

PVDF/PMMA 블렌드의 용융거동에 관한 연구

문 탁 진 · 조 태 식

고려대학교 재료공학과

(1991년 4월 18일 접수)

Melt Behavior of PVDF/PMMA Blends

Tak Jean Moon and Tae Sik Cho

Dept. of Materials Science & Engineering, Korea University, Seoul 136-701, Korea.

(Received April 18, 1991)

요 약 : PVDF/PMMA 블렌드 수지는 20년전에 내후성 필름(weatherable film)으로 사용하기 위해 제안되어졌다. 폴리머의 가공은 주로 용융된 액체상태로 하고 있어서, 최적의 가공조건을 규명하고 결정하는데 용융거동은 중요하다. PVDF/PMMA 블렌드는 연속 혼합기(continuous kneader)를 사용하여 멜트블렌딩하였다. DSC를 사용하여 T_g , T_m 을 측정하여 상용성 여부를 조사하였다. Instron Capillary Rheometer를 사용하여 전단속도 $10^0 \sim 10^4 \text{ sec}^{-1}$, 온도 $210 \sim 270^\circ\text{C}$ 구간에서 겔보가 점도(apparent viscosity), 참 점도(true viscosity)를 구하였으며, 다이 팽창(die swell)과 melt fracture, 그리고 melt flow rate를 측정하였다. Eccentric Disk Rheometer를 사용하여 전단속도 $10^{-1} \sim 10^2 \text{ rad/sec}$, 온도 $230 \sim 250^\circ\text{C}$ 구간에서 점도를 측정하였다. 점도는 PVDF양이 증가함에 따라서 증가하는 경향을 나타내었다. 전단속도, 온도가 증가함에 따라서 점도는 감소하는 경향을 나타내고, 낮은 전단속도 구간에서는 PMMA의 양이 증가함에 따라 점도 감소율이 작아졌다. PVDF/PMMA 블렌드의 온도의존성은 먼저 활성화 에너지를 계산한 다음, 점도와 다이 팽창에 관해 고찰한 결과 PMMA의 양이 증가함에 따라 크게 감소하는 경향을 나타내었다. PVDF의 양이 증가함에 따라 melt fracture는 나타나는 경향이 심하였으며, melt flow rate는 크게 감소하였다.

Abstract : The transitional behaviors of the melt blends of PVDF/PMMA were examined by Differential Scanning Calorimetry (DSC) over a temperature range of $25 \sim 300^\circ\text{C}$ at a heating rate of 15°C/min and the blends were found to be miscible judged by the single, composition dependent glass transitions. The melt behavior was measured by using Instron Capillary Rheometer. The flow curves were obtained from $210 \sim 270^\circ\text{C}$ over the shear rate range of $10^0 \sim 10^4 \text{ sec}^{-1}$. The apparent and true viscosities decreased with increasing temperature, shear stress, shear rate, and amount of PMMA. The die swell ratio decreased with increasing temperature, and increased with increasing shear stress and shear rate. Also, the melt behavior was measured by using Eccentric Disk Rheometer (RDS). The flow curves were obtained from $230 \sim 250^\circ\text{C}$ over the shear rate range of $10^{-1} \sim 10^2 \text{ rad/sec}$. The viscosity decreased with increasing in temperature, shear rate, and amount of PMMA. The melt flow rates decreased with increasing the amount of PVDF.

서 론

한 종류의 호모폴리머(homopolymer)가 갖는 성질을 개선하는 방법은 일반적으로 다음 2가지를 사용한다. 먼저 적절한 성질을 갖는 공중합체(copolymer)를 합성하는 것이고, 다른 한 방법은 화학구조가 다른 2가지 이상의 폴리머들을 물리적으로 블렌딩하는 것이다. 후자는 이미 존재하는 수많은 폴리머들을 사용할 수 있기때문에 새로운 재료를 개발하는데 유용하다.¹

본 실험에서는 PVDF/PMMA 블렌드를 선정하였으며, 이것은 대표적인 상용성(compatibility) 블렌드로 알려져 있다. PVDF수지는 기계적 성질과 내화학성이 우수하다.^{2,3} PMMA수지는 투명성과 외관이 미려하며 착색에 대한 내후성이 우수하다. 또한 유동성이 좋아 성형성이 우수하다.⁴ PVDF/PMMA 수지는 20년전에 내후성 필름(weatherable film)으로 사용하기 위하여 제안되었다.⁵

PVDF는 결정질 폴리머이고, PMMA는 비정질(amorphous) 폴리머이다. 특이하게 PVDF/PMMA 블렌드는 PVDF 조성이 50wt% 이하에서는 완전히 상용성 블렌드의 성질을 갖고, 그 이상의 조성에서는 PVDF만의 결정영역과 PVDF/PMMA 블렌드의 비정질영역으로 존재하는 비상용성(incompatibility) 성질을 갖는 블렌드이다.^{6~9}

고분자의 가공은 주로 용융된 액체상태로 하고있어 이때의 용융거동(melt behavior)이 중요하게 된다. 이것은 고분자 가공시 최적의 가공조건을 결정하는데 유용하다. PVDF/PMMA수지의 용융거동에 관한 연구는 거의 전무하였으며 본 실험에서는 이를 수행하였다.

이 론

재료의 변형과 흐름에 관한 학문인 유변학(rheology)은 주로 유변학적 성질로서 특징지워지는데, 탄성이 없는 뉴턴성 유체(Newtonian fluid)와는 달리 대부분의 고분자물질은 점성과 탄성을 갖고 있다.

점성의 대표적인 척도는 점도(viscosity)로서 알려져 있으며, 다음과 같이 정의된다.

$$\text{점도}(\eta) = \text{전단응력}(\tau) / \text{전단속도}(\dot{\gamma}), [\text{poise}]$$

탄성을 대표하는 성질로는 논란이 있지만 다이팽창(die swell), 입구 압력 손실(entrance pressure drop), 그리고 법선 응력차(normal stress difference) 등이 알려져 있다.

Capillary rheometer에서는 일반적으로 전단속도 $10^0 \sim 10^4 \text{ sec}^{-1}$ 구간에서 점도를 구할 수 있다. Capillary의 L/D값을 변화시키면서 force와 cross head speed(폴러저의 하강속도)를 측정하면 점도를 구할 수 있으므로 간편한 방법이다. 전단응력은 벽(wall)에서 최대값을 보이며 다음과 같다.

$$\tau_w = R \cdot \Delta P / 2L$$

겉보기(apparent) 전단속도는 다음과 같다.

$$\dot{\gamma}_a = 4Q / \pi R^3$$

여기서 Q는 volumetric flow rate로서, cross head speed와 barrel area의 곱으로 나타낸다. 겉보기 점도는 다음과 같이 얻어진다.

$$\eta_a = \tau_w / \dot{\gamma}_a$$

위의 결과를 토대로 end correction, slip correction, 그리고 Rabinowitsch correction을 하여 참점도(true viscosity)를 계산한다.

Eccentric disk rheometer(RDS)에서 주기적 변형에 의한 점탄성의 측정은 변형 γ^* 와 응력 τ^* 의 복합영역에서 실수와 허수 부분으로 나타낸다. 다시 말해서 탄성계수 G' (실수)와 점성계수 G'' (허수)를 구한다. 이때 복합 모듈러스는

$$|G^*| = \sqrt{(G')^2 + (G'')^2}$$

로 나타내어지고, 이를 이용하여 복합점도 η^* 와 동적점도 η' 를 구할 수 있다.

$$\eta^* = G^* / \omega, \quad \eta' = G'' / \omega$$

Die swell은 고분자 용융체의 탄성현상으로서, die내로 배열된 고분자가 die를 빠져 나옴에 따라 탄성회복에 의해서 본래의 변형을 기억하고 있으므로 인해서 발생하는 것으로 알려져 있다. 일반적으로 온도, capillary 길이가 증가함에 따라 감소하고, 전단응력, 전단속도가 증가함에 따라 증가한다.^{10~12}

Melt fracture는 어떤 임계속도 이상에서 압출체가 끊어지거나 불규칙한 모양을 가지게 되는 현상을 말하는 것으로, 온도가 감소함에 따라 경향이 두드러진다. 이 현상은 melt/metal 계면에서의 adhesion의 실패로 일어나며 과잉의 탄성 변형에너지가 표면 자유에너지로 전환되어 일어나는 것이다. Melt fracture가 일어나면 탄성 변형에너지가 커지고 recoverable 전단변형은 증가한다.^{13~15}

점성도에 있어서 온도는 유변학적 성질을 좌우하는 중요한 인자로서, 온도 의존성은 Arrhenius type에 의해 표현된다.^{16,17}

$$\eta = A \cdot \exp(E\dot{\gamma}/RT)$$

Capillary rheometer에서는 일정한 전단속도가 주어짐으로, 일정한 전단속도에서의 활성화에너지인 $E\dot{\gamma}$ 는 다음 식으로 계산한다.

$$\text{Log } \eta = \text{Log } A + E\dot{\gamma}/RT$$

실 험

본 실험에서 사용한 PVDF수지는 미국 Penwalt사의 KYNAR 741($\bar{M}_w$; 100,000)이고, PMMA수지는 독일 Rhom사의 PLEXIGLAS 8N($\bar{M}_w$; 120,000)이다. 각각의 수지는 진공 건조오븐에서 80℃로 유지하면서 12시간동안 충분히 건조시켰다. 이를 각 조성으로 평량하여 각각을 Y관을 사용하여 수동으로 예비혼합 시킨 후 continuous kneader를 사용하여 240℃에서 melt blending하였다. 블렌드된 시료는 물로 냉각시켜 펠렛타이징 기계를 사용하여 pellet형태로 만들었다. 실험중 기포발생을 방지하기 위하여 다시 진공 건조오븐에서 80℃로 유지시켜 12시간동안 충분히 건조시켰다. 별도로 RDS(Rheometrics

Dynamic Spectrometer, 미국 Rheometrics사)에 사용되는 시편은 준비된 시료로 compression molding(온도: 220℃, 압력: 50 metric tons, 압축시간: 5분)을 하여 지름이 2.5cm이고 두께가 0.2cm인 원판모양의 시편을 각 조성당 5개씩 제작하였다.

먼저 DSC(승온속도: 15℃/min)로서 T_g , T_m 을 측정하여 PVDF/PMMA 블렌드의 상용성 여부를 조사하였다. Capillary rheometer를 사용하여 210~270℃ 구간에서 점도, die swell, melt fracture, 그리고 melt flow rate를 측정하였다. Capillary는 No. 1(D: 0.153cm, L/D: 33.36), No. 2(D: 0.153cm, L/D: 16.68), No. 3(D: 0.076cm, L/D: 33.41)을 주로 사용하였다. Die swell은 사출된 고분자 용융체의 직경을 마이크로미터로 여러번 측정하여 평균값을 구해 capillary 직경과의 비로 구했으며 경향성을 확인하였다. RDS를 사용하여 전단속도 0.1~400 rad/sec, 온도 230~250℃ 구간에서 점도를 측정하였으며, 초기에 가해진 변형은 15%이었다.

결과 및 고찰

PVDF/PMMA 블렌드의 상용성 여부를 조사하기 위하여 DSC 실험을 수행하여 Fig. 1과 같은 결과를 얻었다. 일반적으로 두 고분자를 블렌딩할때 상용성 블렌드이면 새로운 비정질상의 한개의 T_g 가 나타나고, 비상용성 블렌드이면 두 고분자 고유의 T_g 가 나타난다고 알려져 있다. PVDF T_g 는 -40℃이고 PMMA T_g 는 105℃로서, PVDF T_g 는 확인할 수 없었으나, 기존 논문의 결과를 인용하였다.^{6~9} 실험에서는 PVDF 50wt% 이상일때는 PVDF만의 결정영역이 존재하였으며, 그 이하의 조성에서는 PVDF의 결정영역이 존재하지 않고 PVDF/PMMA 블렌드의 비정질상이 존재하였다. 또한 PMMA의 T_g 는 PVDF를 첨가함에 따라 감소하는데, 이는 상용성 블렌드로 인하여 발생하는 열의 양이 PVDF가 증가함에 따라 증가한다는 사실로써 설명된다.¹⁸

Die swell을 측정한 결과 Fig. 2와 같은 결과를 얻었다. 일정한 전단속도하에서 각각의 조성과 swe

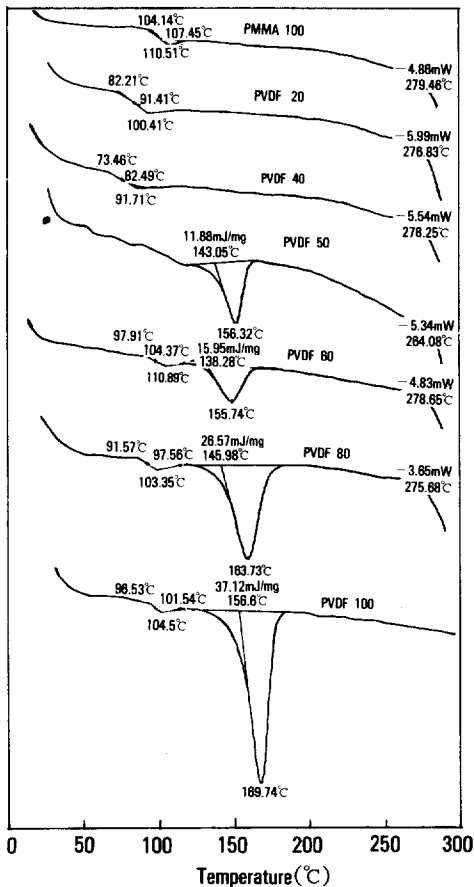


Fig. 1. DSC curves as a function of temperature for various compositions.

lling ratio와의 관계를 나타내는 그림으로서, 전단속도가 감소하거나 온도가 증가할수록 swelling ratio가 감소하였다. 또한 PVDF 40~60wt% 구간에서 최고의 swelling ratio를 갖는 경향을 보였다. Die swell을 측정한 모든 결과를 종합해 볼때 순수한 PMMA보다 PVDF가 큰 값을 나타내었다.

Melt fracture는 조성 온도, 그리고 전단속도(cross head speed와 관련)를 변화시켜서 관찰하였다. Fig. 3에서는 온도가 낮거나 전단속도, PVDF의 양이 증가할수록 melt fracture가 나타나는 경향이 두드러졌다. Melt fracture는 과잉의 탄성 변형에너지가 표면 자유에너지로 전환되어 일어나는 것이다. Melt fracture가 일어나면 탄성 변형에너지가 커지고

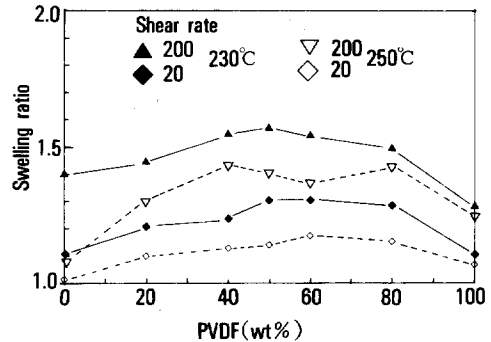


Fig. 2. Swelling ratio as a function of composition for various shear rates and temperatures.

회복가능한 전단변형(recoverable shear strain)도 증가하므로 die swell 역시 증가할 것이다. 일반적인 가공조건인 전단속도 $10 \sim 10^3 \text{ sec}^{-1}$ 에서는 온도가 $230 \sim 250^\circ\text{C}$ 일때 melt fracture 현상이 나타나지 않은 유용한 결과를 얻었다. 또한 사출되는 용융체 자체의 무게에 의하여 늘어나는 draw-down현상은 온도, PMMA의 양이 증가하거나 전단속도가 감소할수록 나타나는 경향이 두드러졌다.

Capillary rheometer와 RDS로 측정한 점도는 Fig. 4와 5에 나타내었다. Fig. 4는 전단속도와 온도를 변화시켰을때 조성에 따른 겔보기점도를 나타낸다. 순수한 PMMA는 순수한 PVDF보다 작은 값의 점도를 갖으며, PVDF의 양이 증가함에 따라 점도가 감소하다가 PVDF 40~60wt% 이상에서는 증가하는 경향을 보였다. 그러나 전단속도가 증가하면 조성에 따른 점도변화는 거의 없었다. Fig. 5는 점도와 전단속도에 관하여 일정한 온도하에서 조성을 변화시켰다. 점도는 capillary rheometer와 RDS의 결과를 결합하여 전단속도 $0.1 \sim 10^3 (\text{rad/sec}, \text{sec}^{-1})$ 구간에서 나타내었다. PVDF양이 증가함에 따라 점도는 증가하였으며, 전단속도가 감소함에 따라서 PVDF와 PMMA의 점도차이는 커지는 경향을 보였다. 전단속도 감소에 따른 점도증가율은 PMMA의 양이 증가함에 따라 감소하였다.

Fig. 6은 조성변화에 따른 melt flow rate 변화를 나타낸다. Melt flow rate는 PVDF의 양이 증가함에 따라서 감소하였으며, 순수한 PMMA와 PVDF 60

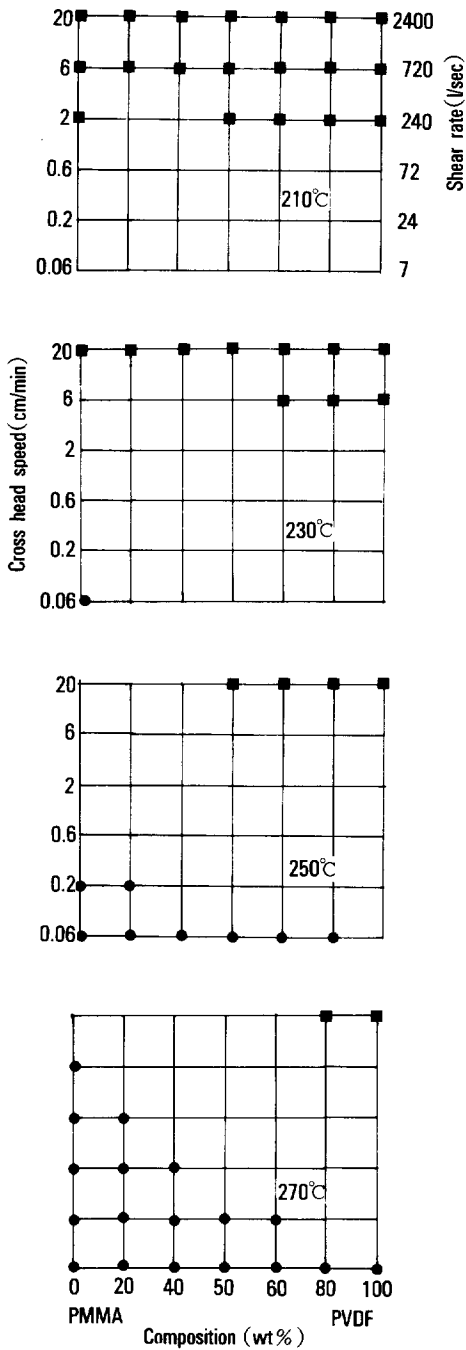


Fig. 3. Melt fracture as a function of temperature, composition and shear rate(cross head speed) : (■) Melt fracture, (●) Draw down.

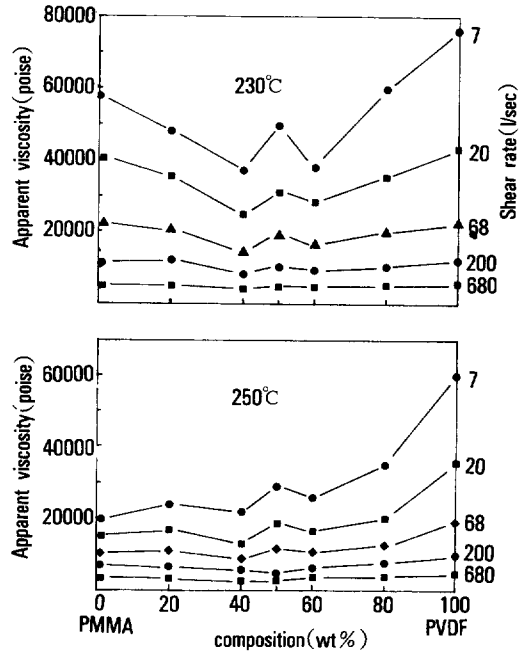


Fig. 4. Apparent viscosity as a function of composition for various shear rate and temperature.

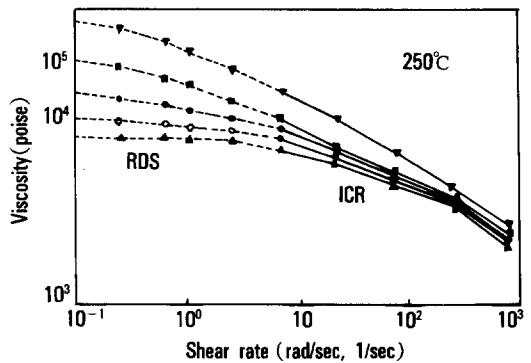


Fig. 5. Apparent viscosity as a function of shear rate for various compositions : (▼) PVDF, (■) PVDF 80, (●) PVDF 50, (○) PVDF 20, (▲) PMMA.

wt % 사이의 조성에서는 230°C/12.5 kg 실험조건에서 40~50 g/10 min을 갖는다. 점도가 큰 조성영역에서는 melt flow rate가 작은 값을 갖는 것을 확인할 수 있었다.

온도의존성에 대한 결과는 Fig. 7과 8에 나타내었다. Fig. 7은 전단속도를 변화시켰을때 조성에 따른

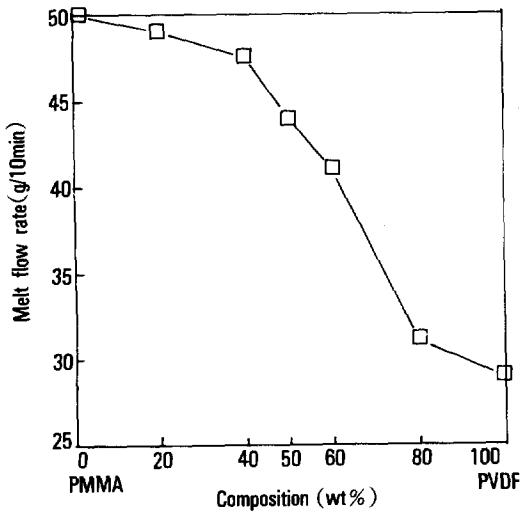


Fig. 6. Melt flow rate as a function of composition.

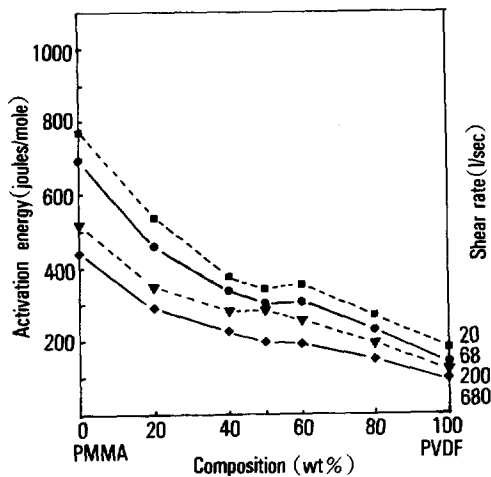


Fig. 7. Activation energy as a function of composition for various shear rates.

활성화 에너지를 나타낸다. 전단속도 증가시 전 조성영역에서 활성화 에너지는 감소하고, 순수한 PMMA는 PVDF보다 큰 활성화 에너지를 갖는다는 사실은 온도 증가에 따른 점도감소가 PMMA에서 훨씬 크다는 것을 설명할 수 있다. Fig. 8은 일정한 전단속도에 따른 온도와 점도, die swell과의 관계를 나타낸다. 온도가 증가함에 따라 점도감소가 PVDF보다 PMMA에서 큰 경향을 보이고 있다. 또한 온도가 증가함에 따라 PMMA는 PVDF보다 die swell 감

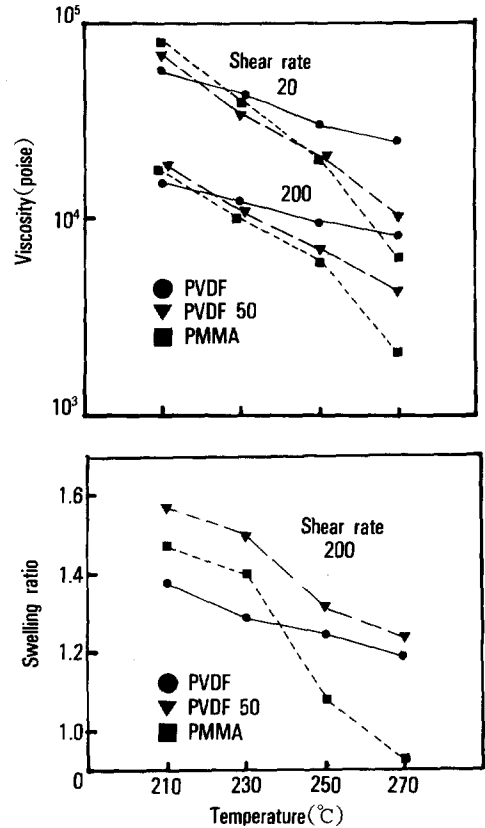


Fig. 8. Temperature dependence of viscosity and swelling ratio. (a) Viscosity as a function of temperature for various shear rates. (b) Swelling ratio as a function of temperature.

소가 큰 경향을 보이고 있다.

결 론

1. 순수한 PVDF와 PMMA보다 PVDF 40~60wt % 구간에서 swelling ratio는 큰 값을 보였다. 같은 조건에서 PMMA보다 PVDF는 더 큰 swelling ratio를 갖는다.

2. melt fracture는 PVDF의 양이 증가하거나 온도가 감소하면 나타나는 경향이 두드러졌다. 전단속도 $10 \sim 10^3 \text{ sec}^{-1}$ 구간에서 온도가 $230 \sim 250^\circ\text{C}$ 일때 조성 전구간에서 melt fracture 현상이 나타나지 않는 유용한 경향을 보였다.

3. 점도는 PVDF양이 증가하면 모든 전단속도 구간에서 증가하는 경향을 보였다. 점도는 전단속도가 증가하면 감소하며, 큰 전단속도에서는 조성에 따른 변화가 거의 없었다. 또한 전단속도 감소에 따른 점도증가율은 PMMA의 양이 증가할수록 작아졌다.

4. Melt flow rate는 PVDF양이 증가함에 따라 감소하였고, 230°C/12.5 kg 조건에서 PVDF 60 wt% 이하에선 40~50 g/10 min의 값을 갖는다.

5. PMMA는 PVDF보다 큰 활성화에너지를 갖으며, 전단속도를 증가시키면 활성화에너지는 감소한다. 그러므로 온도를 증가시키면 PMMA는 PVDF보다 점도와 swelling ratio가 크게 감소하는 경향을 보였다.

참 고 문 헌

1. W. Ullmann and J. H. Wendorff, *Composites and Tech.*, **23**, 97 (1985).
2. J. Wiley and Sons, *Encyclopedia of Polym. Sci., and Eng.*, **14**, p. 600, 1964.
3. K. Kircher, "Chemical Reaction in Plastics Processing", Hanser-Sprag, Vienna 1987.
4. Lucky, *Polym. Tech. (Korea)*, Vol. 1, 8 (1987).
5. J. S. Noland, N. N. C. Hsu, R. Saxon, and J. M. Schmitt, *Adv. Chem. Ser.*, **99**, 15 (1971).
6. D. R. Paul and J. O. Altamirano, *Polym. Preprints, Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.*, **15**, 409 (1974).
7. B. S. Morra and R. S. Stain, *Polym. Eng. Sci.*, **24** (5), 234 (1982).
8. J. Mijovic, H. L. Lou, and C. D. Han, *Polym. Eng. Sci.*, **22**(4), 234 (1982).
9. T. T. Wang and T. Nisci, *Macromolecules*, **10**, 421 (1977).
10. N. Nakajima and H. Shida, *Trans. Soc. Rheo.*, **10**, 299 (1966).
11. S. Newman and Q. A. Tremontozzi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **9**, 3071 (1965).
12. T. Chan, J. L. White, and Y. Oyunagi, *Polym. Sci. Eng. Report*, No. 102 (1977).
13. D. S. Kalika and M. M. Denn, *J. Rheo.*, **31**, 815 (1987).
14. J. P. Tordella, *Rheo. Acta.*, **1**, 216 (1958).
15. C. D. Han and R. R. Lamonte, *Polym. Eng. Sci.*, **11**, 385 (1971).
16. R. J. Crowson and M. J. Folkes, *J. Polym. Sci.*, **20**, 925 (1980).
17. J. M. Mckelvey, "Polymer Processing", J. Wiley, New York, 1962.
18. Karel Solc, "Polymer Compatibility and Incompatibility", pp. 179-182 (1980).