

캐필러리 레오미터를 이용한 고분자의 PvT 측정 방법

김선경[†] · 박재은¹

서울과학기술대학교 기계시스템디자인공학과^{1,†}

PvT measurement method of polymer using capillary rheometer

Sun-Kyoung Kim[†] · Jae-Un Park¹

Department of Mechanical System Design Engineering, Seoul National University of Science and Engineering^{1,†}

(Received September 14, 2020 / Revised September 24, 2020 / Accepted September 30, 2020)

Abstract : In injection molding processes, the property of molten resin should be characterized accurately. Among several properties, the PvT state is the most important one, since it affects the shrinkage, warpage, molded weight, and the part density. Thus, the PvT data is crucial to the simulation of the injection molding process. This work shows how such a measurement can be performed for a semi-crystalline and amorphous polymers. The PvT measurement has been conducted using a capillary rheometer using a suitable accessory that blocks the capillary. The results have shown that the PvT data can be obtained using such a rheometer and then the PvT coefficients of the Tait equation can be reached.

Key Words : PvT, Tait equation, specific volume, capillary rheometer

1. 서 론

사출성형은 자동화 된 프로세스로 경제적인 가격에 복잡한 형상을 대량생산 할 수 있기 때문에 플라스틱 제작 분야에서 가장 중요한 공정이다¹⁾. 하지만 사출성형에서는 수축, 휨, 싱크 마크 등 여러 가지 불량률이 발생하게 되는데, 이러한 불량은 사출과정에서 충전 및 보압과정 중에 냉각 및 열 응력과 관련되어있다²⁾. 따라서 이러한 불량을 최소화 하고 원하는 형상과 치수의 제품을 성형하기 위해서 Moldflow나 Moldex3D와 같은 CAE(Computer Aided Engineering) 시스템을 적극 활용 할 수 있다.

이러한 CAE 성형해석 프로그램에서는 플라스틱 제품의 수축 및 휨을 예측할 수 있는데, 이 때 사출 압력에 따른 비체적 계산을 통해 산출하기 위하여 PvT(Pressure-Volume-Temperature) 선도를 사용한다.

사출성형해석에 사용되는 고분자 수지의 PvT전이온도는 액상과 고상 사이의 전환영역의 측정조건

에 큰 영향을 받아 측정 시 많은 어려움을 겪게 된다. 예를 들어 비 결정수지의 경우 전환영역인 전이 온도에서 압력(0.2-0.5℃/MPa)이나, 냉각 혹은 가열 속도에 의해 영향을 받는다^{3,4)}.

결정성 수지의 경우 영향이 더 크게 작용하는데 이는 결정화 온도가 결정의 생성을 위해 과냉각을 요구하기 때문에 용융온도와는 다르게 나타나기 때문이다. 또한 결정화 온도는 냉각속도와 압력에 큰 영향을 받기 때문에 결정화 온도를 결정하기 위해서는 고체상태의 특정 체적에 이르는 결정화 상태를 파악해야 한다. 이를 위해서는 실질적으로 다양한 고분자 수지의 체적데이터가 필요한데 다양한 수지의 종류만큼이나 체적데이터를 구하는 것은 쉬운 일이 아니다. 또한 대부분의 성형해석 프로그램이 PvT측정에서 얻은 데이터를 바탕으로 0MPa에서의 온도변화에 따른 비체적 값을 계산하여 사용한다는 점에서 PvT측정은 보다 정확한 성형해석 결과를 얻기 위해 필수적이다. 실제로 대다수의 사출 성형업체에서 금형 제작에 앞서 수축과 변형을 예측하고 성형 시 용융수지의 거동을 파악하기 위해 성형해석을 사용하고 있는데, 이 때 사용하고자 하는

[†] 교신저자: 서울과학기술대학교 기계시스템디자인공학과
E-mail: sunkkim@seoultech.ac.kr

수지의 정확한 물성 값이 없어 많은 어려움을 겪는다. 잘못 입력된 물성 값은 성형해석 결과의 신뢰도를 저하시키고 실제 해석을 원하는 용융수지와는 전혀 다른 결과를 출력하게 된다. 전통적인 고분자 수지의 PVT 측정계기의 경우 유리전이온도 아래에서 측면방향 체적변화를 고려하기 위하여 수은을 사용한 다이어프램을 사용하게 되는데, 이 경우 다량의 수은사용에 따른 환경 문제와 독성 문제가 발생하게 되어 활용 가능한 장비를 찾기 어려운 형편이다.

따라서 본 연구에서는 ASTM D3835-08에서 제시하고 있는 모세관 유변계기 (capillary rheometer)를 이용한 사출 성형용 수지의 PVT 데이터 측정을 수행하고, 이를 토대로 온도와 압력변화에 따른 수지의 비체적을 계산할 수 있는 상태방정식(Tait equation)을 이용하여 PVT 계수를 도출하는 방법을 제시하였다.

2. 이론

비체적의 변화는 온도, 기계적 응력, 화학 반응(중합, 경화) 유리전이, 결정화 등 다양한 외부 자극에 대한 반응을 나타내고 측정된 데이터를 통해 고분자의 압축률(compressibility)과 체적 팽창(volumetric expansivity)에 관한 정보를 얻을 수 있다⁵⁾. 따라서 모세관 유변계기를 통해 온도와 압력에 따른 사출 성형용 수지의 체적 변화를 측정하고, 이를 상태방정식에 적용하여 특정 온도와 압력에서의 체적을 계산할 수 있다.

Tait 상태방정식은 특정 온도와 압력에서의 비체적을 정의하기 위해 PVT 계수를 이용한 몇 가지 함수들로 구성되어 있는데, 이 함수 관계를 이용하면, 측정된 비체적 데이터를 가지고 각각의 PVT 계수를 도출할 수 있다. Tait 상태방정식은 식 (1)과 같이 나타낸다^{5,6)}.

$$V(T, P) = V_o(T) \left[1 - C \ln \left(1 + \frac{P}{B(T)} \right) \right] + V_t(T, P) \quad (1)$$

위의 식에서 설명되지 않은 변수들은 모두 아래의 함수에 나열되며 각 식들은 실험을 통하여 결정하여야 하는 계수들 b_i 들을 포함한다. 각 함수들은 전이온도를 기준으로 다른 값들이 적용되는데, 하첨

자 m 은 전이온도 위를 나타내고 하첨자 s 는 전이온도 아래를 나타낸다. 아래의 식으로 표현되는 전이온도,

$$T_i(P) = b_s + b_e P, \quad (2)$$

보다 높은 온도에서는 다음의 식 (3)-(5)로 표현한다.

$$V_o(T) = b_{1m} + b_{2m}(T - b_5) \quad (3)$$

$$B(T) = b_{3m} \exp(-b_{4m}(T - b_5)) \quad (4)$$

$$V_t(T, P) = 0 \quad (5)$$

한편, 식(2)로 주어지는 전이온도보다 높은 구간에서는 아래의 식(6-8)로 주어진다.

$$V_o(T) = b_{1s} + b_{2s}(T - b_5) \quad (6)$$

$$B(T) = b_{3s} \exp(-b_{4s}(T - b_5)) \quad (7)$$

$$V_t(T, P) = b_7 \exp((b_8(T - b_5) - b_9 P)) \quad (8)$$

식 (8)의 전이온도는 유리전이온도와 같이 재료의 특온도를 지정하는 것이 아니라 온도 압력에 따라 상전이가 일어나는 온도를 나타내게 된다. 또한, 여기서 PVT를 측정한다는 것은 식(2)-(8)에 나타나는 총 13개의 계수를 실험데이터로부터 최소오차자승법을 이용하여 구하는 것이 된다.

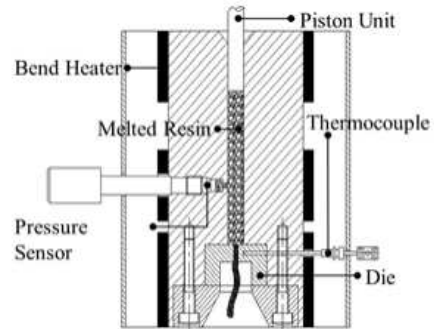


Fig. 1 Internal structure of Goettfert capillary rheometer RG25

3. 실험

3.1. 실험에 사용하는 고분자수지

결정성 수지와 비결정성 수지의 Tait equation 계산 방법이 다르기 때문에 비체적 측정 실험은 결정성 수지와 비결정성 수지로 각각 진행하였다. 결정성 수지로는 GS Caltex사의 PP (polypropylene) M540을 사용하였고 비결정성 수지로는 LG MMA사의

MMA(polymethylmethacrylate) IF850을 사용하였다. PP(polypropylene)와 PMMA는 모두 현재 사출 성형용 수지로 널리 여러 제품에 적용되어 사용되고 있다.

3.3. 실험장비 및 방법

비체적 측정 실험에는 피스톤을 이용하는 방식인 모세관유변계기 (capillary rheometer Goettfert RG25)를 사용하였고 Fig. 1은 실험에 사용한 장비의 구조를 나타낸다. 단면이 고정된 실린더를 사용하게 되므로 고상에서의 수축과정에서 벽면에서 고화중인 고분자가 떨어져서 체적이 부정확하게 계산되는 문제가 있을 수 있다. 이에 따른 오차는 결정성수지의 경우 비결정성수지의 경우보다 클 것으로는 예상되나 그 절대적인 크기는 결정성수지의 경우에도 무시할 수 있는 정도로 볼 수 있다. 수지는 펠렛 형태로 주입되며 주입 전에 PP의 경우 89℃에서 2시간, PMMA의 경우 90℃에서 4시간을 건조시켰다.

측정은 등압조건(isobaric measurement)에서 일정 간격의 온도 변화를 주었다. 측정온도의 범위는 41℃에서 시작하여 각각의 수지 제조 업체에서 제공하는 물성표에 준하여 열화가 발생하지 않는 온도의 범위까지이며 Table 1은 수지 별 실험조건을 나타낸다.

Table 1 Experimental conditions for PP and PMMA

| | Start temp. | End temp. | Temp. interval |
|------|-------------|-----------|----------------|
| PP | 41℃ | 250℃ | 5℃/10℃ |
| PMMA | 41℃ | 280℃ | 5℃/10℃ |

압력은 각각10MPa, 30MPa, 50MPa, 100MPa의 등압 하에서 온도 변화를 주었는데, 전이온도 부근에서의 비체적 변화를 보다 자세히 관찰하기 위해 온도 간격 설정을 다르게 하였다. 저온에서부터 전이온도 부근까지는 5℃ 간격으로 상승시켰고, 전이온도 이후의 영역에서는 10℃ 간격으로 상승시키면서 측정했다.

4. 측정 결과

실험이 끝나면 각 압력 하에서, 온도상승에 따른 수지의 PVT데이터를 얻을 수 있다. Fig. 2는 측정방법을, Fig. 3과 Fig. 4는 모세관유변계기 (Goettfert RG25)를 이용한PVT측정결과를 나타낸다.

고체 상태에서 온도가 증가함에 따라 분자들의

운동이 점차 활발해지면서 급격한 체적팽창이 일어나게 되는 PVT전이온도 구간을 지날 때 급격한 기울기 변화가 일어난다. 결정성 수지인 PP의 경우 기울기가 급변하는 전이온도 구간에서 체적팽창의 증가량(0.086 cm³/g)이 뚜렷하게 관찰되지만 비 결정성 수지인 PMMA의 경우는 온도증가에 따른 전이온도 구간을 선도 상에서 확인하기가 쉽지 않다. 다만 PVT전이온도 구간으로 추정되는 온도구간에서는 다른 구간에서보다 미세하게 체적 변화량이 증가했다. (0.00056 cm³/g) 그러나 PP와 PMMA 모두 압력이 증가함에 따라 용융영역과 고체영역에서의 그래프 기울기는 감소했고 체적 변화량이 감소했다. 반면에 압력이 증가 할수록 PVT전이온도는 더 높아지는 것으로 관찰되었다.

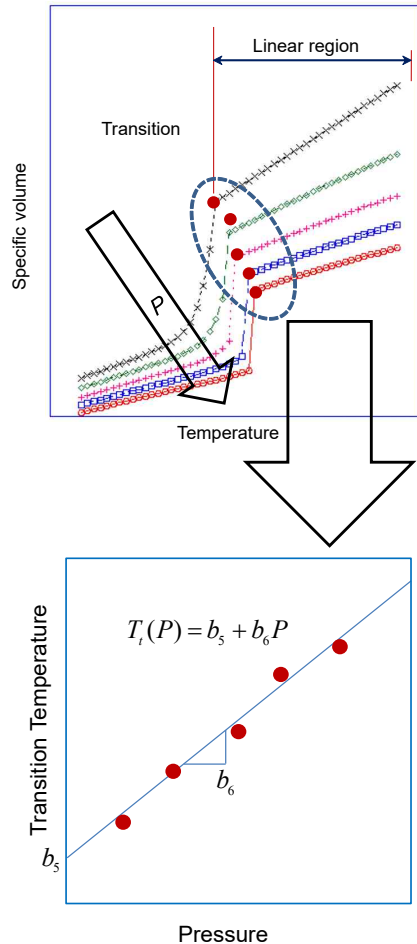


Fig. 2 Method of determination of coefficients for transition temperature

PvT데이터를 Tait 상태방정식과 비교하여 그 최소오차 자승을 최소화 하는 계수들을 구하면 $v(T, P)$ 를 얻을 수 있는데, 계산과정에 최적화 과정이 필요 하지만 큰 어려움 없이 스프레드 시트를 이용하여 구할 수 있다.

먼저 비체적의 증가율이 변화하는 구간이 전이온도를 결정하여야 한다. 비결정성 수지인 경우에는 유리전이온도와 일치하는 경우도 있지만 엄밀하게 일치하지 않으므로 여기서 이를 유리전이온도로 부르지는 않는다. 결정성 수지인 경우에는 고온에서 온도가 하강하면서 전이온도 지점까지 선형적인 체적수축이 나타나게 되는데 갑자기 급격한 온도하락이 나타나는 지점이 존재하며 이 지점을 전이온도로 선택한다. 그렇게 하여 각 압력에 따른 전이온도를 Fig. 2의 붉은 점들로 구하게 되고 이를 선형회귀를 통하여 식(2)를 만족시키는 계수를 쉽게 구할 수 있다.

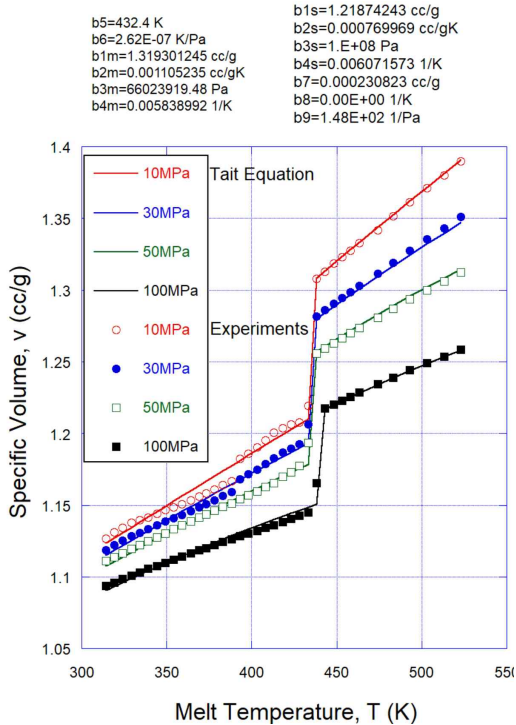


Fig. 3 PvT measurement and fitting to the Tait equation for PP (GS Caltex M540)

비결정성 수지의 경우에도 유사한 방법으로 전이온도를 각 압력에서 결정할 수 있는데, 가장 큰 차이점은 전이온도를 전후하여 체적변화가 양쪽에서

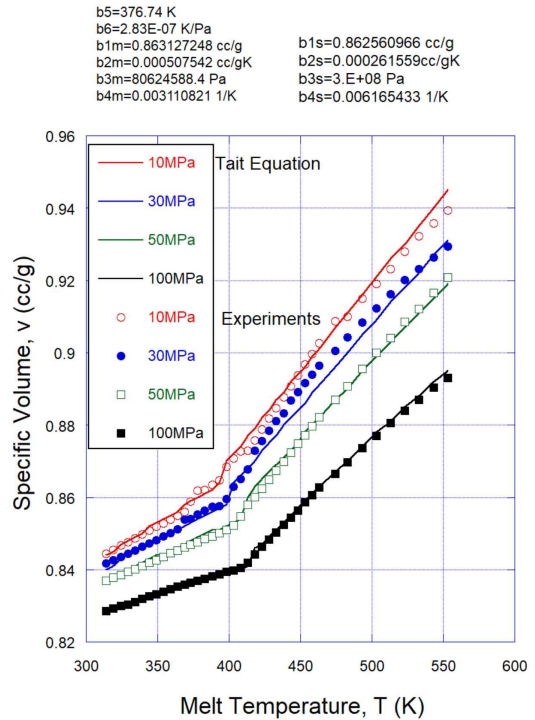


Fig. 4 PvT measurement and fitting to the Tait equation for PMMA (LG IF85540)

모두 직선적으로 나타나는데 다만 변화율이 다르게 나타난다. 기울기가 변화한다고 생각되는 지점을 기준으로 고온측과 저온측의 데이터를 이용하여 직선을 구하고 구해진 두 직선이 만나는 점을 각 압력에 대응되는 전이온도로 결정하면 된다. 그 후 계수를 구하는 과정은 동일하다. 다만, Fig. 3에서 볼 수 있듯이 PP의 경우 전이온도 근처에서 결정화에 따른 커다란 체적의 변화가 나타나게 된다. 반면 Fig. 4에서 볼 수 있듯이 비결정성 수지에서는 이러한 변화가 거의 없다.

실험적으로 Fig. 3과 Fig. 4에서 공통적으로 비교적 낮은 압력인 10MPa과 30MPa의 경우 데이터가 심하게 모델에서 이탈하는 것을 볼 수 있다. 이것은 특히 Fig. 4에서는 전 온도구간에 걸쳐서 나타나고 Fig. 3에서는 고온에서는 이 현상이 거의 관찰되지 않는다. 이 부분은 고정 직경 실린더로 PvT를 측정하면서 발생하는 실험적인 오차로 생각된다. 수지가 용융되어 있는 상태에서는 이 문제가 크지 않은데 수지의 상이 모호한 영역이나 고상에서는 이 문제가 크게 부각될 수 밖에 없다. 따라서 PMMA의 경우 낮은 압력에서는 전이온도와 무관하게 거의 전

구간에서 이런 현상이 나타난다. 그러나 PP에서는 전이온도 보다 고온에서 이 문제는 상당히 완화되어 나타나게 되는 것을 알 수 있다. PP에서는 사실상 전이온도가 녹는점이 되므로 이 온도보다 높은 온도에서는 확실히 액체로 볼 수 있다. 그러나, 비결정성수지는 녹는점이 존재하지 않으며 PMMA는 전이온도 보다 높은 온도에서도 고체의 속성을 갖고 있으므로 낮은 압력에서는 고정체적공간을 완벽하게 채우지 못하여 실제로 실린더 내부에 빈공간이 있었을 것으로 추정된다. 이는 본 연구의 방법을 사용했을 때 관찰되는 가장 큰 문제점이라 할 수 있다.

앞에 언급한 대로 전이온도를 기준으로 b_5 와 b_6 를 도출하고 나면 나머지 PvT 계수는 상태방정식에서 순차적으로 선형회귀를 수행함으로써 구해 나갈 수 있다. 그러나 이 선형회귀 과정은 번잡하고 시행착오적일 수 있으므로 이 연구에서는 한번에 최적화를 통하여 모든 계수를 구하는 방법을 사용하였다. 계수의 수가 많으므로 이를 순차적으로 구했을 때 최적치가 아닐 수 있으므로 한번에 최적화를 수행하였다. 이는 식 (1)에 의해 구해지는 값과 실험값의 차이의 제곱을 최소화 하는 과정에서 구해지게 된다. 이 과정은 비선형 최적화 문제가 되므로 초기값에 따라 결과가 달라질 수 있다. 따라서 물리적으로 합당한 초기조건을 부여해 가며 시행착오를 하는 상황이 발생할 수 있다. 최적화 문제는 다음과 같이 정의할 수 있다.

Find

$b_{1s}, b_{2s}, b_{3s}, b_{4s}, b_{1m}, b_{2m}, b_{3m}, b_{4m}, b_7, b_8, \text{ and } b_9$
that minimizes

$$\sum_{i,j} [v(T_i, P_j) - \bar{v}_{ij}]^2 \quad (9)$$

여기서 T_i 는 i 번째 측정온도 이고 P_j 는 j 번째 측정 압력이다. 이 때 \bar{v}_{ij} 는 해당 온도압력이 측정된 지점에서의 측정된 비체적이다. 식 (9)를 체적화 하는 과정은 비선형성에도 불구하고 일방향증가하는 함수 특성으로 인해 비교적 쉽게 해를 얻을 수 있다. 본 연구에서는 일반화된 완화 구배 방법을 이용하여 수 초 안에 계수값을 얻을 수 있었다. 이 와 같은 방법을 이용하여 계수들을 결정할 수 있었고 그 계수들은 모두 Fig. 3과 Fig. 4의 상단에 나타내었다.

식 (8)에 나타나는 3개의 계수들, b_7, b_8, b_9 는 비결정성 수지인 PMMA의 경우는 모두 0이고 PP의

경우에는 b_7 의 경우에는 분명한 값을 갖지만, 온도의 영향을 고려하는 b_8 이 0으로 처리되어 있다. 이 계수는 온도의 증가에 따라 비체적이 부드러운 곡선으로 증가하는 것을 표현하기 위한 계수이나 본 연구의 실험에서는 이 계수가 역할을 할 정도로 부드러운 실험 곡선이 얻어지지 않았다. 이를 개선하기 위해서는 전이온도 근처에서 측정 온도 간격을 좁혀야 한다. 그러나 이 변화를 고려하는 것이 아주 중요한 것은 아니므로 이 연구에서는 신속한 실험에 따른 일반적인 PvT 계수 결정의 상황을 상정하여 이 부분의 개선을 추구하지는 않았다. 그러나 압력에 따른 영향을 고려하는 b_9 은 뚜렷한 양의 값을 갖고 있다. 이 계수를 이용하여 압력에 따른 전이온도 근처에서의 비체적 도약을 반영하게 된다. 즉 압력에 따라 비체적 도약이 차이가 발생하게 되는데 이 부분이 식(8)에 의해 결정된다는 뜻이다.

이 방법의 단점 중 하나는 대기압에서의 비체적을 고압에서의 비체적으로부터 외삽하여 얻게 된다는 점이다. 그 이유는 앞에서 언급한 바와 연관되어 있는데 압력이 낮아질수록 실린더의 빈공간 발생 가능성이 커지고 결과적으로 체적이 부정확하게 측정되게 된다. 이를 보완하기 위해서 상온에서 고상 열팽창계수를 구하여 적용하는 방법을 사용하나 이 경우 전이온도보다 높은 온도에서는 여전히 외삽을 하게 되고 온도에 따라 변화하는 열팽창계수를 TMA(thermoemchanical analyzer)나 dilatometer 등을 이용하여 측정하는 것은 고비용측정이므로 사출이라는 공업 생산 시물레이션에 적합하다고는 생각되지 않는다. 사출 시물레이션에서 대기압에서의 최종사출품의 밀도가 이를 통해서 계산되게 되므로 사출품 중량과 같은 중요 지표의 계산이 부정확해 질 수 있는 점은 이 방법의 또 다른 단점이라 할 수 있다.

5. 결론

PvT 데이터는 PvT 계수를 얻기 위해 필수적이며, 성형 해석 시스템에서 PvT 계수 값을 기준으로 사출 성형과정에서의 냉각, 보압, 휨, 잔류응력 등을 계산한다는 점에서 더 중요하다고 할 수 있다. 이 연구의 결과로 아래와 같은 결론을 얻었다.

1) 본 연구에서는 사용자가 성형해석에 사용하고 자 하는 수지의 PvT데이터를 직접 측정하였다.

2) 이를 이용하여 Tait 상태방정식에서 선형회귀를 통하여 PvT 계수를 결정성수지인 PP와 비결정수지인 PMMA에 대하여 도출하였다.

3) 이 결과를 통하여 모세관 유변계기의 부속 기능을 이용하여 PvT 측정이 가능함을 제시하였다.

후기

이 연구는 서울과학기술대학교 교내학술연구비 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

- 1) Stanek, M., Manas, D., Manas, M., & Suba, O., "Optimization of injection molding process", International journal of mathematics and computers in simulation, 5(5), pp. 413-421, 2011.
- 2) Chang, R. Y., & Tsaur, B. D., "Experimental and theoretical studies of shrinkage, warpage, and sink marks of crystalline polymer injection molded parts", Polymer Engineering & Science, 35(15), pp. 1222-1230, 1995.
- 3) Zoller, P., "A study of the pressure-volume-temperature relationships of four related amorphous polymer: polycarbonate, polyarylate, phenoxy, and polysulfone", Journal of Polymer Science (Polymer Physics Edition), 20(8), pp. 1453-1464, 1982.
- 4) Wunderlich, B., "In Thermal Characterization of Polymeric Materials(E. A. Turi, Ed)", Academic Press: New York, 1981.
- 5) Jong-Chan Won, "PvT-Behavior for Analysis of

Polymer Properties", Polymer Science and Technology, 12(5), pp. 764-775, 2001,

- 6) Seong-Wook Kang, Seong-Hun Kim, "Studies on the Compressibility and Volumetric Expansivity of Amorphous Polymer ABS and SAN Using PVT Measurements", Textile science and engineering, 44(5), pp. 268-273, 2007.

저자 소개

김 선 경(Sun Kyoung Kim)

[정회원]



- 2000년 2월 : 서울대학교 기계공학과 (공학박사)
- 2000년 11월~2003년 11월 : 노스웨스턴대학교 연구원
- 2004년 2월~현재: 서울과학기술대학교 기계시스템디자인공학과 교수

< 관심분야 >
입출, 복합재료, 핫러너

박 재 은(Jaeun Park)



- 2013년 2월 : 서울과학기술대학교 기계시스템디자인공학과 (공학사)

< 관심분야 >
사출성형해석, 제품디자인, 특허