

폴리머 용액에서의 기포 형성

강성린* · 김기영* · 곽호영†

Bubble Nucleation in Polymer Solutions

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

Key Words : bubble nucleation, elastomer, molecular cluster model, polymer, strain energy

Abstract

The molecular cluster model for the homogeneous bubble nucleation was extended to predict the bubble nucleation events in elastomers, polymers and polymer solutions. For the bubble nucleation in elastomers and polymers, the strain energy overcome by a critical bubble was also considered. The calculation results for the number of bubbles nucleated are in good agreement with observed ones.

기호설명			
A	: 모듬의 표면적	β_g	: 부착 상수
E_d	: 확산에 필요한 에너지	ΔH_{vap}	: 기화 엔탈피
f_L	: 잃어버린 자유도	σ	: 표면 장력
F	: 자유 에너지	σ_{LJ}	: 분자의 고유 직경
G	: 전단 탄성률	μ	: 화학 포텐셜
k_B	: 볼츠만 상수		
m	: 분자 질량		하첨자
n	: 모듬 또는 기포 내의 분자수	c	: 임계 모듬 또는 임계기포의
N	: 수밀도	f	: 최종의
P	: 압력	g	: 용해된 가스 분자의
P_g	: 기포 내 가스 압력	i	: 최초의
R	: 기포의 반경	o	: 원래의
R_g	: 가스 상수		
T	: 온도		
U	: 변형 에너지		
V	: 분자 체적		

그리스 문자

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

* 중앙대학교 대학원

1. 서론

기체나^(1,2) 휘발성 물질이⁽³⁾ 용해된 폴리머를 이용하여 폼을 형성하거나⁽⁴⁾, 미세 기포(micro cellular)를 포함한 플라스틱을 생성하는데^(5,6) 있어서 기포 생성 및 생성된 기포의 성장에 관한 연구는 매우 중요하다. 특히 0.1 μm 에서 10 μm 의 크기를 가지고 약 10^9 에서 10^{15} $cell/cm^3$ 의 기포 밀도를 가지고 있는 미세 기포로⁽⁷⁾ 구성된 폼 ($\mu-cell$)이나 플라스틱은 기계적 강도를 그대로 유지하면서 뛰어난 열적, 전기적인 단열 효과를

낼 수 있는 제품을 생산하는데 이용될 수 있기 때문에 많은 연구의 대상이 되고 있다.

제품 내에 적당한 크기의 기포를 일정한 분포로 생성하는 것은 원재료의 기계적 강도를 유지시키는데 중요하다. 따라서 폴리머 용액내의 균질 핵생성(homogeneous nucleation)에 따른 기포 생성을 예측하는 것은 의미있는 연구이다. 일반적인 경우 고전적인 핵생성 이론을 사용하여 기포 생성을 예측해 왔으나 탄성체나 폴리머 용액의 경우 기포 생성을 예측에 있어서 고전이론이 적당하지 않다는 것은 많은 연구를 통하여 알 수 있었다⁽⁸⁻⁹⁾.

고전적인 핵생성 이론의 경우 기포의 생성은 거시적 표면장력을 극복한 임계 기포의 생성에서부터 시작되며 이 임계 기포를 생성하는데 필요한 에너지는 매우 커서 핵생성률을 예측하는데 부적합함이 확인 되었다⁽¹⁰⁻¹³⁾. 한편 Kwak과 Panton은 분자들의 상호작용에 입각한 기포형성 모델을 제시하였다⁽¹⁴⁻¹⁵⁾. 즉 이들은 준안정 상태(metastable state)에서 활성화된 분자들이 모듬(cluster)를 구성하게 되며 임계모듬은 모듬으로써 성장하여 임계 크기의 기포가 될 수 있는 충분한 분자를 포함할 때까지 성장하면 이 모듬은 임계 기포가 된다고 가정하였다⁽¹⁶⁾. 그 이후 임계기포는 기포로써 활성화 분자들의 확산에 의해 성장하게 된다는 것이다. 분자 모듬 이론은 기체를 용해시킨 수용액에서 기포 생성에 필요한 감압량(decompression amount)을 예측할⁽⁹⁾ 수 있을 뿐만 아니라 고전적인 이론에서 가정한 임계 기포와 분자 모듬 이론에서 가정한 임계 모듬 간을 연결시킬 수 있다는 점에서 장점이 있다.

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

2. 분자 모듬 모델

주어진 온도 T , 기체 압력 P_i 에서 포화되어 있을 때 P_f 로 압력 강하를 하였을 때 용액 속에 용해된 기체는 과포화 상태가 된다. 이와 같은 준안정 상태에서 용해된 기체 분자는 서로 모여 모듬을 생성하게 된다. 이때 단일 감압에 의한 용액의 온도 변화는 작기 때문에 등은 과정으로

보아도 무관하다. 용해된 분자의 화학 포텐셜(chemical potential)의 변화는 Gibbs-Duhem 식으로 나타낼 수 있으며 이 감압 과정은 등은과정으로 볼 수 있으므로 $d\mu = V_g dP$ 가 된다. 따라서 n 개의 분자로 구성된 n -mer 모듬을 생성하기 위한 자유 에너지(free energy)는 모듬을 구성하고 있는 분자들과 초기 포화상태에 있는 분자들의 화학 포텐셜 차이와 표면 에너지(surface energy)의 합으로 나타낼 수 있다⁽¹⁴⁾. 즉

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

가스가 용해 과정에서 잃어버린 자유도 f_L 은 용매/용질 분자간의 상호작용을 의미하며 다음 식으로 나타낼 수 있다⁽¹⁸⁾.

$$\frac{f_L}{3} = \frac{\hat{V}_g}{V_g} \quad (2)$$

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

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

따라서 n_c -mer 모듬을 생성하기 위한 최대 자유 에너지는 다음과 같이 얻을 수 있다.

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

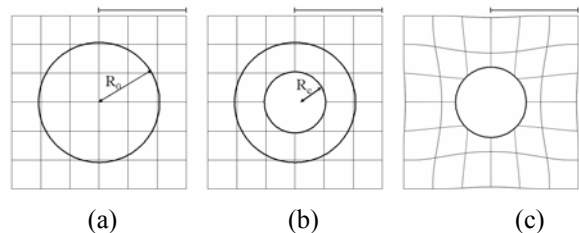


Figure 1. Development of the coherency strains due to a misfitting critical bubble in polymer matrix.

또한 탄성체 내에 기포가 생성될 경우 기포가

생성됨에 따른 탄성체의 변형 에너지(strain energy)를 고려해야 한다⁽¹⁹⁾. Fig. 1에서 보는 바와 같이 생성된 임계 크기의 기포는 응집력을 받게 된다⁽²⁰⁾. 즉 임계 기포의 반경이 폴리머 매트릭스의 반경보다 작기 때문에 Fig. 1c에서 보는 바와 같이 임계 기포는 폴리머로부터 반경 방향의 압착력을 받게 된다. 이때 기포가 받는 변형 에너지는 다음과 같이 표현될 수 있다⁽²⁰⁾.

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

여기서 $V_0(=4\pi R_0^3/3)$ 는 탄성체 혹은 폴리머 매트릭스의 원래 부피를 나타내며 Δ 는 임계 기포와 탄성체 매트릭스 부피차로 인한 값으로 다음과 같은 식을 사용하였다.

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

임계 기포의 반경은 Laplace 식으로 얻어질 수 있다⁽²¹⁾.

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

기포 내 가스에 대한 상태방정식을 알면 그 상태방정식과 식(7)로부터 기포 내 가스의 분자수를 계산할 수 있다. 또한 임계 기포의 압력은 임계 모듬의 안정 상태의 조건으로부터 다음과 같이 얻을 수 있다.

$$P_g \cong P_i = P_f + \frac{1}{n_c^{1/3}} \left(\frac{k_B T}{V_g} \right) \quad (8)$$

임계 모듬이나 임계 기포를 구성하고 있는 분자수는 단지 감압의 정도 즉 $P_i - P_f$ 에 의하여 결정된다. 하지만 폴리머 매트릭스는 임계 기포가 생성됨에 따라 변형된다. 따라서 임계 모듬의 생성 조건인 식(3)은 변하지 않지만 이에 상응하는 자유에너지는 다음과 같이 달라진다⁽¹⁸⁾.

$$\frac{F'_{n_c}}{k_B T} = \frac{f_L}{6} n_c^{2/3} + \frac{U_s}{k_B T} \quad (9)$$

과포화 용액 내에서 모듬의 성장은 액체 내에서

의 운동학적인 면에서 기술할 수 있지만 현재 용해된 가스 분자에 대한 운동학에 대한 이론(kinetic theory)은 완전히 이해하고 있지 못한 실정이다. 그러나 용해된 기체 분자의 평균 속도(mean velocity)와 활성화된 기체의 분자수가 용액의 성질에 의존한다면 n_c -mer 모듬의 핵생성율은 다음과 같이 쓸 수 있다⁽²²⁾.

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

여기서 D_g 와 Z_{fg} 는 모듬의 표면적에 부딪치는 시간당 분자수와 Zeldovich 비평형 계수를 나타내며 다음과 같이 표현된다.

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

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

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

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

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

일반적으로 액체 분자의 속도는 식(13)에 주어진 바와 같이 나타낼 수도 있지만 E_d/T 대신에 $\Delta H_f/T_f$ 로 나타낼 수도 있다고 알려지고 있다⁽²³⁾. 또한 식(14)에 주어진 바와 같이 활성화 분자수는 $\Delta H_{vap}/T$ 에 의존한다고 가정하였다⁽¹⁵⁾. 왜냐하면 용액이 임계점에 다달으면 기화엔탈피 ΔH_{vap} 는 0이 되어 용액을 구성하는 분자는 물론 용액 내 가스나 휘발성 물질 또한 모두 기화상태로 되기 때문이다. 따라서 임계 모듬의 핵생성율은 최종적으로 다음과 같이 표현될 수 있다.

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

한편 거시적인 표면장력을 이용하는 고전이론⁽²⁴⁾인 경우 본 연구에서 도입된 임계 크기의 기포가 성장하기 위해 극복해야 하는 탄성 에너지 항을 고려하면 기포 생성율은 다음과 같이 주어진다.

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

윗식에서 B 는 대략 $2/3$ 이다⁽²⁵⁾.

3. 결과 및 토론

분자 상호 작용에 입각한 기포 형성 모뎀 모델로 부터 기포 핵 생성율을 구하는 방법은 다음과 같다. \widehat{V}_g 와 $V_g(T)$ 가 주어지고, 감압량 $P_i - P_f$ 가 주어지면 임계 모뎀을 구성하는 분자의 수 n_c 를 식(3)으로부터 계산할 수 있다. 폴리머 내에 용해된 가스의 부피는 탄성체의 부피가 커짐에 따라 증가한다고 가정하였다. 또한 25 °C에서 모든 탄성체 내에 용해된 가스 분자는 병진운동이 구속 받는 부피 \widehat{V}_g 를 갖는다고 가정하였다. 따라서 탄성체 내의 가스 분자 부피는 25 °C를 기준으로 탄성체의 부피 팽창율에 따라 구할 수 있다. 또

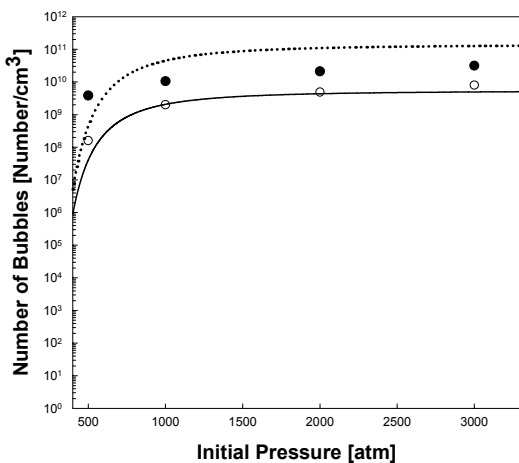


Figure 2. The number of bubbles formed as a function of initial saturation pressure in natural rubber: experimental values (○) [2] and calculated results (—) at $T = 25$ °C; experimental values (●) and calculated results (---) at $T = 100$ °C.

한 온도 의존성이 있는 표면장력에 관한 값을 알게 되면, 식(7)로부터 임계 기포 반경 R_c 을 계산

해 낼 수 있다. 탄성체내에 반경 R_0 를 갖는 임의의 공간에 임계 크기의 기포가 생성되어 그 기포가 성장하기 위해 극복해야 할 탄성 변형 에너지는 식(5)로 계산할 수 있고 최종적으로 식(15)를 이용하여 핵생성율을 계산해 낼 수 있다. 이와는 역으로 식(3), (5), (7) 및 (15)를 이용하여 단위 부피당 핵생성율이 주어질 경우 이에 해당하는 감압량 $P_i - P_f$ 도 예측할 수 있다.

3.1 탄성체 내에서의 기포 핵 생성

아르곤(Ar) 가스가 포화된 탄성체에서의 기포 생성은 Stewart에 의하여 연구되었다⁽²⁾. Fig. 2는 25°C와 100°C의 온도에서 초기 압력 P_i 의 변화에 따른 천연 고무(natural rubber) 내에 생성된 아르곤 가스 기포 수를 나타내고 있다⁽¹⁶⁾. 단위 부피당 기포수를 계산하기 위해 최후 압력 P_f 와 유효 핵 생성 시간을 각각 100 기압, 1 ms으로 가정하였다. 초기 포화 압력의 변화에 따른, 계산된 기포 핵 생성 개수는 실험에서 관찰한 값과 근사하게 일치하는 것을 볼 수 있다. 반면 100 °C에서 형성되는 기포의 수가 증가 하는 것은 계산에 의해 예측된 값보다 크다는 것을 알 수 있다.

3.2 폴리머와 초임계 유체 혼합물에서의 기포 핵생성

초임계 조건에서 CO_2 가스가 액체상태에서의 밀도와 가스 상태에서의 확산속도를 갖는 성질 때문에 CO_2 가스는 무정형 폴리머에 매우 많은 양이 흡수된다. PMMA(poly-methyl methacrylate)에 과포화된 초임계 CO_2 가스 혼합물에서의 기포 핵 생성에 대해 고려해 보자. 흡수된 CO_2 가스의 양, 온도의 함수인 표면장력, 그리고 핵생성물을 얻기 위해 필요한 압력등은 Goel과 Beckman가 사용한 수정된 Mean-Field-Lattice-Gas 모델을 이용하여 구할 수 있다⁽⁶⁾. 하지만 본 연구에서는 PMMA/ CO_2 용액의 표면장력을 초기 압력에 관계없이 16 dynes/cm 으로 가정하여 계산하였다.

Fig. 3는 초기 압력에 따라 PMMA/ CO_2 용액 내에서 생성된 기포수를 분자 모뎀 이론을 사용하여 계산한 값과 실험값을 나타내고 있다. 이 그림을 보면 계산된 값과 실험값이 근사하게 일치하는 것을 볼 수 있다. 이 계산에서 사용한 R_0 와 유효 핵 생성 시간은 각각 3.2nm와 1ms로 하였고 최종 압력은 실험 결과와 같이 3.5 MPa로 하였다. Fig. 3에서 볼 수 있는 바와 같이 고전 이론에 의한 계산 결과는 초기 포화 압력이 18 MPa 이하에서는

전혀 기포 형성이 일어나지 못함을 예측하고 있지만 실험 결과는 10 MPa에서도 기포 형성이 상당히 일어남을 보여주고 있다. 한편 분자 모듬 모델은 10 MPa에서도 체적당 1개의 기포가 생성될 수 있음을 예측하고 있다.

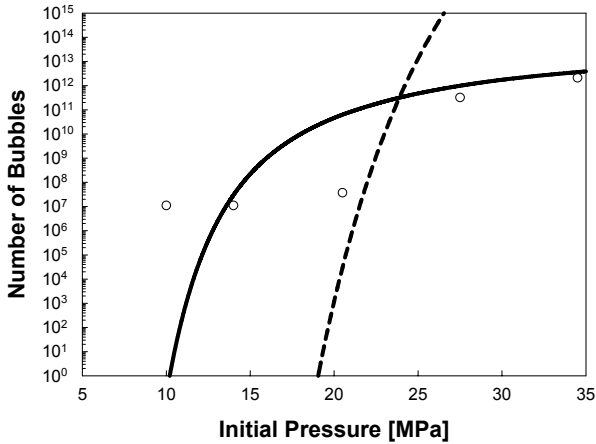


Figure 3. The number of bubbles formed as a function of initial gas pressure in PMMA-supercritical CO_2 solution at $T = 40\text{ }^\circ\text{C}$: experimental values (○) [6] and predicted results by classical theory (—) and molecular cluster model (---).

3.3 액상 폴리머에서의 기포핵 생성

마지막으로 Han과 Han^(3,8) 이론과 실험을 통해 다루었던, 폴리스티렌(polystyrene)과 톨루엔(toluene) 용액 내에 톨루엔 증기의 기포핵 생성 같은, 휘발성 물질이 포함된 폴리머 용액 내에서의 기포 생성을 고려해보자. 본 연구에서는 핵생성율을 계산하는 데 있어서 Han과 Han⁽⁸⁾과는 전혀 다른 방법을 사용하였다. 즉, 톨루엔 분자를 폴리스티렌/톨루엔 용액 내에 용해되어 있는 가스 분자로 취급하였다.

Table 1. The number of bubbles formed in polystyrene/toluene solution at $T=150\text{ }^\circ\text{C}$

Weight % of polystyrene	$P_i - P_f (P_f)$ (kPa)	Number of bubbles $\times 10^{-9}$ (number / cm^3)	
		Calculated	Measured [3]
40	2372.7(486.3)	47.6	1.481
50	2543.9(315.1)	160.8	4.374
60	2588(271)	149.9	17.33

한편 Han과 Han⁽⁸⁾은 폴리스티렌/톨루엔 용액 내에서 톨루엔 분자에 의한 기포형성은 증기에 의한 기포로 가정하여 이 문제를 다루었는데 용액의 온도가 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 에서는 용액 내 톨루엔의 증기압이 환경 압력 보다 작아 고전 기포 형성 이론을 응용할 수 없었다. 하지만 용액내의 톨루엔 분자를 용액

내에 용해되어 있는 가스 분자로 생각하면 용액의 환경압력이 고압인 P_i 에서 감압하여 P_f 가 될 때 식(1)에 주어진 화학 포텐셜 차이에 의해 톨루엔 분자는 과포화 되고 결과적으로 혼합물 내에서 기포를 형성하게 된다. 용액 내에서 모든 병진 운동의 자유도가 구속된 톨루엔 분자의 직경은 톨루엔 분자의 반데르 발스 지름(van der Waals diameter)이라고 가정하였다. 또한 폴리스티렌/톨루엔 혼합물에서 온도에 따른 용액 내에서 톨루엔 분자의 부피는 톨루엔의 체적 팽창 계수를 이용하여 구할 수 있다. 이런 경우에는 취급하려는 계가 용액이기 때문에 핵생성률을 계산할 때 기포 형성 시 필요한 탄성 변형 에너지를 전혀 고려하지 않아도 된다.

Table 1은 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 에서, 폴리스티렌의 중량비(weight fraction)에 따라, 폴리스티렌/톨루엔 용액 내에서 주어진 감압량에 따라 생성된 기포수를 나

Table 2. The number of bubbles formed as a function of temperature in 50/50 polystyrene/toluene solution

Temperature ($^\circ\text{C}$)	$P_i - P_f (P_f)$ (kPa)	Number of bubbles $\times 10^{-9}$ (number / cm^3)	
		Calculated	Measured [3]
150	2543.9(315.1)	160.8	4.374
170	2477.6(381.4)	1827.7	7.48
180	2450.5(408.5)	3186.3	12.29

타내고 있다. 이 표에서 볼 수 있는 바와 같이 계산치는 실험치 보다 10배 내지 260배 많으나 그 경향은 일치하고 있음을 알 수 있다. 또한 Table 2에서는 폴리스티렌 중량 분율이 50%인 경우, 용액의 온도에 따라 생성된 기포의 개수를 나타내고 있다. 용액의 온도에 따라 실측한 기포수와 계산된 기포수는 이론에서 구한 값보다 10배 내지 260배 정도 작지만 그 경향이 일치하는 것을 알 수 있다. 반면 Han과 Han⁽⁸⁾의 이론에 의해 예측된 기포수는 Han과 Han⁽³⁾의 실측치 보다 10,000배나 더 많은 실정이다.

4. 결론

높은 압력의 가스와 포화된 탄성체나 폴리머를 빠르게 감압을 시켰을 때 가스는 과포화 되어 기포가 생성된다. 이때 탄성체나 폴리머 내에 생성된 기포의 수는 감압량의 정도에 크게 의존함을 알 수 있다. 또한 교차 결합된 탄성체의 경우에는 임계 크기의 기포 형성에 따른 탄성체의 변형 에너지가 중요한 역할을 하고 있음을 알 수 있었으며 이를 분자 모듬 이론에 적용시켜 탄성체나

폴리머에 과포화 된 가스에 의한 기포 생성율을 예측하는데 적용하였다. 기존의 고전적인 핵형성 이론으로는 탄성체나 폴리머에서의 기포 형성에 대해 정확한 예측을 할 수 없었으나 이 수정된 분자 모듬 이론을 사용하여 감압량에 따른 핵형성율을 예측한 결과 실험치와 유사한 값을 얻을 수 있었다.

참고문헌

- (1) Gent, A. N. and Tompkins, D. A., 1969, "Nucleation and Growth of Gas Bubbles in Elastomers," *Journal of Applied Physics*, Vol. 40, No. 6, pp. 2520-2525.
- (2) Stewart, C. W., 1970, "Nucleation and growth of bubbles in elastomers," *Journal of Polymer Science Part A-2*, Vol. 8, No. 6, pp. 937-955.
- (3) Han, J. H. and Han, C. D., 1990, "Bubble nucleation in polymeric liquids. I. Bubble nucleation in concentrated polymer solutions," *Journal of Polymer Science Part B*, Vol. 28, No. 5, pp. 711-741.
- (4) Han, C. D. and Yoo, H. J., 1981, "Studies of Structural Foam Processing. IV. Bubble Growth During Mold Filling," *Polymer Engineering and Science*, Vol. 21, No. 9, pp. 518-533.
- (5) Colton, J. S. and Suh, N. P., 1987, "The nucleation of microcellular thermoplastic foam with additives: Part II: Experimental results and discussion," *Polymer Engineering and Science*, Vol. 27, pp. 493-499.
- (6) Goel, S. K. and Beckman, E. J., 1994, "Generation of Microcellular Polymeric Foams Using Supercritical Carbon Dioxide. I: Effect of Pressure and Temperature on Nucleation," *Polymer Engineering and Science*, Vol. 34, No. 14, pp. 1137-1147.
- (7) Baldwin, D. F., Park, C. B., and Suh, N. P., 1996, "An extrusion system for the processing of microcellular polymer sheets: Shaping and cell growth control," *Polymer Engineering and Science*, Vol. 36, pp. 1425-1435.
- (8) Han, J. H. and Han, C. D., 1990, "Bubble nucleation in polymeric liquids. II. theoretical considerations," *Journal of Polymer Science Part B*, Vol. 28, No. 5, pp. 743-761.
- (9) Lee, J. G. and Flumerfelt, R. W., 1996, "A Refined Approach to Bubble Nucleation and Polymer Foaming Process: Dissolved Gas and Cluster Size Effects," *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 184, No. 2, pp. 335-348.
- (10) Briggs, L. J., 1950, "limiting negative pressure of water," *Journal of Applied Physics*, Vol. 21, pp. 721-722.
- (11) Hemmingsen, E. A., 1975, "Cavitation in gas-supersaturated solutions," *Journal of Applied Physics*, Vol. 46, No. 1, pp. 213-218.
- (12) Kwak, H. and Lee, S., 1991, "Homogeneous Bubble Nucleation Predicted by a Molecular Interaction Model," *Journal of Heat Transfer*, Vol. 113, pp. 714-721.
- (13) Oxtoby, D. W., 1992, "Homogeneous nucleation: theory and experiment," *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol. 4, No. 38, pp. 7627-7650.
- (14) Kwak, H. and Panton, R. L., 1983, "Gas bubble formation in nonequilibrium water-gas solutions," *Journal of Chemical Physics*, Vol. 78, No. 9, pp. 5795-5799.
- (15) Kwak, H. and Panton, R. L., 1985, "Tensile strength of simple liquids predicted by a model of molecular interactions," *Journal of Physics D*, Vol. 18, No. 4, pp. 647-659.
- (16) Kwak, H. and Kim, Y. W., 1998, "Homogeneous nucleation and macroscopic growth of gas bubble in organic solutions," *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Vol. 41, No. 4-5, pp. 757-767.
- (17) Gent A. N. and Tompkins, D. A., 1969, "Surface energy effects for small holes or particles in elastomers," *Journal of Polymer Science Part A-2*, Vol. 7, No. 9, pp. 1483-1487.
- (18) Kwak, H. and Oh, S., 1998, "A Model of Homogeneous Bubble Nucleation of CO Bubbles in Fe-C-O Melts," *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 198, No. 1, pp. 113-118.
- (19) Rao, C. N. R. and Rao, K. J., 1978, *Phase Transitions in Solids*, McGraw-Hill Inc..
- (20) Porter, D. A. and Easterling, K. E., 1981, *Phase Transformations in Metals and Alloys*, Van Nostrand Reinhold Co. New York.
- (21) Van Stralen, S. and Cole, R., 1979, *Boiling Phenomena*, Vol. 1, Hemisphere Publ. Co..
- (22) Frenkel, J., 1946, *Kinetic Theory of Liquids*, Oxford University Press, London.
- (23) Faber, T. E., 1972, *Introduction to the Theory of Liquid Metals*, Cambridge University Press.
- (24) Blander, M. and Katz, J. L., 1975, "Bubble nucleation in liquids," *AIChE Journal*, Vol. 21, pp. 833-848.
- (25) 광호영, 2002, "기포동력학" 드림미디어.