

Linear Low-Density Polyethylene/Poly(ϵ -caprolactone) 블렌드의 유변학적 성질

강 상 혁 · 한 승 · 전 인 수* · 윤 호 규 · 문 탁 진†

고려대학교 재료공학과, *(주)보성 중전기

(1996년 9월 5일 접수)

Rheological Properties of Linear Low-Density Polyethylene/ Poly(ϵ -caprolactone) Blends

Sang Hyuk Kang, Seung Han, In Soo Jeon*, Ho Gyu Yoon, and Tak Jin Moon†

Dept. of Materials Sci., Korea University, Seoul 136-701, Korea

*Bosung Electric Co. Ltd., Ansan, Kyungi-do, Korea

(Received September 5, 1996)

요 약: Linear low-density polyethylene (LLDPE)/poly(ϵ -caprolactone) (PCL) 블렌드의 유변학적 성질을 연구하였다. 순수한 LLDPE와 PCL의 정류상태 전단 점도를 예측하기 위해서 각각의 유변학적인 상태방정식을 유도하였다. 본 연구에서 사용한 상태방정식은 전단율과 온도의 함수로써 순수한 고분자의 점도를 나타낼 수 있었으며 이를 통하여 온도와 전단율의 함수로써 각각의 고분자의 점도를 예측할 수 있었다. LLDPE/PCL 블렌드의 점도 곡선은 log-additivity 법칙으로부터 negative deviation을 보였다. 본 연구에서는 이러한 negative deviation을 묘사하기 위한 모델을 제안하였는데, 전단율, 온도 그리고 조성의 함수로써 제안된 이 모델은 블렌드에 대한 점도를 효과적으로 묘사할 수 있었으며 이로부터 온도, 전단율 그리고 조성의 함수로써 블렌드의 점도를 예측할 수 있었다.

ABSTRACT: The rheological properties of linear low-density polyethylene (LLDPE)/poly(ϵ -caprolactone) (PCL) blends were investigated. A rheological constitutive equation was used for describing and predicting the steady-state shear viscosities of pure LLDPE and PCL. The rheological equation of state in this study was found to be useful to describe and predict the viscosity of each polymer as functions of shear rate and temperature. The viscosity curves of LLDPE/PCL blends showed negative deviation from the log-additivity rule. A model that can describe the negative deviation, and hence the viscosities of LLDPE/PCL blends as functions of shear rate, temperature and composition was proposed here.

Keywords: rheological equation of state, linear low-density polyethylene, poly(ϵ -caprolactone), polymer blends.

서 론

범용수지의 분해성을 촉진시킬 목적으로 생분해성 합성 고분자인 PCL을 이용한 블렌드 시스템에 대한 연구가 진행되고 있다.¹⁻³ PCL은 대표적인 생분해성

고분자로 용점이 60 °C 정도로 낮으나 미생물과 효소에 의해 완전히 분해 가능한 플라스틱으로서 현재 상업적으로 생산되고 있으며 다른 분해성 합성 수지는 달리 비교적 고분자량일 때도 생분해 속도가 빠른 것으로 알려져 있어 생분괴성 고분자로 이용이 가능

하다.

그러나 범용수지/PCL 블렌드의 생분해 특성외에 블렌드에 대한 기본적인 물성에 대해서는 아직도 많은 연구가 필요하며, 특히 고분자 가공에 기초가 되는 유변학적 특성에 대한 연구는 크게 이루어진 바가 없다.

LLDPE/PCL 블렌드는 비상용성 고분자계로 보고되었는데,⁴ 비상용성 고분자 블렌드의 경우 분산상이 구형을 이루고 있지 않으며 블렌드의 모폴로지가 온도, 전단율 그리고 블렌드의 조성에 따라 변하게 되므로 흐름 성질은 매우 복잡하며 예상하기가 어렵다. 일반적으로 일정한 온도와 전단율에서 log-additivity 법칙을 적용함으로써 블렌드의 점도를 예측하고는 있으나 이러한 단순 혼합법칙은 각 고분자의 유변학적 데이터뿐만 아니라 모든 조건하에서 모폴로지에 대한 부가적 설명이 없다면 다른 온도와 전단율에서의 블렌드 점도를 예측할 수 없다.⁵

따라서 본 논문에서는 각각의 순수한 LLDPE와 PCL에 대하여 전단율과 온도의 함수로써 유변학적 상태방정식을 제시하였고, 이 방정식의 타당성을 검토하였으며, 각각의 실험상수를 구하였다. 이를 통해 얻은 상태방정식을 LLDPE/PCL 고분자 블렌드에 적용하여 비상용 고분자 블렌드계의 임의의 온도, 전단율, 조성에 대한 점도를 예측할 수 있는 새로운 모델을 제시하고 실험적으로 검증하였다.

실 험

시약 및 재료. 본 연구에서 LLDPE는 (주)한화중합화학에서 제조된 LLDPE 7635를 사용하였으며 PCL은 Union Carbide사에서 제조된 Tone 787을 사용하였다. LLDPE 7635의 용융지수는 190 °C, 44 psi 조건하에서 20.0 g/10 min, 밀도는 0.924 g/cc, 용융온도는 약 125 °C이며 Tone 787의 용융지수는 190 °C, 44 psi 조건하에서 4.0 g/10 min, 밀도는 1.145 g/cc, 용융온도는 약 60 °C라고 보고되어 있다. LLDPE와 PCL은 각각 80 °C, 45 °C에서 24 시간 건조한 후에 사용하였다.

LLDPE/PCL 블렌드의 제조. LLDPE와 PCL을 80/20, 60/40, 40/60, 20/80의 부피비로 two-roll mixer를 사용하여 120 °C에서 약 5분간 블렌드하였

다.

유변학적인 특성 측정. 블렌드의 겉보기 점도는 160, 170, 180, 190 °C에서 capillary rheometer (Rosand Co., RH14-C)를 이용하여 측정하였다.

결과 및 고찰

순수한 고분자에 대한 유변학적인 상태방정식. 이전의 연구에서 Han 등은⁶ 열역학적인 원리에 근거하여 정류 상태의 전단 흐름에 대한 유변학적인 상태방정식을 아래와 같은 온도와 전단율에 대한 함수로써 나타내었다.

$$\log \eta = \log \bar{K} + \left(\alpha + \frac{\beta}{T} \right) \log \dot{\gamma} + \frac{Q}{2.303RT} \quad (1)$$

위식에서 $\bar{K}$, α 와 β 는 재료상수이며 Q 는 주어진 고분자의 활성화 에너지이고 R 은 기체 상수이다.

또한 $\log \eta$ 에 대해서 아래와 같은 미분방정식으로 나타낼 수 있으므로

$$\begin{aligned} d \log \eta &= \left[\frac{\partial \log \eta}{\partial (1/T)} \right]_{\log \dot{\gamma}} d(1/T) \\ &+ \left[\frac{\partial \log \eta}{\partial \log \dot{\gamma}} \right]_{1/T} d \log \dot{\gamma} \\ &= F_1 d(1/T) + F_2 d \log \dot{\gamma} \end{aligned} \quad (2)$$

식 (1)과 (2)로부터 F_1 과 F_2 를 다음과 같이 정의하였다.

$$F_1 = \left[\frac{\partial \log \eta}{\partial (1/T)} \right]_{\log \dot{\gamma}} = \frac{Q}{2.303R} + \beta \log \dot{\gamma} \quad (3)$$

$$F_2 = \left[\frac{\partial \log \eta}{\partial \log \dot{\gamma}} \right]_{1/T} = \alpha + \beta/T \quad (4)$$

식 (1)에서 $\log \eta$ 에 대한 2차 편미분을 다음과 같이 정의할 때

$$J = \frac{\partial^2 \log \eta}{\partial \left(\frac{1}{T}\right) \partial \log \dot{\gamma}} \quad (5)$$

$$D = \frac{\partial^2 \log \eta}{\partial \log \dot{\gamma} \partial \left(\frac{1}{T}\right)} \quad (6)$$

Han 등은⁶ 식 (1)이 상태방정식이 되기 위해서는 다음과 같은 열역학적인 criterion을 만족해야 함을 보였다.

$$J(= [\partial^2 \log \eta / \partial (1/T) \partial \log \dot{\gamma}]) \\ \equiv D(= [\partial^2 \log \eta / \partial \log \dot{\gamma} \partial (1/T)]) \quad (7)$$

순수한 LLDPE와 PCL의 점도가 Han 등이⁶ 제안한 식 (1)의 상태방정식으로 표현되기 위해서는 실험적으로 구한 각각의 고분자의 전단 점도로부터 식 (7)의 관계가 성립함을 증명하여야 한다. 따라서 본 연구에서는 순수한 LLDPE와 PCL에 대하여 J 와 D 를 계산하여 LLDPE와 PCL이 식 (1)의 열역학적인 상태방정식으로 표현될 수 있음을 증명하였으며 또한 각각의 고분자에 대한 상태방정식을 유도하였다.

Fig. 1은 LLDPE와 PCL에 대하여 여러 온도에서 전단율에 대한 정류 상태 점도를 나타낸 것이다. 식 (3)으로부터 F_1 값은 일정한 전단율에서 $1/T$ 에 따른 $\log \eta$ 의 변화량이므로 두 고분자에 대하여 각각의 전단율에서의 F_1 을 구하여 Fig. 2에 로그 전단율 ($\log \dot{\gamma}$)에 대하여 F_1 값을 나타내었다. 식 (5)로부터 J 의 값은 Fig. 2에서의 기울기이므로 LLDPE의 J 값은 -448이었으며 PCL의 J 값은 -611이었다.

Fig. 3은 LLDPE와 PCL에 대하여 여러 온도에서 로그 전단율에 대한 정류 상태 점도를 나타낸 것이다. F_2 의 값은 일정한 온도에서 $\log \dot{\gamma}$ 에 따른 $\log \eta$ 의 변화량이므로 Fig. 3으로부터 각각의 온도에서의 F_2 를 구하여 Fig. 4에 $1/T$ 에 대하여 F_2 값을 나타내었다. 식 (6)에 의해, D 값은 Fig. 4에서의 기울기로부터 결정될 수 있으므로 LLDPE의 D 값은 -446이었으며 PCL의 값은 -608이었다.

위의 결과들로부터 LLDPE와 PCL의 각각의 J 와

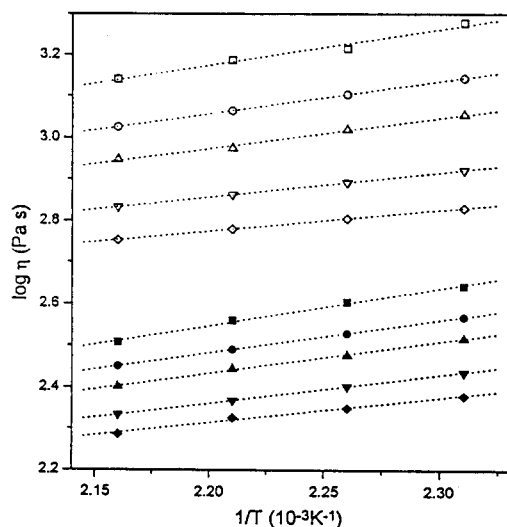


Figure 1. Viscosities as a function of temperature at various shear rate for LLDPE(closed) and PCL(open): (■) 200 s⁻¹, (●) 300 s⁻¹, (▲) 400 s⁻¹, (▼) 600 s⁻¹, and (◆) 800 s⁻¹.

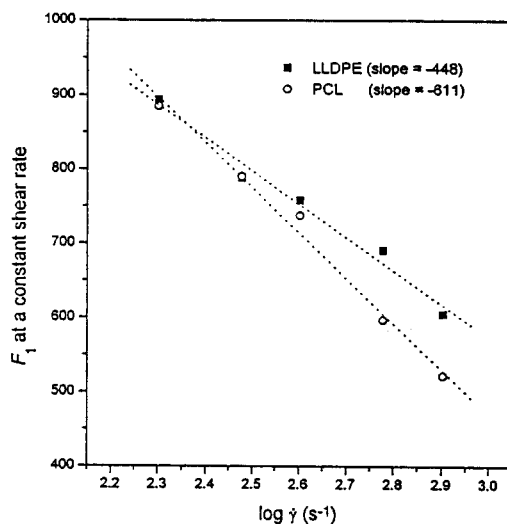


Figure 2. F_1 at a constant shear rate as a function of $\log \dot{\gamma}$ for LLDPE(■) and PCL(○).

D 는 거의 같은 값을 가지고 있으므로 식 (1)은 식 (7)의 열역학적인 criterion을 만족함을 알 수 있다. 따라서 LLDPE와 PCL의 정류 상태 전단 점도는 식 (1)에서 나타낸 유변학적 상태방정식으로 묘사할 수 있음을 알 수 있다.

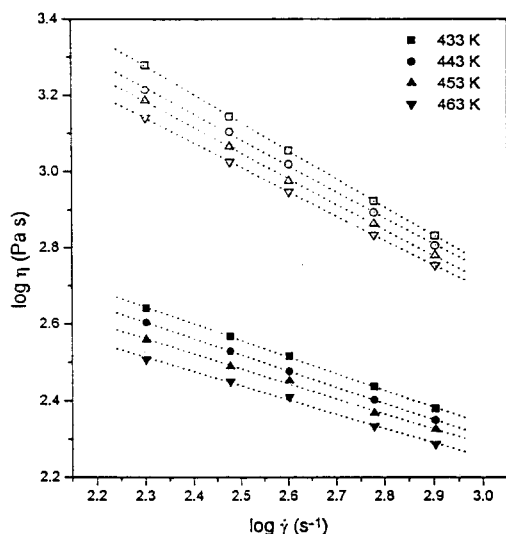


Figure 3. Viscosities as a function of shear rate at various temperatures for LLDPE(closed) and PCL(open): (■) 433 K, (●) 443 K, (▲) 453 K, and (▼) 463 K.

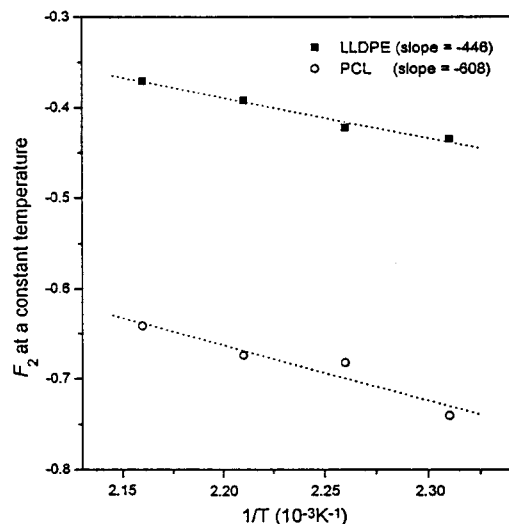


Figure 4. F_2 at a constant temperature as a function of $1/T$ for LLDPE(■) and PCL(○).

J 와 D 값의 평균값으로 β 의 값을 취한다면 식 (3)과 (4)로부터 Q/R 와 상수 α 의 값을 구할 수 있다. 또한 다른 상수의 값이 주어졌을 경우 $\log \bar{K}$ 값은 식 (1)로부터 계산할 수 있다. Fig. 2와 4에 나타난

Table 1. The Values of α , Q/R and $\log \bar{K}$ of LLDPE and PCL

	LLDPE	PCL
β	-447	-610
α	0.59	0.68
Q/R	4373	5297
$\log \bar{K}$	-0.73	-0.36

결과와 Fig. 1과 3의 결과로부터 각각의 고분자에 대한 Q/R , α 그리고 $\bar{K}$ 를 구하여 Table 1에 나타내었다.

블렌드의 유변학적인 특성. Fig. 5는 여러 온도에서 PCL의 조성에 따른 LLDPE/PCL 블렌드의 전단 점도 변화를 나타낸 것인데, LLDPE/PCL 블렌드의 경우 PCL의 함량이 증가함에 따라서 블렌드의 점도는 증가하였다. Utracki는⁷ 고분자 블렌드의 점도 곡선을 log-additivity 법칙에서 벗어나는 것으로부터 positive, negative 그리고 mixed deviation으로 분류하였는데, LLDPE/PCL 블렌드는 Fig. 5로부터 negative deviation을 보임을 알 수 있었다. 이것은 고분자간의 상호작용이 큰 경우에는 positive deviation을 보이고 상호작용이 적을 때에는 negative deviation을 보인다는 연구들과 잘 일치함을 알 수 있다.⁸⁻¹⁰ 따라서 LLDPE/PCL 블렌드의 경우에는, 단순한 혼합법칙으로 조성에 따른 점도의 변화를 예측할 수 없었다.

본 연구에서는 비상용성을 나타내는 블렌드의 조성에 따른 유변학적인 특성을 묘사하기 위하여 Tsenoglou 등이¹¹ 제안한 식을 다음과 같이 변형하여 온도, 전단을 그리고 조성의 함수로써 블렌드의 전단 점도를 예측할 수 있는 모델을 제안하였다.

$$\log \eta_{\text{blends}} = \phi_1^2 \log \eta_1 + \phi_2^2 \log \eta_2 + \Delta \phi_1 \phi_2 \quad (8)$$

위 식에서 η_{blends} 는 LLDPE/PCL 블렌드의 전단 점도이며, ϕ_1 과 ϕ_2 는 LLDPE와 PCL의 부피분율이고 η_1 와 η_2 는 순수한 LLDPE와 PCL의 전단 점도이다. 위 식에서 Δ 는 deviation을 나타내는 척도로써 온도와 전단율만의 함수로 가정하면 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\Delta = a_1(1 + a_2 \log \dot{\gamma}) + \frac{a_3}{T}(1 + a_4 \log \dot{\gamma}) \quad (9)$$

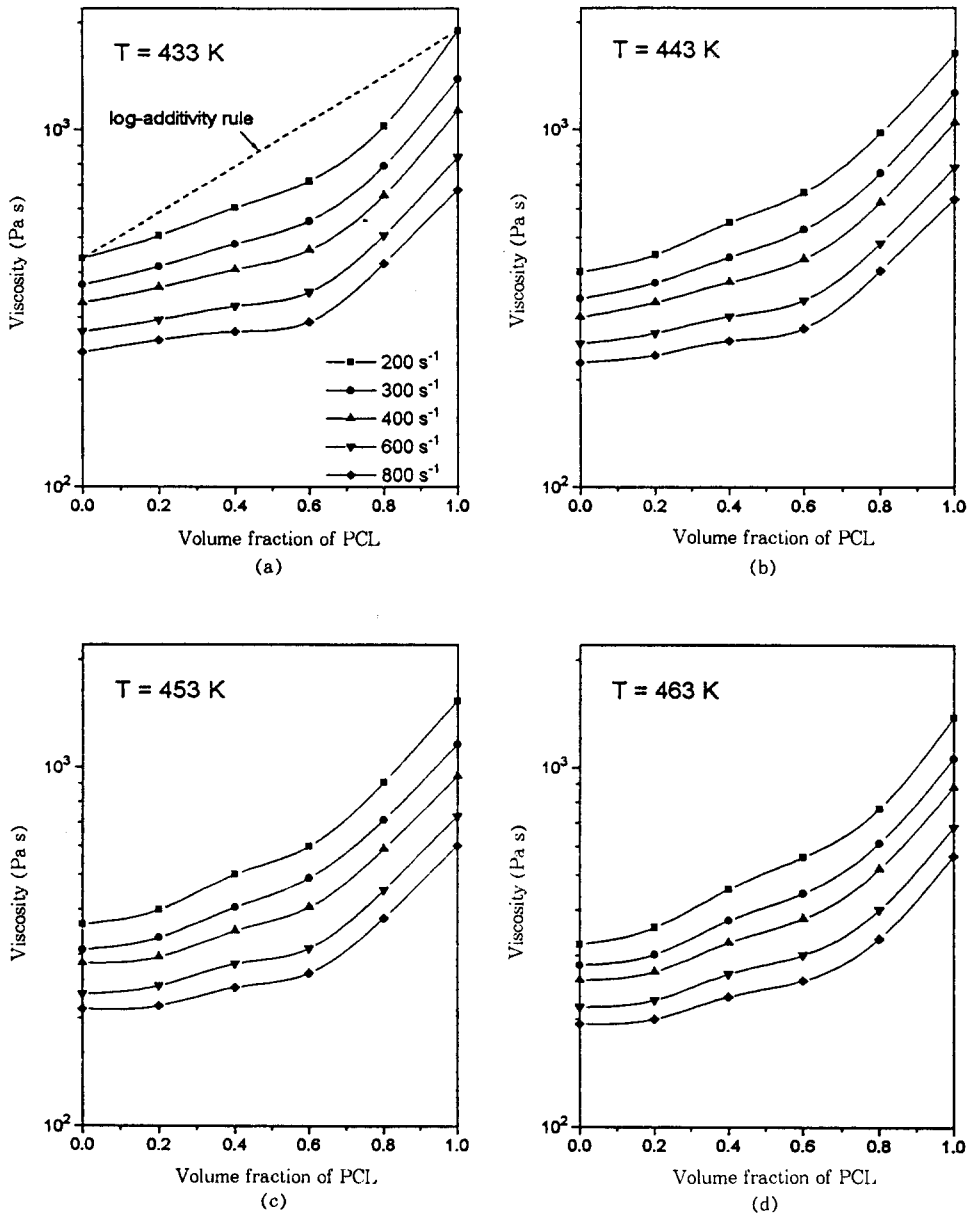


Figure 5. Melt viscosities of LLDPE/PCL blends as a function of PCL composition at (a) 433 K, (b) 443 K, (c) 453 K, and (d) 463 K.

위 식에서 a_1 , a_2 , a_3 , 그리고 a_4 는 상수이다.

Fig. 6은 일정한 온도와 전단율 그리고 조성에서 $\Delta\phi_1\phi_2$ ($\log \eta_{\text{blends}}$ 와 $\phi_1^2 \log \eta_1 + \phi_2^2 \log \eta_2$ 의 차)를 구하여 PCL의 부피분율에 대하여 나타낸 것이다. 점

선으로 나타낸 곡선은 PCL의 부피분율에 대한 2차 함수($\Delta\phi_1(1-\phi_1)$)를 fitting하여 구한 곡선이다. Fig. 6의 결과로부터 여러 온도와 전단율에서의 Δ 값을 Table 2에 나타내었는데, 온도와 전단율이 증가

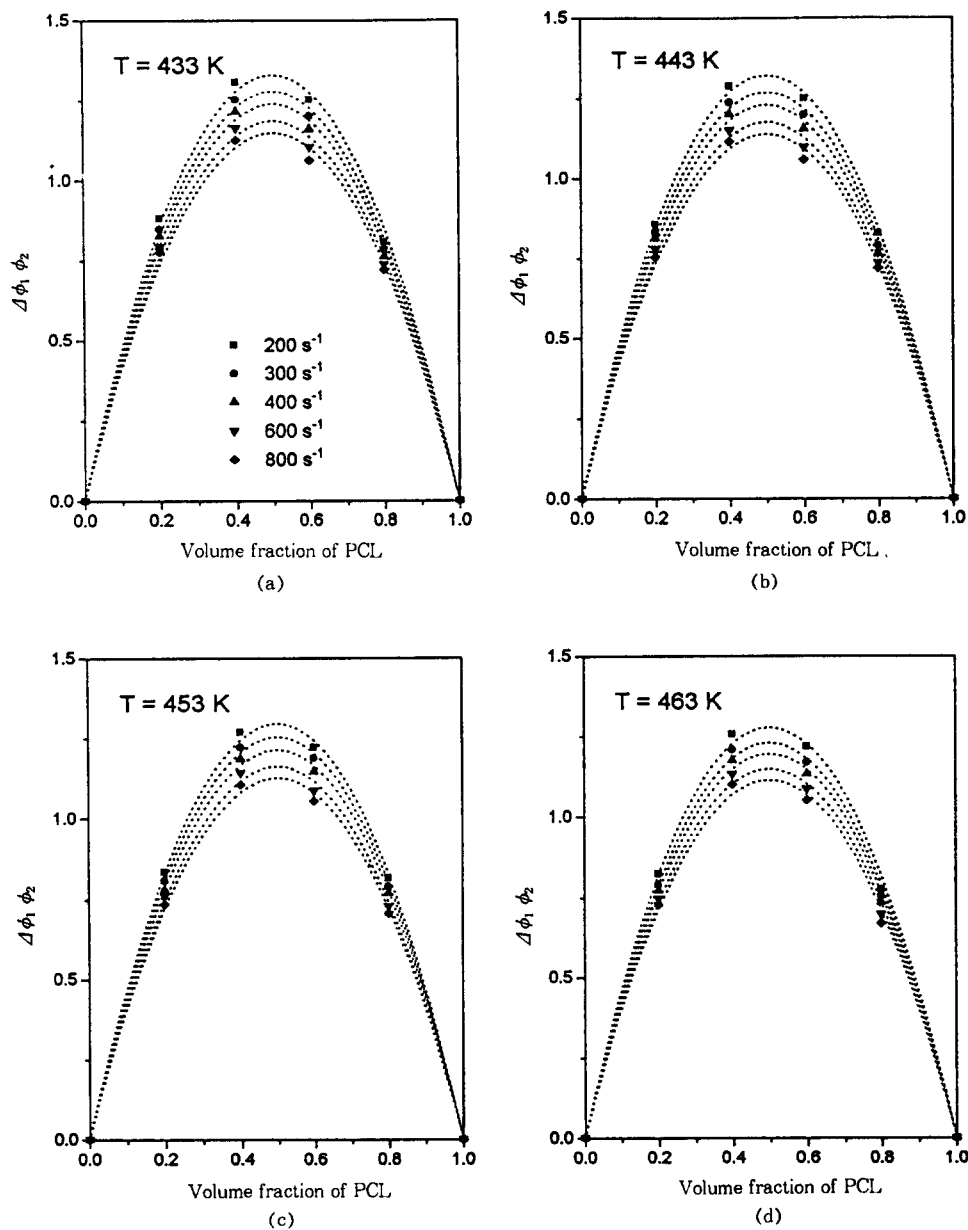


Figure 6. The values of $\Delta\phi_1\phi_2$ versus PCL composition at (a) 433 K, (b) 443 K, (c) 453 K, and (d) 463 K.

함에 따라서 Δ 값은 감소하였다. Table 2의 결과로부터 식 (9)의 상수값을 계산하여 Table 3에 나타내었다.

이상의 결과로부터 유변학적인 상태방정식을 이용하여 LLDPE/PCL 블렌드의 전단 점도에 대한 식

(9)의 $\log \eta_1$, $\log \eta_2$ 그리고 Δ 는 아래와 같이 요약할 수 있다.

$$\log \eta_1 = -0.73 + (0.59 - 447/T) \log \dot{\gamma} + 1899/T \quad (10)$$

Table 2. The Values of Δ at Various Temperatures and Shear Rates from the Results of Figure 6

temperature (K)	shear rate (s^{-1})	Δ
433	200	5.31
	300	5.11
	400	4.95
	600	4.74
	800	4.60
443	200	5.28
	300	5.07
	400	4.91
	600	4.70
	800	4.55
453	200	5.18
	300	5.01
	400	4.85
	600	4.64
	800	4.50
463	200	5.10
	300	4.91
	400	4.77
	600	4.59
	800	4.45

Table 3. The Values of a_1 , a_2 , a_3 , and a_4 Calculated Using the Results of Table 2

a_1	0.48
a_2	1.35
a_3	3308
a_4	-0.24

$$\log \eta_2 = -0.36 + (0.68 - 610/T) \log \dot{\gamma} + 2300/T \quad (11)$$

$$\Delta = 0.48(1 + 1.35 \log \dot{\gamma}) + 3308(1 - 0.24 \log \dot{\gamma})/T \quad (12)$$

실험적으로 측정된 블렌드의 점도와 식 (8)로부터 구한 블렌드의 점도를 비교하기 위해서, Fig. 7에 433 K에서 전단율과 조성의 함수로써 측정된 점도값과 계산된 점도값을 나타내었으며 Fig. 8에 400 s^{-1} 에서 온도와 조성의 함수로써 측정된 점도값과 계산된 점도값을 나타내었다. Fig. 7과 Fig. 8로부터 본 연구에서 사용된 모델은 실험적으로 측정된 점도값과

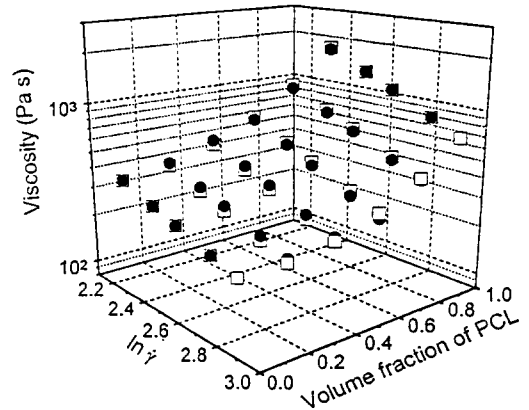


Figure 7. 3-Dimensional plot for viscosity at the temperature of 443 K as functions of shear rate and PCL composition: (□) measured and (●) calculated from equation (8).

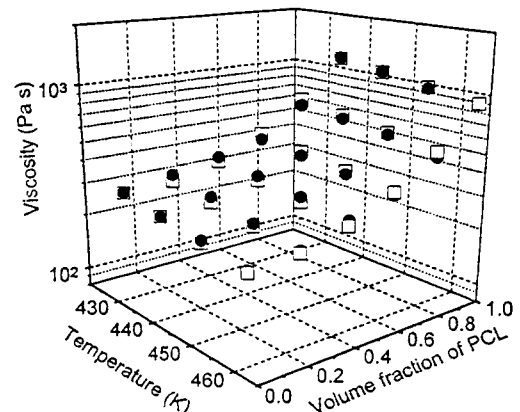


Figure 8. 3-Dimensional plot for viscosity at the shear rate of 400 s^{-1} as functions of temperature and PCL composition: (□) measured and (●) calculated from equation (8).

잘 일치함을 알 수 있었다.

결 론

LLDPE/PCL 블렌드의 유변학적 성질에 대한 고찰을 통해서 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 순수한 LLDPE와 PCL에 대하여 전단율과 온도의 함수로써 나타낸 유변학적 상태방정식은 열역학

적인 상태방정식의 조건을 만족하였고, 본 연구에서 유도된 유변학적인 상태방정식으로부터 각각의 고분자에 대한 점도를 묘사할 수 있었으며 이를 통해 다른 온도나 전단율에서의 각각의 고분자의 점도를 예측할 수 있었다.

2. Log-additivity 법칙으로부터 negative deviation을 보이는 블렌드에 대하여 전단율, 온도와 조성의 함수로써 제안된 모델은 블렌드에 대한 점도를 효과적으로 묘사할 수 있었으며 이로부터 다른 온도, 전단율 그리고 조성에서의 블렌드의 점도를 예측할 수 있었다.

감사의 글: 본 연구에 도움을 주신 (주)보성중전기에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. R. A. Clendining and J. E. Potts, U. S. Pat. 3,929, 937 (1975).
2. A. Iwamoto and Y. Tokiwa, *Kobunshi Ronbunshu*, **50**, 789 (1993).
3. A. Iwamoto and Y. Tokiwa, *J. Appl. Polym. Sci.*, **52**, 1357 (1994).
4. O. Olabisi, L. M. Robeson, and M. T. Shaw, "Polymer-Polymer Miscibility", Academic Press, INC., 1979.
5. L. E. Nielsen, "Polymer Rheology", Marcel Dekker, Inc., 1977.
6. S. Han, T. J. Moon, K. D. Suh, S. T. Noh, and Y. C. Bae, *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 1985 (1996).
7. L. A. Utracki, *Polym. Eng. Sci.*, **23**, 602 (1983).
8. W. M. Prest and R. S. Porter, *Interamerican Conf. Mater. Technol.*, Mexico (1972).
9. C. M. Roland, *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, **26**, 839 (1988).
10. N. M. Rezanova and M. V. Tsebrenko, *Kampoz. Polym. Materialy*, **11**, 47 (1981).
11. C. Tsenoglou, Ph. D. thesis, Northwestern Univ., Evanston, IL (1985).