

이성분계 고분자 블렌드의 형태학에 미치는 사출 조건의 영향

손영곤^{1*}

Effect of injection molding conditions on morphology of binary polymer blends

Young-Gon Son^{1*}

요 약 사출 조건이 이성분계 고분자 블렌드의 형태학에 미치는 영향을 관찰하기 위해 폴리페닐렌옥사이드 (PPO)/폴리아마이드 6 (PA 6) 블렌드를 선정하였다. 두께가 3.2 mm이고 한 변의 길이가 15 cm인 정사각형의 평판 형태의 사출물을 여러 사출 조건에서 제조하고 각 위치별로 파단시편을 제조하여 형태학을 관찰하였다. 그 결과 수지가 스크류, 노즐 스프루 게이트를 지나 최종위치에 자리 잡을 때까지 복잡한 온도, 전단력과 신장력의 영향으로 복잡한 형태학을 가짐을 알 수 있었다.

Abstract The effect of processing conditions on the morphology of polyphenyleneoxide (PPO)/polyamide 6 (PA 6) blends were investigated. Injection molded part with a 15 cm X 15 cm X 3.2 mm sized plate was molded with various injection molding conditions, and the morphology of the injection molded blends was investigation by using SEM. As a result, we found that molded part shows very complicated morphology because it has experienced complex thermal, shear and elongation history during the processing

Key Words : Polyamide-6, polyphenyleneoxide, injection molding conditions, morphology

1. 서론

사출성형에 의해 생산된 사출물의 물성은 성형조건에 큰 영향을 받는다. 가공 중에 금형 내부를 흐르는 고분자는 복잡한 열 및 기계적인 이력 (thermal and mechanical history)을 겪게 되고 사출 조건이 이러한 이력에 큰 영향을 주기 때문에 최종 제품의 물성은 사출 조건에 따라 크게 달라진다 [1-8]. 사출 성형 조건과 최종 제품의 물성과의 관계를 정확하게 아는 것은 사출물을 효율적으로 설계하는 데 중요한 지식이 되기 때문에 매우 중요하다.

단일상 고분자의 경우는 가공 조건이 달라지면 사출물의 위치 및 두께별로 분자 배향과 밀도가 달라지고 이 두 가지가 최종 제품의 물성과 밀접히 관련되어 있다고 알려져 있다. 따라서 단일 상 고분자의 경우는 가공조건에 따라서 수지가 겪게 되는 열 및 기계적인 이력을 정확히 예측하면 각 위치별 분자 배향과 밀도를 알 수 있고 결국 최종 제품의 물성을 예측할 수 있다. 이에 관련된 연구가

현재까지 많이 진행되었고 어느 정도는 성공적이라고 할 수 있다. 그러나 다상 고분자의 경우는 각 성분의 분자 배향, 밀도 분포 이외에도 각 상이 어떤 형태로 존재하게 될지가 최종 제품의 물성에 더 많은 영향을 미칠 수 있다.

본 연구에서는 이러한 취지에서 사출 조건이 이성분계 블렌드의 형태학에 미치는 영향을 연구하기 위해 PPO/PA 6 블렌드를 선정하여 다음과 같이 실험하였다. PPO/PA 6을 선정한 이유는 자동차에 많이 쓰이게 될 PPO/PA 6/충격보강제 블렌드 계를 이해하기 위함이다. 해석을 용이하게 하기위해서 충격보강제를 뺀 경우에 대하여 연구하였다.

2. 실험

시료: 실험에 쓰인 재료는 PPO/PA 6/반응상용화계로 상용화 정도를 달리한 3 가지 조성을 제조하였다. 우선 PPO에 PS를 무게비 9:1로 혼합하고 maleic anhydride (MAH)를 5 phr과 개시제인 dicumyl peroxide를 1 phr 투

¹공주대학교 신소재 공학부

*교신저자: 손영곤(sonyg@kongju.ac.kr)

입하여 PPO에 MAH를 이축 압출기를 통하여 그래프트 시킨 후 상용화제로 사용하였다. (PPO*로 표기) 여기에 (PPO + PS + PPO*)/PA 6의 무게비를 4:6으로 유지한 상태에서 PPO상의 PPO*의 양이 0, 5, 10%가 되는 3가지 조성을 이축 압출기로 재 압출하였다. 사용된 압출기는 40 oz 이축 압출기였으며, 압출온도 300°C, 스크류 회전속도 250 rpm에서 블렌드를 펠릿 형태로 제조하였다.

시편제작: 제조한 블렌드를 80°C로 유지되는 온풍 건조기에서 24 시간 건조한 후 10 oz 사출기 (금성 모델명 IDE50EN)로 사출 시편을 제작하였다. 제조된 시편의 형상 및 형태학 관찰 위치를 그림. 1에 표기 하였다.

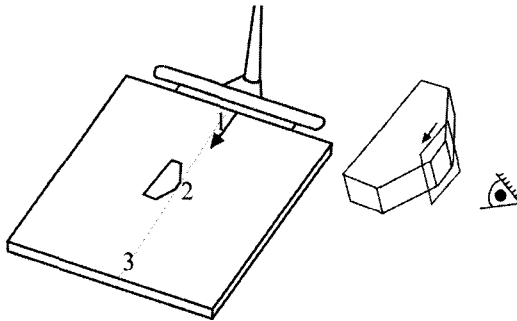


그림 1. 사출 시편의 형상 및 형태학 관찰 위치.

사출시편을 그림 1의 점선으로 표시된 위치를 톱으로 자르고 중심부에 노치를 만든 후 -40°C의 저온에서 충격 파단 시편을 만들었다. PPO, PA 6 모두 유리전이 온도가 상온보다 높으므로 분산상의 변형 없이 파단 시편이 만들어졌을 것이라 생각된다. 파단된 시편을 클로로포름 (chloroform) 용액으로 3분간 분산상을 에칭하여 제거시킨 후 진공에서 금 코팅하여 파단면의 형태학을 주사 전자 현미경 (scanning electron microscope: SEM)으로 관찰하였다.

3. 결과 및 토론

그림 2는 상용화를 시키지 않은 블렌드를 각각 270, 290 그리고 310°C에서 사출한 시편의 형태학을 나타낸 사진이다. 두께 방향의 중심 위치인 코어 영역 (core region)의 분산상의 크기가 온도에 따라 커지는 것을 관찰할 수 있다. 그림에는 나타내지 않았지만, 상용화를 시키지 않은 경우와 달리 상용화제를 첨가한 경우에는 사출 온도를 변화시켜도 분산상의 크기가 거의 변하지 않음을 관찰할 수 있었다. 두께 방향의 중심에 있는 수지는 노즐, 스프루, 게이트를 지나 최종의 위치를 도달할 때까

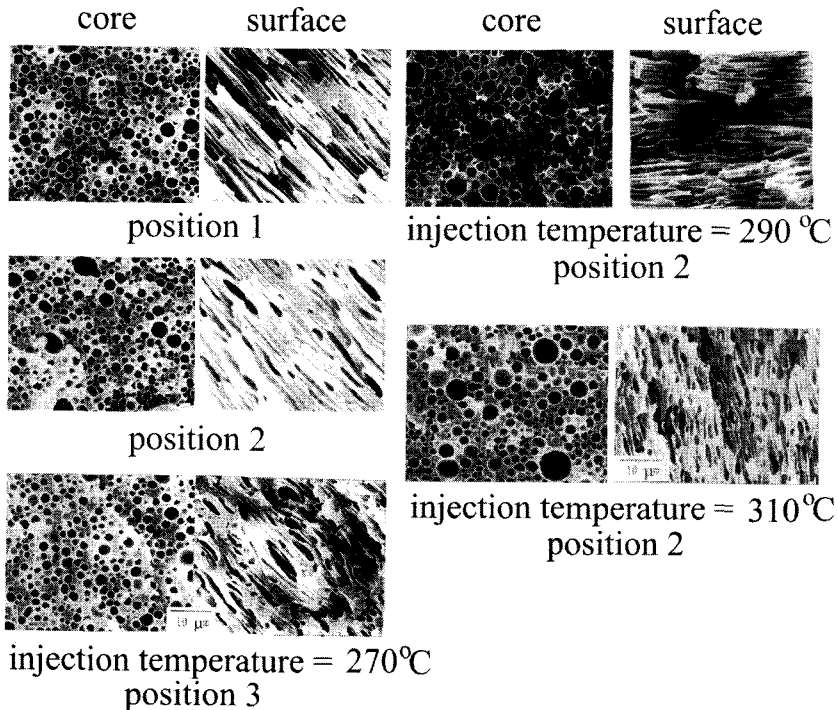


그림 2. 상용화제가 첨가되지 않은 PPO/PA 6 블렌드의 SEM 사진.

지 중심의 위치를 지나온 것이기 때문에 전단력은 거의 겪지 않았다고 생각할 수 있다. 따라서 이 부위의 수지는 정적인 합체 (static coalescence)에 의해 분산상의 크기가 커진 것으로 생각할 수 있다. 정적인 합체는 브라운 운동에 의해 분산상이 움직여 합쳐지는 효과와 작은 분산상의 고분자가 연속상을 확산에 의해 통과하여 큰 크기의 분산상을 더욱 크게 하는 Ostwald ripening 효과에 의한 두 현상이 동시에 일어나는 것으로 알려져 있다.[9]

정적인 합체는 일반적으로 다음의 식에 의해서 표현된다.

$$\bar{r}^3 = \bar{r}_O^3 + Kt$$

$$K = K_C + K_{OR} \quad (1)$$

여기에서 K_C 는 브라우니안 합체에 의한 효과를 K_{OR} 는 Ostwald ripening에 의한 효과를 나타내는 상수이다. 이 상수들은 각각 다음의 식으로 표현됨이 알려져 있다.

$$K_C = 2kT\Phi / \pi\eta g$$

$$K_{OR} = (8Dv_m C_c^\alpha / 9kT)(1 + 0.74\sqrt{\Phi})^3 \quad (2)$$

두 효과의 크고 적음은 고분자계에 따라 달라지는데, 연속상의 점도가 적은 경우는 전자의 경우가, 연속상을 이루는 고분자의 확산계수와 용해도가 큰 경우는 후자의 경우가 지배적이다. 본 연구에서 택한 PPO/PA 6 계는 연속상인 PA 6의 점도가 낮고, 두 고분자가 비상용계이기 때문에 브라운 운동에 의한 합체가 지배적이 되어 다음

과 같이 표현 될 수 있다.

$$\bar{r}^3 = \bar{r}_O^3 + (2kT\Phi / \pi\eta g)t \quad (3)$$

여기에서, k: 볼츠만 상수, T: 온도, F: 분산상의 부피 분율이다. 이 식에 의하면 고온에서는 합체의 속도가 빨라져 분산상의 크기가 커지는 것으로 예측된다.

270°C에서 사출한 경우 3가지 다른 위치에서의 형태학 사진을 보면 (그림 2의 position 1, 2, 3은 그림 1에 나타낸 바와 같이 각각 게이트 근처, 중간부분, 및 게이트에서 먼 부분을 나타낸다.) 코어 영역의 분산상은 구형으로 각 위치 별로 크기의 차이가 없음을 볼 수 있다. 이것은 실험의 모든 조건에서 관찰된 사실이다. 즉 상용화계의 경우나, 다른 온도로 사출한 경우에도 중심부의 분산상 크기는 위치에 관계없이 일정했다. 그러나 표면 근처의 형태학은 위치 별로 많은 차이를 보여준다. 게이트 부위의 분산상은 아주 심하게 늘어나 있는 것을 볼 수 있었다. 이것은 게이트부의 강한 전단 흐름에 의한 영향이라고 할 수 있다. 가운데 부분의 경우(그림 2에서 position 2)는 게이트 근처와 제일 멀리 떨어진 부위(그림 2의 3번 위치)보다 분산상의 변형이 낮은 것으로 관찰되었다. 3번 위치가 2번 위치보다 분산상의 변형이 높은 것은 냉각에 의해 온도가 낮은 상태에서 높은 전단력을 받기 때문이다. 이런 현상은 대부분의 경우에서 관찰되는 현상이었다. 그러나 상용화계의 경우는 분산상의 변형이 비 상용화계에 비해 상대적으로 낮았다.

그림 3은 게이트 근처에서 비상용 PPO/PA 6 블렌드의

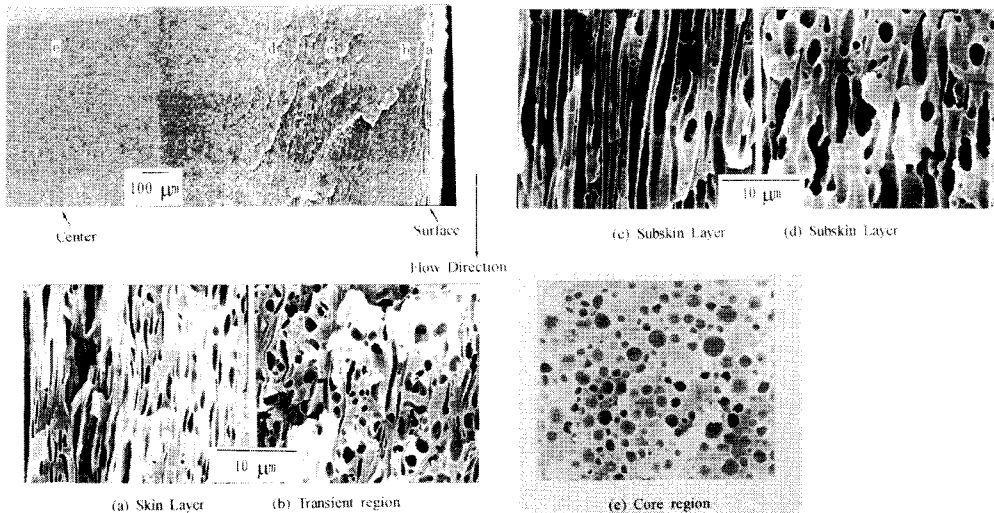


그림 3. PPO/PA 6 블렌드의 두께 위치에 따른 형태학적 상구조. 사출온도= 290oC.

두께 방향의 위치에 따른 파단면을 관찰한 사진이다. 그림에서 오른쪽 방향이 표면 쪽이고 왼쪽이 중심부이다. 이 그림들을 보면 분산상이 심하게 늘어나 있는 영역이 2개가 있음을 볼 수 있고 안쪽이 좀 더 심하게 변형이 되고 분산상의 크기도 큰 것을 볼 수 있다. 이렇게 2개의 영역이 존재하는 것은 주로 게이트와 스프루 위치에서 발견되었고, 대부분의 경우 표면에서 0.1 mm와 0.5 mm 부근에서 발견되었다. 이것은 다음과 같이 설명될 수 있다. 표면 근처의 분산상의 크기가 작은 영역은 유동 선단의 분수효과에 의한 신장 흐름에 의한 것으로 생각된다. 유동 선단에서는 신장유동이 지배적인데 신장유동에 의해 늘어난 분산상이 급형 벽으로 흘러 급격히 냉각되어 그 형태를 유지한 것으로 보인다. 그 후 뒤에서 흘러온 수지가 고화 층 표면에서 강한 전단력에 의해 2차 영역을 만든 것으로 볼 수 있다. (c),(d),(e)에 나타난 그림은 각각 순서대로 표면에서 중심까지의 사진이다. 표면과 중심부의 분산상의 크기는 비슷하지만 스킨층 (skin layer) 과

서브 스킨층 (subskin layer)에서는 그 크기가 다소 큰 것을 관찰할 수 있었다. 이렇게 표면 근처의 분산상이 큰 것은 흐름에 의한 합체 (flow induced coalescence)에 의한 것으로 생각된다. 전단 흐름에서는 각 위치별로 유동 속도가 다르기 때문에 전단 속도 (shear rate)에 비례하여 각 분산상이 만날 확률이 높아진다. 따라서 표면 근처의, 전단률이 매우 높은 영역에서는, 유동에 의한 합체가 분산상의 크기를 증가시킨 것이다. J. Elmendorp의 연구에 의하면 전단 유동에서는 유동에 의한 분산상들의 합체와 붕괴 (break-up)가 동시에 일어난다고 한다. [10]

본 연구에서 선정된 시스템에서는 유동에 의한 붕괴가 일어남을 보여주는 어떤 실험적 증거도 볼 수 없었다. 사출물의 어느 곳에서도 펠렛 상태에서의 분산상의 크기 보다 작은 곳을 발견할 수 없었기 때문이다. 이것은 분산상인 PPO의 점도가 연속상인 PA 6에 비해 너무 높기 때문인 것으로 생각된다. 압출기 내에서는 유동이 정지해 있는 부분이 거의 없고 일반적으로 유동에 의한 합체의

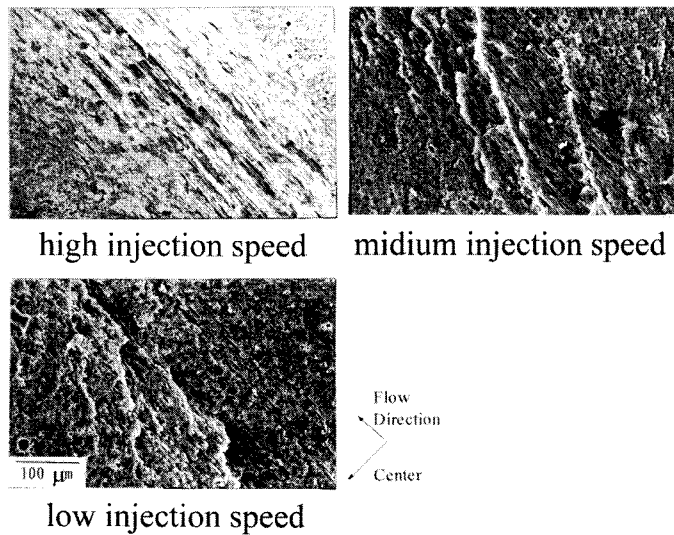


그림 4. PPO/PA 6 블렌드의 사출 속도에 따른 형태학적 상구조 변화. 사출온도 = 270°C.

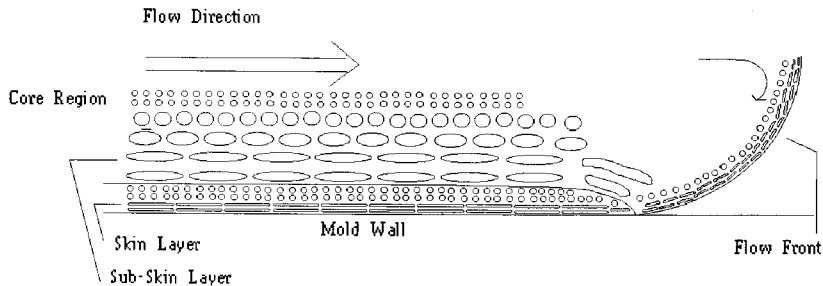


그림 5. PPO/PA 6 블렌드의 형태학 형성 기구 (mechanism).

속도가 매우 빠르기 때문에 정적인 합체를 무시할 수 있다. 그러나 사출성형의 경우는 수지가 흐르는 시간보다 정지해서 기다리는 시간이 훨씬 길기 때문에 정적인 합체를 무시할 수 없다.

그림 4는 사출 속도의 영향을 나타낸 그림이다. 중심부에서의 형태학은 사출 속도에 관계없이 비슷하다. 그러나 표면근처에서는 사출속도가 낮은 경우가 분산상이 덜 변형이되어 있는 것을 관찰할 수 있었다. 사출 속도가 낮은 경우 상대적으로 전단력이 적으므로 분산상이 덜 변형시키는 것이다.

그림 5에는 본 연구에서 얻은 실험 결과를 바탕으로 이성분계 고분자가 사출물에서 고유의 형태학을 생성하는 과정을 개념적으로 표시한 그림이다. 유동선단의 분수 흐름에 의한 신장유동의 영향으로 신장된 분산상이 금형 벽면으로 흘러 급격히 냉각되고 (스킨층 형성) 그 위를 강한 전단 흐름에 의해 2차 서브 스킨층을 형성시킨다.

6. 결론

본 연구에 의해 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 분산상의 전반적인 크기에 영향을 미치는 인자는 사출 온도와, 사출 온도를 증가시키에 따라 분산상의 크기가 급격히 증가한다.
2. 표면 근처에 분산상이 심하게 변형되어 있는 2개의 영역들이 존재하며 이는 전단력과 인장력에 의한 것으로 사출 속도에 영향을 받는다.
3. 상용화계의 경우는 정적인 합체는 거의 일어나지 않았고 유동에 의한 합체의 영향으로 서브 스킨층에서 분산상의 크기가 커져 있었다.

7. 참고문헌

- [1] E. Martuscelli, *Polypropylene: Structure, Blends and Composites*, Vol. 2, Ch. 4, p. 95, J.Karger-Kocsis, ed., Chapman & Hall, London, New York, 1995.
- [2] Z. Tadmor, *J. App. Polym. Sci.*, Vol. 18, pp. 1753, 1974.
- [3] J. Karger-Kocsis and I. Csikai, *Polym. Eng. Sci.*, Vol. 27, pp. 241, 1987.
- [4] B. Fisa, B. D. Favis, and S. Bourgeois, *Polym, Eng. Sci.*, Vol. 30, pp. 1051, 1990.
- [5] S. Fellahi, B. Fisa, and B. D. Favis, *SPE ANTEC Tech*

Pap., Vol. 39, pp. 211, 1993.

- [6] S. Fellahi, B. Fisa, and B. D. Favis, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 57, pp. 1319, 1995.
- [7] S. Fellahi, A. Meddad, B. Fisa, and B. D. Favis, *Adv. Polym. Tech.*, Vol. 14, pp. 169, 1995.
- [8] S. Fellahi, B. Fisa, and B. D. Favis, *Polymer*, Vol. 37, pp. 2615, 1996.
- [9] B. Crist and A. R.Nesarika, *Macromolecules*, Vol. 28, pp. 890, 1995.
- [10] J. Elmendorp and A.K. Van Der Vegt, *Poly. Eng. Sci.*, Vol. 26, pp. 1332, 1986.

손 영 곤(Young-Gon Son)

[정회원]



- 1988년 2월 : 서울대학교 화학공학 (공학사)
- 1990년 2월 : 한국과학기술원 화학공학과 (공학석사)
- 1998년 2월 : 서울대학교 화학공학(공학박사)
- 2002년 9월 ~ 현재 : 공주대학교 신소재공학부 부교수

<관심분야>

고분자 가공, 사출성형, 압출 성형, 고분자 유변학