

마이크로 채널을 흐르는 PS/PP 블렌드의 유변학적 특성에 관한 연구

손영곤^{1*}

¹공주대학교 공과대학 신소재공학부

Study on a rheology of PS/PP blends flowing in a micro channel

Younggon Son^{1*}

¹Division of Advanced Materials Science and Engineering, Kongju National University

요 약 이 논문에서는 미세한 통로를 흐르는 고분자 블렌드의 유변학적 특성에 관하여 연구하였다. 우선 두께가 각각 0.1, 0.2 0.5 mm 인 세 종류의 슬릿 다이를 제작하였고 특수 제작한 피스톤을 부착한 모세관 점도계로 고분자 블렌드의 점도 거동을 관찰하였다. 관찰 결과 상구조가 해도 구조를 가지는 경우 고분자 블렌드의 점도는 다이의 크기에 의존하지 않음을 알 수 있었다. 그러나 상구조가 co-continuous 구조를 가지는 경우에는 점도가 다이의 크기에 의존함을 관찰하였는데, 몇몇 부가 실험 결과 이는 각 상 간의 미끄러짐이 원인임을 알 수 있었다.

Abstract In this paper, rheological property of polymer blends in a confined geometry was investigated. The shear viscosity was measured in a capillary rheometer incorporated with a specially designed piston and three slit dies having 0.1, 0.2 and 0.5 mm in thickness. It was observed that the viscosity of polymer blends does not depend on the die size when the phase of polymer blends is a sea-island structure. However, when the phase of polymer blends is a co-continuous structure, the viscosity of the blends was dependent on the die size. By additional investigations, this result is attributed to the slip phenomenon between polymer phases in the blends.

Key Words : Micro-Geometry, Interfacial Slip, Polymer Blend

1. 서론

최근에 마이크로/나노 스케일 시스템 설계 및 제작 기술의 확보가 국가생존전략이라 인식되어 미국, 일본, 유럽 등의 선진국에서는 막대한 연구비를 투입하여 이의 연구/개발에 박차를 가하고 있다. 이러한 경향은 고분자 분야에서도 예외는 아니어서 마이크로 스케일 시스템에서의 고분자의 거동에 대한 관심과 기대가 갈수록 증대되고 있다. 일반적으로 고분자의 거동은 고분자를 둘러싸고 있는 경계면 (boundary)의 크기에 따라 달라지는데 [1], 그 크기가 고분자의 크기와 견줄 수 있는 작은 계 (small scale system comparable to the size of the polymer molecules)에서는 일반적으로 접하는 보통크기의 계에서

와는 다른 특이한 거동을 하는 것으로 알려져 있다.

예를 들어 현재 관심이 증대 되고 있는 micro patterning 을 저가로 이루고자 하는 방법 중에 미세 사출 성형 [2-4], 및 hot embossing [5-6]을 이용하여 달성하고자 하는 연구가 한창 진행 중이다. 이 경우 가공 중 고분자가 흐르는 통로의 크기는 수십 마이크로에서 작게는 수백 나노미터 정도로 일반적으로 알려진 고전적인 고분자의 유변학적 이론 및 실험으로는 시스템을 예측하거나 설계할 수가 없어 전적으로 새로운 이론 및 실험이 필요하게 된다. 따라서 미세 통로를 흐르는 고분자 용융체의 유변학적인 거동을 관찰한 실험 및 이론적인 연구 결과들이 필수적이라 할 수 있다.

그러나, 고분자 블렌드의 경우는 미세 통로 (micro

본 논문은 2007 년 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(과제 번호 D00134)

*교신저자 : 손영곤(sonyg@kongju.ac.kr)

접수일 09년 11월 05일

수정일 10년 01월 19일

게재확정일 10년 03월 18일

channel)에서 유변학적 성질이나, 점도 등을 관찰한 연구가 현재까지 거의 없다. 고분자 블렌드란 두 종류 이상의 고분자를 용융상태에서 혼합한 혼합물을 말하는데, 이는 각 성분들의 장점을 살려 새로운 종류의 재료를 개발하기 위한 방법이다. 미세통로에서 고분자 블렌드의 상 구조에 관한 연구는 몇몇이 있으나, 현재까지 미세통로 (micro channel)에서의 고분자 블렌드의 유변학적 거동에 관한 연구는 드문 실정이다. 예를 들어 슬릿 다이 (slit die)를 통해 고분자를 압출하는 경우 슬릿 다이의 두께가 아주 적어지는 경우 (~ 100 micron) 몇몇 고분자의 점도는 수 mm의 scale의 통로에 비해 낮아지는 경향을 보인다. 고분자 블렌드의 경우는 미세통로에서 블렌드의 상 거동 (phase behavior)을 광학 현미경을 이용하여 관찰한 연구는 몇몇이 있으나, 점도 및 기타 유변학적인 거동을 관찰한 연구는 거의 없다. 따라서 이 연구에서는 미세 슬릿 통로 (micro slit channel)를 구성하고, 여기에 고분자 블렌드를 흐르게 하여 channel size에 따른 블렌드의 유변학적인 거동 (shear viscosity vs. shear rate)을 관찰하였다.

2. 실험

2.1 마이크로 레오메터의 설계 및 구성

이 연구에서 사용하고자 하는 슬릿 다이의 크기는 일반 슬릿다이의 1/10 정도인 두께 100 mm 정하였다. 더 작은 크기의 다이는 현실적으로 제작하기가 거의 불가능하여, 최소 두께를 100 mm로 정하였다. 우선 일반적으로 쓰이는 상용 (commercialized) 모세관 점도계에 슬릿의 크기만을 작게 제작한 슬릿 다이를 부착하여 실험을 하였으나, 슬릿의 크기가 적어질수록 이해할 수 없는 데이터를 얻었다.

여러 방법으로 그 원인을 추론한 결과 실험 시 sample reservoir와 피스톤 사이의 틈사이로 고분자 멜트가 새는 것이 원인인 것으로 판명되었다. 보통 쓰는 다이 크기에서는 이 틈새가 무시할 만한 크기였지만 다이의 크기가 작아지면 틈사이의 leakage flow가 무시할 수 없는 크기가 되어 잘못된 결과를 보이는 것으로 판명되었다. 따라서 이 연구에서는 특수 제작한 피스톤으로 이 문제를 해결하였다.

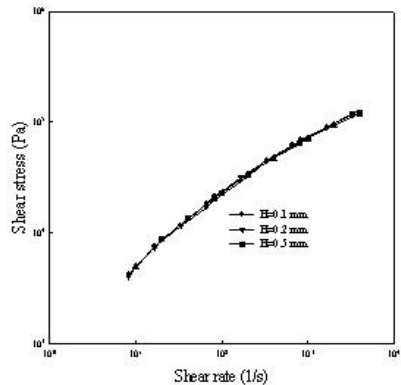
사용된 고분자는 제일모직에서 입수한 PS (trade name: HF2660, Mn =120,000 g/mol)와 대한 유화에서 입수한 PP이었다.

2.2 마이크로 채널 (micro channel)에서 고분자 블렌드의 유변학적 성질 관찰

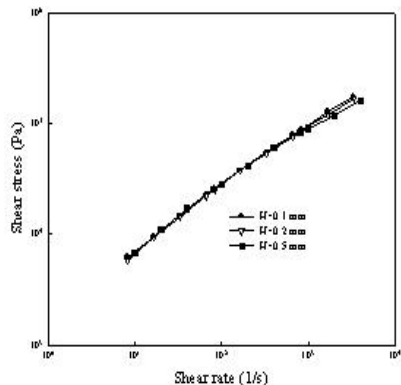
이 연구에서는 몇몇 조성을 가지는 PP/PS 블렌드와 각 성분 (PP와 PS 단독)의 전단 속도와 전단응력과의 관계를 전술한 마이크로 레오메터에서 측정하였다. 사용된 슬릿 채널은 총 세 종류였는데, 그 형상은 각각 (높이/폭/길이, mm 단위) 0.1/1.0/5.0, 0.2/2.0/5.0 및 0.5/10.0/30 이었다.

PP와 PS의 블렌드 제조를 위하여 본 연구에서는 이축 혼련 압출기를 사용하였다. PP/PS 블렌드 제조는 각각의 수지 질량비를 100:0, 80:20, 60:40, 50:50, 0:100으로 혼합하여 실험하였다. 블렌드의 제조는 레진을 혼합한 후 이축 혼련 압출기(Bautek사 모델 Bau19, <http://www.bautek.co.kr>)를 사용하였으며, 압출 온도는 210 ℃, 다이 온도는 200 ℃로 고정된 후, 스크루 속도는 150 rpm 으로 제조하였다.

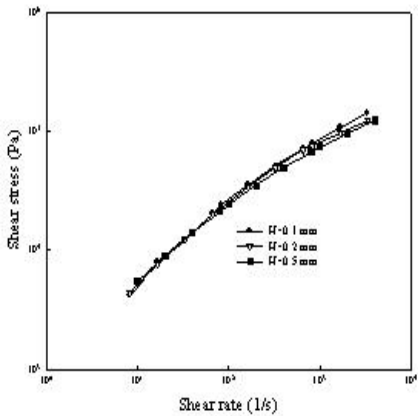
3. 결과 및 토론



(a)PS/PP (2/8) blends



(b)PS/PP (4/6) blends



(c)PS/PP (5/5) blends

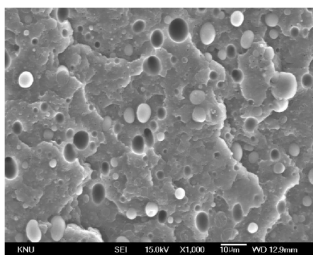
[그림 1] Flow curves of PS/PP blends obtained from three different slit dies.

그림 1에 조성이 다른 세 가지 PS/PP 블렌드의 유동곡선을 나타냈다. 그림 2에는 각 조성에 해당되는 블렌드의 단면 주사 전자 현미경 (SEM) 사진을 나타냈다. 유동 곡선의 형태는 조성에 따라 달라지는 것으로 관찰되었다. 첫째로 PS의 조성이 20% 인 블렌드의 경우 유동곡선이 슬릿 다이의 두께에 의존하지 않고 모두 같은 형태를 나타냄을 볼 수 있다. 이는 블렌드 성분인 순수한 PS 및 PP의 유동곡선이 슬릿 다이의 두께에 의존하지 않는 것과 같은 결과를 나타낸다. 이에 해당하는 형태학적 상 구조 (morphology)는 한 상의 농도가 낮은 전형적인 해도 (sea-island) 구조임을 SEM 사진에서 볼 수 있다. 따라서 이 연구 결과에 의하면 상구조가 해도 구조를 가질 때는 유변학 성질이 유동이 이루어지는 형상의 크기에 의존하지 않음을 알 수 있다. 이 연구에서 슬릿 다이의 최소 두께는 100 μm인데 PS/PP(2/8) 블렌드에서 PS 상의 크기는 마이크로 단위이다. 결국 상의 크기에 비해 형상의 크기가 너무 커서 미세 형상의 효과가 나타나지 않은 것

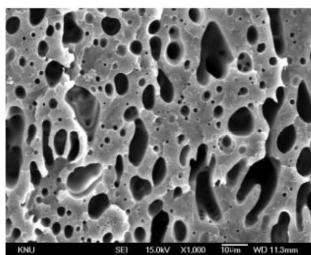
으로 생각된다. 만일 슬릿 다이의 두께가 상의 크기와 비슷한 마이크로 정도의 크기라면 전혀 예측할 수 없는 새로운 현상이 관찰될 수도 있지만 고분자 가공 특히 사출 성형에 필요한 미세형상의 크기 수준에서는 해도 구조를 가지는 고분자 블렌드에서는 미세 구조를 흐르는 경우에도 일반 형상 크기의 경우와 비교해 특별히 유변학적으로 다른 거동은 보이지 않는 것으로 관찰되었다.

반면 나머지 두 조성인 PS/PP(4/6) 및 PS/PP(5/5) 블렌드인 경우는 유동 곡선이 다이의 크기에 따라 달라지는 것으로 관찰되었다. 이 경우 두 조성 모두 상의 형태는 각 상들이 모두 연속적으로 연결되어 있는 co-continuous 구조인 것으로 관찰되었다. 전단 속도가 낮은 경우에는 전단 응력이 다이의 크기에 따라 달라지지 않으나, 전단 속도가 커지면 다이의 크기가 커질수록 전단 응력이 감소함을 관찰할 수 있다. 이러한 현상은 아직까지 문헌에 보고되지 않은 특이한 현상으로 전단 속도가 높은 곳에서 발생한다는 점으로 보아 미끄러짐 (slip)에 의한 현상으로 추측할 수 있다. 그러나 고분자와 다이 벽면과의 미끄러짐이 원인이라면 다이의 크기가 커질수록 전단 응력이 높게 관찰되어야 하고 PS의 조성이 적은 PS/PP(2/8) 블렌드에서도 관찰되지 않을 이유가 없다.

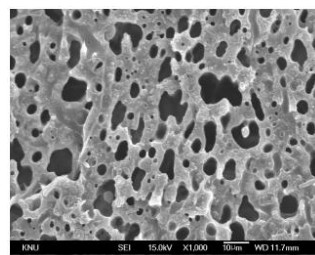
따라서 다이와 고분자사이의 미끄러짐에 의한 것이 아니라 PS상과 PP상과의 미끄러짐이 이 특이한 실험 결과의 원인으로 추측해볼 수 있다. 그림 2의 (a)와 (b)에 나타난 것과 같은 co-continuous 구조의 이 성분계가 전단유동에서 흐를 때는 유동에 의해 상이 변형되어 상의 구조가 두 성분이 한 층씩 교대로 배열하는 lamella 형태와 유사한 모양으로 바뀌는 것이 많은 연구에서 관찰된 사실이다. 이때 각 상 사이에 아주 작은 양이라도 미끄러짐이 발생한다면 channel의 크기가 커질수록 각상이 이루는 층의 수가 많아짐으로 미끄러짐에 의한 영향이 커질 것이다. 미끄러짐 속도는 전단 속도가 높을수록 커지므로 채널크기의 영향이 나타나는 것은 전단 속도가 아주 높은 영역에 국한 되는 것으로 생각된다.



(a) PS/PP(2/8)



(b) PS/PP(4/6)



(c) PS/PP(5/5)

[그림 2] PS/PP 블렌드의 주사 전자현미경 사진.

Zhao 등은 특수 제작된 die를 부착한 co-extrusion process를 이용하여 PS와 PP를 다층 (multiple layers) 구조로 연속적으로 제조하고 이 다층구조의 점도를 층의 개수의 함수로 측정한다. 바 있다 [7]. 이는 본 연구에서 관찰한 co-continuous 구조를 가지는 블렌드를 slit die를 통해 흐르게 하는 시스템과 아주 유사하다고 볼 수 있다. 그들의 연구에 의하면 층의 개수가 증가할수록 다층 구조의 겉보기 점도는 감소하는데 이는 PS와 PP 층간의 미끄러짐에 의한 것이라는 것을 여러 가지 실험 및 이론적인 연구로 증명하였다. 따라서 본 연구에서 관찰한 특이한 현상은 PS, PP상간의 미끄러짐에 의해 발생한 것이라는 설명이 타당하다고 할 수 있다.

4. 결론

Micro rheometer를 이용하여 고분자 및 고분자 블렌드의 유변학적인 성질을 다이의 크기에 따라 측정하였다. 고분자 및 해도 구조 (sea-island structure)를 가지는 고분자 블렌드의 경우 유변학적 성질은 다이의 두께에 영향을 받지 않는 것으로 관찰이 되었다. 그러나 co-continuous 구조를 가지는 고분자 블렌드의 경우는 높은 전단 속도에서 다이의 크기가 증가할수록 겉보기 점도가 감소하는 특이한 현상을 관찰할 수 있었다. 여러 가지 방법으로 원인을 조사한 결과 이는 고분자 상간의 미끄러짐이 그 원인인 것을 알 수 있었다.

참고문헌

[1] H. Becker, C. Gartner, "Polymer microfabrication methods for microfluidic analytical applications", *Electrophoresis.*, vol. 21, pp. 12-26, 2000.

[2] D. Yao, B. Kim, "Simulation of the filling process in micro channels for polymeric materials" *J. Micromech. Microeng.*, vol. 12, pp. 604-610, 2005.

[3] P. Hagmann, W. Ehrfeld, H. Vollmer, "Fabrication of microstructures with extreme structural heights by reaction injection molding" *First Meeting of the European Polymer Federation European Symp. on Polymeric Materials*, (Lyon, France, pp. 14-18 Sept.) paper EPD05, 1987.

[4] M. Hecke, W.K. Schomburg, "Review on micro molding of thermoplastic polymers" *J. Micromech. Microeng.*, vol. 14: R1-R14, 2004.

[5] YJ Juang, LJ Lee, KW Koelling "Hot embossing in

microfabrication. Part 1: Experimental" *Polym. Eng. Sci.*, vol. 42, No. 3, pp. 539-550, 2002.

[6] YJ Juang, LJ Lee, KW Koelling, "Hot embossing in microfabrication. Part 2: Rheological characterization and process analysis" *Polym. Eng. Sci.*, vol. 42, No. 3, pp. 551-566, 2002 .

[7] R Zhao, CW Macosko, "Slip at polymer-polymer interfaces: Rheological measurements on coextruded multilayer" *J. Rheol.*, vol. 46, No. 1, pp. 145-167, 2002.

손 영 곤(Younggon Son)

[정회원]



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

<관심분야>

고분자 가공, 사출성형, 압출 성형, 고분자 유변학