

섬유사 붕괴 법(breaking thread)에 의한 고분자 블렌드의 계면 장력 측정

손영곤^{1*}

Measurement of the interfacial tension value for the polymer blends by breaking thread method

Young-Gon Son^{1*}

요 약 본 논문에서는 섬유사 붕괴 법 (breaking thread)에 의해 서로 다른 고분자 간의 계면장력을 측정하는 방법에 관한 상세한 실험적인 방법을 설명하였다. 실험에 필요한 장비는 고분자를 용융시켜 관찰할 수 있는 hot stage와 이를 확대하여 관찰하는 광학 현미경이다. 측정된 값은 문헌 치와 잘 일치하였다.

Abstract In this paper, the experimental details of the interfacial tension measurement by breaking thread method, which measures the interfacial tension between different polymer pairs, are described. The apparatus needed are a hot state, which melts the polymers, and an optical microscopy. The measured interfacial tension values are in good agreement with the literature's values.

Key Words : Nylon 6, polystyrene, interfacial tension, breaking thread

1. 서론

고분자 블렌드의 최종 물성은 블렌드의 형태학적 상구조 (morphology)에 큰 영향을 받는 것으로 알려져 있고, 이 형태학적 상구조는 블렌드 각 성분의 유연학적 특성, 각성분사이의 상용성 인자 및 구성 성분간의 계면 장력이 매우 중요한 인자가 된다고 알려져 있다 [1-3]. 그러나, 고분자계는 점도가 매우 높아서 고전적인 계면장력 측정 방법 (sessile drop, pendent drop, rotational capillary tube method 등)으로는 측정하기가 매우 곤란한데, 그 이유는 고전적인 방법은 평형 상태에 도달하는 시간이 매우 오래 걸려 평형에 도달하기 전에 고분자들이 대부분 열분해 등으로 고유의 특성을 잃어버리기 때문이다. 이에 반해 모세관 붕괴 (capillary thread break-up) 방법에 의한 계면 장력측정은 실험 시간이 수분에서 수십 분 사이의 비교적 짧은 시간 내에 끝나기 때문에 앞에서 언급한 문제를 가지지 않으며, 현재 고분자계의 계면장력 측정 방법 중에 가장 널리 쓰이고 있다.

대부분의 플라스틱 산업계에서는 hot stage와 광학 현

미경을 보유하고 있다. 또한 많은 업계에서 고분자 블렌드를 제조, 판매하고 있고, 고분자 블렌드에서는 계면장력의 중요성을 인지하고 있으나, 그 측정 방법을 잘 모르기 때문에 산업계에서는 계면장력 측정에 관련한 실험을 등한시 해왔다. 이 연구에서는 Hot stage와 광학 현미경을 이용하여 계면장력을 측정하는 원리를 설명하고 기초 실험 데이터를 제시하고자 한다.

2. 이론

2.1 capillary thread instability

그림 1에 나타난 것과 같이 연속상 유체 속에 반경 R_0 인 액체 봉 (liquid cylinder)을 놓아 두면 열 브라우니안 운동 (thermal brownian motion)에 의하여 액체 봉의 표면에 싸인파형의 요동이 생기게 되고, 두 상간의 계면 면적을 줄이기 위한 driving force가 발생하여 진폭이 점점 증가하여 최종적으로 여러 개의 액적으로 분리가 된다. (실험 결과 참조) Tomotika는 이런 계에 대해 수력학적인 이론을 전개하여 시간에 따른 진폭의 증가를 계산하였다 [6]. 그 결과는 다음과 같다.

¹공주대학교 신소재 공학부

*교신저자: 손영곤(sonyg@kongju.ac.kr)

$$\alpha = \alpha_0 e^{st} \quad (1a)$$

$$q = \frac{\alpha \Omega(\omega, \lambda)}{2\eta_m R_0} \quad (1b)$$

여기에서, α_0 는 초기에 열운동에 의해서 형성된 진폭, t 는 시간, s 는 계면장력, w 는 사인파형의 요동에서 파장, l 는 섬유에 점도를 연속상의 점도로 나눈 점도비 h_m 는 연속상 (matrix)의 점도, R_0 는 초기 액체봉의 반경 그리고 $W(w,l)$ 는 Tomotika의 이론 전개에서 계산된 함수이다. 이 함수는 그의 논문을 보면 나타나 있다.

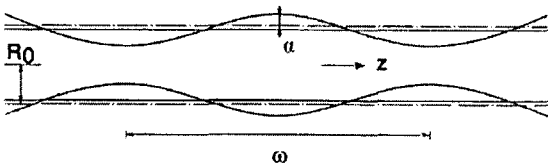


그림 1. 다른 액체에 잠겨있는 액체 봉 (liquid cylinder) 표면의 싸인파 형 변형.

3. 실험

실험에 쓰인 재료는 폴리스티렌 (PS, 제일모직 HF-2660)와 나일론 6 (코오롱, KNI71)이었다. 섬유상으로는 나일론을 사용하였는데, 나일론의 용융온도가 PS의 용융온도보다 높기 때문에 실험이 편하기 때문이다. 섬유를 만들기 위해서 240도로 고정된 모세관 점도기 (capillary viscometer)에서 압출을 시키면서 핀셋으로 실을 잡아당겨 원하는 직경 (100mm정도)을 얻을 정도로 연신을 시킨 후 1cm정도의 길이로 잘라 사용하였다. 연속상인 PS는 사출 시편을 사용하였다.

핫 스테이지의 온도를 200도로 맞춘 후, 커버 글라스를 덮고 그 위에 0.5cm X 0.5cm 두께 1 mm 크기의 PS를 올려놓았다. 그 위에 직경 100mm 정도의 나일론 실을 올려놓고 다시 PS시편을 겹쳐 샌드위치 형태를 만들었다. 그 위에 커버글라스를 덮었다. 이때 두 커버 글라스 사이에 일정한 두께의 spacer (100원짜리 동전 사용)를 놓았는데, 이는 충분한 공간을 유지하기 위해서이다. 두 커버 글라스 사이의 거리는 1.5mm정도 되었다. 이와 같이 setting을 한 후 나일론 섬유가 PS 연속상에 충분히 파묻히도록 현미경으로 관찰을 하면서 일정시간을 방치하였다. 섬유가 연속상 안에 완전히 파묻힌 것을 확인한 후 온도를 260°C로 올려 실험을 개시하였다. 섬유와 연속상 간의 계면이 시간에 따라 변화하는 모습을 일정시간 간격으로 화상으로 저장하였고, 이미지 분석 소프트웨어

(Image-Pro Plus™, Media Cybernetics)를 이용하여 시간에 따른 진폭 (α)을 계산하였고 이로부터 계면 장력을 계산하였다.

그림 2는 시간에 따라 나일론 섬유가 변화하는 모양을 촬영한 실험 데이터이다.

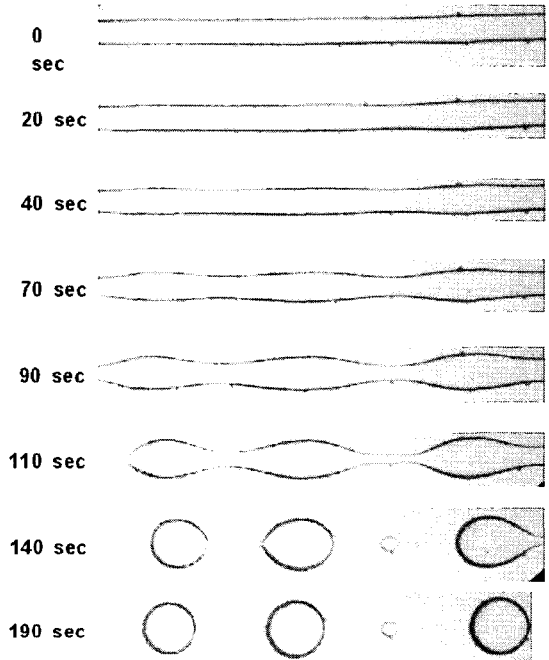


그림 2. 폴리스티렌 연속 상에 잠겨있는 나일론 섬유 표면의 싸인파 형 변형의 시간에 따른 성장을 관찰한 광학 현미경 사진. 섬유의 직경은 77μm.

4. 계산

그림 2는 capillary thread instability 방법에 의한 계면장력 측정 실험에서 얻을 수 있는 시간에 따른 섬유 형태의 변화를 나타냈다. 화상 data로부터 얻을 수 있는 정보는 그림 3에 나타난 것과 같은 3가지의 변수이다. 이중 I2, I3는 실험이 정확하다면 같은 값이어야 하지만 실제로는 약간씩 틀렸다. 따라서 진폭은 $[(I-I1)+(I-I2)]/8$ 로 계산하였다.

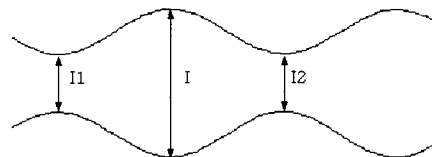


그림 3. 진폭 계산을 설명하기 위한 그림

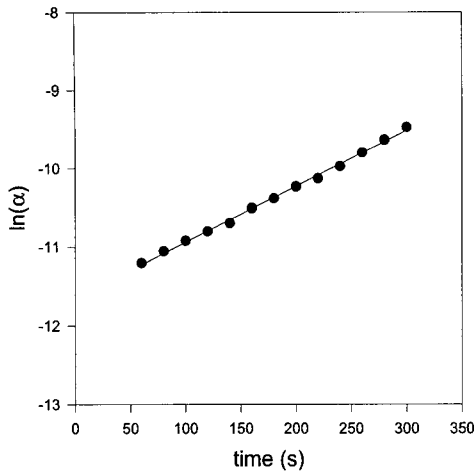


그림 4. 시간에 따른 표면 직폭의 변화. $D_0 = 178\text{mm}$

이렇게 구한 직폭을 자연 로그 을 취한 후 시간에 따라 plot하여 그림 4에 나타냈다. 이 때의 기울기가 식 1b의 q 이므로 최종적인 계면장력은 다음의 식으로 표현된다.

$$\sigma = \frac{2\eta_m R_0 q}{\Omega(\omega, \lambda)} \quad (2)$$

실험에 이용한 PS와 Nylon 6의 영점점도 (h_0 , zero shear viscosity)는 문헌 값 [7, 8]으로부터 각각 $h_0, \text{ps} = 450 \text{ Pa.s}$, $h_0, \text{pa} = 330 \text{ Pa.s}$ at 260°C 임을 알 수 있었다. 따라서 점도비 (l)는 $330/450 = 0.7333$ 이다. 한편 Utracki 등은 함수 $W(w, l)$ 을 curve fitting하여 $0.01 < l < 10$ 의 범위에서 다음의 식으로 표현됨을 보였다 [9].

$$W(w, l) = \exp(-2.588 - 1.154(\log l) + 0.03987(\log l)^2 + 0.0889(\log l)^3 + 0.01154(\log l)^4) \quad (3)$$

따라서 $W(0.7333) = 0.0879$ 이고 이 시스템에서 계면 장력은 $\sigma = \frac{2\eta_m R_0 q}{\Omega(\omega, \lambda)} = \frac{2 \times 450 \times R_0 q}{0.0879} = 10238.9 R_0 q$ 로 된다. 그림 4에서 구한 기울기 값 q 로부터 계면 장력 값을 구한 결과를 표 1에 나타냈다.

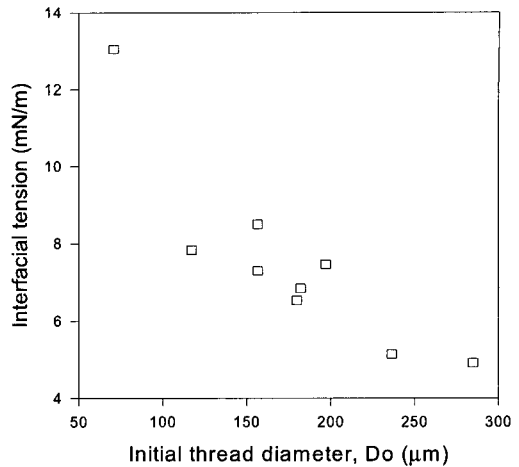


그림 5. 초기 섬유 직경과 계면 장력과의 관계.

5. 결과 및 토론

표 1과 그림 5에서 볼 수 있듯이 이 실험에서 구한 계면 장력의 값은 매 실험마다 그 값이 상당히 편차가 많은 것으로 관찰되었다. 그 원인을 추적하기 위해서 실험 데이터를 초기 섬유 직경과 계면 장력값으로 플롯하여 그림 5에 나타냈다. 초기 실의 직경이 증가할수록 측정된 계면장력의 값이 감소하는 경향을 볼 수 있다. 이에는 2가지의 원인이 있을 수 있는데, 그중 하나는 실의 직경이 커짐에 따라서 실험 시의 커버 글라스에 의해 유동에 영향을 받기 때문으로 생각된다. 이 실험에서 윗 쪽의 유리와 아래쪽 유리 사이의 거리는 1.5 mm였는데, 실의 직경이 가장 큰 경우는 0.3mm 정도로 실험 시 사용된 공간(유리와 유리사이의 거리인 1.5mm)에 비해 실의 직경이 상당히 크다고 볼 수가 있다. Tomotika가 유도한 식에 정의된 geometry는 실의 크기에 비해 무한히 넓은 공간을 가정할 경우 이므로 이 실험의 경우 실의 직경이 큰 경우에는 그가 가정한 공간에 비해 커서 실험에 영향을 주었다고 볼 수 있다. 따라서 실험에 사용된 공간에 비해 실의 직경이 충분히 작아야 정확한 실험 data를 얻을 수 있을 것으로 판단된다. 또 하나의 원인은 두 고분자 간의 계면에서 각 고분자 들의 확산에 의한 영향이다. 일반적

표 1. 260°C 에서 나일론과 폴리스티렌의 계면 장력값

run no.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$D_0(\mu \text{ m})$	182.0	179.8	156.6	284.8	70.7	236.34	196.9	117.16	156.55
Interfacial tension (mN/m)	6.8	6.5	7.3	4.9	13.0	5.1	7.5	7.8	8.5

으로 서로 다른 고분자들이 만나 이루는 계면에서는 고분자 사슬들이 다른 상사이로 어느 정도 파고 들어가 일정한 두께의 계면을 이루게 되는데, 이때 계면의 두께가 클수록 계면장력은 적어진다. 실험 초기에는 실과 연속상 사이의 계면에는 고분자들이 확산하여 서로 침투해 들어갈 시간이 거의 없었으므로 계면의 두께는 거의 영에 가깝다. 그러나 시간이 지날수록 확산에 의해 계면의 두께는 평형상태에 도달할 때까지 증가할 것이다. capillary thread instability 방법에 의한 계면장력 측정 실험에서는 실의 직경이 커질수록 전체 실험시간은 길어지는데 이 때문에 실의 직경이 클수록 계면장력의 값이 적어지는 것으로 생각된다. 이중에서 초기 실의 직경이 100mm ~ 200mm 인 6개의 data를 평균하면 계면장력의 값은 7.4 ± 1.0 로 관찰되었다. 현재까지 문헌에 보고된 PS/Nylon 6의 계면장력 값은 2건이 있는데 [10, 11] 각각 20mN/m (230°C)와 7.3mN/m (240°C)이다. 이 실험에서 측정된 7.4는 상당히 문헌 값과 근사한 값이라 볼 수 있다.

6. 결론

이 실험을 통하여 간단한 장비로 고분자간의 계면장력을 측정할 수 있음을 알 수 있었다. 측정된 PS (제일모직 HF-2660)와 nylon 6 (코롱 KN-171)의 계면장력 값은 260도에서 7.4 ± 1.0 로 관찰되었다. 계면장력의 측정은 새로운 종류의 블렌드를 개발할 때 적당한 블렌드쌍의 선택에 가이드라인을 삼을 수 있을 것이다. 예를 들면 PC/ABS의 경우 SAN의 AN content에 따라 PC와의 상용성이 들러짐으로 AN content에 따른 PC와의 계면장력 측정이 실험 횟수를 줄이는데 도움을 줄 것이다.

참고문헌

[1] S.Y. Hobbs, M.E.J. Dekkers, and V.H. Watkins, "Effect of interfacial forces on polymer blend morphologies", *Polymer*, Vol. 29, No. 9, pp. 1598-1602, September 1988.

[2] Paul DR, Newman S. "Polymer Blends", Academic Press, New York, 1978 (Vols. I and II).

[3] S. Wu. "Chain structure, phase morphology, and toughness relationships in polymers and blends", *Polym Eng Sci*, Vol. 30, No. 13, pp 753-761, 1990

[4] J.J. Elmendorp, "A Study on Polymer Blending Microrheology," PhD thesis, Delft University, 1986.

[5] V.H. Watkins, S.Y. Hobbs, "Determination of interfacial tensions between BPA polycarbonate and styrene-acrylonitrile copolymers from capillary thread instability measurements", *Polymer* Vol. 34, No. 18, pp. 3955-3959, September 1993.

[6] S. Tomotika, "On the Instability of a Cylindrical Thread of a Viscous Liquid surrounded by Another Viscous Fluid," *Proc. Roy. Soc., Ser. A*. 150, pp. 322-337, 1935.

[7] Y. Son K. Ahn, and K. Char, "Morphology of Injection Molded Modified Poly(phenylene oxide)/Polyamide-6 Blends", *Polym Eng Sci*, Vol. 40, No. 6, pp. 1376-1384, June 2000.

[8] Y. Son K. Ahn, and K. Char, "Effect of Processing Conditions and Reactive Compatibilizer on the Morphology of Injection Molded Modified Poly(phenylene oxide)/Polyamide-6 Blends", *Polym Eng Sci*, Vol. 40, No. 6, pp. 1385-1394, June 2000.

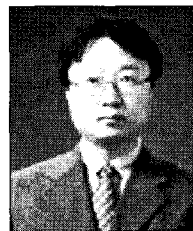
[9] L. A. Utracki and Z. H. Shi, "Development of Polymer Blend Morphology During Compounding in a Twin Screw Extruder - Part I: Droplet Dispersion and Coalescence - A Review", *Polym. Eng. Sci.*, Vol. 32, pp. 1824 - 1833, 1992.

[10] P. Xing, M. Bousmina, and D. Rodrigue, "Critical experimental comparison between five techniques for the determination of interfacial tension in polymer blends: Model system of polystyrene/polyamide-6", *Macromolecules*, Vol. 33, No. 21, pp. 8020-8034, 2000.

[11] P.H.M. Elemans, J.M.H. Janssen, and H.E.H. Meijer, "The measurement of interfacial tension in polymer/polymer systems: The breaking thread method", *J Rheol*, Vol. 34, No. 8, pp. 1311-1325, November 1990.

손 영 곤(Young-Gon Son)

[정회원]



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

<관심분야>

고분자 가공, 사출성형, 압출 성형, 고분자 유변학