

전단 속도 이력을 제어할 수 있는 기기 내의
비혼화계 물포로지 변천과정에 대한 고찰

김명호, 이현영, 양영철, 이시호

(주)LG 화학 / 테크센터

**Morphology Evolution of Immiscible Polymer Blend
in the Controlled Shearing Device**

Myung-Ho Kim, Hyung-young Lee, Young-Cheol Yang, and Shi-Ho Lee

Polymer Processing Technology Team

LG Chemical Ltd. / Technology Center

서론

두 종 혹은 세종 이상의 고분자 물질을 섞어서 최종 제품을 생산하는 고분자 블렌딩은 얻고자 하는 제품 특성에 따라 혼화계를 사용하여 각각의 고분자 특성 중 장점을 갖는 최종제품을 얻는 것이 일반적이다. 하지만 비 혼화계의 경우도 상용화계를 사용하여 얻고자 하는 제품 특성을 얻는 연구 또한 많이 진행되어져 왔다. 양자 모두 각각의 고형체를 고분자 가공 기기에 투입하여 원하는 정도로 혼련시켜 최종 제품을 얻는 방법이 널리 이용되고 있으며, 근자에는 특히 동방향회전 양축압출기가 상업적으로 널리 이용되고 있다. 연속 생산기인 압출기 내에서 물포로지 변천 과정은 물질 특성인 점도, 표면장력 및 가공 기기와 공정조건에 의해 결정되는 전단변형 또는 신장 변형에 의해 좌우된다.

용융상 또는 용액상의 비 혼화계에서 발생하는 혼련 문제에 대한 고찰은 매우 오랜 유체 역학자들의 관심사였다. 이 중 특히 초장기의 연구로 Harold Grace의 연속상과 비연속상의 점도비를 달리 하였을 때 전단속도장 혹은 신장속도장 하에서의 액적 변형과정을 체계적으로 연구한 것이 중요한 연구 결과로 알려져 있다. 이의 결과는 점도비가 작은 경우, 비연속상의 점도가 큰 경우, 액적의 크기가 매우 크고 액적을 형성하기 힘들며, 점도비가 1 근처에서 작은 액적을 쉽게 형성할 수 있다는 중요한 결과를 정리하였다. 특히 이 연구의 동화상은 매우 유용한 정보를 담고 있어 이 분야 연구자들에게 널리 이용되는 중요 재원이기도 하다. (1) 한편 G.I. Taylor에 의한 액적 변형에 대한 관계식 또한 이 분야 연구에서 널리 사용되고 있는 중요한 결과이기도 하다. (2) 앞선 연구가 고점도 유체를 다룬 것으로 실지 용융과 혼련이 동시에 발생하는 고분자

의 경우는 매우 한정적인, 용융후의, 정보만을 얻을 수 있다. Scott과 Macosko의 고분자 블랜드에서의 물포로지 발전에 대한 연구는 서로 다른 두 폴리머가 어떻게 분산상을 형성하는 지에 대한 도식적 모델을 발표함으로써 이 분야 연구에 중요한 단서를 제공하였다 이들은 분산상의 고분자가 뜨거운 표면에서 끌림 유동을 통해 분산상의 sheet 또는 ribbon을 우선적으로 형성하고, 분산상과 연속상 사이의 계면 현상에 따라 구멍이 발생하여 lace 형태를 갖춘 후 lace사이가 점점 좁아짐으로써 ligament' 형태를 형성한 후 분산상의 droplet'들이 최종적으로 형성한다는 모식화된 모델은 체계화 하였다. (3) Polymer Mixing Study의 연구들은 이러한 물포로지의 변화가 단축 압출기, 동방향 회전 양축압출기 등에서 시간 또는 압출기 방향으로 어떻게 변화하는 가를 체계적으로 연구하여 중간 형태의 여러 물포로지를 거치지 않고 기기의 전단력 또는 신장력 차이, 혹은 점도비에 따라 여러 가지 다른 경로를 통해 최종 droplet 형태로 진전하는 것을 보였다. 연속상 점도가 매우 높을 경우의 shedding' 및 embrittlement' 등이 그 예이다. (4)

정량화된 전단속도 혹은 전단력 하에서의 비혼화계 고점도 용액의 물포로지 변천에 관한 연구는 앞서 밝힌 바와 같이 초기 유체 역학자들에 의해 비교적 잘 연구되어져 왔다. 하지만 고품체로 부터 시작되는 고분자 블랜드의 물포로지 변천은 고품체에서 용융체로 바뀌는 상변화를 수반하는 까닭에 그 연구가 매우 한정되어 왔다. 이는 가장 전단응력이 큰 상변화 과정인 용융을 포함시키는 것이 가장 어려운 것이 주 이유이다. 용융과정이 비교적 잘 알려진 단축압출기의 경우 Lidor와 Tadmor가 수치적으로 고품수지 이송부터 계량 공정까지의 전 과정에 대한 체류시간 및 strain distribution function의 해석이 중요한 시도였다. (5) 이후 용융시 변화하는 물포로지를 실험적으로 증명하고자 controlled mixing device를 고안하여 Number of revolution과 물포로지 관계의 체계화를 시도하였다.(6) 하지만 이 경우 기기 자체 설계의 한계로 전단 이력을 제대로 정량화 하기는 힘든 실험으로 판단된다. 이 후 이들에 대한 시도는 그다지 주목을 받지 못해왔고 batch mixer를 사용하여 시간에 따른 물포로지 변천 과정을 살펴보는 것이 매우 일반적인 방법으로 이용되어져 왔다. 그러나 batch mixer의 경우 그 전단 이력이 매우 복잡하여 전단이력을 정량화 하기는 불가능하다고 하겠다.

본 연구는 오랜 연구로 전단 이력 및 변형 기작이 잘 정리되어 있는 단축압출기의 특성을 이용, 정량화된 전단 이력을 인가하도록 변형하여 용융 과정 및 용융후 시간에 따른 물포로지 변화 과정을 살펴볼 수 있는 기기의 운용 및 그 결과에 대한 고찰을 다루기로 한다.

실험

실험에 사용한 기기는 Goettfert Extrusionmeter를 개조하여 회분식으로 작동되게 한 Screw Rheometer를 사용하였으며, Loss-in-Weight Feeder를 사용하여 수지를 정량 공급함으로써 고휘수지 이송을 Archimedian Transport로 호퍼 부위에서 콤팩트 영역까지 이송시간을 계산할 수 있도록 하였다. 그림 1은 실험 장치 설정을 나타낸 것이다. 그림 1의 (a)부분은 (b)의 압출기에서 고휘 수지가 아르키메디안 이송을 할 수 있도록 일정량의 수지를 투입시키기 위한 정량 공급장치로 Engelhart belt feeder를 사용하였다. (c)는 압출기로 부터 가압된 수지가 토출되지 못하도록 완전히 막아주는 blind plug 이다.

연속식 압출기를 회분식으로 작동하기 위하여 (c)의 blind plug를 막은 상태에서 (a) 투입기로 시간 당 10.92 kg/hr의 투입량으로 80초간 정량 투입한 후 투입기 가동을 중지하였다. 또한 시간에 따른 동일 위치간 몰포로지 차이를 분석하기 위해, 수지 투입이 시작된 후 160초, 220초, 280초에서 26.5rpm으로 작동되는 스크류를 정지하여 냉각한 후, 스크류를 탈거시켜 분석을 수행하였다. (d)는 실험 결과로 얻어지는 공정 지문 (process fingerprinting)을 기록하기 위한 data acquisition system으로 특별히 제작된 총 16channel을 측정할 수 있는 기기이다. (LG FreeDAQ: Flexible Rearranging Element Enhanced Data Acquisition System) 공정 지문으로서 23D에서의 수지 온도 및 압력, 20D에서의 압력, RPM 및 토크를 초당 각각 20개씩 측정하였다. 직경 3mm, 길이 3mm의 펠렛 (polystyrene) 또는 비드 (HDPE) 형태의 고분자를 사용하여 실험을 수행하였다. 큰 크기의 몰포로지 변천을 관찰하기 위해 폴리스티렌을 파란색 마스터배치로 만들어 사용하였다. 연속상인 고밀도 폴리에틸렌은 비드 형태를 그대로 사용하여 실험을 수행하였다. 그림 2은 실험에 사용한 폴리스티렌 (25SPE; LG Chemical) 과 HDPE (BD0400; LG Chemical)의 165°C에서의 점도를 도시한 것이다. 실험에 사용한 조건인 26.5rpm과 사용한 스크류의 기하학적 형상에 의해 결정되는 평균 전단속도 8.33/sec에서의 점도는 실험 온도인 165°C의 경우 분상상과 연속상의 점도비는 ($d = \eta_d / \eta_m \approx 10$)으로 나타남을 알 수 있다.

결과 및 고찰

실험에 사용한 스크류는 고휘수지 이송부와 계량부의 깊이가 7.5mm로 동일한 형태의 스크류인 압축비 1인 스크류를 사용하였다. 그림 3은 실제 스크류의 단면과 이에 의한 유동의 이해를 쉽게 하기 위해 나선형의 스크류를 직선화 한 것으로 다이 헤드를 막음으로써 유량이 없는 폐방전 운전 상태에서의 유선을 나타내고 있다. 그림에 나타난 바와 같이 전진류가 없는 경우 모든 유선은 폐쇄된 환형 고리를 만드는 것을 알 수 있다.

그림 4는 초기 수지 투입시간부터 스크류 회전을 멈춘 280sec 까지의 20D, 23D 압력 및 23D의 수지온도, 토크 및 rpm을 도시한 도표이다. 그림에 나타난 바와 같이 초기 60초 정도까지는 아르키메디안 고행 수지 이송만이 일어남으로 스크류 토크의 증가가 없다. 하지만 시간이 경과하여 압출기 전단부에 채움이 시작되면 토크의 상승을 가져오게 된다. 채움깊이가 계속 증가되면 전단부에서 가장 가까운 23D의 온도와 압력의 변화가 발생됨을 관측할 수 있고 20D의 압력도 이어서 상승함을 알 수 있다.

동일 위치에서의 시간에 따른 물포로지 발전을 비교하기 위해 160초, 220초, 280초 세 시간에서 스크류를 멈춘 후 carcass를 수행하였다. 그림 5는 수지가 완전히 꽉 채워지기 전인 160초 후의 20D와 21D 사이의 형태를 보인 것으로 푸른색 폴리스티렌 펠렛이 흰색의 HDPE수지에 점점씩 박혀있는 salami structure 형태의 물포로지를 나타낸다. 또한 용융막에서 발생하는 전형적인 sheet형태의 morphology가 발달되기 시작하는 초기 현상을 뚜렷이 볼 수 있다. 한편 그림 6은 각각 20D에서 220초, 280초 후의 carcass에서 채취해낸 시료의 radial 단면의 사진을 나타낸 것으로 그림 5와 6을 비교해 보면 시간에 따라 혼련이 진행된 것을 확연히 볼 수 있고 160초, 220초, 280초는 각각 실험이 시작한 후 70회전, 97회전, 123.5회전 후의 혼련 상태를 나타내게 된다.

결론

단축압출기의 변형을 통해 점도를 측정하도록 고안된 스크류 레오미터가 정량화된 비혼화계 고분자 블렌드의 물포로지 변천과정을 추적하는 데 유용한 도구로 사용될 수 있음을 확인하였다. 시간에 따른 스크류 취출 실험을 통해 같은 위치에서 스크류 회전에 따라 물포로지가 변천하는 과정을 확인하였다. 비혼화계 고분자 블렌드의 용융은 초기 용융막에서 발생하는 혼련과 용융된 후 멜트 풀과 용융채널안의 회전 유동에 의해 물포로지가 계속 발전해 나가는 것을 확인하였다.

Reference

- [1] Harold P. Grace, 1982, Chem. Eng. Commun., 14, p. 225
- [2] G. I. Taylor, 1932, Proc. Roy. Soc., A146, p. 501
- [3] C. E. Scott and C.W. Macosko, 1991, PPS 9 Extended Abstract, p. 102
- [4] C.G. Gogos, 1994~1999, Polymer Mixing Study Semiannual report, vol 4-9
- [5] G. Lidor and Z. Tadmor, 1976, Polym. Eng. Sci., 16, p. 450
- [6] B. David, M. Kozłowski, and Z. Tadmor, 1993, Polym. Eng. Sci., 33, p. 227

표 1. 압출기 재원 및 실험 조건

압출기 재원		실험 조건	
바렐 직경(D)	45mm	투입량(G)	10.92 kg/hr
유효 L/D	25	스크류 속도(N)	26.5 rpm
스크류 재원		바렐 온도 설정	
나사산 간격(z)	45mm	1번	100oC
나사산 두께(t)	4.5mm	2번	130oC
나사산 골경(h)	7.5mm	3번	165oC
압축비	1	4번	165oC

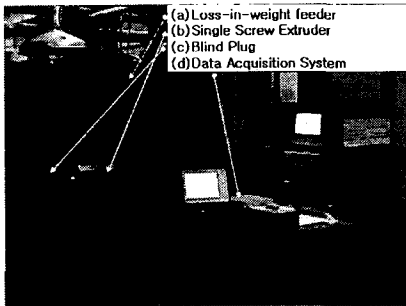


Fig 1. Device setup for morphology evolution

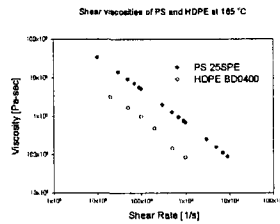


Fig 2. Viscosities of PS and HDPE

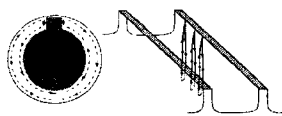


Fig 3. Flow patterns in the screw channel at a closed discharge condition

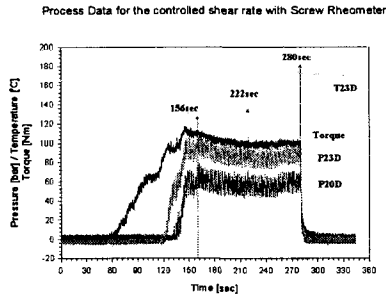


Fig 4. Process fingerprints

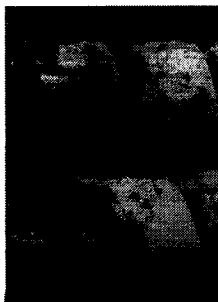


Fig 5. Carcass samples of 20D and 21D at 160sec after starting experiment

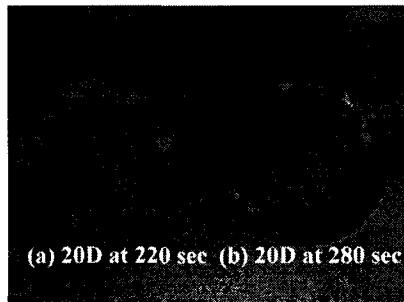


Fig 6. Carcass samples of 20D at 220 sec and 280sec for the axial cutting