

초임계 이산화탄소를 이용한 미세 구조 SAN Foam 제조

이경남 · 서용준 · 이해준 · 김중현[†]

연세대학교 화학공학과

(1998년 8월 5일 접수)

Preparation of Microcellular SAN Foam Using Supercritical CO₂

Kyung Nam Lee, Yong Joon Suh, Hae Joon Lee, and Jung Hyun Kim[†]

Department of Chemical Engineering, Yonsei University, 134 Shinchon-dong,

Seodaemun-ku, Seoul 120-749, Korea

[†]e-mail : jayhkim@bubble.yonsei.ac.kr

(Received August 5, 1998)

요약: 본 연구에서는 초임계 CO₂와 SAN의 혼합물에서 압력 유도 상분리를 이용하여 미세 구조 고분자 foam을 만들었다. 이 때, 만들어진 foam은 비공성 표면과 마이크로 셀 구조를 갖게 되었다. 마이크로 셀은 외부에서 확산 침투된 CO₂에 의해서 생성된 후 두 가지 메커니즘을 통해서 성장한다. 즉, 고분자부분에서 셀로의 CO₂의 확산 및 셀 안에서 CO₂의 팽창에 의해서 성장한다. 또한 다공성 물질의 셀 크기, 셀 밀도, 벌크 밀도에 대한 포화 압력, 팽윤시간, 온도의 영향에 대해서 연구하였다. 포화 압력이 증가할수록 평균 셀 크기는 줄어들고, 셀 밀도는 증가하였다. 포화 시간에 대한 결과도 포화 압력과 비슷한 경향을 나타내었다. 반면, 온도가 증가할수록 셀 크기는 증가하고, 셀 밀도는 감소하였다. 벌크 밀도에 대한 포화 압력, 팽윤시간, 온도에 대한 경향은 셀 크기의 결과와 유사한 경향을 나타내었다.

ABSTRACT: Microcellular polymeric foam structures have been generated using a pressure induced phase separation in concentrated mixtures of supercritical CO₂ and SAN. The process typically generates microcellular core structure encased by nonporous skin. Pore growth will occur through two mechanisms: diffusion of CO₂ from polymer-rich regions into the pores and also through CO₂ gas expansion. The effects of saturation pressure, temperature, and swelling time on the cell size, cell density, and bulk density of the porous materials have been studied. Higher CO₂ pressure lowered polymer viscosity and interfacial tension between SAN and CO₂ to produce cells with smaller average size but higher cell density, resulted from increase in swollen CO₂ into SAN matrix. This trend was similar to what was observed in swelling time series. While the average cell size increased with increasing temperature, the cell density decreased. The trend of bulk density was similar to that of cell size.

Keywords: microcellular polymeric foam, supercritical CO₂, pressure induced phase separation, cell size, cell density, bulk density.

서론

미세 구조 고분자 물질은 100 μm 이하의 셀 크기를 갖고 열린 기공 (open cell) 형태로 저밀도 구조용 분야, 고온 단열재, 분리 매체, 흡착제, 촉매 담체 등

으로 응용되고 있다.¹ 이 물질은 액체 용액에서의 상 분리 방법, 용융 고분자에서의 기체 팽창 방법과 이 두 가지를 동시에 사용하는 방법에 의해서 제조할 수 있다. 상 분리 방법에는 온도 강하 방법 (temperature quench)과 압력 강하 방법 (pressure quench)

이나 고분자-용매 혼합물의 균일상에 비용매(non-solvent)를 첨가하는 방법 등이 있다.²⁻⁴ 가장 일반적으로 사용되는 온도 강하 방법은 thermally induced phase separation (TIPS)가 있다. TIPS 방법에 의하면, 적당한 탄화수소 용매에 고분자를 녹인 후 한 상(one phase)으로 존재할 수 있도록 온도를 올려준 다음 온도를 급격히 강하시키므로 상 분리가 일어난다. 용매를 제거하는 방법은 동결건조(freeze-drying)방법이나 초임계 추출(supercritical extraction)방법 등이 있으며, 용매가 제거될 때 미세 기공이 형성된다. 그러나 온도 강하 방법은 상분리가 진행됨에 따라 온도 구배가 생기고, 용매를 제거하는 동안 생기는 계면 장력의 변화로 인해 구조가 거칠어지며, 환경적으로 유해한 유기용매를 사용한다는 단점을 갖는다.⁵

최근에 초임계 CO₂를 foaming agent로 이용한 압력 강하 방법에 의한 foam 제조에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. Beckman은⁶ poly(methyl methacrylate) foam을 압력 강하 방법으로 제조하였다. 일반적으로 초임계 유체는 임계 온도와 임계 압력 이상의 조건에 있는 물질로, 액체와 기체의 중간 성질을 나타낸다. 초임계 유체는 액체와 같은 밀도를 갖기 때문에 기체보다 용매력이 더 크고, 기체와 같은 점도를 갖으므로, 큰 확산 속도를 갖게 된다고 보고되었다.⁶ 그러므로 초임계 유체는 쉽게 고분자에 팽윤하여 평형에 도달하고, 액체 용매와 같이 빠르게 가소화시킨다. 그 중에서도 초임계 CO₂는 상대적으로 낮은 임계점($T_c=31^\circ\text{C}$, $P_c=1073\text{ psi}$)을 가지므로 초임계 조건에 쉽게 도달할 수 있으며, 무독성, 불연성이고 풍부한 공급원을 가지므로 값이 싸다는 장점을 가지고 있다.¹⁰ 이런 장점을 가진 초임계 CO₂를 foaming agent로 이용한 압력 강하 방법에 의한 foam 제조의 메카니즘은 다음과 같다. 우선, 일정 온도에서 고분자 시편을 초임계 CO₂에 포화시킨다. 흡착된 초임계 CO₂는 고분자의 유리 전이 온도를 상온 이하로 낮추기에 충분하여, 평형상태에서 압력을 급격히 강하시키므로(과포화가 발생) 핵이 생성된다. 생성된 핵은 기체 팽창에 의한 성장보다 Fig. 1에서 볼 수 있듯이, 고분자 기질로부터 기공으로의 기체의 확산에 의해 성장한다.^{6,7} 이러한 압력 강하 방법에 의

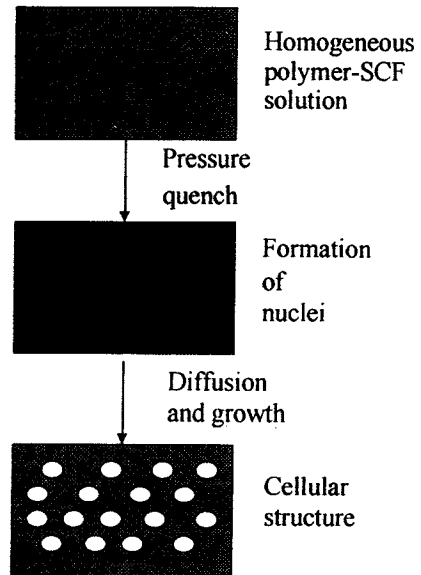


Figure 1. Schematic of nucleation and growth mechanism for the formation of microcellular structure.

하여 제조한 foam은 열린 기공 형태의 다공질 미세 셀 구조를 갖으며, 높은 공극율의 다공질 구조를 갖는다. 또한 다른 상 분리 방법에 의해 제조된 foam에 비해 셀 크기가 더 작다.

미세구조 고분자 foam이 단열용 재료로 응용되기 위해서는 우수한 기계적 강도, 화학적 저항성 및 좋은 가공성을 갖추어야 한다. SAN(styrene-co-acrylonitrile)은 styrene이 지니는 우수한 가공성과 acrylonitrile이 지니는 화학적 저항성을 모두 지니는 물질이다.¹¹ 그러므로 SAN을 이용하여 우수한 단열용 미세구조 foam을 제조하고자 하였다.

본 연구에서는 foaming agent로 초임계 CO₂를 사용한 압력 강하 방법을 이용하여 미세 구조 SAN foam을 제조하였다. 또한, 미세 구조 SAN foam의 셀 크기, 셀 밀도, 벌크 밀도에 대한 포화 압력, 온도, 팽윤시간의 영향에 대해서 구체적으로 고찰하였다.

실 험

물 질. SAN (Cheil Industries Inc., $\overline{M}_n=130000$, St:AN=72:28, $T_g=107^\circ\text{C}$) pellet을

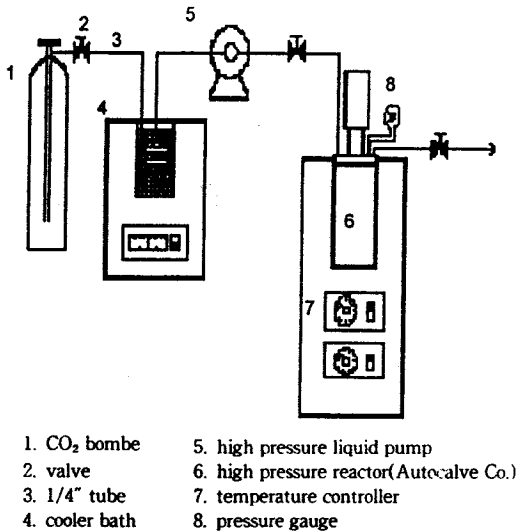


Figure 2. Schematic of experimental setup for generation of foams.

CARVER Laboratory Press (model No.: 12-12HC)로 compression molding하여 $40 \times 10 \times 1.7$ mm의 SAN 시편을 만들었다.

Foam 제조. 초임계 실험 장치를 Fig. 2에 개략적으로 보였다. SAN 시편을 고압 stainless steel 반응기에 넣은 후, 고압 액체 펌프를 사용하여 액체 CO₂을 가한 다음 heater로 가열하여 초임계 상태로 만들었다. 이 때, 반응기내의 온도는 PID controller에 의해 조절하였다.

Table 1에서 볼 수 있듯이, 일정 압력 (1800 psi)에서 온도를 40, 60, 80 °C로 변화시켜 셀 구조에 대한 온도의 영향을 알아보았다. 또한 일정 온도 (40 °C)에서 압력을 1200, 1500, 1800, 2500 psi로 변화시키면서 셀 구조에 대한 압력의 영향을 알아보았다. 이 때, 팽윤시간을 24시간이 되게 하여 고분자에 초임계 CO₂가 충분히 흡착할 수 있도록 하였다. 그 다음 압력을 빠르게 ($dP/dt=8.3$ psi/sec) 대기로 quench시켰다. 그 후 시스템이 안정화할 수 있도록 약 1시간 동안 상압에서 유지시킨 후 상온으로 냉각시켰다.

Foam 특성 분석. 미세 구조 SAN foam의 셀 구조는 notch를 준 다음 조개서 파단면을 8-9 mA 사이의 ion current를 가하여 5분 동안 gold 코팅하여 SEM (scanning electron microscopy, JEOL

Table 1. Experimental Conditions

series no.	temperature (°C)	pressure (psi)	swelling time (hrs)
series 1	40	1200	24
		1500	
		1800	
		2500	
series 2	40	1800	24
	60		
	80		
series 3	40	1500	12
			18
			24

1100)을 이용하여 측정하였다. 이 때, 전하의 축적을 막기 위해서 gold의 층 두께가 100에서 150 Å가 되도록 하였다

평균 셀 크기, 셀 크기 분포와 평균 셀 밀도를 Escan 4000 image analyzer를 이용하여 SEM micrograph로부터 정량화 하였다. 이 때, SEM image는 binary image로 변환하여, gray shades의 검출 단계에서 모든 셀을 분리하여 관찰할 수 있도록 하였다. 또한, 컴퓨터를 통해 확장/침식 단계에서 각각의 셀을 eight different chords (또는 diameters)을 계산하여 평균 셀 크기를 구하였다.

Foam의 벌크 밀도는 water displacement 방법을 이용하여 측정하였다.¹² 이 방법을 이용할 때, 우선 물, 금속선과 추를 표시선까지 채워 주었다. 다음 단계로, foam 샘플 (비중 < 1.0)을 추와 얇은 금속선을 이용하여 물 속에 넣어 주었다. 이 때, 표시선 이상의 물의 질량을 balance (OHAUS, precision=0.0001 g)로 측정하였다. 물의 질량을 물의 밀도 (1 g/cm^3)로 나눔으로써 샘플의 부피를 계산하였다. 샘플의 밀도는 샘플의 질량을 부피로 나눔으로써 결정하였다.

서로 다른 공정 조건에서 셀 크기 분포의 폭을 비교하기 위해서, 셀 크기의 polydispersity index (PDI)는 다음과 같이 정의되었다.⁷

$$PDI = \frac{\overline{d_w}}{\overline{d_n}}$$

여기서, $\overline{d_n}$ 과 $\overline{d_w}$ 는 각각 수 평균 셀 지름, 무게 평균 셀 지름이다. 이들은 다음의 식에 의해 계산된다.

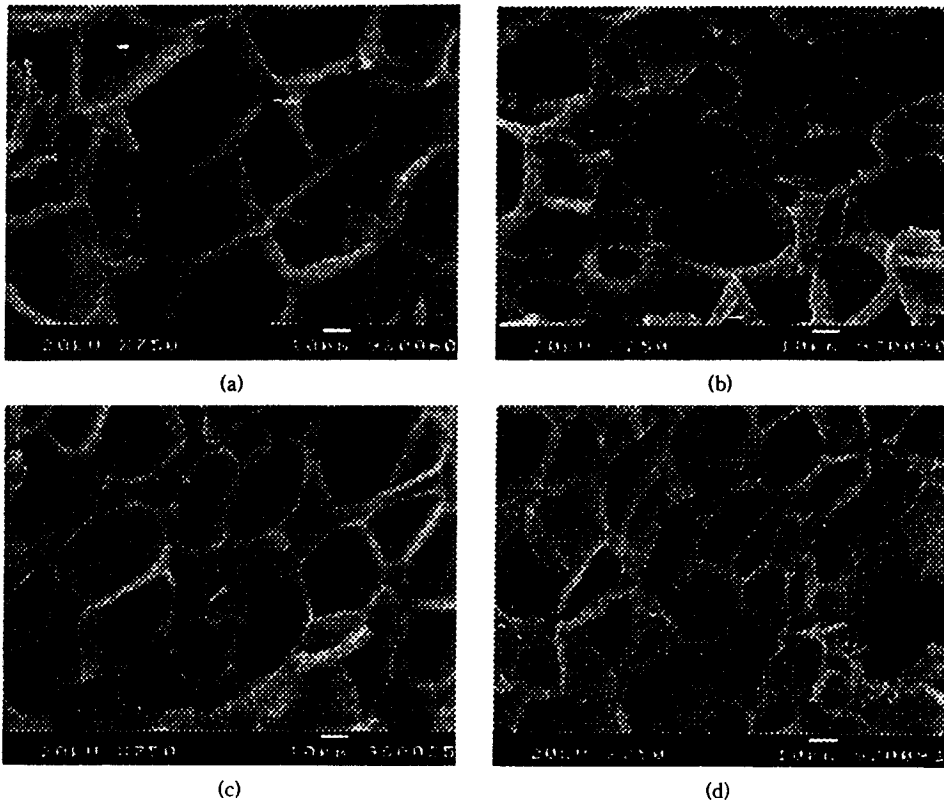


Figure 3. Effect of pressure on the foam structure (temperature=40 °C, swelling time=24 h, magnification=750): (a) 1200 psi, (b) 1500 psi, (c) 1800 psi, and (d) 2500 psi.

$$\bar{d}_n = \frac{\sum d_i n_i}{\sum n_i}$$

$$\bar{d}_w = \frac{\sum d_i^2 n_i}{\sum d_i n_i}$$

n_i 는 d_i 를 갖는 셀의 수이다.

결과 및 고찰

Effect of Pressure. 본 연구에서 기공이 형성되는 메카니즘은 전적으로 압력 강하에 의존한다. 또한, 셀의 성장은 생성된 기공 안으로 CO₂의 확산과 팽창에 의해 이루어진다.⁶

Fig. 3은 압력 series의 실험에서 얻어진 foam 샘플의 SEM images이다. 일반적으로 압력에 대한 series는 honeycomb 형태의 셀 구조를 보여주었다. 이

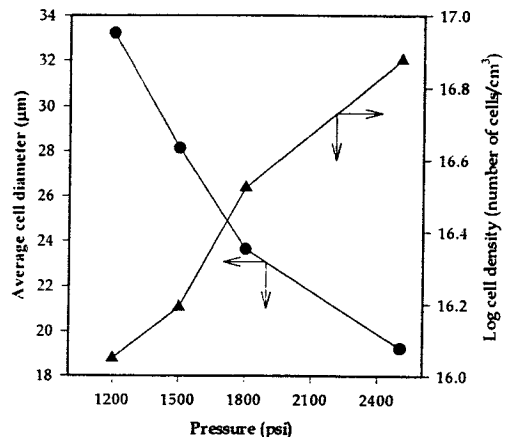
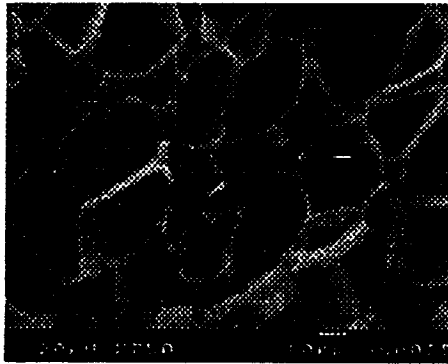


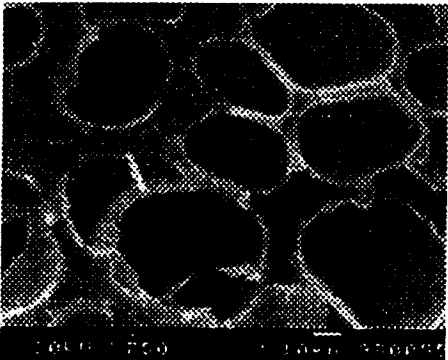
Figure 4. Average cell diameter and cell density vs. pressure (temperature=40 °C, swelling time=24 h).

들 micrographs에서 볼 수 있듯이 1200 psi에서는 핵생성이 고분자와 초임계 CO₂의 비균일상에서 일어

나려는 경향과 균일상에서 일어나려는 경향의 경쟁에 의해 일어나기 때문에 크기가 큰 셀과 작은 셀들이 동시에 관찰되었다. 반면에, 압력이 증가할수록 핵생



(a)



(b)



(c)

Figure 5. Effect of temperature on the foam structure (pressure=1800 psi, swelling time=24 h, magnification=750): (a) 40 °C, (b) 60 °C, and (c) 80 °C.

성은 고분자와 초임계 CO₂와의 균일상에서 일어나므로 셀의 크기는 작아지고 균일해졌다.

Fig. 4에서 볼 수 있듯이, 압력이 1200 psi에서 2500 psi로 증가할수록 셀 밀도 (단위 부피당 셀의 수)는 증가하였다. 이는 CO₂의 압력이 증가하면 CO₂와 고분자 기질 사이에 더 낮은 계면 장력과 점도를 갖게 되므로, CO₂가 더 많이 팽윤되어 핵의 수가 증가하기 때문이다.⁶

Effect of Temperature. Fig. 5는 온도 series의 실험에서 얻은 foam 샘플의 SEM images이다. 이들 micrographs에서 볼 수 있듯이 40 °C에서 80 °C로 온도가 증가할수록 CO₂의 확산계수, 기공 성장 속도와 셀의 성장기간이 증가하므로 셀의 크기는 증가하였다.¹³

상대적으로 낮은 온도인 40 °C에서는 압력을 강할 때 기체와 액체의 구분이 없으므로 크기가 작은 기공이 덜 붕괴되어¹² 평균 셀 크기가 작아졌다.

또한, 셀 크기와 셀 밀도에 대한 결과는 Fig. 6에 나타내었다. 셀 밀도와 셀의 크기는 반대의 경향을 나타냈다.

Effect of Swelling Time. 일정 온도 (40 °C)와 일정 압력 (1500 psi)에서 SAN과 초임계 CO₂와의 팽윤시간의 변화에 대한 영향을 연구하였다. Fig. 7은 팽윤시간 series의 실험 결과 얻어진 foam 샘플의 SEM images이다. 이들 micrograph는 foam 샘플의 중앙에서 얻어진 결과이어서 흡착된 CO₂의 농

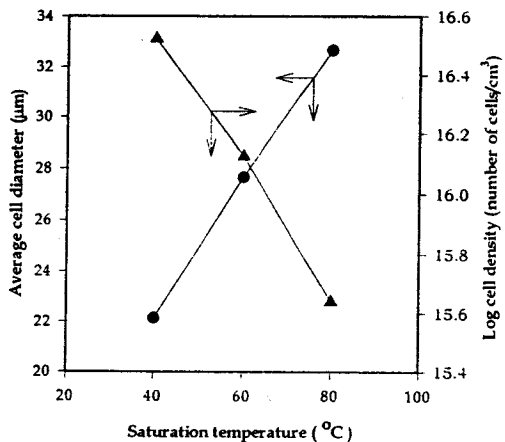


Figure 6. Average cell diameter and cell density vs. temperature (pressure=1800 psi, swelling time=24 h).

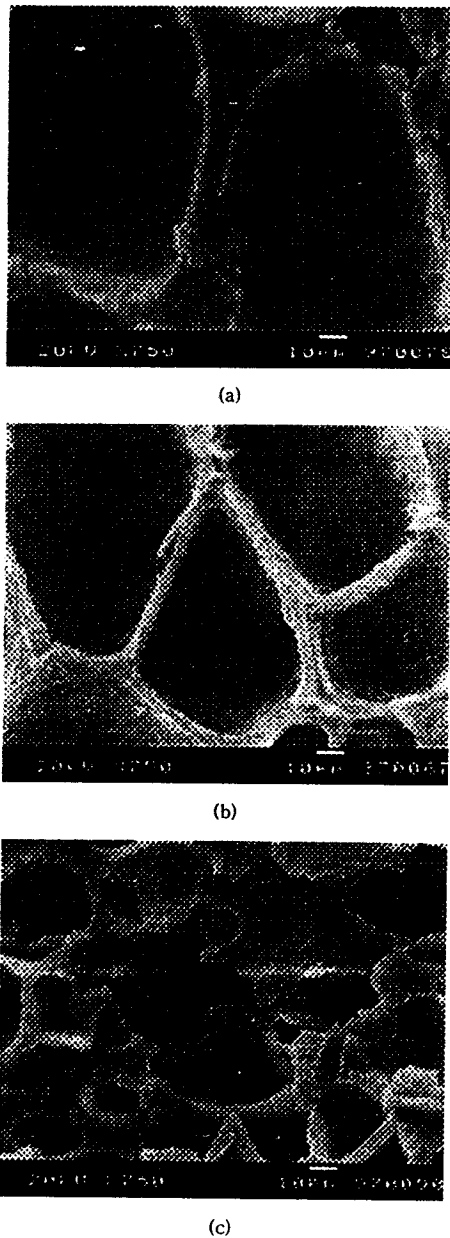


Figure 7. Effect of swelling time on the foam structure (pressure=1500 psi, temperature=40 °C, magnification=750): (a) 12 h, (b) 18 h, and (c) 24 h.

도가 가장 낮아 팽윤시간에 대한 영향을 명확하게 볼 수 있었다. 팽윤시간은 SAN 시편이 고압의 CO₂에 노출되는 시간으로, 압력 강하 속도와 관련이 없고,

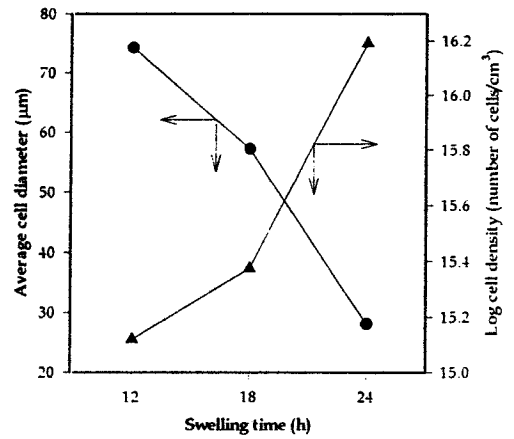


Figure 8. Average cell diameter and cell density vs. swelling time (pressure=1500 psi, temperature=40 °C).

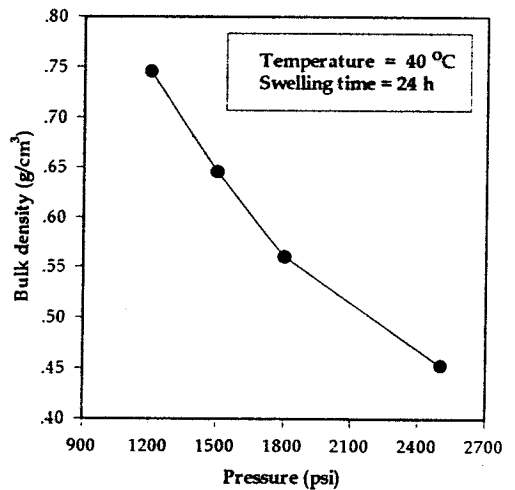


Figure 9. Bulk density vs. pressure (temperature=40 °C, swelling time=24 h).

핵 생성과 성장에 필요한 시간을 조절할 수 있다. Fig. 8에서 볼 수 있듯이 팽윤시간이 증가할수록 고분자에 흡착된 초임계 CO₂의 양이 증가하므로 핵 생성속도가 증가하여 셀 밀도는 증가하며, SAN-CO₂ 계의 자유 에너지가 감소하여 평균 셀 크기가 감소하였다.⁶

Foam의 벌크 밀도. Foam 샘플에서 측정된 벌크 밀도는 포화 압력, 온도, 팽윤시간의 함수이다.¹² Fig. 9-11에서 각 실험 변수에 대한 벌크 밀도의 측정 결

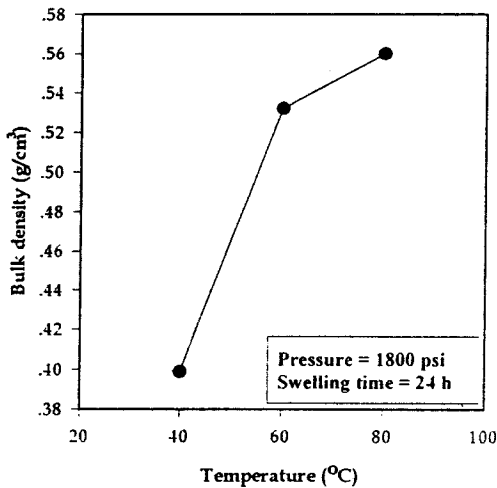


Figure 10. Bulk density vs. temperature (pressure = 1800 psi, swelling time = 24 h).

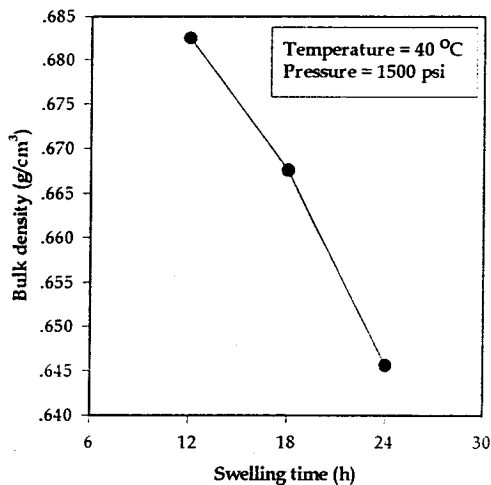


Figure 11. Bulk density vs. swelling time (pressure = 1500 psi, temperature = 40 °C).

과를 나타내었다. 포화 압력과 팽윤시간이 증가할수록 셀의 크기가 감소하기 때문에, foam의 벌크 밀도는 감소하였다. 반면에 온도에 대한 결과는 포화 압력, 팽윤시간의 결과와 반대로 나타났다.

Polydispersity Index (PDI). Table 2에 여러 실험 조건에서 제조된 SAN foam의 PDI 값을 나타냈다. PDI는 1.30에서 1.43의 값을 갖는다. 이는 셀 크기 분포가 균일하다는 것을 의미한다.

Table 2. Polydispersity Index of the Cell Size Distribution at Different Processing Conditions

saturation pressure (psi)	temperature (°C)	saturation time (h)	PDI of cell sizes
1200	40	24	1.299
1500	40	24	1.317
1800	40	24	1.351
2500	40	24	1.427
1800	60	24	1.329
1800	80	24	1.305
1500	40	12	1.213
1500	40	18	1.337

결론

일정 온도에서 압력 강화 방법으로 SAN과 초임계 CO₂의 혼합물로부터 미세 구조 SAN foam을 제조하였다. 정상 유리 전이 온도 이상으로 고분자를 가열하는 것보다 흡착된 CO₂에 의해 SAN의 유리 전이 온도를 감소시킴으로 셀이 성장하였다. 이번 연구에서 제조한 foam은 비공성 표면을 갖는 'honeycomb' 형태의 미세 구조를 갖고, 공정 조건을 변화시킴으로 셀 크기, 셀 밀도 및 벌크 밀도 등의 물리적인 특성을 변화시킬 수 있었다. 또한, 본 연구에서 제조한 셀은 19 μm에서 75 μm의 범위의 평균 셀 크기를 나타내었으며, 좁은 셀 크기 분포를 갖게 되었다. 셀 밀도는 10^{15.1}-10^{16.9} (number of cells/cm³) 정도의 값을 나타내었으며, 벌크 밀도는 0.35-0.80 (g/cm³)의 값을 나타내었다. 셀 크기와 벌크 밀도는 포화 압력과 팽윤시간이 증가하고, 온도가 감소할수록 감소하였다. 반면에, 셀 밀도는 셀 크기 및 벌크 밀도와는 반대 경향을 나타내었다.

참고 문헌

1. J. E. Martini-Vvedensky, N. P. Suh, and F. A. Waldman, U. S. Patent 4,473,665 (1984).
2. V. Kumar and N. P. Suh, *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 1323 (1990).
3. J. H. Aubert and A. P. Sylwester, *Chemtech*, **April**, 234 (1991).
4. J. H. Aubert and A. P. Sylwester, *Chemtech*, **May**, 290 (1991).

5. F. A. Shutov, *Advances in Polymer Science*, **51**, 157 (1983).
6. S. K. Goel and E. J. Beckman, *Polym. Eng. Sci.*, **34**, 1137 (1994).
7. S. K. Goel and E. J. Beckman, *Polym. Eng. Sci.*, **34**, 1148 (1994).
8. J. J. Watkins and T. J. McCarthy, *Macromolecules*, **27**, 2845 (1994).
9. I. S. Liao and M. A. McHugh, "Supercritical Fluid Technology", p. 415, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, 1985.
10. K. N. Lee and J. H. Kim, *Chemical Industry and Technology*, **16**, 352 (1998).
11. J. G. Koo, *Polymer Science and Technology (Korea)*, **3**, 369 (1992).
12. K. L. Parks and E. J. Beckman, *Polym. Eng. Sci.*, **36**, 2417 (1996).
13. W. R. Vieth, "Diffusion In and Through Polymers: Principles and Applications", p. 98, Hanser Publishers, New York, 1991.