

## 고분자 용액에서의 기포 형성

강성린 · 김기영 · 콰호영<sup>†</sup>

중앙대학교 기계공학과

(2003년 9월 4일 접수, 2004년 1월 8일 채택)

## Bubble Nucleation in Polymer Solutions

Sung Lin Kang, Ki Young Kim, and Ho-Young Kwak<sup>†</sup>

Mechanical Engineering Department Chung-Ang University,

Seoul 156-756, Korea

<sup>†</sup>e-mail : kwakhy@cau.ac.kr

(Received September 4, 2003; accepted January 8, 2004)

**초록 :** 탄성체 (가교된 고분자) 가스가 용해된 고분자 또는 유기 용매에 용해된 고분자 용액에서 기포 생성을 예측하기 위하여 균일한 기포 생성은 고전적인 이론에서의 임계 기포의 생성이 아닌 임계 뭉치의 생성을 통하여 이루어진다는 분자 뭉치 이론을 적용하였다. 또한 탄성체나 고분자 내에서 기포가 생성하는 경우 임계 기포가 극복해야 할 탄성 에너지를 고려하였다. 대략  $10^8 \sim 10^{12}$  개에 달하는 분자 뭉치 이론에 의해 계산된 단위 부피당 생성된 기포 수는 실험치와 잘 일치하였다.

**ABSTRACT :** The molecular cluster model for the homogeneous bubble nucleation rather than the classical nucleation theory was extended to predict the bubble nucleation events in elastomers (cross-linked polymers), polymers and polymer which are dissolved in the organic solvent. The classical theory assumes the formation of the critical bubble while the molecular cluster model assumes the critical cluster as for the initiation of the bubble nucleation. For the bubble nucleation in elastomers and polymers, the strain energy overcome by a critical bubble was also considered. The calculation results for the number of bubbles nucleated in elastomers and polymer solutions, which are about  $10^8 \sim 10^{12}$  bubbles/cm<sup>3</sup> are in good agreement with observed ones.

**Keywords :** bubble nucleation, elastomer, molecular cluster model, polymer, strain energy.

### 1. 서론

기체나<sup>1,2</sup> 휘발성 물질이<sup>3</sup> 용해된 고분자를 이용하여 폼을 형성하거나,<sup>4</sup> 미세 기포 (micro cellular)를 포함한 플라스틱을 생성하는데<sup>5,6</sup> 있어서 기포 생성 및 생성된 기포의 성장에 관한 연구는 매우 중요하다. 특히 0.1 μm에서 10 μm의 크기를 가지고 약 10<sup>9</sup>에서 10<sup>15</sup>의 기포 밀도를 가지고 있는 미세 기포로<sup>7</sup> 구성된 폼 (μ-cell)이나 플라스틱은 기계적 강도를 그대로 유지하면서 뛰어난 열적, 전기적인 단열 효과를 낼 수 있는 제품을 생산하는데 이용될 수 있기 때문에 많은 연구의 대상이 되고 있다.

제품 내에 적당한 크기의 기포를 일정한 분포로 생성하는 것은 원재료의 기계적 강도를 유지시키는데 중요하다. 따라서 고분자 용액내의 균질 핵 생성 (homo-

geneous nucleation)에 따른 기포 생성률을 예측하는 것은 의미 있는 연구이다. 일반적인 경우 고전적인 핵 생성 이론을 사용하여 기포 생성률을 예측해 왔으나 탄성체나 고분자 용액의 경우 기포 생성률 예측에 있어서 고전 이론이 적당하지 않다는 것은 많은 연구를 통하여 알 수 있었다.<sup>8,9</sup>

고전적인 핵 생성 이론의 경우 기포의 생성은 거시적 표면장력을 극복한 임계 기포의 생성에서부터 시작되며 이 임계 기포를 생성하는데 필요한 에너지는 매우 커서 핵 생성률을 예측하는데 부적합함이 확인되었다.<sup>10-13</sup> 한편 Kwak과 Pantan은 분자들의 상호작용에 입각한 기포형성 모델을 제시하였다.<sup>14,15</sup> 즉 준안정 상태 (metastable state)에서 활성화된 분자들이 뭉치 (cluster)를 구성하게 되며 생성된 뭉치는 점점 성장을 하여 임계 뭉치를 형성하게 된다. 이때 임계 뭉치에 도달한 뭉치는 뭉치로

서 성장을 계속하게 되며 표면 장력을 극복할 만큼 많은 분자를 포함하는 뭉치는 아무런 제약 없이 임계 크기의 기포가 된다고 가정하였다.<sup>16</sup> 그 이후 임계 기포는 기포로써 활성화 분자들의 확산에 의해 성장하게 된다는 것이다. 분자 뭉치 이론은 기체를 용해시킨 수용액에서 기포 생성에 필요한 감압량 (decompression amount) 을 예측할<sup>9</sup> 수 있을 뿐만 아니라 고전적인 이론에서 가정한 임계 기포와 분자 뭉치 이론에서 가정한 임계 뭉치 간을 연결시킬 수 있다는 점에서 장점이 있다.

본 연구에서는 분자 상호작용에 기초를 둔 가스에 의한 기포 생성 이론을<sup>14</sup> 적용하여 고분자/가스 용액과 고분자/휘발성 물질에서의 기포 생성에 필요한 감압량 또는 주어진 감압량에서 핵 형성률을 예측하고자 하였다. 이 연구에서 가교된 (cross-linked) 탄성체 내에서 임계 기포가 성장하기 위해서는 탄성력을 극복할 수 있는 에너지가 필요하다는<sup>17</sup> 것을 가정하였다.

2. 분자 뭉치 모델

주어진 온도  $T$ , 기체 압력  $P_i$ 에서 포화되어 있을 때  $P_f$ 로 압력 강하를 하였을 때 용액 속에 용해된 기체는 과포화 상태가 된다. 이와 같은 준안정 상태에서 용해된 기체 분자는 서로 모여 뭉치를 생성하게 된다. 이때 단열 감압에 의한 용액의 온도 변화는 작기 때문에 등온 과정으로 보아도 무관하다. 용해된 분자의 화학 포텐셜 (chemical potential)의 변화는 Gibbs-Duhem 식으로 나타낼 수 있으며 이 감압 과정은 등온 과정으로 볼 수 있으므로  $d\mu = V_g dP$ 가 된다. 따라서  $n$ 개의 분자로 구성된  $n$ -mer 뭉치를 생성하기 위한 자유 에너지 (free energy)  $F_n$ 는 뭉치를 구성하고 있는 분자들과 초기 포화 상태에 있는 분자들의 화학 포텐셜 차이와 표면 에너지 (surface energy)의 합으로 나타낼 수 있다.<sup>14</sup> 즉

$$F_n = -(P_i - P_f)nV_g + \frac{f_L}{2} k_B T n^{2/3} \tag{1}$$

윗 식에서  $V_g$ 는 용해된 가스가 용액 내에서 차지하는 분자 체적이며  $k_B$ 는 볼츠만 상수이다.

가스가 용해 과정에서 잃어버린 자유도  $f_L$ 은 용매/용질 분자간의 상호작용을 의미하며 다음 식으로 나타낼 수 있다.<sup>18</sup>

$$\frac{f_L}{3} = \frac{\hat{V}_g}{V_g} \tag{2}$$

여기서  $\hat{V}_g$ 는 병진 운동이 전부 구속되는 가스 분자가 용액 내에서 차지하는 부피이며 이 양은 분자의 고유 직경으로부터 구할 수 있다. 즉  $\hat{V}_g = 2^2 \sigma_L^3 / 6$  이며  $\sigma_L$ 는 분자의 고유 반경 (hard sphere diameter)이다.  $n$ 개의 분자로 구성된 뭉치를 생성하기 위한 최대 자유 에너지를 얻기 위해서는 다음의 조건을 만족함을 식 (1)로부터 구할 수 있다.

$$(P_i - P_f)n_c^{1/3} = \frac{f_L k_B T}{3 V_g} \tag{3}$$

따라서  $n_c$ -mer 뭉치를 생성하기 위한 최대 자유 에너지  $F_{n_c}$ 는 다음과 같이 얻을 수 있다

$$\frac{F_{n_c}}{k_B T} = \frac{f_L}{6} n_c^{2/3} \tag{4}$$

또한 탄성체 내에 기포가 생성될 경우 기포가 생성됨에 따른 탄성체의 변형 에너지 (strain energy)를 고려해야 한다.<sup>19</sup> Figure 1에서 보는 바와 같이 생성된 임계 크기의 기포는 응집력을 받게 된다.<sup>20</sup> 즉 고분자 반경  $R_0$  내에 (a) 보다 작은 반경  $R_c$ 의 임계 기포가 생겼다고 하면 (b) 임계 기포의 반경이 고분자 매트릭스의 반경보다 작기 때문에 Figure 1(c)에서 보는 바와 같이 임계 기포는 고분자

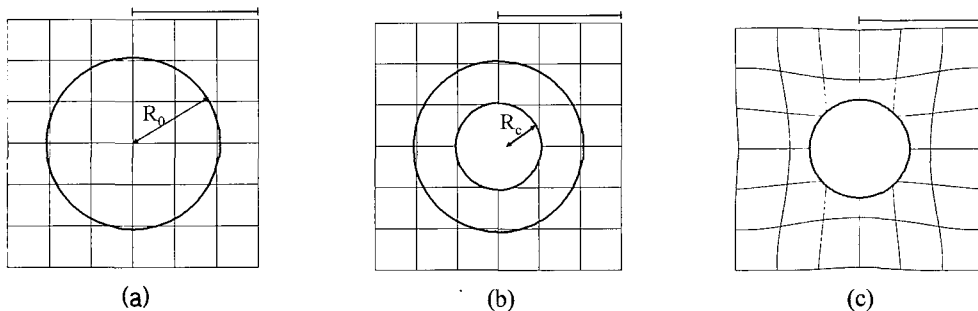


Figure 1. Development of the coherency strains (a) due to misfitting of a critical bubble (b) in original polymer matrix (c).

로부터 반경 방향의 압착력을 받게 된다. 이때 기포가 받는 변형 에너지는 다음과 같이 표현될 수 있다.<sup>20</sup>

$$U_s = \frac{2}{3} G \Delta^3 V_0 \quad (5)$$

여기서  $G$ 는 전단 탄성률,  $V_0 (= 4\pi R_0^3/3)$ 는 탄성체 혹은 고분자 매트릭스의 원래 부피를 나타내며  $\Delta$ 는 임계 기포와 탄성체 매트릭스 부피차로 인한 값으로 다음과 같은 식을 사용하였다

$$\Delta^3 = \left[ 1 - \left( \frac{R_c}{R_0} \right)^2 \right] \quad (6)$$

임계 기포의 반경은 Laplace 식으로 얻어질 수 있다.<sup>21</sup>

$$P_g - P_f = \frac{2\sigma}{R_c} \quad (7)$$

윗 식에서  $\sigma$ 는 표면장력이며,  $P_g$ 는 기포 내 가스의 압력이다. 기포 내 가스에 대한 상태방정식을 알면 그 상태방정식과 식 (7)로부터 기포 내 가스의 분자수를 계산할 수 있다. 또한 임계 기포 내 가스의 압력  $P_g$ 는 임계 크기의 기포 내 가스와 용해된 가스는 서로 화학적 평형을 이루는 조건 즉 Kelvin 방정식으로부터<sup>14</sup> 다음과 같이 구할 수 있다.

$$P_g = P_i \exp\left(-\frac{V_g(P_i - P_f)}{k_B T}\right) \quad (8)$$

임계 뭉치나 임계 기포를 구성하고 있는 분자 수는 단지 감압의 정도 즉  $P_i - P_f$ 에 의하여 결정된다. 하지만 고분자 매트릭스는 임계 기포가 생성됨에 따라 변형된다. 따라서 임계 뭉치의 생성 조건인 식 (3)은 변하지 않지만 이에 상응하는 자유 에너지는 다음과 같이 달라진다.<sup>18</sup>

$$\frac{F_{n_c}}{k_B T} = \frac{f_L}{6} n_c^{2/3} + \frac{U_s}{k_B T} \quad (9)$$

과포화 용액 내에서 뭉치의 성장은 액체 내에서의 운

동학적인 면에서 기술할 수 있지만 현재 용해된 가스 분자에 대한 운동학에 대한 이론 (kinetic theory)은 완전히 이해하고 있지 못한 실정이다. 그러나 용해된 기체 분자의 평균 속도 (mean velocity)와 활성화된 기체의 분자수가 용액의 성질에 의존한다면  $n_c$ -mer 뭉치의 핵 생성률은 다음과 같이 쓸 수 있다.<sup>22</sup>

$$J_{n_c} = Z_{fg} D_g N_g \exp\left(-\frac{f_L}{6} n_c^{2/3} - \frac{U_s}{k_B T}\right) \quad (10)$$

여기서  $N_g$ 는 가스 분자의 수밀도,  $D_g$ 와  $Z_{fg}$ 는 뭉치의 표면에 부딪치는 시간당 분자 수와 Zeldovich 비평형 계수를 나타내며 다음과 같이 표현된다.

$$Z_{fg} = \left[ -\frac{1}{2\pi k_B T} \left( \frac{\partial^2 F_n}{\partial n^2} \right)_{n=n_c} \right] \quad (11)$$

$$D_g = \frac{\beta_g}{4} \bar{v} \bar{N}_g A_n \quad (12)$$

식 (12)에서  $n$ -mer 뭉치의 표면적  $A_n$ 는  $A_n = 4\pi r_n^2 = 4\pi r_g^2 n^{2/3}$  이 되며, 용해된 기체 분자의 평균 속도  $\bar{v}$ 와 단위 부피당 활성화된 기체 분자 수 밀도  $\bar{N}_g$ 는 다음과 같이 예측할 수 있다.

$$\bar{v} = \left( \frac{8k_B T}{\pi m_g} \right)^{1/2} \exp\left[-\frac{E_d}{R_g T}\right] \quad (13)$$

$$\bar{N}_g = N_g \exp\left[-\frac{\Delta H_{vap}}{R_g T}\right] \quad (14)$$

윗 식에서  $m_g$ 는 가스 분자의 질량,  $R_g$ 는 가스 분자의 기체 상수,  $E_d$ 는 가스 확산에 필요한 에너지,  $\Delta H_{vap}$ 는 기화 엔탈피이다.

일반적으로 액체 분자의 속도는 식 (13)에 주어진 바와 같이 나타낼 수도 있지만  $E_d/T$  대신에  $\Delta H_f/T_f$ 로 나타낼 수도 있다고 알려지고 있다.<sup>23</sup> 또한 식 (14)에 주어진 바와 같이 활성화 분자 수는 용액의 기화 엔탈피에 의존한다고 가정하였다.<sup>15</sup> 왜냐하면 용액이 임계점에

다달으면 기화 엔탈피  $\Delta H_{vap}$ 는 0이 되어 용액을 구성하는 분자는 물론 용액 내 가스나 휘발성 물질 또한 모두 기화상태로 되기 때문이다. 따라서 임계 뭉치의 핵 생성률은 최종적으로 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$J_{n_c} = \frac{N_g}{\sqrt{6\pi}} \left( \frac{k_B T}{2\pi m_g} \right)^{1/2} 4\pi \left( \frac{3V_g}{4\pi} \right)^{2/3} \beta_g \left( \frac{f_L}{3} \right)^{2/3} \times \exp \left[ -\frac{\Delta H_{vap}}{R_g T} - \frac{E_d}{R_g T} \right] N_g \exp \left[ -\frac{f_L}{6} n_c^{2/3} - \frac{U_s}{k_B T} \right] \quad (15)$$

한편 거시적인 표면장력을 이용하는 고전이론인<sup>24</sup> 경우 본 연구에서 도입된 임계 크기의 기포가 성장하기 위해 극복해야 하는 탄성 에너지 항을 고려하면 기포 성장률은 다음과 같이 주어진다.

$$J_{n_c} = N_g \left( \frac{\sigma}{2\pi m_g B} \right)^{1/2} \exp \left[ -\frac{16\pi\sigma^3}{3k_B T (P_g - P_f)^2} - \frac{U_s}{k_B T} \right] \quad (16)$$

윗 식에서  $B$ 는 대략  $2/3$ 이다.<sup>25</sup>

### 3. 실험

이해를 돕기 위해 본 연구에서 다룬 이론 결과와 비교한 실험에 대한 실험 방법 및 절차에 대해서 간략하게 기술하기로 한다.

천연고무의 경우<sup>2</sup> 가황 처리된 가로 1 cm, 세로 1 cm, 두께 6 mm의 시편을 압력 용기에 넣어 48시간 동안 알곤 gas와 평형 상태를 유지시킨 후 감압 실험을 하였고, 감압량은 초당 100 기압 정도로 보고되고 있다. 주사 전자 현미경 (SEM)으로 생성된 기포 크기와 단위 체적당 기포 수를 측정하였다.

Poly(methyl methacrylate) (PMMA) 샘플 (직경 18 mm, 두께 2 mm)을 만드는 방법은 참고문헌 6에 잘 나와 있다. 용기 내의 이 샘플을 고압의 CO<sub>2</sub> gas로 22 시간 가량 포화시킨 후 감압 실험을 하였고 초기 압력 상태에서 최종 압력 3.5 MPa을 감압시키는 데에는 1분 정도가 소요되었다고 보고되고 있다. PMMA 시편에 생성된 기포의 크기와 단위 체적당 기포 수는 주사 전자 현미경을 이용하여 측정하였다.

Han과 Han이<sup>3</sup> 수행한 폴리스티렌/톨루엔 용액 내에서 기포 형성 실험은 첨가제 없는 폴리스티렌을 사용하였고, 중량비로 폴리스티렌이 10%인 용액을 만들어 진공에서 톨루엔을 증발시키는 방법으로 용액 내의 폴리

스티렌 양을 조절하였다. 용액의 가압은 헬륨 가스를 사용하였고, 용액 내의 열적 평형을 위해 5~8 시간 유지시킨 후 감압 실험을 하였다. 이 경우 시간에 따른 기포 생성 수를 광산란 (light scattering) 방법으로 측정하였다.

### 4. 결과 및 토론

분자 상호 작용에 입각한 기포 형성 뭉치 모델로부터 기포 핵 생성률을 구하는 방법은 다음과 같다.  $V_g$ 와  $\hat{V}_g$ 가 주어지고, 감압량  $P_i - P_f$ 가 주어지면 임계 뭉치를 구성하는 분자의 수  $n_c$ 를 식 (3)으로부터 계산할 수 있다. 고분자 내에 용해된 가스의 부피는 탄성체의 부피가 커짐에 따라 증가한다고 가정하였다. 또한 25 °C에서 모든 탄성체 내에 용해된 가스 분자는 병진운동이 구속받는 부피  $\hat{V}_g$ 를 갖는다고 가정하였다. 따라서 탄성체 내의 가스 분자 부피는 25 °C를 기준으로 탄성체의 부피 팽창률에 따라 구할 수 있다. 또한 온도의존성이 있는 표면장력에 관한 값을 알게 되면, 식 (7)로부터 임계 기포 반경  $R_c$ 을 계산해 낼 수 있다. 탄성체 내에 반경  $R_0$ 를 갖는 임의의 공간에 임계 크기의 기포가 생성되어 그 기포가 성장하기 위해 극복해야 할 탄성 변형 에너지는 식 (5)로 계산할 수 있고 최종적으로 식 (15)를 이용하여 핵 생성률을 계산해 낼 수 있다. 이와는 역으로 식 (3), (5), (7) 및 (15)를 이용하여 단위 부피당 핵 생성률이 주어질 경우 이에 해당하는 감압량  $P_i - P_f$ 도 예측할 수 있다.

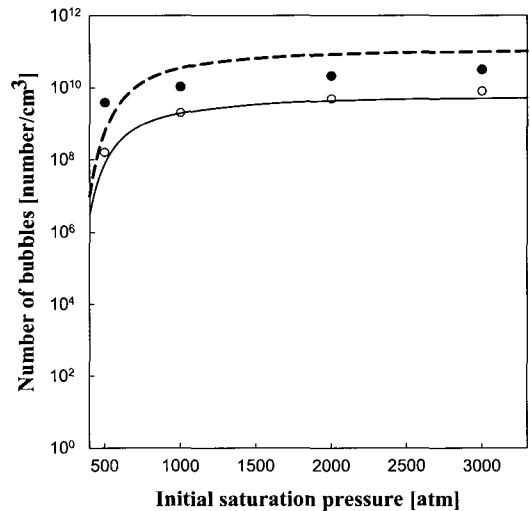


Figure 2. The number of bubbles formed as a function of initial saturation pressure in natural rubber: experimental values (○) and calculated results (—) at  $T=25$  °C; experimental values (●) and calculated results (---) at  $T=100$  °C.

탄성체 내에서의 기포 핵 생성. Figure 2는 25 °C와 100 °C의 온도에서 초기 압력  $P_i$ 의 변화에 따른 천연 고무 내에 생성된 알곤 가스 기포 수를 나타내고 있다.<sup>16</sup> 단위 부피당 기포 수를 계산하기 위해 최종 압력  $P_f$ 와 유효 핵 생성 시간을 각각 100 기압, 1 ms로 가정하였다. 초기 포화 압력의 변화에 따른, 계산된 기포 핵 생성 개수는 실험에서 관찰한 값과 근사하게 일치하는 것을 볼 수 있다. 반면 100 °C에서 형성되는 기포의 수가 증가하는 것은 계산에 의해 예측된 값보다 크다는 것을 알 수 있다.

Figure 3에는 Figure 2에 주어진 똑같은 조건에서 고전 이론으로 계산한 결과와 실험 결과와 같이 나타나 있다. 고전 이론은 초기 포화 압력이 작은 경우에는 전혀 예측을 못하고 초기 포화 압력이 큰 경우에는 과다 예측을 하고 있음을 알 수 있다. 이 계산에서 임계 크기의 기포 내 압력을 식 (8)에서 구하지 않았고  $P_i$ 로 가정하여 구하였다. 이 경우 임계 기포를 이루는 분자수가 초기 압력이 대략 1500 atm 이상이 되면 10개 미만 이 되어 이러한 수의 분자가 기포로 존재할 수 있는지는 의문의 여지가 있다. 반면 임계 크기의 기포 내 압력을 식 (8)에 주어진  $P_g$ 를 이용하여 식 (16)에 주어진 핵 생성률을 구할 경우 핵 생성률은 거의 0이 된다. 따라서 고전 이론은 기포 형성에 필요한 감압량이나 핵 생성률을 예측하는 데는 부적합함을 알 수 있으나 핵 생성 후 기포 성장을 다루는 데에는 유효 적절히 사용할 수 있다.<sup>26</sup>

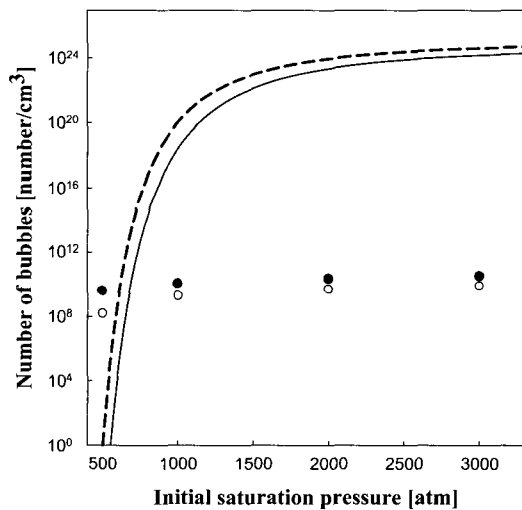


Figure 3. The number of bubbles formed as a function of initial aturation pressure in natural rubber: experimental values (○)<sup>2</sup> and calculated results (—) at  $T=25$  °C; experimental values (●) and calculated results (---) at  $T=100$  °C predicted by the classical heory.

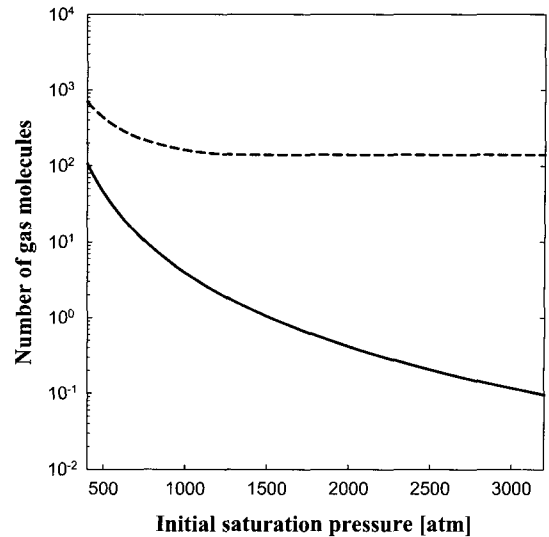


Figure 4. The number of molecules as a function of initial gas pressure in natural rubber at  $T=25$  °C: the solid line is the number of molecules in the critical cluster and the dotted line indicates the number of molecules in the critical size gas bubble.

Figure 4에서 볼 수 있는 바와 같이 초기 포화압력이 약 1500 atm일 때 임계 크기의 뭉치가 구성하는 분자의 수는 1이 되며, 임계 크기의 기포를 구성하는 분자 수는 140개 정도로 일정해 짐을 알 수 있다. 따라서 초기 포화압력이 1500 atm 보다 클 경우에는 분자 상호작용에 의한 기포형성 모델이나 고전 기포 형성 모델 모두 그 한계점에 도달함을 알 수 있다. 즉 초기 포화압력이 1500 atm 보다 클 경우에는 임계 뭉치를 구성하는 분자의 수는 1 보다 작아져 물리적인 의미를 상실하게 된다. 그런데 Figure 2에서 볼 수 있는 바와 같이 초기 포화압력이 1500 atm 보다 클 경우에는 식 (9)에 주어진 기포 형성에 필요한 에너지가 없어지게 되어 1500 atm 일 때와 똑같은 조건하에 있게 되기 때문에 핵 생성률이 일정하게 되어 탄성체 내에 생성된 기포수가 또한 일정함을 알 수 있다.

고분자와 초임계 유체 혼합물에서의 기포 핵생성. 초임계 조건에서 액체상태에서의 밀도와 가스 상태에서의 확산 속도를 가지는 CO<sub>2</sub> 가스는 무정형 고분자에 매우 많은 양이 흡수된다. PMMA에 과포화된 초임계 CO<sub>2</sub> 가스 혼합물에서의 기포 핵 생성에 대해 고려해 보자. 흡수된 가스의 양, 온도의 함수인 표면장력, 그리고 핵 생성률을 얻기 위해 필요한 압력 등은 Goel과 Beckman가 사용한 수정된 Mean-Field-Lattice-Gas 모델을 이용하여 구할 수 있다.<sup>6</sup> 하지만 본 연구에서는 PMMA/CO<sub>2</sub> 용액의 표면장력을 초기 압력에 관계없이 16 dynes/cm로 가정하여 계산하였다.

Figure 5는 초기 압력에 따라 PMMA/CO<sub>2</sub> 용액 내에서 생성된 기포 수를 분자 뭉치 이론을 사용하여 계산한 값과 실험값을 나타내고 있다. 이 그림을 보면 계산된 값과 실험값이 근사하게 일치하는 것을 볼 수 있다. 이 계산에서 사용한  $R_0$ 와 유효 핵 생성 시간은 각각 3.2 nm와 1 ms로 하였고 최종 압력은 실험 결과와 같이 3.5 MPa로 하였다. Figure 4에서 볼 수 있는 바와 같이 고전 이론에 의한 계산 결과는 초기 포화 압력이 18 MPa 이하에서는 전혀 기포 형성이 일어나지 못함을 예측하고 있지만 실험 결과는 10 MPa에서도 기포 형성이 상당히 일어남을 보여주고 있다. 한편 분자 뭉치 모델은 10 MPa에서도 체적당 1개의 기포가 생성될 수 있음을 예측하고 있다.

Figure 6에는 Figure 5에 주어진 경우와 같은 조건에서 초기 포화 압력에 따른 임계 뭉치 내의 분자 수  $n_c$ 와 임계 기포 내의 분자 수  $n_b$ 가 함께 주어져 있다. 이 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 초기 포화 압력이 35 MPa에 이르면 임계 뭉치를 구성하는 분자수가 10 정도로 뚝을 알 수 있다. 따라서 실험 결과에서 볼 수 있는 바와 같이 초기 포화압력이 20.9 MPa 이하에서는 고분자 내에 생성된 기포가 크고 27.6 MPa 이상에서는 기포가 작은 이유는 임계 크기의 뭉치를 구성하는 분자의 수가 전혀 다르기 때문이다.

Figure 7에는 초기 포화압력이 34.47 MPa인 경우 용액의 온도에 따른 PMMA/CO<sub>2</sub> 용액 내에서 생성된 CO<sub>2</sub> 가스의 기포 갯수가 주어져 있다. 분자 뭉치 이론에 의한 결과는 용액의 온도가 높아갈수록 용액 내에 생성된 기포수가 증가하지만 실험 결과는 Figure 6에서 볼

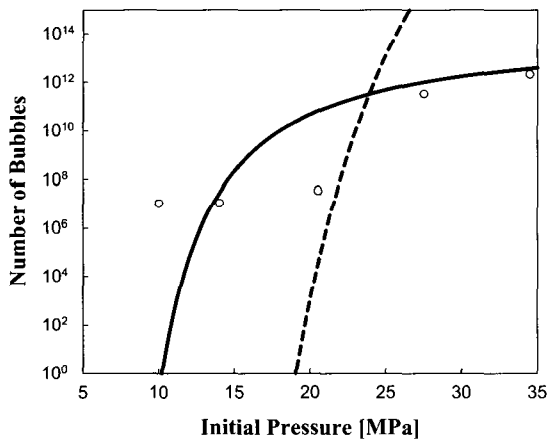


Figure 5. The number of bubbles formed as a function of initial gas pressure in PMMA-supercritical CO<sub>2</sub> solution at  $T=40$  °C: experimental values ( $\circ$ )<sup>6</sup> and predicted results by classical theory (----) and molecular cluster model (—).

수 있는 바와 같이 용액의 온도가 70 °C까지는 조금 떨어지는 경향을 보이다가 80 °C에서는 급격히 떨어짐을 보이고 있다. 이것은 이론에서는 초기 포화 압력이 클수록 생성되는 기포의 크기는 작아지지만 실험에서는 60 °C와 70 °C 등 높은 온도에서 생성된 기포의 크기가 40 °C나 50 °C에서 생성된 기포의 크기보다 큼에서 알 수 있듯이 고온에서는 기포와 기포끼리 합체가 이

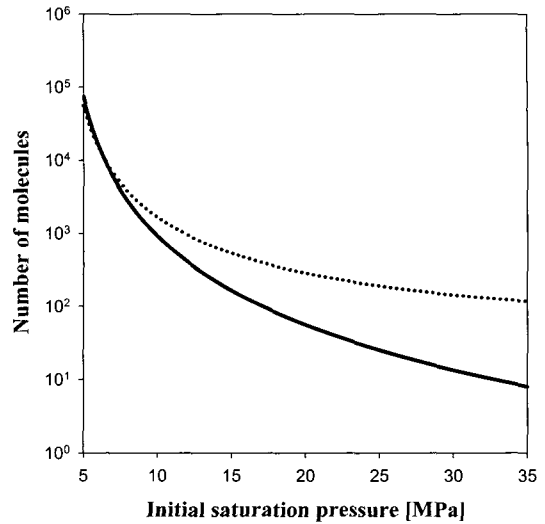


Figure 6. The number of molecules as a function of initial gas pressure in PMMA-supercritical CO<sub>2</sub> solution at  $T=40$  °C: The solid line is the number of molecules in the critical cluster and the dotted line is the number of molecules in the critical size gas bubble.

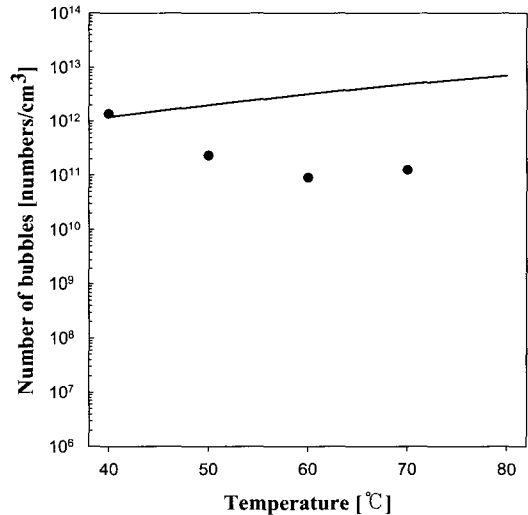


Figure 7. The number of bubbles formed as a function of temperature in PMMA-supercritical CO<sub>2</sub> solution at  $P_i=34.4$  MPa: Full circle indicates experimental values,<sup>6</sup> the solid line indicates predicted results.

루어지기 때문이라고 여겨진다.

**액상 고분자에서의 기포 핵 생성.** 마지막으로 Han과 Han이<sup>3,8</sup> 이론과 실험을 통해 다루었던, 폴리스티렌과 톨루엔 용액 내에 톨루엔 증기의 기포 핵 생성 같은, 휘발성 물질이 포함된 고분자 용액 내에서의 기포 생성을 고려해보자. 본 연구에서는 핵 생성률을 계산하는 데 있어서 Han과 Han과는<sup>8</sup> 전혀 다른 방법을 사용하였다. 즉, 톨루엔 분자를 폴리스티렌/톨루엔 용액 내에 용해되어 있는 가스 분자로 취급하였다.

한편 Han과 Han은<sup>8</sup> 폴리스티렌/톨루엔 용액 내에서 톨루엔 분자에 의한 기포형성은 증기에 의한 기포로 가정하여 이 문제를 다루었는데 용액의 온도가 150 °C에서는 용액 내 톨루엔의 증기압이 환경압력보다 작아 고전 기포 형성 이론을 응용할 수 없었다. 하지만 용액 내의 톨루엔 분자를 용액 내에 용해되어 있는 가스 분자로 생각하면 용액의 환경압력이 고압인  $P_1$ 에서 감압하여  $P_f$ 가 될 때 식 (1)에 주어진 화학 포텐셜 차이에 의해 톨루엔 분자는 과포화 되고 결과적으로 혼합물 내에서 기포를 형성하게 된다. 용액 내에서 모든 병진 운동의 자유도가 구속된 톨루엔 분자의 직경은 톨루엔 분자의 반데르 발스 지름 (van der Waals diameter)이라고 가정하였다. 또한 폴리스티렌/톨루엔 혼합물에서 온도에 따른 용액 내에서 톨루엔 분자의 부피는 톨루엔의 체적 팽창 계수를 이용하여 구할 수 있다. 이런 경우에는 취급하려는 계가 용액이기 때문에 핵 생성률을 계산할 때 기포 형성 시 필요한 탄성 변형 에너지를 전혀 고려하지 않아도 된다.

Table 1은 150 °C에서, 폴리스티렌의 중량비에 따라, 폴리스티렌/톨루엔 용액 내에서 주어진 감압량에 따라 생성된 기포 수를 나타내고 있다. 이 표에서 볼 수 있는 카와 같이 계산치는 실험치보다 10배 내지 200배 많고 그 경향은 일치하고 있음을 알 수 있다. 또한 Table 2에서는 폴리스티렌 중량 분율이 50%인 경우, 용액의 온도에 따라 생성된 기포의 갯수를 나타내고 있다. 용액의 온도에 따라 실측한 기포 수와 계산된 기포 수는

**Table 1. The Number of Bubbles Formed in Polystyrene/Toluene Solution at  $T=150$  °C**

weight % of polystyrene	$P_1 - P_f (P_f)$ (kPa)	number of bubbles $\times 10^{-9}$ (number/cm <sup>3</sup> )	
		calculated (this study/Han and Han)	measured (Han and Han)
40	2372.7(486.3)	47.6/25310	1.481
50	2543.9(315.1)	160.8/167600	4.374
60	2588(271)	149.9/400000	17.33

**Table 2. The Number of Bubbles Formed as a Function of Temperature in 50/50 Polystyrene/Toluene Solution**

temperature (°C)	$P_1 - P_f (P_f)$ (kPa)	number of bubbles $\times 10^{-9}$ (number/cm <sup>3</sup> )	
		calculated (this study / Han and Han)	measured (Han and Han)
150	2543.9(315.1)	160.8/167600	4.374
170	2477.6(381.4)	1827.7/167600	7.48
180	2450.5(408.5)	3186.3/140055	12.29

**Table 3. The Value of Physical Properties Used in Calculation (\* use the value of monomer)**

	natural rubber / Argon	PMMA / CO <sub>2</sub>	polystyrene / toluene
hard sphere diameter or van der Waals' diameter of solvent (nm)	0.3816	0.5034	0.6960
shear modulus of solvent (MPa)	0.30	0.32	-
radius of unconstrained hole (nm)	3.1	3.6	-
activation barrier for diffusion or heat of fusion (KJ/mol)	33.3	43.9	33.3
enthalpy of evaporation (KJ/mol)	26.8*	37.6*	43.9

이론에서 구한 값보다 10배 내지 200배 정도 작지만 그 경향이 일치하는 것을 알 수 있다. 반면 Table 1과 2에서 볼 수 있는 바와 같이 Han과 Han의<sup>8</sup> 이론에 의해 예측된 기포 수는 Han과 Han의<sup>3</sup> 실측치보다 약 10000 배나 더 많은 실정이다. 참고로 Table 3에는 본 연구에서 예를 들은 세가지 경우의 계산에 사용한 상태량들의 값이 나와 있다.

**5. 결론**

높은 압력의 gas와 포화된 탄성체나 고분자를 빠르게 감압을 시켰을 때 gas는 과포화 되어 기포가 생성된다. 이때 탄성체나 고분자 내에 생성된 기포의 수는 감압량의 정도에 크게 의존함을 알 수 있다. 또한 가교된 탄성체의 경우에는 임계 크기의 기포 형성에 따른 탄성체의 변형 에너지가 중요한 역할을 하고 있음을 알 수 있었으며 이를 분자 뭉치 이론에 적용시켜 탄성체나 고분자에 과포화된 gas에 의한 기포 생성률을 예측하는데 적용하였다. 기존의 고전적인 핵 형성 이론으로는 탄성체나 고분자에서의 기포 형성에 대해 정확한 예측을 할 수 없었으나 이 수정된 분자 뭉치 이론을 사용하

여 감압량에 따른 핵 형성률을 예측한 결과 실험치와 유사한 값을 얻을 수 있었다.

## References

1. A. N. Gent and D. A. Tompkins, *J. Appl. Phys.*, **40**, 2520 (1969).
2. C. W. Stewart, *J. Polym. Sci., Part A-2*, **8**, 937 (1970).
3. J. H. Han and C. D. Han, *J. Polym. Sci., Part B*, **28**, 711 (1990).
4. C. D. Han and H. J. Yoo, *Polym. Eng. Sci.*, **21**, 518 (1981).
5. J. S. Colton and N. P. Suh, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 493 (1987).
6. S. K. Goel and E. J. Beckman, *Polym. Eng. Sci.*, **34**, 1137 (1994).
7. D. F. Baldwin, C. B. Park, and N. P. Suh, *Polym. Eng. Sci.*, **36**, 1425 (1996).
8. J. H. Han and C. D. Han, *J. Polym. Sci., Part B*, **28**, 743 (1990).
9. J. G. Lee and R. W. Flumerfelt, *J. Colloid Interf. Sci.*, **184**, 335 (1996).
10. L. J. Briggs, *J. Appl. Phys.*, **21**, 721 (1950).
11. E. A. Hemmingsen, *J. Appl. Phys.*, **46**, 213 (1975).
12. H. Kwak and S. Lee, *J. Heat Transfer*, **113**, 714 (1991).
13. D. W. Oxtoby, *J. Phys.: Condens. Matter*, **4**, 7627 (1992).
14. H. Kwak and R. L. Panton, *J. Chem. Phys.*, **78**, 5795 (1983).
15. H. Kwak and R. L. Panton, *J. Phys. D*, **18**, 647 (1985).
16. H. Kwak and Y. W. Kim, *Int. J. Heat Mass Transfer*, **41**, 757 (1998).
17. A. N. Gent and D. A. Tompkins, *J. Polym. Sci., Part A-2*, **7**, 1483 (1969).
18. H. Kwak and S. Oh, *J. Colloid Interf. Sci.*, **198**, 113 (1998).
19. C. N. R. Rao and K. J. Rao, *Phase Transitions in Solids*, McGraw-Hill Inc., 1978.
20. D. A. Porter and K. E. Easterling, *Phase Transformations in Metals and Alloys*, Van Nostrand Reinhold Co. New York, 1981.
21. S. Van Stralen and R. Cole, *Boiling Phenomena*, Vol. 1, Hemisphere Pub. Co., 1979.
22. J. Frenkel, *Kinetic Theory of Liquids*, Oxford University Press, London, 1946.
23. T. E. Faber, *Introduction to the Theory of Liquid Metals*, Cambridge University Press, 1972.
24. M. Blander and J. L. Katz, *AIChE J.*, **21**, 833 (1975).
25. H. Kwak, *Bubble Dynamics* (In Korean), Dream Media, Seoul, 2002.
26. S. L. Kang, K. Y. Kim, and H. Kwak, submitted for publication in *Polym. Eng. Sci.*, 2003.