신장흐름에서 비상용성 PS/PE 블랜드의 신장 담화 거동

홍정숙, 백승재, 안경현, 이승종
서울대학교 응용화학부

Strain Hardening Behavior of Immiscible PS/PE blend in Elongational Flow

Jung Sook Hong, Seung Jae Baik, Kyung Hyun Ahn, and Seung Jong Lee
School of Chemical Engineering ,Seoul National University

서론

고분자의 신장 담화 거동은 blow molding, film blowing 등의 여러 공정에서 공정을 해석하고, 제품의 물성을 향상하는데 중요한 성질이라 할 수 있다. 그리고 고분자 블랜드는 두 가지 이상의 고분자를 혼합하여 더욱 유용한 물질을 생산하는데 가치가 있다고 할 수 있는데, 이 경우에 분산상이 신장 흐름에서 어떤 거동을 보이는지에 대해서 여러 연구자에 의해 연구되어 지고 있다.[1, 2, 3, 4]

본 연구에서는 신장 담화 거동을 보이는, 즉 구조가 변형된 HDPE에 PS를 혼합함으로써 신장흐름에서 어떠한 거동을 보이는지 살펴보고자 하였다.

이론

신장 담화 거동은 선형거동에서 벗어나 시간에 따라 점도가 커지는 것을 말한다. 1970년대부터 신장점도 측정에 대한 중요성이 대두되고, 장치의 개발에 힘입어 현재까지도 많은 연구가 되어지고 있다. 신장 흐름은 전단흐름에서 얻을 수 없는 고분자의 물성 및 구조를 관찰할 수 있어, 신장점도 측정은 신장흐름이 주된 blow molding, film blowing, fiber spinning 공정에서 반드시 필요하다 할 수 있다.

신장 담화 거동을 보이는 대표적인 고분자 용융체는 LDPE라고 알려져 있다. 그래서 신장 담화는 고분자의 branch 구조에 의한 entanglement density의 증가를 주된 원인으로 찾아 볼 수 있었다. 이런 면에서 신장흐름은 면찰 흐름에 비해 물질의 구조적인 특성이 잘 반영되고 있음을 알 수 있다. 대표적인 예로, Wagner[5]는 HDPE에 대해 신장 속도가 클수록 신장 담화 거동이 일어남을 보고한 바 있으며, White[6]의 연구 결과를 보면 분자량과 분자량 분포에 따라 신장 박화와 담화가 일어남을 보고한 바 있다. 특히, Munstedt[7]는 PS의 신장 점도에서 초거대 분자에 의해 담화가 일어남을 보였고, Hingmeann[8] 역시 PP에 대한 연구 결과 Munstedt와 같은 결과를 발표한 바가 있다. 최근 metallocene촉매에서 생산된 HDPE 역시 신장담화거동을 보임을 발표하였고, 그 원인으로는 긴 branch의 영향으로 예측하고 있다. 따라서 homopolymer의 신장 담화 거동은 분자의 branch 구조 또는 작은 수의 long chain branch 그리고 작은 분율의 초거대분자에 의한 것으로 말할 수 있다.

블랜드는 두 가지 이상의 고분자를 혼합하여 더욱 유용한 물성을 갖는 새로운 고분자를 만들어야 하는데, 신장점도에 있어서는 강한 상승 효과를 보고한 예가

거의 없다. 대표적인 예로, Utracki[1]는 LDPE/PS 블랜드의 혼합 조성에 따라 신장점도를 측정하였고, 상용화제의 영향을 연구하였다. Mighri[2]는 점도비, 표면장력의 영향을 무시할 수 있는 조건에서 점탄성을 갖는 연속상과 drop이 신장변형을 받게 되는 경우에 대해 다음과 같이 보고한 바 있다. 즉, 연속상의 탄성이 분산상의 탄성보다 큰 경우에 분산상의 변형은 분산상 보다 주로 연속상의 탄성에 의해 영향을 받는다는 것이다. 본 연구에서 사용한 PS/PE 블랜드에서 신장 담화 거동의 강한 상승 효과가 있음를 알아내었다. 반면에 강한 상승 효과를 보이지 않는 PS/PE 블랜드에 대해서는 micro-photograph을 통해 확인한 결과, 앞의 연구[2]와 동일한 해석을 할 수 있었다.

실험

본 연구에서는 분자량이 다른 PS I, II와 HDPE를 사용하였고, 각각 제일모직, LG화학, 그리고 (주)호남석유화학에서 제공받았으며, 점도는 그림 1의 (a)와 같다. 고분자의 전단 물성 측정 실험은 Haake RS150을 사용하였다. 블랜드는 PS를 HDPE에 무게 함량으로 10%의 조성으로 dry mixing 후, 3/4 inch 단축스크류(Haake Rheocord 90)에서 25rpm하에서 혼합하였다. 고분자에 대한 기계적, 열적 degradation을 알기 위해 그림 1의 (b)와 같이 210°C하에서 약 2000초 동안 작은 변형을 주어 측정하였고 주어진 시간에 유변학적으로 안정됨을 확인하였다. 고분자의 압출기 통과시간은 2분 정도이며, 2회 반복 통과를 하여 mixing의 정도를 좀 더 균일하도록 하였고 신장점도 측정을 위한 시편은 2회 통과 시에 제작하였다. 신장점도 측정은 *Meissner type*의 *elongational rheometer*를 만들어 사용하였고, 0.05, 0.1[1/sec]의 두 연신속도와 155, 175°C의 두 온도에서 실시하였다. 연신된 시편의 morphology를 관찰하기 위해서 SEM을 사용하였다. SEM시편은 일정 연신속도에서 신장된 용융고분자를 냉각수에 급냉하였기 때문에 relaxation의 영향을 무시할 수 있다.

결과

두 온도에서 10% PS II와 90% HDPE로 구성된 블랜드의 신장 점도를 측정한 결과, 155°C에서는 그림 1의 (c)와 같이 HDPE가 가지는 신장담화 거동 보다 강한 특이한 거동을 보임을 관찰할 수 있었다. 한편, 175°C의 높은 온도에서는 이러한 거동을 관찰 할 수 없었고 HDPE의 탄성과 블랜드의 탄성이 거의 같았다.

Field[4]는 LDPE/LLDPE 블랜드의 melt strength를 측정하여 탄성의 강한 상승 효과를 관찰하였는데, 이러한 거동은 온도에 영향을 받지 않는다고 하였고, 이는 본 연구의 결과와는 다르다. 높은 온도에서 강한 탄성을 보이지 않는 것은 175°C에서 두 물질의 점도가 비슷하여 주어진 변형에 대한 같은 저항을 갖기 때문이라 예측할 수 있다. PS II와 PE의 온도의존성을 온도에 따른 점도 데이터로부터 살펴보면, PS는 PE에 비해 온도에 대해 의존성이 크다고 할 수 있다. 약 175°C를 중심으로 해서 점도비가 크게 달라진다. 즉, 175°C보다 높은 온도에서는 PS의 점도가 PE보다 작고, 낮은 온도에서는 PS의 점도가 더 크다. 그래서, 낮은 온도에서는 PS가, 높은 온도에서는 PE가 변형에 대해 주된 작용을 한다고 예측할 수 있다. 그리고, 두 온도에서 순응(creep) 및 회복(creep recovery) 실험을 행한 결과, 155°C에서는 PS가 PE에 비해 순응이 작은 반면, 175°C에서는 비슷한 순응을 보여 앞의 설명을 뒷받침 할 수 있다.

하지만, 신장 담화 거동의 원인을 예측하기 위해서는 점도비 한 가지 요인으로 결정할 수 없다. 그림1의 (c)를 보면, PS I와 PS II가 같은 점도비 경향과 순응성

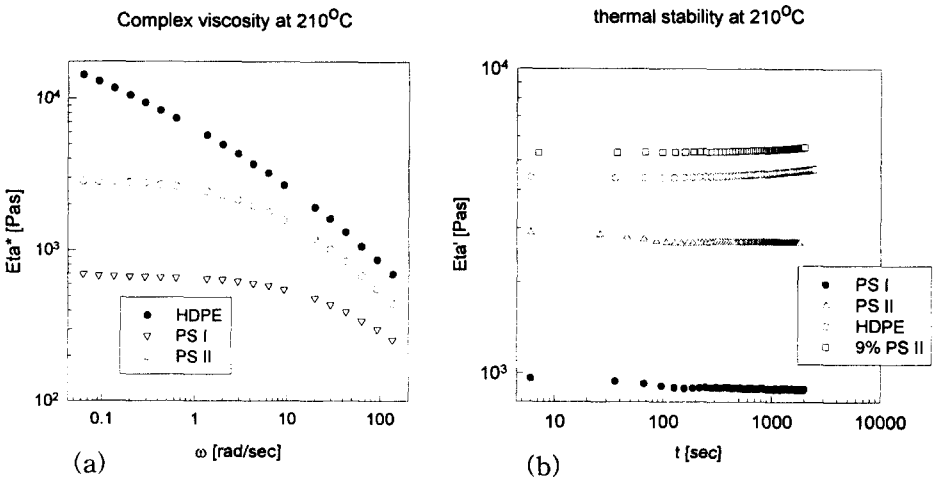
을 갖고 있지만, PS I 블랜드인 경우에는 특이한 담화 거동을 보이지 않았다. 그림 2는 SEM(3000X)를 이용하여 특이한 담화거동을 보이지 않는 PS I/HDPE 블랜드의 시간에 따른 분산상의 신장 변형을 살펴본 것이다. 여기서, 정량적으로 각 분산상의 신장비를 알아내지는 못하지만, 분산상인 PS I은 신장 방향으로 변형이 잘 되고 있을 뿐만 아니라. 동시에 분산상 주위의 가까운 다른 상들과 tail to head coalescence가 일어 나고 있음을 예측할 수 있었다. 상대적으로 PS II/HDPE 블랜드의 분산상은 PS I/HDPE 블랜드의 분산상에 비해 변형이 일어나는 분산상의 수가 적음을 관찰 할 수 있었다.

결론

본 연구에서 신장 담화 거동을 보이는 HDPE에 담화 거동을 보이지 아니하는 PS를 혼합하여 신장 담화 거동에 어떠한 영향을 끼치게 되는지에 대해서 살펴보았다. 이제까지 대부분의 연구결과는 블랜드의 탄성은 연속상이 신장 담화 거동을 갖는 물질이지만, 조성에 따라 비례적으로 작아진다고 보고하였다.[1] 하지만 PS/PE blend에서는 10wt% PS조성에서 신장 담화 거동을 보이는 연속상이 PS와의 강한 상호작용에 의해 강한 상승 효과가 생겨서 뛰어난 탄성을 갖는 블랜드를 얻을 수 있었다. 이 연신된 블랜드의 SEM를 관찰해 본 결과, 고분자 블랜드의 신장담화 현상은 분산상의 변형에 대한 저항을 원인으로 예측할 수 있었다. 즉, 분산상은 그 자체적으로 주어진 변형에 쉽게 순응되지 않으며, 연신방향으로 연속상이 연신되는 것을 저지해 주는 역할을 한다는 것이다.

참고문헌

1 L.A. Utracki, "Polymer Alloys and Blends", Hanser publishers, p226,1990.
2. F. Mighri, A. Ajji, and P.J. Carreau, J. Rheol., 41(5), 1183 (1997).
3. P. Martin, P.J. Carreau, B.D. Favis, and R.Jerome, J. Rheol., 44(3), 569(2000).
4. P.Micic, S.N.Bhattacharya and G.Field, IPP XI (1996).
5. M. H. Wagner, P. Ehrecke, P. Hachmann, J. Meissner, J. Rheol., 42(3), 621(1998).
6. Y. IDE and J. L. White, J. Appl. Poly. Sci., 22, 1061(1978).
7. H. Munstedt, J. Rheol., 23(4), 421(1979).
8. R. Hingmann and B. L. Marczinke, J. Rheol., 38(3), 573(1994).



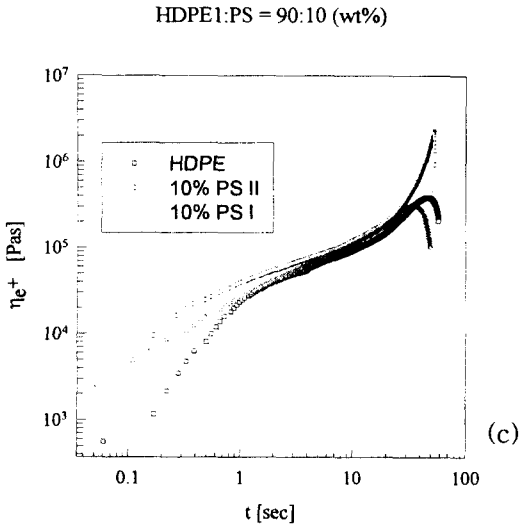


Fig. 1. (a) viscosity and (b) thermal stability of PS I, II, and HDPE at 210°C, (c) transient elongatioanl viscosity of PS II/HDPE, PS I/HDPE, and HDPE at 155°C, 0.05[1/sec].

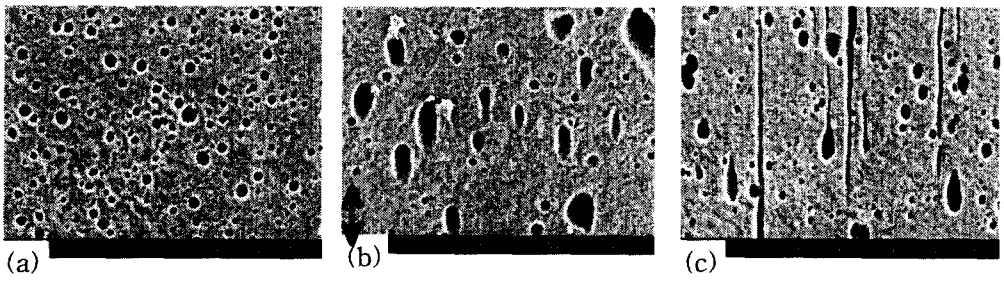


Fig.2. Morphology of 10wt% PS1/HDPE blend at time= 0(a), 6sec(b), 55sec(c) after starting elongation, 0.05/sec(3000X).