

초음파를 이용한 Polypropylene의 결정화 거동 관찰

신두현 · 이필수 · 김형수* · 이재욱

서강대학교 공과대학 화학공학과 유변공정연구센터

단국대학교 공과대학 화학공학과* 유변공정연구센터

Monitoring of Crystallization behavior of PP by Ultrasound

D.H. Shin, P.S. Lee, H.S. Kim* and J.W. Lee

Applied Rheology Center, Department of Chemical Engineering, Sogang University

Applied Rheology Center, Department of Chemical Engineering, Dankuk University*

서론

고분자 제품의 최종 물성은 가공 조건에 의해 결정되는 미세구조에 따라 현저하게 달라지므로, 물성을 극대화하기 위해서는 가공 조건의 최적화를 통하여 미세구조를 적절히 제어하는 것이 반드시 필요하다. 특히 결정성수지의 미세구조는 가공 중에 보이게 되는 결정화 거동에 의해 직접적인 영향을 받게 되는 바, 우수한 물성의 성형품을 얻기 위해서는 가공 중에 일어나는 결정화 거동을 규명하고 또 이에 따른 결정화도, 결정의 크기 및 형상 등의 미세구조를 적절히 제어하는 것이 요구된다. 그러나 대부분의 고분자 가공이 연속적으로 결정화와 용융과정을 반복하고 있기 때문에 실제 고분자 가공 중에 물질의 결정화 상태를 실시간으로 관측하고 또 이러한 미세구조를 제어하기란 상당히 힘들다. [1]

이에 본 연구에서는 고분자 가공 중에 일어나는 결정화 거동을 실시간으로 예측하여 가공-구조-물성간의 상관관계를 규명하고자 하였다. 우선 온도에 따른 고분자의 밀도 변화를 초음파로 측정하고 DSC를 이용한 Isothermal and Non-isothermal Crystallization Kinetics 실험을 통해 얻어진 상대 결정화도와 비교하여보았다. 이를 통해 고분자의 초음파 특성(Ultrasound Velocity, Ultrasound Attenuation)과 결정화도 사이의 상관관계를 확인하였으며 이는 초음파가 결정화 거동을 관측할 수 있는 도구로서 또한 제품의 물성을 예측할 수 있는 수단으로서 사용될 수 있음을 보여준다 하겠다.

이론

등온 조건하에서 일반적인 결정화 속도에 대한 분석은 Avrami식을 변형시킨 JMA식 [2]을 사용하여 수행되었다. 일반적인 JMA식은

$$\theta(t) = 1 - \exp(-kt^n)$$

과 같이 표현되며 $\theta(t)$ 는 상대결정화도, k 는 결정화 속도 상수, n 은 JMA Index이다. Isothermal 실험과 Half-time 분석을 통하여 계산된 결정화 속도 상수 $k(T)$ 가 구해지면 Non-isothermal Crystallization를 예측하기 위하여 다음과 같이

$$\theta(t) = 1 - \exp\left(-\int_{T_0}^T \left[\left(\frac{n(T_0 - T)}{R}\right)^{n-1} k(T) \frac{dt}{R}\right]\right)$$

Kamal식에 적용하였다. 여기서 T_0 는 induction temperature, R 은 cooling rate이다.

고분자 내에서의 초음파 특성은 초음파 속도와 감쇄정도로 나누어 볼 수 있다. 그림 1에서와 같이 초음파 투과 mode에서 초음파 속도와 감쇄정도를 구할 수 있는데 초음파 속도는 시편의 두께와 echo 간의 시간차를 통해 구해지고, 감쇄정도는 두께와 echo 의 크기를 통해 구해진다.

$$v = \frac{2l}{\Delta t}$$

$$\alpha = \frac{20 \log_{10}(A_1/A_2)}{2l}$$

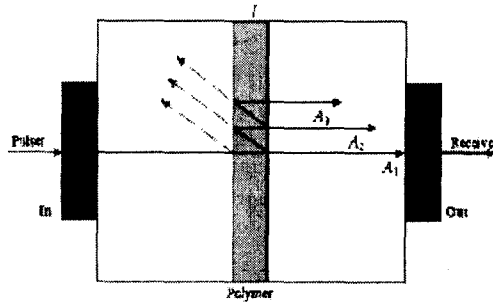


Fig 1. Experimental apparatus for Ultrasonic measurement and Principle of the Ultrasonic technique.

실 험

본 연구에서의 실험은 먼저 Isothermal Crystallization Kinetics를 통해 Non-isothermal Crystallization Kinetics에 필요한 parameter를 구하고, Half-Time analysis를 통해 Non-isothermal Crystallization Kinetics을 수행하여 얻어진 Parameter를 적분형태의 Kamal식에 적용하여 상대결정화도를 계산하였다. 끝으로 초음파 측정 실험을 통해 초음파속도와 감쇄정도를 구하고 이를 상대결정화도와 비교하는 순서로 진행되었다.

실험에 사용된 수지는 비교적 결정화 속도가 빠른 상용 시판되고 있는 Polypropylene (PP, SFR 170G, 호남석유화학)이다. PP의 유리전이 온도는 -25.70°C 이고 평형용융온도는 166.06°C 이다. PP에 대한 Isothermal 과 Non-isothermal Crystallization Kinetics 연구를 위해 Dupont 2910 Differential Scanning Calorimeter (DSC)가 사용되었으며, Melt Crystallization 실험을 위해서 준비된 수지를 180°C 에서 15분간 등은 가열하여 열 이력을 제거하였다. Isothermal Melt Crystallization은 $112^{\circ}\text{C} \sim 142^{\circ}\text{C}$ 의 범위에서 수행하였으며 실험은 용융된 상태의 수지를 원하는 결정화 온도까지 급랭시키고 결정화가 끝날 때까지 각각의 온도에서 유지하였다. Non-isothermal Melt Crystallization 실험을 위해서 용융된 수지를 2, 5, $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 일정한 속도로 냉각시켰다.

초음파 측정 실험을 위한 장치는 그림 1과 같다. 그림에서 보는 바와 같이 2개의 Transducer중 하나는 초음파 신호를 발생시키고 다른 하나는 mold를 통과한 후의 초음파 신호를 받는데 사용된다. 초음파 측정 실험을 위하여 수지가 채워진

mold를 180°C에서 15분간 등은 가열을 하였다. 100°C~140°C의 온도 범위에서 2°C 간격으로 Data를 Sampling 하였으며, mold는 공기 분사를 통해 5.6°C/min의 속도로 냉각시켰다. 그림 2는 개략적인 실험장치를 나타낸다.

결과 및 고찰

Melt crystallization 실험에서 얻어진 isothermal Crystallization Kinetics의 Data중 상대 결정화도 20%와 80% 사이의 Data를 Avrami analysis를 수행하여 그림 3를 얻었다. 각각 다른 온도에서의 Isothermal 실험을 통해 Avrami Index는 1.6에서 2.8 까지 변함을 알 수 있었다. 그리고 Non-isothermal Crystallization Kinetics 계산을 위해 평균값 2.17을 취하였다. Non-isothermal Crystallization Kinetics를 수행하기 위하여 Half-Time analysis를 수행하였으며 여기서 얻어진 parameter를 적분형태의 Kamal식에 적용하였다. Kamal식으로 계산된 각각 2, 5, 10°C/min에서의 상대 결정화도와 DSC 실험을 통해 얻어진 상대 결정화도를 그림 4에서 비교하였다. 각각의 경우 모두 실험값과 예측값이 잘 들어맞음을 알 수 있다.

그림 5에서는 초음파 측정 실험을 통하여 계산된 초음파 속도와 초음파 감쇄정도를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 온도가 감소함에 따라 초음파 속도와 감쇄정도가 증가하는 경향을 보이고 있음을 알 수 있다. 이것은 온도에 따른 고분자의 밀도 변화로 인하여 일어나는 것이다. 특히 120°C를 전후로 하여 속도와 감쇄정도가 급격히 증가함을 보이고 있는데 이는 용융 상태에 있던 수지 내에 결정들이 생기면서 성장하고 이러한 결정 상들이 초음파와 반응을 시작하였기 때문이라고 생각되어 진다. 초음파 속도와는 다르게 초음파 감쇄정도는 106°C 근처에서 감소하고 다시 증가하다 감소하는 경향을 나타냄을 보인다. 이러한 현상은 이 온도에서 상의 전이가 일어나기 때문이라고 생각된다. 초음파 속도는 전체적인 밀도의 증가에 따라 증가하지만 감쇄정도의 경우에는 액상에서 고상으로의 전이가 일어남에 따라 그 산란정도가 변하게 되기 때문이다.

지금까지의 실험을 통하여 고분자의 초음파 특성과 결정화도와의 상관관계를 확인할 수 있었다. 또한 이러한 상관관계를 이용하여 초음파가 결정화 거동을 관측할 수 있는 도구로서 사용될 수 있음을 알 수 있었다. 끝으로 결정화 구조, 물성, 초음파 특성과의 상관관계를 이용하여 최종제품의 물성을 예측할 수 있는 도구로서도 가능성이 있음을 보여준다.

감사의 글

본 연구는 유변공정연구센터의 지원으로 실험이 수행되었으며 이에 감사를 표합니다.

참고문헌

1. J. S. Tebbutt, T. Marshall, and R. E. Challis, *Langmuir*, **15**, 3356-3364 (1999)
2. J. D. Hoffman, G. T. Davis and J. I. Lauritzen, in "*Treatise on Solid State Chemistry: Crystalline and Non-Crystalline Solids*", ed. J. B. Hannay, vol. 3, Plenum, New York (1976)

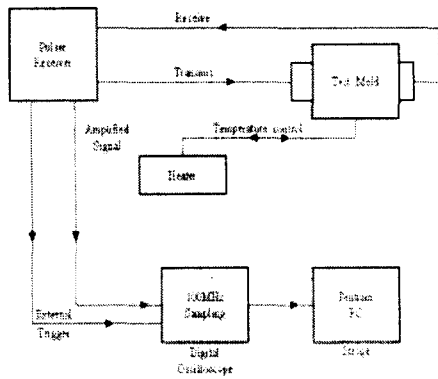


Fig 2. Block diagrams representation of the experimental setup.

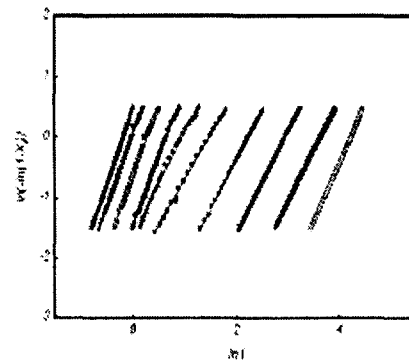


Fig 3. JMA analysis of isothermal crystallinity data for PP.

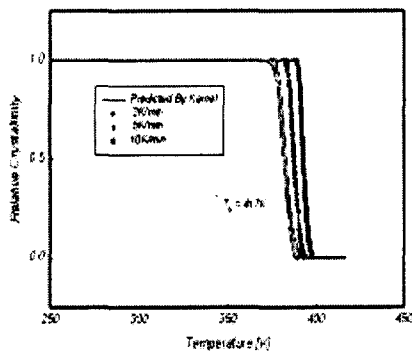


Fig 4. Comparison of experimental and predicted non-isothermal crystallinity data using Kamal model at different cooling rate.

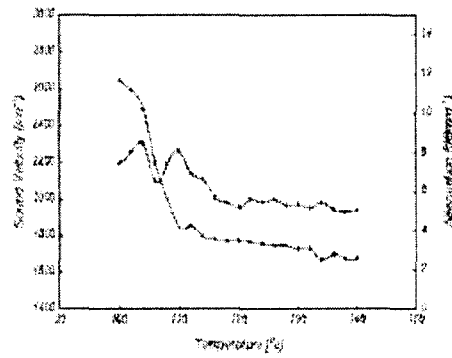


Fig 5. Ultrasound Velocity and attenuation on temperature.