

## 압출 공정내 PP/PS 블렌드의 초음파 거동

양승훈, 김정곤, 김형수\*, 이재욱  
서강대학교 화학공학과 유변공정연구센터  
단국대학교 화학공학과 유변공정연구센터\*

### Ultrasonic behavior of PP/PS blends during extrusion process

S. H. Yang, J. G. Kim, H. S. Kim\*, J. W. Lee  
Applied Rheology Center, Department of Chemical Engineering, Sogang  
University  
Applied Rheology Center, Department of Chemical Engineering, Dankook  
University\*

#### 서론

압출기를 통해 나온 대부분의 상업적인 블렌드는 비상용성이므로 상간 분리가 일어나고 물질 내부의 미세구조가 변하기 때문에 얻어지는 morphology는 마지막 생산품의 물리적 특성에 많은 영향을 준다. 현재까지는 압출기에서 나온 생산품 자체를 광학 또는 전자 현미경을 이용하여 morphology를 확인하는 off-line으로 수행해왔지만, 이런 기술은 실제 산업에서 in-line으로 이를 제어하기에는 부적합했다. 그러므로 압출기 내에서 이루어지는 블렌딩 현상과 morphology를 on-line으로 직접 monitoring하고, 이를 통해 압출기를 제어하여 최종 성형품의 물성을 최적화 할 수 있는 비파괴적인 in-line 또는 on-line 기술이 요구된다.

Khettry [1] 등은 near-infrared (NIR) 분광기를 이용해서 고분자 블렌드의 조성에 따라 반사가 다름을 이용했는데, 이는 높은 온도, 압력을 갖는 실제 고분자 가공에 적합하지 않았다. Cielo [2] 등은 고분자 블렌드의 빛 scattering의 차이를 이용해서 monitoring하였고, Gogos [3] 등은 높은 온도에서 견디는 광학 현미경을 만들고 발달 시켜서 직접 mixing 장치에 부착해서 morphology를 확인하였다. 그리고 최근에는 Gendron [4] 등이 초음파를 이용하여 압출기 내의 고분자 블렌드의 거동을 알아보았다.

본 연구에서는 높은 온도와 압력을 갖는 압출 공정에서 초음파 센서를 부착하기 위해 die와 buffer rod를 design하고, 이를 통해 하나의 고분자와 고분자 블렌드의 조성과 내부 변화에 초음파의 거동을 on-line monitoring 하였다. 초음파 거동과 고분자간의 상관관계를 이용해서 die내의 물성도 역시 예측하고, scanning electron microscopy (SEM)을 통해 off-line으로 조성에 따라 내부가 어떻게 변했는지를 확인했다.

#### 이론

초음파는 인간의 가청범위 (20KHz) 이상에서 발생하는 소리로서, 비파괴 검사와 두께 측정을 위해 사용되는 초음파의 주파수는 보통 100KHz에서 50MHz이다. 초음파는 일반적인 소리와 유사한 거동을 보이지만 매우 짧은 파장을 가지므로 물질 내에서의 어떤 결함같이 매우 작은 표면에서도 반사될 수 있다는 것을 의미한다.

고분자 내에서 초음파의 거동은 크게 초음파 속도와 attenuation으로 볼 수

있다. 초음파 속도는 물질의 bulk modulus ( $K$ ), shear modulus ( $G$ ) 그리고 밀도( $\rho$ )의 함수로서 표현되어지며, 물질이 melt 상태일 경우에는 shear modulus가 무시되어질 수 있기 때문에, bulk modulus와 밀도의 함수로 표현되어질 수 있다.

$$V_l = \sqrt{\frac{K + \frac{4}{3}G}{\rho}} \approx (\because \text{melt}) \sqrt{\frac{K}{\rho}} \quad (1)$$

흡수는 고분자를 통해 소리 파가 진행함에 따라 열로 전환되는 결과로 나타나는 에너지의 손실 또는 소산을 말하는데, attenuation은 이 흡수와 더불어 소리가 scattering과 viscous drag에 의해 야기되는 에너지의 손실을 말한다. Suspension의 관점에서 볼 때, scattering은 파의 파장이 particle 크기에 따라 커지고 viscous drag은 노출되는 소리가 particle의 위치에 따라 커지는 현상을 말한다.

Fig. 1에서 보듯이 실험적으로 transmission mode에서 초음파 속도와 attenuation은 구해질 수 있다. 초음파 속도는 시편의 두께와 소리간의 echo 거리를 통해 구해지고, attenuation은 두께와 소리간의 echo 크기를 통해 구해진다.

$$V_l = \frac{2e}{\Delta t} \quad (2)$$

$$\alpha = \left(\frac{20}{2e}\right) \left[ \log_{10} \left( \frac{A_n}{A_{n+1}} \right) \right] \quad (3)$$

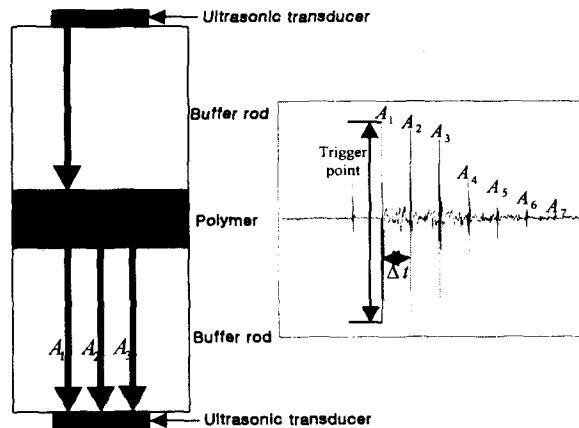


Fig. 2. Schematics of ultrasonic measurement.

### 실험

본 연구에서는 상업적으로 시판되는 polypropylene (PP, SFR-170G, 호남석유화학)과 polystyrene (PS, GPPS-20HRE, LG화학)을 사용하여 미리 80°C에서 진공 오븐에서 10시간 동안 건조시킨 후 압출 실험을 수행하였다.

각 수지에 따라 Hakke twin screw 압출기의 조건(온도와 회전속도)을 바꾸면서 초음파 거동과 유변학적 특성을 알아보았고, 블렌딩 역시 압출기를 통해서 이

루어졌다. PP의 질량 분율을 바꾸면서 실험이 이루어졌고, morphology 확인을 위해 minor 상으로 PP를 선정했다. 질량 분율이 10에서 30%까지의 morphology는 SEM (S-2500C, Hitachi)에 의해 측정되었고, image analysis를 통해 약 500개의 droplet size를 갖고 평균을 내었다.

Fig. 2에서 보듯이 압출기 die와 초음파 센서가 높은 온도에 견디기 위해 buffer rod에 Jet-cooler를 붙이는 작업은 자체 design을 통해 만들었다. 압출기 die에는 유변학적 물성을 측정하기 위해 3개의 압력센서 (PT-462XL-7CB-6/18, Dynisco)와 1개의 thermocouple, 그리고 2개의 초음파 센서 (Longitudinal wave, 10MHz, V203-RM, Panametrics)가 장착됐다.

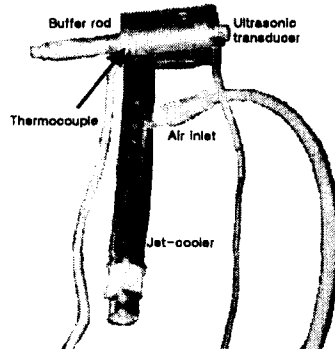


Fig. 2. Designed buffer rod.

압력 신호는 Hakke Rheocord 9000에 의해 디지털화 됐고, 초음파 신호는 pulser/receiver (5072PR, Panametrics)에 의해 발진되고 얻어진 후 compuscope (CS2150, Gage)에 의해 디지털화 됐다. 이런 on-line 실험 data는 PC에 의해 각종 유변학적, 초음파적 데이터로 전환됐다.

## 결론

먼저 압출기 내의 homopolymer의 초음파 거동을 알아보기 위해 실험을 수행하였다. Figs. 3과 4는 압출기 die내의 온도에 따른 PP와 PS의 초음파 거동을 보여 준다. 초음파 속도는 온도에 따라 두 수치가 선형적으로 변함을 알 수 있고, attenuation의 경우는 약간 다른 경향을 보였다. 초음파 속도는 밀도와 modulus의 함수이므로, PS가 PP보다 melt 상에서 높은 bulk modulus의 값을 가짐을 알 수 있었다. Attenuation의 경우 PP는 온도에 따라 선형적인 반면에, PS는 200°C 이하에서는 damping이 크게 일어나 값이 크고, 그 이후는 다시 선형적인 경향을 보임을 알 수 있었다.

Figs. 5와 6은 PP의 조성에 따라 PP/PS blend의 초음파 경향을 보여 준다. 초음파 속도는 각 질량 분율에 따라 선형적인 경향을 나타내는 반면, homopolymer 간의 선형적인 직선보다 아래에 존재하는데, 그 이유는 블렌딩 과정에서 블렌드의 물리적 성질이 다소 낮아졌음을 의미한다. Attenuation의 경향을 보면 30% PP의 경우는 droplet이 상당히 커져 있음을 알 수 있고, 실제 homopolymer 간의 선형적인 직선보다 높은 값을 가진다는 것은 matrix내에 droplet이 많이 분포하거나 크게 분포함을 알 수 있다. 그러므로 비상용성 블렌드 계에서 조성은 초음파 속도로, morphology와 상관된 droplet size와 distribution

은 초음파 attenuation에 의해 on-line으로 monitoring할 수 있다.

**감사의 글**

본 연구는 유변공정연구센터의 지원을 받았으며, 이에 깊은 감사를 드립니다.

**참고문헌**

1. A. Khetty, J. Batra, D. A. Stewart, and M. G. Hansen, *SPE ANTEC Tech. Papers*, **38**, 2674 (1992).
2. P. Cielo, B. D. Favis, and X. Maldague, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 1601 (1987).
3. C. G. Gogos, M. Esseghir, B. David, D. B. Todd, D. Sebastian, and R. Garritano, *SPE ANTEC Tech. Papers*, **39**, 1542 (1993).
4. R. Gendron, J. Tatibouët, J. Guèvremont, M. M. Dumoulin, and L. Piché, *Polym. Eng. Sci.*, **35**, 79 (1995).

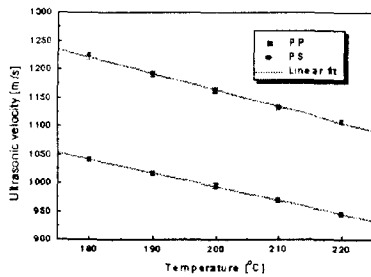


Fig. 3. Ultrasonic velocity of PP & PS melt as a function of temperature.

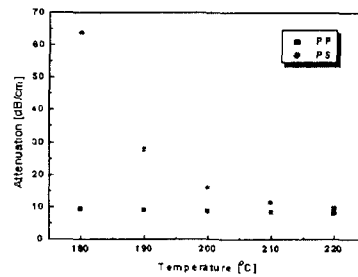


Fig. 4. Ultrasonic attenuation of PP & PS melt as a function of temperature.

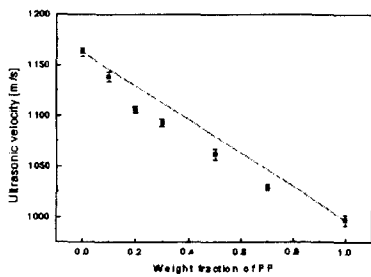


Fig. 5. Ultrasonic velocity as a function of composition for PP/PS blends.

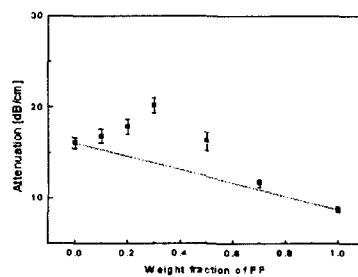


Fig. 6. Ultrasonic attenuation as a function of composition for PP/PS blends.