

보안 과제(), 일반 과제(○) / 공개(○), 비공개()
국토교통기술촉진연구사업 제2차년도 최종 보고서

R&D / 18CTAP-C129752-02

초임계유체를 이용한 친환경 멀티스케일 건설소재용 나노포밍 기술개발 최종보고서

2019.03.27.

주관연구기관 / 서울대학교

국 토 교 통 부
국토교통과학기술진흥원

보안 과제(), 일반 과제(○) / 공개(○), 비공개()
국토교통기술촉진연구사업 제2차년도 최종 보고서

R&D / 18CTAP-C129752-02

초임계유체를 이용한 친환경 멀티스케일 건설소재용 나노포밍 기술개발 최종보고서

2019.03.27.

주관연구기관 / 서울대학교

국 토 교 통 부
국토교통과학기술진흥원

제 출 문

국토교통과학기술진흥원장 귀하

‘초임계유체를 이용한 친환경 멀티스케일 건설소재용 나노포밍 기술개발’ (연구개발 기간 : 2017.04.1 ~ 2018.12.31) 과제의 최종보고서 1부를 제출합니다.

주관연구기관명 : 서울대학교 산학협력단 (대표자) 김성철



참여기관명 :

(대표자)

(인)

주관연구기관책임자: 박병규

협동연구기관책임자:

참여기관책임자:

국토교통부소관 연구개발사업 운영규정 제38조에 따라 최종보고서 열람에
동의합니다.

보고서 요약서

과제 고유 번호	18CTAP-C12795 2-02	해당 단계 연구 기간	2017.04- 2018.12	단계구분	2/2
연구사업명	중사업명				
	세부사업명	국토교통기술촉진연구사업			
연구과제명	대과제명				
	세부과제명	초임계유체를 이용한 친환경 멀티스케일 건설소재용 나노포밍 기술 개발			
연구책임자	박병규	해당단계 참여 연구원 수	총: 7명 내부: 6명 외부: 1명	해당단계 연구개발비	정 부: 220,000천원 정부외: 0천원 계 : 220,000천원
		총 연구기간 참여 연구원 수	총: 8명 내부: 8명 외부: 0명	총 연구개발비	정 부: 370,000천원 정부외: 0천원 계 : 370,000천원
연구기관명 및 소속 부서명	서울대학교 산학협력단			참여기업명	
국제공동연구	상대국명:			상대국 연구기관명:	
위탁연구	연구기관명:			연구책임자:	
요약				보고서 면수	

[요약문]

연구의 목적 및 내용	●연구목표 전 세계 에너지 소비가 급증함에 따라 지구 온난화의 주범인 에너지사용을 억제하고 에너지 소비량의 1/3 정도를 차지하는 주거 및 상업 부문에서의 에너지 절약을 위해서는 합리적인 단열소재의 개발이 중요함. 이전부터 단열재로 사용되어온 석고보드의 열전도도는 170 mW/m·K이고, 폴리우레탄은 25 mW/m·K 정도로 낮지만 널리 사용되는 폴리우레탄은 화재시 유독물질을 배출함. 따라서 이런 문제점들에 대한 원천적인 방안으로 초임계유체를 이용한 친환경 건설소재용 마이크로·나노 포밍 기술을 개발하고자 함. ●연구내용 초임계유체기술을 이용한 친환경 건설소재 기술 개발하기 위하여 포어 크기 및 형상 제어 기술을 확보하고, 하이브리드 포밍기술 개발을 통하여 고품위 핵심 건설소재의 물성자료를 확보하고자 함. ●친환경 초임계 마이크로·나노 포밍 기술 연구에 초점을 두고 수행 - 재료물성 분석 및 선정, 비균질 핵생성 및 성장 메커니즘 분석 - 초임계유체공정에서의 포어 제어 공정변수 영향 분석 - 포밍 하이브리드화 (초임계유체 발포 및 쾌속조형)에 의한 포어형상 제어 - 샘플 제작 및 물성 측정 - 물성측정을 통한 성능 평가 및 개선 방안 탐색: 압축강도(ASTM D3330), 열전도도(비정상 열전도 계측 방법) 단열 소재를 제조하기 위한 새로운 시도로 3D 프린팅기술, 초임계유체공정기술, 저온수축기술 등을 적용하여 3차원 나노품 구조체를 형성하고 적절한 강도와 단열성능을 갖는 지지체를 제조하여 물리적 특성들을 분석함으로써 합리적인 단열재의 선정기준을 모색함.				
연구개발성과	●특허 출원 2건, 프로그램 등록 1건, SCI 국제논문 2편 ●다공성 매질에 대한 프랙탈 모델의 도입 및 시뮬레이션 ●3D 프린팅 기술 및 초임계유체공정기술을 적용하여 3차원 폼 구조체, 멀티스케일 폴리머 포밍 기술을 개발 ●내부에 포어의 분포가 변하는 구배포밍(gradient foaming) 기술의 확보				
연구개발성과의 활용계획 (기대효과)	●나노품을 형성한 3차원 구조체를 제조하여 합리적인 강도/단열 특성을 갖는 소재 제조기술을 확보함. 에어로겔이나 진공단열패널과 같이 비싼 가격이나 시공성 등의 문제로 현실적으로 건물에 적용이 힘든 기존의 초단열재들과 달리 합리적인 가격과 성능으로 건물의 에너지 소모를 크게 감소 가능성. ●각종 기계소재부품 등의 비정형 형상 부품에의 적용 가능 ●건물 창호, 화장품, 바이오의학 등에 확대 적용 기대. ●고품위 마이크로·나노 소재 기반기술 확보를 통한 국제경쟁력의 우위 점유				
핵심어	초임계유체	나노품	쾌속조형	물성	친환경 품

< SUMMARY >

Purpose & Contents	● Research Purpose – Development of environment-friendly micro/nano foamed material for constructional material using rapid prototyping (3D printing) and supercritical fluid technologies ● Research contents In order to obtain high quality core materials for construction, the development and incorporation of rapid prototyping and supercritical fluid foaming technology have applied and the possibility of size and configuration controls. – Detail contents focused are: 1) analysis of material properties and selection of specific polymer 2) inhomogeneous nucleation and cell growth mechanism analysis 3) effects of process parameters in supercritical fluid (CO₂) 4) fabrication of 3D porous structure via rapid prototyping (3D printing) and supercritical fluid technologies 5) measurement of mechanical and thermal properties to explore criteria as performance indicator: thermal conductivity (transient thermal conduction methods), mechanical strength characteristics (ASTM D3330)				
Results	● more than four international papers (SCI(E)) and 1 patent application				
Expected Contribution	● acquisition of fundamental technologies for hybrid foaming				
Keywords	supercritical fluid	nano-foam	rapid prototyping	material property	eco-foam

〈 Contents 〉

1. Outlines of the research project	7
2. State of the art in the technology development	9
3. Contents and results of the research	11
4. Achievements and contributions in related area	12
5. Application plan of the R&D results	19
6. Scientific and technological informations obtained in this research	20
7. Security level of research results	20
8. Registered facility and apparatus for research on NTIS	20
9. Safety action at laboratory in the research process	21
10. Representative results of the research project	22
11. Others	22
12. Reference	22
Appendix	26
Appendix A	27
Appendix B	38
Appendix C	52
Appendix D	60
Appendix E	71
Appendix F	96

〈 목 차 〉

1. 연구개발과제의 개요	7
2. 국내외 기술 개발 현황	9
3. 연구 수행 내용 및 성과	11
4. 목표 달성도 및 관련 분야 기여도	12
5. 연구개발성과의 활용 계획	19
6. 연구 과정에서 수집한 해외 과학기술 정보	20
7. 연구개발성과의 보안등급	20
8. 국가과학기술종합정보시스템에 등록한 연구시설·장비 현황	20
9. 연구개발과제 수행에 따른 연구실 등의 안전 조치 이행 실적	21
10. 연구개발과제의 대표적 연구 실적	22
11. 기타 사항	22
12. 참고 문헌	22
부 록	26
부록 A	27
부록 B	38
부록 C	52
부록 D	60
부록 E	71
부록 F	96

제1장 연구개발과제의 개요

1. 연구개발 목적

1.1 추진 배경

- 전 세계의 에너지 소비량이 급증하고 있고, 지구 온난화의 원인으로 지목되는 온실 가스의 배출량이 급증함에 따라 각국에서는 에너지 사용량을 절감하는데 많은 노력을 투입하고 있다. 특히 건물분야에서의 에너지 사용량은 2012년 미국, 유럽을 기준으로 총 에너지 사용량의 약 40% 이상을 차지하고 있어 건축물이 사용하는 에너지를 절감하고 건물의 에너지 효율을 향상하는 기술이 중요하다. 건축물의 단열 성능을 향상 시키는 방법은 크게 두 가지로, 기존 단열재의 적용 두께를 늘리거나, 열전도계수가 낮은 물질을 개발하는 방법이 있다. 기존 단열재의 적용 두께를 늘리는 것에는 예산과 공간 사용의 측면에서 한계가 있다. 낮은 열전도율을 가지는 재료를 적용하면 기존의 시공 두께에서도 열전달을 효과적으로 줄여 건축물의 열성능을 높일 수 있다. 고성능 단열 재료를 사용하면 건물의 공조시스템 등 기계·전기적 시스템의 안정성을 향상시킬 수 있고, 건물 내부에 수증기가 응축되어 건축물에 피해가 가는 것을 막을 수 있다. 또한 적절한 단열재의 사용은 건물 내 화재 발생 시에 화염의 전파를 지연시켜 큰 피해를 막는 등 부차적인 역할도 가능하다.
- 중공입자의 크기가 50nm일 경우 내부 공기의 열전도도는 일반 공기의 열전도도의 15.5~19.9%로 급격하게 감소하게 되고 이로 인하여 나노크기의 중공입자의 전체 유효 열전도도는 공기의 열전도도 보다 훨씬 낮은 값을 가지게 된다. 이러한 낮은 열전도도를 가지는 나노 중공입자들을 마이크로미터 크기의 구조물 표면에 접착시킴으로서, 차후 바인더를 이용하여 전체 구조물들을 접합하였을 경우 바인더와 외부 뼈대를 통해 형성되는 전도 채널이 형성되기 때문에 바인더부분을 통한 전도 열전달을 크게 감소시킬 수 있다. 이를 극복하기 위해 마이크로 입자를 나노입자가 둘러싸는 구조를 제안하여 연구에 참여하였으며, 상당한 개선을 이룰 수 있기는 하지만, 매우 고가의 나노중공입자를 두껍게 감싸야 하는 또 다른 문제점이 발생하는 시행착오를 겪었다.
- 본 과제에서는 초임계유체기술을 이용하여 제조비용을 크게 줄일 수 있을 것으로 예상되는 독창적인 방법을 제안하고 연구를 수행하고자 한다.

1.2 추진 목적

- 일반적인 소재의 경우 밀도에 비례해서 열전달이 증가하는 특성이 있으므로 본 연구에서는 강도/열전달계수의 비(σ/k)를 향상시키는 개념을 도입한다. 본 과제의 차별성은 이를 실현하기 위한 방안으로 초임계유체의 확산속도를 더욱 높이기 위해서 지금까지 시도되지 않았던 쾌속조형 및 면적확대 기술을 제안하고, 함침속도가 매우 높은 초임계유체의 성질을 이용하는 친환경 생산공정을 적용함으로써 고품위 건설소재용 나노폼의 원천기술을 개발하는 것이다.

2. 연구개발의 필요성

- 전세계 에너지 소비가 급증함에 따라 지구 온난화의 주범인 에너지사용을 억제하고 에너지 소비량의 1/3 정도를 차지하는 주거 및 상업 부문에서의 에너지 절약을 위해서는 성능이 우수한 단열소재의 개발이 절실하다.
- 전통적으로 사용되어온 석고보드의 열전도도는 0.17 W/m·K이고, 광물성 섬유(석면, 암면, 유리면, 유리섬유), 폴리스티렌은 30 - 40 mW/m·K이며, 폴리우레탄은 25 mW/m·K 정도이다.

이들 중 일부는 건강에 치명적이고, 널리 사용되는 폴리우레탄은 화재시 유독물질을 배출한다.

- 매우 고가이긴 하지만 최근 많은 주목을 받고 있는 진공단열패널(VIP)은 코어물질을 외피로 밀봉하여 고진공 하에서 열전도도를 4 mW/m·K로 낮출 수 있으나, 미세 구멍(핀홀)이 생기거나 수증기가 침투하면 기존의 단열재 수준이하로 성능이 크게 떨어지게 되는 단점이 있고, 또한 현장 적용성도 매우 나쁘고 외피가 열교 역할을 하기 때문에 실질 효과는 크게 떨어지는 단점이 있다.
- 아직도 중공구체 나노입자의 제조는 어렵고 고가이며 실험실 연구단계에 머물러 있어서, 거시적인 관점뿐만 아니라 미시적인 관점에서 경쟁력있는 단열 소재의 개발이 필요하다. 대부분의 경우 단열재는 단열성능은 우수하지만 기계적인 강도는 매우 낮다. 따라서 본 과제에서는 합리적인 기계강도를 가지면서 우수한 단열성능을 갖도록 하기 위하여 초임계유체공정을 이용하여 멀티스케일 구조의 나노품을 개발하도록 방향을 설정하는 것이 필요하다.

3. 연구개발 범위

3.1 연구개발 목표

- 초임계유체 공정을 이용한 친환경 건설소재용으로 합리적인 기계강도를 갖는 마이크로·나노 포밍 기술 개발

3.2 연구내용(기존 연구와 차별화된 내용):

- 초임계유체기술을 이용한 친환경 건설소재 기술 개발하기 위하여 포어 크기 및 형상 제어 기술을 확보하고, 보이드율을 조절할 수 있도록 하이브리드 멀티스케일 포밍기술 개발을 통하여 고품위 핵심 건설소재용의 물성자료를 확보하고자 한다. 이를 위하여 친환경 초임계유체공정을 이용한 마이크로·나노 포밍 기술 연구를 수행하며 구체적인 내용은 다음과 같다.

- 재료물성 분석 및 선정
- 비균질 핵생성 및 성장 메커니즘 분석
- 초임계유체공정에서의 포어 제어 공정변수 영향 분석
- 폴리머 재료의 하이브리드 포밍 기술 연구
- 포밍 하이브리드화 (초임계유체 발포 및 쾌속조형)에 의한 포어형상 제어 가능성
- 포어 크기 및 형상 제어 원천기술 개발
- 샘플 제작 및 물성 측정 및 자료 확보

제2장 국내외 기술 개발 현황

● 국내외 동향

• 국내 동향

우리나라 정부는 2020년 이후 제로에너지 빌딩을 단계적으로 의무화하기 시작하여 2025년을 목표로 제로 에너지 건축물의 완전 의무화를 선언한 바 있다. 우리 정부의 2016년 에너지 절약 설계기준을 만족시키기 위한 유기 단열재 시장의 지속적인 성장이 예상 되고 있다. 이에 더하여 외단열/준불연 의무화로 준불연/난연시장의 확대가 예상되고 있기 때문에 준불연/난연 단열재의 개발에 대한 관심이 뜨겁다. 우리나라의 단열재 시장의 경우 70% 이상이 유기계 단열재로 구성되어 있으며 EPS계 단열재가 시장을 견인하고 있다. 또한 우레탄 계열 단열재 중 PIR폼 보드가 최근 6년 사이에 6배 규모로 성장하였다. 반면 글라스울 등 무기계 단열재의 경우 향후 1.4 %의 상대적인 저성장이 예상되고 있다. 따라서 준불연/난연 유기계 단열재의 개발이 현재로서는 가장 시급한 과제라고 할 수 있다.

한편 우리나라는 선진국 대열에 합류했음에도 불구하고 개도국 시절의 안전한 빠른 추적자(fast follower) 전략의 인습에서 벗어나지 못하고 있으며, 연구개발 분야에서도 새로운 방법으로 선행하는 고위험 개척자(first mover) 전략으로의 전환이 절실히 요구되고 있다.

• 국외 동향

지구 온난화와 화석 연료 고갈의 위협에 대한 인식이 높아짐에 따라 지속 가능한 에너지의 생산을 늘리고 물리적 인프라의 에너지 효율성을 향상시키고 국제 및 국내 수준에서 온실가스 배출량을 줄이기 위한 협약이 이루어졌다. 예를 들어, EU 2020 전략은 각 EU 회원국이 1990년 배출 수준에 비해 온실가스 배출량을 20 % 줄이고 신재생 에너지 생산량을 총 에너지 생산량의 20 %로 늘리며 에너지 효율을 2020년 전에 20 % 높여야 한다[1]. 국가 차원에서의 이러한 합의는 건물들에 대한 보다 엄격한 에너지 수요관리 및 에너지 자립을 요구한다. 이러한 협약의 중요성은 생활 및 유틸리티 건물이 EU 내 에너지 소비의 약 40 %를 담당한다는 사실에서 비롯되며 그 중 약 60 %는 건물의 냉난방에 필요하다[2]. 에너지 효율성을 높이고 결과적으로 건물의 단열을 개선하여 온실가스 배출량을 줄이는 잠재적인 효과는 엄청나다. 가장 확실한 접근법은 쉽게 사용할 수 있는 단열재의 두꺼운 층을 적용하는 것이지만, 이는 귀중한 바닥 공간의 손실 및 관련 비용의 증가는 말할 것도 없고 바람직하지 않은 두꺼운 구조물 및 관련 건축 방식의 변화를 국부적으로 초래한다.

미국과 유럽 등지의 단열재 시장은 우리 나라와 마찬가지로 에너지 절약 설계 기준의 강화, 건축 기준법의 변경, 에너지 소비 및 공공요금 절감에 대한 지속적인 관심으로 더욱 성장할 것으로 예상되고 있다. 미국의 단열재 수요는 연평균 7.8 % 증가할 전망이며 특히 주택 시장의 단열재 수요는 두 자리수대 성장률을 기록할 것으로 예상된다.

유럽 시장의 경우 단열재 소비의 87 %가 건축물에 집중되어 있으며 무기계 단열재가 58 %, EPS, XPS, 페놀계 단열재 등의 유기계 단열재가 42 %를 차지하고 있다. 무기계 단열재가 자연적인 불연 성능을 앞세우며 점유율을 높이려고 시도하고 있으나 유럽 시장 역시 우리나라와 마찬가지로 상대적으로 값이 싼 EPS 단열재에 대한 선호도가 높은 편으로 알려져 있다.

현재 사용 가능한 최고의 단열재에는 진공단열패널 (VIP)과 에어로젤 기반 재료가 있다. 이 물질의 낮은 열전도도는 진공 및 기공 크기가 100 nm 이하인 경우 knudsen 효과에 따라 감소하는 기체 열전도도에 기인한다. 그러나 높은 단열효율에도 불구하고 이러한 재료는 가공성

및 가격 문제로 인해 광범위하게 보급되지 못하고 있다.

이는 산업체 및 연구계가 나노셀룰러 폴리머 매트릭스 기반 발포 및 발포 전략의 개발을 목표로 노력하는 이유이고, 따라서 지난 10년 동안 재현성있는 나노셀 발포체 생산에 대한 이해가 크게 주목을 받았다. 특히 고분자에 향상된 핵 형성 효율을 가진 표면 조작 무기 나노 입자를 첨가하면 가스 분자의 평균 자유 경로에 가까운 셀 크기 (<100 nm)의 세포 핵 생성 및 가스 취입 플라스틱 에어로젤을 개발 가능성), 매트릭스를 통한 낮은 열전도를 보장하기 위해 충분히 낮은 폼 밀도를 유지한다.

나노 셀 재료가 이러한 기준을 충족시키기 위해서는 비발포 재료 cc 당 적어도 10^{15} 개 이상의 셀이 핵 생성, 확장 및 안정화되어야 한다. 세포의 팽창 및 안정화는 주로 점도나 온도를 통해 제어된다. 거대 분자 길이스케일에서 발포 셀의 핵 형성을 이해하는 것은 물론 나노셀 폴리머 기반 물질의 열전도도가 형태와 어떻게 관련되는지를 이해하는 것이 중요하다. 나노셀 폼에서는 이산화탄소와 함께 발포하는 나노 복합체, 고전 핵형성 이론, 이질 핵생성의 물리화학적 배경이 중요하다. 세포 핵생성, 핵입자 사이의 계면 에너지의 역할, 폼 매트릭스 물질의 선택과 관련하여 많은 문제가 남아있어서 이를 해결하기 위해 많은 연구자들이 경쟁적으로 연구개발하고 있다.

제3장 연구수행 내용 및 성과

- 상세한 세부 연구내용은 별첨 부록 A~E에 첨부함.

가. 1차년도 개발 목표

- 핵생성 및 성장 메커니즘 규명
- 재료물성 분석 및 고품위 소재(σ/κ) 선정
- 비균질핵 생성 및 성장 메커니즘 분석
- 친환경 초임계유체공정의 포어 제어 공정변수 영향 분석

나. 2차년도 개발 목표

- 친환경 초임계 마이크로·나노 포밍 기술 개발
- 포밍 하이브리드화 (초임계유체 및 쾌속조형)에 의한 포어 제어
- 친환경 발포제, 보조첨가제 검토
- 폴리머 재료 선정 및 고품위 건설소재 포밍 기술
- 샘플 제작 및 물성 측정

제4장 목표 달성도 및 관련 분야 기여도

1. 목표 달성도

● 성과물

- # 특허: 현재 출원 2건 (2017.11.30, 2018.12.14) >> 목표 100% 달성.
- # 소프트웨어 등록 1건 (2017.11.) >> 목표 100% 달성.
- # 논문: 현재 SCI(E)급 논문 1편(IF=3.504, 단독사사) 게재, SCI급 논문 1편(IF=2.935, 중복사사) 게재
 - >> 정량적 성과목표 논문 2건 (IF=3.504, IF=2.935) 달성.
 - >> 정량적 성과에 대해 목표점수제 적용시 초과 달성.

• SCI(E)급 학술지 게재(2점)

1. Byung Kyu Park, David J. Hwang, Dong Eui Kwon, Tae Jun Yoon, and Youn-Woo Lee, Fabrication and Characterization of Multiscale PLA Structures Using Integrated Rapid Prototyping and Gas Foaming Technologies, Nanomaterials, Vol. 8, No. 8, pp.575-582, Impact_Factor2017=3.504, 2018.
2. Dong Eui Kwon, Byung Kyu Park, and Youn-Woo Lee, Solid-state foaming of acrylonitrile-butadiene-styrene / recycled polyethylene terephthalate using carbon dioxide as a blowing agent, Polymers, Impact_Factor2017=2.935, 2019.

• 특허 출원(국내) 2건

1. 박병규, 김찬중, 오윤석, 초임계 또는 아임계 유체를 이용한 멀티스케일 다공성 3차원 구조체 제조방법과 그 멀티스케일 다공성 3차원 구조체 (단독사사), 서울대학교 산학협력단, 한국특허등록, 출원일 2017.11.30, 출원번호 10-2017-0163074, 2019.
2. 박병규, 김찬중, 진공단열패널용 금속폴리머 복합필름 및 그 제조방법, 이를 이용한 진공단열패널 (중복사사), 서울대학교 산학협력단, 한국특허등록, 출원일 2018.12.14, 출원번호 10-2018-0162326, 2019.

• 소프트웨어 등록 1건

1. 프랙탈(fractal)을 이용한 다공성 재료의 열전도도 해석, 서울대학교 산학협력단, 한국저작권위원회, C-2017-030605, 단독사사, 2017.

• 국내 학술대회 발표

1. 쾌속조형을 이용한 멀티스케일 구조체의 특성화, 박병규, 오윤석, 김찬중, 대한기계학회 열공학부문 춘계학술대회, 2018.04.25-27.

● 성과 목표 - (기초원천 분야만 해당)

성과지표	성과목표	최소성과목표
SCI(E)급 학술지 게재(2점)	1건 (*게재승인포함)	1건
일반학술지게재(1점)	1건	
특허출원(1점)	1건	1건
특허등록(2점)		
디자인 등록(1점)		
소프트웨어(1점)	1건	1건
하드웨어(1점)	1건	1건
기타(1점)		
소계(점수)	6점 (*게재승인포함)	5점

* (기초원천) 정량적 성과에 대해 목표점수제 적용

- 특허, 논문 등 정량적 성과지표를 점수화하여 목표점수(기초원천 5점 이상)를 부여
- 성과목표 점수 미달성시 연구수당 미지급 및 심층검토를 위한 발표평가 실시
- ※ (예1) 국내학술지 4건, 특허출원 1건(총5점)

● 성과점검기준표

[총괄]

구분	핵심성과 (CTE)		단위성과	성과점검기준						양적 성과 건수
				질적 성과지표	목표치	달성 치	측정방법	검증방법	기준치	
주관	1	프로그램	보이드 내재 소재의 열성능 해석	① 열 전도 계 수 예측	1건		프로그램	프로그램 서류	20	특허: 출원 1건 등록 1건 논문: 1건 시제품: 1건 SW: 1건
주관	2	특허	특허출원	② 특허출원	1건		특허	출원서류	20	특허: 출원 1건 등록 1건 논문: 1건 시제품: 1건 SW: 1건
주관	3	초임계유체 공정시스템	초임계유체 공 정시스템	② 시스템 (하드웨 어)	1건		논문	논문 또 는 사진	20	특허: 출원 1건 등록 1건 논문: 1건 하드웨어: 1건 SW: 1건
주관	4	측정 시편	성능측정 시편, 실험결과치 제시	② 시편 크기, 실험결과 추정치 제시(평균 포어 크기, 압축강 도)	25 x 25 x 5 mm ³ (평균 포어 압축강도: 1 μm 미만, 0.1MPa 추정)		논문 / 보 고서	논문 또 는 사진	40	특허: 출원 1건 등록 1건 논문: 2건 시제품: 1건 SW: 1건
계									100	특허: 출원 1건 등록 1건 논문: 2건 하드웨어: 1건 SW: 1건

● 핵심 연구성과

연번	핵심성과 (CTE)	핵심성과 설명	성과유형 ¹⁾	연구기관	해당 연차	TRL
1	보이드 내재 소재의 열성능 해석 프로그램	발포시에 생성된 보이드를 포함하는 소재의 물성치 예측 모델 해석 프로그램	소프트웨어	서울대 학교	1 또는 2	2
2	초임계유체 공 정시스템	반응기를 포함한 친환경 초임계유체 공정장치 및 시스템 구축	시스템	서울대 학교	2	3
3	성능 측정용 시편	괘속조형을 이용한 성능측정용 시편 제작 (25 x 25 x 5 mm ³)	재료·자재	서울대 학교	2	2

● 핵심 연구성과별 설명

(1) 핵심성과명1: 보이드 내재 소재의 열성능 해석 프로그램

핵심성과 1		
정의	포어가 내재하는 소재의 열성능 해석모델링이 가능한 프로그램	
목적	포어 내재 소재는 값비싼 폴리머 소재의 소모량과 비용을 줄이기 위해 시도된 개념으로 3차원 구조체의 제조시의 열성능을 예측함	
성능목표	(기존기술 수준) 1,2차원 구조체의 성능을 예측함 (개발기술 수준) 3차원 구조체의 제조시의 열성능을 예측하도록 개발하고자 함	
성과달성 책임자 (소속기관)	박병규, 김찬중 (서울대학교)	
소요기간	2017.04 ~ 2018.12(1년9개월, 1년차)	
성과달성 확인방법	소프트웨어등록증 (프로그램 코드 및 실행화일)	
성과달성에 따른 정량적 성과	특허 출원/등록	0건
	논문	0건
	저작	0건
	S/W	1건
	신기술	0건
	기타	0건

(2) 핵심성과명2: 초임계유체 공정시스템

핵심성과 2		
정의	초임계유체상태에서 특정상태로의 상태를 변화시키는 공정이 가능한 시스템	
목적	초임계유체는 물질의 임계점보다 높은 압력에서는 물질의 침투 및 확산속도가 높아지는 특성을 이용하여 특정물질을 다른 물질과 혼합되는 특성을 이용하는 시스템으로 초임계상태에서 일반상태로 바뀔 때, 물질의 상이 열역학적으로 불안정해지는 특성을 이용함.	
성능목표	(기존기술 수준) 일반적인 순수 폴리머에 대한 초임계공정 적용. (개발기술 수준) 3차원 구조체의 폴리머에 초임계유체 공정을 적용함으로써 침투 확산 속도를 향상시키고자 함.	
성과달성 책임자 (소속기관)	박병규 (서울대학교)	
소요기간	2017.04 ~ 2018.12(1년9개월, 2년차)	
성과달성 확인방법	논문 또는 특허 (실물 확인 또는 시스템 사진)	
성과달성에 따른 정량적 성과	특허 출원/등록	1건
	논문	0건
	저작	0건
	S/W	0건
	신기술	0건
	기타(하드웨어)	1건

(3) 핵심성과명3: 성능 측정용 시편 및 실험결과치

핵심성과 3		
정의	제조한 소재의 성능을 측정할 수 있는 크기의 시편	
목적	초임계유체공정과 쾌속조형 기술을 적용하여 제조한 소재의 성능을 측정할 수 있는 크기의 시편 (25 x 25 x 5 mm ³)	
성능목표	(기존기술 수준) 일반적인 순수 폴리머 시편에 적용. (개발기술 수준) 3차원 구조체의 폴리머에 초임계유체, 쾌속조형 기술을 적용한 시편. 처음으로 시도하므로 임의추정치로서 최종보고서에는 실험 결과치를 제시하고 논문으로 평가함. 실험 추정치 (폼사이즈, 평균포어크기, 압축강도: 25x25x5 mm ³ , 1um미만, 0.1MPa)	
성과달성 책임자 (소속기관)	박병규 (서울대학교)	
소요기간	2018.01 ~ 2018.12(1년 0개월, 2년차)	
성과달성 확인방법	논문 또는 특허	
성과달성에 따른 정량적 성과	특허 출원/등록	0건
	논문	2건 (2건 게재, 2건 모두 Impact Factor 2 이상)
	저작	0건
	S/W	0건
	신기술	0건
	기타	0건

나. 해당 연도 정량적 연구성과 목표 및 달성도

구분		목표	달성도(%)	비고
국외 논문 게재	SCI	2	200	• 논문 1건 (IF=3.504) 게재. • 논문 1건 (IF=2.935) 게재.
	비SCI			
	계			
국내 논문 게재	SCI	1		• 국제 SCI 논문으로 도전함
	비SCI			
	계			
특허 출원	국내	1	200	• 1건 출원(2017.11.30.) • 1건 출원(2018.12.14.)
	국외			
	계			
특허 등록	국내			
	국외			
	계			
인력 양성	석사			
	박사			
	계			
기술 이전	계약 건수			
	계약액			
	징수액			
국제 표준화	기고서 제출			
	기고서 채택			
	표준안 채택			
국내 표준화	기고서 제출			
	기고서 채택			
	표준안 채택			
등록·기탁 대상 성과물	보고서 원문			
	연구시설·장비			
	기술요약정보			
	생명자원	생명정보		

구분			목표	달성도(%)	비고
		생물자원			
		신품종			
	소프트웨어		1	100	
	화학물				
	시제품				
기타	성과 홍보				
	일자리 창출				

* 연구과제 종료후 1년이후 시점을 기준으로 함.

다. 성과 목표에 대한 자체 평가

성과 목표	자체 평가
특허출원 2건	• 목표 달성 200%,
프로그램등록 1건	• 목표 달성 100%,
논문 2건	• 목표 달성 200%, • SCI(E) 논문 2건 중 1건(IF=3.504) 게재 완료, SCI(E) 논문 (IF=2.935) 게재 완료. • 양적인 면뿐만 아니라 질적인 면에서도 초과 달성함.

2. 관련 분야 기여도

* 본 연구과제의 친환경 멀티스케일 나노포밍 기술은 합리적 강도와 우수한 단열기능을 요구하는 건설소재로서 창호단열 연결지지체, 진공단열패널시스템의 심재 등으로 활용이 가능하다. 또한 출원 중인 특허는 다공도 및 포어형상 제어가 가능한 멀티스케일 매크로/마이크로/나노 지지구조체에 관한 내용으로 친환경 필터를 비롯하여 의료용 소재의 제조에도 기여할 것으로 사료된다.

* 또한, 환경오염제거용 필터로 특허출원 가능성을 검토 중이다.

가. 다공성 나노폼 단열요소 제작 기술력 확보

- 독창적인 3차원 구조 지지체형 단열소재 제작 기술력 확보로 인하여 현재 세계적으로 큰 문제가 되고 있는 에너지 소비로 인한 낭비를 줄이는 것과 동시에 국내 기술의 세계화에 큰 계기가 될 수 있다.

또한 다공성 소재의 물성연구와 구현방법은 국내의 복합 산업 소재 발전과 기초 기술 개발에 기여할 수 있다. 나아가 우리나라에서는 미개척 분야일 뿐 아니라 전 세계에서조차 이제 개척되기 시작한 저렴한 다공성 3차원구조 지지체 소재 시장에 국내 제품의 시장점유율을 확보할 수 있는 계기를 마련할 수 있다. 간접적으로는 열전도도 측정 방법을 통해 건축자재로서 다른 자재와 같이 사용했을 때 발생하는 단열성능의 변화를 확인함으로써 개발 시간과 비용을 단축할 수 있을 것으로 예상된다.

다공성 구조체의 신소재를 개발함으로써 기존의 건물의 단열요소뿐만 아니라 다른 산업(예: 전기발전 시설, 석유 화학 산업, 의료산업, 미용 산업 등)에도 응용이 가능하여 국내기술발전에 기여할 것으로 기대된다.

나. 다공성 복합 재료 기술 연구

- 나노/마이크로 포밍 기술 연구 개발

패속조형(3D 프린팅) 기술을 이용하여 친환경 소재인 PLA, PET를 3차원 구조체로 제작하고, 친환경 청정생산공정인 초(아)임계 이산화탄소를 이용하여 나노폼으로 변환하는 독창적인 기술을 개발하였다. 이러한 신기술과 폴리머의 독특한 성질을 이용하면 보이드율, 포어 크기 및

분포를 제어하는데 활용 가능할 것이다. 향후 나노 중공입자나 에어로젤 등의 나노/마이크로 입자를 첨가하면 원하는 방향의 물성 조절이 가능한 우수한 복합소재의 개발에 기여할 것으로 사료된다.

국내외에서 아직 연구가 진행 되고 있지 않아서 앞으로 이러한 연구가 추가로 진행이 된다면 비단 건설소재용 요소기술만이 아니라 자동차, 비행기 등을 포함한 복합재료가 활용되고 있는 많은 분야에 적용이 가능할 것이다. 이를 위해서는 물질들이 높은 성능을 발휘 할 수 있도록 다양한 다공성 소재의 제조공정이 개발되어야 하며, 이를 통해 산업기술 발전에 기여할 것으로 기대된다.

제5장 연구성과의 활용계획

- 고강도 나노품 원천기술 확보를 통한 건물에너지 비용 절감

에어로젤의 비싼 가격이나 진공단열패널의 까다로운 시공성 등의 문제로 현실적으로는 건물에 적용이 힘든 기존의 초단열재들과 달리 합리적인 가격과 뛰어난 성능으로 건물의 에너지 소모를 크게 감소시킬 수 있는 나노품 소재 제조 원천기술을 확보하고자 함. 특히 동절기/하절기에는 본 연구의 나노품은 열전도계수가 $\sim 70 \text{ mW/m}\cdot\text{K}$ 급으로 낮을 것으로 기대하기 때문에 외부로의 열손실/열유입을 5% 이상 줄일 수 있을 것으로 기대함.

- 물성의 분석 측정을 통하여 새로운 기준의 지표(σ/k)를 설정 가능성을 제시함으로써 일반성을 도출하여 연구수행 결과에 따라 품위를 나타내는 지표를 제시하고자 함.

- 화장품, 의약계 등에 3차원 구조체 나노품 및 나노구조체 기술 적용

본 연구를 통해 획득할 수 있는 나노품의 제조, 포어 크기 및 형상 제어 관련 원천기술들은 초임계 유체기술을 이용하는 의약품의 약물전달(drug delivery) 분야, 화장품의 흡착, 전달을 다루는 화장품 업계, 환경오염물질 제거용 필터 등 다양한 활용이 가능함.

- 본 연구과제의 수행 중에 출원한 특허를 적용하여 3DP 기반 하이브리드 진공단열시스템의 설계·제조·평가 기술 개발 관련 연구를 추진할 예정임.

- 타산업과의 연계

다공성 3차원 구조체 소재는 경제성이 확보된다면 건물의 창호의 열교 억제용으로 사용가능할 뿐만 아니라, 각종 발전시설 및 석유화학공장 등 고온의 열원을 사용하는 다양한 산업시설 및 인프라시설에 적용이 가능하고 기성품의 약점인 비정형 단열소재 부분에 적용 가능하다. 또한 기존의 예술 및 기술의 결합으로 시너지 효과를 창출할 수 있다. 3차원 구조체 단열소재 기술은 태양광 투과 혹은 흡수도의 조정에도 유용하여 향후 무게와 부피가 중요한 건물용 일사에너지 이용 전략에도 활용 가능성이 있다. 합리적인 강도의 단열소재는 다양한 산업, 군사, 의료 분야에 적용될 수 있으며, 심해유전 배관망의 단열 소재 등 고부가가치 특수목적용도에 적용이 가능하다. 쾌속조형(3D 프린팅)기술은 소량 다품종으로 생산성을 높일 수 있어서 국내 중소기업의 활성화 및 기술경쟁력 강화, 일자리 창출에도 기여할 수 있다.

제6장. 연구 과정에서 수집한 해외 과학기술 정보

-
- 해당사항 없음 (공식적인 공개자료 제외)
-

기존의 고분자 시편의 경우 열전도계수가 수 백 $\text{mW/m}\cdot\text{K}$ 정도로 높다. 열전도도를 낮춰 단열 성능을 높이기 위해서 여러 연구가 진행되어 왔는데 가장 대표적인 것으로 PU foam을 이용, 열전도도를 낮추는 방법이 있다. 기존의 PU품의 경우 내부 발생한 기체 덕에 $27\text{mW/m}\cdot\text{K}$ 정도의 낮은 열전도도를 가지는 것을 확인할 수 있지만, 기체의 경우 시간이 지날수록 빠져 나가게 되면서 열전도도가 증가하게 된다. 이를 방지하기 위해 나노/마이크로 스케일에서의 중공입자를 이용, 기체가 영구적으로 갇히게 되는 밀폐구조 형태의 PU 품의 제작, 난연화 연구 위주로 연구개발이 주로 진행되고 있다. 그러나 단열성능은 우수하지만 기계적 강도는 매우 낮은 실정이다.

연구과정에서 주로 사용되는 마이크로/나노 스케일의 섬유는 넓은 비표면적을 가지게 되어 물질의 수송이나 유해물질의 차단에 있어 기존의 제작방식보다 더 나은 효율을 보여 환경, 의료 분야로 영역을 확장하고 있다. 이런 넓은 비표면적을 가지게 된다는 점은 내부에 두꺼운 공기층을 형성하여 현재 단열 성능 측면에서 연구가 진행되고 있으나 수분의 침투시 역효과가 매우 크다. 또 다른 많이 고려되고 있는 소재로 에어로겔이 있는데 에어로겔은 열전도도가 매우 낮고 입자의 크기도 작다는 장점이 있다. 이를 응용해 먼저 고분자 나노 섬유막을 만든 후 에어로겔 용액에 함침을 시켜 섬유 주변에 에어로겔이 달라붙게 해 열전도도를 낮추는 방식의 연구가 진행되었다(Huijun Wu, et al., 2013). 그러나 이 경우 에어로겔 나노입자가 비산하여 환경문제의 발생우려가 증가하고 있다. 최근에는 청정화학(green chemistry)이 이슈화되어 자연분해가 가능한 환경친화적인 소재, 청정생산 공정이 주목을 받고 있으며, 기존의 소재를 재이용하는 친환경 재활용 기술에 대한 관심이 급증하고 있다.

제7장. 연구개발성과의 보안등급

1. 연구책임자의 의견

국가의 안위와 관련한 중대한 보안성은 없음.

2. 연구기관 자체의 검토결과

보안성 없음.

제8장. 국가과학기술종합정보시스템에 등록된 연구시설·장비 현황

-
- 해당사항 없음
-

제9장. 연구개발과제 수행에 따른 연구실 등의 안전 조치 이행 실적

- 참여연구원은 대학 내부 규정에 따라 전원 환경안전교육을 받음.

(1) 예상되는 기술적 위험요소

- 가. 미세 입자의 흡입 및 피부 접촉, 침투로 인한 위험
 - 장갑 및 각종 환기 시스템 구비 및 보안경 확보
- 나. 각종 실험에 사용되는 용매 중 신체에 유해한 용매의 피부 접촉 및 증기의 과도한 흡입으로 인한 위험
 - 각종 실험용 장갑 및 방독 마스크 확보
- 다. 고온에서 수행되는 실험 수행 시 화재 발생 및 실험자의 피부 화상에 대한 위험
 - 위험에 대비해 실험실에 소화기 구비 및 화재 발생시 탈출할 비상구 확보

(2) 위험요소 별 위험도 저감 및 안전관리 대책

- 가-1. 미세 입자는 가능한 한 파우더 형태가 아닌 적절한 용매에 포함된 솔루션 형태로 구입 및 취급한다.
 - 나노 입자의 경우 물에 분산된 솔루션 형태로 구비
- 가-2. 미세 입자의 침투를 차단하는 성능을 가진 마스크, 장갑 및 실험복을 착용을 의무화한다(방진마스크, 보안경 등).
 - 마스크 및 방진/방독 마스크의 착용을 실시
 - 나-1. 사용 목적에 부합하는 기능을 가진 용매 중 위험도가 가장 낮은 용매를 선정하여 사용한다.
 - 실험전 세미나를 통해 용매를 논의하여 사용
 - 나-2. 유기용매 등에서 발생하는 가스 등 호흡기 침투가 가능한 유해물질의 경우 흡후드에서 작업을 의무화한다(흡 후드 2기 보유).
 - 흡 후드를 확보하여 증기 발생되는 작업의 경우 후드 내부에서 작업을 진행하였다.
 - 나-3. 유해한 용매의 증기 흡입을 차단하는 성능을 가진 마스크 및 피부 접촉으로부터 보호하기 위한 장갑 및 실험복 착용을 의무화한다(내화학성 장갑, 마스크, 보안경 등).
 - 장갑 및 작업복을 착용하고 실험을 진행하였다.
 - 나-4. 사용한 유독성 용매와 폐수는 본 대학의 환경안전원을 통하여 안전하게 처리한다.
 - 일정 주기로 환경안전원을 통해 폐수와 용매를 일괄 처리하였다.
 - 나-5. 평상시 유독성 용매를 위험물보관함에 안전하게 보관하여 사고를 예방한다(위험물보관함 3기 보유).
 - 유독성 용매의 경우 밀봉하여 직사광선이 들지 않는 곳에 보관하였다.
 - 나-6. 유독성 용매의 경우 관련 MSDS를 배치하여 사고를 예방하고, 사고 발생 시 대처방법을 숙지한다.
 - 환경안전 교육을 통해 사고 발생 시 대처법을 학습하고 연락처를 숙지하였다.
 - 다-1. 고온에서 수행되는 실험의 경우 단열 성능을 가진 장갑 착용을 의무화한다(내열장갑 등).
 - 고온의 실험장비는 내열 장갑을 착용하고 다루었다.
 - 다-2. 고온에서 수행되는 실험의 경우 해당 실험 장비 및 도구에 대해, 화상 위험을 알리는 안내 문구 부착을 의무화하여 기타 연구원의 화상으로부터 보호한다.
 - 고온의 장비의 경우 화상 위험 문구를 눈에 띄는 색으로 같이 부착하여 화상을 방지하였다.
 - 다-3. 고온실험의 경우 화재발생을 대비하여 소화기를 배치한다(분말식-ABC 소화기, 하론 소화기 보유).
 - 각 실험실은 화재를 방지하기 위해 분말식 소화기를 2대 이상 배치 하였다.

(3) 기타 참여연구원의 안전 확보를 위한 대책

- 가. 참여연구원 전원에게 대해 본 대학에서 인증하는 환경안전교육 이수율 의무화하고, 수료증을 발급받은 연구원에 한해 본 과제 수행에 참여하도록 한다.
 - 참여연구원 전원 환경안전교육을 이수하고 과제를 수행하였다.
- 나. 본 대학의 환경안전원에서 정기적으로 실시하는 연구실 실사점검을 통하여 주요 안전시설 및 장비를 점검한다. (마스크, 장갑, 실험복의 비치 여부, 소화기 작동 여부, 실험실 내 방화벽 공간 확보 점검)
 - 안전시설 및 장비 점검을 주기적으로 시행하였다.
- 다. 본 과제의 연구비 중 재료비 항목의 일정 비율에 대해 연구실안전관리비 항목으로 계상, 사용하도록 내규화한다.
 - 재료비의 일부는 안전 장비를 구매하는데 사용하였다.

제10장. 연구개발과제의 대표적 연구 실적

번호	구분 (논문/ 특허/ 기타)	논문명/특허명/ 기타	소속 기관명	역할	논문 게재지/ 특허 등록 국가	영향력 지수	논문 게재일 /특허 등록일	사사 여부 (단독,중복)	특기 사항 (SCI 여부/인용 횟수 등)
1	논문	Fabrication and Characterization of Multiscale PLA Structures Using Integrated Rapid Prototyping and Gas Foaming Technologies	서울대	제 1 저 자, 교신저자	Nanomaterials	3.504	2018.07.27.	단독사사	SCI(E) 811 views, 589 downloads, https://www.mdpi.com/2079-4991/8/8/575
2	논문	Solid-state foaming of acrylonitrile-butadiene-styrene / recycled polyethylene terephthalate using carbon dioxide as a blowing agent	서울대	제 2 저 자, 교신저자	Polymers	2.935	2019.02.09.	중복사사	SCI(E) 336 views, 108 downloads, https://www.mdpi.com/2073-4360/11/2/291
3	특허	초(아)임계 유체 공정 및 3차원 프린팅기술을 이용한 멀티스케일 다공성 소재, 3차원 구조체 및 그 제조방법	서울대	제 1 발 명 자	한국출원		2017.11.30. 출원	단독사사	출원번호 10-2017-0163074
4	특허	진공단열패널용 금속폴리머 복합필름 및 그 제조방법, 이를 이용한 진공단열패널	서울대	제 1 발 명 자	한국출원		2018.12.14. 출원	중복사사	출원번호 10-2018-0162326
5	SW	프랙탈(fractal)을 이용한 다공성 재료의 열전도도 해석	서울대	제1저자	한국저작권위원회		2017.11.27.	단독사사	C-2017-030605

제11장. 기타 사항

해당사항 없음

제12장. 참고 문헌

- [1] A.B. Strong, *Plastics: Materials and Processing*, Pearson Prentice Hall, New Jersey, 2005.
- [2] J.E. Martini, F.A. Waldman, N.P. Suh, *The Production and Analysis of Microcellular Thermoplastic Foams*, vol. 43, SPE ANTEC Tech. Pap., 1982, pp. 674-676.
- [3] L. Sorrentino, M. Aurilia, S. Iannace, *Polymeric foams from high performance thermoplastics*, *Adv. Polym. Technol.* 30 (2011) 234-243.

-
- [4] R.D. Roberts, J.C. Kwok, Styrene-maleic anhydride copolymer foam for heat resistant packaging, *J. Cell. Plast.* 43 (2007) 135-143.
- [5] S. Subramonian, P. Filiccia, J. Alcott, Novel soft touch, low abrasion, fine cell polyolefin foams, *J. Cell. Plast.* 43 (2007) 331-343.
- [6] H. Singh, A.K. Jain, Ignition, combustion, toxicity, and fire retardancy of polyurethane foams: a comprehensive review, *J. Appl. Polym. Sci.* 111 (2009) 1115-1143.
- [7] S. Liu, J. Duvigneau, G.J. Vancso, Nanocellular polymer foams as promising high performance thermal insulation materials, *Eur. Polym. J.* 65 (2015) 33-45.
- [8] P. Ferkl, R. Pokorný, M. Bobák, J. Kosek, Heat transfer in one-dimensional micro- and nano-cellular foams, *Chem. Eng. Sci.* 97 (2013) 50-58.
- [9] B. Notario, J. Pinto, E. Solorzano, J.a. de Saja, M. Dumon, M.a. Rodríguez-Pérez, Experimental validation of the Knudsen effect in nanocellular polymeric foams, *Polymer* 56 (2014) 57-67.
- [10] Y. Kim, C.B. Park, P. Chen, R.B. Thompson, Origins of the failure of classical nucleation theory for nanocellular polymer foams, *Soft Matter* 7 (2011) 7351-7358.
- [11] P.U. Jung, Development of Innovative Gas-Assisted Foam Injection Molding Technology, 2013, pp. 1-196.
- [12] D.W. Oxtoby, Nucleation of first-order phase transitions, *Acc. Chem. Res.* 31 (1998) 91-97.
- [13] X. Xu, D.E. Cristancho, S. Costeux, Z.-G. Wang, Bubble nucleation in polymer-CO₂ mixtures, *Soft Matter* 9 (2013) 9675-9683.
- [14] S. Costeux, I. Khan, S.P. Bunker, H.K. Jeon, Experimental study and modeling of nanofoams formation from single phase acrylic copolymers, *J. Cell. Plast.* (2014).
- [15] C.B. Park, L.K. Cheung, S.W. Song, The effect of talc on cell nucleation in extrusion foam processing of polypropylene with CO₂ and isopentane, *Cell. Polym.* 17 (1998) 221-251.
- [16] C. Zhang, B. Zhu, L.J. Lee, Extrusion foaming of polystyrene/carbon particles using carbon dioxide and water as co-blowing agents, *Polymer* 52 (2011) 1847-1855.
- [17] A.N. Paquet, K.W. Suh, Carbon Black-Containing Bimodal Foam Structures and Process for Making, 5,210,105, 1993.
- [18] M. Mihai, M.A. Huneault, B.D. Favis, Foaming of polystyrene/thermoplastic starch blends, *J. Cell. Plast.* 43 (2007) 215-236.
- [19] C. Zhang, B. Zhu, D. Li, L.J. Lee, Extruded polystyrene foams with bimodal cell morphology, *Polymer* 53 (2012) 2435-2442.
- [20] H. Weber, Grave I. De, E. Röhrli, Foamed plastics, *Ullmann's Encycl.* 15 (2012) 540-570.
-

-
- [21] B. Patel, Y. Delaviz, R. Breindel, Mitchell Z. Weekly, R. Loh, Manoj K. Choudhary, Cell Size Enlargers for Polystyrene Foams, WO 2007/149538 A1, 2006.
- [22] M. Kurte-Jardin, Method and Device for Producing Thermoplastics Foam Panels, Panel Manufactured Using Same Method and Device and Panel Use, EP 2 397 303 A1, 2011.
- [23] K.W. Suh, C.P. Park, M.J. Maurer, M.H. Tusim, R. De Genova, R. Broos, et al, Lightweight cellular plastics, Adv. Mater. 12 (2000) 1779-1789.
- [24] Z. Guo, J. Yang, M.J. Wingert, D.L. Tomasko, L.J. Lee, T. Daniel, Comparison of carbon nanofibers and activated carbon on carbon dioxide foaming of polystyrene, J. Cell. Plast. 44 (2008) 453-468.
- [25] D. Scherzer, K. Hahn, G. Aliche, G. Turznik, F.-J. Dietzen, Foam Panel having a Reduced Thermal Conductivity, EP000778309B1, 2002.
- [26] R.M. Breindel, R.R. Loh, J.P. Rynd, Y. Delaviz, M.E. Polasky, Thermoplastic Foams and Method of Forming them Using Nano-Graphite, US 2011/0064938 A1, 2011.
- [27] J. Gordon-Duffy, Infrared Attenuated Polymeric Foam Insulation with Flame Retardant Performance, US 2012/0074347 A1, 2012.
- [28] Y. Delaviz, R.M. Breindel, M.Z. Weekly, Extruded Polystyrene Foam Containing Propylene Carbonate, Ethylene Carbonate or Butylene Carbonate as a Process Aids, US 2011/0144221 A1, 2011.
- [29] C.V. Vo, R.T. Fox, Assessment of hydrofluoropropenes as insulating blowing agents for extruded polystyrene foams, J. Cell. Plast. 49 (2013) 423-438.
- [30] C. Jacobs, S.K. Dey, Inert gases as alternative blowing agents for extruded low-density polystyrene foam, J. Cell. Plast. 31 (1995) 38-47.
- [31] L.M. Miller, T.E. Cisar, R.M. Breindel, M.Z. Weekley, Process for Producing Extruded Foam Products having Polystyrene Blends with High Levels of CO₂ as Blowing Agent, US 6,268,046 B1, 2001.
- [32] L.E. Daigneault, R. Gendron, Blends of CO₂ and 2-ethyl hexanol as replacement foaming agents for extruded polystyrene, J. Cell. Plast. 37 (2001) 262-272.
- [33] K.-M. Lee, E.K. Lee, S.G. Kim, C.B. Park, H.E. Naguib, Bi-cellular foam structure of polystyrene from extrusion foaming process, J. Cell. Plast. 45 (2009) 539-553.
- [34] M. Dondero, J. Carella, J. Borrajo, (CO₂ + 2-propanol) mixture as a foaming agent for polystyrene: a simple thermodynamic model for the high VLE phase diagrams taking into account foam vitrification, J. Appl. Polym. Sci. 104 (2007) 2663-2671.
- [35] C.V. Vo, A.N. Paquet, An evaluation of the thermal conductivity of extruded polystyrene foam blown with HFC-134a or HCFC-142b, J. Cell. Plast. 40 (2004) 205-228.
- [36] R. Gendron, Foaming polystyrene with a mixture of CO₂ and ethanol, J. Cell.
-

Plast. 42 (2006) 127–138.

[37] V. Kan, J.J. Hubert, Process for Producing a Thermoplastic Foam Using Water and Ether, EP000937741B1, 2004.

[38] Y.P. Handa, Expanded and Extruded Biodegradable and Reduced Emission Foams Made with Methyl Formate-based Blowing Agent, WO 2008/076755 A1, 2008.

[39] Y.P. Handa, G.A. Francis, G.C. Castner, M. Zafar, Reduced-VOC and Non-VOC Blowing Agents for Making Expanded and Extruded Thermoplastic Foams, US 2013/0011648, 2013.

[40] T. Hayashi, O. Kobayashi, J. Fukuzawa, H. Fujiwara, Extruded Styrene Resin Foams and Methods for Producing the Same, US 6,696,504 B1, 2004.

[41] L.M. Michael, R.M. Breindel, M.Z. Weekley, T.E. Cisar, K.J. Prince, Extruded Foam Product with 134A and Alcohol Blowing Agent, US 6,350,789 B1, 2002.

[42] L. Chen, K. Blizard, R. Straff, X. Wang, Effect of filler size on cell nucleation during foaming process, J. Cell. Plast. 38 (2002) 139–148.

[43] N.S. Ramesh, S.T. Lee, Do nanoparticles really assist in nucleation of fine cells in polyolefin foams?, Cell Polym. 24 (2005) 269–277.

[44] K. Goren, L. Chen, L.S. Schadler, R. Ozisik, Influence of nanoparticle surface chemistry and size on supercritical carbon dioxide processed nanocomposite foam morphology, J. Supercrit. Fluids 51 (2010) 420–427.

[45] N.H. Fletcher, Size effect in heterogeneous nucleation, J. Chem. Phys. 29 (1958) 572–576.

[46] L. Chen, R. Ozisik, L.S. Schadler, The influence of carbon nanotube aspect ratio on the foam morphology of MWNT/PMMA nanocomposite foams, Polymer 51 (2010) 2368–2375.

[47] S.N. Leung, C.B. Park, H. Li, Effects of nucleating agents' shapes and interfacial properties on cell nucleation, J. Cell. Plast. 46 (2010) 441–460.

[48] R.B. McClurg, Design criteria for ideal foam nucleating agents, Chem. Eng. Sci. 59 (2004) 5779–5786.

[49] S.K. Goel, E.J. Beckman, Generation of microcellular polymeric foams using supercritical carbon dioxide. I: effect of pressure and temperature on nucleation, Polym. Eng. Sci. 34 (1994) 1137–1147.

[50] A. Bahadori, Thermal insulation handbook for the oil, gas, and petrochemical industries, (2014) Elsevier.

부 록. 세부 연구내용

A. 프랙탈 이론을 이용한 다공성 매질의 열전도 예측

1. 개요

다공성 매질의 유효열전도도는 공학 문제에서 그 중요성 때문에 지난 30년에 걸쳐 많은 관심을 받아왔다. 포화 다공성 매질을 통한 열전도는 고체상 및 액상의 열전도도, 고체상의 형상 및 분포뿐만 아니라 고체 입자 사이의 접촉면적의 크기에도 매우 의존적인 것으로 알려져 있다. 다공성 매질의 열전도도를 분석하기 위해서 매질은 주로 주기적 구조를 가지고 있다고 가정하고, 단위 셀이나 특성 셀을 종종 선택하여 분석한다.

2. 다공성 매질의 열전도 해석 모델

주기 구조를 가진 2차원 및 3차원 단분산 다공성 매질(monodispersed porous media)의 유효 정제 열전도도를 결정하기 위해 Hsu 등 및 Cheng는(1) lumped-parameter 모델을 개발하였다. 최근 히트 파이프내의 심지(wick)로 사용되는 이중분산된 다공성 매질(bidispersed porous media)에 대한 연구에서 이중분산된 다공성 구조는 작은 입자에 의해 응집되는 클러스터로 이루어지고, 이중분산된 다공성 매질에서 입자의 클러스터 내부 혹은 사이에는 micropores 및 macropores로 구성되는 것으로 가정하였다. Chen 등(2)은 마이크로 스케일(클러스터 내) 및 매크로 스케일(클러스터 사이)의 매질을 모두 3차원 접촉 정육면체(three dimensional touching cubes)를 형성하는 공간적 주기 다공성 정육면체(spatially periodic porous cubes)로 가정함으로써 이중분산된 다공성 매질의 열전도도를 분석하였다. 이들은 lumped-parameter 모델을 사용하여 이중분산된 다공성 매질의 무차원 유효열전도도를 위해 다음 식을 유도하였다.

$$k_e^+ = 1 - \gamma_a^2 - 2\gamma_a\gamma_c + 2\gamma_a^2\gamma_c + \frac{\gamma_a^2\gamma_c^2}{1/k_{e,c}^+} + \frac{\gamma_a^2 - \gamma_a^2\gamma_c^2}{1 - \gamma_a + \gamma_a/k_{e,c}^+} + \frac{2(\gamma_a\gamma_c - \gamma_a^2\gamma_c)}{1 - \gamma_a\gamma_c + \gamma_a\lambda_c/k_{e,c}^+} \quad (1)$$

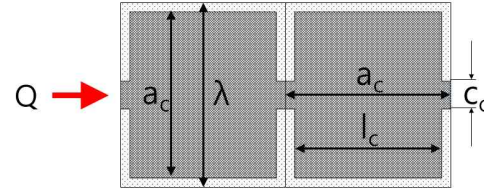
여기서 $\gamma_a = l_c/a_c$ 및 $\gamma_c = c_c/l_c$ 이고, l_c 및 a_c 는 기하학적 길이이고, c_c 는 클러스터에 접촉 길이(매크로 스케일)이다(Fig 1a 참조). 식 (1)에서 $k_{e,c}^+$ 는 입자(마이크로 스케일)의 무차원 열전도도이고, 이는 다음 식으로 나타낼 수 있다.

$$k_{e,c}^+ = 1 - \gamma_{a1}^2 - 2\gamma_{a1}\gamma_{c1} + 2\gamma_{a1}^2\gamma_{c1} + \frac{\gamma_{a1}^2\gamma_{c1}^2}{1/\beta} + \frac{\gamma_{a1}^2 - \gamma_{a1}^2\gamma_{c1}^2}{1 - \gamma_{a1} + \gamma_{a1}/\beta} + \frac{2(\gamma_{a1}\gamma_{c1} - \gamma_{a1}^2\gamma_{c1})}{1 - \gamma_{a1}\gamma_{c1} + \gamma_{a1}\lambda_{c1}/\beta} \quad (2)$$

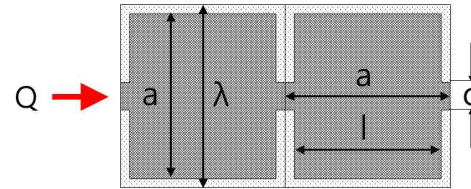
여기서 $\beta = k_s/k_f$ 는 열전도도 비이며 $\gamma_{a1} = l/a$ 는 입자의 기하학적 길이스케일 비, $\gamma_{c1} = c/l$ 은 입자의 접촉 길이스케일 비이다(Fig A1b 참조). 이중분산된 다공성 매질의 전체 다공도는 다음과 같다.

$$\Phi = 1 - [(1 - 3\gamma_c^2)\gamma_a^3 + 3\gamma_c^2\gamma_a^2](1 - \Phi_c) \quad (3)$$

여기서 Φ_c 는 마이크로 다공성 정육면체(클러스터) 내의 다공도로써, 다음 식으로 나타낼 수 있다.



a) Cluster-cluster system



b) Particle-particle system

Fig. A1 Unit cell for the lumped parameter method

$$\Phi_c = 1 - (1 - 3\gamma_{cl}^2)\gamma_{a1}^3 - 3\gamma_{cl}^2\gamma_{a1}^2 \quad (4)$$

Chen등(2)은 식(1)–(4)로부터 예측된 열전도도는 실험 측정치와 매우 일치함을 확인하였다.

이중분산된 다공성 매질에서 클러스터내의 마이크로 기공 및 클러스터간의 매크로 기공의 무질서한 성질은 프랙탈 이론을 이중분산된 다공성 매질의 물성을 예측하는데 사용할 수 있다. 최근 Yu와 Cheng은(3) 이중분산된 다공성 매질에 대한 프랙탈 침투모델(fractal permeability model)을 개발하고, 모델 예측치가 실험결과와 매우 일치함을 확인하였다. 이 과정에서 이중분산된 다공성 매질의 열전도도에 대한 프랙탈 모델 개발을 시도하였다.

2.1 프랙탈 이론

유클리드 기하학은 점, 곡선, 면적, 및 입방구조를 각각 0, 1, 2 및 3인 정수 차원을 사용하여 질서정연한 물체를 기술한다. 이러한 차원과 연관된 물체의 척도는 선분의 길이, 표면의 면적, 입방체의 체적과 같다. 이 단위는 사용되는 측정 단위에 관련하여 불변이다. 그러나 거친 표면, 해안선, 산, 강, 호수 및 섬과 같이 자연에서 발견되는 수많은 물체들은 불규칙하고 고르지 않으며, 길이, 면적 및 체적의 규모에 따른 도량단위 때문에 유클리드 표현식을 따르지 않는다. 이러한 물체는 프랙탈로 칭하며 이 물체의 차원은 프

랙탈 차원으로 정의되는 정수가 아닌 수이다. 프랙탈 물체(M(L))의 도량단위는 다음 형태의 스케일 법칙을 통한 길이스케일 L과 연관되어 있다.

$$M(L) \sim L^{D_f} \quad (5)$$

여기서 M은 선의 길이, 표면의 면적, 입방체의 체적 또는 물체의 질량이 될 수 있고, D_f 는 물체의 프랙탈 차원(fractal dimension)이다. 식(5)는 자기 유사성의 성질을 암시하며, 식 (5)로부터 구해지는 D_f 의 수치는 길이스케일 L의 범위에 대해 일정하다. Sierpinski 가스켓, Sierpinski 카펫 및 Koch곡선과 같은 기하학적 구조는 무한한 길이스케일 범위에 대하여 자기상사성을 나타내는 엄밀 자기상사 프랙탈(exact self-similarity fractal)의 표본이다. 그러나 전체적인 의미에서 엄밀 자기상사 프랙탈은 자연에서 극히 드물다. 섬의 해안선과 같은 자연의 많은 물체는 엄밀 자기상사가 아니며 통계적 자기상사이다. 이러한 물체는 종종 평균적이거나 길이스케일 L의 어떠한 지역적 범위에서 자기상사성을 나타낸다. 여기 사용하는 프랙탈 차원 D_f 는 통계적 및 엄밀 프랙탈 모두와 관련이 있다.

Fig. A2 는 Sierpinski 가스켓 모델에서 면적 프랙탈 차원(area fractal dimension)의 예들을 나타낸 것으로 Fig. A2c의 경우 $L=2$, $D_f = \ln 3 / \ln 2$ 이고, Fig. A2d의 경우 $L=3$, $D_f = \ln 6 / \ln 3$, Fig. A2e의 경우 $L=5$, $D_f = \ln 12 / \ln 5$ 이고, Fig. A2f의 경우 $L=6$, $D_f = \ln 15 / \ln 6$ 이다.

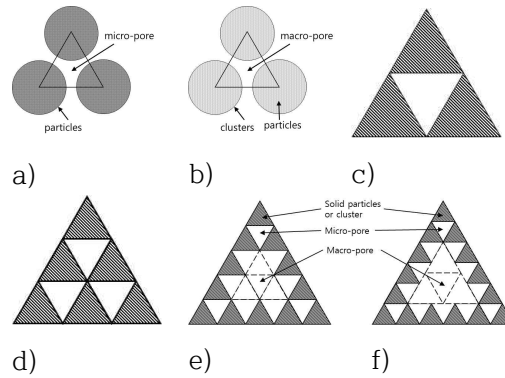


Fig. A2 Sierpinski gasket model for the bidispersed porous medium: a) microstructure of particles, b) macrostructure of clusters, c) $L=2$, d) $L=3$, e) $L=5$, and f) $L=6$

2.2 이중분산된 다공성 매질의 프랙탈 특성화

이중분산된 다공성 매질은 입자 응집(particle agglomeration)에 의해 형성된 많은 클러스터를 포함하고 있다. 매질에는 두가지 종류의 기공이 있고, 클러스터 간의 매크로 기공(차수가 10^{-1} m인 macropores) 및 각 클러스터 내부 입자 간의 마이크로 기공(차수가

10^{-5}m 인 micropores)이다. 이중분산된 다공성 매질이 레진 또는 다른 물질과 같은 유체로 포화되었을 때, 유체는 마이크로 및 매크로 기공 모두를 채운다. 기공의 두 형태 모두 모세관이라고 부르는 불규칙하고 비틀린 기공 채널을 형성한다.

이중분산된 다공성 매질의 열전도도를 고찰하기 위해 단위 셀 개념에 기반을 둔 프랙탈 분석을 적용한다. Fig. A3a에서 나타낸 바와 같이 몇몇 입자 및 클러스터는 불규칙하고 비틀린 체인(irregular tortuous chains)을 형성하기 위해 서로 접촉하며, 나머지는 서로 접촉하지 않는다. 이러한 불규칙하고 비틀린 기공 채널(모세관)과 입자 및 클러스터 체인은 해안선과 매우 유사하다. 그러므로 이것들은 다음과 같은 프랙탈 특성을 나타낸다.

$$L_t(\lambda)/L_0 = (L_0/\lambda)^{D_T-1} \quad (6)$$

여기서 D_T 는 다공성 매질을 통하는 유체유동에 대한 모세관 경로의 복잡성 정도를 나타내는 비틀림 프랙탈 차원(tortuosity fractal dimension)으로 $1 < D_T < 2$ 이다. $D_T=1$ 은 직선의 모세관 경로 또는 입자군(또는 클러스터)의 직선 체인을 나타내며, 높은 D_T 수치는 매우 비틀린 모세관(또는 체인)에 대응한다. $D_T=2$ 로 제한된 경우, 전체 평면을 채우는 매우 불규칙한 비틀린 선을 가진다. $\lambda \rightarrow 0$ 일 때 식 (6)은 발산하며, 이는 프랙탈 선의 특성 중 하나이다. 식 (6)에서 λ 는 매질 내의 모세관 또는 체인의 크기이며, $L_t(\lambda)$ 는 그것의 비틀림 길이이다. 모세관 또는 체인의 비틀림 성질 때문에 L_0 은 특성 길이일 때, $L_t(\lambda) \geq L_0$ 이다. 따라서 $L_t(\lambda) = L_0$ 는 직선적인 모세관 혹은 체인을 의미한다(Fig. A3b 참조).

모세관 경로 혹은 체인의 비틀림 정도는 triadic Koch teragon와 유사하며, $L(\epsilon) = \epsilon^{1-D}$ (여기서 $L(\epsilon)$ 는 한 면의 길이가 ϵ 인 triadic Koch teragon 길이)를 만족하며, 이 식은 영국의 해안선과 관계된 Richardson's empirical law와 동일하다. 식 (6)은 단일 프랙탈 유관(single fractal streamtube)에서 분산 해석에 관한 프랙탈 스케일링 관계와 유사하다. 그것은 또한 이중분산된 다공성 매질의 프랙탈 물성을 특성화시키는 프랙탈 스케일링 법칙 중 하나이다. 모세관 경로 혹은 체인의 복잡성 이 외에도 크기가 λ 인 모세관 경로 혹은 체인의 수는 또다른 중요한 물성이다. 모세관 경로 혹은 체인의 수는 다음 스케일링 법칙을 따른다:

$$N(L \geq \lambda) = (\lambda_{\max}/\lambda)^{D_f} \quad (7)$$

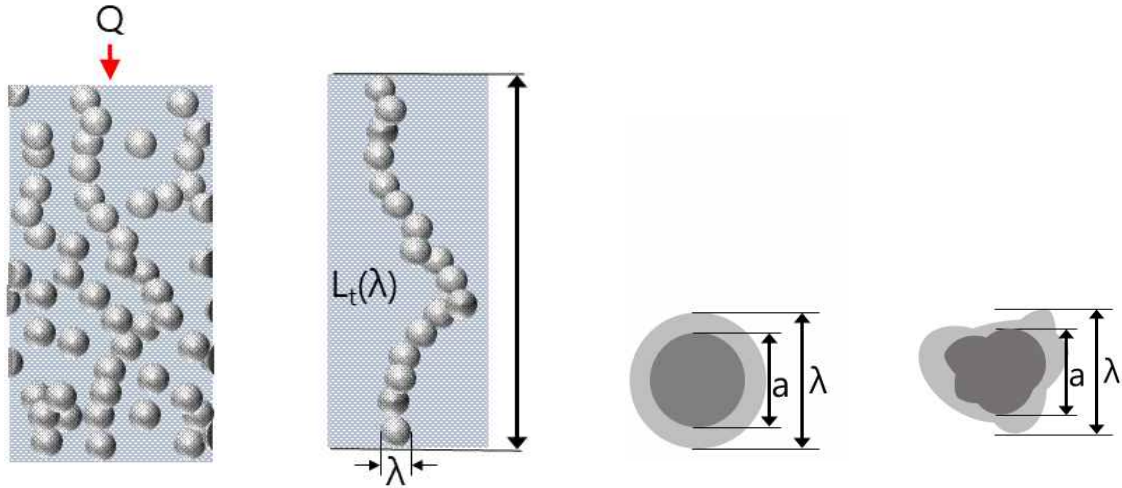
식 (5)에서 정의된 프랙탈 차원과 동일한 D_f 는 $1 < D_f < 2$ 이고, 열(혹은 유체) 유동 방향에 수직인 단면의 면적 프랙탈 차원(area fractal dimension)이다. 식 (7)은 $\lambda \rightarrow 0$ 일 때 기공 혹은 체인의 수가 무한대가 되는 것을 나타내며, 이는 프랙탈 평면의 성질들 중 하나이다. 식 (7)은 절단면에서 누적 기공(혹은 체인) 수량의 크기 관계를 나타낸다. 그것은 멱법칙(power law), $N(A > a) \sim a^{-D/2}$ 을 따르는 지구 표면에 대한 섬들의 누적 크기 분포와 유사하며, 여기서 N 은 a 보다 큰 면적 A 인 섬의 총 개수이고, D 는 표면의 프랙탈 차원이다. 또한 식 (7)은 공학적 표면에 대한 접촉 지점을 기술하는 멱법칙 관계식

$N(A \geq a) \sim (a_{\max}/a)^{D/2}$ 와 동일하다.

λ 와 $\lambda+d\lambda$ 사이인 크기의 기공(또는 체인)의 수는 식 (7)을 미분함으로써 얻을 수 있다.

$$-dN = D_f \left[\frac{d(\lambda/\lambda_{\max})}{(\lambda/\lambda_{\max})^{D_f+1}} \right] \quad (8)$$

식 (8)에서 음의 부호는 기공(혹은 체인)의 크기가 증가함에 따라 기공(혹은 체인)의 수가 감소함을 나타낸다. 식 (5)-(8)은 프랙탈 열전도 모델의 기본식이 된다.



a) Side view medium b) Typical a chain c) Idealized chain d) real chain

Fig. A3 Fractal model for bidispersed porous media

2.3 이중분산된 다공성 매질의 프랙탈 열전도 모델

이중분산된 다공성 매질의 열전도도에 대한 프랙탈 모델을 해석적으로 유도하기 위해서 Fig. A3a에 다공성 매질의 구성도를 나타냈다. Fig. A3a에서 몇몇 입자군(혹은 클러스터)은 체인을 형성하기 위해 서로 접촉하고, 나머지는 서로 접촉하지 않는다(nontouching)는 것을 나타낸다. 이중분산된 매질에서 입자군(혹은 클러스터)의 이러한 두 가지 형상은 모델에 포함되어야 한다. 더욱이 이 모델에서 열전도는 단위 셀에서 일차원 열유동선이 대략적으로 체인을 따른다는 것으로 가정한다. Fig. A3b는 특성 길이 L_0 보다 긴 총 길이 $L_t(\lambda)$ 을 가진 하나의 입자군의 체인(혹은 클러스터)의 구성도를 나타낸다. 체인의 지그재그 모양은 식 (6)에 따라 프랙탈 해안선 혹은 프랙탈 유관(streamtubes)과 유사하다. 입자군(혹은 클러스터) 및 이러한 입자군(혹은 클러스터)을 둘러싼 유체를 혼합 체인이라고 하고, Fig. A3c는 체인의 이상적 단면 즉, 환형의 유체와 원형의 입자군(혹은 클러스터)을 나타내지만, 실제로 입자(혹은 클러스터)는 Fig. A3d에 나타내는 것처럼 원형의 모양

이 아니고, 각 혼합 체인의 단면적 및 형상은 다를 수 있다. 식 (7)에서 같은 프랙탈 역법칙을 따르는 혼합 체인의 단면부의 면적분포를 가정한다. 혼합 체인 및 비접촉 입자군(혹은 클러스터)의 열저항은 평행한 것으로 가정한다.

클러스터 내의 마이크로 다공도 Φ_c 은 다음 식으로 구한다.

$$\Phi_c = (\lambda^2 - a^2)/\lambda^2 = 1 - (a/\lambda)^2 \quad (9a)$$

이 식을 $\gamma'_{a1} = (a/\lambda)$ 에 대해 풀면,

$$\gamma'_{a1} = a/\lambda = \sqrt{1 - \Phi_c} \quad (9b)$$

클러스터 내의 마이크로 다공도의 수치 Φ_c 는 입자군이 얼마만큼 뭉쳐있는 정도에 의존한다.

간격 λ 와 $d\lambda$ 사이에서, 식 (8)을 만족하는 $(-dN)$ 개의 평행한 체인이 있고, 이들의 저항은 $(-dN/R_c)$ 이며, 단위 셀에서 혼합체인의 총 저항은 다음과 같다.

$$\frac{1}{R_{mc}} = - \int \frac{dN}{R_c} \quad (10)$$

식 (6), (8), (9)를 식 (10)에 대입하면 하나의 단위 셀에서 평행한 체인들의 무차원 유효 열전도도를 얻을 수 있다.

$$k_{e,mc}^+ = \frac{k_{e,mc}}{k_f} = \frac{L_0}{A} \frac{1}{k_f R_{mc}} = \frac{\lambda_{\max}^2}{A} \left(\frac{\lambda_{\max}}{L_0} \right)^{D_T-1} \frac{D_f}{1 + D_T - D_f} \times \left\{ 1 / \left[\frac{\gamma_{a1}/\sqrt{1-\Phi_c}}{\beta \sqrt{1-\Phi_c} + 2(1-\sqrt{1-\Phi_c})} + \frac{(1-\gamma_{a1})}{\gamma_{c1}^2 (1-\Phi_c)(\beta-1)/\gamma_{a1}^2 + 1} \right] \right\} \quad (11)$$

여기서 $\lambda_{\max}^2/A$ 는 특성 면적 A 에 대한 하나의 혼합 체인의 최대단면적의 비이고, $\lambda_{\max}/L_0$ 는 열유동방향을 따르는 특성 길이 L_0 에 대한 하나의 최대 단변 직경이다. 식 (10)의 적분은 $\lambda_{\min} \ll \lambda_{\max}$ 의 가정 하에 $\lambda_{\min}=0$ 에서 $\lambda_{\max}$ 까지 체인 크기의 전체 범위에 걸쳐 계산된다. 해석적 표현식을 얻기 위해, $\gamma'_{a1} [= \sqrt{(1-\Phi_c)}]$ 의 평균을 구하고 적분을 수행한다.

$$k_{e,c}^+ = \frac{A_n}{A} k_{e,n}^+ + \left(1 - \frac{A_n}{A} \right) k_{e,mc}^+ = \frac{A_n}{A} \frac{k_{e,n}}{k_f} + \left(1 - \frac{A_n}{A} \right) \frac{k_{e,mc}}{k_f} = \frac{A_n}{A} \left[(1 - \sqrt{1-\Phi_c}) + \frac{(1 - \sqrt{1-\Phi_c})}{1 + (1/\beta - 1)(1 - \sqrt{1-\Phi_c})} \right] + \left(1 - \frac{A_n}{A} \right) \frac{\lambda_{\max}^2}{A} \left(\frac{\lambda_{\max}}{L_0} \right)^{D_T-1} \frac{D_f}{1 + D_T - D_f}$$

$$\times \left\{ 1 / \left[\frac{\gamma_{a1} / \sqrt{1 - \Phi_c}}{\beta \sqrt{1 - \Phi_c} + 2(1 - \sqrt{1 - \Phi_c})} + \frac{(1 - \gamma_{a1})}{\gamma_{c1}^2 (1 - \Phi_c)(\beta - 1) / \gamma_{a1}^2 + 1} \right] \right\} \quad (12)$$

여기서 Φ_c 은 하나의 클러스터 내에서의 다공도이고, 식 (4)로 주어진다.

유사한 방법으로 이중분산된 다공성 매질의 유효 열전도도는 다음 식으로 구할 수 있다.

$$\begin{aligned} k_c^+ &= \frac{A_n}{A} \left[(1 - \sqrt{1 - \Phi}) + \frac{(1 - \sqrt{1 - \Phi})}{1 + (1/k_{e,c}^+ - 1)(1 - \sqrt{1 - \Phi})} \right] \\ &+ \left(1 - \frac{A_n}{A} \right) \frac{\lambda_{\max}^2}{A} \left(\frac{\lambda_{\max}}{L_0} \right)^{D_T - 1} \frac{D_f}{1 + D_T - D_f} \\ &\times \left\{ 1 / \left[\frac{\gamma_a / \gamma_a'}{k_{e,c}^+ \gamma_a' + 2(1 - \gamma_a')} + \frac{(1 - \gamma_a)}{\gamma_c^2 \gamma_a'^2 (k_{e,c}^+ - 1) / \gamma_a^2 + 1} \right] \right\} \end{aligned} \quad (13)$$

여기서 $\gamma_a = l_c / a_c$ 이고 $\gamma_c = c_c / l_c$ 는 각각 이중분산된 매질 내의 클러스터들에 대한 매크로 스케일에서 기하학적 길이스케일의 비 및 접촉 길이스케일의 비를 나타낸다(Fig. A1a 참조). 마이크로- 및 매크로 구조체들 내에 존재하는 통계적 자기상사성 때문에 본 모델에서는 식 (12)과 식 (13)에서 사용되는 $\lambda_{\max}^2 / A$, $\lambda_{\max} / L_0$, D_t 및 D_f 는 동일한 수치로 가정한다.

$$\gamma_a' = a_c / \lambda = \sqrt{(1 - \Phi) / (1 - \Phi_c)} \quad (14a)$$

하나의 이중분산된 매질의 평균 다공도는 다음과 같이 주어진다.

$$\Phi = [(\lambda^2 - a_c^2) + a_c^2 \Phi_c] / \lambda^2 \quad (14b)$$

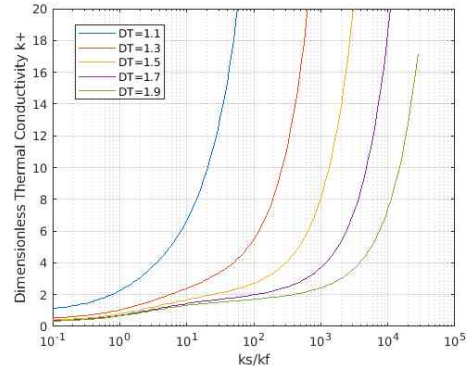
이 모델에서 혼합 체인들의 면적 프랙탈 차원 D_f 는 box-counting method로 추정할 수 있는 고체(혹은 클러스터) 면적 프랙탈 차원과 같다.

3. 결과 및 토의

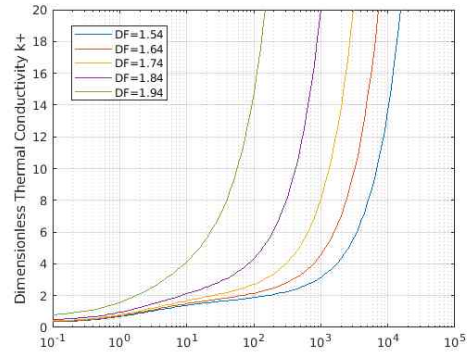
현재 프랙탈 열전도 모델은 식 (7)에 의해 주어진 혼합 체인의 누적 단면적의 수와 면적 크기간의 기본적인 관계에 기반을 두고 있다. 실제 마이크로 구조체에서는 스케일링 관계식은 box-counting method로 구할 수 있다. 본 연구에서 계산된 모델은 프랙탈(fractal)을 이용한 다공성 재료의 열전도도 해석 프로그램을 사용하여 계산을 하였다.

Fig. A4는 프랙탈 모델에 기반을 둔 열전도도에 대한 비틀림 차원 D_T , 면적 프랙탈 차원 D_f 및 다공도 Φ 의 영향을 나타낸다. Fig. A4a는 $D_f = 1.74$, $\Phi = 0.52$ 로 일정할 때 비틀림

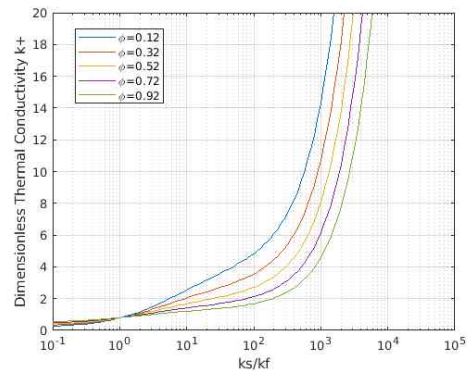
프랙탈 차원 D_T 에 따른 열전도도 변화를 나타낸다. D_T 가 증가할수록 열전도도가 감소함을 알 수 있다. D_T 의 증가로 인한 열전도도의 감소는 체인의 높은 복잡성 때문에 열저항 증가를 야기한다. 비틀림 차원이 높아질수록 열저항이 높아진다. Fig. A4b는 일정한 D_T 및 ϕ 에서 프랙탈 차원 D_f 가 증가할 때 열전도도가 증가함을 나타낸다. 이것은 D_f 의 증가는 혼합 체인을 구성하는 면적의 증가에 대응하고, 이는 열전도도 증가에 영향을 미친다. Fig. A4c는 일정한 D_f 및 D_T 에서 열전도도에 대한 다공도 ϕ 의 영향을 나타낸다. 다공도가 감소할수록 열전도도가 증가하는 것은 다공도가 감소할 때 고체 체적분율이 증가하고, 이는 $\beta > 1$ 일 때 열전도도의 증가를 초래한다. $\beta < 1$ 일 때 반대의 결과가 존재한다 (Fig. A4c 참조).



a) Effect of the tortuosity fractal dimension at $D_f=1.74$ and $\Phi=0.52$



b) Effect of the area fractal dimension at $D_T=1.30$ and $\Phi=0.52$



c) Effect of the porosity at $D_T=1.30$ and $D_f=1.74$

Fig. A4 Effect of parameters on the thermal conductivities

Fig. A5는 식 (12)에서 구한 본 프랙탈 모델에 기반을 둔 예측치와 다공도가 0.38인 단 분산 다공성 매질에서의 기존 실험치를 비교한 것이고, 이때 매개변수들은 각각 $D_f = 1.8$, $D_T = 1.3$, $A_n/A = 0.7$, $\lambda_{\max}/L_0 = 0.2$, $\gamma_{c1} = 0.13$, $\gamma_{c2} = 0.13$, 그리고 $\lambda_{\max}^2/A = 0.12$ 이다. $100 < \beta < 5000$ 에서 본 프랙탈 모델은 실험치보다 약간 높고, $\beta < 1$ 인 경우, 본 프랙탈 모델로부터의 예측치는 실험치에 의한 예측값보다 낮다.

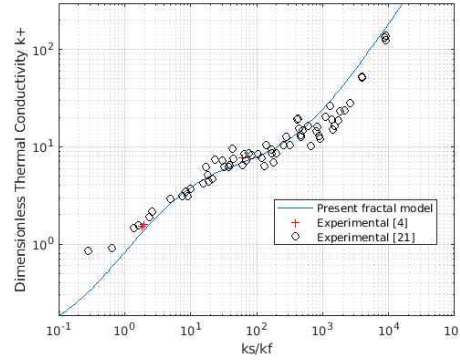


Fig. A5 Comparison among present fractal model and other experimental data for monodispersed porous media

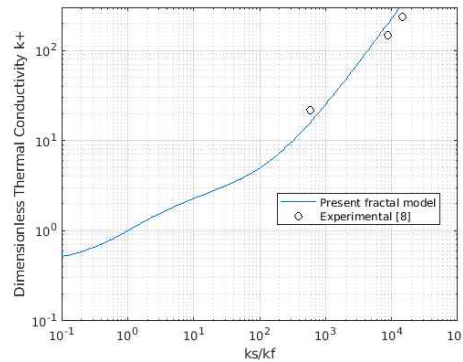


Fig. A6 Comparison among present fractal model and experimental data for bidispersed porous media

Fig. A6는 식 (13)에서 주어지는 다공도가 0.52인 이중분산된 다공성 매질에 대한 본 프랙탈 모델과 실험치를 비교한 것이다. 계산에서 매개변수는 $A_n/A = 0.7$, $\lambda_{\max}/L_0 = 0.2$ 및 $D_T = 1.12$ 이고 $\phi_c/\phi = 0.342$, $\gamma_{c1} = 0.53$, $\gamma_c = 0.37$ 이다. 본 모델에서는 $\lambda_{\max}^2/A = 0.27$ 를 사용하였다. Fig. A6로부터 프랙탈 모델에 기반을 한 이중분산된 다공성 매질의 예측 열전도도 수치는 모두 실험치와도 매우 일치하였다.

이론적으로 면적 프랙탈 차원 D_f 를 얻는 것과 유사하게 비틀림 프랙탈 차원 D_T 또한 box-counting method에 의해 결정 될 수 있다. 그러나 현재로서는 샘플 구조의 비틀림 프랙탈 차원 D_T 는 box-counting method로 측정할 수 없고 기존 문헌으로부터 추천된 D_T 만 사용할 수 있다.

본 프랙탈 모델에서는 입자 혹은 클러스터는 같은 크기가 아닐 뿐만 아니라, 오로지 열 유동 방향을 따르는 일차원 접촉 저항으로 가정하였다. 식 (1)–(4)로 구한 lumped-parameter model 결과가 실험치와 비교적 잘 일치할지라도 랜덤하거나 무질서한 매질에 대해서는 본 프랙탈 모델이 더 실제적이다. 자연에서는 주기적 구조를 가진 균일한 입자 혹은 클러스터를 구성하는 다공성 매질을 거의 발견하기 어렵기 때문이다. 그러나 A_n/A , $\lambda_{\max}^2/A$, $\lambda_{\max}/L_0$ 와 같은 매개변수의 추정은 쉬운 일은 아니다.

4. 결론

프랙탈 열전도 모델은 이중분산 다공성 매질의 마이크로구조 프랙탈의 특성 및 전기적 상사성에 기반을 두고 있다. 제안된 프랙탈 열전도 모델은 비틀림 프랙탈 차원(tortuosity fractal dimension), 면적 프랙탈 차원, 다공도 그리고 면적, 길이스케일, 접촉 길이 비의 함수이다. 본 프랙탈 모델은 실험치와 각각 비교하여 매우 일치하는 것으로 밝혀졌다. 이 프랙탈 모델은 불균일한 입자 혹은 클러스터를 가진 불규칙한 다공성 매질에 특히 유용하다. 본 연구에서는 기존의 실험결과와 잘 일치하는 이중분산된 프랙탈 모델을 사용하여 개발한 프로그램을 검증하였다.

5. 참고문헌

(References)

- (1) Hsu, C. T., Cheng, P., and Wong, K. W., "A lumped-parameter model for stagnant thermal conductivity of spatially periodic porous media", Journal of Heat Transfer, Vol. 117, May 1995, pp. 264–269.
- (2) Chen, Z. Q., Cheng, P., and Hsu, C. T., "Effective thermal conductivity of bi-dispersed porous media", Proceedings of Symposium on Energy Engineering in the 21st Century, Vol. 2, edited by P. Cheng, Begell House, New York, 2000, pp. 505–511
- (3) Yu, B., and Cheng, P., "A fractal permeability model for bi-dispersed porous media", Int. Journal of Heat Transfer and Mass Transfer, Vol. 45, Issue 14, 2002, pp. 2983–2993

B. 쾌속조형 및 가스포밍 기법을 이용한 멀티스케일 구조체의 제작 및 특성화

1. 서 론

전 세계의 에너지 소비량이 급증하고 있고, 지구 온난화의 원인으로 지목되는 온실 가스의 배출량이 급증함에 따라 각국에서는 에너지 사용량을 절감하는데 많은 노력을 투입하고 있다. 특히 건축 분야에서의 에너지 사용량은 2012년 미국, 유럽을 기준으로 총 에너지 사용량의 약 40% 이상을 차지하고 있어(1) 건축물이 사용하는 에너지를 절감하고 건물의 에너지 효율을 향상하는 기술에 대한 수요가 높다(2-4).

전통적으로 사용되어온 단열재에는 광물성 섬유, 발포폴리스티렌, 압출폴리스티렌, 폴리우레탄 폼 등이 대표적이다. 비교적 최근에 개발된 단열재에는 진공단열패널(VIP), 에어로젤(aerogel)이 있다. 진공단열패널(VIP)은 고진공 상태의 흡수 실리카 코어 물질을 금속 박막이 적층된 폴리머 외피로 밀봉한 것으로 열전도율은 매우 우수하지만, 천공이나 절단이 불가능하다. 에어로젤은 근임계유체를 사용한 졸-겔 법으로 만들어지며 매우 높은 공극률을 가진다. 또한 투명도를 조절할 수 있어 적용 가능성이 많지만 인장력에 매우 취약하고, 분진이 많이 발생한다. 위 두 물질은 또한 비용이 고가인 단점이 있다(2,5). 나노단열물질(NIM)은 현재 연구가 진행중인 대표적인 초단열재로, 재료 내 입자 혹은 공극 직경을 0.1~100 nm 정도로 생성하는 노력이 진행 중이다. 열전도율은 매우 낮지만 제조 과정이 복잡하여 대량 생산에 부적합한 등의 문제가 있어 아직 실험실 연구단계에 머물러 있는 실정이다(2,6).

장기간 안정성 있는 단열 재료를 만들기 위해서는 낮은 열전도율 특성 외에도 재료에 외력이 가해졌을 때 내부의 공극 구조를 유지할 수 있는 충분한 기계적 성질을 갖는 것이 필요하다. 이러한 다기능성 복합재료의 예로는 중공입자 강화 고분자 복합재료, 중공입자 혼성품이 주목받고 있다. 마이크로 중공입자의 닫힌 공극 구조는 재료의 변형 시에도 공극률을 유지하는데 이는 재료의 초기 단열 특성을 유지할 수 있는 매우 중요한 요인이 된다(7-9). 자유형상 폼(freeform)은 바인더인 폴리머의 비율을 줄이고 일정한 지지력을 유지하면서 유연한 연결구조를 갖도록 한 친환경 다기능 구조체이다.

본 연구에서는 폴리락티드산(PLA)을 쾌속조형 (rapid prototyping)의 한 종류인 용융 필라멘트 제조법(fused filament fabrication)을 사용하여 자유형상의 구조체를 제조하고 근임계 액체 이산화탄소를 수축한 다음, 고온 수조에서 후포밍(postfoaming)을 이용하여 발포한다. 단열, 흡음, 스케폴드 등의 다양한 분야에 응용이 가능한 이 발포 구조체 내부의 미세구조를 관찰하고 기계적 물성 및 열 물성을 측정함으로써 그 특성을 규명하고 기술 응용의 가능성을 파악하고자 한다.

2. 실험장치 및 방법

2.1 나노폼 단열부재

자유형상 폼은 마이크로 스케일 두께의 얇은 층으로 제조하여 3차원 구조체를 형성하기 용이한 3D 프린터를 사용하였다. 사용한 프린터는 한국의 중소기업(Rokit, Korea)에서 제

조한 것으로 최대 $200 \times 200 \times 220 \text{ mm}^3$ 의 구조체 크기를 제작할 수 있고, 두께 해상도는 25 마이크론의 레이어로 적층이 가능하다. 궤속조형을 통한 3차원 구조체를 제작 재료로서는 PLA (poly lactic acid), ABS (acrylonitrile butadiene styrene), PEI(polyether imide), PET(polyethylene terephthalate) 등을 비롯한 다양한 필라멘트 재료가 개발되고 있다.

본 연구에 편의상 사용한 PLA(polylactic acid)는 친환경 수지로, 천연 원료를 기반으로 하는 생분해성 수지이다. 재료자체의 독성이 거의 없어서 선호도가 높은 재료이다. ABS 보다 가공 시 발생하는 수축도가 적고 찌꺼기발생률이 낮으며, 기포도 발생하지 않기 때문에 제조물의 결과가 균질하다. PLA 재료는 NatureWorks 사의 원재료를 바탕으로 변성한 제품(3DKorea, Korea)을 구입한 상태로 사용하였다.

샘플의 제조공정 조건은 노즐온도 230°C , 베드온도 80°C , 챔버온도 120°C , 프린팅속도 70 mm/s , 필라멘트 압출속도 120 mm/s 로 하였다. 필라멘트가 적층되는 해상도를 확인하면서 조절하기 위해 3차원 프린팅 오픈소스 프로그램인 Cura 슬라이서 프로그램으로 배율을 조정하여 G-code를 생성하였다.

자유형상 품은 품 구조의 무게당 열적-기계적 성능(강성, 강도, 진동 감쇄, 단열특성, 에너지 흡수 용량 등)을 향상하기 위해 3차원 캐드 프로그램으로 형상을 설계함으로써 외부 셀(기포)의 비율 조절이 가능하다.

자유형상 품은 경화 후에 연성을 갖는 엘라스토머, 고무 그리고 라텍스 등의 유연 폴리머를 기지재료로 사용하고, 중공입자 사이의 연결구조에 유연성을 확보하기 위하여 마이크로-나노 스케일의 셀(기포)을 이용한다. 또한 필요에 따라서는 유기 중공입자를 사용하여 재료의 유연성을 보다 더 향상할 수도 있다. 자유형상 품에서는 바인더로 사용되는 수지의 양을 최소화하여 연소 시에 방출하는 유해물질의 비율을 낮추고, 외력에 의한 높은 변형에도 유연하여 내부 구조가 비교적 잘 유지되도록 할 수 있다.

본 연구에서는 이러한 특성을 갖는 자유형상 품을 3차원 궤속조형기법으로 지그재그 형상을 90도씩 회전시키며 적층하여 간단하게 3차원 구조체를 제조한다. 제조한 3차원 구조체의 크기는 $36 \times 36 \times 5.4 \text{ mm}^3$ 이다.

이 자유형상 품의 성질은 구조체의 형상뿐만 아니라 수지의 혼합 비율, 후공정을 통한 내부 셀(기포)의 크기, 셀(기포) 내부의 가스 종류, 셀(기포)의 벽 두께 비에 따라 다양한 응용이 가능하기 때문에 원하는 기계적/열적 성질을 얻기 위한 제조공정 변수 선택의 폭이 넓다. 이렇게 제조한 구조체 및 나노품 형성 후공정을 수행한 후의 열적, 기계적 물성을 측정한다.

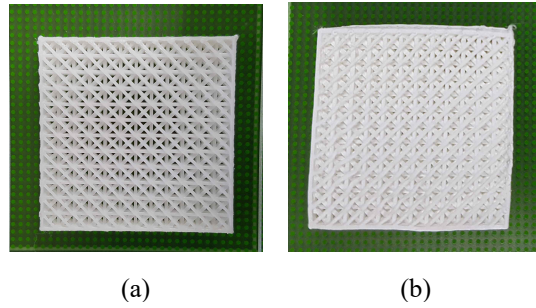


Fig. B1 The solid freeform fabricated (a) and foamed (b) via 3D printing via super-critical fluid technologies.

2.2 나노품 형성 공정

앞에서 설명한 공정으로 제조한 자유형상 품의 내부에 나노스케일 포어를 형성하기 위하여 액체 이산화탄소를 이용하여 초(아)임계 수축공정, 핵생성 및 세포성장을 포함하는 후 공정(post-foaming)을 진행한다. 나노품 형성 공정은 다음과 같다. 3차원 프린터로 구조체를 고압반응기에 넣고 액체 이산화탄소를 주입한 후 -20°C , 10 MPa 로 항온조에서 충분히 포화 평형상태를 이루도록 12시간 동안 수축한 후, 비교적 느린 속도로 감압(20 MPa/s)하여 핵생성을 유도한다. 이어서 20°C , 40°C , 60°C , 80°C 의 항온수조에서 3분 동안 후발포 공정을 통해 셀(기포)을 성장시킨 다음 저온 수조에서 충분히 냉각하여 추가적인 셀(기포) 성장을 정지시킨다.

상기의 공정을 통해 제조된 자유형상 품 구조체 시편 및 후발포공정 후의 사진을 Fig. B1에 나타냈다.

2.3 실험장치

2.3.1 미세구조 관찰

자유형상 품의 단면구조를 파악하기 위하여 제작한 시편을 액체질소를 이용하여 저온절단하고, 스퍼터링 장비를 사용하여 30 mA의 전류로 200 초간 시편 표면을 백금으로 두께 15 nm를 코팅하였으며, 여러 개의 시편을 준비하여 전계효과 주사현미경(FE-SEM, SUPRA 55VP model)으로 단면을 관찰하였다. 전계효과 주사현미경 구동 시의 가속 전압은 2.0 kV를 사용하였다.

2.3.2 열분해 측정

자유형상 품에 포함된 유기물의 무게비와 고온에서의 열안정성을 알아보기 위해 SDT 분석 장비(simultaneous DSC/ TGA analyzer, Universal V4.5A model, TA Instruments)로 온도에 따른 열분해 정도를 측정하였다. 승온 속도는 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 설정하였으며 질소 분위기 하에서 $30\sim 600^{\circ}\text{C}$ 범위에서 시편의 무게 및 에너지 차이를 측정하였다.

2.3.3 적외선 분광법 투광도 측정

자유형상 폼에 포함된 유기화합물의 분자 화학종들을 분석하기 위하여 고정밀 후리에변환 적외선 분광계(Fourier transform infrared spectrometer, FTIR, Thermo Scientific(USA), Nicolet 6700)를 사용하였고, ATR(attenuated total reflectance, ZnSe/diamond window) 모드로 650 - 4000 파수 범위를 32회 스캔하여 사용하였으며 해상도는 8 cm^{-1} 이다. 이 FTIR 분광계는 Michelson 간섭계를 기반으로 하여 적외선 흡수, 방출 및 반사 스펙트럼을 측정하여 분자가 한 진동 또는 회전에너지 상태에서 다른 에너지 상태로 전이되면서 일어나는 여러 에너지 변화를 파악함으로써 파수에 따른 투광도를 측정 분석하는 것이다. 대부분의 단일결합은 이 주파수에서 흡수띠를 나타내고 이들의 에너지는 거의 같기 때문에 이웃결합 사이에서 센 상호작용이 일어난다. 따라서 이 흡수띠는 다양한 상호작용들의 결과로 나타나고 분자의 전체 골격구조에 따라 달라진다. 이 영역의 스펙트럼은 너무 복잡해서 해석이 불가능하고, 이 복잡성 때문에 특히 어떤 특정물질의 최종적으로 확인하는데 매우 유용하다.

2.3.4 기계강도 측정

자유형상 폼 시편의 기계적 물성을 평가하기 위해 굽힘 시험, 압축 시험을 실시하였다. 기계적 강도 측정 시험에는 만능 재료 시험기(UTM, LR 50K model, LLOYD)를 사용하였으며 실험군 별로 최소 4개의 시편을 제작하여 시험을 진행하였다. 각 시험에서 크로스헤드 속도는 ASTM 규격을 기준으로 수행하였다(ASTM D638, D6272, D695).

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 자유형상 폼의 미세구조

물성을 측정하기 위해 준비한 복합재료 시편의 절단면을 전계효과 주사현미경으로 100배, 10,000배, 30,000배, 50,000배 확대하여 Fig. B2에 나타냈다.

시편의 내부에서는 다양한 크기의 중공 셀(기포)이 무작위로 분포하고 있는 양상을 보이고 있으며, 비교적 적은 양의 고분자 기지재(polymer matrix)가 중공 셀(기포)을 둘러싸서 독립 셀(기포)을 형성하고 있는 구조의 모습이 관찰되었다. 중공 셀(기포) 사이의 수지 계면 간의 결합은 양호하며, 상호 결합력으로 형상을 유지하는 것으로 나타났다.

또한 제조시 사용한 용매 이산화탄소가 핵생성 및 셀(기포) 성장하고 증발한 자리에는 비교적 큰 직경을 가지는 중공 셀(기포)과 작은 크기의 중공 셀(기포)이 다양하게 형성하는 것으로 나타났다. 기포와 기포 사이에는 Fig. B2(b)에서 알 수 있는 바와 같이 나노스케일 크기의 고분자 기지재가 이들의 가교역할을 하고 유연성을 유지하는 역할을 하는 것이 관찰되었다.

단면영상은 전계 방출 주사 전자 현미경 (Field Emission Scanning Electron Microscopy, FE-SEM, SUPRA 55VP, Carl Zeiss, Germany)을 이용하여 얻었고, 이 SEM 이미지에서 셀 구조 및 셀 밀도 정보를 구하기 위해 Java 기반 이미지 분석 툴인 ImageJ (NIH) 및 MorphoLib J 패키지 라이브러리를 이용하였다. 평균 셀 직경을 구하기 위해 각 조건 당 적어도 100 개 이상의 셀 단면적을 측정하였다. 측정된 단면적을 원형

으로 가정하고 $d_{cell} = \sqrt{4A_{cell}/\pi}$ 의 공식을 이용하여 직경을 계산하였다. 여기서 A_{cell} 은 단면적을, d_{cell} 은 지름을 의미한다. 이렇게 셀 크기 및 그 분포를 얻은 뒤 이를 로그 정규 분포에 적합하여 수 평균 직경을 구하였다. 닫힌 셀의 셀 형성 밀도의 경우 적어도 100개 이상의 셀(기포)이 포함되도록 $100 \mu m^2$ 의 정사각형 영역 내의 셀의 수를 세어 구하였다.

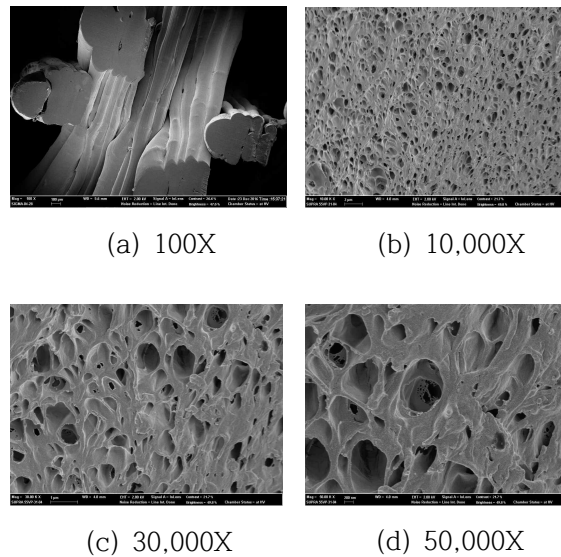


Fig. B2 SEM micrographs of the free-form foam specimen for a 3D printed PLA.

셀(기포)의 직경 분포는 SEM 사진을 이미지 프로세싱한 후 대수정규분포 모델을 적용하여 그 결과를 Fig. B3에 나타냈다. PLA의 경우 셀(기포)의 크기는 후발포(post-foaming) 조건에 따른 평균 직경이 ABS의 경우와 유사하지만 분포밀도함수는 차이를 나타냈다. 따라서 전체에 이 모델을 적용해 적합시켜서 직경 분포의 평균치 (523.7 nm)와 대수정규분포 특성치들을 Table B1에 나타냈다.

실험에 사용한 폴리락티산 혼합수지(Nature Works PLA)의 진밀도(true density)는 약 1.24 g/cm^3 으로 보고되었다. 제도가 완료된 비발포 자유형상 품 시편의 크기는 $36 \times 36 \times 5.4 \text{ mm}^3$ 이고, 질량은 2.183g 이어서, 부피밀도(bulk density)는 약 0.304 g/cm^3 이었다.

항온조 온도 -20°C 에서 24시간 동안 포화시킨 다음 급격한 압력강하속도($\sim 200 \text{ MPa/s}$)로 압력을 급감압한 후, 항온조 온도 20°C , 40°C , 60°C , 80°C 에서 3분간 발포한다. 이어서 시편을 0°C 항온조에 담겨서 퀘칭함으로써 추가적인 발포를 차단한 다음, 50°C 대류식 오븐에서 건조하였다. 이러한 공정을 거친 3차원 구조체 및 필라멘트의 크기를 측정하고 팽창비를 계산하여 Fig. B4에 나타냈다. 포밍온도 20°C 에서는 팽창이 상당히 작지만 온도가 증가함에 따라 현저히 증가하여 60°C 일 때 약 34.4% 증대하여 최대가 되는

현상을 나타냈다. 그러나 포밍온도가 80℃ 일 때에는 약 22.8% 증가하여 60℃ 일 때보다 감소하는데 이것은 폴리락티산의 유리전이 온도가 60℃ 정도이고, 이로 인하여 이보다 더 높은 온도에서는 셀(기포)이 합체, 일부 개방셀 구조 등을 통하여 재배열되기 때문이다. 또한 전체적으로 상호간의 구속을 받는 3차원 구조체의 팽창비는 변형이 자유로운 필라멘트의 팽창비보다 낮게 나타남을 알 수 있다. 또 내부 잔류응력으로 인하여 3차원 구조체 시편에서는 팽창비가 작지만, 껍속조형용 필라멘트 rod의 경우에는 팽창이 주로 반경방향으로 일어나고 팽창비도 크다. Fig. B4에서 알 수 있는 바와 같이 전체적으로는 구속력이 없는 rod의 팽창비가 3차원 구조체보다 약 7 - 14 % 정도 증가함을 알 수 있다.

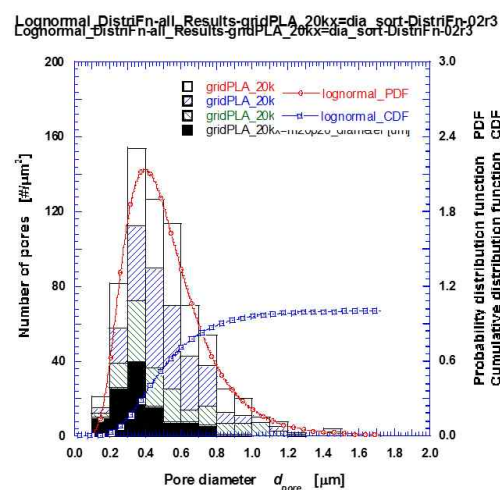


Fig. B3 Size distribution of cells and its probability density function for freeform foam of PLA (saturation temperature @ -20℃, foaming temperature @ 20-80℃).

Table B1 Probability distribution parameters of pores in PLA via 3DP and CO₂ foaming

Lognormal probability distribution			
mean Dia.[nm]	variance	mu	sigma
523.7	0.05546	-0.73893	0.42917

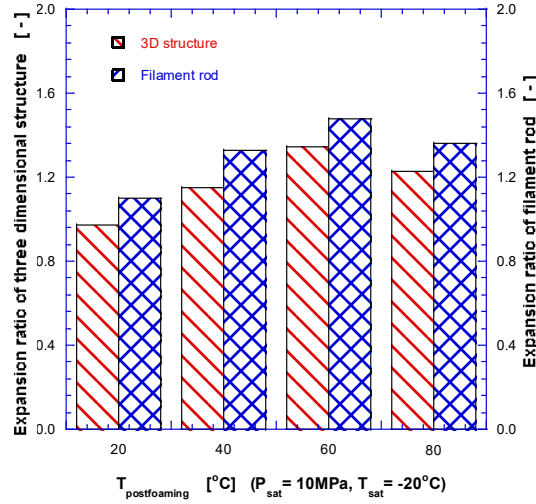


Fig. B4 Measured expansion ratios for 3 dimensional mesh structure and free rod at various postfoaming temperatures of PLA ($P_{sat}=10\text{MPa}$, $T_{sat}=-20^{\circ}\text{C}$).

셀 밀도(N_0)는 발포 품의 단위 체적당 셀의 수로서 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$N_0 = \left(\frac{nM^2}{A} \right)^{3/2} \left(\frac{1}{1 - V_f} \right) = \left(\frac{nM^2}{A} \right)^{3/2} \left(\frac{\rho_p}{\rho_f} \right) \quad (1)$$

$$V_f = 1 - \left(\frac{\rho_f}{\rho_p} \right) = 1 - \rho_r \quad (2)$$

$$\rho_{nud} = \frac{N_0}{1 - V_f} = N_0 \left(\frac{\rho_p}{\rho_f} \right) \quad (3)$$

여기서 n 은 선택영역 내 셀의 수, A 는 선택 셀의 면적, M 은 확대배율, V_f 는 품의 보이드 분율, ρ_p 는 폴리머 밀도, ρ_f 는 품 밀도, ρ_r 은 상대밀도를 나타낸다. 또한 핵생성 밀도 (ρ_{nud})는 품 시스템에 첨가된 핵생성 물질의 핵생성 효율을 나타내는 지수로서 셀의 함체가 없다고 가정한 경우 비발포 폴리머의 단위 체적당 핵 (또는 핵생성된 셀)의 수로서 식(3)으로 표시된다. 이 식(3)은 모든 셀이 구형이라는 가정을 근거로 한 것이다. 이 식들을 이용하여 계산한 결과를 Fig. B5 및 Fig. B6에 나타냈다. Fig. B5에서 알 수 있는 바와 같이 일반적으로 셀 밀도와 핵생성밀도는 T_f 가 증가함에 따라 단조 증가한다. 그러나 $T_f = 20^{\circ}\text{C}$ 에서 핵생성밀도가 높은 것은 상대적으로 상대밀도가 높아서 품의 보이드 분율이 낮기 때문이다.

Fig. B6에서 알 수 있는 바와 같이 일반적으로 셀(기포) 직경은 후발포온도에 따른 영향이 매우 미미한 것으로 나타났다. 상대밀도는 T_f 가 증가함에 따라 단조 감소하지만 보이드 분율은 증가하는 경향을 나타냈다. 그러나 $T_f = 80^{\circ}\text{C}$ 에서 상대밀도가 높은 것은 T_f 가 PLA의 유리전이온도 T_g 보다 높을 경우 일부 셀(기포)이 파열되어 품의 크기가 상대적으로

로 작아져서 보이드 분율이 낮기 때문이다. 이러한 현상은 폼의 팽창비에서도 확인할 수 있다.

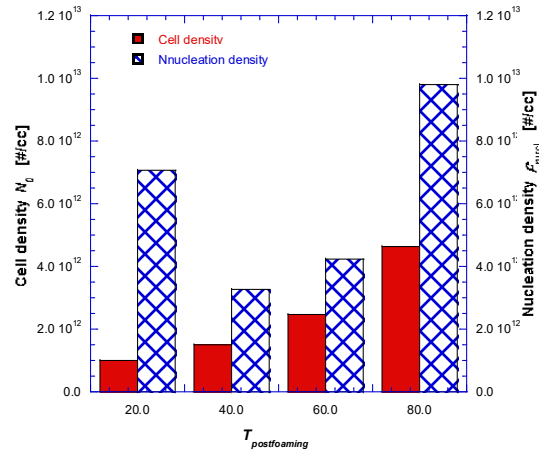


Fig. B5 Nucleation density based on (left) foamed volume and (right) unfoamed volume.

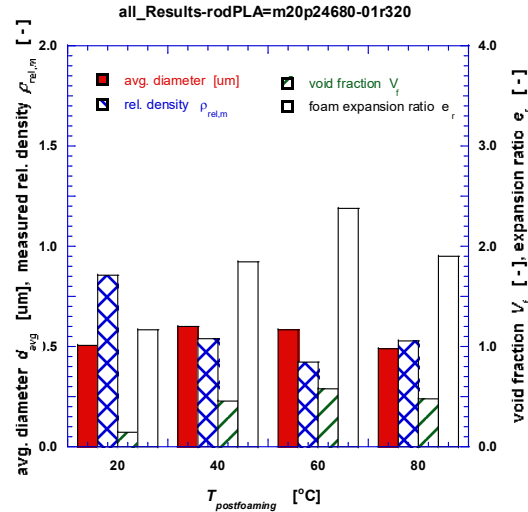


Fig. B6 Effects of postfoaming temperatures on average diameter, relative density (left), void fraction, and expansion ratio (right).

3.2 열분해 물성 측정

열분해 물성 측정을 위하여 SDT 분석 장비(simultaneous DSC/ TGA analyzer) 를 이용하여 측정한 시차열분석도를 Fig. B7에 나타냈다. 시차주사열량법(differential scanning

calorimetry, DSC)의 분석도는 PLA의 정압 열용량의 온도에 따른 변화를 나타낸 것으로 비발포 3차원 구조체의 DSC 곡선은 66.49℃ 및 166.71℃에서 뚜렷한 감소를 나타냈다. 첫 번째 감소점은 PLA의 유리전이온도를 나타내고 두 번째 감소점은 PLA의 용융온도를 나타낸다. 발포 3차원 구조체의 DSC 곡선도 거의 동일한 경향을 나타냈다. 그리고 DSC 곡선에서 유리전이온도와 용융온도 사이인 92.34℃에서 발열피크를 나타내는데 이것은 PLA의 저온결정화(cold crystallization) 현상에 의한 것이다. 비발포 및 발포 폼에서 DSC 분석도가 뚜렷한 차이를 나타내지 않는 것은 포밍과정이 물리적 현상에 기인하기 때문이다. 또한 371.78℃에서 최대 흡열반응이 일어나는데 이것은 3차원 프린팅용 필라멘트 제조사의 혼합성분에 기인하는 것으로 판단할 수 있다.

열중량분석(thermogravimetric analysis, TGA)을 통하여 얻은 열분해 곡선으로부터 제조된 자유형상 폼의 구성재료인 PLA 수지는 약 297.3℃(무게비 99 wt.%인 시점) 부근에서 잔여 매질이 증발하기 시작하여 366℃에서 중량감소율이 최대가 되며, 431.5℃(무게비 1 wt.%인 시점) 이상에서는 매질이 충분히 증발하여 승온 온도 당 무게 손실율이 매우 작게 된다. 또한 본격적인 열분해는 약 338.6℃-376.5℃ 사이에서 일어나서 전체 질량의 약 80%가 소실되며, 대부분의 증발잠열이 소모된다. 가장 열분해 속도가 빠른 약 366.0℃에서 측정된 열분해 속도는 3.05 wt.%/℃이다. 따라서 277.1℃ 이상에서는 열분해 속도가 0.01 wt.%/℃ 이상으로 필라멘트 재료가 빠른 속도로 증가하면서 열분해되어 질량손실이 발생하므로 PLA를 사용하는 경우 3차원 프린팅용 노즐온도 설정의 상한이 이보다 낮은 것이 바람직하다는 것을 알 수 있다.

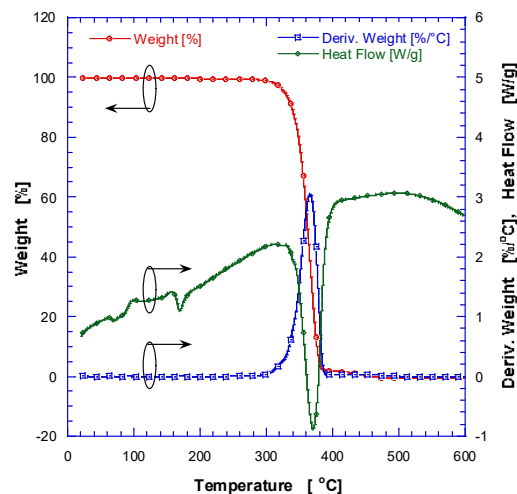
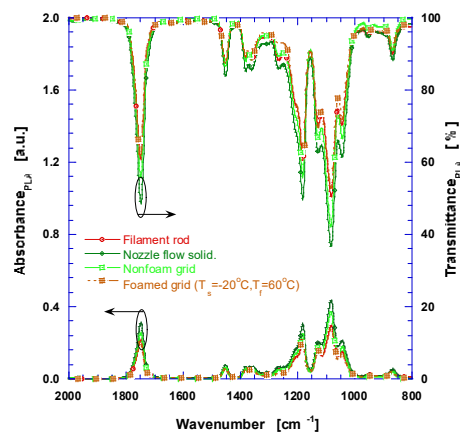


Fig. B7 TGA and DSC thermograms of the freeform foam PLA specimen.

3.3 적외선 분광 투광도 측정

자유형상 폼에 포함된 유기화합물의 분자 화학종들을 분석하기 위하여 고정밀 후리에변환 적외선 분광계(Fourier transform infrared spectrometer, FTIR, Thermo

Scientific(USA), Nicolet 6700)를 사용하여 자동처리(autobase) 측정한 투과 및 흡수 스펙트럼을 Fig. B8에 나타냈다. 낮은 파장대의 적외선은 거의 대부분 투과함을 알 수 있다. 파장밴드 위치와 기능그룹의 상관관계 데이터베이스로부터 파수 1750, 1084 cm^{-1} 부근의 피크는 PLA 분자 관능기(functional group) 중에서 C=O 스트레칭 및 C-O-C 스트레칭 운동을 하는 것을 나타내고, 파수 2920, 1382 부근의 피크는 각각 C-H 스트레칭 및 CH₃ 대칭 변형을 나타낸다. 파수 700-900의 피크들은 방향족의 탈평면 벤딩(aromatics out-of-plane bending)을 나타낸다. Fig. B8에서 알 수 있는 바와 같이 포밍 PLA의 흡수 스펙트럼은 순수 PLA의 흡수스펙트럼과 거의 차이가 나지 않아서 포밍 공정 전후에 분자운동 상태의 변화는 무시할 수 있는 것으로 밝혀졌다.



(b)

Fig. B8 FTIR spectra of absorbance and transmittance for PLA.

3.4 기계 물성

3차원 구조체 시편의 굽힘특성을 파악하기 위해 4점 굽힘 시험 결과, 자유형상 폼 시편은 굽힘 응력은 굽힘 변형률 약 0.025 mm/mm에 이르기까지 탄성 거동을 보였고, 초기 접선 탄성계수는 204.3 MPa이었다. 굽힘변형률이 0.035 mm/mm 부근에서 최대 굽힘응력 5 MPa에 도달한 다음 서서히 감소하는 거동을 나타냈다. 파단이 일어나는 최대 굽힘 변형률은 약 0.07 mm/mm이었다.

일반적인 단열 폼과 비교하여 기계적 강도가 높은 주요인은 비교적 단단한 결합력을 갖는 막대 형상의 폴리락틴산 폴리머 기지재가 사용되었고, 각 층별로 서로 어긋나게 배치되었기 때문이다. 따라서 자유형상 폼은 큰 변형률에 대한 완충성을 나타내었다. 압축 시험에서는 변형률이 약 25%에 이르기까지 시편의 급격한 파단이 일어나지 않았다. 이로부터 느슨한 결합의 폴리머 기지재와 열기설기한 빈공간이 자유형상 폼 내부격자 간의 연결성을 잃지 않으면서 높은 변형률을 견딜 수 있도록 함을 알 수 있다.

3차원 프린터로 제조한 시편에 대한 압축 시험 및 굽힘 시험의 대표적인 결과를 Fig. B9

에 나타났다. 이 그림에서 굽힘 시험과 압축시험 결과를 나타낸 x 축 척도가 서로 다름에 주의하자. 압축시험 전 시편의 크기는 $36.0 \times 36.0 \times 5.4 \text{ mm}^3$ 이고, 압축시험 후의 크기는 대략 $38.6 \times 39.0 \times 3.64 \text{ mm}^3$ 이었다. 압축시험 시 측정장비의 보호를 위하여 최대 압축 변형율은 약 $2.4/5.4 \text{ mm/mm}$ 로 제한하였다. 압축 시험 결과, 자유형상 폼 시편은 압축 변형률이 약 $0.14 \sim 0.18 \text{ mm/mm}$ 에서 압축력에 대해 선형 탄성거동을 보이며, 이후 $0.32 \sim 0.42 \text{ mm/mm}$ 의 구간에서 압축력이 일정하게 유지되는 평편한 구간이 나타났다. 이 영역에서의 최대 압축응력은 4.81 MPa 로 측정되었고, 초기 접선 탄성계수는 52.67 MPa , 선형성을 나타내는 결정계수 $R^2 = 0.9986$ 이었다. 비강성과 비탄성계수는 각각 $4.81/0.304 \text{ MPa}\cdot\text{cc/g}$, $51.58/0.304 \text{ MPa}\cdot\text{cc/g}$ 로 계산되었다. 압축 시험에서는 변형률이 약 25%에 이르기까지 시편의 급격한 파단이 일어나지 않았다. 이것은 느슨한 결합의 폴리머 기지재와 열기설기한 빈공간이 자유형상 폼 내부격자 간의 연결성을 잃지 않으면서 높은 변형율을 견딜 수 있도록 하기 때문이다.

후발포공정에서 쾌속조형으로 제조한 3차원 구조체는 공정조건에 따라 구조체 내부에 잔류응력이나 불균일 온도분포에 의한 열응력이 발생할 수 있고, 이로 인하여 후발포 공정 동안에 구조체에 변형이 생기거나 뒤틀릴 수 있다. 이를 해결하기 위하여 발포공정 시 매우 유연한 스프링과 석쇠(그릴) 형상 위에 미세 메쉬를 적용함으로써 제조 구조체의 내부 잔류응력 및 발포공정 상의 온도 불균일성으로 인하여 발생할 수 있는 부분적인 변형 문제를 해결하였다. 이렇게 준비한 시편을 이용하여 후발포 공정에 따른 PLA의 압축강도 특성을 측정하여 Fig. B10에 나타났다. 최대압축응력은 후포밍온도 $T_f = 20^\circ\text{C}$ 에서 7.18 MPa 에 도달하였고, 80°C 에서는 편평영역이 사라져서 압축응력을 정의하기가 불가능을 알 수 있었다.

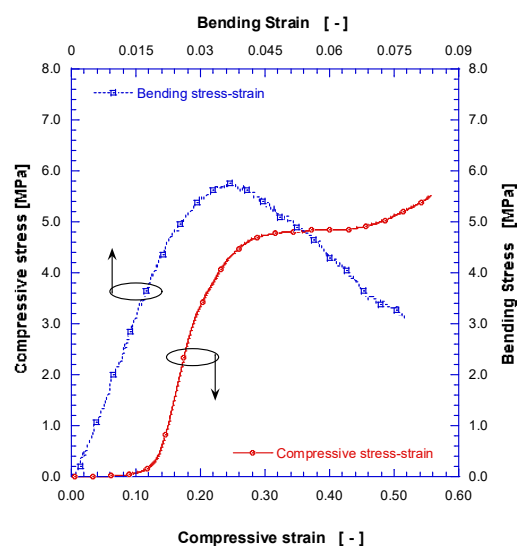


Fig. B9 Stress-strain curves for a solid freeform foam of PLA.

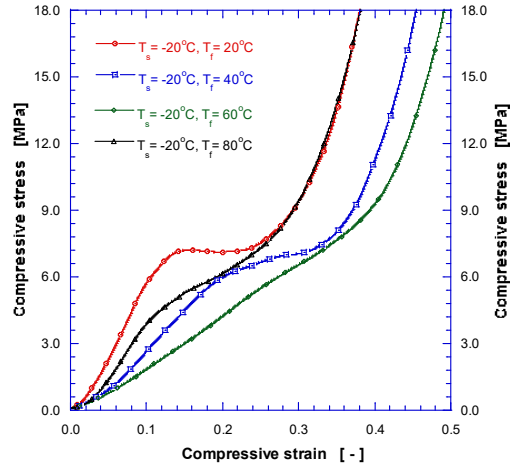
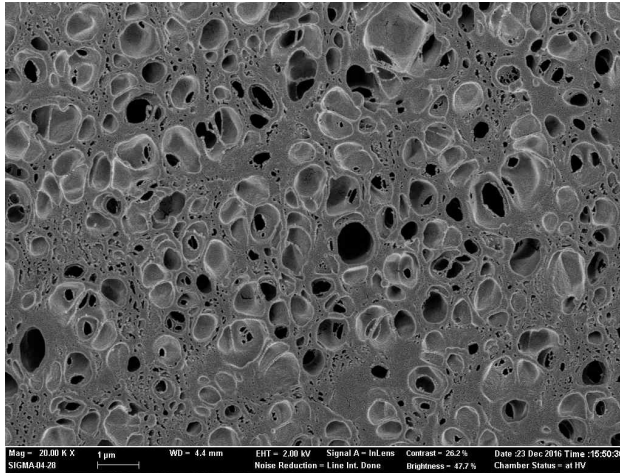
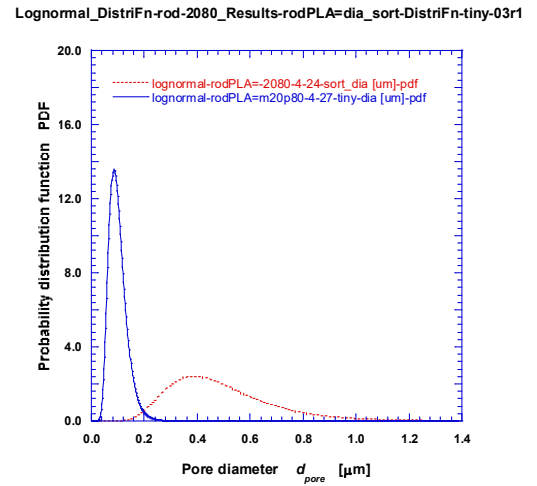


Fig. B10 Compressive stress-strain curves for a solid freeform foam of PLA.



(a)



(b)

Fig. B10 Size distributions of multiscale pore cells in nanocellular PLA foam prepared at $T_s = -20^\circ\text{C}$ and $T_f = 80^\circ\text{C}$.

후발포온도 $T_f = 80^\circ\text{C}$ 에서 상대밀도가 높은 것은 PLA의 유리전이온도 T_g 보다 높을 경우 부분적으로 셀(기포)이 지나치게 팽창, 파열되어 폼의 크기가 상대적으로 작아져서 보이드 분율이 낮아지는 것으로 생각되었다. 이를 좀 더 면밀하게 분석해보면, Fig. B10(a)에서 알 수 있는 바와 같이 T_f 가 유리전이온도 T_g 이상으로 증가하는 경우 불규칙하게 대형 기포가 많이 형성되고, 이 중 일부는 터져서 쪼그라들거나 개방 셀을 형성하게 된다. 이러한 현상을 정량적으로 확인하기 위해 SEM 이미지를 정밀분석한 결과, Fig.

B10(b)와 같이 평균치가 490.8 nm, 100.5nm 로 크게 다른 셀(기포)의 분포가 형성되어서 멀티스케일 셀 분포가 존재하기 때문임을 확인할 수 있다. 따라서 발포 공정조건을 적절히 조절함으로써 멀티스케일 구조체를 형성하고 물성을 조절할 수 있음을 확인하였다. 또한, 밀폐/개방 셀의 비율을 조절할 수 있는 기술과 메커니즘 규명에 대한 연구가 필요할 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 친환경 재료를 사용하여 고성능 단열 기능을 확보하기 위하여 폴리락틴 3차원 프린팅 기술 및 근임계 이산화탄소 기술을 이용하여 멀티스케일 자유형상 품의 시편을 제작하여 내부의 미세구조를 관찰하고, 기계적 물성 및 열 물성을 측정하고 그 특성을 파악하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 제작한 자유형상 품 시편 전체의 유효 다공도는 매우 높으며, 시편의 내부에서 있는 나노스케일 크기의 셀(기포)을 측정, 분석하고 대수정규분포함수 모델로 적합(fitting)하였다.
- (2) 자유형상 품의 기계적 물성을 측정한 결과 기계적 강도와 탄성계수가 상당히 높고 높은 변형률을 나타냈다.
- (3) 자유형상 품의 경우 다공도를 높일 수 있어서 친환경 재질 및 공정의 적용이 가능하고, 복잡한 형상이나 무정형 3차원 구조체의 제작이 용이하고 적절한 강도를 얻을 수 있다.
- (4) 정해진 재료의 공정조건에 따른 셀(기포) 크기 및 분포 제어를 달성한다면 단열, 방음, 필터, 바이오 스캐폴드 등 다양한 분야에의 적용에 매우 유리하고, 향후 발전 가능성이 매우 높다.

5. 참고문헌 (References)

- (1) Cao, X., Dai, X., Liu, J., 2016, "Building energy-consumption status worldwide and the state-of-the-art technologies for zero-energy buildings during the past decade", Energy and Buildings, Vol. 128, Issue 15, pp. 198~213.
- (2) Jelle, B. P., 2011, "Traditional, state-of-the-art and future thermal building insulation materials and solutions – Properties, requirements and possibilities", Energy and Buildings, Vol. 43, Issue 10, pp. 2549~2563.
- (3) Papadopoulos A. M., 2005, "State of the art in thermal insulation materials and aims for future developments", Energy and Buildings, Vol. 37, Issue 1, pp. 77~86.
- (4) Al-Homoud, M. S., 2005, "Performance characteristics and practical applications of common building thermal insulation materials", Building and

Environment, Vol. 40, Issue 3, pp. 353~366.

(5) Baetensa, R., Jelle, B. P. and Gustavsen, A., 2011, "Aerogel insulation for building applications: A state-of-the-art review", *Energy and Buildings*, Vol. 43, Issue 4, pp. 761~769.

(6) Gao, T., Jelle, B. P., Sandberg, L. I. C. and Gustavsen, A., 2013, "Monodisperse Hollow Silica Nanospheres for Nano Insulation Materials: Synthesis, Characterization, and Life Cycle Assessment", *ACS Applied Materials and Interfaces*, Vol. 5, No. 3, pp. 761~767.

(7) Park, Y. K., Kim, J. G., and Lee, J. K., 2008, "Prediction of Thermal Conductivity of Composites with Spherical Microballoons", *Materials Transactions*, Vol. 49, No. 12, pp. 2781~2785.

(8) Gupta, N., Zeltmann, S. E., Shunmugasamy, V. C., and Pinisetty D., 2013, "Applications of Polymer Matrix Syntactic Foams", *The Minerals, Metals & Materials Society*, Vol. 66, No. 2, pp. 245~254.

(9) Wouterson, E. M., Boey, F. Y. C., Hu, X. and Wong, S. C., 2005, "Specific properties and fracture toughness of syntactic foam: Effect of foam microstructures" *Composites Science and Technology* Vol. 65, Issues 11-12, pp. 1840~1850.

(10) Coquard, R., Coment, E., Flasquin, G. and Baillis, D., 2013, "Analysis of the hot-disk technique applied to low-density insulating materials", *International Journal of Thermal Sciences*, Vol. 65, pp. 242~253.

(11) Al-Ajlan, S. A., 2006, "Measurements of thermal properties of insulation materials by using transient plane source technique", *Applied Thermal Engineering*, Vol. 26, Issue 17-18, pp. 2184~2191.

(12) Carslaw, H. S. and Jaeger, J. C., 1959, *Conduction of Heat in Solid*, Oxford University Press, NewYork, pp. 261~262.

(13) Incropera, F. P. and DeWitt, D. P., 2002, *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*, John Wiley & Sons, Inc., NewYork, pp. 51-85, 905.

(14) Shiozawa, S. and Campbell, G. S., 1990, "Soil Thermal Conductivity", *Remote Sensing Reviews*, Vol. 5, No. 1, pp. 301~310

C. 폴리머 PET의 초임계이산화탄소 발포

1. 서론

Poly-Ethylene Terephthalate (PET)는 좋은 기계적 물성과 높은 온도에서의 열적 안정성으로 인해 발포에 많이 사용되는 고분자로 에너지 분야, 수송 분야 등 여러 분야에 걸쳐 사용되고 있다. 특히 마이크로 단위의 미세 기공을 갖는 PET 발포체의 경우 단열성(insulation), 광반사성(light reflectivity) 등에 뛰어난 물성을 가지기 때문에 에너지 효율을 높이고 비용을 절감하는 데에 널리 이용되고 있다. 이러한 마이크로 단위의 미세 기공 발포체를 초임계 이산화탄소를 이용한 발포를 통해 제조하려는 연구가 현재 많이 진행되고 있다. 초임계 이산화탄소를 발포제로 사용하는 경우 기존의 발포제에 비해 친환경성, 무독성, 불연성 측면에서 장점을 가지게 된다. 더욱이 초임계 이산화탄소가 고분자에 침투하는 경우 고분자 사슬간의 인력을 약화시키고 그 결과 고분자의 유리 전이 온도(glass transition temperature)를 낮추는 역할을 하기 때문에 상온 근처의 낮은 온도에서도 고분자 발포의 가공을 가능하게 한다는 장점이 있다. 따라서 이 장에서는 초임계 이산화탄소를 이용한 PET 발포를 진행하여 마이크로 단위의 미세 기공을 가지는 발포 PET에 대하여 고찰하고자 한다.

2. 실험 방법 및 분석 방법

2.1 실험 재료

이번 실험에서 사용한 amorphous PET(무정형 PET)의 경우 Goodfellow사의 ES3030 10 제품을 구매하여, 1 mm sheet 형태의 제품을 사용하였다. 발포 시 이용되는 이산화탄소 (99.99%)는 협신 가스사에서 구입하여 이용하였다.

2.2 실험 방법

2.2.1 이산화탄소 포화 실험

시간에 따른 고분자 내의 이산화탄소의 농도를 측정하기 위해서 다음과 같은 이산화탄소 포화 실험을 진행하였다. 2 cm x 5 cm 크기로 자른 amorphous PET의 무게를 재고 30 mL 반응기에 넣는다. 그 후 원하는 온도로 설정된 수조에 고분자가 들어간 반응기를 넣고 고압 플런저 펌프를 이용하여 10 MPa에 도달할 때까지 반응기 내에 이산화탄소를 주입한다. 일정한 시간이 지난 뒤 수조에서 꺼낸 반응기에서 고압 밸브를 열어 수 초 내에 감압을 시키고, 회수한 고분자 샘플의 무게를 재고 아래의 식을 통해 고분자 내의 이산화탄소의 농도를 계산한다.

$$C = \frac{m_t - m_0}{m_0} \quad (1)$$

이 때 C는 이산화탄소의 농도, m_t 는 일정 시간이 지난 후의 고분자의 무게, m_0 는 초기

고분자의 무게이다. 위의 실험을 시간대별로 진행하여 시간에 따른 PET 내의 이산화탄소의 농도를 구하고, 더 이상 이산화탄소의 농도가 변하지 않을 때를 포화 시간으로 두었다.

2.2.2 고분자 발포 실험

PET의 발포 실험은 다음과 같이 진행되었다. 2.2.1의 실험과 같이 반응기 내에 PET 샘플을 넣고 10 MPa의 이산화탄소를 주입한다. 위 실험에서 얻은 고분자가 이산화탄소에 포화되는 시간을 바탕으로 10 MPa의 이산화탄소에 PET 샘플을 포화 시간 이상의 충분한 시간을 노출시킨 후, 고압 밸브를 이용해 수 초 내에 감압을 하고 고분자 샘플을 회수한다. 그 후 발포하고자 하는 온도로 설정된 수조에 PET 샘플을 넣어 3분 간 PET 내에 기공 성장을 유도하고, 그 후 영하 20도의 에탄올 수용액에 넣어 반응이 더 이상 일어나지 않도록 하였다.

2.3 분석 방법

2.3.1 SEM을 이용한 발포 기공 관찰

고분자 내에 형성된 기공을 관찰하기 위해 전계방출주사현미경(Field Emission Scanning Electron Microscopy, FE-SEM, SUPRA 55VP, Carl Zeiss)을 이용하였다. 발포된 고분자 샘플은 액체 질소에 수 분간 얼린 후 절단하여 단면을 관찰하였다.

2.3.2 DSC 측정

실험 과정에서 PET의 결정화를 알아보기 위해 시차주사열량계(Differential Scanning Calorimeter, DSC, Discovery DSC, TA Instrument)를 이용하였다. 약 1 mg의 PET 샘플을 질소 환경에서 10 °C/min의 속도로 300 °C까지 승온하였다가 냉각하였다. PET의 결정화도(crystallinity)는 다음의 식을 이용하여 계산하였다.

$$Crystallinity(\%) = \frac{\Delta H_m - \Delta H_c}{\Delta H_m^0} \times 100 \quad (2)$$

ΔH_m 은 용융 엔탈피(melting enthalpy), ΔH_c 는 냉결정화 엔탈피(cold crystallization enthalpy), ΔH_m^0 는 100 % 결정인 고분자의 용융 엔탈피이다. 일반적으로 100 % 결정인 PET의 용융엔탈피는 140.1 J/g으로 알려져 있다(1).

3. PET 발포 실험 결과 및 토의

3.1 이산화탄소 포화 실험 결과

PET 내에 이산화탄소가 어느 정도 확산하는지 알아보기 위해 Fick's law를 통해 확인해보았다. 실험에 사용한 PET 샘플의 경우 두께가 1 mm인 반면, 크기는 2 cm x 5 cm 이기 때문에 z-방향의 단방향 확산이 일어난다고 가정을 하고 다음과 같이 Fick's law 식을 정리할 수 있다(2).

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (3)$$

$$BC: z = \pm \frac{l}{2} \text{ 일 때, } C = C_{sat}$$

$$IC: t = 0 \text{ 일 때, } -\frac{l}{2} < z < \frac{l}{2} \text{ 에서 } C = 0$$

$$\therefore \frac{C}{C_{sat}} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} \exp \left[-\frac{D(2n+1)^2 \pi^2 t}{4l^2} \right]$$

위 식을 바탕으로 시간에 따른 PET 내의 이산화탄소 농도를 피팅(fitting)을 해보면 확산 계수 D와 포화 농도 C_{sat} 을 얻을 수 있다.

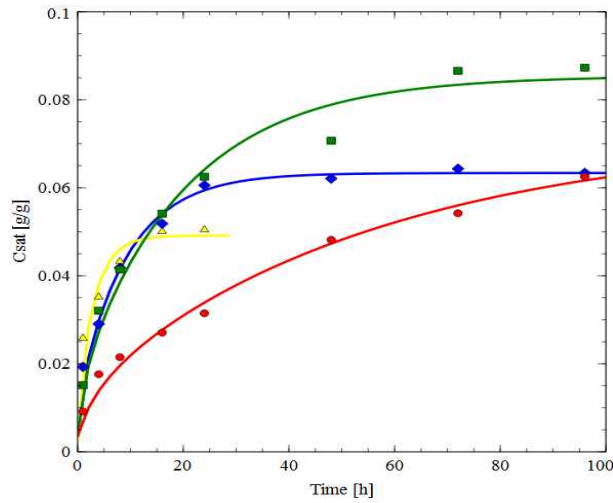


Fig. C1 CO_2 concentration in PET at the saturation temperature of 0 °C(●), 20 °C (■), 40 °C(◆), and 60 °C(▲)

Table C1 Diffusion coefficients of CO_2 in PET

Saturation Temperature [°C]	Diffusion coefficient [$10^{-8} \text{cm}^2/\text{s}$]
0	0.500
20	1.385
40	3.017
60	8.989

얻은 그래프를 바탕으로 결과를 확인해보면, 포화 온도가 높을수록 확산 계수가 높아 포화가 빨리 일어나는 것을 확인할 수 있으며, 포화 온도가 낮은 경우에는 확산 속도는

느리지만 포화 농도가 높은 것을 확인할 수 있다. 따라서 낮은 온도에서 포화를 진행하는 경우 더 많은 이산화탄소를 포화시킬 수 있다는 장점이 있다. 0 °C의 경우 포화 속도가 느렸으며, 예상되는 포화 시간이 수십 일 걸릴 것으로 예상된다. 전체적으로 포화되는데 수 일 정도의 오랜 시간이 걸리는 데 비해, 포화되는 이산화탄소의 농도가 낮아 발포를 진행하기에 어려움이 있을 것으로 보인다. 포화되는 이산화탄소의 농도가 높을 경우 고분자 사이에 침투하여 가소제 역할을 해 발포 등의 가공이 용이하게 하는 반면, 이번 실험과 같이 이산화탄소의 농도가 낮을 경우 발포가 잘 진행되기 어려울 것으로 생각되었다.

또한 PET의 경우 amorphous한 상태의 고분자를 이용하여 발포를 진행하였음에도 불구하고 고압 이산화탄소 상에서 결정화가 일어난다는 여러 연구 결과가 있었다(3). 이는 이산화탄소가 침투하면서 고분자 사슬 간의 인력을 약하게 하고, 그 결과 자유로워진 고분자 사슬이 낮은 온도에서도 불구하고 결정화를 일으키기 때문이다. 실제로 고분자 내에 결정형 부분과 무정형 부분에서의 이산화탄소의 확산 속도가 다르며, 결정형이 많아지게 되면 이산화탄소에 대한 친화성이 떨어지기 때문에 포화 이산화탄소의 농도에도 영향을 주는 것으로 알려져 있다. 다른 연구의 경우 특정 시점 이후로 포화 이산화탄소의 농도가 시간이 지나면서 최고점을 찍고 그 이후 낮아지는 경향을 확인할 수 있는데 이는 시간이 지나면서 결정화가 이루어지고 생겨난 결정형으로 인해 포화되었던 이산화탄소가 오히려 감소하기 때문이다. 따라서 이번 연구에서도 PET의 결정화가 발생하였는지의 여부를 확인하기 위해 이산화탄소에 노출시키기 전후의 DSC 결과를 확인하였다.

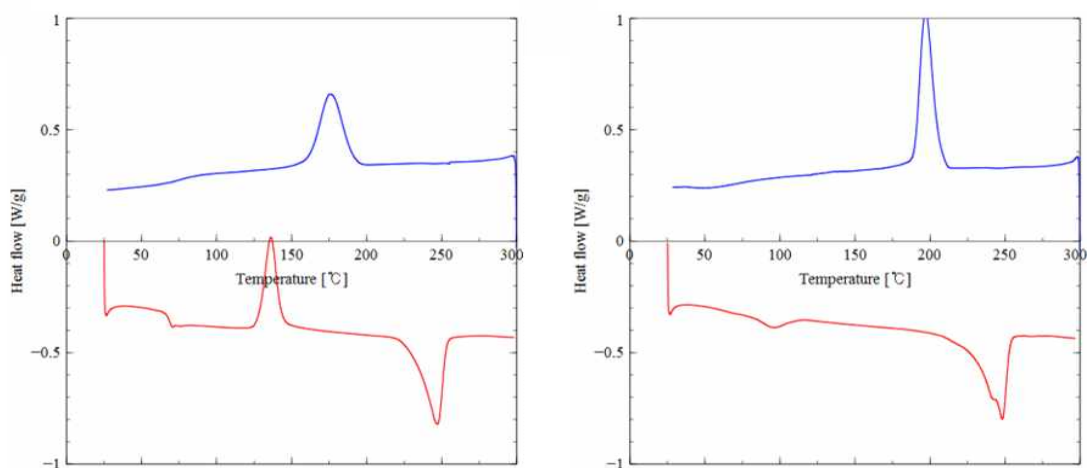


Fig. C2 DSC curve of PET before(left)/after(right) exposure to high pressure CO₂

다음 DSC 결과 그래프에서 아래의 곡선은 가열 곡선, 위의 곡선은 냉각 곡선이다. 앞서 언급한 결정화도 식을 계산하기 위해서는 용융 엔탈피와 냉결정화 엔탈피에 대한 정보를 얻어야 하는데, 용융의 경우 가열곡선의 약 250 °C에서 일어나는 peak이고, 냉결정화는 가열곡선의 약 140 °C에서 일어나는 발열 peak으로 알 수 있다(4). raw PET 샘플

의 경우 무정형인 부분이 많기 때문에 냉결정화가 일어나고, 결정화도를 계산해보면 약 8.02 %이다. 하지만 이산화탄소에 노출된 PET의 경우 냉결정화가 거의 일어나지 않은 것을 확인할 수 있으며 결정화도를 계산하면 28.85 %로 크게 증가한 것을 확인할 수 있다. 다른 연구 결과에서 PET의 결정화도가 30 % 정도인 것을 확인하였을 때, 10 MPa의 고압 이산화탄소 상에서는 고분자가 포화되기 이전에 빠른 시간 내에 결정화가 완료되는 것으로 예상해볼 수 있다(3).

3.2 PET 발포 결과

고분자 발포의 경우 일반적으로 고분자의 유리 전이 온도 근처에서 발포가 잘 진행되는 것으로 알려져 있기 때문에 PET의 유리 전이 온도인 약 70 °C를 기준으로 20, 40, 60, 80 °C에서 발포를 진행하였다. 하지만 그 결과 발포가 제대로 진행되지 않았으며, 결정화로 인해 투명한 amorphous PET가 불투명해지는 변화만 관찰할 수 있었다.

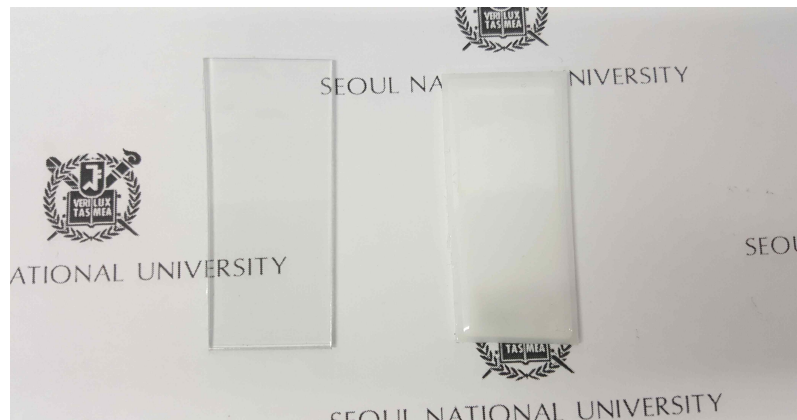


Fig. C3 PET images before(left)/after(right) crystallization

몇몇 고분자 발포의 경우 높은 온도에서 발포를 진행하는 사례가 있기 때문에 120 °C의 온도에서 발포를 진행한 결과, 일부 부분이 발포가 진행된 결과를 얻을 수 있었다(5).

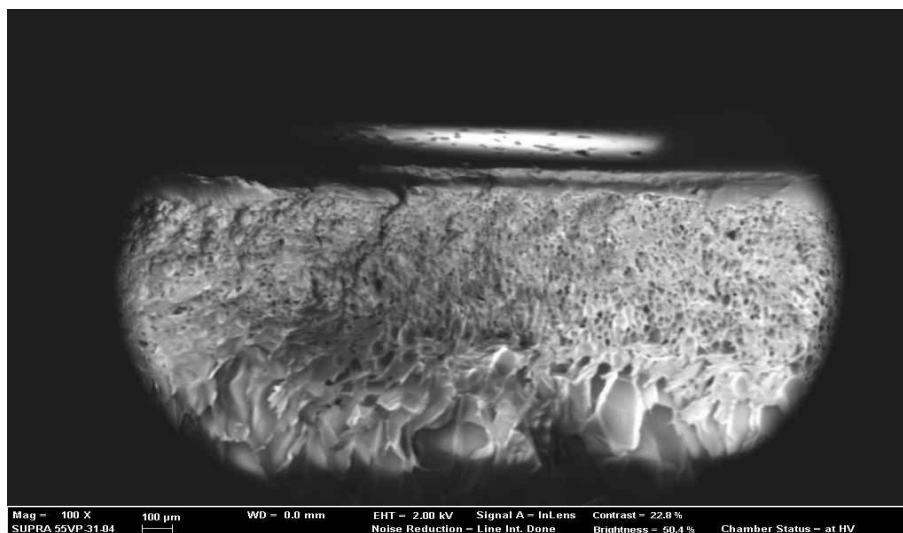


Fig. C4 SEM image of PET foamed at 120 °C

위의 SEM 이미지를 살펴보면, 수 마이크로미터의 작은 기공(상층부)과 수백 마이크로미터의 큰 기공(하층부) 모두가 관찰된 것을 확인할 수 있다. 이는 무정형 부분과 결정형 부분의 물성 차이로 인한 발포 기공 차이로 두 부분의 이산화탄소에 대한 친화성 차이 때문인 것으로 보인다(3). 이 결과를 바탕으로 결정화도에 대한 조절이 잘 이루어질 경우 두 종류의 기공 크기를 갖는 발포체를 제조할 수 있을 것으로 생각된다.

하지만 이산화탄소로 포화된 PET 샘플의 경우 감압 후 상온에서도 급격히 결정화가 일어나 발포 과정을 하는데 어려움이 있다는 점으로 인해 PET 발포 실험에 대한 수정이 필요한 것으로 판단하였다.

3.3 ABS/PET 발포 실험 결과

발포 실험의 경우 PET 실험과 마찬가지로 20, 40, 60, 80 °C의 온도에서 발포를 진행하였다.

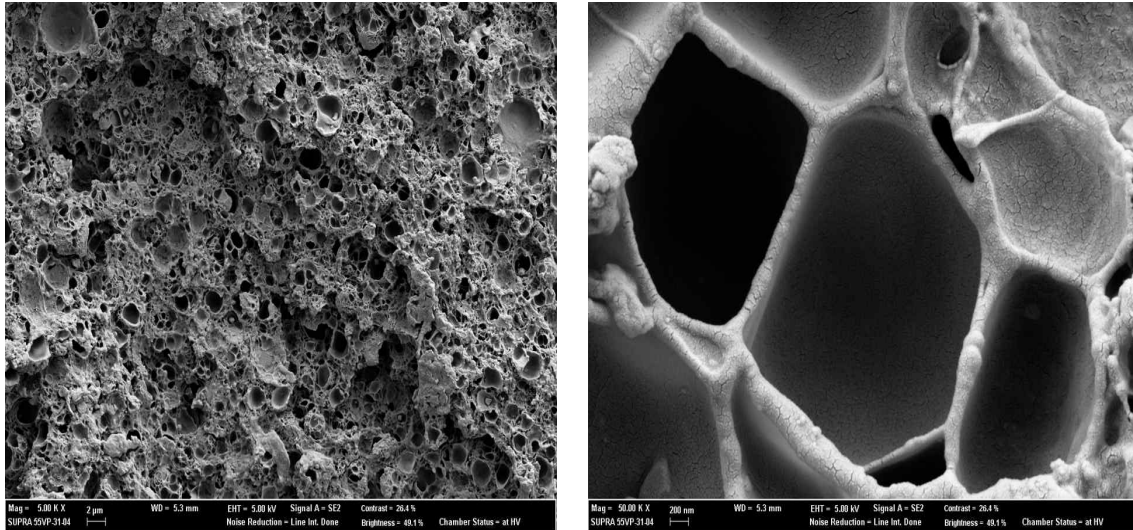


Fig. C5 SEM image of ABS/PET blend foam

SEM 이미지에서 확인할 수 있듯이 앞서 PET에 비해 발포가 잘 진행되었음을 확인할 수 있다. 앞서 120 °C에 비해 낮은 온도에서 진행하였음에도 불구하고 비교적 균일한 기공이 많이 발생한 것으로 보인다. 기공의 크기는 앞서 PET가 마이크로 단위의 기공을 가진 것에 비해 작은 나노 단위의 기공이 생겼음을 확인할 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 PET 발포 실험을 진행하였다. 초임계 이산화탄소를 이용한 발포를 진행할 경우 비교적 낮은 온도에서도 미세 기공을 가지는 PET 발포체를 제조할 수 있을 것이라는 예상과 달리 PET의 낮은 이산화탄소 포화 농도와 결정성으로 인해 낮은 온도에서 발포 되지 못하였고, 높은 온도에서 발포를 진행한 경우에도 불균일한 수백 마이크로 단위의 기공을 얻었다. 하지만 이산화탄소에 친화성을 가지는 ABS와 blend를 만들어 발포를 진행한 경우 짧은 시간에 높은 농도의 이산화탄소를 포화시킬 수 있었고, 높은 이산화탄소 농도를 바탕으로 수백 나노 단위의 미세 기공을 가지는 발포체를 얻을 수 있었다.

5. 참고문헌 (References)

- (1) A. Mehta, U. Gaur, and B. Wunderlich, "Equilibrium melting parameters of poly(ethylene terephthalate)," J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., vol. 16, Issue 2, pp. 289-296, Feb. 1978.
- (2) J. Crank, The mathematics of diffusion, 2nd Ed. Oxford University Press, 1975.
- (3) D. Li, T. Liu, L. Zhao, and W. Yuan, 2012, "Controlling sandwich-structure of

PET microcellular foams using coupling of CO₂ diffusion and induced crystallization,” AIChE J., vol. 58, Issue 8, pp 2512–2523.

(4) Z. Zhong, S. Zheng, and Y. Mi, 1999, “High-pressure DSC study of thermal transitions of a poly(ethylene terephthalate)/carbon dioxide system,” Polymer., vol. 40, Issue 13, pp. 3829–3834.

(5) M.-T. L. and C.-M. Wang, 2000, “Production of Engineering Plastics Foams by Supercritical CO₂,” Industrial & engineering chemistry research, vol. 39, Issue 12, pp 4622–4626.

D. 이산화탄소를 이용한 ABS/PET 블렌드 고분자의 발포

1 서론

PET(Polyethylene terephthalate)는 현재 가장 널리 사용되고 있는 열가소성 폴리머(thermoplastic polymer) 중의 하나이다. 흔히 용기로 제작되어 음료를 담는 포장재, polyester 섬유, 외장재로 많이 사용된다. 하지만 다양한 분야에서 사용되는 만큼 사용 후 버려진 PET의 재사용 역시 중요한 이슈이다. 현재 폐 PET는 flake 형태로 분쇄되어 재가공 되는데, 이렇게 재활용된 PET의 경우 열 분해, 가수 분해에 취약하기 때문에 열적, 기계적 물성이 많이 떨어지게 된다. 따라서 PET를 재활용하는 경우 다른 첨가제를 넣어 재가공하는 방법을 많이 사용한다. 이 때, 다른 폴리머와 블렌드(blend)를 형성하는 것은 각 고분자의 단점을 보완하여 좋은 물성을 가지는 고분자를 제작할 수 있고, 재활용 PET가 가지는 물성을 보완할 수 있기에 PET를 재활용할 때 많이 사용되는 방법이다. Cook et al.과 Paul et al.의 연구에서는, 이러한 폐PET를 ABS(Acrylonitrile Butadiene Styrene)와 혼합하여 만든 블렌드를 통해 재생 PET를 활용하고자 하는 연구를 진행하여 왔다. ABS/PET 블렌드의 경우 toughness에서 기존의 ABS나 PC에 버금가는 물성을 가지고 있기 때문에 이를 대체할 수 있다고 보고되었다(1,2). 하지만 그 외에 ABS/PET 블렌드의 다른 이용 분야에 대한 연구는 크게 진행되고 있지 않다. 그럼에도 불구하고 ABS와 PET의 발포체의 경우 단열재로서 훌륭한 기능을 가지고 많이 이용되고 있기 때문에 이러한 ABS/PET 블렌드의 발포체도 뛰어난 단열 기능을 가질 것으로 기대되기 때문에, 이러한 발포체 제조를 통해 재생 PET의 단열재로서 이용 가능성에 대한 연구를 진행하고자 한다.

ABS/PET 블렌드 발포체의 제작과 발포 기공의 형상에 대한 연구가 많이 보고가 되지 않고 있기 때문에, ABS와 PET의 발포 거동에서부터 블렌드의 발포 기공을 예상해 볼 수 있다. ABS의 경우 이산화탄소를 이용하여 발포를 진행할 때, retrograde behavior를 가진다. 이 때 retrograde behavior란 고분자가 이산화탄소에 포화 되는 경우 가소화가 진행되면서 실제 유리 전이 온도가 크게 낮아지는 현상을 말한다. 이러한 retrograde behavior는 이산화탄소의 고분자 내로 침투를 용이하게 하고, 고분자 구조에서 기공 성장이 일어나는 것을 용이하게 하기 때문에 ABS의 발포를 유리하게 만든다(3). 하지만 반면 PET의 경우, semi-crystalline 고분자로 발포를 어렵게 만드는 요소이다. 이산화탄소에 PET가 노출되는 경우 일어나는 가소화로 인해 PET의 결정화가 촉진되기 때문이다. 이러한 결정화의 경우 이산화탄소가 고분자 내부로 침투하는 것을 막고, 고분자의 강도를 높이는 역할을 하기 때문에 발포 공정을 진행하는 데 장애물이 될 수 있다(4). 따라서 이렇게 생겨난 결정을 극복하고 발포를 진행하기 위해서는 더 가혹한 조건에서 공정이 진행되어야 한다는 단점을 가지고 있다. 하지만 Zhao et al.의 ABS/PET 블렌드 형성에 대한 연구에서, PET가 70 wt%의 ABS와 블렌드를 형성하는 경우 그 결정화가 억제된다고 보고가 되었기 때문에, 만약 블렌드를 사용하여 발포 공정을 진행하는 경우 결정으로 인하여 생기는 공정 상의 어려움도 극복할 수 있을 것으로 보인다(5). 이로부터 ABS가 가지는 발포 상의 이점과, 블렌드 형성을 통해 PET의 공정 상의 단점을 보완할 수 있다

는 점에서 ABS/PET 블렌드 발포체 형성도 가능할 것이라는 기대를 가질 수 있다. 따라서 이번 연구에서는 이산화탄소를 이용하여 ABS/PET 블렌드의 발포를 진행하였다. 우선 이산화탄소가 블렌드 상에 얼마나 포화 되는지를 보기 위해 수착 실험을 진행하였으며, 그 결과를 바탕으로 발포 실험을 진행하였다. 그 후 각 발포 공정 조건이 기공 형성에 미치는 영향을 확인해보았다.

2 실험 재료 및 방법

2.1 실험 재료

이번 실험에서는 Lotte chemical로부터 ABS/PET blend GC-0700 제품을 구입하여 사용하였다. 구입한 블렌드는 pellet 형태를 가지고 있으며, 약 70 wt%의 ABS와 30 wt%의 재생 PET가 혼합된 재료이다. 실험에 이용하기 위해 pellet은 250 °C에서 열과 압력을 가해 원판 형태로 만들어 사용하였으며, 제작된 원판은 지름 20 mm, 두께 1 mm 이었다. 이산화탄소(순도 : > 99.95 %)는 협신 가스에서 구입하여 발포제로 이용하였다.

2.2 시차주사열량계 (DSC, Differential Scanning Calorimetry)

생성된 고분자 원판의 유리 전이 온도와 결정화도를 측정하기 위해 시차주사열량계(Q100, TA instruments)를 이용하였다. 5 mg의 시료를 질소 환경에서 300 °C까지 10 °C/min으로 가열하여 측정하였다. 2가지 유리 전이 온도가 측정되었는데, PET의 유리 전이 온도는 75.63 °C, ABS는 99.71 °C였다. 결정화도는 용융, 냉결정화시 측정되는 엔탈피를 이용하여 계산되었다. ABS는 결정화가 일어나지 않기 때문에, 블렌드 내에 결정화는 오직 PET 영역에서만 일어난다고 가정하고 다음과 같은 식을 통해 계산하였다.

$$Crystallinity [\%] = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\Delta H_m^0 \times w_{PET}} \quad (1)$$

이 때, Crystallinity는 결정화도, ΔH_m 은 용융 엔탈피, ΔH_m^0 은 100 % 결정의 PET를 가정한 때 용융 엔탈피, ΔH_{cc} 은 냉결정화 엔탈피, w_{PET} 는 블렌드 상에서 PET의 질량분율이다. ΔH_m^0 의 값은 140.1 J/g 로 계산하였다(6).

2.3 이산화탄소 수착 실험

고분자 원판 내에 수착된 이산화탄소의 양을 측정하기 위해 다음과 같은 방법이 이용되었다. 우선 고분자 시료의 무게를 측정한 후, 고압 반응기에 넣는다. 그 후 반응기를 원하는 포화 온도로 설정된 수조에 넣고 고압 펌프를 이용하여 이산화탄소를 주입한다. 이산화탄소의 압력은 10 MPa로 유지되며, 포화 온도는 -20 ~ 40 °C로 변화하여 실험하였다. 그 후 반응기를 수조에서 꺼낸 뒤 1초 내로 상압으로 감압한다. 반응기에서 꺼낸 시료는 다시 무게를 측정하고, 다음과 같은 식을 통해 고분자 내에 존재하는 이산화탄소의 농도를 측정한다.

$$C = \frac{m - m_0}{m_0} \quad (2)$$

여기서 C는 고분자 내에 이산화탄소의 농도 (mg/g), m은 수착 실험 후 시료의 무게, m_0 는 초기 시료의 무게이다. 이 과정은 더 이상 이산화탄소의 농도 증가가 관찰되지 않을 때까지 시간을 늘려가면서 반복하였다.

고분자 상으로 들어간 이산화탄소의 농도와 확산 속도를 추정하기 위해 Fick's second law를 이용하였다(7). 시료의 지름이 두께의 20 배이기 때문에, 원판에서 이산화탄소의 확산은 단방향으로 일어난다고 가정을 하면 다음과 같은 식을 얻을 수 있다.

$$\frac{C}{C_{sat}} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} \exp\left(-\frac{D(2n+1)^2 \pi^2 t}{4l^2}\right) \quad (3)$$

여기서 t는 포화된 시간, l은 시료의 두께, C는 시간에 따른 고분자 내에 이산화탄소의 농도, C_{sat} 은 포화 시 고분자 시료 내의 이산화탄소 농도, D는 확산 계수이다. C_{sat} 과 D는 실험 결과를 위 식에 대입하여 추산할 수 있었다.

2.4 발포체 제조 실험

발포체 제조 시 준비된 시료를 고압 반응기에 넣고 이산화탄소를 주입하였다. $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, 10 MPa 이산화탄소를 유지시켜 시료가 충분히 24시간 이상 포화시켰다. 그 후 상압으로 약 1 초 또는 3 분 동안 이산화탄소를 감압 시킨 다음, 반응기에서 회수한 시료를 원하는 발포 온도로 유지된 수조(또는 유조)에 넣고 3분간 발포시켰다. 이때 진행한 발포 온도는 $60\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이다. 발포가 끝난 시료는 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 로 유지된 에탄올 수용액에 넣고 반응을 종료한 후 상온에서 건조시켰다.

2.5 미세 구조 분석

원판 시료와 그 발포체의 구조를 확인하기 위해 FE-SEM(Field-emission Scanning Electron Microscopy, SUPRA 55VP, Carl Zeiss)을 이용하였다. 원 시료의 구조를 관찰하기 위해 Cook et al.의 연구의 방법을 그대로 이용하였는데, 블렌드에서 PET를 10 wt% KOH-ethanol 용액으로 24 시간 에칭하는 방법이다(2). 발포된 시료는 액체 질소에 1 분간 얼린 뒤 파쇄하였다. 각각 전처리된 시료는 그 표면을 백금으로 코팅한 후 FE-SEM을 이용하여 관찰하였다.

관찰된 SEM 이미지를 분석하기 위해 Image J와 Morpholib J library라는 프로그램을 사용하였다. 얻은 기공의 크기는 $d_{cell} = \sqrt{\frac{4A}{\pi}}$ 의 식을 이용하여 계산되었다. 이 때 dcell은 기공의 지름, A는 기공의 면적이다. 원 고분자의 부피당 존재하는 기공의 수를 나타내는 Cell number density는 다음과 같은 식을 이용하여 계산하였다.

$$N_{cell} = \left(\frac{NM^2}{A}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{\rho_0}{\rho}\right) \quad (4)$$

이 때 N_{cell} 은 cell number density, N 은 SEM 이미지 내에 존재하는 기공의 수, A 는 SEM 이미지의 면적, M 은 배율, ρ_0 는 원 고분자의 밀도, ρ 는 발포된 고분자의 밀도이다. 밀도는 시료를 물에 넣었을 때 생기는 부피 변화를 질량에 나누어 측정하였다.

3 결과 및 고찰

3.1 원 시료 분석

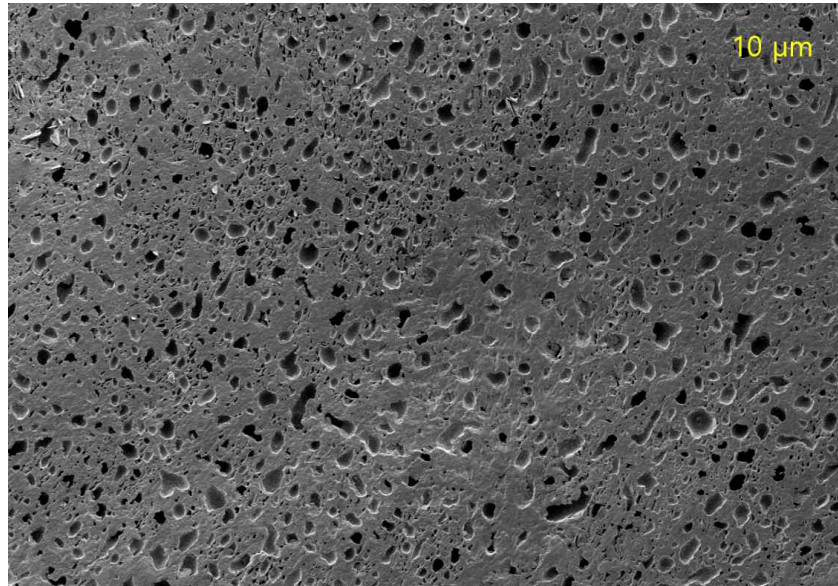


Fig. D1 SEM image of ABS/PET blend etched by KOH/ethanol solution

Fig. D1은 KOH/ethanol 용액으로 에칭한 ABS/PET 블렌드의 SEM 이미지이다. 관찰되는 기공은 PET의 영역, 나머지 부분은 ABS의 영역이다. 여러 고분자 블렌드와 같이, PET 섬이 ABS의 바다에 분포되어 있는 형태의 Sea-Island model을 가지고 있는 것을 확인할 수 있다(8). 이러한 구조에서는 PET 부분과 ABS 부분 등 서로 다른 성질을 가지는 여러 발포 영역이 존재하게 된다.

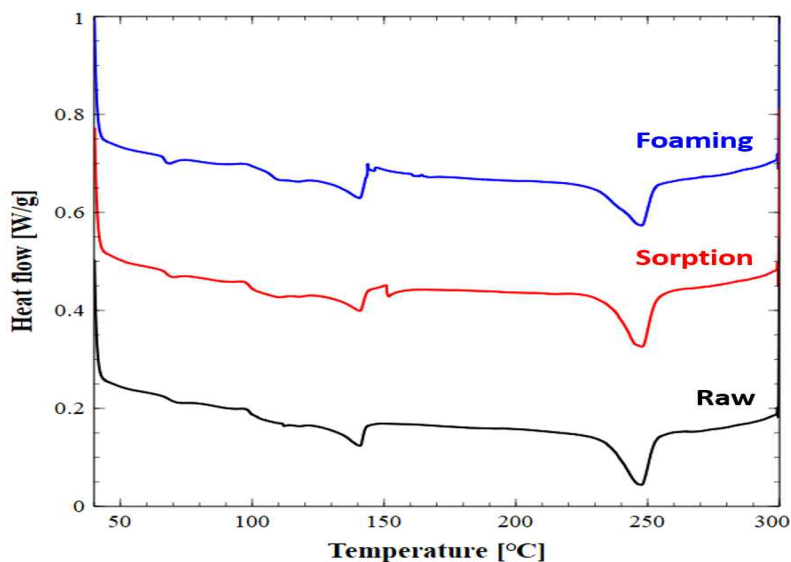


Fig. D2 DSC curve of the samples. The black one is raw sample, the red one is the sample after sorption, and the blue one is the sample after foaming process.

Table D1 The crystallinity of each sample

Sample	Crystallinity [%]
Raw	15.09
Sorption	13.48
Foaming	13.22

Fig. D2는 시료의 DSC 그래프이다. DSC 그래프에서 볼 수 있듯이, 130 °C에서 나타나는 발열 피크인 PET의 냉결정화가 거의 관찰되지 않는 것을 볼 수 있다. 특히 이산화탄소를 이용하는 수착과 발포 과정을 거친 이후에도 시료의 결정 정보는 거의 달라지지 않는 것을 볼 수 있다. Table D1에서 각 시료의 결정화도에서 볼 수 있듯이, 시료는 발포 과정이 진행됨에도 불구하고 결정화도가 13 % ~ 15 %를 유지하는 것을 볼 수 있다. 이로부터 고분자 블렌드가 이산화탄소에 노출되더라도 고분자 내의 결정의 생성이 일어나지 않는다는 것을 알 수 있다. 그러므로 ABS/PET 블렌드의 형성으로 PET의 결정화를 억제하는 효과를 관찰할 수 있었으며, 발포 공정 상에서도 결정화가 일어나지 않는 것을 확인할 수 있었다.

3.2 수착 실험

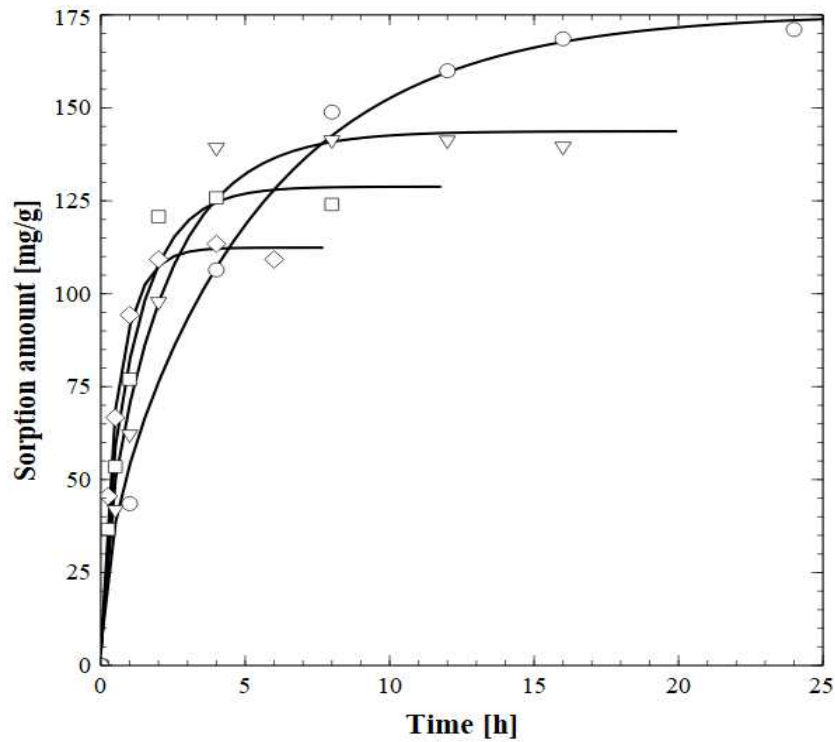


Fig. D3 The CO₂ sorption curve of ABS/PET blend at the saturation temperature of -20°C (Circle), 0 °C (Triangle), 20 °C (Square), and 40 °C (Diamond) at 10 MPa

Table D2 Saturated CO₂ concentration(C_{sat}) and diffusion coefficient(D)

T _{sat} [°C]	C _{sat} [mg/g]	D [10 ⁻⁷ cm ² /s]
-20	175.3	0.516
0	143.7	1.304
20	128.8	2.264
40	112.4	4.083

Fig. D3은 시간에 따른 ABS/PET 블렌드 시료 내에 존재하는 이산화탄소의 양을 나타내는 그래프이다. 수착된 이산화탄소의 양은 -20 °C에서 가장 크게 나타나지만 포화에 도달하는 시간은 24 시간 이상으로 가장 길게 나타나는 것을 볼 수 있다. 이산화탄소 수착량은 온도가 40 °C로 올라가면서 약 65 %로 감소하는 것을 볼 수 있지만, 포화 시간은 2 시간까지 단축시킬 수 있었다. 40 °C에서 이산화탄소의 확산 계수는 $4.083 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ 로, 20 °C의 8배 이상 빠른 것을 확인할 수 있으며 (Table D2), 이로부터 고분자 내로 이산화탄소의 확산은 온도가 높을수록 빨라지는 것을 볼 수 있다. 하지만 Handa et al.의 연구에 따르면 고분자로 이산화탄소의 확산은 온도 뿐만 아니라 이산화탄소로

인한 가소화 효과에도 영향을 받는다. 수착된 이산화탄소로 인해 고분자 사슬 간 인력이 약해지면 고분자의 가소화 진행된다. 이렇게 가소화가 일어난 고분자는 이산화탄소의 침투가 용이해지기 때문에 확산 속도가 빨라지는 효과를 가지게 된다. 특히 앞서 그래프에서 확인할 수 있듯이, 낮은 온도에서 이산화탄소의 수착량이 더욱 크기 때문에 가소화가 더 크게 일어나게 되고, 그 결과 오히려 더 낮은 온도에서도 가소화로 인해 확산 속도가 더 크게 나타나는 경우가 보고된다(9). 하지만 이번 연구에서 진행한 $-20\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 의 온도 조건에서는 이러한 경향이 관찰되지 않았고 이로부터 이산화탄소의 확산, 침투는 온도에 더 많은 영향을 받았다고 볼 수 있다.

$-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 의 포화 온도에서 수착량은 175.3 mg/g 이다 (Table D2). ABS 고분자를 이용해 수착을 진행한 Yoon et al.의 연구에서 282.2 mg/g 의 수착량을 얻은 것을 볼 때, 이산화탄소의 양이 줄어든 것을 확인할 수 있다(10). 이는 블렌드 상에서 존재하는 PET 부분의 영향인 것으로 보인다. 특히 PET 결정의 경우 이산화탄소에 대해 불투과성을 가지고 있기 때문에 이산화탄소의 확산이 PET 벽에 막혀 저지되었을 것이다. 고분자 내에 존재하는 이산화탄소의 양은 발포가 일어나게 하는 변수 중 하나로, 이산화탄소의 감소는 더 낮은 발포 성능을 갖는 원인일 수 있다. 그럼에도 불구하고, PET 부분의 존재는 heterogeneous nucleation이 일어날 수 있는 또 다른 영역을 제공할 수 있다는 점에서 장점이 될 수도 있다.

수착 곡선 (Fig. D3)의 개형을 보면 초기에 급격히 증가하다가, 서서히 증가폭이 감소하는 형태의 곡선을 확인할 수 있다. 이러한 곡선은 Fick's law에 잘 맞는 형태의 그래프이다. 대부분의 무정형 고분자의 수착 곡선이 이러한 Fick's law의 형태로 많이 표현되는 반면에, 반결정성 고분자의 경우 이산화탄소로 인한 결정화로 그래프 상에서 혹을 갖는 "knee-like" 형태의 곡선을 갖는다(11). ABS/PET 블렌드의 경우 무정형의 ABS와 반결정성의 PET를 혼합한 고분자 임에도 불구하고, 무정형 고분자와 갖는 형태의 곡선을 얻는 것을 볼 수 있다. 이로부터 블렌드 사용 시 이산화탄소로 인한 결정화가 억제되는 것을 알 수 있다.

3.3 발포 실험

Fig. D4는 ABS/PET 블렌드 발포체의 SEM 이미지와 발포 기공 크기 분포 곡선이다. 얻은 발포 기공은 $1\text{ }\mu\text{m} \sim 5\text{ }\mu\text{m}$ 크기의 기공을 갖고 있다. $1\text{ }\mu\text{m}$ 근처의 기공이 가장 많은 것을 분포 곡선으로 알 수 있으며, 발포 온도가 올라갈수록 더 큰 크기의 기공이 많이 생성되기 때문에 곡선의 꼬리 부분은 점점 길어지고 두꺼워지는 것을 볼 수 있다. 발포 온도가 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 까지 올라가면, 피크가 점점 넓어지고 오른쪽으로 이동한 형태의 곡선을 얻을 수 있었다.

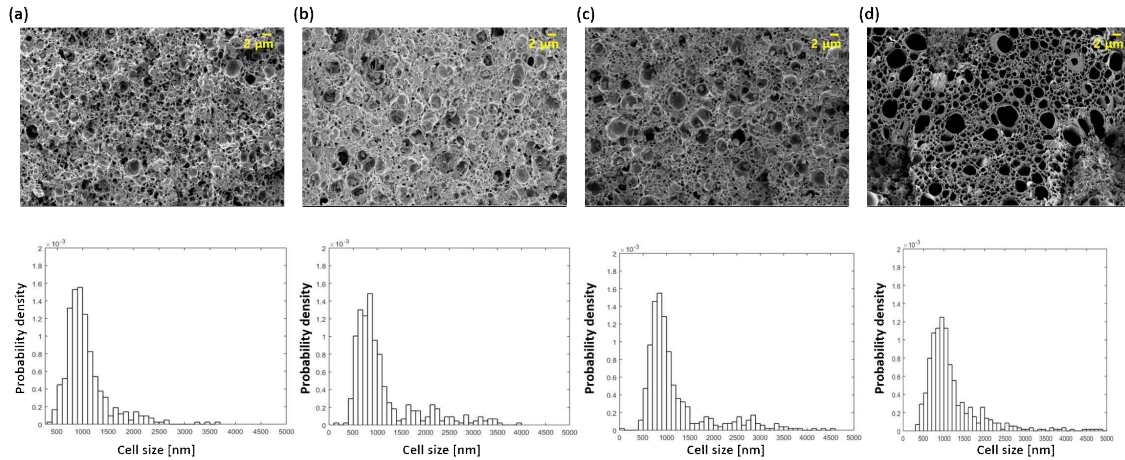


Fig. D4 The SEM images and size distribution curves of the samples foamed at (a) 60 °C, (b) 80 °C, (c) 100 °C and (d) 120 °C.

고온에서 발포하는 경우 더 큰 기공이 많이 생기는 원인은 ABS와 PET가 다른 발포 물성을 갖고 있기 때문으로 볼 수 있다. 각 고분자가 발포가 진행되는 동안 유리 전이 온도의 변화가 다르기 때문에, 발포 기공의 형태도 다르게 나타나기 때문이다. ABS의 경우 수축 되는 이산화탄소의 양이 많기 때문에 고압 이산화탄소에 노출되는 경우 유리 전이 온도가 크게 감소한다. 심지어 10 MPa의 이산화탄소에 있는 경우 온도와 상관없이 항상 고무 상태를 유지하기 때문에(3) ABS는 온화한 조건에서도 발포가 잘 일어난다. 반면에 PET의 경우 이산화탄소 상에서도 유리 전이 온도의 변화가 크지 않기 때문에 수축 조건인 -20 °C, 10 MPa의 이산화탄소에 노출되더라도 유리 상태를 유지하고 있을 것이다(12). 따라서 PET를 발포하기 위해서는 PET의 유리 전이 온도 이상의 발포 온도를 필요로 할 것이다. 이렇게 각 고분자가 갖는 유리 전이 온도의 변화가 다르기 때문에 발포 온도에 따라서 얻을 수 있는 기공의 크기도 다르게 나타날 것이다.

발포 온도가 60 °C인 경우, ABS는 큰 유리 전이 온도 변화로 인해 발포가 진행될 것이다. 하지만 내부에 존재하는 이산화탄소가 기공을 형성하면서 소비되어 없어지는 경우 점점 유리 상태로 변하기 때문에 성장할 수 있는 기공 크기는 제한 받게 된다. 반면에 PET의 경우 낮은 발포 온도로 인해 발포가 거의 일어나지 않기 때문에 블렌드 상에서 기공은 1 μm 주위의 상대적으로 고른 분포의 기공이 나타나게 된다. 하지만 발포 온도가 80 °C가 되는 경우 PET의 발포 거동이 완전히 달라지게 된다. 발포 온도가 PET의 원래 유리 전이 온도보다 높아지기 때문에 온도 차로 유도되는 이산화탄소의 팽창이 PET의 벽을 밀어내고 기공을 형성할 수 있게 된다. ABS는 60 °C와 마찬가지로 발포가 진행되기 때문에 60 °C에서 발포와 비교했을 때 더 큰 크기의 기공 비중이 더 크게 나오는 것을 분포 곡선에서 확인할 수 있다. 발포 온도가 100 °C를 넘어가게 되면, ABS도 발포의 진행과 관계없이 항상 고무 상태를 유지하기 때문에 기공의 성장에 제한을 덜 받게 된다. 그로 인해 전체적인 기공 크기가 증가하는 것을 볼 수 있고, 1 μm 이상의 더 큰 크기를 갖는 기공도 많이 생기는 것을 볼 수 있다.

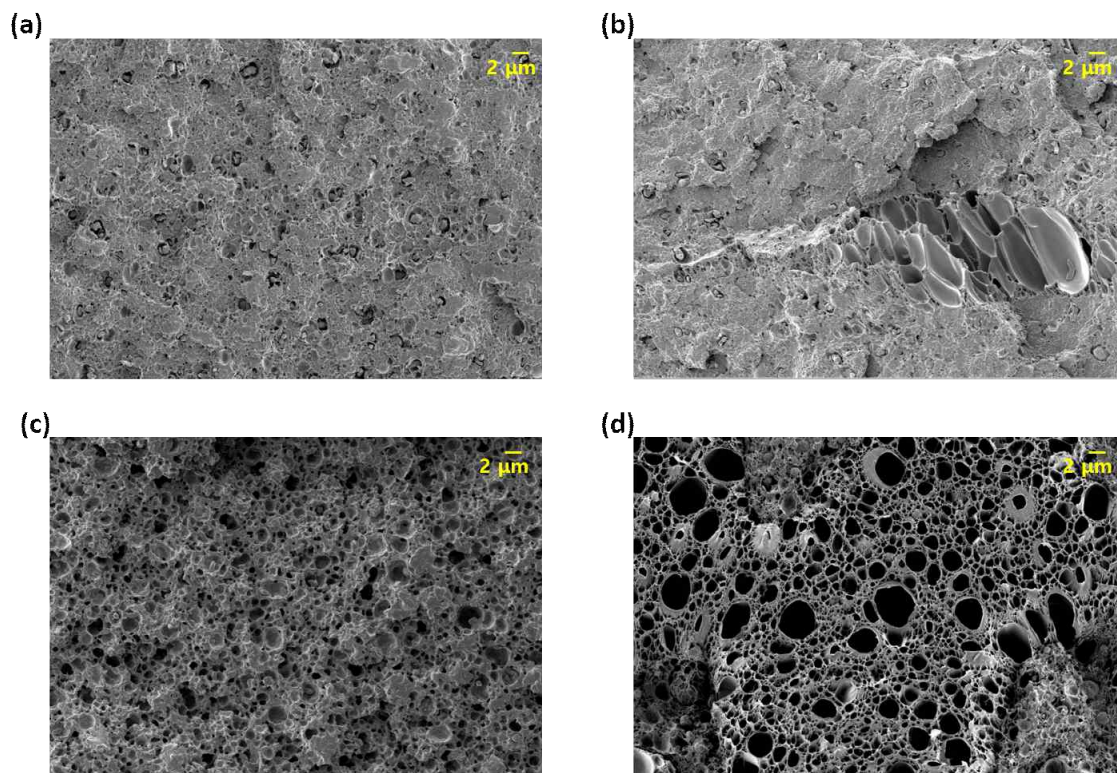


Fig. D5 The SEM images of the samples which were after (a) 3 min depressurization, (b) 1 s depressurization, (c) 3 min depressurization and 120 °C foaming and (d) 1 s depressurization and 120 °C foaming

감압 시간도 발포 구조 형성에 많은 영향을 미친다. Fig. D5-(a)와 (b)는 감압만 진행한 고분자 시료의 SEM 이미지이다. 각각의 감압 시간은 3 분과 1 초이다. 두 경우 모두 감압으로 인해 기공의 형성된 것은 관찰할 수 있으나, 감압 시간이 짧은 경우 더 큰 기공을 얻을 수 있었다. 이로부터 감압을 통해서도 기공의 형성을 유도하는 것을 알 수 있었다. 하지만 감압 후 추가로 온도 차이를 이용해 발포를 진행한 경우와 비교하면 (Fig. D5-(c), and (d)), 기공의 수가 현저히 차이는 것을 볼 수 있다. 이는 기공의 성장은 주로 온도 차이로 인해 많이 진행되었다고 볼 수 있다. 따라서 기공의 형성은 주로 감압을 통해 유도되고, 형성된 기공은 주로 온도 차이를 이용하여 성장한다고 볼 수 있다. Fig. D6 에서 다른 감압 시간을 거친 후 발포를 진행한 기공의 크기 분포 곡선을 보면, 두 곡선 모두 1 μm 주변에서 가장 많은 기공을 가지는 것을 확인할 수 있다. 하지만 감압 시간이 짧을수록 더 넓은 곡선을 가졌다. 특히 3 μm 이상의 더 큰 기공이 빠른 감압을 진행한 경우 더 많이 나왔다. 또한 cell number density도 감압 시간이 짧았을 때 2 배 이상 많이 나왔다는 것을 볼 수 있다 (Table D3). 이는 감압 후 고분자 내에 존재하는 이산화탄소의 농도 차이 때문으로 볼 수 있다. 빠르게 감압을 진행하는 경우 내부에 남아 있는 이산화탄소가 많아지게 되고, 결국 남아 있는 이산화탄소는 기공의 형성과 성장에 이용되기 때문에 이 차이가 결국 기공의 크기와 수 차이를 만들게 되었다고 볼 수 있다.

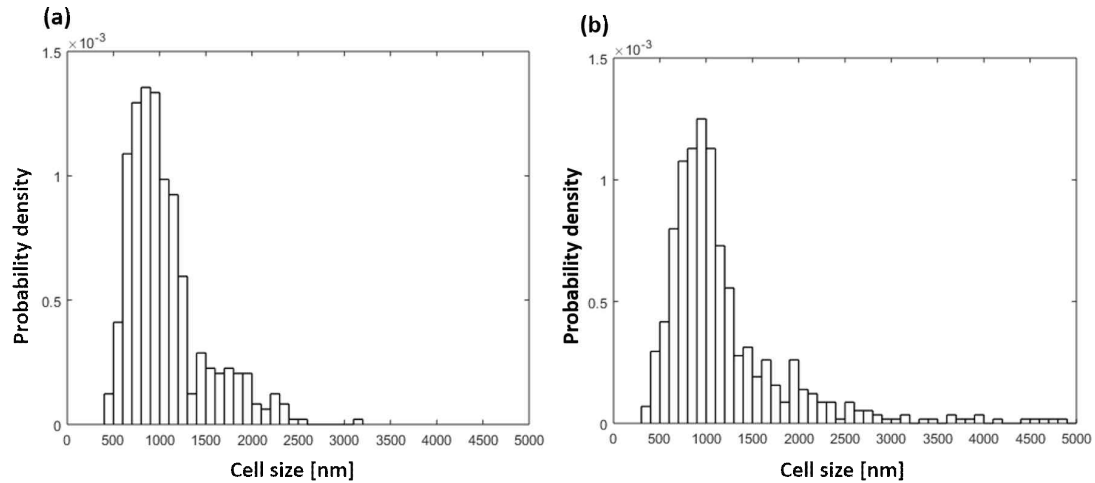


Fig. D6 The size distribution curves of the samples foamed at 120 °C after (a) 3 min depressurization and (b) 1 s depressurization

Table D3 The cell diameter, cell number density and saturated CO₂ concentration of the samples with depressurization time

Depressurization time	Average diameter [nm]	Cell number density [1/cm ³]	C _{sat} [mg/g]
3 min	1195	5.44 x 10 ¹¹	175.3
1 s	1060	2.27 x 10 ¹¹	154.3

4 결론

이 연구에서는 이산화탄소를 이용한 ABS/PET 블렌드의 발포를 진행하였다. 포화 온도에 따른 이산화탄소의 수축에 대한 실험이 진행되었으며, 각 발포 조건에 따른 기공의 형성에 대한 관찰도 진행되었다.

수축 실험에서는 낮은 온도에서 더 많은 이산화탄소 양을 포화 시킬 수 있다는 것을 확인할 수 있었다. 또한 수축 곡선은 다른 무정형 고분자의 곡선과 유사하게 Fick's law를 따르는 곡선을 얻을 수 있었다. 수축 실험으로 얻은 자료를 바탕으로 발포 실험을 진행하였다. 발포 기공은 5 μm의 기공까지 얻을 수 있었다. 발포 온도가 증가하고 감압 시간이 짧을 수록, 더 큰 크기의 기공이 많이 나오는 것을 확인할 수 있었다.

결론적으로, micro 단위의 기공을 가지는 블렌드 발포체를 얻을 수 있었다. 이러한 발포체의 경우 ABS와 PET에서 이미 절연 효과를 크게 가지는 것으로 알려져 있기 때문에, 블렌드 발포체의 경우도 비슷한 성능을 가질 것으로 기대된다. 따라서 추가적인 연구를 통해 재생 고분자의 블렌드의 단열재 이용도 가능할 것이다.

5. 참고문헌 (References)

- (1) S. Paul and D. D. Kale, 2001, "Blends of acrylonitrile-butadiene-styrene/waste poly(ethylene terephthalate) compatibilized by styrene maleic anhydride," J. Appl. Polym. Sci., vol. 80, Issue 13, pp. 2593-2599.
- (2) W. D. Cook, T. Zhang, G. Moad, G. Van Deipen, F. Cser, B. Fox, M. O'Shea, G. Van Deipen, F. Cser, B. Fox, and M. O'Shea, 1996, "Morphology-Property Relationships in ABS / PET Blends . 1 . Compositional Effects," J. Appl. Polym. Sci., vol. 62, Issue 10, pp. 1699-1708.
- (3) A. V. Nawaby, Y. P. Handa, X. Liao, Y. Yoshitaka, and M. Tomohiro, 2007, "Polymer-CO₂ systems exhibiting retrograde behavior and formation of nanofoams," Polym. Int., vol. 56, Issue 1, pp. 67-73.
- (4) T. Xia, Z. Xi, T. Liu, and L. Zhao, 2017, "Solid state foaming of poly(ethylene terephthalate) based on periodical CO₂-renewing sorption process," Chem. Eng. Sci. vol. 168, pp. 124-136.
- (5) G. Zhao, Z. Pan, J. Wang, Q. Guo, and X. Cai, 2011, "Toughening and Compatibilization of Acrylonitrile-Butadiene-Styrene/Poly (Ethylene Terephthalate) Blends," J. Macromol. Sci. Part B, vol. 50, Issue 5, pp. 821-830.
- (6) A. Mehta, U. Gaur, and B. Wunderlich, 1978, "Equilibrium melting parameters of poly(ethylene terephthalate)," J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., vol. 16, Issue 2, pp. 289-296.
- (7) J. Crank, 1975, "The mathematics of diffusion", 2nd Ed. Oxford University Press.
- (8) T. Otsuka, K. Taki, and M. Ohshima, 2008, "Nanocellular Foams of PS/PMMA Polymer Blends," Macromol. Mater. Eng., vol. 293, Issue 1, pp. 78-82.
- (9) Y. P. Handa, Z. Zhang, and B. Wong, 2001, "Solubility, diffusivity, and retrograde vitrification in PMMA-CO₂, and development of sub-micron cellular structures," Cell. Polym., vol. 20, Issue 1, pp 1-16.
- (10) T. J. Yoon, W. Kong, D. E. Kwon, B. K. Park, W. Il Lee, and Y. W. Lee, 2017, "Preparation of solid-state micro- and nanocellular acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) foams using sub- and supercritical CO₂ as blowing agents," J. Supercrit. Fluids., Issue 124, pp 30-37.
- (11) D. Li, T. Liu, L. Zhao, and W. Yuan, 2012, "Controlling sandwich-structure of PET microcellular foams using coupling of CO₂ diffusion and induced crystallization," AIChE J., vol. 58, Issue 8, pp 2512-2523.
- (12) Z. Zhong, S. Zheng, and Y. Mi, 1999, "High-pressure DSC study of thermal transitions of a poly(ethylene terephthalate)/carbon dioxide system," Polymer., vol. 40, Issue 13, pp. 3829-3834.

E. PET-PEN 공중합체(copolymer)를 이용한 멀티스케일 구조체의 제작 및 특성화

1. 서 론

전 세계적인 에너지 소비량의 급증으로 지구 온난화의 원인으로 지목되는 온실 가스의 배출량이 급증함에 따라 각국에서는 에너지 사용량을 절감에 많은 노력을 투입하고 있다. 특히 건물에너지 분야에서의 에너지 사용량은 총 에너지 사용량의 약 40% 이상을 차지하고 있어 건축물이 사용하는 에너지를 절감하고 건물의 에너지 효율을 향상하는 기술에 대한 요구가 크다.

장기간 안정성 있는 단열 재료를 만들기 위해서는 낮은 열전도율 특성 외에도 재료에 외력이 가해졌을 때 내부의 공극 구조를 유지할 수 있는 충분한 기계적 성질을 갖는 것이 필요하다. 이러한 다기능성 복합재료 구조체를 구현하기 위해서 자유형상 품(freeform) 형상으로 일정한 지지력을 유지하면서 유연한 연결구조를 갖도록 시도하였다.

이 장에서는 PET-PEN 공중합체(copolymer)를 쾌속조형 (rapid prototyping)의 한 종류인 용융 필라멘트 제조법(fused filament fabrication)을 사용하여 자유형상의 구조체를 제조하고 근임계 액체 이산화탄소를 수축한 다음, 고온 수조에서 후포밍(postfoaming)을 이용하여 발포한다. 단열, 흡음, 스케폴드 등의 다양한 분야에 응용 가능성을 파악하기 위해 3차원 지지구조체 내부의 미세구조를 관찰하고 기계적 물성 및 열 물성을 측정하고 그 특성을 규명함으로써 새로운 기술응용의 가능성을 찾고자 한다.

2. 실험장치 및 방법

2.0 PET-PEN 공중합체(copolymer)의 일반적 특성

폴리에틸렌테레프탈레이트 (polyethylene terephthalate, PET)는 테레프탈산과 에틸렌글리콜을 축합중합하여 얻을 수 있는 포화 폴리에스터이다. 결정성 플라스틱으로서 내열성, 강성, 전기적 성질, 내유성 등이 뛰어나지만 결정화가 늦어 사출성형에는 부적합하다. PET를 얻으려면 테레프탈산다이메틸과 에틸렌글리콜을 150~230℃에서 가열하여 에스터교환반응으로 Bis(β-하이드록시에틸) 테레프탈레이트를 얻는다. Bis(β-하이드록시에틸) 테레프탈레이트를 1토르(torr) 이하에서 270~300℃로 가열하면 중축합이 이루어지면서 에틸렌글리콜을 내보내며 PET가 얻어진다. Bis(β-하이드록시에틸) 테레프탈레이트를 얻는 다른 방법은 고순도 테레프탈산과 에틸렌글리콜에 압력을 가하면서 약 230℃에서 반응시키는 것이다.

PET는 주로 용융 방사법에 의하여 섬유로 제조하고 있고 또한 용융물을 압출하고 냉각 후 늘려서 필름으로 제조할 수도 있다. 열, 빛에 안정하며, 산, 약한 알칼리, 산화제에 대하여 저항성이 크다. 섬유의 경우 기계적 성질은 6, 6-나일론과 거의 비슷하나 흡습성이 작고 영률이 크다. 필름의 경우에는 인장 강도가 크고, 내굴곡성, 내약품성, 전기 절연성이 뛰어나며, -20~+80℃의 온도 범위에서 유연성 및 기계적 성질이 거의 변화하지 않는 등의 특징이 있다. 대전(帶電)하기 쉽고, 염색하기 어려운 것이 결점이라 할 수 있다. 폴리에틸렌 테레프탈레이트는 폴리에스테르계 중에서 가장 널리 사용되고 있고, PET 섬유는 원료가 저렴하고 우수한 강도 및 열고정성, 내열성, 내화학성을 갖고 있기 때문에

산업용 분야에서 광범위한 소재 전개가 가능하며, 최근의 섬유제조기술의 첨단화에 따라 기술적 측면에서는 물론 경제적 측면에서도 중요한 위치를 점하고 있다. 하지만 소수성을 나타내기 때문에 제전성 및 흡습성의 불량, 친수성 화합물과의 친화성 부족 등의 문제점을 갖고 있으며, 이러한 문제점을 해결하기 위하여 다양한 물리적 또는 화학적 방법으로 PET섬유를 개질하는 연구들이 활발하게 진행되고 있다. 건식처리에 의한 고분자 재료의 표면개질에 대한 초기 연구에서는 낮은 압력하에서 글로우 방전을 이용한 방법이 많이 연구되었으나 낮은 생산성 및 고가의 장치비용 때문에 크게 두각을 나타내지 못하였으며, 최근에 상압상태에서 아르곤 및 헬륨 가스를 이용하여 처리하는 저온플라즈마 방법을 사용한 연구가 시도되고 있다. 최근 단파장 자외선광원의 진보와 설비가 간편하고 비용이 저렴하며 자외선 처리에 의하여 유해물질이 배출되지 않는 장점 때문에 고분자 재료의 표면개질 기술의 하나로써 자외선을 이용하는 방법이 새롭게 부각되어 엔지니어링 플라스틱 표면의 각소재에 대한 접착성의 변화를 조사한 연구 등이 수행되고 있다. 폴리에틸렌 나프탈레이트(polyethylene naphthalate, PEN)은 1945년에 PET(polyethylene terephthalate, 이하 PET라 함) 수지의 발명자인 영국 ICI에 의하여 발명된 비교적 오래전부터 알려진 수지이다. PEN은 1971년 테이진(帝人化成, 일본)이 소량이지만 원료로부터 일관 생산하여 연신 필름으로 상품화되었으나 그 후 생산이 중단되었다가 1990년에 PEN 필름으로 생산을 재개하였다. 1996년에 차세대 사진 시스템으로 APS (Advanced Photo System)가 상품화되었는데, 이의 베이스 필름(base film)으로 사용되었다. 그 후 화장품용 용기, 칼스버그 (덴마크) 맥주병으로 채용되고, 브리지스톤(일본)의 타이어 REGINO 7000에 노이즈(noise) 흡수 시트로 PEN 섬유가 사용되는 등, PEN이 필름 섬유 수지 성형품의 각 분야에서 사용됨으로써, 널리 알려지게 되었다. 그 후 PEN 수지의 상품 개발이 붐(boom)을 이루었고, 최근에는 품질에 비하여 가격이 높아서 다소 침체되었으나 다양한 용도의 개발이 진행되고 있어서 향후 계속적인 확대가 기대되는 수지로서 주목을 받고 있다.

열가소성(熱可塑性) 폴리에스테르계 수지 중에는 방향족 디카르본산과 방향족 디페닐로부터 만들어지는 프탈산과 비스페놀A로부터 만들어지는 폴리아릴레이트나 각종 액정 폴리에스테르계 수지 등의 고성능 엔지니어링 플라스틱(engineering plastic)이 있다. 이들 중에서 최근에 주목을 받는 수지가 PTT와 PEN 수지이다. 이 중 PTT는 PET나 PBT로 잘 알려져 있는 열가소성 폴리에스테르계 수지의 유사 계열로써, PET의 성능과 PBT의 성형성의 장점을 모두 가지면서, 상대적으로 PET와 같은 정도의 가격 경쟁력을 갖춘 열가소성 수지이다. 이에 대하여 PEN은 기본적으로 분자쇄 안에 나프탈렌 유닛(unit)를 가지고 있기 때문에 이로부터 나오는 여러 가지 기본 물성에서 우수한 특성을 갖는다. PEN은 기본적으로 PET와 마찬가지로 결정성 고분자이기 때문에, 성형 가공 공정에서 배향 결정을 시킴에 따라서 우수한 성능이 발휘되어 섬유, 연신 필름, 연신 보틀 용도로의 응용이 되고 있는 것이다. 열적 특성면에서 보면, PEN의 유리전이온도는 PET에 비하여 약 40℃ 높고, 분자쇄의 운동 개시온도가 그 만큼 고온으로 옮겨가기 때문에, 성형 조건에 좌우되기는 하지만, 성형품의 방법안정성이 우수하고 열수축율이 작아서 자기기록(磁氣記錄) 테이프 용도로 활용되었다. 또한 포장재료분야에서는 요구되는 내열도에 따라서 PEN 성분을 조절한 PET 개질을 통하여 적절한 용점(T_m)과 유리전이온도(T_g)를 갖는 공중합물

의 제조도 가능하다.

화학특성면에서 보면, 특히 내약품성, 내가수분해성, 기체 차단성, 흡착 특성에서 우수한 성능을 나타내고 산, 알칼리 등 화학약품 전반에 대하여 PET 대비 우수한 특성을 나타낸다. 현재 유통되고 있는 재충전 PET 병의 알칼리 세정(洗淨) 온도는 60℃로 용도는 탄산음료에 한정되어 있으나, PEN 병은 유리와 같은 85℃에서의 알칼리 세정이 가능하므로 용도가 넓다. PEN은 PET와 유사한 구조로 되어 있기 때문에 가수분해가 일어나기는 하지만, PET에 비하여는 내가수분해성이 매우 높다. 포장재료 분야에서 PEN은 기체 차단성이 우수하여 기체 투과계수 면에서 볼 때 2축 연신 필름 기준으로 탄산가스(CO₂) 3.5배, 산소(O₂) 2.6배, 수증기(H₂O) 2.5배로 PEN이 PET 대비 우수하다. 따라서 요구 정도에 따라서 PET와 블렌드하거나 공중합하여 원하는 기체 투과성 수준을 개선할 수도 있다. 또한 PEN은 PET에 비하여 유기 용제의 흡착이 작아서, 내용물의 방향(芳香) 유지, 세정성이 우수하여 재활용면에서 매우 유리하다.

PEN의 기계적 특성은 용도에 따라서 적절한 수준으로 설계하여 조절할 수 있다. PEN 필름이나 섬유에서는 PET에 비하여 파단(破斷) 강도, Young율(Young率)이 높고 신도(伸度)는 낮다. Young율은 PET 필름보다 1.5배 커서, 박막(薄膜)에서 고강도, 고탄성율이 요구되는 제품, 병의 박육화(薄肉化, 輕量化)가 가능하다. 이것은 PEN이 PET에 비하여 분자쇄가 강직(剛直, stiff)한 것에 주로 기인한다. 또한 PET에 비하여 결정화 속도가 느려서 연신 공정에서 결정화가 억제되면서 고배율(高倍率) 연신(延伸)이 쉽다. 광학적 성질면에서 보면, PEN과 PET는 모두 가시영역(可視領域)에서는 우수한 투과성을 나타내지만, PET는 자외선광(紫外線光)을 투과시키는데 대하여 PEN은 380μm까지의 자외선광을 투과시키지 않는다. 따라서 PEN을 활용하여 PET에 소량의 PEN을 블렌딩하여 PET에 자외선 차단 효과를 얻는다. 이 외에도 내방사선성(耐放射線性), 전기 절연성도 인정받고 있다.

PEN 필름의 주요 용도 분야로는, 자기 기록 소재, 사진 필름, 전기용품 (유연 인쇄회로, 콘덴서, 절연재), 반사/굴절 필름, 유연 식품포장산업용 등이 있다. 그 밖의 PEN 필름 용도로는 열전사 용지(thermal transfer sheet), 압력 감응 테이프, 태양전지 보호막 등이 있다. PEN은 거의 모든 물리적, 화학적 특성이 PET를 능가하여 현재의 PET 시장을 상당 부분 잠식할 수 있을 것으로 생각되었으나, 고가의 단량체로 인해 아직까지는 가격이 높다.

2.1 PET-PEN 공중합체(copolymer) 구배폼(gradient foam)

앞 장에서와 마찬가지로 자유형상 폼은 마이크로 스케일 두께의 얇은 층으로 제조하여 3차원 구조체를 형성하기 용이한 3D 프린터를 사용하였다. 쾌속조형을 통한 3차원 구조체의 제조 재료로서는 PET-PEN (polyethylene terephthalate- polyethylene terephthalate) 코폴리머 필라멘트(Kolon plastics)를 사용하였다.

본 연구에 사용한 PET-PEN 공중합체는 친환경 투명 난연소재로 새롭게 주목을 받고 있는 소재로서 우수한 투명성, UV차단성, 재활용성이 높은 수지이다. 재료 자체의 독성이 거의 없어서 선호도가 높은 재료이며, PC (polycarbonate)와는 달리 비스페놀 A와 같은 환경유해물질을 포함하지 않고 제조물의 결과가 미려하고 뛰어난 기계적 열적 성질과 우

본 연구에서는 이러한 특성을 갖는 자유형상품을 3차원 고속조형기법으로 지그재그 형상을 90도씩 회전시키며 적층하여 간단하게 3차원 구조체를 제조한다. 제조한 3차원 구조체의 크기는 $36 \times 36 \times 5.4 \text{ mm}^3$ 이다. 이 자유형상품의 성질은 구조체의 형상뿐만 아니라 수지의 혼합 비율, 후공정을 통한 내부 셀(기포)의 크기, 셀(기포) 내부의 가스 종류, 셀(기포)의 벽 두께 비에 따라 다양한 응용이 가능하기 때문에 원하는 기계적/열적 성질을 얻기 위한 제조공정 변수 선택의 폭이 넓다. 이렇게 제조한 구조체 및 마이크로/나노품 형성 후공정을 수행한 후의 열적, 기계적 물성을 측정한다.

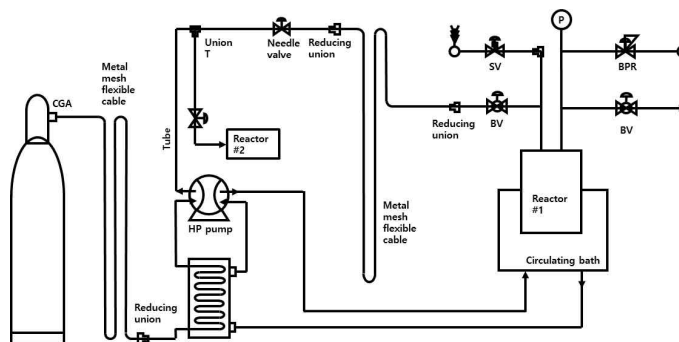


Fig. E1 (a) Schematic diagram for the supercritical CO₂ processing system.

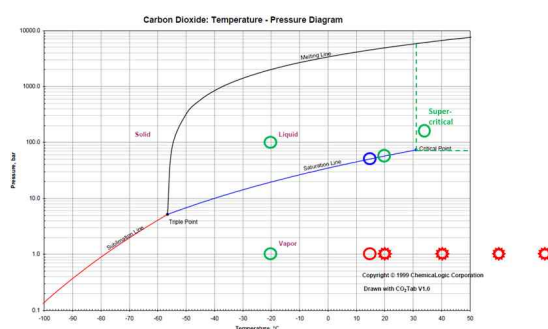


Fig. E1 (b) P-T diagram for CO₂ foaming processes in the manufacturing of 3D grid freeform foam structure using PET-PEN copolymer. (Blue >>> Green >>> Red)



Fig. E1 (c) Photograph of the near-supercritical CO₂ processing system.

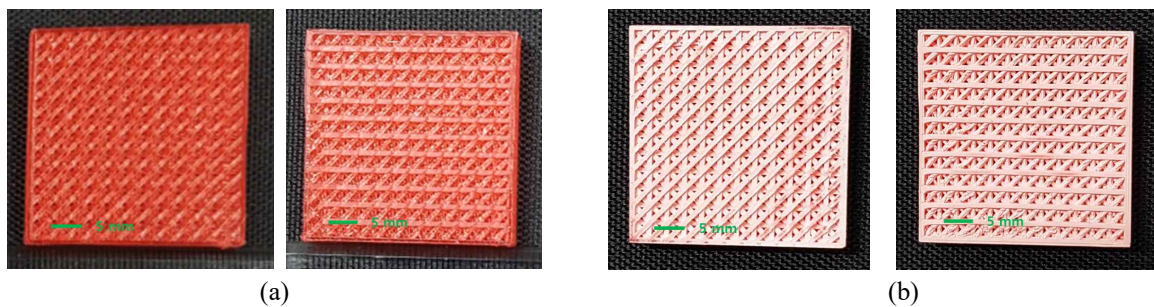


Fig. E2 The solid PET-PEN copolymer freeform fabricated by 3D printing technology (a); and foamed structure after 3D printing via gas foaming process with postfoaming temperature of 40°C (b).

2.2 마이크로/나노품 형성 공정

앞에서 설명한 공정으로 제조한 자유형상 품의 내부에 마이크로/나노스케일 포어를 형성하기 위하여 액체 이산화탄소를 이용하여 초(아)임계 수착공정, 핵생성 및 세포성장을 포함하는 후공정(post-foaming)을 진행한다. 마이크로/나노품 형성 공정은 다음과 같다. 3

차원 프린터로 구조체를 고압반응기에 넣고 액체 이산화탄소를 주입한 후, 고압펌프로 압축하면 용기 내부의 압력 및 온도가 상승하여 임계상태점 부근에 도달한다. 이것을 -20°C , 10 MPa 로 항온조에서 이산화탄소가 침투하도록 24시간 동안 수착한 후, 급속 감압($\sim 100\text{ MPa/s}$)하여 핵생성을 유도한다. 시편에 붙어있는 드라이아이스를 제거하고 이어서 20°C , 40°C , 60°C , 80°C , 100°C 의 항온수조에서 3분 동안 후발포 공정을 통해 셀(기포)을 성장시킨 다음, -20°C 저온 수조에서 충분히 냉각하여 추가적인 셀(기포) 성장을 정지시킨다. 이러한 공정을 P-T 선도에 나타내면 Fig. E1 과 같다. 상기의 공정을 통해 제조된 자유형상 폼 구조체 시편 및 후발포공정 후의 사진 예를 Fig. E2에 나타냈다.

2.3 실험장치

2.3.1 미세구조 관찰

자유형상 폼의 단면구조를 파악하기 위하여 제작한 시편을 액체질소를 이용하여 저온절단하고, 스퍼터링 장비를 사용하여 30 mA의 전류로 200 초간 시편 표면을 백금으로 두께 15 nm를 코팅하였으며, 여러 개의 시편을 준비하여 전계효과 주사현미경(FE-SEM, SUPRA 55VP model)으로 단면을 관찰하였다. 전계효과 주사현미경 구동 시의 가속 전압은 2.0 kV를 사용하였다.

2.3.2 열분해 측정

자유형상 폼에 포함된 유기물의 무게비와 고온에서의 열안정성을 파악하기 위해 SDT 분석 장비(simultaneous DSC/ TGA analyzer, Universal V4.5A model, TA Instruments)로 온도에 따른 열분해 정도를 측정하였다. 승온 속도는 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 설정하였으며 질소 분위기 하에서 $30\sim 600^{\circ}\text{C}$ 범위에서 시편의 무게 및 에너지 차이를 측정하였다. 또한 필라멘트 및 3차원 구조체의 열물성을 정밀하게 측정하기 위하여 정밀한 시차주사열량계(differential scanning calorimetry, Model Discovery, TA Instrument)를 사용하여 시험을 수행하였다. ASTM D 3417-83, D 3418-82 standards 에 따라서 시험은 질소 분위기의 알루미늄 용기에서 수행하였다. 샘플 중량은 2-3 mg 범위에서 사용하였고, 온도조건은 다음과 같다. 34°C 에서 220°C 까지 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 가열하고, 220°C 에서 샘플은 5분간 유지한 다음 34°C 까지 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 냉각해서 1사이클을 이루도록 측정하였다.

2.3.3 적외선 분광법 투광도 측정

자유형상 폼에 포함된 유기화합물의 분자 화학종들을 분석하기 위하여 고정밀 후리에변환 적외선 분광계(Fourier transform infrared spectrometer, FTIR, Thermo Scientific (USA), Nicolet 6700)를 사용하였고, ATR(attenuated total reflectance, ZnSe/ diamond window) 모드로 650 - 4000 파수 범위를 32회 스캔하여 사용하였으며 해상도는 8 cm^{-1} 이다. 이 FTIR 분광계는 특정물질을 최종적으로 확인하는데 매우 유용하다.

2.3.4 기계강도 측정

자유형상 폼 시편의 기계적 물성을 평가하기 위해 압축강도 시험을 수행하였다. 기계적 강도 측정 시험에는 만능 재료 시험기(UTM, LR 50K model, LLOYD)를 사용하였으며,

실험군 별로 최소 4개의 시편을 제작하여 시험을 진행하였다. 각 시험에서 크로스헤드 속도는 ASTM 규격을 기준으로 수행하였다(ASTM D638, D6272, D695).

2.3.5 열전도계수

과도평면열원(transient plane source, TPS) 법은 재료 샘플과 접촉하는 각각 두께 25 μm 인 Kapton (폴리이미드 필름)의 두 층 사이에 샌드위치된 원형 이중 니켈 나선형 (10 μm 두께)을 사용한다. 나선형은 열원과 저항 온도계 역할을 한다. 센서는 동일한 재료의 두 샘플 사이에 고정되고 일정한 전력이 나선을 통해 공급되면 열이 발생하고 온도와 나선형의 저항이 증가한다. 이 온도증가 속도는 나선형 열선에서 생성된 열이 주변 물질로 전달되는 열전도율에 의존한다. 코일을 가로지르는 전압으로 인해 정해진 시간 동안 가열은 계속된다. 전력이 일정하게 유지될 때, 전압은 코일의 저항 변화에 비례하여 변하고, 시간에 따른 전압 변화, 즉 시간에 따른 온도 및 열유속의 변화를 알면 재료의 열전도도 및 체적열용량을 계산할 수 있다 [ref. Gustafsson (1991)].

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 자유형상 필라멘트 품의 미세구조

3.1.1 이산화탄소 수축 실험

시간에 따른 고분자 내의 이산화탄소의 농도를 측정하기 위해서 구입한 필라멘트 시편을 5 cm, 7.5 cm, 10 cm 크기로 잘라서 무게를 재고 30 cc 반응기에 넣는다. 그 후 원하는 온도로 설정된 저온수조에 고분자가 들어간 반응기를 넣고 고압 플런저 펌프를 이용하여 10 MPa에 도달할 때까지 반응기 내에 이산화탄소를 주입한다. 일정한 시간이 지난 뒤 수조에서 꺼낸 반응기의 고압 밸브를 열어 급격히 감압을 시키고, 회수한 고분자 샘플의 무게를 잰다. 일련의 실험을 통하여 시간에 따른 질량변화를 측정하고, 다음 관계식들을 이용하면 확산계수 및 포화농도를 근사적으로 구할 수 있다.

$$\frac{C(r,t)}{C(a,t)} = 1 - \frac{2}{a} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp(-D\alpha_n^2 t) J_0(\alpha_n r)}{\alpha_n J_1(\alpha_n a)} \quad (1)$$

$$\frac{m_t}{m_{\infty}} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4}{\alpha_n^2 a^2} \exp(-D\alpha_n^2 t) \quad (2)$$

$$\frac{m_t}{m_{\infty}} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Dt}{r_o^2} \right) - \frac{Dt}{r_o^2} - \frac{1}{3\sqrt{\pi}} \left(\frac{Dt}{r_o^2} \right)^{3/2} \quad (for\ small\ t) \quad (3)$$

여기서 C는 이산화탄소의 농도, a는 필라멘트의 반경, J는 Bessel 함수, m_t 는 시간 t에서의 이산화탄소 질량, m_{∞} 는 포화상태에서 이산화탄소의 질량이다. 시간에 따른 PET 내의 이산화탄소의 농도를 구하고, 곡선접합(curve fitting) 법으로 구하면 95% 신뢰도수준에서 평균확산계수는 $1.095 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$, 포화 CO_2 농도는 $0.07331 \text{ g}(\text{CO}_2)/\text{g}(\text{polymer})$ 이고, 포화시간은 Fig. E3에서 약 25일이 소요됨을 알 수 있었다. 실험에 사용한 PET-PEN

코폴리머 (Kolon plastics, Kopla)의 진밀도(true density)는 약 1.33 g/cm^3 이었다.

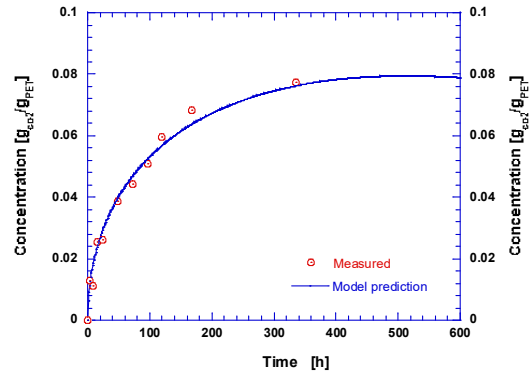
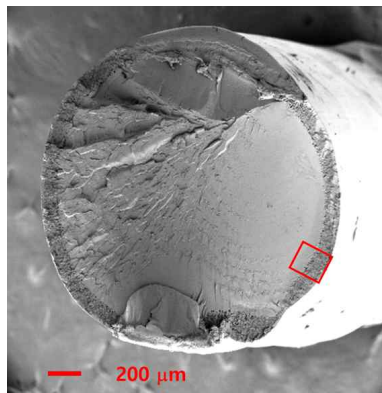
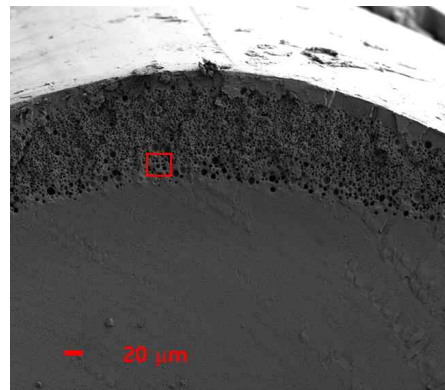


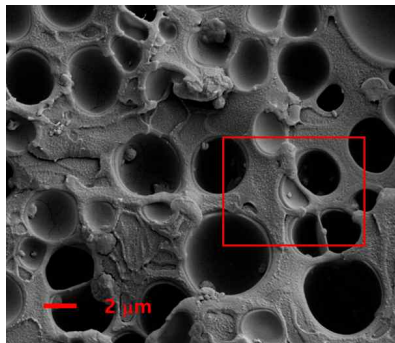
Fig. E3 Sorption kinetics of PET-PEN copolymer.



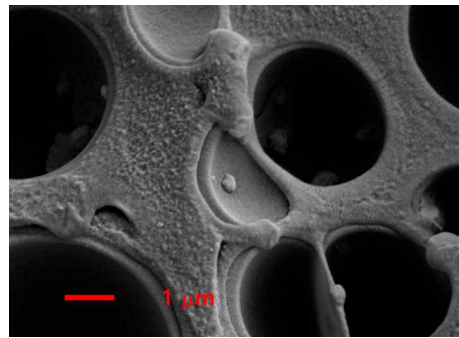
(a) 80X



(b) 1,500X



(c) 10,000X



(d) 30,000X

Fig. E4 SEM micrographs of abrupt depressurized specimen for PET-PEN copolymer rod.

Box in (a) denotes zoomed-in area in (b), box in (b) denotes zoomed-in area in (c), and box in (c) denotes zoomed-in area in (d).

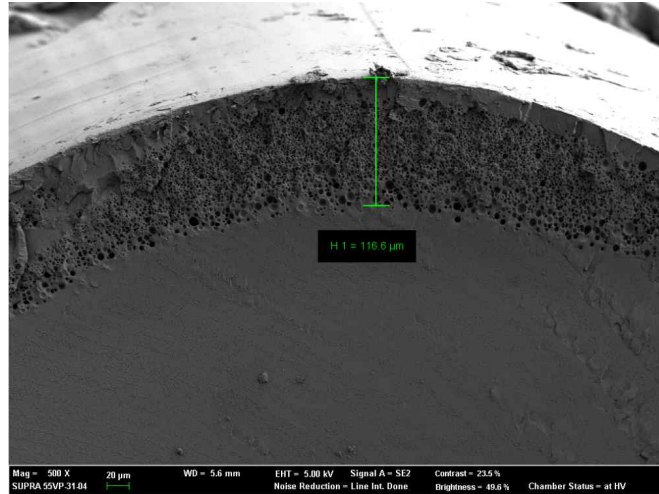


Fig. E5 SEM micrographs of the freeform foam specimen with foam layer of 116.6 μm for a 3D printed PET/PEN copolymer.

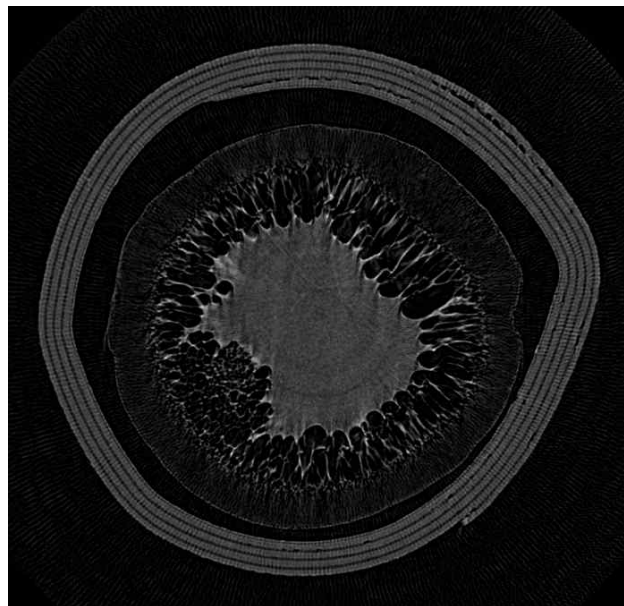


Fig. E6 Cross-sectional image of micro CT (computer tomography) for a foamed PET-PEN copolymer enclosed with cellulose film support ($T_{\text{sat}} = -20^\circ\text{C}$, $T_f = 100^\circ\text{C}$).

필라멘트 막대(rod)에 이산화탄소 수축후 후발포공정을 진행하기 전인 수축한 PET-PEN 코폴리머 시편의 절단면을 전계효과 주사현미경으로 80배, 1500배, 10,000배, 30,000배 확대하여 Fig. E4에 나타냈다. 보통 유리전이온도 보다 낮은 경우 포어가 형성되지 않는

것으로 알려져 있지만, 고압에서 압력강하속도가 큰 경우에는 외주부에서 포어 층이 형성됨을 확인할 수 있었다.

Fig. E4에서 알 수 있는 바와 같이 필라멘트 시편의 내부에서는 발포가 일어나지 않았고, 외곽 주위에만 다양한 크기의 중공 셀(기포)이 반경방향으로 미소하게 감소하는 분포를 하고 있는 양상을 나타내며, 비교적 많은 양의 고분자 기지재(polymer matrix)가 중공 셀(기포)을 둘러싸서 독립 셀(기포)을 형성하고 있는 구조의 모습이 관찰되었다. 중공 셀(기포) 사이의 수지 계면 간의 결합은 예상보다 두껍고 이들의 상호 결합력으로 형상을 유지하는 것으로 나타났다. 그러나 이 수지의 양이 증가함에 따라 강도는 증가하지만 단열성능은 상당히 하락할 것으로 예상할 수 있다. Fig. E5에서 알 수 있는 바와 같이 이 외주부의 발포층 두께는 공정조건에 따라 달라지고, 후발포온도 $T_f = 40^\circ\text{C}$ 인 경우 이 두께는 약 $117\ \mu\text{m}$ 정도임을 확인할 수 있다. 또한 후발포온도가 증가함에 따라 반경이 작은 내부에서의 포어 크기가 증가하는 경향을 나타내고, 특히 반경방향으로 포어의 크기가 변하는 구배포밍(gradient foaming) 현상이 발생하는 것이 관찰되었다.

후발포온도 $T_f = 100^\circ\text{C}$ 에서 상대밀도가 낮아지는 것은 PET-PEN 코폴리머 내부의 이산화탄소가 현저하게 팽창하여 포어의 크기 변화가 현저히 증가하기 때문이다. 이를 보다 자세히 파악하기 위하여 100°C 에서 9분간 후발포한 샘플의 단면을 살펴보기 위해 단면 단층기술을 사용하는 micro CT (computer tomography)를 이용하여 단면을 촬영한 결과를 Fig. E6에 나타냈다. PET-PEN 코폴리머를 24시간 동안 수착시켰음에도 불구하고 이산화탄소의 확산계수가 낮아서 단면의 중심부까지는 침투하지 못했기 때문에 중심부에서는 원래의 폴리머 상태가 유지되었으며, 반경방향으로 포어의 크기가 감소하는 특이한 현상이 뚜렷이 발견되었다. 이와 같이 반경방향으로 포어의 크기가 변하는 것을 구배포밍(gradient foaming)라고 하고, 이러한 구배발포는 매우 특이한 현상으로 제어가 가능하다면 탁월한 기술이 되겠지만 아직은 그 원인이나 형성메커니즘이 명확히 밝혀지지 않아서 향후 추가적인 연구가 필요하다.

3.1.2 구배포밍

PET-PEN 코폴리머의 경우 폴리락티드산(PLA) 폴리머와는 달리 수착시간이 길고 공정사이클시간이 길어져서 경쟁력을 떨어뜨릴 수 있다. 그러나 역발상으로 완전한 포화가 이루어지기 전에 후발포를 수행함으로써 구배품을 제조할 수 있었다. 저온고상발포를 위하여 -20°C , 10MPa에서 24시간 이산화탄소를 수착한 후 급격한 압력강하속도($\sim 100\ \text{MPa/s}$)로 압력을 감압한 후, 항온조 온도 20°C , 40°C , 60°C , 80°C , 100°C 에서 3분간 후발포하였다. 이어서 0°C 항온조에 담겨서 퀘칭하여 추가적인 포어성장을 차단하고, 50°C 대류식 오븐에서 시편을 건조하였다.

구배포밍에서 반경방향의 포어크기 분포를 정량적으로 나타내기 위해서 포밍조건에 따른 단면영상을 전계방출 주사 전자현미경 (Field Emission Scanning Electron Microscopy, FE-SEM, SUPRA 55VP, Carl Zeiss, Germany)을 이용하여 얻었고, 이 SEM 이미지에서 셀 구조 및 셀 밀도 정보를 구하기 위해 Java 기반 이미지 분석 툴인 ImageJ (NIH) 및 MorphoLib J 패키지 라이브러리를 이용하였다. PET/PEN의 경우 셀(기포)의 크기는 후발포(post-foaming) 조건에 따른 포어 특성을 분석하였다. 평균 셀 직경을 구하기 위해 가

로 200 μm , 세로 25-100 μm 인 검사 셀 단면적의 이미지를 분석하였다. 측정된 단면적을 원형으로 가정하고 $d_{cell} = \sqrt{4A_{cell}/\pi}$ 계산식을 이용하여 직경을 계산하였다. 여기서 A_{cell} 은 단면적을, d_{cell} 은 지름을 의미한다. 이렇게 셀 크기 및 그 분포를 얻은 뒤 이를 Excel 내장함수를 이용하여 수 평균 직경(number-averaged diameter)을 구하였고 그 결과를 Fig. E7에 나타냈다. 최외곽 외표면부에는 후발포온도에 따라 Fig. E5에서와 같은 약 2-20 μm 의 셀(shell) 층이 존재하고, 외부표면에서 원통중심방향으로 30-130 μm 에서는 포어 크기가 2-4 μm 정도로 거의 일정하다. 이후 중심에 가까워짐에 따라 포어 평균직경을 증가하는 경향을 나타내고, 후발포온도가 증가함에 따라 크기는 급격히 증가하는 것으로 나타났다(Fig. E7). 반경방향으로 CO_2 농도가 증가하므로 반경이 증가하면 포어 크기가 증가할 것이라는 일반적인 예상과는 달리 중심방향으로 증가 평균 포어 크기가 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이러한 상반되는 결과에 대한 원인을 분석하고, 정확한 메커니즘의 분석을 위해서는 추가적인 연구가 필요하다.

현재 추정되는 원인으로는 수축에 의한 CO_2 의 농도증가로 인하여 소성화 효과(plasticization effect)에 의한 점성감소, 급격한 압력감소에 의한 CO_2 농도감소, Joule-Thomson 효과에 의한 온도감소에 의한 폴리머의 점성증가, CO_2 의 수축에 의한 결정 증가 등 여러가지 복합적인 효과에 의한 것으로 판단된다.

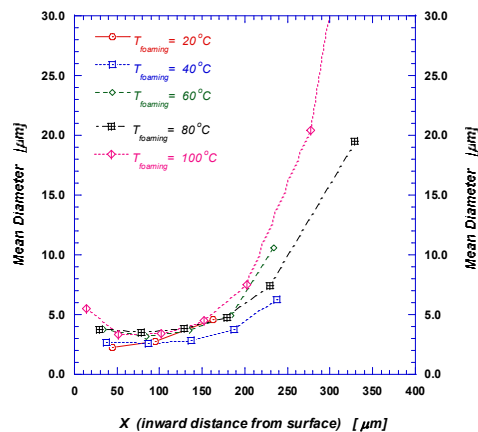


Fig. E7 Variations of mean diameter from the outer surface of PET-PEN copolymer rod in gradient foaming.

만약 포어 생성 메커니즘이 밝혀져 원하는 형태와 구배로 포어의 크기와 방향을 조절할 수 있다면 응용분야는 무궁무진할 것이다. 앞으로 포어의 크기와 구배를 조절하는 기술을 규명하기 위한 셀형성 및 성장, 방향 조절 메커니즘의 연구가 매우 중요하게 될 것이고, 이에 대한 추가적인 연구지원이 필요하다. 폼 제조시 사용한 용매로서 이산화탄소가 핵생성 및 셀(기포) 성장을 촉진하고 증발한 자리에는 비교적 큰 직경을 가지는 중공 셀(기포)과 작은 크기의 중공 셀(기포)이 다양하게 형성되는 것으로 나타났다. 기포와 기포

사이에는 Fig. E4(d)에서 알 수 있는 바와 같이 마이크로/나노 스케일 크기의 고분자 기지재가 이들의 가교역할을 하고 적절한 유연성 및 강도를 유지하는 역할을 하는 것이 생각된다.

앞에서 설명한 바와 같이 후포밍조건에 따라 유사한 단면영상은 전계 방출 주사 전자 현미경 (Field Emission Scanning Electron Microscopy, FE-SEM, SUPRA 55VP, Carl Zeiss, Germany)을 이용하여 얻었고, 그 중 일부를 Fig. E8에 나타냈다. 참고로 비교를 위하여 Fig. E8(f)는 자유형상품 3차원 구조체 그리드의 SEM 사진이다.

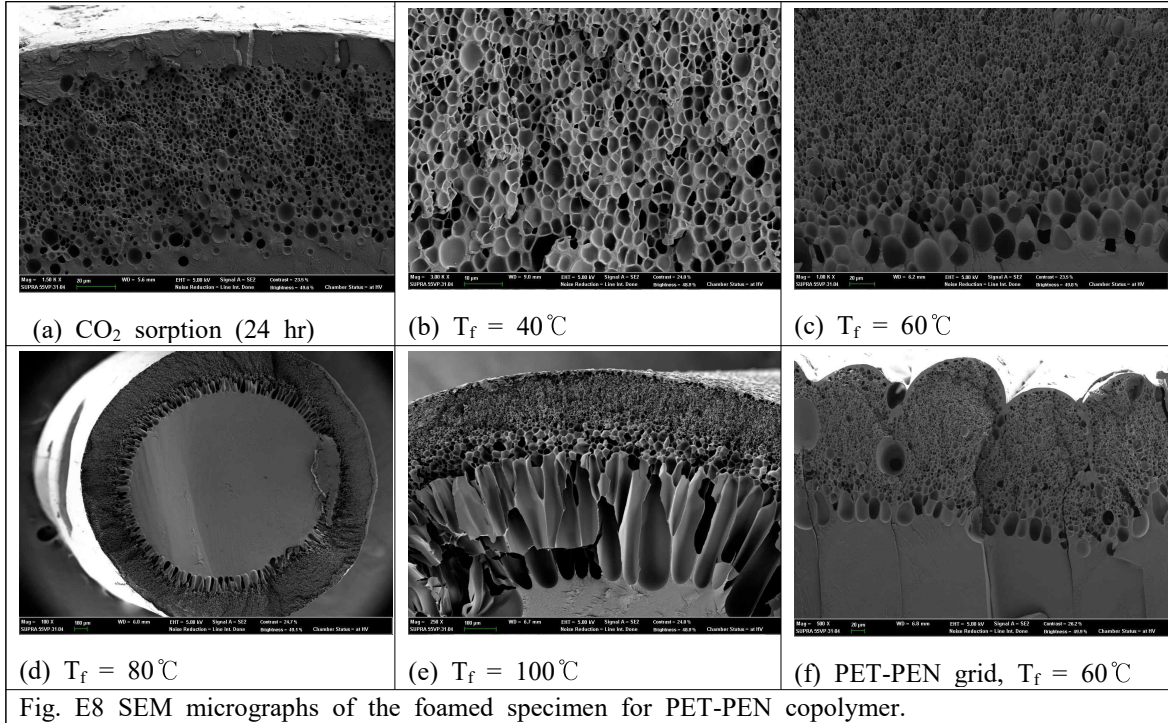


Fig. E8 SEM micrographs of the foamed specimen for PET-PEN copolymer.

달힌 셀의 셀 형성 밀도의 경우 적어도 100개 이상의 셀(포어)가 포함되도록 사각형 영역(가로폭 100–200 μm) 내의 셀의 수를 세어 구하였다.

셀(포어)의 직경 분포는 SEM 사진을 이미지 프로세싱한 후 대수정규분포 모델을 적용한 결과를 Fig. E9에 나타냈다. PET-PEN 코폴리머의 경우 셀(포어)의 크기는 후발포 (post-foaming) 조건에 따른 평균 직경이 PLA의 경우와 유사하게 미소한 변화만 나타내며, 따라서 본 연구의 실험조건에서는 전체 실험 결과에 이 모델을 적용해 적합(fitting)시켜서 얻은 직경 분포의 중앙값 및 대수정규분포 특성치들을 Table E1에 나타내었다.

이러한 공정을 거친 필라멘트의 품질도를 중량법으로 측정하고 상대밀도를 다음 식으로 계산하여 Fig. E10에 나타냈다.

$$\rho_r = \frac{\rho_f}{\rho_p} = \frac{1}{r_e} = \frac{V_{solid}}{V_{foam}} = \frac{V_{solid}}{V_{solid} + V_{void}} \quad (4)$$

체적 팽창비(e_r)는 필라멘트 rod의 경우 폼의 체적과 폴리머의 체적비로서 상기 식(4)로 계산할 수 있다.

한편, 자유형상품 3차원 구조체 그리드의 경우에는 큰 고압용기를 사용하고, 나머지는 필라멘트 막대의 경우와 동일한 방법으로 24시간 이산화탄소 수착, 급격한 감압, 후포밍공정, 켄칭, 건조공정을 진행하였다. 3차원 구조체 시편에서 나타나는 외부표면부분에서의 폼 형성은 Fig. E8(f)와 같아서 근사적으로 필라멘트와 유사한 형상 및 거동을 하는 것으로 가정하기로 한다. 3D 프린터로 제조가 완료된 비발포 자유형상 품 시편의 크기는 $36 \times 36 \times 5.4 \text{ mm}^3$ 이고, 질량은 3.054g 이어서, 겉보기 부피밀도(apparent density, bulk density)는 약 0.436 g/cm^3 이었다.

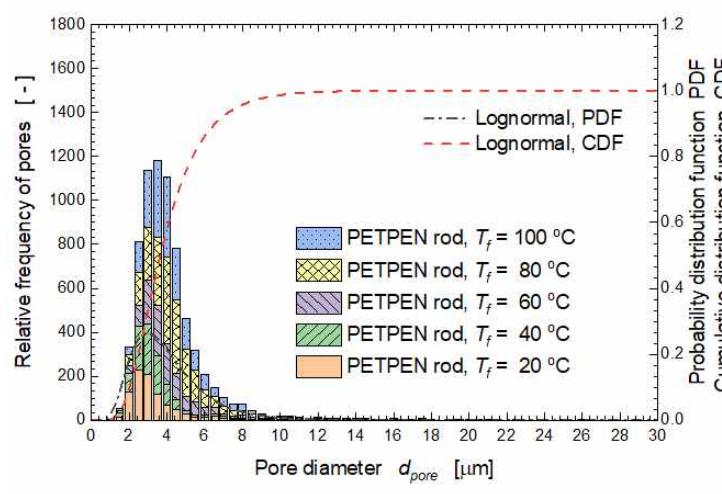


Fig. E9 Size distribution of cells and its probability density function for annular foam in PET-PEN rod (saturation temperature @ -20°C , foaming temperature @ $20\text{-}100^\circ\text{C}$).

Table E1 Probability distribution parameters of pores in PLA via 3DP and CO_2 foaming

Lognormal probability distribution		
median Dia. [μm]	mu	sigma
3.512	1.2948	0.45741

쾌속조형용 필라멘트 막대(rod)의 경우에는 축대칭성으로 인하여 팽창이 주로 반경방향으로 일어나며, Fig. E10에서 알 수 있는 바와 같이 전체적으로는 후포밍온도 60°C 이하

에서는 상대밀도 변화가 상당히 작지만, 후포밍온도가 80℃ 이상에서는 온도증가에 따라 현저히 감소하는 것으로 나타났다.

셀 핵생성밀도(N_0)는 최종 폼에서 단위 체적당 실제 셀이 될 유효핵의 수로서 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$N_0 = \left(\frac{nM^2}{A} \right)^{3/2} \left(\frac{1}{1 - V_f} \right) = \left(\frac{nM^2}{A} \right)^{3/2} \left(\frac{\rho_p}{\rho_f} \right) \quad (5)$$

$$V_f = 1 - \left(\frac{\rho_f}{\rho_p} \right) = 1 - \rho_r \quad (6)$$

여기서 n 은 선택영역 내 셀의 수, A 는 선택 셀의 면적, M 은 확대배율, V_f 는 폼의 보이드 체적 분율, ρ_p 는 폴리머 밀도, ρ_f 는 폼 밀도, ρ_r 은 상대밀도를 나타낸다.

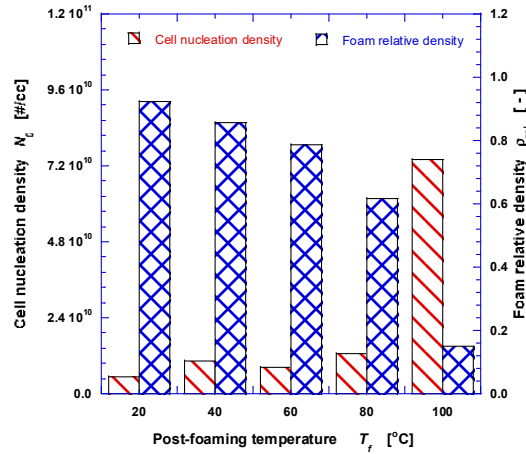


Fig. E10 Effects of postfoaming temperatures on cell nucleation density (left) and relative density (right) for annular foam in PET-PEN rod.

후발포온도 변화에 따른 영향을 파악하기 위하여 실험측정치와 상기 식들을 이용하여 계산한 결과를 Fig. E10 및 Fig. E11에 나타냈다. Fig. E10에서 알 수 있는 바와 같이 일반적으로 셀 밀도는 T_f 가 증가함에 따라 단조 증가하고 상대밀도는 단조 감소한다. 특히 $T_f = 100^\circ\text{C}$ 에서 상대밀도가 낮은 것은 상당수의 셀(포어)가 합체되기 때문이다.

Fig. E11에서 알 수 있는 바와 같이 일반적으로 셀(포어) 직경은 후발포온도에 따른 영향이 아주 미소하게 증가하는 것으로 나타났으며, 보이드 체적분율은 뚜렷이 증가하는 경향을 나타냈다. 후포밍온도 100℃에서 보이드 체적분율이 크게 증가하는 것은 후발포온도가 PET-PEN의 유리전이온도 T_g 보다 높을 경우 일부 셀(포어)이 합체되어 폼의 크기가 상대적으로 더 크게 증가하기 때문이다. 이러한 현상은 폼의 상대밀도(체적 팽창비의 역수)에서도 확인할 수 있다(Fig. E10).

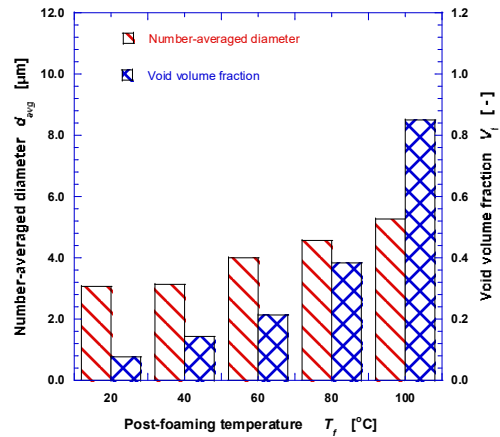


Fig. E11 Effects of postfoaming temperatures on mean diameter (left) and void fraction (right) for annular foam in PET-PEN rod.

3.2 열분해 물성 측정

열분해 물성 측정을 위하여 SDT 분석 장비(simultaneous DSC/ TGA analyzer) 를 이용하여 측정한 시차열분석도를 Fig. E12에 나타냈다. 2차원 원기둥 필라멘트의 SDT 곡선은 240.95°C 및 438.68°C 부근에서 뚜렷한 감소를 나타냈다. 첫 번째 감소점은 PET-PEN의 결정용융(crystalline melting) 온도를 나타내고 두 번째 감소점은 PET-PEN의 열분해(thermal degradation) 온도를 나타낸다. 발포 3차원 구조체 그리드의 SDT 곡선도 거의 동일한 경향을 나타냈다.

비발포 및 발포 폼에서 SDT 분석도가 뚜렷한 차이를 나타내지 않는 것은 포밍과정이 물리적 현상에 기인하기 때문이다. 또한 437.10°C에서 최대 중량변화율 2%/°C를 나타내는 것은 3차원 프린팅용 필라멘트 공중합체(copolymer)의 열분해 현상에 기인하는 것이다.

Fig. E13에 나타낸 정밀한 시차주사열량법(differential scanning calorimetry, DSC)의 분석도는 2 사이클에 걸친 PET-PEN의 정압 열용량의 온도에 따른 변화를 나타낸 것으로 가열속도 및 냉각속도는 5°C/min으로 하였다. 1차 가열과정에서 75.91°C의 첫 번째 감소점은 PET-PEN의 유리전이온도를 나타내고 241.41°C의 두 번째 감소점은 PET-PEN의 결정용융(crystalline melting) 온도를 나타낸다. 그리고 DSC 곡선에서 유리전이온도보다 높은 140.47°C에서 발열피크는 PET-PEN의 저온결정화(cold crystallization) 현상에 의한 것이다. 1차 냉각과정에서 169.47°C에서 33.09 J/g의 발열피크는 PET-PEN의 냉각결정화(cooling crystallization)를 나타낸다. PET-PEN의 결정화도는 융해열 $\Delta H_{m,max} = 140$ J/g으로 가정하여 분석하였을 때 이 분석도로부터 1차 및 2차 가열의 발열피크 에너지는 각각 3.56 J/g, 32.17 J/g이고, 결정화도는 2.5%에서 23%로 크게 변함을 알 수 있다. 또한 2차 가열에서는 냉결정화(cold crystallization)에 의한 발열피크가 나타나지 않았고,

PLA의 경우 나타났던 이중피크도 나타나지 않았다. 최초의 필라멘트와 3D 프린팅하여 포밍한 3차원 구조체의 DSC 결과를 비교해 보면 미세한 차이는 있지만 전반적으로 대동소이하였다.

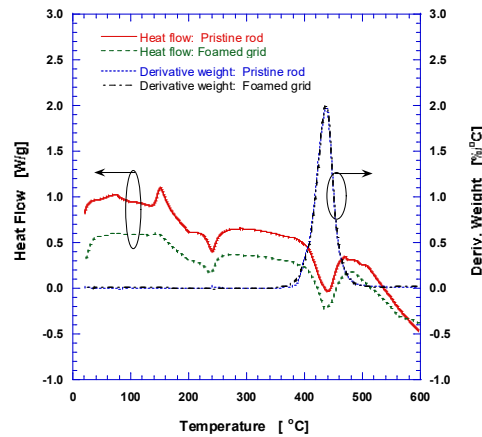


Fig. E12 SDT and DSC thermograms of the freeform foam PET-PEN specimen.

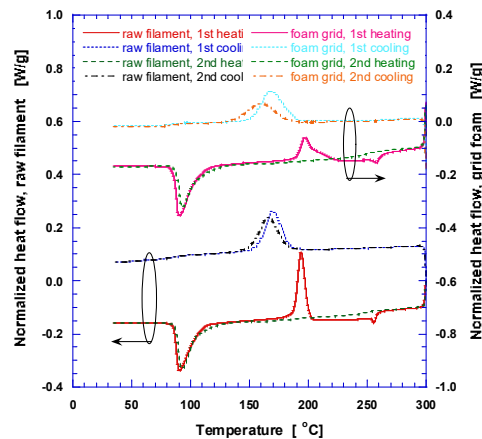


Fig. E13 DSC thermograms of the freeform foam PET-PEN specimen.

3.3 적외선 분광 투광도 측정

자유형상 품에 포함된 유기화합물의 분자 화학종들을 분석하기 위하여 고정밀 후리에변환 적외선 분광계(Fourier transform infrared spectrometer, FTIR, Thermo Scientific(USA), Nicolet 6700)를 사용하여 자동처리(autobase) 측정한 투과 및 흡수 스펙트럼을 Fig. E14에 나타냈다. 낮은 파장대의 적외선은 거의 대부분 투과함을 알 수 있다. 파장밴드 위치와 기능그룹의 상관관계 데이터베이스로부터 파수(wavenumber)에 따

라 분자 관능기(functional group)의 운동 변형상태를 나타낸다. Fig. E14에서 알 수 있는 바와 같이 3D 프린팅용 PET-PEN 필라멘트가 고온의 노즐을 통하여 사출될 때 고온에 의한 분자구조의 변화가능성을 확인하기 위해 FTIR 분광 분석을 시도하였다. 측정 결과에 따르면 사출온도가 PET-PEN 코폴리머의 분자구조에 변화를 일으키지는 않는 것으로 나타났다.

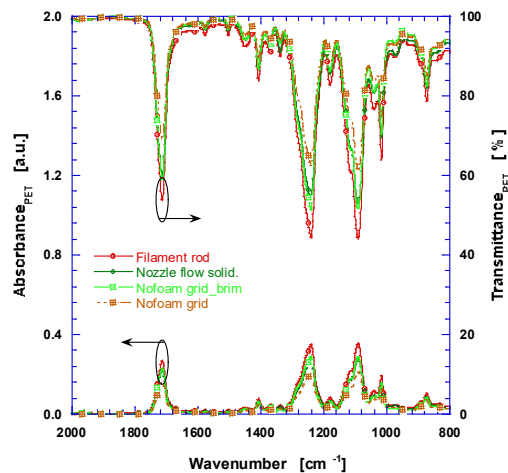


Fig. E14 FTIR spectra of absorbance and transmittance for PET-PEN copolymer.

3.4 기계 물성

3차원 구조체 시편의 기계 물성을 파악하기 위해 압축강도 시험을 수행하였다. 일반적인 단열 품과 비교하여 기계적 강도가 높아질 수 있는 주요인은 비교적 단단한 결합력을 갖는 막대 형상의 폴리머 기지재가 사용되었고, 각 층별로 서로 어긋나게 배치하였기 때문이다. 3차원 프린터로 제조한 시편에 대한 압축 시험의 대표적인 결과를 Fig. E15에 나타냈다. 압축시험 전 시편의 크기는 $36.0 \times 36.0 \times 5.4 \text{ mm}^3$ 이었다. 압축시험 시 측정 장비의 보호를 위하여 최대 압축 변형율은 약 2.4/5.4 mm/mm로 제한하였다. 압축 시험 결과, 자유형상 품 시편은 압축 변형률이 약 0.04~0.12 mm/mm에서 압축력에 대해 선형 탄성거동을 보이며, 이후 0.22~0.40 mm/mm의 구간에서 압축력이 일정하게 유지되는 평편한 구간이 나타났다.

자유형상 품이 큰 변형율에 대한 완충성을 나타내는 것은 외주부에 형성된 마이크로/나노품 층에 의한 것으로, 압축시험에서는 변형률이 약 40%에 이르기까지 시편 내부의 급격한 파단이 일어나지 않았다. 이로부터 완충역할을 하는 외주부의 품과 열기설기한 빈공간이 자유형상 품 내부 폴리머 심재 간의 연결성을 잃지 않으면서 높은 변형율을 견딜 수 있도록 함을 알 수 있다. 이 영역에서의 최대 압축응력은 10.44 MPa로 측정되었다. 특히 순수 격자의 압축강도 9.20 MPa 보다 약 13.5 % 증가된 것은 이산화탄수의 수축에 의해 폴리머의 결정화 정도가 증가되었기 때문인 것으로 생각된다. 선형영역에서의 탄성계수는 단순그리드, -20℃ 포화, 20℃, 40℃, 60℃, 80℃ 후포밍의 순으로 각각

75.06 MPa, 98.56 MPa, 108.09 MPa, 77.87 MPa, 61.55 MPa, 47.09 MPa로 나타났으며, 20℃ 후포밍의 경우 순수그리드보다 탄성계수가 44.0% 증가하는 것으로 나타났다. 후발포 온도가 20℃인 시편에서는 압축강도가 명확히 나타나고, 후발포 온도가 증가함에 따라 압축강도가 불분명해지고 기울기로 나타나는 탄성계수가 감소하는 경향을 나타냄을 알 수 있다. 그러나 PLA의 경우보다 감소율이 크게 둔화되는 것은 PET-PEN 품의 특성 뿐만 아니라 외부 품에 둘러싸인 채 내부에 존재하는 비발포 지지체의 영향인 것으로 생각된다. 즉 후발포온도가 PET-PEN의 유리전이온도 T_g 보다 높은 $T_f = 80^\circ\text{C}$ 에서도 중간 부분에서 셀(포어)이 팽창하여 강도가 약해지더라도 중심부의 비발포 지지체로 인하여 상당히 높은 합리적인 강도를 유지하게 되는 것이다.

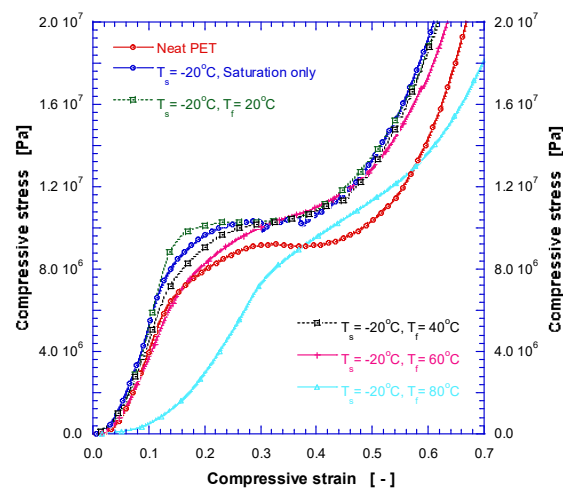


Fig. E15 Stress-strain curves for a solid freeform foam of PET-PEN copolymer.

3.5 열전도계수

과도평면열원(transient plane source, TPS) 방법은 재료 샘플과 접촉하는 각각 두께 25 μm 인 Kapton (폴리이미드 필름)의 두 층 사이에 샌드위치된 원형 이중 니켈 나선형 (10 μm 두께)을 사용하는 것으로 전력이 일정하게 유지될 때, 시간에 따른 온도 및 열유속의 변화로부터 재료의 열전도도 및 체적열용량을 계산한다. Fig. E17은 과도평면열원(transient plane source, TPS) 방법을 이용한 열전도계수 측정시스템 및 측정센서의 세부적인 설치상태를 나타낸 것이다.

3차원 자유형상 품 구조체 시편의 열전도특성을 파악하기 위해 니켈 박막으로 제조한 센서(직경 6.4mm, #5465)와 낮은 열전도계수에 적합한 저밀도/고단열 모듈(Low density / highly insulating module) 소프트웨어를 채용한 TPS 3500 열전도계수 측정시스템으로 측정한 결과를 Fig. E18에 나타냈다. 3D 프린터로 제작한 샘플의 격자 방향의 영향을 파악하기 위하여 4가지 조합(평행, 수직, 경사평행, 경사수직)에 대해 측정하였다.

일반적인 폴리머와 비교하여 3D 구조체의 열전도계수가 현저히 낮은 주된 이유는 3D 프

린팅 기술을 이용하여 보이드가 그리드를 둘러싸고 있는 구조체로 제조되었고, 각 리브(rib)는 초(아)임계유체공정을 이용하여 발포하였기 때문이다. 후발포온도가 증가함에 따라 열전도계수는 감소하는 경향을 나타내며, 특히 $T_f = 100^{\circ}\text{C}$ 에서 현저히 낮아지는 것은 Fig. E8에서 알 수 있는 바와 같이 내부에 반경이 매우 큰 포어가 분포하고 있기 때문이다.



Fig. E16 UTM(universal test machine) used for mechanical strength measurement of PET-PEN copolymer.

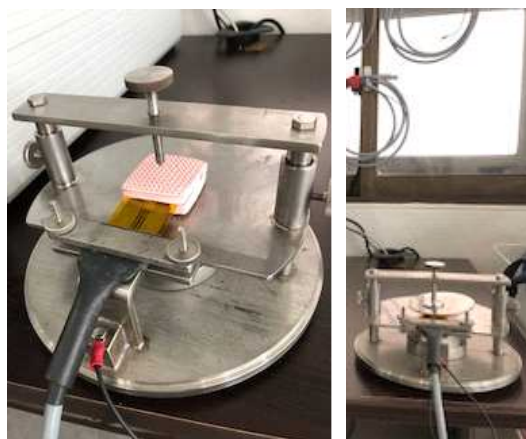


Fig. E17 Experimental setup for thermal conductivity measurement for 3D grid freeform structures of PET-PEN copolymer.

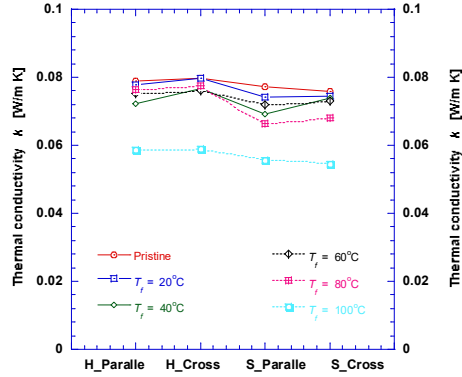


Fig. E18 Thermal conductivity for various arrangements in 3D grid freeform structure of PET-PEN copolymer.

3.6 합리적 기계/열물성 인자 제시

Fourier 열전도법칙을 사용하기 위해서는 물질의 열전도계수를 알아야 한다. 전달물성인 열전도계수는 확산과정에 의해 에너지가 전달되는 속도를 나타내는 지표로서 물질, 원자 및 분자의 구조에 의존한다. 재료에 대한 현대적인 관점에서 고체는 자유전자와 격자의 주기적인 배열에 의해 구속되어 있는 원자로 구성되어 있다. 따라서 열에너지의 전달은 자유전자의 이동 및 격자 진동 파동의 효과에 기인한다. 입자현상의 관점에서 볼 때 격자진동 양자는 포논이라고 한다. 순수금속에서 전자의 역할은 열전도에 지배적인 반면 부도체 및 반도체에서는 포논의 역할이 지배적이다. 운동론(kinetic theory)에 따르면 열전도는 다음 식으로 표시할 수 있다.

$$k = \frac{1}{3} C \bar{v} \lambda_{mfp} \quad (7)$$

금속과 같은 전도체에 대하여 $C = C_e$ 는 단위체적당 전자 비열이고 $\bar{v}$ 는 평균전자속도, $\lambda_{mfp} = \lambda_e$ 는 전자가 물질내의 결함이나 포논과 충돌할 때까지 이동한 평균거리로 정의되는 전자평균자유행이다. 비전도 고체에 대하여 $C = C_{ph}$ 는 포논비열이고, $\bar{v}$ 는 평균음속, $\lambda_{mfp} = \lambda_{ph}$ 는 포논이 결함이나 다른 포논과 충돌할 때까지 이동한 평균자유행로이다. 모든 경우에서 열전도계수는 에너지 캐리어(전자 또는 포논)의 평균자유행로가 증가할 때 증가한다. 전자 및 포논이 고체에서 열전도에 의해 열에너지를 운반할 때 열전도계수는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$k = k_e + k_{ph} \quad (8)$$

근사적으로 k_e 는 전기비저항 ρ_e 에 반비례한다. 순수금속에 대해서 k_e 는 k_{ph} 보다 훨씬 크다. 반면에 합금에 대해서 k 에 대한 k_{ph} 의 역할은 무시할 수 없을 만큼 크다. 비금속고체에 대해서 k 는 k_{ph} 에 의해 좌우되는데 이것은 원자와 격자간의 상호작용 주파수가 감소할 때 증가한다. 격자배열의 규칙성은 k_{ph} 에 중요한 영향을 미치며, 석영과 같은 잘 배열된 물질은 유리나 같은 비정질 물질보다 열전도계수가 높다. 실제로 다이아몬드나 산화 베릴륨과 같은 결정성 비금속 고체의 경우 k_{ph} 가 매우 커서 알루미늄과 같은 양도체보다 k 가 크다. 열전도계수는 온도에 대해서도 재료에 따라 증가 또는 감소한다. 미세전자공학의 일부 기술영역에서는 물질의 특성길이가 마이크로/나노스케일인 경우 특이현상으로 인하여 열전도계수를 수정해야 한다. 필름의 물리적 계면은 에너지 캐리어를 산란시키는 역할을 한다. 고체의 경우 온도가 증가함에 따라 λ_{mfp} 는 감소한다. 물리적인 계면외에도 에너지 캐리어는 물질내에 내장되어 있는 화학 도핑제나 불균일 물질 내에 존재하는 각 재료클러스터를 분리하는 그레인 경계면에 의해 방향을 바꿀 수 있다. 나노구조물질은 매우 작은 그레인 크기를 제공하지만 화학적으로는 동일한 역할을 한다. 단열성능을 향상시키기 위하여 마이크로/나노 크기의 중공입자를 사용하는 것은 공기의 평균자유이동경로 보다 작은 직경의 나노입자를 사용함으로써 중공입자 내부에 존재하는 공기 자체의 열전도도를 낮춤으로서 중공입자의 전체 유효열전도도를 크게 낮추기 위함이다. 유체의 열전도도는 기체운동론에 따르고, 이상기체의 평균자유행로는 다음과 같이 표현된다.

$$k \approx \frac{1}{3} \rho c_v \bar{c} \lambda_{mfp}, \quad \lambda_{mfp} = \frac{k_B T}{\sqrt{2} \pi d^2 p} \quad (7)$$

여기서, k 는 열전도도, ρc_v 는 단위체적당 비열, $\bar{c}$ 는 에너지 운반자의 평균속도, 그리고 λ_{mfp} 는 평균자유이동경로, Boltzmann 상수 $k_B = 1.38 \times 10^{-23} J/K$, T 및 p 는 각각 절대온도와 압력을 나타낸다. 평균자유이동경로는 상온 상압의 경우 68nm로 알려져 있으며, 계의 특성길이가 작은 경우에는 경계산란으로 인하여 유효 열전도도는 다음과 같이 표현된다.

$$k = k_0 \frac{1}{1 + 2\beta \frac{\lambda_{mfp}}{L}} \quad (8)$$

여기서, k_0 는 상온, 상압의 대기의 열전도도(26 mW/m·K), β 는 공극(pore) 내부의 공기와 중공구체 벽과의 에너지 전달 관련 상수(1.5~2), L 은 공극의 특성길이이다. 중공입자의 크기가 50nm일 경우 내부 공기의 열전도도는 훨씬 낮은 값을 가질 수도 있다. 이러한 낮은 열전도도를 가지는 나노 중공입자들을 마이크로미터 크기의 구조물 표면에 접촉 시킴으로서, 향후 바인더를 이용하여 전체 구조물들을 접합하였을 경우 바인더와 외부 뼈대를 통해 형성되는 전도 채널에서 큰 열저항으로 작용하기 때문에 바인더부분을 통한

전도 열전달을 크게 감소시킬 수 있다.

일반 단열재는 보다 낮은 시스템 열전도계수를 달성하기 위해서 낮은 열전도계수 물질들로 구성된다. 섬유, 분말, 플레이크와 같은 전통적인 단열재의 경우 고체재료는 기체공간에 산재되어 있으며, 이러한 단열시스템에서는 고체재료의 열전도계수 및 표면 복사물성치뿐만 아니라 공기나 보이드 공간의 성질이나 체적분율에 의존하는 유효열전도계수 (effective thermal conductivity)로 특성화한다.

우수한 성능의 단열재는 마이크로 입자를 나노입자가 둘러싸는 구조로 상당한 성능향상을 이룰 수는 있지만, 매우 고가의 나노중공입자로 마이크로 입자를 두껍게 감싸야 하는 어려움이 발생하게 된다. 이를 해결하기 위하여 본 과제에서는 초임계유체기술을 이용하여 제조비용을 크게 줄일 수 있을 것으로 예상되는 독창적인 방법을 시도하였다.

일반적인 소재의 경우 밀도에 비례해서 열전달이 증가하는 특성이 있으므로 본 연구에서는 강도/열전달계수의 비(σ/k)를 향상시키는 개념을 도입하기로 제안하였다. 본 과제의 차별성은 이를 실현하기 위한 방안으로 초임계유체의 확산속도를 더욱 높이기 위해서 지금까지 시도되지 않았던 쾌속조형 및 표면적 확대 기술을 제안하고, 함침속도가 매우 높은 초임계유체의 성질을 이용하는 친환경 생산공정을 적용함으로써 고품위 건설소재의 원천기술을 개발하고자 한 것이다.

지금까지 기존의 단열재료의 경우 기계적 강도는 무시하고 단열성능 향상에만 초점을 맞추어 왔지만, 많은 응용에서 적당한 정도의 압축강도가 요구되므로 이를 평가하기 위하여 강도/열전달계수의 비(σ/k)를 검토하여 Table E2에 나타내었다. 본 연구결과에서는 기계강도/열물성의 비가 다른 품에 비해 상당히 높음을 확인할 수 있다.

Table E2 Mechanical and thermal properties for typical polymer foams and polymers

Polymer	σ_c [Mpa]	E [Mpa]	k [W/m*K]	ρ [kg/m ³]	σ_c / k	source
PVC	2.21			100		Polymeric Foams, 2017
PET	1.3		0.033	110	39.39	Polymeric Foams, 2017
SAN	1.98		0.04	115	49.5	Polymeric Foams, 2017
PMI	3			110		Polymeric Foams, 2017
PEI	1.3		0.04	110	32.5	Polymeric Foams, 2017
PLA*grid	7.18	52.67	0.0734	304	97.9	Present, SNU, 2019
PET-PEN*grid	10.44	75.06	0.0729	436	143.1	Present, SNU, 2019
PUR.type1 spray&preform	0.1		0.23	160	0.435	Thermal Insulation HB 2013
PIR.type3.spra y&preform	0.1		0.35	320	0.286	Thermal Insulation HB 2013
PLAsheet	53.1		0.16	1245	331.875	Polymeric Foams, 2017
PSsheet	45.5		0.14	1050	325	Polymeric Foams, 2017

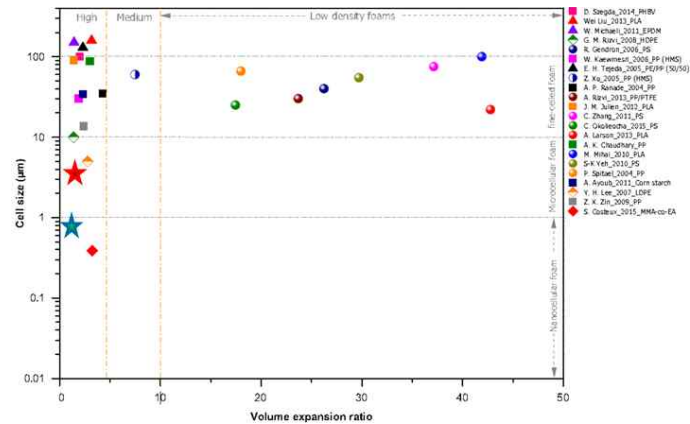


Fig. E19 Comparative plot showing the mean cell sizes versus volume expansion ratio of extruded foams reported in the literature.
Stars denote present results.

포어크기와 팽창비에 관한 최근의 논문 결과와 본 연구결과를 비교하여 Fig. E19에 나타냈다. 최근의 연구결과 나노폼이 생성되는 경우 체적팽창비가 크게 낮아지는 경향을 나타내고 있으며, 포어의 크기가 작고 밀폐 셀을 형성하면서 팽창비를 크게 하는 것은 어려운 도전과제로 앞으로 많은 추가적인 연구가 필요하다.

일반적인 폼에서는 $\rho_r \equiv \frac{\rho_f}{\rho_s} = \frac{1}{r_e} = 1 - p = 1 - f_{void} = f_{solid}$ 인 관계가 성립한다. 그러나 여기서 본 연구결과와 같이 3D 프린팅을 위한 보이드를 형성하는 그리드 형상에서는 설계시 조절이 가능한 3차원 구조체 그리드의 보이드는 포함하지 않은 결과임을 주목할 필요가 있다. 따라서 본 과제의 경우 팽창비는 낮지만 실질적인 보이드 체적분율은 더 높일 수 있는 방법이다.

4. 결 론

본 연구에서는 재활용 가능성이 매우 높은 친환경 PET-PEN 코폴리머 재료를 사용하여 합리적인 강도와 단열 기능을 확보하기 위하여 근임계, 아임계 이산화탄소 기술을 이용하여 저온고체포밍기술을 적용하여 멀티스케일 자유형상 품의 시편을 제작, 내부의 미세 구조를 관찰하고, 기계적 물성 및 열 물성을 측정하고 그 특성을 파악하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 제작된 자유형상 품 시편 전체의 유효 다공도는 3차원 구조체의 설계에 따라 조절할 수 있으며, 시편의 내부에서는 마이크로 스케일 크기의 셀(포어)을 측정하여 구배포밍 현상을 확인하였다.

(2) 이산화탄소 수축된 자유형상 품의 기계적 물성을 측정한 결과 기계적 강도와 탄성계

수가 순수 코폴리머보다 상당히 높은 것으로 나타났다.

(3) 복잡한 형상으로 자유형상 폼을 제조하고 친환경 초(아)임계유체공정기술을 적용함으로써 임의의 무정형 3차원 구조 발포체의 제작이 가능하고 합리적인 강도를 얻을 수 있다.

(4) 만약 원하는 형태와 구배로 포어의 크기와 방향을 조절할 수 있는 구배포밍 제어 기술이 개발된다면 응용분야는 획기적으로 늘어날 것이고 따라서 세부적인 크기 및 방향 조절 메커니즘의 연구가 매우 필요하다.

5. 참고문헌

(References)

- (1) Cao, X., Dai, X., Liu, J., 2016, "Building energy-consumption status worldwide and the state-of-the-art technologies for zero-energy buildings during the past decade", *Energy and Buildings*, Vol. 128, Issue 15, pp. 198~213.
- (2) Jelle, B. P., 2011, "Traditional, state-of-the-art and future thermal building insulation materials and solutions – Properties, requirements and possibilities", *Energy and Buildings*, Vol. 43, Issue 10, pp. 2549~2563.
- (3) Gupta, N., Zeltmann, S. E., Shunmugasamy, V. C., and Pinisetty D., 2013, "Applications of Polymer Matrix Syntactic Foams", *The Minerals, Metals & Materials Society*, Vol. 66, No. 2, pp. 245~254.
- (4) Coquard, R., Coment, E., Flasquin, G. and Baillis, D., 2013, "Analysis of the hot-disk technique applied to low-density insulating materials", *International Journal of Thermal Sciences*, Vol. 65, pp. 242~253.
- (5) Al-Ajlan, S. A., 2006, "Measurements of thermal properties of insulation materials by using transient plane source technique", *Applied Thermal Engineering*, Vol. 26, Issue 17-18, pp. 2184~2191.
- (6) Carslaw, H. S. and Jaeger, J. C., 1959, *Conduction of Heat in Solid*, Oxford University Press, NewYork, pp. 261~262.
- (7) Incropera, F. P. and DeWitt, D. P., 2002, *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*, John Wiley & Sons, Inc., NewYork, pp. 51-85, 905.
- (8) Z. Liu, Y. Zhu, D. Jiao, Z. Weng, Z. Zhang, R. O. Ritchie, 2016, Enhanced protective role in materials with gradient structural orientations: Lessons from nature, *Acta Biomaterialia* 44, 31-40.
- (9) Z. Liu, M. A. Meyers, Z. Zhang, R. O. Ritchie, 2017, Functional gradients and heterogeneities in biological materials: Design principles, functions, and bioinspired applications, *Progress in Materials Science* 88, 467-498.
- (10) G. Akovali, K. Biliyar, M. Shen, 1976, Gradient polymers by diffusion polymerization, *J. Applied Polymer Science*, 20, 2419-2027.

- (11) L. L. Lewis, C. S. Debisschop, J. A. Pojman, V. A. Volpert, 2005, Isothermal frontal polymerization, *J. Polymer Science Part A–Chemistry* 43, 5744–5786.
- (12) D. L. Wang, K. Li, W. K. Teo, 2000, Preparation of annular hollow fiber membranes, *J. Membrane Science*, 166, 31.
- (13) E. Di Maio, E. Kiran, 2018, Foaming of polymers with supercritical fluids and perspectives on the current knowledge gaps and challenges, *J. Supercritical Fluids*, 134, 157–166.
- (14) H. Sovova, A. Nistor, M. Topiar, J. Kosek, 2017, Vitrification conditions and porosity prediction of CO₂ blown polystyrene foams, *J. Supercritical Fluids* 127, 1–8.

F. 다공성 매질에서 포어 크기 분포를 고려한 자기상사 프랙탈 모델

1. 개요

지난 수십 년간 프랙탈 차원을 갖는 프랙탈 형상으로 알려진 기하학이 개발되었다. 이 접근법의 중요성은 복잡한 시스템의 해석을 기술하는데 유용하다. Mandelbrot(1)에 따르면 자연현상에는 매우 많은 수의 프랙탈 형태상이 있다. 동일한 개념을 활용함으로써 일부 연구자들은 거시적인 행동특성의 다른 측면들을 기술하거나 예측하기 위해서 재료가 갖는 미세구조의 많은 측면들이 프랙탈 개념으로 고려될 수 있다는 것을 발견했다. Yu 등(2)과 Y. Shi 등(3)은 매질에 있는 기공의 프랙탈 특성에 기반을 한 다공성 매체에 대한 프랙탈 모델을 개발했다. Xu 등(4)은 경험적인 상수(empirical constant)를 배제하고 균질한 다공성 매질에서 물질 수동에 대한 해석적인 표현식을 유도하였다.

다공성에 대한 프랙탈 기하형상은 스폰지에 대해 잘 알려져 있고 기공 크기 분포 또는 외형의 형상(예를 들어 Sierpinski 카펫, Menger 스폰지로 알려진 3차원 모델)이 단순할 것으로 생각되고 있다. 스케일링 절차(자기 유사성, 2~3 order 크기 정도로 적용된)의 개발은 수은 침투 다공성 측정법, 가스 흡수나 이미지 분석과 같은 잘 알려진 기술들로 얻어지는 다공도 측정 데이터를 프랙탈 개념으로 처리할 수 있게 하였다. 프랙탈의 응용은 많은 과학 문헌들에서 찾아볼 수 있고 세라믹 재료, 사암, 흙, 시멘트 물질 등에도 시도되고 있다.

Yu 등(2)은 열-전기 상사법과 완전한 자가 유사(exact self similarity) 프랙탈 기하학에 기반한 3상/불포화 다공성 매체의 유효 열전도도에 대한 분석 모델을 처음으로 제안하였으며(2), 다공도, 면적 비율, 구성 요소 열전도율 및 물 포화도 함수(Sierpinski 카펫의 단계와 관련된)로 모델링하였다. 이를 바탕으로 n-단계 Sierpinski 카펫 구조를 갖는 이중상 다공성 매체의 유효 열전도도 계산 모델이 Feng에 의해 확립되었다(5). 다공성 매체의 유효 열전도도는 다공도, 면적 비, 미세 구조 크기, 열전도도의 조성비 및 물 포화도의 함수로 표현하였다. Sierpinski 카펫 프랙탈 구조를 기반으로, Wang등은 습한 다공성 물질의 물리적 구조를 기술하기 위해 직렬-병렬 구조를 사용하였고 다공성 물질의 유효 열전도도에 대한 다단계 3상 계산 모델을 얻었다(6). 다단계 Sierpinski 카펫 구조를 기반으로 3상 상태의 프랙탈 구조를 구성하고 유효 열전도도 모델을 유도하였다(7). Pia와 Sanna(7)은 Sierpinski 카펫 구조에 기초하여, 상이한 프랙탈 차원을 갖는 혼합 프랙탈 단위 모델을 확립하고 이 모델을 적용하여 다공성 매질에서 Sierpinski 카펫의 적용 범위를 확장하였다.

프랙탈 이론에 기반한 2상 또는 3상 다공성 매질의 유효 열전도 계수 분석은 주로 앞에서 기술한 기존의 일반적인 구조를 적용하거나 특별한 프랙탈 구조의 조합을 사용한다. 그러나 기공 크기 및 재료의 열전도율에 대한 다공성 재료의 분포의 영향은 이러한 연구에서 고려되지 않았다.

다공성 매질에서의 열전달은 매질 내부의 기하학적 구조와 밀접한 관계가 있으며, 내부 다공성 매질의 복잡한 구조 특성은 프랙탈 이론을 사용하여 효과적으로 기술 할 수 있다. 그러나 독특한 내부 구조를 가진 다양한 다공성 재료가 있으며 이상적인 프랙탈 모

델을 사용하여 실제 재료의 내부 구조에 대한 실제 모델링은 여전히 많은 한계점을 갖고 있다. 따라서 다공성 물질의 유효 열전도 계수 계산이 가능한 프랙탈 기하 구조에 관한 연구는 다공도, 기공 직경 분포의 특성 및 프랙탈 차원과 같은 매개 변수를 기반으로 다양하게 시도되고 있다.

2. 프랙탈 차원

2.1 면적 프랙탈 차원(D_F)

거친 표면, 산, 해안선, 호수, 강 및 섬 등 유클리드 기하학으로 기술될 수 없는 모든 것처럼 수많은 사물들(objects)이 불규칙하고 무질서하다는 것이 알려졌다. 이 같은 사물들은 프랙탈이라고 불리며, 그 차원은 비정수(non-integral)인 프랙탈 차원으로 정의된다. 프랙탈 이론에서 프랙탈 물체의 척도 $M(L)$ 는 $M(L) \sim L^{D_F}$ 의 형태로 스케일링 법칙을 사용하여 스케일 L 에 의해 얻어지며, 여기서 D_F 는 사물의 차원에 의존하는 값으로 프랙탈 차원을 나타낸다. Sierpinski gasket, Sierpinski caper 및 Koch curve와 같은 기하학적 구조들은 완전 자기유사 프랙탈 (exactly self-similar fractal)의 예이다. 그러나 일반적으로 완전 자기 유사 프랙탈은 사실상 거의 발견되지 않는다. 섬의 해안선 같은 현실적으로 발견된 많은 사물들은 통계적으로 자기유사(self-similar)이다. 이러한 사물들은 일부 평균적인 의미에서 또는 길이 스케일 L 인 특정 영역범위에 걸쳐 자기유사성을 나타낸다.

Sierpinski square carpet의 가정은 다공성 매질의 기하학적 다공성 모델을 개발하는 일반적인 방법이다. 그 방법은 한쪽 길이가 L 인 큰 사각형을 9개의 작은 정사각형으로 나눈 후 중앙의 작은 정사각형을 제거한다. 그런 다음, 나머지 8개의 작은 정사각형을 Fig. F1과 각각 9개의 동일한 부분으로 나눈다. 이 단계를 반복적으로 구현하면, 스케일링 법칙에 따라 작은 사각형(길이 r)의 수는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$N(r) = C^* r^{-D} \quad (1)$$

여기서 $N(r)$ 은 작은 정사각형 수, C^* 는 상수, D 는 프랙탈 차원이다.

다공성 프랙탈 모델을 구성하기 위해 기본적인 Sierpinski carpet의 원리를 사용한다. Fig. F1의 흰 부분을 기공으로 사용하고 회색 부분을 상사되는 상(phase), 검은 부분을 기질로 사용하였다. Fig. F1에 나타난 것처럼 마이크로 스케일 r 이 작아짐에 따라 카펫 내의 점점 더 작은 매질 입자가 발견 될 것이다. 실제로 다공성 물질은 종종 다양한 다른 밀도 성분으로 구성된다. 더구나 조성물 자체는 골재 콘크리트, 시멘트 모르타르, 석고와 같이 고체가 아닌 다공성 물질일 수도 있다.

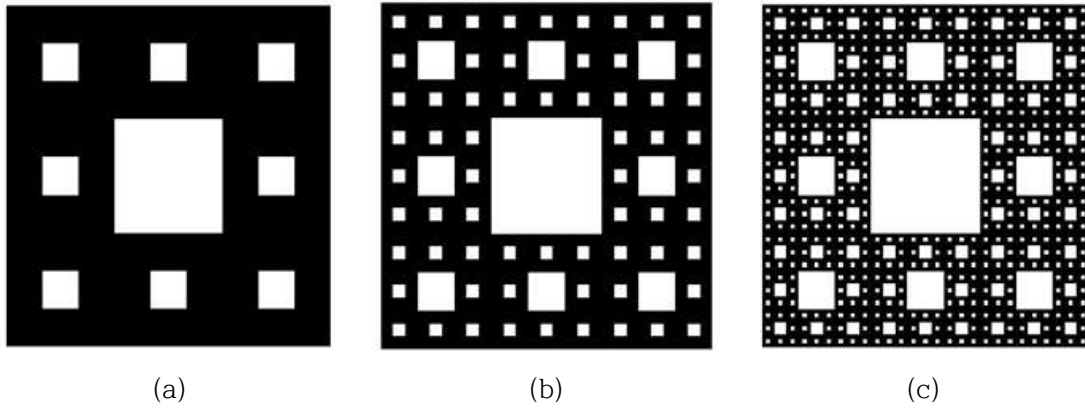


Fig. F1 Sierpinski carpet by iteration

Fig. F1 (a)의 큰 사각형(즉, field of view)의 변 길이를 L 로 가정을 하며, 미세 관측 스케일은 r 이다. 식 (1)에 따르면, 기질 영역(즉, 검은 부분)은 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$A_m(\geq r) = N(r) \cdot r^2 = C \cdot r^{2-D} \quad (2)$$

여기서 D 는 2차원 공간에서 기질 프랙탈 차원이다. 그 후 기공 영역은

$$A(\geq r) = A_f - A_m(\geq r) = L^2 \left[1 - CL^{-D} \cdot \left(\frac{r}{L} \right)^{2-D} \right] \quad (3)$$

여기서 $A_f = L^2$ 는 필드의 영역이고, r 은 미세 관측 스케일의 단계에 대한 기공 직경이다. $CL^{-D} = C'$ 이라고 하면 관측 스케일 r 이 L 에 근접할 때, L 보다 작은 기공 크기를 가진 기공(흰 영역)을 찾는 것은 불가능하며 오직 L 의 직경을 가진 기질(검은 영역)만 존재한다. 이 경우 기공은 존재하지 않는다. 그 결과 기공 면적 $A(\geq L)$ 은 0에 가까워진다. 그것을 식 (3)에 적용하여 $C' = 1$ 을 얻는다. 그 후 식 (3)은 다음과 같다.

$$A(\geq r) = A_f \left[1 - \left(\frac{r}{L} \right)^{2-D} \right] \quad (4)$$

따라서 다공도는 다음과 같이 기술될 수 있다.

$$\Phi(\geq r) = \frac{A(\geq r)}{A_f} = 1 - \left(\frac{r}{L} \right)^{2-D} \quad (5)$$

유사하게 3차원 공간에서 기공 체적 프랙탈 모델 및 다공성 프랙탈 모델은 Menger sponge에 따라 얻어질 수 있다.

$$\frac{V(\geq r)}{V_f} = 1 - \left(1 - \frac{V(r_{\max})}{V_f}\right) \cdot \left(\frac{r}{r_{\max}}\right)^{3-D_f} \quad (6)$$

여기서 V_f 는 필드의 체적이고, $V(\geq r)$ 은 기공 직경이 r 보다 같거나 큰 기공 체적이며, D 는 3차원 공간에서 기질 프랙탈 차원이다.

$$\chi = 1 - \frac{V(\geq r)}{V_f} = \left(1 - \frac{V(r_{\max})}{V_f}\right) \cdot \left(\frac{r}{r_{\max}}\right)^{3-D_f} \quad (7)$$

여기서 χ 는 기질의 분율을 나타낸다.

2.2 시어핀스키 카펫을 이용한 2차원 열 해석 모델

가장 작은 기공의 크기에 대응하는 더 작은 셀을 정의를 함으로써 k_{eff} 는 미세구조에 대응하는 회로 다이어그램이다. 따라서 전기 및 열적 상사를 고려함으로써 열전도도 값이 계산될 수 있다.

$\bar{c}$ 와 $\bar{R}$ 가 각각 전도도와 저항이라면,

$$\bar{c} = \frac{1}{R} \quad (8)$$

$$\bar{c} = \frac{1}{R^1} + \frac{1}{R^2} + \frac{1}{R^3} \quad (9)$$

$$\bar{c} = \frac{3}{2\bar{R}_s + \bar{R}_f} \quad (10)$$

$$\bar{R} = R_{eff} \frac{l}{a} \quad (11)$$

여기서 R_{eff} , R_s , R_f , l , a 는 각각 총 저항, 고체저항, 유체저항, 재료편의 길이(length of the piece of material), 샘플의 단면적이다.

$$\frac{1}{R_{eff}} = \frac{3}{2R_s + R_f} \quad (12)$$

열전도도는

$$k_{eff} = \frac{1}{R_{eff}} \quad (13)$$

이므로

$$\frac{1}{\frac{1}{k_{eff}}} = \frac{3}{\frac{2}{k_s} + \frac{1}{k_f}} \quad (14)$$

$$k_{eff} = \frac{3}{\frac{2k_f + k_s}{k_f \times k_s}} \quad (15)$$

따라서 k_{eff} 는 다음과 같이 계산할 수 있다.

$$k_{eff} = 3 \frac{k_f \times k_s}{2k_f + k_s} \quad (16)$$

식 (16)을 사용해서 계산한 수치는 고체부분으로써 프랙탈 모델링의 다음 단계에서 사용된다. (k_s 는 이전에 계산된 k_{eff} 와 동일하다) (Fig. F3).

이러한 과정으로 n 번 반복단계에서 계산된 k_{eff} 값은 동일한 표현식을 사용함으로써 $n+1$ 단계에서 새로운 고체상태의 새로운 열전도도 수치로 대입된다. 무질서한 구조의 복잡성은 동일한 시스템에 대해서 많은 수의 가능한 다른 직렬 및 병렬로 연결형상을 처리하는 것으로 생각할 수 있다. 계산된 k_{eff} 는 실험으로 얻은 데이터와 비교가 가능한 평균값이다.

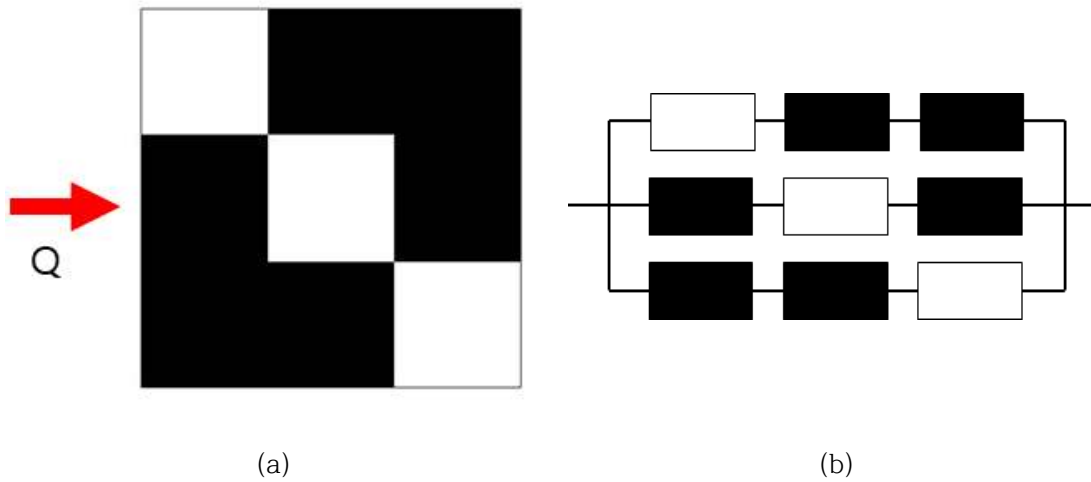


Fig. F2 thermal-electrical analogy

3. 다공성 매질사례에 대한 검증

3.1 SiC 데이터에 대한 적용

3.1.1 SiC의 포어 크기 분포

다공성 건축 자재의 다공성 및 기공 크기 분포는 재료의 열전도도에 영향을 미치는 중요한 매개 변수가 될 뿐만 아니라 기공 구조의 특성을 설명하는 중요한 매개 변수이다. 다공성 물질의 기공 크기는 주로 광학적 방법, 수은 압입 법 및 등온 흡착법과 같은 방법으로 측정된다. 기공 체적 분포(Pore volume distribution)는 크기 범위에서 기공 크기와 함께 기공 체적의 변화를 기술하는데 사용된다. 다공성 물질을 특성화하는데 있어 시스템의 기하학적 설명과 적절한 모델을 사용한 시뮬레이션은 물리적 특성과 기술적 특성의 상관관계에서 주요한 부분이다. 하지만 공극 크기 분포의 역할은 기공 분율(pore fraction)보다 적게 연구 되어 왔다. 그 이유는 아마 분포를 측정하고 기술하는 것이 매우 어렵기 때문일 것이다. 이러한 이유로 본 연구에서는 열전도도를 예측하기 위하여 완전한 공극크기분포를 고려한 독창적인 프랙탈 모델화가 제안되었다. 이 모델은 프랙탈 또는 비프랙탈 미세구조(non-fractal microstructure)를 재현할 수 있다. 또한 본 논문에서는 수은 압입법(mercury intrusion porosimetry, MIP)으로 측정한 물질의 실험데이터를 추출하여 사용하였다. 또한 다공도가 40% 내지 80%의 특성을 가지는 SiC 세라믹 및 10% 에서 30% 정도의 다공도를 가지는 concrete를 사용하여 미세 공극 구조를 재현할 수 있는 새로운 프랙탈 모델을 제안하였다. Fig. F3는 기공의 분포가 $1\mu\text{m}$ 에서 최대 꼭지점을 가지는 SiC에 대한 MIP 데이터를 사용하여 공극 크기 분포를 재구성한 그래프이다. 실험 데이터를 비선형 최소자승법을 이용하여 로그정규분포 함수로 피팅을 한 후 확률밀도함수를 사용하여 가공을 하였다. 이 모델은 다공성세라믹재료 및 콘크리트재료의 열 성능을 개선시키기 위한 미세구조 시뮬레이터로 고려될 수 있다.

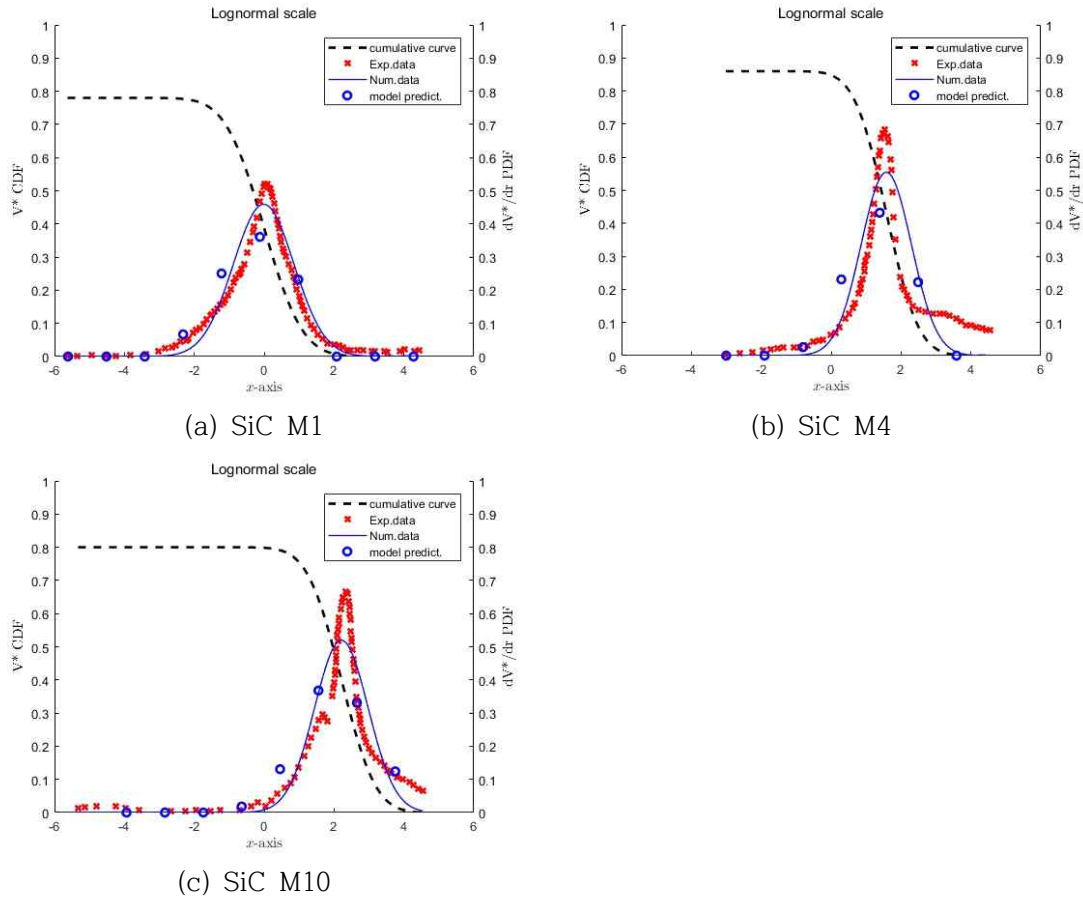
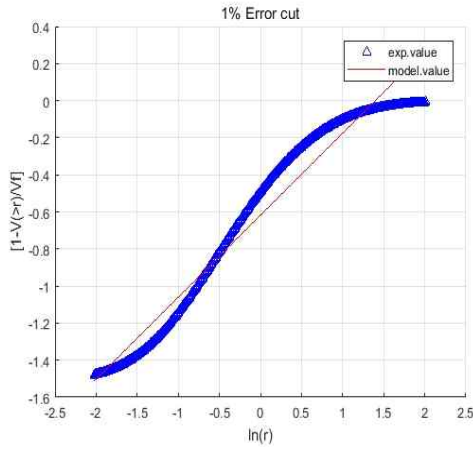


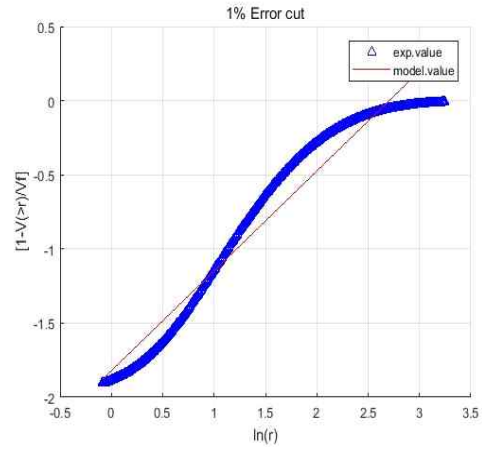
Fig. F3 Pore size distribution for SiC

3.1.2 프랙탈 차원 및 결과

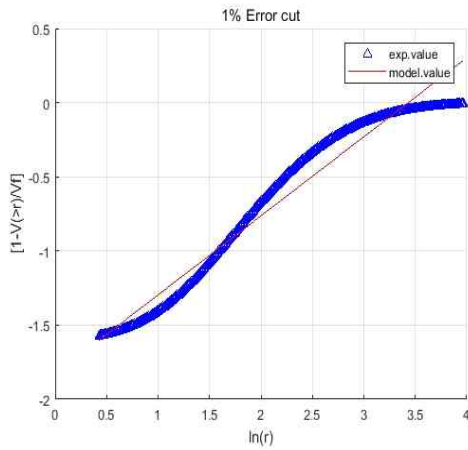
필터, 촉매 또는 축전지의 생산에 특히 중요한 역할을 하는 SiC 공극 체적 분포를 나타내는 실험데이터를 사용하여 본 연구에서 사용한 다공성 모델을 검증한다. SiC는 고온에서의 안정성 및 유체에 대한 저항으로 다공도가 40% 내지 80%의 특성을 가진다. 벨 형상의 기공 크기 분포 및 다공도에 따른 기공 크기 분포는 참조된 SiC의 표본을 특성화한다. 추출한 데이터는 Morancais 등(8)을 참조하여 MIP 실험의 결과치를 사용하여 분석하였다. 크기 분포에서 최고 피크의 기공 반경이 각 1, 4 및 $10\mu\text{m}$ 인 3개의 시스템에 대한 데이터가 처리하였고 이를 각 M1, M4, M10으로 표시한다. Shen 등(9) 및 Gao 등(10)의 원리에 따라 관측 반경(observation scale, r)에 따른 고체 질량 분율(Solid mass fraction)을 이용하여 프랙탈 차원(D_f)를 계산하고 결과의 타당성에 대해 검증한다. 공극 크기 분포를 누적 분포 곡선으로 나타낸 후 1%의 데이터 오차 범위를 제외한 유효 범위 내에서 분석을 하였다. 이는 Fig. F4에서 나타내는 바와 같이 관측 반경의 변화에 따른 고체 질량 분율을 logarithmic 선도로 나타내었다.



(a) SiC M1



(b) SiC M4



(c) SiC M10

Fig. F4 Solid fraction in relation to the pore diameter for SiC

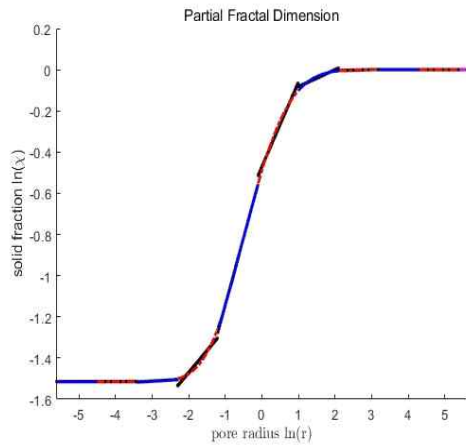
식 (7)에 의해 선형 피팅 이론에 기초하여 크고 작은 기공 범위에서 프랙탈 차원을 결정하는 것이 가능하다. 고체 질량 분율과 관측 반경의 $\log\text{-}\log$ 선도를 선형 회귀 분석을 통하여 얻어지는 직선의 기울기(k)와 프랙탈 차원(Solid fractal dimension, D_f)는 $D_f=3-k$ 와 같이 얻어진다. 이를 통해 얻어지는 D_f 를 사용하여 기공 체적 분포를 해석할 수 있는 프랙탈 미세 구조를 재현하는 모델을 형성한다. 이때의 결과치는 Table F1에 나타내었다. 결과적으로, Table F1은 현재의 SiC 재료에서 기공 구조의 프랙탈 특성을 나타낸다. 유효 기공 범위의 경우 $\log r$ 에 대한 $\log[1 - V(>r)/V_f]$ 의 각 기울기는 M1, M4 및 M10에 대해 0.4421, 0.6731 및 0.5331로 나타낸다. 해당 실험 재료의 프랙탈 차원은 각 2.5579, 2.3269 및 2.4669이다. 프랙탈 차원의 특성에 의하여 3차원의 경우 $2 < D_f < 3$ 임을 만족함을 알 수 있다. 또한 프랙탈 차원은 기공 크기 분포에서 최고 피크의 관측 반경과는 관계가 없고 오히려 물질의 다공도와 밀접한 연관이 있음을 확인할 수 있다.

Table F1 Fractal dimension and total porosity for SiC

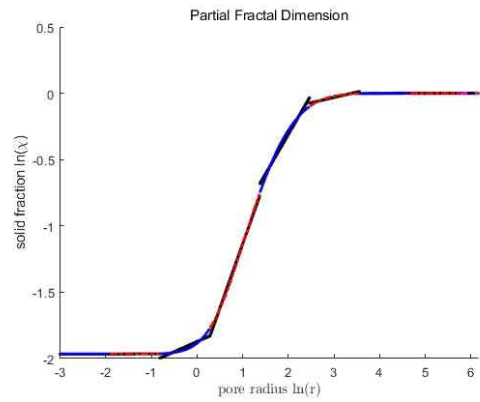
Specimen	porosity(%)	range (μm)	slope (R-square)	D _F
M1	78	0.1326-7.4351	0.4421 (0.957)	2.5579
M4	86	0.9174-25.7504	0.6731 (0.9474)	2.3269
M10	80	1.5345-52.7072	0.5331 (0.9572)	2.4669

하지만 전체 영역의 프랙탈 차원을 구하여 해석하는 방법은 한계가 있다. 이는 프랙탈 모델이 정확한 정보를 가지고 있지 않으며 공극 크기 분포를 이용하여 열전도도 예측을 하기 어렵다. 이는 새로운 방법의 열 해석 모델의 필요성을 야기한다.

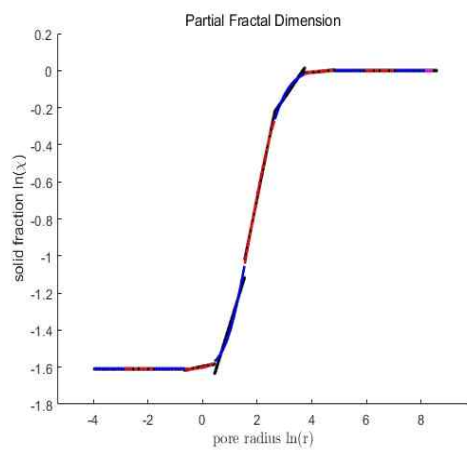
따라서 기존의 연구와는 다르게 본 연구에서는 공극 크기 분포에 따른 다공성 물질의 열 해석모델을 구현하기 위해서 전체범위의 분포가 아닌 합리적인 방법으로 구간을 나누었다. 각 구간마다 균등한 기공의 분포를 해석하고 이를 Sierpinski carpet을 이용한 합리적이고 간결한 모델을 구현하였다. 이는 Fig. F5에 나타낸 바와 같이 각 구간별 프랙탈 차원을 구하여 각 범위에 해당하는 기질과 기공의 분율을 계산하였다. 이때 나누어진 diameter는 구현하는 Sierpinski carpet 모델의 Characteristic Length와 연관이 있다. 이와 관련된 자세한 내용은 Table F2에 표시되었다. 예를 들어 M1의 경우 기공의 직경이 0.0984–0.2952 μm 사이의 범위에서 프랙탈 차원은 1.6521로 계산되었고 이는 해당 범위에서 기질과 기공의 분율이 6:3으로 분포하는 것을 의미한다. 또한 0.0984–0.8856 μm 에서는 기질과 기공의 분율이 4:5로써 기공이 차지하는 비율이 더 높은 것을 암시한다. 동일한 방법으로 M4, 및 M10에 대하여 결과를 분석할 경우, 공극 크기 분포에서 기공이 가장 많은 부분에 해당하는 기공 직경 영역에서 프랙탈 차원이 낮고 누적 기공 체적 변화가 커지는 것을 확인할 수 있다. 이는 프랙탈 차원이 1에 가까울수록 해당 영역의 기공 분율이 커지며 반대로 2에 가까울수록 기공이 차지하는 분율이 작아짐을 알 수 있다. 또한 프랙탈 차원이 2일 때 해당 영역에 기공이 존재하지 않는다. 이는 프랙탈 이론에 적합하며 본 연구에서 고안한 프랙탈 해석 모델은 기공 크기 분포를 매우 잘 해석함을 알 수 있다.



(a) SiC M1



(b) SiC M4



(c) SiC M10

Fig. F5 Fractal dimensions by dividing partial range for SiC

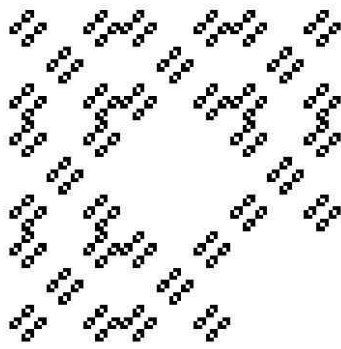
Table F2 Fractal dimension and partial ratio of pore for SiC

materials	properties					
M1	Range	0.0984-0.2952	0.8856	2.6567	7.9701	
	D_F	1.6521	1.249	1.4382	1.8029	
	Num. cell	3	5	4	2	
M4	Range	0.4463-1.3389	4.0168	12.0505	36.1515	
	D_F	1.7073	1.0174	1.303	1.8216	
	Num. cell	2	6	5	2	
M10	Range	0.526-1.5781	4.7344	14.2032	42.6097	127.829
	D_F	1.9017	1.3886	1.1919	1.6391	1.9234
	Num. cell	1	4	5	3	1

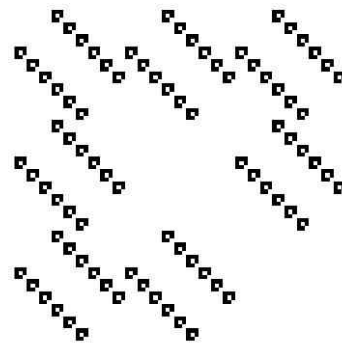
3.1.3 열 해석 모델을 이용한 열전도도 예측

열전도도의 평가는 종종 분포의 유효반경과 연관이 있다. 이것은 다공성 매질의 평균 기공 직경에 의해 표현된다. 그러나 보통 재료의 기공 크기는 매우 불균일하고 랜덤하게 나타난다. 따라서 열전도도를 예측하기 위해 평균 기공직경을 사용하는 것은 매우 심각한 계산 오류를 야기할 것이다. 따라서 본 연구의 목적은 재료의 프랙탈 또는 비프랙탈 다공성 재료에 대한 모델을 확립하는 것이다. 이러한 방식으로 전체 공극크기분포는 열전도도에 대한 예측정도를 개선시키는데 고려되어야 한다. 2.2절에서 나타낸 수식과 같이 열전도도를 계산하기 위해 전기적인 패턴으로 변환되었다. 장점은 단위 기본 형상의 자가 유사성(반복되는 과정)에 의해 초래되는 쉬운 계산방법이다. 또한 이러한 절차의 목적은 다공성 세라믹 재료의 설계를 개선시키기 위한 도구를 얻는 것이다.

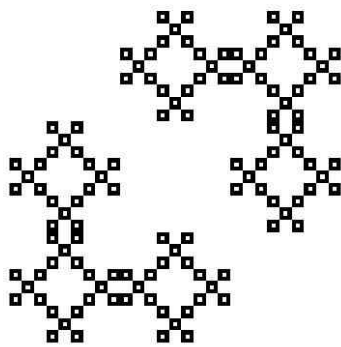
프랙탈 차원을 이용하여 Table F2에서 구한 기공의 직경에 따른 기공의 분율을 고려한 모델은 각 반복마다 식 (16)과 같이 계산될 수 있고 각 반복단계에서 계산된 k_{eff} 값을 구한다. 이 과정에서 구현할 수 있는 형상 중 일부를 Fig. F6에 구현하였다. Fig. F6는 각 물질에 해당하는 기공 직경에 따른 기공 분포를 나타낸다. 이는 열 해석 모델의 극히 일부의 형상이며 실제 열 해석 모델은 모든 Sierpinski carpet의 모든 경우를 고려하여 계산에 이용한다. 본 연구에서 제안한 열해석 모델의 결과, 다공도가 0.78, 0.86, 0.8인 SiC M1, M4 및 M10의 열전도도는 각 13.1481, 7.0407, 10.1065 [W/m·K]로 계산되어진다. 이는 다공도가 열전도도에 반비례함을 알 수 있고, 이는 매우 합리적인 결과임을 나타낸다.



(a) SiC M1



(b) SiC M4



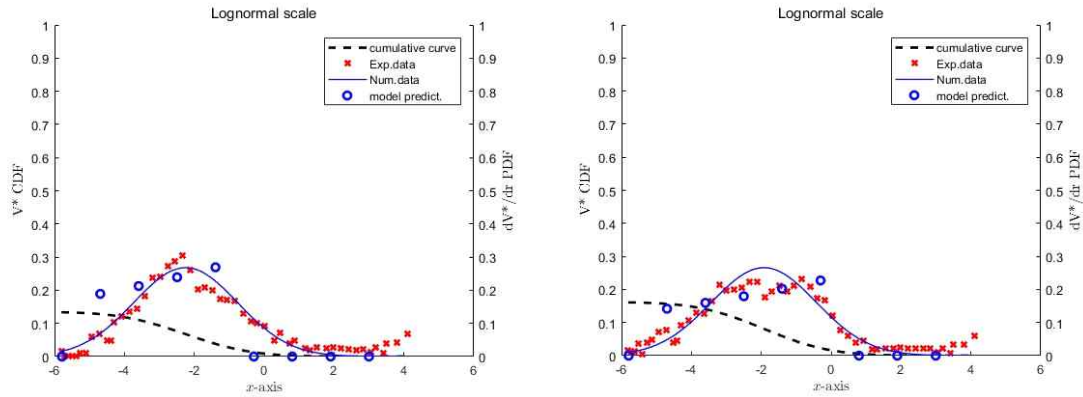
(c) SiC M10

Fig. F6 Model for SiC using Fractal Theory

3.2 시멘트 데이터에 대한 적용

3.2.1 시멘트의 포어 크기 분포

이 장에서는 앞선 SiC 실험치와 같은 방법으로 공극 크기가 작은 두 종류의 정상 콘크리트를 연구 대상으로 선정했다. 일반 콘크리트 A와 B는 내부에 흡수된 물의 비율이 다르다는 점을 제외하고는 동일한 재료로 만들어졌으므로 다공도와 기공 크기 분포가 다르게 나타난다. 일반 콘크리트의 기공 구조는 수은 압입법 (MIP)을 사용하여 분석되었고 실험 데이터는 Wang 등(6)에 의해 연구된 실험 결과치를 사용하여 분석하였다. 앞선 장의 SiC 결과치와 동일한 프로그램을 사용하여 데이터를 처리 하였으며, 이는 다공도가 낮은 다공성 물질에 대한 결과를 분석하기 위함이다.



(a) Normal cement A

(b) Normal cement B

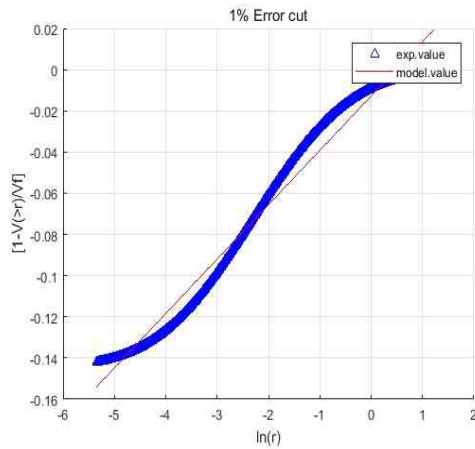
Fig. F7 Solid fraction in relation to the pore diameter for cement

Fig. F7 에 나타난 바와 같이, 수은 압입법 (MIP)을 사용하여 정상 콘크리트 A 및 B의 기공 크기 및 분포를 분석 하였다. 일반 콘크리트의 내부 기공 직경은 비교적 작으며 누적 분포 곡선에서도 동일한 패턴이 관찰될 수 있다. 누적 분포 곡선은 미시적 및 거시적 규모(microscopic and macroscopic scale)에서 매끄럽지만 반구 규모에서는 누적 기공 부피가 기공 크기가 감소함에 따라 급격히 증가한다. 따라서 일반 콘크리트의 대부분의 기공은 중간 크기(mesoscale)이며 주로 $0.01\text{--}10\mu\text{m}$ 의 크기 범위에 분포한다.

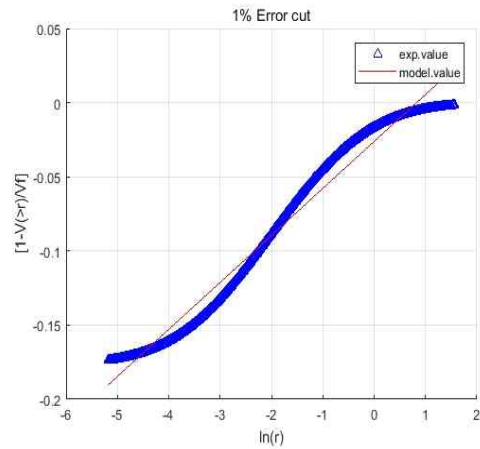
3.2.2 프랙탈 차원 및 결과

특정 크기의 스케일에서, 실제 다공성 물질의 상이한 위치에서 기공 크기 및 기공 분포의 불균일성이 존재한다. 이러한 불균일성은 서로 다른 표본의 프랙탈 차원 간의 차이를 초래한다. 따라서 다공성 물질의 특성 (프랙탈 차원, 다공성 및 열전도도 등)의 신뢰성 있는 예측을 얻기 위해서는 여러 위치에서 프랙탈 분석 및 평균화가 수행 되어야 한다. 시멘트의 프랙탈 차원은 다공성 물질의 단면에서 복잡하게 분포되어있는 기공의 유효 공간을 반영하며 다공성 물질의 내부 공간의 불규칙성을 정량화하는 중요한 매개 변수이다. 재료의 다공성 및 기공 크기 분포는 재료의 프랙탈 차원에 중요한 영향을 준다.

샘플의 프랙탈 차원은 SiC 데이터 처리와 마찬가지로 Fig. F7의 적합 직선의 기울기로부터 얻을 수 있으며, 재료에 대한 물리적 특성치 및 프랙탈 차원은 Table F3에 나타내었다. Table F3에서 볼 수 있듯이, 다공도가 커짐에 따라 기공 크기 분포 범위가 커지며 유효 범위의 프랙탈 차원이 더 작아진다. 이것은 재료 단면의 공극이 더 복잡해지는 것을 의미한다.



(a) Normal cement A



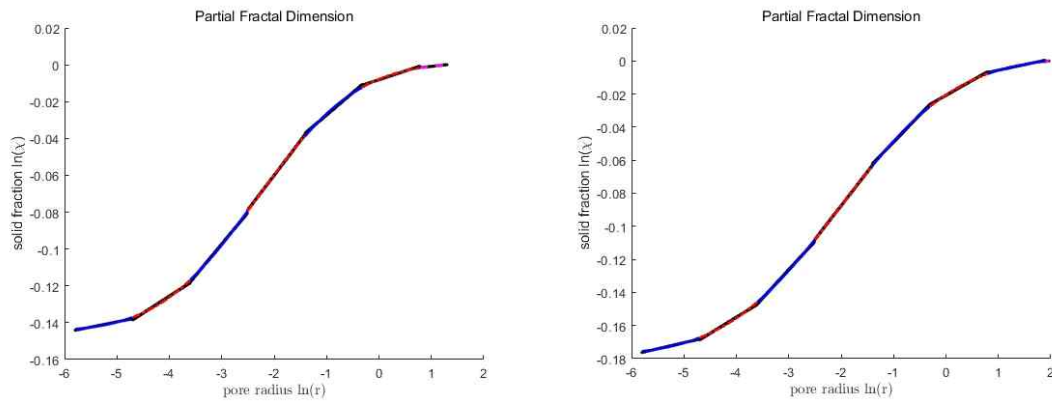
(b) Normal cement B

Fig. F8 Solid fraction in relation to the pore diameter for cement

Table F3 Fractal dimension and total porosity for cement

Specimen	porosity(%)	range (μm)	slope (R-square)	D_f
cement A	13.36	0.0047-3.4051	0.0264 (0.9739)	2.9736
cement B	16.1	0.0056-4.7838	0.0317 (0.9736)	2.9683

하지만 SiC의 데이터와 마찬가지로 다공성 물질의 특성을 해석하고 예측하기 위해 기공 직경의 전체영역을 포함하는 하나의 프랙탈 차원은 한계가 있다. 따라서 본 연구에서 제안한 열해석 모델을 이용하여 같은 Normal cement에 대하여 물리적 특성을 예측하고자 한다. 이는 Fig. F9로 확인할 수 있으며, 자세한 데이터 분석은 Table F4에 정리되어있다. Fig. F8과 Fig. F9를 비교하였을 때, 전체 영역의 프랙탈 차원을 구하는 기존의 방법과는 달리 본 연구에서는 기공의 직경별 구간을 합리적인 방법으로 나눠 각 영역에 관한 프랙탈 차원을 구하여 해석하였다. 예를 들어 Normal cement A에 관하여 기공 직경이 $0.0031 - 60.29\mu\text{m}$ 인 기공분포에 대하여 해석을 하였다. 식 (7)의 관계에 의해서 Fig. F9에서 구한 각 구간별 직선의 기울기를 사용하여 프랙탈 차원을 계산하였다. 그 결과 Table F4의 프랙탈 차원을 구하였고 이때 D_f 는 2와 3사이의 매우 합당한 수치를 가진다. SiC의 결과와 비교를 하였을 때 프랙탈 차원이 2에 가깝게 분포되며 이는 전체 다공도가 시멘트의 경우 매우 낮게 측정이 되었기 때문이다. 또한 제시된 모델에서 각 구간별 균등한 기공을 재구현한다. 이때 재구현되는 기공의 넓이 비($2-D$)를 Table F4의 number of cell로 표시하였다. 이때 num. cell값이 1일 때 Sierpinski carpet에서 9등분된 subregions중 1개의 영역이 기공에 해당하며 나머지 9개의 사각형은 기질을 표현한다. Fig. F10에 나타나 있는 sierpinski carpet모델은 cement A와 B에 해당하는 기공과 기질의 비를 고려하여 재구현한 모델이다.



(a) Normal cement A

(b) Normal cement B

Fig. F9 Fractal dimensions by dividing partial range for cement

Table F4 Fractal dimension and partial ratio of pore for cement

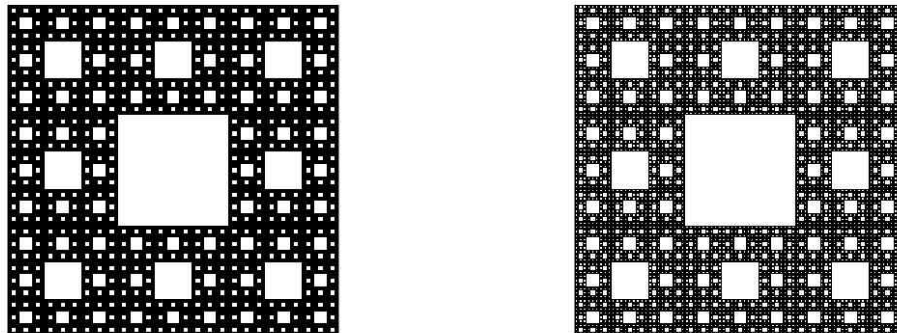
materials	properties									
cement A	Range	0.0031-0.0092	0.0276	0.0827	0.2481	0.7443	2.233	6.6991	20.097	60.291
	D_F	1.9681	1.9305	1.8947	1.8889	1.9175	1.9566	1.9838	1.9958	1.9992
	cell	0	1	1	1	1	0	0	0	0
cement B	Range	0.0030-0.0091	0.0274	0.0821	0.2462	0.7386	2.2159	6.6478	19.943	59.830
	D_F	1.9724	1.9338	1.8894	1.8712	1.8941	1.938	1.9741	1.9923	1.9984
	cell	0	1	1	1	1	1	0	0	0

3.2.3 열 해석 모델을 이용한 열전도도 예측

최근 수십 년 동안 지구온난화, 기상재해 등으로 인해 단열 재료에 대한 관심이 꾸준히 증가하는 추세이다. 시멘트 기반 품은 상당한 단열성, 생산 용이성, 자기 압축성, 음향 특성 및 포졸란 혼합물과 같은 부산물의 잠재적 가능성으로 인해 미래의 재료로 부상했다. 시멘트 품은 포틀랜드 시멘트 페이스트로 이루어져 있으며 추가 기공 구조는 공기 방울을 도입하여 만들어진다. 기존의 콘크리트에서는 통계적 모델이 개발되어 기계적 및 물리적 특성을 예측한다. 상대적으로 시멘트에 대한 이러한 예측식의 일반화는 거의 시도되지 않았다. 예를 들면 Kearsley는 통계 분석을 사용하여 시멘트의 압축 강도를 예측하는 등식을 도출했으나 시멘트의 열전도도를 예측하기 위해 지금까지 개발된 수학적 표현식은 거의 없다.

SiC 데이터의 열전도도 분석과 마찬가지로 프랙탈 차원을 이용한 모델로부터 계산된 결과치를 Table F4에 정리하였다. 또한 각 구간별 프랙탈 차원을 이용하여 구현할 수 있는 형상을 Fig. F9에 구현하였다. 본 연구에서 개발한 열해석 모델의 결과, 다공도가 0.13, 0.16인 Normal cement에 대한 열전도도는 각 1.4494 및 1.3937 [W/m·K]로 계산되어

진다. 이는 앞선 데이터 분석 결과와 마찬가지로 다공도가 열전도도에 반비례함을 알 수 있고 합리적인 결과를 의미한다.



(a) Normal cement A

(b) Normal cement B

Fig. F10 Solid fraction in relation to the pore diameter for cement

3.3 나노 셀룰러 폼 데이터에 대한 적용

3.3.1 나노 셀룰러 폼의 포어 크기 분포

나노 셀 폼에서 예상되는 고유한 물성을 활용하여 단열재 및 방음재를 포함하는 여러 분야에서 해결해야 할 한계를 해결하는 데 도움이 될 수 있고 foam science의 새로운 미개척 분야를 구상할 것으로 예상된다(costeux, 2014). 예를 들어 작은 셀 크기 (<200nm) 및 높은 다공도(>95%)인 폴리머 폼은 현재 산업 표준이상으로 절연 효율을 크게 향상시킬 것으로 기대된다(Notario 등, 2014.; Forest 등, 2014). 그러나 폴리머 발포 공정은 신속한 재료 수송 이외에 폴리머+발포제의 열역학적 물성의 복잡한 상호 의존성을 특징으로 한다. 열역학적 및 수송 현상을 지배하는 매커니즘을 이해하는 것은 열가소성 폼의 셀 크기 및 셀 수 밀도(cell number density)를 효과적으로 제어하는데 중요하다.

열해석 모델링에 사용한 실험데이터는 각 온도 및 압력에 해당하는 기체가 포함된, MMA-EA9라는 9중량% ethyl-acrylate(에틸아크릴레이트, EA)가 포함된 methyl-methacrylate(메틸-메타크릴레이트, MMA)의 코폴리머를 발포한 폴리머/가스 발포품 시스템에 대한 것이다. 다공도가 0.672인 copolymer는 각 30Mpa 35℃, 30Mpa 55℃, 36Mpa 35℃, 36Mpa 55℃인 경우 기공 크기 분포를 Fig. F11에 도시하였다. 각 물질의 기공 분포는 압력에 의한 영향보다 온도에 의한 영향이 크고 온도가 높은 물질일수록 평균 기공 직경이 크며 분산이 낮음을 알 수 있다. 이 물질을 사용하여 개선된 2차원 열 해석 모델을 적용하여 분석하였다. MMA-EA9 copolymer는 기존 물질들과 달리 pore의 diameter의 단위가 [nm]이고 이는 분석 전 raw 데이터를 가공하지 않고 사용하기 위함이다. Fig. F11에서 붉은색 x점은 실험결과 데이터이고 이를 로그 정규 분포로 피팅을 한다. 이 결과 검은 점선의 누적 체적 분포를 구할 수 있고 피팅한 확률 밀도 함수를 이용하여 각 구간별 기공의 분포를 확인할 수 있다. 이 데이터를 바탕으로 본 연구에서 제안한 2차원 Sierpinski carpet을 이용하여 기공 크기 분포를 재해석한 결과는 그림에서 파란색 o점으

로 표시되었다. 이는 모델 예측치는 온도가 55℃ 보다 35℃ 일 때 원래 실험데이터와 더 잘 일치함을 알 수 있다. 기존 SiC 및 Normal cement와 비교할 때, copolymer 실험 데이터는 nano-scale의 기공을 해석하며 기공이 분포되어있는 관측범위 또한 작기 때문에 기존의 해석 모델들보다 낮은 정확성을 가진다.

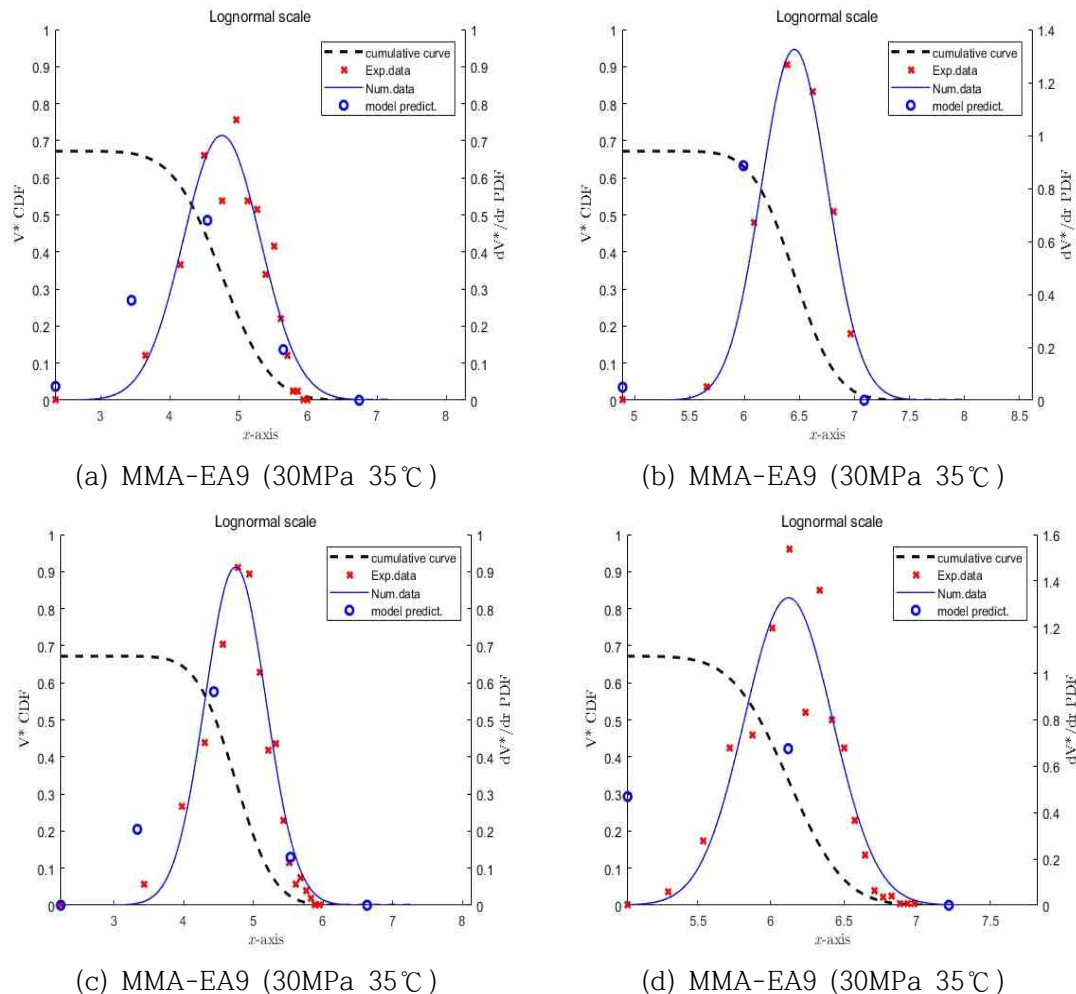
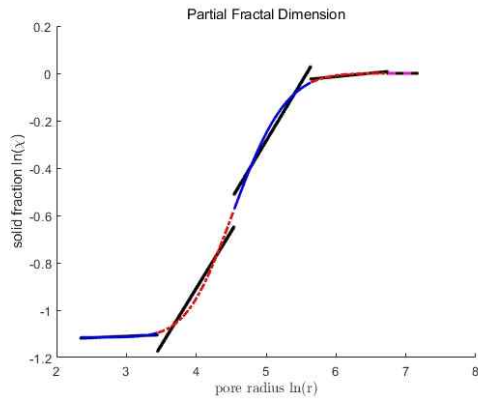


Fig. F11 Pore size distribution for MMA-EA9

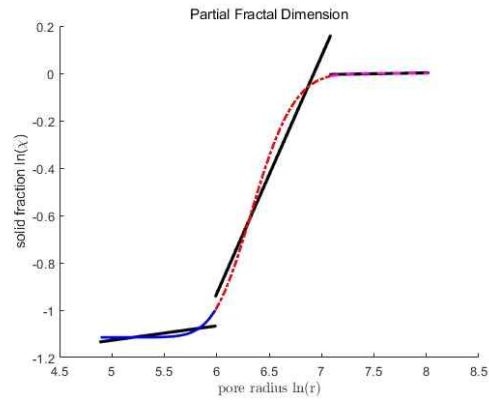
3.3.2 프랙탈 차원 및 결과

본 연구에서 제안한 열 해석 모델을 이용하여 같은 MMA-EA9와 같은 다공성 물질에 대하여 물리적 특성을 예측하고자 한다. 이는 Fig. F12로 확인할 수 있으며, 자세한 데이터 분석은 Table F5에 정리되어있다. 기존의 데이터 분석과 마찬가지로 식 (7)의 관계에 의해서 Fig. F12에서 구한 각 구간별 직선의 기울기를 사용하여 프랙탈 차원을 계산하였다. 그 결과 Table F5의 프랙탈 차원을 구하였고 이때 D_F 는 2와 3 사이의 매우 합당한 수치를 가진다. 하지만 Fig. F12에 보여지는 바와 같이 각 관측 영역별 solid fraction을 선형 보간하여 구한 직선은 본래 실험데이터를 정확하게 해석하지 못한다. 이는 각 구간별 least square로 구한 선형 직선의 높은 R-square 값을 통하여 유추할 수 있다. Table

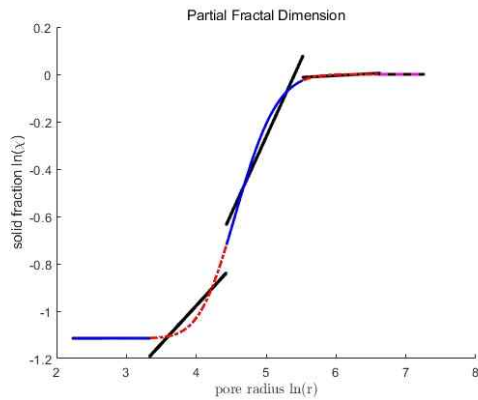
F5에서 확인 가능하듯이 온도가 높은 copolymer B 및 D의 경우 해석할 수 있는 프랙탈 범위가 2구간이다. 이 데이터는 Fig. F12에서 확인할 수 있듯이 원래 데이터와 잘 일치하지 않는다. 해석 가능한 기공의 직경 영역이 작을 때, (즉, 관측 영역의 range가 작을 때) 제안된 열 해석 모델의 결과가 실험치와 불일치하지만 기존의 연구들에서 전체 범위의 프랙탈 차원으로 해석한 결과보다는 정확하다.



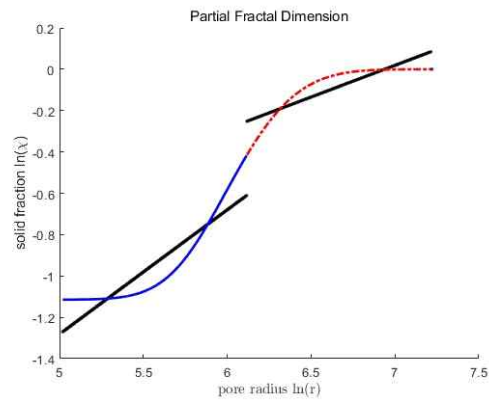
(a) MMA-EA9 (30MPa 35°C)



(b) MMA-EA9 (30MPa 35°C)



(c) MMA-EA9 (36MPa 35°C)



(d) MMA-EA9 (36MPa 35°C)

Fig. F12 Fractal dimensions by dividing partial range for MMA-EA9

Table F5 Fractal dimension and partial ratio of pore for MMA-EA9

materials	properties				
copolymer A	Range	0.0105-0.0314	0.0941	0.2823	0.847
	D _F	1.9467	1.3822	1.3754	1.8087
	Num. cell	1	4	4	2
copolymer B	Range	0.1332-0.3995	1.1985		
	D _F	1.8453	1.0024		
	Num. cell	1	6		
copolymer C	Range	28.1-84.3	253	758.9	
	D _F	1.4421	1.3221	1.9251	
	Num. cell	4	5	1	
copolymer D	Range	151.3209-454	1361.9		
	D _F	1.2875	1.5453		
	Num. cell	5	4		

3.3.3 열 해석 모델을 이용한 열전도도 예측

이전에서 다공성 물질의 열전도도 데이터 분석과 마찬가지로 프랙탈 차원을 이용한 모델로부터 계산된 결과치는 Table F5에 정리하였다. 적은 데이터 구간 수에서 많은 기공을 해석해야하므로 기존에 분석한 다공성 물질보다 각 구간별 number of cell이 많음을 알 수 있다. 압력과 온도가 다른 각 copolymer는 다공도가 같으므로 기공 크기 분포에 따른 열전도도 비교가 가능하다. 열 해석 모델의 결과, 다공도가 0.672인 copolymer는 30MPa 35℃의 경우 0.051 [W/m·K], 30MPa 55℃의 경우 0.0454 [W/m·K], 36MPa 35℃의 경우 0.0507[W/m·K], 36MPa 55℃의 경우 0.0485 [W/m·K]로 계산된다. 이는 같은 온도에서 온도가 높을수록 열전도도가 낮아지고 압력이 높을수록 열전도도는 증가하는 경향을 나타낸다. 이 결과는 명시적으로는 온도와 압력에 의한 열전도도의 변화이다. 하지만 온도와 압력에 의해 기공 크기의 분포가 변하기 때문에 열전도도가 변한다. 비록 관측 범위가 좁아 해석할 수 있는 프랙탈 차원의 정확성이 떨어지더라도 기공 크기 분포에 따라 열전도도가 달라지는 사실은 확인할 수 있다.

3.4 폴리머 폼 데이터에 대한 적용

3.4.1 폴리머 폼의 포어 크기 분포

각 물질의 기공 분포는 압력에 의한 영향보다 온도에 의한 영향이 크고 온도가 높은 물질일수록 평균 기공 직경이 크며 분산이 낮음을 알 수 있다. 이 물질을 사용하여 개선된 2차원 열 해석 모델을 적용하여 분석하였다. Fig. F13에서 붉은색 x점은 실험결과 데이터이고 이를 로그노말함수로 피팅을 한다. 이 결과 검은 점선의 누적 체적 분포를 구할 수 있고 피팅한 확률 밀도 함수를 이용하여 각 구간별 기공의 분포를 확인할 수 있다. 이 데이터를 바탕으로 본 연구에서 제안한 2차원 Sierpinski carpet을 이용하여 기공 크

기 분포를 재해석한 결과는 그림에서 파란색 o점으로 표시되었다. 전체 기공의 분포를 해석하기 위해 나누어진 기공 직경별 분포는 전체 구간 $0.0125\text{--}27.306\mu\text{m}$ 을 7구간으로 나누어 해석되었다. 하지만 7개의 구간 중 기질과 기공 간의 분율을 가질 수 있는 $0.1124\text{--}0.3371\mu\text{m}$ 및 $0.3371\text{--}1.0113\mu\text{m}$ 를 Table F6에서 확인할 수 있고, 이는 Fig. F13에 파란색 o점으로 도시되었다.

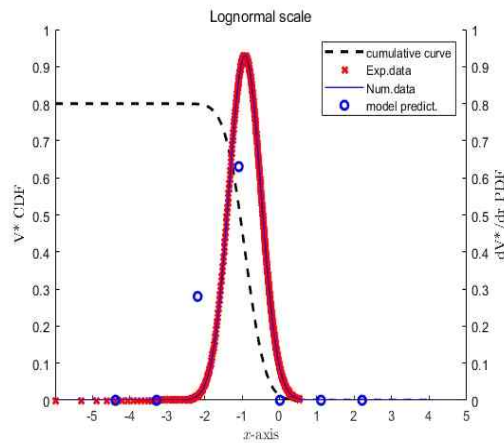


Fig. F13 Pore size distribution for polymer foam

3.4.2 프랙탈 차원 및 결과

3.4.1의 polymer foams의 기공 크기 분포를 해석한 것처럼 프랙탈 차원은 Table F6에 나타나있는 7개의 구간영역으로 나뉜다. Fig. F14에 나타낸 것처럼 7개의 구간영역을 선형보간하여 기울기를 구한다. 식 (7)의 관계에 의해 solid fraction vs pore radius의 logarithmic 기울기 s 는 $D_F = 2 - s$ 의 관계를 나타낼 수 있으며 계산되는 결과는 1과 2 사이의 값으로 분포된다. 프랙탈 차원이 2에 가까울수록 기질, 1에 가까울수록 기공의 성질을 보이며 solid fraction의 변화율이 큰 구간 $0.1124\text{--}0.3371\mu\text{m}$ 및 $0.3371\text{--}1.0113\mu\text{m}$ 에서 프랙탈 차원은 각 1.1616 및 1.2434로 계산되었다. 이것은 특성길이가 $0.3371\mu\text{m}$ 인 넓이에 기공 반경이 $0.1124\mu\text{m}$ 인 기공이 5/9의 비율로 존재함을 의미하고, 구간 $0.3371\text{--}1.0113\mu\text{m}$ 에서도 같은 방법으로 해석될 수 있다. 앞선 nano-cellular foams와 마찬가지로 해석 가능한 기공의 직경 영역이 작기 때문에, 제안된 열 해석 모델의 결과가 실험데이터와 잘 일치하지 않는 것으로 나타났다. 따라서 프랙탈 이론 모델을 포어 분포 해석에 적용할 때 포어 크기 분포 영역이 좁을 경우, 많은 한계점을 갖게 되는 방법이므로 주의를 기울여야 한다. 향후 이처럼 포어 크기 분포 영역이 좁은 경우에 대한 많은 개선 연구가 필요하다.

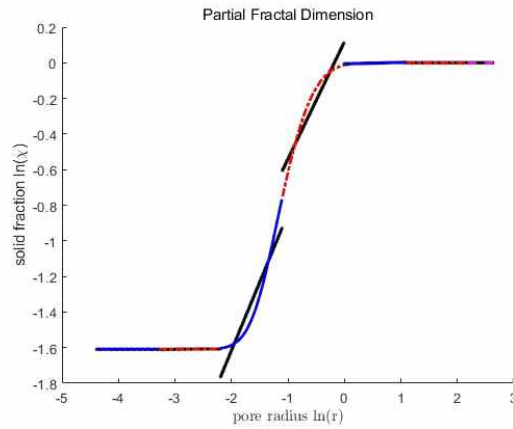


Fig. F14 Pore size distribution for polymer foam

Table F6 Fractal dimension and partial ratio of pore for polymer foams

materials	properties							
polymer foams	Range	12.5 -3.75(nm)	0.1124(μm)	0.3371	1.0113	3.034	9.1021	27.306
	D_F	2	1.9802	1.1616	1.2434	1.9612	1.9999	2
	Num.cell	0	0	5	5	0	0	0

4. 참고문헌 (References)

- (1) Mandelbrot, B. B., 1983, "The fractal geometry of nature", American journal of physics, Vol.51, Issue 286, pp.168–180.
- (2) Yu, B., Cheng, P., 2002, "A fractal permeability model for bi dispersed porous media", Int. Journal of Heat and Mass Transfer, Vol.45, pp.2983–2993.
- (3) Shi, Y., Xiao, J., Pan, M., Yuan, R., 2006, "A fractal permeability model for the gas diffusion layer of PEM fuel cells", Journal of Power Sources, Vol.160, pp.277–283.
- (4) Xu, P., Yu, Bo., 2008, "Developing a new form of permeability and Kozeny–Carman constant for homogeneous porous media by means of fractal geometry", Advances in Water Resources Vol.31, pp.74–81.
- (5) Feng, Y., Yu, B., Zou, M., Xu, P., 2003, "A generalized model for the effective thermal conductivity of unsaturated porous media based on self similarity", Journal of Porous Media, Vol.10, pp.551–567.
- (6) Wang, Y., Ma, C., Liu, Yanfeng., Wang, D., Liu, J., 2018, "A model for the

effective thermal conductivity of moist porous building materials based on fractal theory", *Int. Journal of Heat and Mass Transfer*, Vol.125, pp.387–399.

(7) G Pia, G., Sanna, I., 2013, "Intermingled fractal units model and electrical equivalence fractal approach for prediction of thermal conductivity of porous materials", *Applied Thermal Eng.*, Vol.61, pp.186–192.

(8) A Morancais, F., D., J., "High porosity SiC ceramics prepared via a process involving", *Journal of the European Ceramic Society.*, Vol.23, pp.1949–1956.

an SHS stage

(9) Shen, Li, Cui, Feng, 2018, "Improvement of fractal model for porosity and permeability in porous materials", *Int. Journal of Heat and Mass Transfer*, Vol.121, pp.1307–1315.

(10) Gao , Feng, Jiang, 2018, "Analytical and numerical modeling of elastic moduli for cement based composites with solid mass fractal model", *Construction and Building Materials*, Vol.172, pp.330–339.

주 의

1. 이 최종보고서는 국토교통부에서 시행한 국토교통기술촉진연구사업의 연구보고서입니다.
2. 이 최종보고서 내용을 발표하는 때에는 반드시 국토교통부에서 시행한 사업의 연구개발성과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가과학기술 기밀 유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 안 됩니다.