

분말사출성형체에서 에탄올에 의한 폴리에틸렌글리콜의 용매추출

조대식

국립상주대학교 신소재공학과

(2001년 3월 24일 접수)

Solvent Extraction of Polyethylene Glycol by Ethanol in Powder Injection Molded Compacts

Tae Sik Cho

Department of Materials Science and Engineering, Sangju National University, Sangju 742-711, Korea

†e-mail : tscho@sangju.ac.kr

(Received March 24, 2001)

요약: 에탄올에 의한 폴리에틸렌글리콜 (PEG)의 용매추출법이 Sr-페라이트/PEG/carnauba wax/HDPE로 구성된 분말사출성형체에서 연구되었다. 에탄올에 의한 PEG의 추출율은 용매의 온도에 민감하게 비례하나, PEG의 첨가량, PEG의 분자량, 그리고 시편의 두께에는 반비례한다. 에탄올에 의한 PEG의 효과적인 용매추출은 70 °C의 용매온도, 30%의 PEG 첨가량, 400 g/mol의 PEG 분자량에서 가능하였다. 용매추출의 초기단계에서 에탄올에 의한 PEG의 추출율은 추출 시간의 제곱근과 정비례관계를 갖지 않으므로 Fickian 거동을 나타내지 않는다. 그러나 180분 이상의 용매추출시간에서 PEG의 추출율은 Fickian 거동을 따른다. 에탄올에 의한 PEG의 추출속도는 상용화가 가능한 수준인 약 $1.0 \times 10^{-6} \text{ g/cm}^2\text{sec}$ 를 나타낸다.

ABSTRACT: The solvent extraction of polyethylene glycol (PEG) by ethanol has been studied for the powder injection molded compacts of Sr-ferrite/PEG/carnauba wax/HDPE. The extraction rate of PEG is sensitively proportional to the solvent temperature whereas it is inversely proportional to the contents of PEG, the molecular weight of PEG, and the specimen thickness. The high extraction rate of PEG is achieved under the following conditions: solvent temperature of 70 °C, PEG contents of 30%, and PEG molecular weight of 400 g/mol. In the early stage of solvent extraction, the non-linear relationship between the extraction rate and the square root of the extraction time indicates that the extraction of PEG does not follow the Fickian behavior. At extraction times longer than 180 min, however, the extraction of PEG follows the Fickian behavior. The extraction rate of PEG by ethanol is about $1.0 \times 10^{-6} \text{ g/cm}^2\text{sec}$ enough for common applications.

Keywords: powder injection molding, solvent extraction, ethanol, polyethylene glycol (PEG).

서 론

분말사출성형 기술은 무기분말과 유기결합제를 혼합하여 사출성형한 다음 결합제를 제거하고 소결하는 공정으로서, 3차원적으로 복잡한 형상의 정밀부품을 후가공없이 제조할 수 있는 새로운 분말성형기술이

다.^{1,2} 대표적인 분말사출성형 기술은 저분자량 왁스류와 고분자량 열가소성수지의 다성분계 결합제를 주성분으로 하는 WITEC공정과³ 수용성 메틸셀룰로오스의 겔화를 이용하는 Rivers공정 등이 있다.⁴

WITEC공정에서 결합제의 제거방법은 저분자량 왁스류를 용매추출법으로 먼저 제거한 후, 고분자량

잔류결합제를 열분해법으로 제거하는 방법이 주로 사용되고 있다.³ 열분해법은 결합제의 급격한 분해로 성형체에 균열이나 부풀음과 같은 결함들이 발생하므로, 먼저 용매추출법으로 성형체의 내부에 연속적인 충분한 기공을 형성시키는 것이 필요하다.⁵ 그러나 기존의 용매추출법에서는 헵탄,⁶ 트리클로로에탄, 트리클로로에틸렌, 염화메틸렌 등이 사용되고 있으며, 이들 할로겐화물은 프레온과 함께 오존층 보존과 지하수 보존 차원에서 규제가 강화되고 있다.⁷ 규제강화는 이들 용매의 사용량의 제한과 가격상승을 불러오는 요인이 되며, 특히 용매추출법을 채용하고 있는 관련 산업체로서는 사활이 걸린 문제이다.⁷ 따라서 환경오염을 줄이기 위한 대체물질들을 모색하는 차원에서 에탄올이나 물에 용해가 가능한 결합제인 폴리에틸렌글리콜 (polyethylene glycol; PEG), 폴리비닐부티랄, 그리고 폴리에틸렌옥사이드 등을 사용한 새로운 용매추출법에 관한 연구개발의 필요성이 부각되고 있다.⁷

본 연구의 목적은 환경오염을 줄이기 위한 새로운 용매추출법에 관한 연구로서, 분말사출성형체에서 에탄올에 의한 PEG의 용매추출을 연구하는데 있다. 에탄올에 의한 PEG의 추출율은 용매온도, PEG의 첨가량, PEG의 분자량, 그리고 시편두께를 변화시켜가면서 조사되었다. 이러한 결과로부터 분말사출성형체에서 에탄올에 의한 PEG의 용매추출거동을 규명하고자 하였다.

실 험

재 료. Sr-페라이트 자성분말은 약 1.0 μm 의 평균 입도를 갖는 단자구 상태의 이방성 자성분말을 사용하였다. 분말사출성형용 결합제는 에탄올에 의한 용매추출법으로 제거되는 PEG, 일반적으로 열분해법으로 제거되는 저분자량 carnauba wax (CW)와 고분자량 HDPE로 구성된 3성분계 결합제를 사용하였다. PEG는 분자량이 서로 다른 일본 SANYO사 (400, 600, 1500)의 제품, CW는 독일 Kahl사 (grade 2442)의 제품, 그리고 HDPE는 호남석유화학의 제품 (grade 5200B)을 사용하였다. 본 실험에 사용된 분말사출성형용 여러 가지 결합제 및 용매의 주요물성은 Table 1에 나타내었다.

시편제조. 진공건조 오븐에서 충분히 건조된 Sr-

Table 1. The Properties of Binders and Solvents

	PEG (A)	PEG (B)	PEG (C)	CW	HDPE	ethanol	water
melting point (°C)	4~8	20~25	44~48	87	132	-114.5	0
boiling point (°C)	-	-	-	-	-	78.5	100
solubility parameter δ (cal/cm ³) ^{1/2}	14.6	14.6	14.6	7.9	7.9	12.7	23.4
density (g/cm ³ , 25 °C)	1.128	1.128	1.210	0.970	0.964	0.789	1.000
molecular weight (g/mol)	400	600	1500	1400	40000 ^a	46	18

^a The number average molecular weight.

페라이트 자성분말, PEG, CW 및 HDPE는 Z-blade 혼합기를 사용하여 150~170 °C 온도범위에서 2시간 동안 혼합되었다. Sr-페라이트 자성분말의 충전율은 임계충전율 (89 wt%) 이하인 87 wt%이고, 3성분계 결합제의 충전율은 13 wt%로 일정하게 유지하였다. PEG/CW/HDPE 결합제의 혼합조성비는 20/40/40, 30/35/35, 40/30/30 wt%이었다. 혼합된 시료는 펠렛화하여 자체 제작한 램형 사출기로 160~200 °C의 온도범위에서 사출성형되었다. 사출성형시 자기특성 향상을 목적으로 이방성 자성분말을 원하는 방향으로 배향시키기 위하여 외부에서 4 kOe의 자기장을 인가하였다. 한 번의 길이가 약 10 mm인 육면체 형태의 분말사출성형체 시편의 크기는 마이크로미터로 정확하게 측정되었다.

에탄올에 의한 PEG의 추출속도 측정. 분말사출성형체 시편의 초기질량은 진공건조 오븐을 사용하여 80 °C에서 3시간 동안 건조한 후 측정되었다. 시편은 100 g의 에탄올이 채워진 밀폐된 시료병에 넣어 일정한 추출온도가 유지되는 항온조에서 적정시간 유지되었다. PEG의 용매추출이 진행된 후 시편의 나중질량은 진공건조 오븐을 사용하여 80 °C에서 5시간 동안 시편 속에 존재하는 에탄올을 충분히 제거한 후 측정되었다. 에탄올에 의한 PEG의 추출량은 시편의 초기질량과 나중질량의 차이인 식 (1)에 해당된다. 그러므로 에탄올에 의한 PEG의 추출속도는 단위시간과 단위면적에서의 PEG의 추출량인 식 (2)에 해당된다.

$$(\text{PEG의 추출량}) = (\text{추출 전 시편질량}) - (\text{추출 후 시편질량}) \quad (1)$$

$$(\text{PEG의 추출속도}) = (\text{PEG의 추출량}) / [(\text{추출시간})(\text{시편의 면적})] \quad (2)$$

PEG의 추출량과 추출속도는 에탄올의 온도 (50, 60, 70 °C), PEG의 첨가량 (20, 30, 40 wt%), PEG의 분자량 (400, 600, 1500 g/mol), 그리고 시편의 두께 (3, 6, 9 mm)를 변화시켜 가면서 측정되었다.

결과 및 고찰

Sr-페라이트/PEG/CW/HDPE로 구성된 분말사출성형체에서 에탄올에 의한 PEG의 용매추출거동은 다음의 2가지 과정으로 구분하여 이해되어질 수 있다. 먼저 에탄올 용매가 분말사출성형체 내부의 PEG 분자사이로 침투하는 에탄올의 확산과정과 용해된 각각의 PEG 분자가 분말사출성형체 밖으로 추출되는 PEG의 확산과정으로 고려될 수 있다.^{6,8} PEG는 에탄올에 의한 용매추출법으로 제거되었으나, 다음 단계인 열분해법으로 제거되는 CW와 HDPE 결합체는 에탄올에 의한 용매추출시 성형체 밖으로 추출되지 않음을 실험적으로 확인하였다. 이는 PEG의 용해도 인자는 에탄올의 용해도 인자인 $12.7 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 과 유사한 $14.6 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 인 반면에, CW와 HDPE의 용해도 인자는 에탄올의 용해도 인자보다 4.8이 작은 $7.9 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 의 값을 갖기 때문이다.⁹ 즉, 일반적으로 중합체와 용매의 용해도 인자의 차이가 1.7~2.0로 작으면 용해가 일어날 수 있고, 이 값보다 크면 용해가 일어나지 않는다는 결과와도 잘 일치한다.⁸ 그러므로 Sr-페라이트/PEG/CW/HDPE로 구성된 분말사출성형체에서 에탄올에 의한 PEG의 추출량은 CW와 HDPE의 추출 영향을 고려하지 않고 측정하는 것이 가능하였다.

용매추출법에서 적절한 추출온도에 대한 연구는 분말사출성형체의 형상을 안정하게 유지하면서 결합체를 빠르게 제거하기 위하여 필요하다. Figure 1에서 보듯이 3 mm 두께를 가진 PEG(30)/CW(35)/HDPE(35) 결합체조성의 시편에서 에탄올의 온도가 증가하면 PEG의 추출율은 급격히 증가하는 결과를 나타내었다. 180분의 용매추출시간에서 에탄올의 온도가 50 °C에서 70 °C로 증가하면 PEG의 추출율은

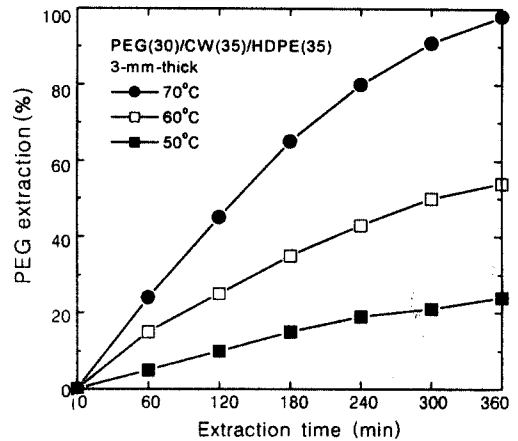


Figure 1. The % extraction of PEG by ethanol as a function of extraction time at different solvent temperatures.

15%에서 65%로 급격히 증가하였다. 에탄올의 온도에 비례하여 PEG의 추출율이 증가하는 이유는 분말사출성형체 내부의 PEG 분자사이로 침투하는 에탄올의 확산과정이 활성화되어 추출이 가능한 개개 분자로서의 PEG의 용해과정이 촉진되기 때문이다.⁶ 본 연구에서는 밀폐된 시료병에서 용매추출시 시편을 안정하게 유지하기 위하여, 에탄올의 끓는점 (78.5 °C)과 CW의 녹는점 (87 °C)을 동시에 고려하여 약 70 °C를 PEG 추출을 위한 적정온도로 선정하였다.

에탄올에 의한 PEG의 용매추출에서 분말사출성형체 내부에 형성된 기공 (pore)의 양은 PEG의 첨가량에 비례한다. 열분해법으로 CW/HDPE 잔류결합체를 효과적으로 제거하기 위해서는 분말사출성형체 내부에 PEG의 추출로 인한 충분한 연속적인 기공들이 존재하여야 한다.¹⁰ 그러므로 에탄올에 의한 PEG의 용매추출에서 성형체 내의 PEG의 첨가량에 대한 연구는 중요하다. Figure 2에서는 PEG의 첨가량이 서로 다른 분말사출성형체에서 에탄올에 의한 PEG의 추출율을 비교하여 나타내었다. 70 °C에서 240 분 용매추출한 경우, PEG의 첨가량이 20 wt%에서 40 wt%로 증가함에 따라 PEG의 추출율은 85%에서 71%로 오히려 감소하였다. 또한, 일정한 면적에서 단위시간당 PEG의 추출량인 PEG의 추출속도도 PEG의 첨가량이 20 wt%에서 40 wt%로 증가함에 따라 0.60×10^{-6} 에서 $0.55 \times 10^{-6} \text{ g}/\text{cm}^2\text{sec}$ 로 감소하

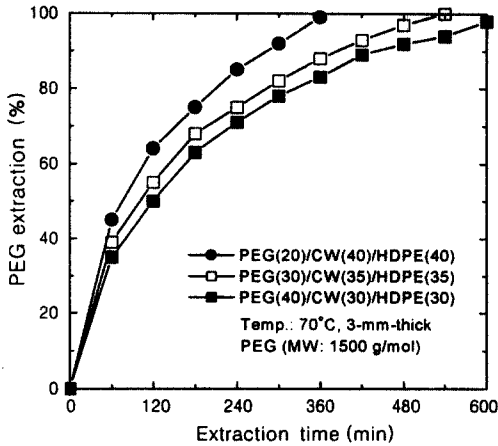


Figure 2. The % extraction of PEG by ethanol as a function of extraction time at different PEG contents.

는 결과를 나타내었다. 일반적으로 PEG 첨가량이 증가하면 시편 내외의 농도차이가 커져서 분말사출성형체 밖으로 추출되는 PEG의 확산구동력인 농도기울기는 증가한다.¹¹ 그러나 성형체 내의 PEG의 첨가량이 증가함에 따라 PEG의 추출율과 추출속도가 오히려 감소하였다. 그러므로 이러한 결과는 PEG 확산계수의 감소와 관련이 있다고 할 수 있다.¹¹ PEG 확산계수의 감소는 PEG의 첨가량이 증가함에 따라 용해된 PEG 분자들간의 충돌가능성이 증가하여 평균자유행로가 작아지기 때문이라 사료된다.⁶

PEG 분자량의 영향에 관한 연구는 분말사출성형체에서 용매추출법으로 PEG를 제거할 때 에탄올에 의한 PEG의 추출속도를 향상시키기 위하여 수행하였다. Figure 3에서는 PEG(30)/CW(35)/HDPE(35) 결합제조성의 분말사출성형체에서 PEG의 분자량에 따른 에탄올에 의한 PEG의 추출율을 나타내었다. PEG의 분자량이 작아짐에 따라 에탄올에 의한 PEG의 추출율은 조금 향상되는 결과를 나타내었다. 240분 용매추출한 경우, PEG의 분자량이 1500 g/mol에서 400 g/mol로 작아짐에 따라 에탄올에 의한 PEG의 추출율은 73%에서 80%로 조금 증가하였다. 이러한 결과는 PEG의 분자량이 작아질수록 용해된 개개의 PEG 분자가 분말사출성형체 밖으로 추출될 때 이동도가 향상되기 때문이다.

분말사출성형체의 두께에 관한 연구는 분말사출성형 기술을 다양한 두께의 제품에 적용하고, 필요한

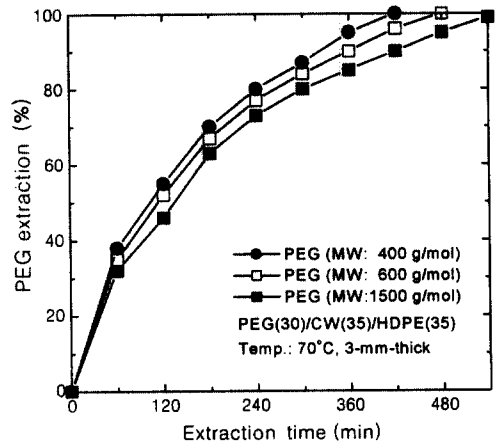


Figure 3. The % extraction of PEG by ethanol as a function of extraction time at different PEG molecular weights.

용매추출시간을 예측하기 위해서이다. Figure 4에서는 두께가 서로 다른 분말사출성형체에서 추출시간의 제곱근에 따른 에탄올에 의한 PEG의 추출율을 나타내었다. 70 °C에서 300분 용매추출한 경우, 성형체의 두께가 3 mm에서 9 mm로 두꺼워짐에 따라 PEG의 추출율은 73%에서 41%로 크게 감소하였다. 이는 성형체의 두께가 증가함에 따라 성형체 내부의 PEG 분자사이로 침투하는 에탄올의 확산과정이 어렵고, 용해된 각각의 PEG 분자가 성형체 밖으로 추출되는 거리가 증가하여 PEG의 이동도도 감소하기 때문이다.⁶

한편, 서로 다른 사출성형체의 두께에서 용매추출시간의 제곱근과 에탄올에 의한 PEG의 추출율과의 관계는 중요하다. Figure 4에서 보듯이, 용매추출 초기에 에탄올에 의한 PEG의 추출율은 추출시간의 제곱근에 정비례하는 관계를 나타내지 않고, 직선관계에서 벗어나는 음의 편차를 나타내었다. 이는 용매추출 초기에는 분말사출성형체 내부의 PEG와 에탄올 사이에 뚜렷한 상호작용이 즉시 일어나지 않는다는 사실을 의미한다. 이러한 사실로부터 용매추출의 초기단계에서 분말사출성형체 내부에서 에탄올에 의한 PEG의 추출거동은 정상적인 Fickian 추출거동을 나타내지 않았다.¹¹ 그러나 180분 이상의 용매추출시간에서는 성형체의 두께에 관계없이 에탄올에 의한 PEG의 추출율은 추출시간의 제곱근에 정비례하는

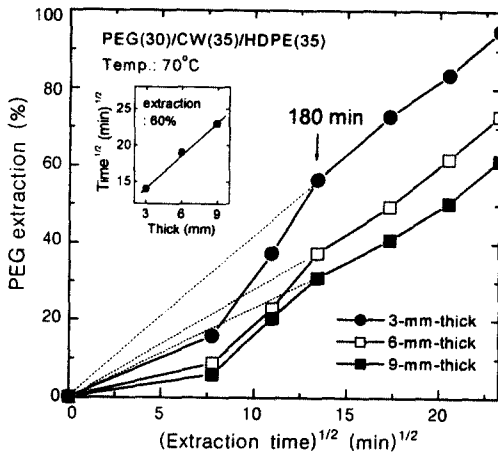


Figure 4. The % extraction of PEG by ethanol as a function of the square root of extraction time at different specimen thicknesses. The inset represents the linear relationship between the square root of extraction time and the specimen thickness.

관계를 나타내고 있다. Figure 4의 삽입도에는 180 분 이상의 시간이 필요한 60%의 PEG의 추출율에서, 성형체의 두께와 추출시간의 제곱근은 직선적으로 비례하는 관계를 나타내었다. 이러한 결과는 180 분 이상의 용매추출시간에서 에탄올에 의한 PEG의 추출율은 Fickian 거동을 따른다는 것을 의미하며, 성형체 내의 PEG 추출에 소요되는 시간을 예측할 수 있는 유용한 결과이다.¹¹

새로운 용매추출법인 에탄올에 의한 PEG의 용매 추출속도는 현재 상용화되고 있는 n-헵탄에 의한 파라핀왁스(paraffin wax; PW)의 추출속도와 비교하여 용융가능성을 확인하였다. Figure 5에서는 3 mm 두께의 Sr-페라이트/PEG/CW/HDPE와 Sr-페라이트/PW/CW/HDPE의 분말사출성형체에서 추출온도에 따른 에탄올과 n-헵탄에 의한 각각의 PEG와 PW의 추출속도를 비교하였다.⁷ 모든 용매추출 온도에서 에탄올에 의한 PEG의 추출속도는 n-헵탄에 의한 PW의 추출속도와 비교하여 작은 값을 나타내었다. 70 °C의 용매온도에서 에탄올에 의한 PEG의 추출속도는 n-헵탄에 의한 PW의 추출속도인 $7.7 \times 10^{-6} \text{ g/cm}^2 \text{ sec}$ 과 비교하여 작은 약 $1.0 \times 10^{-6} \text{ g/cm}^2 \text{ sec}$ 의 값을 나타내었다. 분말사출성형 기술 분야의 용매추출법에서 상용화가 가능한 전형적인 용매추출

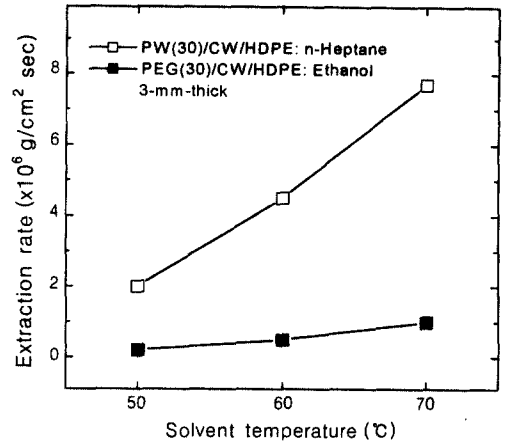


Figure 5. The solvent extraction rates of PEG and PW by ethanol and n-heptane, respectively, as a function of solvent temperature.

속도가 $10^{-4} \sim 10^{-6} \text{ g/cm}^2 \text{ sec}$ 인 점을 고려할 때,¹² 에탄올에 의한 PEG의 추출속도는 상용화가 가능한 수준을 나타내었다. 하지만 경제성을 고려하여 추출시간을 단축시키기 위해서는 에탄올에 의한 PEG의 추출속도를 향상시키기 위한 계속적인 연구가 필요하다고 사료된다.

결론

본 연구에서는 환경오염을 줄이기 위하여 Sr-페라이트/PEG/CW/HDPE로 구성된 분말사출성형체에서 에탄올을 사용한 PEG의 용매추출법이 연구되었다. 87 wt%의 Sr-페라이트 충전율에서 에탄올에 의한 PEG의 추출율은 용매추출온도에 민감하게 비례하였다. 그러나 에탄올에 의한 PEG의 추출율은 PEG의 첨가량, PEG의 분자량, 그리고 사출성형체의 두께에는 반비례하였다. 에탄올에 의한 PEG의 효과적인 용매추출은 70 °C의 용매온도, 30%의 PEG 첨가량, 400 g/mol의 PEG 분자량에서 가능하였다. 용매추출의 초기단계에서 에탄올에 의한 PEG의 추출율은 추출시간의 제곱근과 정비례관계를 갖지 않으므로 Fickian 거동을 나타내지 않는다. 그러나 180분 이상의 용매추출시간에서 PEG의 추출율은 시편의 두께와 추출시간의 제곱근이 정비례관계를 갖는 Fickian 거동을 따른다. 에탄올에 의한 PEG의

추출속도는 상용화가 가능한 수준인 약 $1.0 \times 10^{-6} \text{ g/cm}^2\text{sec}$ 를 나타내었으며, PEG의 추출속도를 보다 더 향상시키기 위한 연구가 필요하다.

감사의 글: 본 연구는 국립상주대학교 산업과학기술연구소의 연구비에 의해 지원되었습니다.

참 고 문 헌

1. R. W. Messler Jr., *Metal Powder Report*, **5**, 363 (1990).
2. S. T. Lin and R. M. German, *Powder Metall. Intern.*, **21**, 19 (1989).
3. R. E. Wiech, U. S. Patent 4,305,756 (1981).
4. R. D. Rivers, U. S. Patent 4,113,480 (1978).
5. C. M. Kipphut and R. M. German, *Intern. J. Powder Metall.*, **27**, 117 (1991).
6. T. S. Cho, W. Y. Jeung, and T. J. Moon, *Polymer (Korea)*, **18**, 1013 (1994).
7. K. S. Kim, "Present Conditions and Prospect of Metal Injection Molding Techniques", p. 21, KINITI, Seoul, 1992.
8. F. W. Billmeyer, Jr., "Textbook of Polymer Science", p. 151, Wiley-Interscience, New York, 1984.
9. J. Brandrup and E. H. Immergut, "Polymer Handbook", p. IV-337, Wiley-Interscience, New York, 1975.
10. T. S. Cho, W. Y. Jeung, and T. J. Moon, *Polymer (Korea)*, **19**, 87 (1995).
11. C. R. Barrett, W. D. Nix, and A. S. Tetelman, "The Principles of Engineering Materials", p. 150, Prentice-Hall, NJ, 1973.
12. R. M. German, "Powder Injection Molding", p. 313, MPIF, NJ, 1990.