w} \right) \frac{D\rho}{\delta} \left( \frac{dP_r}{d\xi} \right)_{\xi=0} \\ &= - \frac{2D\rho}{\delta} \left( \frac{c_x - c_w}{1 - c_w} \right). \end{aligned} \quad (27)$$

그런데 질량 유속은 또한 식 (5)에 의해 주어지므로 식 (5)와 (27)로부터  $\dot{m}''$ 을 소거하면 시간에 따른 기포 반경을 나타내는 식을 다음과 같이 구할 수 있다.

$$\frac{dR}{dt} = \frac{2D}{\delta} \left( \frac{\rho}{\rho_g} \right) \left( \frac{c_x - c_w}{1 - c_w} \right) - \frac{1}{3} \frac{R}{\rho_g} \frac{d\rho_g}{dt} \quad (28)$$

기포내 가스의 압력에 의하여 영향을 받는 폴리머층의 반경을  $S = R + \delta_m$ 이라고 놓았으며 이때 폴리머층의 두께  $\delta_m$ 은 폴리머 내에 미소기포가 생성될 경우 기포에 반경 방향의 압착력을 주는<sup>(15)</sup> 폴리머 매트릭스의 반경과 같다고 가정하였다. 이 반경은 0.32  $\mu\text{m}$  정도 된다. 식 (17)을 시간에 대하여 미분하면 시간에 따른 기포내 가스 압력에 대한 식을 얻을 수 있다.

$$\begin{aligned} \frac{dP_g}{dt} &= - \left( P_g - P_f - \frac{2\sigma}{R} \right) / \lambda - \left\{ \frac{2\sigma}{R} - 3\tau_{r,0} \frac{\delta_m}{R} \frac{1}{(1 + \delta_m/R)} \right\} e^{-\tau/\lambda} \\ &\quad - 12 \frac{\eta_0}{\lambda} \frac{\delta_m}{R} \frac{\left[ 1 + \left( \frac{\delta}{R} \right) + \frac{1}{3} \left( \frac{\delta}{R} \right)^2 \right]}{\left[ 1 + 3 \left( \frac{\delta}{R} \right) + 3 \left( \frac{\delta}{R} \right)^2 + \left( \frac{\delta}{R} \right)^3 \right]} \frac{\dot{R}}{R} \end{aligned} \quad (29)$$

식 (26), (28) 그리고 (29)가 시간에 따른 기포의 반경을 계산하는 지배 방정식이다. 이식들을 무차원화 하기 위하여 기포 반경과 농도 경계층 두께는 초기 반경  $R_c$ 를 기준으로, 전단력과 기포내 가스 압력은 환경 압력  $p_x$ 를 기준으로 하였다. 또한, 기포 성장에 관한 시간 척도는 운동량 전달에 관한 특성시간인  $\eta/P_f$  보다는 확산에 대한 특성시간을 나타내는  $R_c^2/D$ 를 기준으로 하였다. 본 연구에서 용액내 가스의 확산에 의한 기포의 성장을 위해 사용한 물리 변수에 대한 무차원 변수는 다음과 같다.

$$\varepsilon = R / R_c \quad (30-1)$$

$$\bar{\delta} = \delta / R_c \quad (30-2)$$

$$\bar{\delta}_m = \delta_m / R_c \quad (30-3)$$

$$z = 2\sigma / (R_c P_f) \quad (30-4)$$

$$\bar{x} = t / t_r, \quad t_r = R_c^2 / 2D \quad (30-5)$$

$$\bar{v} = \eta_0 / (P_f \lambda) \quad (30-6)$$

$$F = c_x / c_{w,\infty} = P_f / P_f \quad (30-7)$$

위에 주어진 무차원 변수를 사용하여 위의 3개의 지배방정식을 다시 쓰면 다음과 같다.

$$\left[ \frac{1}{10} \left( \frac{\bar{\delta}}{\varepsilon} \right)^3 + \frac{1}{2} \left( \frac{\bar{\delta}}{\varepsilon} \right)^2 + \left( \frac{\bar{\delta}}{\varepsilon} \right) \right] = \frac{1 - F c_{w,\infty}}{c_{w,\infty} \bar{\rho} (F - \bar{P}_g)} \frac{\bar{\rho}_g \varepsilon^3 - 1}{\varepsilon^3} \quad (26')$$

$$\frac{d\varepsilon}{d\bar{x}} = \frac{1}{\bar{\delta} (\bar{\rho}_g / \bar{\rho})} \frac{F - \bar{P}_g}{1 / c_{w,\infty} - \bar{P}_g} - \frac{1}{3} \frac{\varepsilon}{\bar{\rho}_g} \frac{d\bar{\rho}_g}{d\bar{x}} \quad (28')$$

그리고

$$\begin{aligned} \frac{d\bar{P}_g}{d\bar{x}} &= - \left( \bar{P}_g - 1 - \frac{z}{\varepsilon} \right) / \lambda - \left\{ \frac{z}{\varepsilon} - 3\bar{v}_{r,0} \frac{\bar{\delta}_m}{\varepsilon} \frac{1}{(1 + \bar{\delta}_m/\varepsilon)} \right\} e^{-\bar{v}/\lambda} \\ &\quad - 12\bar{v} \frac{\bar{\delta}_m}{\varepsilon} \frac{\left[ 1 + \left( \frac{\bar{\delta}}{\varepsilon} \right) + \frac{1}{3} \left( \frac{\bar{\delta}}{\varepsilon} \right)^2 \right]}{\left[ 1 + 3 \left( \frac{\bar{\delta}}{\varepsilon} \right) + 3 \left( \frac{\bar{\delta}}{\varepsilon} \right)^2 + \left( \frac{\bar{\delta}}{\varepsilon} \right)^3 \right]} \frac{1}{\varepsilon} \frac{d\varepsilon}{d\bar{x}} \end{aligned} \quad (29')$$

수치해석으로 3개의 지배 방정식을 계산하는 방법은 다음과 같다. 첫째 주어진 시간에서 경계층 두께  $\bar{\delta} / \varepsilon$ 은 Newton 방법을 사용하여 식 (26')로부터 계산하고 다음은 주어진 반경  $R$ 에서  $\bar{\delta} / \varepsilon$ 의 계산 결과를 식 (29')에 대입하여 기포 내부의 압력  $\bar{P}_g$ 를 구할 수 있다. 또한 적당한 상태방정식을 이용하여  $\bar{\rho}_g$ 를 구한 후 식 (28')를 이용하여 다음 시간 스텝에서의  $\varepsilon(t)$ 를 제 4차 Runge-Kutta 방법으로 계산할 수 있다.

생성된 기포의 성장에 따른 용액 내에서의 가스 농도의 감소는 용해된 가스의 질량 보존 식으로부터 다음식으로 구할 수 있다.

$$c_x(t) = c_x(t=0) - J_n \tau \cdot \frac{4}{3} \pi R^3 \frac{\rho_g}{\rho} \quad (31)$$

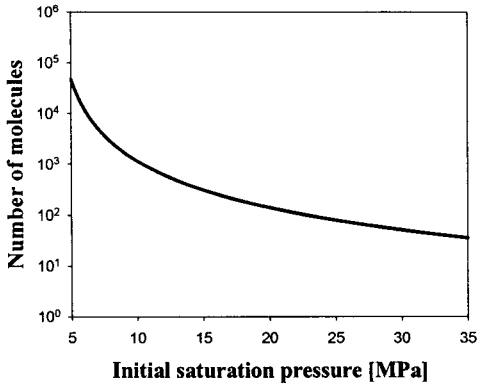


Fig. 2 The number of molecules in the critical size as a function of initial gas pressure in PMMA-supercritical CO<sub>2</sub> solution at T=40 °C

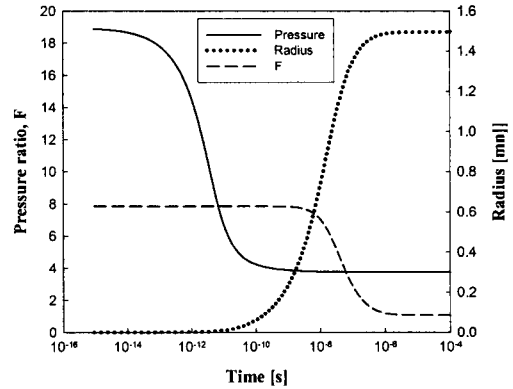


Fig. 4 Time dependent gas pressure inside bubble, pressure ratio F and bubble radius in PMMA-supercritical CO<sub>2</sub> solution at T=40 °C for an initial saturation pressure of 27.5 MPa

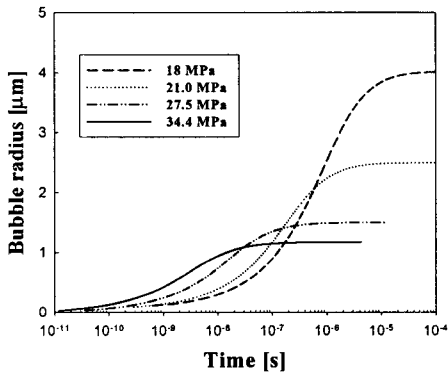


Fig. 3 Bubble growth in PMMA-supercritical CO<sub>2</sub> solution at T=40 °C with various initial saturation pressures

부기할 사항은 지금껏 이 문제를 고전핵형성 이론을 이용하여 다른 연구자들은 임계 기포가 생성될 경우 임계기포의 압력을 초기 포화압력이라 가정하였는데 실제로는 기포내 압력은 다음과 같은 Kelvin 방정식으로부터 구해야 한다.<sup>(16)</sup>

$$P_g = P_i \exp\left[-\frac{V_g(P_i - P_g)}{k_B T}\right] \quad (32)$$

### 3. 계산 결과 및 고찰

방정식 (29')에서 보는 바와 같이 점탄성 폴리머 용액에서 기포내부의 시간에 따른 가스 압력은 무차원 표면 장력  $\bar{\sigma}$ , 질량 전달의 특성시간에 대한 완화시간의 비  $\lambda/t$ , 그리고 완화시간에 대한 운

동량 특성 시간의 비  $\eta/P_f$ 에 의해서 영향을 받을 수 있다.

기포 반경의 성장률은 초기 포화 압력  $P_i$ 와 기포내부의 가스압력 사이의 압력 차이인  $F - \bar{p}_g$ 에 의해 결정된다. 이런 물리적 변수들에 따른 기포 성장에 대한 자세한 연구가 Arefmanesh와 Advani<sup>(9)</sup>에 의해서 행해졌다.

본 연구에서는 기포의 확산에 의한 성장에 영향을 미치는 모든 물리적 변수들이 Mean-Field-Lattice-Gas (MFLG) 모델<sup>(6)</sup>에 의해 합리적으로 제시된 PMMA 용액 속의 CO<sub>2</sub> 가스의 기포 성장의 경우를 고려하였다. 이 계산 사용된 변수들의 전형적인 값은  $\lambda = 3.44 \times 10^{-2}$  s,  $\eta_0 = 3.44 \times 10^3$  dyne·s,  $D = 4.14 \times 10^{-3}$  cm<sup>2</sup>/s 이다. 초기 응력  $\tau_{rr,0}$ 은 본 연구에서는 고려하지 않았다.

초기 포화 압력에 따른 임계 기포를 구성하는 분자수는 Figure 2에 주어지고 있다. 예측한 바와 같이 임계 기포내의 분자수는 초기 포화 압력이 증가함에 따라 감소한다. 즉 초기 포화 압력이 30 MPa 이상이 되면 임계 기포를 구성하는 분자수는 100 개 정도임을 알 수 있다.

Figure 3에는 초기 포화 압력에 따른 PMMA 용액에서의 CO<sub>2</sub> 기포의 시간에 따른 기포 반경을 나타내었다. 기포의 성장은 초기 포화 압력이 클수록 빨리 정상상태에 다 다르고, 최종 기포의 크기가 작음을 알 수 있다. 이것은 초기 포화 압력이 클수록 핵 생성수가 많아 식 (31)에 주어진 질량보존에 기인하여 용해된 가스 분자들이 더 빨리 고갈되기 때문이라고 사료된다. 하지만 Fig. 4에서

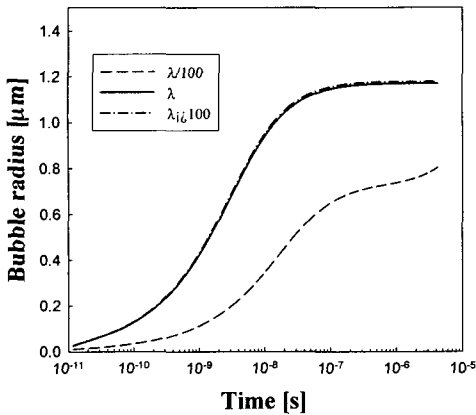


Fig. 5 Effect of medium elasticity on bubble growth for an initial saturation pressure of 27.5 MPa

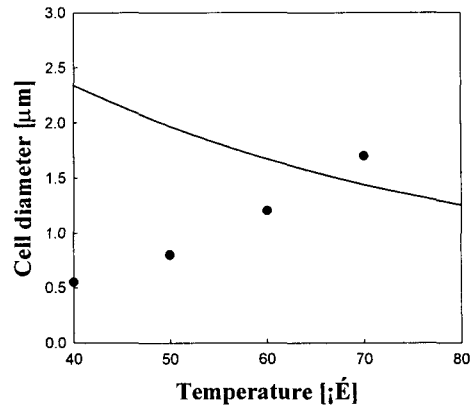


Fig. 7 Experimental data and calculation results of equilibrium cell radius depending on temperature in PMMA-supercritical CO<sub>2</sub> solution

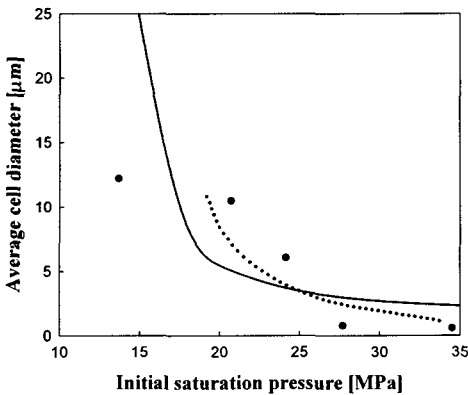


Fig. 6 Experimental data (•) and calculation results (—) of equilibrium cell radius depending on initial saturation pressure in PMMA-supercritical CO<sub>2</sub> solution at T=40 °C. Dotted line is calculation results by Goel and Beckman

볼 수 있는 바와 같이 식 (29)에 의해 계산된 기포 내 가스압력은 급격히 멀어지고 이때부터 기포는 생성되어 증가하는 것을 알 수 있다. 따라서 기포성장을 주도하는 변수는 Fig. 4에서 볼 수 있는 바와 같이 초기압력과 환경압력의 비인 F임을 알 수 있다.

Figure 5는 완화시간이  $\lambda = 0.034$  s를 가진 점탄성 폴리머 용액에서 기포의 성장은 빠르게 이루어지고 평형상태에 빨리 다다름을 알 수 있다. 그런데 이 완화 시간은 PMMA-초임계 CO<sub>2</sub> 용액에서의 완화 시간이다. 완화 시간이 0.034 s보다 100 배 큰 경우에 기포 성장률은 비슷하게 나왔지

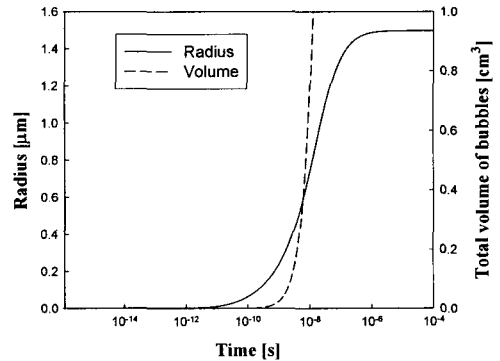


Fig. 8 Time dependent bubble radius and bubble volume per unit volume (1cm<sup>3</sup>) in PMMA-supercritical CO<sub>2</sub> solution at T=40 °C for an initial saturation pressure of 27.5 MPa

만 1/100로 줄어든 경우 즉 뉴우턴 유체인 경우에는 Arefmanesh와 Adivani<sup>(9)</sup>에 의해서 확인된 바와 같이 기포 성장은 더디게 이루어짐을 알 수 있다.

Figure 6는 초기 포화 압력에 따라 최종 셀 크기에 대한 측정치와 본 연구에서 수행한 계산치가 나와 있다. 초기 압력이 높을 경우 즉 27.5MPa 이상의 압력에서는 최종 폼 반경이 거의 일정함을 알 수 있으며 이는 실험치와 상당히 일치한다. 초기 포화 압력이 20MPa 이하에서는 계산결과와 실험치가 상당히 차이가 나는 이유는 이 기압 아래에서는 기포 생성율을 잘 예측할 수 없기 때문이다.<sup>(7)</sup> Goel과 Beckman<sup>(17)</sup>의 계산결과는 Fig. 6에서 볼 수 있는 바와 같이 본 계산 결과와 비슷하지만 고압에서 최종 폼의 반경이 일정해 지는 현

상을 설명해 주고 있지는 못하다.

Figure 7은 초기 포화 압력이 27.5 MPa 일 때 온도에 따른 최종 폼의 크기를 나타내고 있다. 계산 결과 온도가 증가하면 폼의 크기가 작아지지만 반대로 실험치에서는 증가하는 것을 알 수 있다. 이것은 온도가 증가하면 생성된 기포가 많을 경우 서로 합체를 이루어 최종 폼 크기가 커진다고 생각 할 수 있다. 이것은 Fig. 8에서 확인할 수 있는 바와 같이 초기 포화압력이 27.5MPa 인 경우 기포의 반경이 0.6  $\mu\text{m}$ 가 되면 단위 부피(1cm<sup>3</sup>)내의 생성된 기포의 부피는 1cm<sup>3</sup> 이 되어 그 이후에는 기포들간의 합체가 필연적으로 일어나게 됨을 알 수 있다. 이에 대한 연구는 폼의 생성 문제에 있어 중요한 연구 과제이다.

#### 4. 결론

제한된 양의 용해 가스를 갖는 점탄성 폴리머 용액내에서 입계 크기의 가스 기포가 확산에 의한 성장 과정을 폴리머 용액의 점탄성의 효과를 고려하여 계산하였다. PMMA/초임계 CO<sub>2</sub> 용액에서 초기 포화 압력에 따라 계산된 평형 기포 반경 즉 생성된 최종 폼의 반경은 실험치와 어느 정도 잘 일치함을 알 수 있었다. 점탄성 폴리머 용액에서 생성된 기포의 확산에 의한 성장에 대한 본 연구에서 사용한 주요 방정식은 폴리머의 미세 발포 과정에 사용될 수 있을 것이다.

#### 참고문헌

(1) Gent, A. N. and Tompkins, D. A., 1969, "Nucleation and Growth of Gas Bubbles in Elastomers," *Journal of Applied Physics*, Vol. 40, pp. 2520~2525.  
 (2) Stewart, C. W., 1970, "Nucleation and Growth of Bubbles in Elastomers," *Journal of Polymer Science: A-2*, Vol. 8, pp. 937~955.  
 (3) Han, J. H. and Han, C. D., 1990, "Bubble Nucleation in Polymeric Liquids. I. Bubble Nucleation in Concentrated Polymer Solutions," *Journal of Polymer Science: Part B*, Vol. 28, pp. 711~741.  
 (4) Han, C. D. and Yoo, H. J., 1981, "Studies on

Structural Foam Processing. IV. Bubble Growth During Mold Filling," *Polymer Engineering & Science*, Vol. 21, pp. 518~533.  
 (5) Colton, J. S. and Suh, N. P., 1987, "The Nucleation of Microcellular Thermoplastic Foam With Additives: Part II: Experimental Results and Discussion," *Polymer Engineering and Science*, Vol. 27, pp. 493~499.  
 (6) Goel, S. K. and Beckman, E. J., 1994, "Generation of Microcellular Polymeric Foams Using Supercritical Carbon Dioxide. I: Effect of Pressure and Temperature on Nucleation," *Polymer Engineering and Science*, Vol. 34, pp. 1137~1147.  
 (7) Kim, K. Y., Kang, S. L. and Kwak, H., 2004, "Bubble Nucleation and Growth in Polymer Solutions," *will be published in Polymer Engineering & Science*.  
 (8) Rosner, D. E. and Epstein, P. S., 1972, "Effects of Interface Kinetics, Capillarity and Solute Diffusion on Bubble Growth Rates in Highly Supersaturated Liquids," *Chemical Engineering Science*, Vol. 27, pp. 69~88.  
 (9) Arefmanesh, A. and Advani, S. G., 1991, "Diffusion-Induced Growth of a Gas Bubble in a Viscoelastic Fluid," *Rheologica Acta*, Vol. 30, pp. 274~283.  
 (10) Arefmanesh, A., Advani, S. G. and Michaelides, E. E., 1992, "An Accurate Numerical Solution for Mass Diffusion-Induced Bubble Growth in Viscous Liquids Containing Limited Dissolved Gas," *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Vol. 35, pp. 1711~1722.  
 (11) Blander, M. and Katz, J. L., 1975, "Bubble Nucleation in Liquids," *AIChE Journal*, Vol. 21, pp. 833~848.  
 (12) Kwak, H. and Kim, Y. W., 1998, "Homogeneous Nucleation and Macroscopic Growth of Gas Bubble in Organic Solutions," *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Vol. 41, pp. 757~767.  
 (13) Incropera, F. P. and Dewitt, D. P., 1981, *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*, 2<sup>nd</sup> Ed., John Wiley and Sons, New York.  
 (14) Bird, R. B., Stewart, W. E. and Lightfoot, E. N., 1960, *Transport Phenomena*, Wiley, New York.  
 (15) Kang, S. L., Kim, K. Y. and Kwak, H., 2004, "Bubble Nucleation in Polymer Solutions," *Polymer(Korea)*, Vol. 28, pp. 51~58.  
 (16) Kwak, H. and Panton, R. L., 1983, "Gas Bubble Formation in Non-Equilibrium Water-Gas Solutions," *Journal of Chemical Physics*, Vol. 78, pp. 5795~5799.  
 (17) Goel, S. K. and Beckman, E. J., 1995, "Nucleation and Growth in Microcellular Materials: Supercritical CO<sub>2</sub> as Foaming Agent," *AIChE Journal*, Vol. 41, pp. 357~367.