

## 결정성 및 비결정성 고분자에 대한 PVT와 초음파의 상관관계

송호경, 김정곤\*, 김헌수\*, 안영준\*\*, 이재욱

서강대학교 화학공학과

\*㈜효성 화학연구소 성형연구팀

\*\*서강대학교 산업기술연구소

## Interrelation between Ultrasonic Wave and PVT for Semi-Crystalline/Amorphous Polymers

H. K. Song, J. G. Kim\*, H. S. Kim\*, Y. J. Ahn\*\*, and J. W. Lee

Department of Chemical Engineering, Sogang University

\*Bottle Process Team, R&D Center for Chemical Technology, HyoSung Corp.

\*\*Institute for Applied Science and Technology, Sogang University

### 서론

사출성형공정은 고분자수지를 용융시킨 다음 가압하여 금형 내로 주입하고 냉각시키는 비등온의 사이클 공정으로써, 복잡한 형상의 제품을 대량생산할 수 있으므로 여러 가지 고분자 가공 공정들 가운데 가장 널리 사용되는 공정이다. 그러나 사출성형품은 성형공정중에 금형 형상과 사출공정변수, 고분자 수지의 특성에 따라 다양한 형태의 열이력과 변형이력을 금형 내부에서 받게 되고, 그 결과 성형품 내부의 구조적인 양상이 현저히 달라지게 된다. 이러한 구조적인 변화는 사출성형품의 기계적 물성과 치수안정성에도 문제를 야기하게 된다. 따라서, 사출물의 기계적 물성과 치수안정성을 실험에 의해 측정하지 않고 사출과 동시에 예측하고자 하는 많은 일들이 수행되어져 왔다. Kim [1] 등은 수치모사프로그램을 이용하여 사출물의 기계적 물성을 예측하고자 하였으며, Haeussler [2] 등은 사출기의 사출조건과 측정된 압력을 이용하여 사출물의 치수 안정성을 예측하였다. 그러나 일정한 사출조건으로 사출한 성형품일지라도 사출기 자체가 기계적 움직임을 함으로써 각각 성형품마다 다른 물성을 지닌 성형품을 만들게 된다. 따라서 사출 전 과정을 포괄할 수 있는 변수를 사출과 동시에 측정함으로써 성형품의 물성을 예측하는 것이 필수적이라고 하겠다. 이와 관련된 연구로는 Kim [3]이 사출과정을 포괄할 수 있는 변수로 초음파를 이용하여 초음파거동과 고분자의 수지와 의 상관관계를 밝힘으로써 인공신경망 (Artificial Neural Networks)을 이용하여 비선형적인 사출성형품의 물성을 예측하는 연구를 수행하였다. 본 연구에서는 사출성형품의 물성의 영향에 큰 비중을 차지하는 고분자의 Pressure-Volume-Temperature (PVT)와 이때 초음파거동간의 상호연관성을 결정성수지인 폴리프로필렌 (PP) 및 비결정수지인 폴리스티렌 (PS)에 대해서 연구하였다.

## 이 론

일반적인 고분자 수지는 가해지는 압력과 온도에 따라서 스스로 가지게 되는 부피가 동일한 질량에서 다르게 된다. 이러한 고분자 수지의 거동을 분석하기 위해 수많은 수식이 만들어졌지만, 그 중에서 Tait의 PVT 수식이 가장 널리 사용되어지며, 수식은 아래와 같다.

$$V(P, T) = V(0, T)[1 - C \ln(1 + \frac{P}{B(T)})] + V_i(T, P) \quad (1)$$

위식에서 C는 무차원 변수로 대부분의 고분자는 0.0894의 값을 가진다. 고분자 상태에 따라서 다른 값을 가지는 변수들로, B(T)는 일반적으로 압력만의 함수로서 선형함수이며, V(0,P)는 압력이 대기압인 상태에서 온도변화에 따른 부피를 의미한다. 또한, 비결정성 고분자수지와는 달리 결정성 고분자수지에 대해서는 결정화 온도에서 급격한 밀도의 변화를 가지므로 V<sub>i</sub>와 같은 부피의 변화를 보상하는 값이 첨가되어야하고, 이는 압력과 온도에 따른 함수이다.

초음파는 일반적으로 20KHz이상의 주파수를 가진 음파를 의미하며, 현재 초음파는 비파괴 검사에 있어서 가장 널리 사용되는 장치이다. 90년대에 들어와 고분자 성형품에 대해서도 이를 이용해서 성형품을 검사하기 시작하였으며, 특히 초음파의 속도는 식(2)에서와 같이 고분자수지의 밀도, 모듈러스와 상관관계를 가지고 있고 Fig. 1에서 보는 바와 같이 실험적으로 시편의 두께와 소리간의 echo 거리를 통해 구할 수 있다.

$$V_i = \sqrt{\frac{(\frac{4}{3}G + K)}{\rho}} = \frac{2l}{\Delta t} \quad (2)$$

## 실 험

본 연구에서는 결정성 수지인 폴리프로필렌(PP, SFR-170G, Honam Petro. Chem.)과 비결정성 수지인 폴리스티렌(PS, 20HRE, LG Chem.)을 사용하였고, 이들 수지는 진공오븐에서 80°C로 10시간동안 건조시킨 다음 실험에 사용하였다.

일정한 냉각속도하에 온도와 압력에 따른 고분자의 부피변화는 PVT-100 apparatus (SWO, Germany)을 사용하여 측정하였다. 초음파속도 (V<sub>i</sub>)는 모세관 레오미터 (Rheograph 2003, Goettfert) 하단에 자체 제작한 금형을 부착하여 일정한 냉각속도하에 여러 압력조건에서 측정하였다. 이때 사용되어진 초음파 센서는 Panametrics사의 V203-RM (Longitudinal wave, 10MHz,)이고, 초음파 신호는 Pulser/Receiver (5072PR, Panametrics)에 의해 가진 후 전송되고 Compuscope (CS2150, Gage)에 의해 디지털화 되었다.

## 결 과

Fig.2는 결정성 고분자인 폴리프로필렌 (PP)의 PVT 그래프이다. 그림에서와 같이, 결정성 고분자인 폴리프로필렌의 부피는 결정화온도 부근에서 부피가 급격히 감소하는 것을 볼 수가 있고 압력이 증가하면서 결정화온도는 높아지는 것을 관찰할 수 있었다. 반면, 비결정수지인 폴리스티렌 (PS)의 경우 Fig.3에서 보는 바와 같이, 상전이온도 부근에서 부피감소의 기울기가 완만해지는 것으로 관찰되

었고 압력의 증가에 따라 상전이온도는 증가하는 것으로 나타났다. Fig. 4. 는 자체 제작한 금형을 모세관 레오미터 하단에 장착하여 몇몇 압력조건에서 동일한 방법으로 폴리프로필렌 수지의 초음파 속도를 측정하여 도시한 그림으로 초음파 속도의 역수가 고분자의 PVT거동과 거의 동일한 양상을 가지고 있다는 것을 확인하였으며, 비결정수지인 폴리스티렌의 초음파속도의 역수도 마찬가지로 폴리스티렌의 PVT거동과 유사한 양상을 보이는 것을 확인할 수 있었다.

## 결 론

본 연구에서는 사출가공공정에 주요인자로 작용하는 결정성 및 비결정성 고분자의 PVT거동과 초음파속도의 상호관련성을 연구하였다. 실험결과, 고분자의 부피변화는 곧 밀도의 변화로 초음파속도는 물질의 밀도의 함수관계에 있기 때문에 결정성 고분자뿐만 아니라, 비결정 성고분자의 상변화거동까지 묘사할 수 있었고, 이것은 초음파가 고분자수지의 거의 모든 상태를 예측할 수 있음을 의미하고 한다고 할 수 있다. 따라서, 사출금형에 초음파센서를 장착하여 사출성형 공정 동안 공정조건에 따른 금형내의 고분자의 밀도와 모듈러스의 변화를 온라인으로 직접 측정할 수 가 있다.

## 감사의 글

본 연구는 유변공정연구센터의 지원을 받았으며, 이에 깊은 감사를 드립니다.

## 참고문헌

1. J. G. Kim, H-J. Park, and J. W. Lee, *K. J. Rheology*, **10**, 74 (1998).
2. J. Haussler and J. Wortberg, *ANTEC '96*, 537 (1996).
3. J. G. Kim, J. W. Lee, *ANTEC'02*, 3919 (1988).

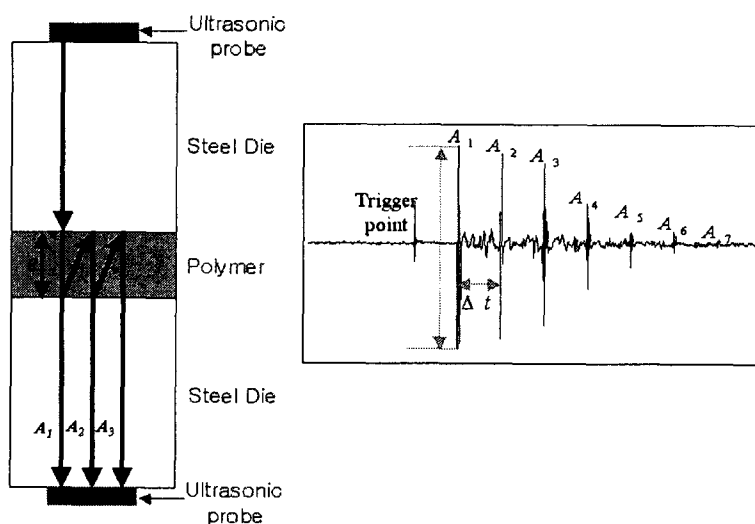


Fig. 1. Schematics of ultrasonic measurement

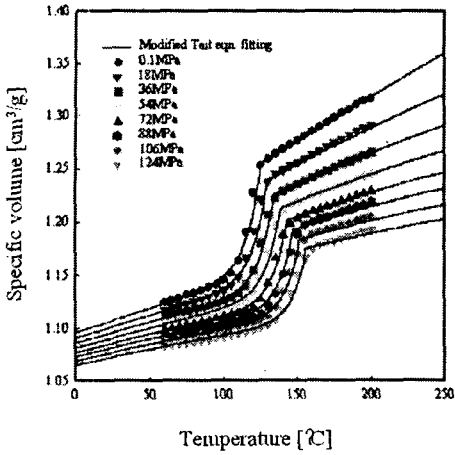


Fig. 2. PVT relationship of PP.

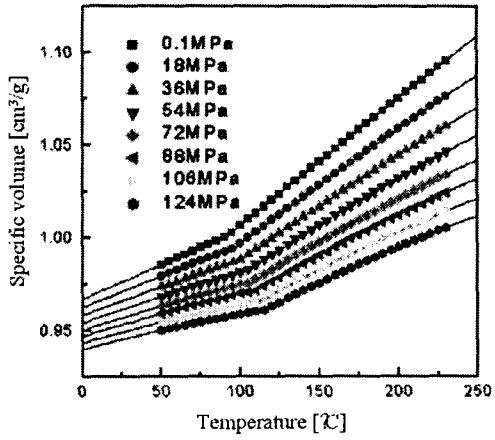


Fig. 3. PVT relationship of PS.

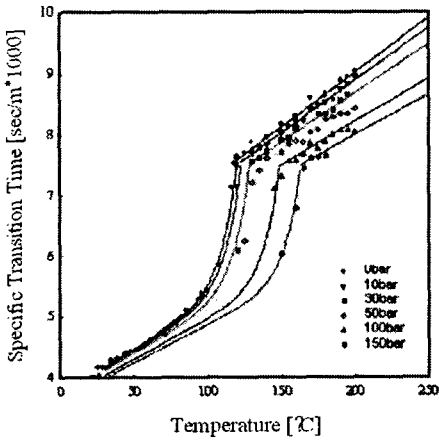


Fig. 4. Plot of P-STT-T relationship of PP.

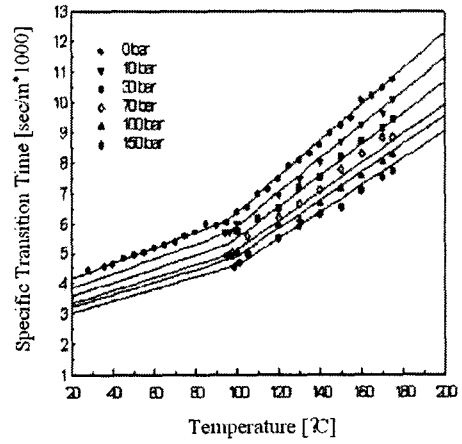


Fig. 5. Plot of P-STT-T relationship of PS.