

유변학적 물성을 이용한 폴리프로필렌의 분자량과 분자량 분포를 결정하는 방법

이영실 · 윤관한^{*,†}

제일모직, *금오공과대학교 에너지융합소재공학부
(2014년 3월 25일 접수, 2014년 5월 19일 수정, 2014년 5월 29일 채택)

Determination of Molecular Weight and Molecular Weight Distribution of Polypropylene Using Rheological Properties

Young Sil Lee and Kwan Han Yoon^{*,†}

Cheil Industries INC, 332-2, Gocheon-dong, Uiwang-si, Gyeonggi-do 437-711, Korea

*Department of Polymer Science and Engineering, Kumoh National Institute of Technology,
1 Yangho-dong, Gumi, Gyeongbuk 730-701, Korea

(Received March 25, 2014; Revised May 19, 2014; Accepted May 29, 2014)

초록: 폴리프로필렌의 분자량 및 분자량 분포를 예측하기 위해 레오메터, 고유점도측정기 및 MI(melt index) 기기 등을 이용하여 유변 물성을 측정하였고, 분자구조해석에는 GPC가 사용되었다. 기존에 사용되어온 동적진동측정을 이용한 교차 모듈러스에서 결정된 유변학적 PI(다분산 지표)와 변형된 Carreau 모델을 이용하여 계산된 분포 폭 매개변수(distribution broadness parameter)를 분자량 분포와의 관계를 비교해보았다. 유변학적 PI의 경우 이론적 근거가 부족하고, 압출에 의해 재 생성된 폴리프로필렌 시료에 대해서는 분자량 분포와 잘 일치하지만 반응기에서 중합된 시료 즉, 분자량 분포가 넓거나 다른 경우 잘 일치하지 않는다는 보고가 지배적인데 비해 분포 폭 매개변수는 폴리프로필렌의 전단담화의 정도를 직접적으로 측정하는 것으로 분자량 분포를 잘 예측할 수 있음을 알았다.

Abstract: The rheological measurement of polypropylene (PP) has been performed using a rheometer, an intrinsic viscometer, and an MI machine to predict the molecular weight and the molecular weight distribution. Also, GPC has been used for the determination of the molecular structure. The distribution broadness parameter using modified Carreau model has been used to make the correlation between the rheological parameter and the molecular structure instead of the rheological PI (polydispersity index) which is determined from the cross of modulus from the dynamic oscillatory measurement. Even though the rheological PI is useful to determine the molecular weight distribution of the PP using controlled rheology, which has narrow and uniform molecular weight distribution, but not suitable to determine the molecular weight distribution of the PP made from direct polymerization which has broad and various molecular weight distribution. However the distribution broadness parameter which determined from the index of the shear thinning of the PP melt well predicts the molecular weight distribution of PP.

Keywords: polypropylene, rheology, molecular weight, molecular weight distribution, polydispersity.

서 론

고분자의 분자구조(분자량, 분자량 분포 및 가지화 정도 등)가 용융체의 점탄성 특성에 영향을 미친다는 것은 알려져 있는 사실이다. 유변학의 목적 중 하나는 고분자들, 특히 범용 고분자의 분자량이나 분자량 분포와 같은 분자량 특성과 용융상태에서의 점탄성 거동 사이의 관계를 규명하는 것이다.

고분자의 분자량은 물질의 전체적인 물성에 결정적인 영향

을 미치지만, 분자량 분포는 특별히 가공에 큰 영향을 끼친다. 일반적으로 분자량 분포를 결정하기 위해 고분자를 용매에 녹여서 분자 크기에 따른 용출 시간을 측정하는 size-exclusion chromatogram(SEC, 예, GPC)이 사용된다. 이 방법은 직접적으로 분자량 및 분포를 측정할 수 있는 장점이 있으나 몇몇 고분자에 있어서는 잘 녹일 수 있는 용매가 존재하지 않는다는 단점이 있다. 또한 용액을 이용한 방법은 고분자를 녹이는 것 자체에 많은 시간이 소모된다. 예를 들면, GPC로 고분자의 분자량을 측정할 때의 단점은 재현성 확보가 잘 되지 않고 측정도중 열에 의한 분해에 의해 본래의 분자량보다 작아지고, 분자량이 아주 높은 경우($>10^6$) 측정이 불가능하다는

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: khyoon@kumoh.ac.kr

것이다. 그리고 광산란장치를 사용하지 않는 경우, 보정방법에만 의존하기 때문에 측정하고자 하는 분자 각각의 보정곡선을 보유하고 있어야 한다. 유변학적 방법을 이용하면 대략 20분 정도의 시간으로 용융물의 분자량 분포를 얻을 수 있다. 이 방법은 용매가 필요 없고, SEC에서처럼 용매에 녹지 않는 초고분자량의 분자를 여과할 필요가 없어서 공정 조절을 하는데 있어서 유변학적 방법이 이상적이다 할 수 있다.

일반적으로 점탄성 특성은 회전 레오메터(rotational rheometer)를 이용하여 변형을 진동형태로 주고 측정된 토크(torque)로부터 복소 탄성률(complex modulus), $G^*(\omega)$ 를 결정하고 이를 선형 점탄성 이론에 의해 복소 점도(complex viscosity), $\eta^*(\omega)$, 복소 컴플라이언스(complex compliance), $J^*(\omega)$, 그리고 완화 탄성률(relaxation modulus), $G(t)$ 가 계산되어진다.¹

터미널 영역이라고 불리는 낮은 주파수 혹은 긴 시간에서의 점탄성 특성에 온도와 농도 그리고 분자량에 의한 변화는 단분자량의 경우 이론적으로 예측이 가능하며 실험적으로도 결정된 바가 있다. 다분산을 가지는 경우 점탄성 거동은 분자량 분포에 크게 의존하며 분자량 분포에서 특히 분자량이 큰 분자에 민감하게 의존한다. 이러한 넓은 영역의 주파수 혹은 전단속도에 따른 전단응력 혹은 점탄성 특성에 대한 실험 및 연구에도 불구하고, 고분자 제조업체에서 주로 품질관리를 하는 방법으로 용융흐름지수(melt flow index, MFI 혹은 melt index, MI)로 분자량을 정의하는데 사용하고 있다.

본 연구에서는 상업화된 공정에서 생산되는 다분산을 가지는 폴리프로필렌(polypropylene, PP) 용융체의 점탄성 특성과 분자구조의 상관 관계를 기술하고, 구성방정식을 이용하여 분자량 및 분자량 분포를 예측할 수 있는 새로운 방법을 제안하고자 한다.

실 험

시약 및 재료. 본 연구에 사용된 PP는 이소택틱(isotactic) 구조를 가지며 상업적으로는 호모PP라고 불리우는 상업공정에서 제조된 것으로 삼성토탈에서 제공받았으며, Table 1에서 보이는 것과 같이 8개를 선정하였다. 분자량 특성만을 고찰하기 위해서 랜덤이나 블록 PP는 배제하였으며 가장 범용적으로 사용되는 이소택틱 PP로 선정기준은 MI별로 차이를 두었으며 PP8의 경우 상업생산되는 PP5를 Akzo Novel Chemical Company에서 구입한 dicumyl peroxide(DCP)를 300 ppm 이용하여 Haake Rheomix 600에서 190 °C, 80 rpm으로 4분간 체류시키면서 제조된 것으로 반응기에서 직접 중합된 PP대비 분자량 분포가 특별히 좁아지는 것으로 알려져 있다. 나머지는 반응기에서 중합된 시료로 측매는 지글러 나타(Zigler-Natta) 계열의 주촉매와 조촉매 및 전자주체가 조합된 것들로 일반적인 분자량 분포를 가진다.

고유점도. 고유점도(intrinsic viscosity, IV)는 단일점도 측정하는 Rigo autoviscometer(VMR-053CR)로 측정하였고, Sigma-Aldrich에서 구입한 decahydronaphthalene을 용매로 사용하였다.

유변학적 성질. PP의 용융 점탄성 특성을 측정하기 위한 레오메터는 대표적인 변형조절 레오메터(controlled strain rheometer)인 Rheometrics사의 RDS II 모델을 사용하였다. 온도는 200 °C 그리고 아래와 위의 직경이 25 mm의 평행판(parallel palate) 사이에 PP를 두고 온도를 올려서 용융이 될 때까지 20분간 기다린 후 모든 점탄성 측정을 실시하였다. 먼저 용융된 시료의 변형률을 점점 증가시키는 변형률 쓸기(strain sweep)를 하여 시료의 선형 점탄성 영역을 결정 후 선형 점탄성 영역 이내의 변형률에서 주파수 쓸기(frequency sweep)를 수행하여 이때 측정된 점탄성 계수들을 사용하였다.

용융흐름지수인 MI(melt index) 모세관에 PP 펠렛을 충전한 후 230 °C로 온도를 올린 후 2.16 kg의 하중을 가하여 플런저(plunger)를 밀어내어 10분간 모세관을 빠져 나오는 PP의 질량을 측정하는 것으로 본 실험에서는 Yasuda에서 제조된 120-SAS-200 모델을 사용하였다.

분자량 및 분자량 분포. PP의 분자량 및 분자량 분포는 gel permeation chromatography(GPC, Waters 150)를 사용하고 용매는 Sigma-Aldrich에서 구입한 trichlorobenzene을 이용하여 150 °C에서 측정하였다.

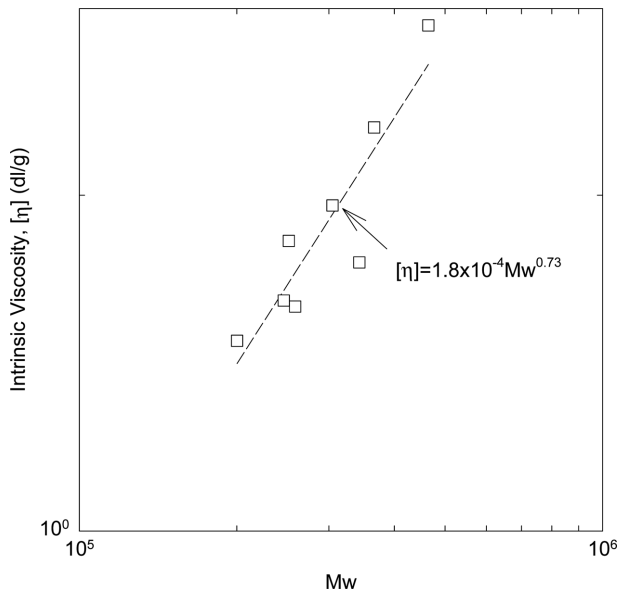
결과 및 토론

PP의 특성 분석. Table 1에 8개의 PP시료 특성을 나타내었다. 결과를 보면 PP3의 IV(고유점도)의 값이 분자량에 비하여 너무 낮은 것을 알 수 있다. 이 결과는 MI나 GPC에서 측정된 분자량 및 레오메터로 측정된 결과로 보더라도 IV 값이 낮을 것으로 알 수 있으며 IV 측정에서 오차로 기인되는 것으로 보인다. 반면, PP7의 경우 MI나 IV로 볼 때 GPC상의 중량 평균 분자량이 너무 크게 나왔는데, 이는 GPC 곡선을 비교하여 보면 높은 분자량 쪽으로 치우쳐 있는 것이 명백히 관찰됨으로 실험 오차에 의한 것이 아니라 분자량 분포에서 기인한 것이라고 볼 수 있다.

Figure 1에 IV와 분자량과의 상관 관계를 나타내었다. IV는 무한 희석용액에서의 고분자용액의 절대 점도로 분자가 가지는 수력학적 부피(hydrodynamic volume)로 계산될 수 있다. 일반적으로 Mark-Houwink¹ 식으로 분자량과 고유점도는 식 (1)로 표시될 수 있다.

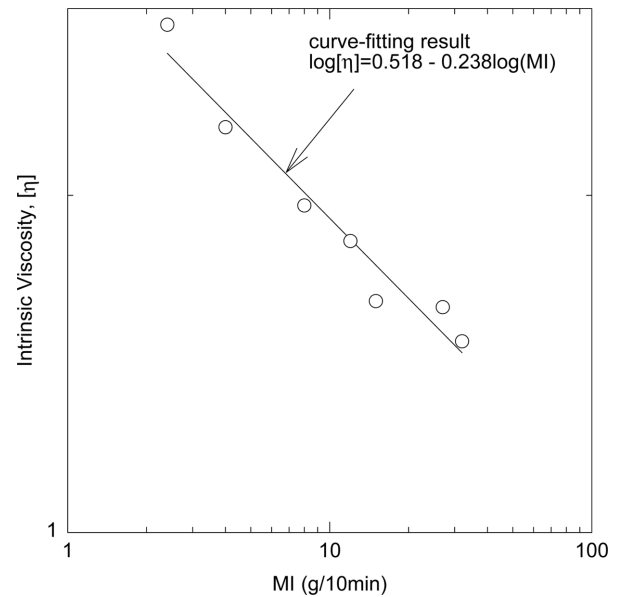
$$[\eta] = KM_v^b \quad (1)$$

이때 M_v 는 점도 평균 분자량(viscosity average molecular weight)으로 일반적으로 M_n (수평균 분자량)과 M_w (무게평균


 Figure 1. Dependence of $[\eta]$ on M_w of PP.

분자량) 사이의 값을 가진다. 참고문헌에 의하면, 1-chloronaphthalene을 용매로 사용하여 분자량 분포가 좁은 PP를 139 °C에서 측정한 값이 $K=2.15 \times 10^{-4}$, $b=0.67$ 로 나와 있다.¹ 본 실험에서는 사용된 용매인 decahydronaphthalene에 분해를 막기 위하여 BASF에서 구입한 산화방지제인 Irganox1010을 소량 첨가하여 130°C에서 측정하였다. Figure 1에 나타난 결과를 GPC상의 결과에서 구해진 값으로 회귀분석한 결과는 $K=1.8 \times 10^{-4}$, $b=0.73$ 으로 나타났다. 실제로 생산되는 PP의 경우 Table 1에서 보여지듯이 분자량 분포가 넓어 분자량 분포가 좁은 PP에서 측정한 값과는 차이를 보이며 회귀선에서 많이 벗어나는 경우가 많다. 이는 PP 자체의 다분산성에서 기인된 것으로 사료된다.

Figure 2에 MI와 절대점도와의 관계를 나타내었다. MI는 산업계에서 가장 널리 적용되는 유변 물성으로 대략적인 분자량에 대한 정보를 알려준다. MI는 하중을 일정하게 유지하는 것이기 때문에 동일한 전단응력에서의 전단속도(shear rate)


 Figure 2. Correlation of $[\eta]$ and MI of PP.

값으로 표기할 수 있다. MI 측정장치에 있는 모세관을 이용하여 전단응력을 계산하면 2.16 kg 하중에 대해서 전단응력은 $1.95 \times 10^5 \text{ dyne/cm}^2$ 이고, MI와 전단속도와의 관계식은 식 (2)와 같이 표현될 수 있다.

$$\dot{\gamma} = 2.4 \text{ MI} \quad (2)$$

즉, 시료의 MI를 측정하면 전단응력이 $1.95 \times 10^5 \text{ dyne/cm}^2$ 에서의 전단속도를 구할 수 있고 전단응력을 전단속도로 나누면 점도가 된다. 이것은 결국 단일점에서의 점도 값으로 분자량분포에 대한 아무런 정보를 제공할 수 없고, 분자량 분포가 틀린 수지에 대해서는 분자량에 대해서도 잘못된 정보가 제공될 수 있다.

Figure 3에 MI와 GPC에서 측정한 분자량과의 상관관계를 나타내었고 Minoshima와² Ottani의³ 결과값도 함께 표기하여

Table 1. Characterizations of PP Samples

Sample	MI	IV(dL/g)	M_n	M_w	M_z	M_w/M_n	M_z/M_w
PP1	2.4	2.84	68200	464600	1682000	6.812	3.620
PP2	4.0	2.30	66300	366100	1198000	5.522	3.272
PP3	6.0	1.74	53000	342900	1209000	6.470	3.526
PP4	8.0	1.96	53000	304600	1022000	5.747	3.355
PP5	12.0	1.82	47400	251400	721300	5.304	2.869
PP6	15.0	1.61	45200	245900	793900	5.440	3.229
PP7	27.0	1.59	52100	258500	838700	4.962	3.244
PP8	32.0	1.48	69700	200200	457000	2.872	2.283

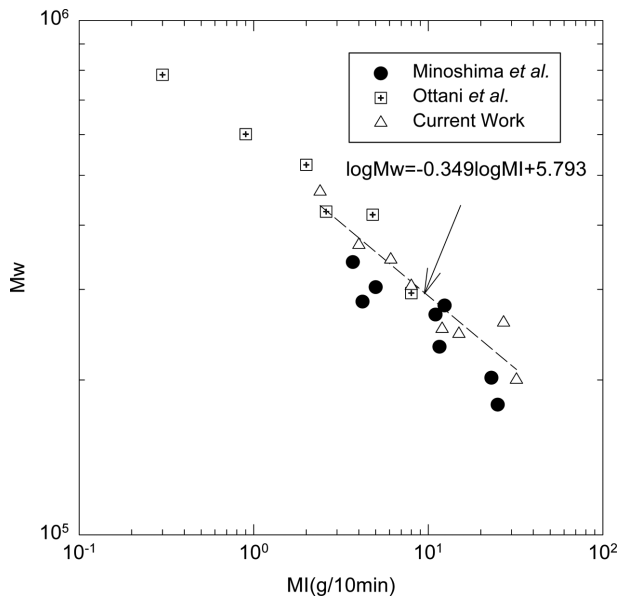


Figure 3. Correlation of M_w and MI for PP.

비교하였다. Minoshima 결과를 보면 분자량 분포를 특성평가하기 위해 분자량 분포가 넓은 시료, 일반적인 시료 및 좁은 시료를 사용한 결과 단일 곡선에서 많이 벗어남을 볼 수 있다. 참고로 Minoshima 시료의 M_w/M_n 범위는 4.7~9.0 영역이다.

주파수 쏘기에 의한 PP 용융체의 점탄성계수 측정. 앞에서 언급한 바와 같이 MI나 IV만으로는 분자구조(분자량, 분자량 분포, 가지화 정도 등)에 대한 정확한 정보를 알 수가 없다. 그래서 분자구조에 대한 정보를 얻기 위해 동적 실험이 많이 사용된다. 이는 oscillatory 전단흐름에서의 점탄성 거동을 결정하는 것으로 G' (저장 탄성률)과 G'' (손실 탄성률)을 구하고 이 값으로 복소점도(η^*)를 결정하게 된다. 동적 실험에 의한 결과 중 가장 널리 사용되고 있는 것은 Cox-Merz⁴ 법칙으로 이론적으로는 단지 낮은 전단속도 영역에서 다음과 같이 동적 실험 결과와 정상 전단실험(steady shear test) 결

과가 잘 일치하게 된다.⁵

$$\text{Shear viscosity: } \eta(\dot{\gamma}) = \eta'(\omega): \text{ as } \omega = \dot{\gamma} \rightarrow 0 \quad (3)$$

Primary normal stress coefficient:

$$\Psi_1(\dot{\gamma}) = \frac{2G'(\omega)}{\omega^2}: \text{ as } \omega = \dot{\gamma} \rightarrow 0 \quad (4)$$

그런데 Cox-Merz 규칙은 제한된 시료의 경우 모든 전단속도 영역에서 전단점도와 복소점도가 일치한다는 것으로 실험적으로 확인된 바가 있다.⁴ 즉,

$$\eta(\dot{\gamma}) = |\eta^*(\omega)|: \text{ with } \omega = \dot{\gamma} \quad (5)$$

식 (5)로 표시될 수 있다. 일반적으로 정상상태의 전단점도 결과를 얻는데 시간이 많이 걸리기 때문에 동적 실험에서 측정된 결과를 많이 이용하는데 그 근거를 위의 Cox-Merz 법칙에서 찾을 수 있다. 그러나 상업라인에서 생산되는 일반적인 PP 블록 공중합체라고 불리는 heterophasic PP 공중합체나 고분자 블렌드와 같이 도메인을 가지는 경우, 높은 전단속도 영역에서 도메인 구조가 파괴되면서 점도 값이 동적 실험결과와 정상 전단속도에서의 결과가 서로 틀릴 수 있어서 Cox-Merz 법칙이 잘 적용되지 않는다.

위의 식 (3)과 (4)는 분자량과 분자량 분포의 변화에 따라 민감하게 변하기 때문에 고분자의 분자구조를 해석할 때 낮은 주파수에서의 점탄성 특성을 결정하는 것이 아주 중요하다. 일반적으로 동일한 변형을 주어 주파수 쏘기 실험을 할 경우 시료에 따라 정도의 차이가 있지만 낮은 주파수에서는 유변측정기가 감지할 수 있는 토크의 한계 ($2 \text{ g}\cdot\text{cm}$)보다 낮게 나타나서 정확한 값을 구할 수 없고, 높은 주파수 영역으로 가면 변형에 따른 점탄성 값들이 틀려지는 비선형 영역으로 떨어지기 때문에 현실적인 결과를 얻을 수 없다.

이러한 실험적 한계를 극복하기 위해 MI를 기준으로 하여 PP에서 정확한 주파수 쏘기 실험을 통해 점탄성 계수 값을

Table 2. Strain Range of Linear Viscoelastic Region

Sample	MI	0.05(ω)	0.1(ω)	0.5(ω)	1(ω)	50(ω)	100(ω)
PP1	2.4	20-50	6-40		2-20	0.8-10	0.7-10
PP2	4.0	30-50	20-50		5-20	0.6-20	0.5-10
PP3	6.0	60-80	20-60		8-20	0.7-20	0.4-20
PP4	8.0	40-60	30-60		4-30	1-20	0.5-10
PP5	12.0	N/A	40-60		4-40	2-10	1-10
PP6	15.0	N/A	N/A	20-40	10-30	2-10	0.6-10
PP7	27.0	N/A	N/A				
PP8	32.0	N/A	N/A	30-60	20-40	2-10	1-10

*N/A stands for not applicable because of the low torque limit.

Table 3. Strain Conditions for Frequency Sweep Experiment of PP with Various MIs

Sample	MI	γ for 0.03~0.05(ω)	γ for 0.05~0.1(ω)	γ for 0.1~0.5(ω)	γ for 0.5 ~ 1.0(ω)	γ for 1.0 ~ 50(ω)	γ for 50 ~ 250(ω)
PP1	2.4	30	30	15	15	10	5
PP2	4.0	35	35	25	25	10	5
PP3	6.0	50	50	30	30	15	10
PP4	8.0	N/A	50	40	40	20	10
PP5	12.0	N/A	N/A	45	30	20	10
PP6	15.0	N/A	N/A	50	30	20	10
PP7	27.0	N/A	N/A	50	30	25	10
PP8	32.0	N/A	N/A	60	40	30	10

얻기 위해 다음과 같은 실험을 수행하였다. 먼저 각 MI별로 시료를 선정한 후 주파수(ω)에 따른 선형 점탄성 변형 영역을 결정하여 Table 2에 나타내었다. Table 2의 결과를 기준으로 MI에 따른 주파수 쓸기 실험을 할 때의 변형률 조건을 결정하였고 그 결과를 Table 3에 나타내었다. 이를 활용하는 방법은 MI=2.5 정도의 PP 시료의 경우 주파수가 0.03~0.1 rad/s 영역에서는 변형률을 30%, 0.1~1.0 rad/s 영역에서는 변형률을 15%, 1.0~50 rad/s의 영역에서는 변형률을 10%, 그리고 50~250 rad/s 영역에서는 변형률을 5%로 주어서 실험을 하면 넓은 영역에서 정확한 점탄성 계수를 측정할 수 있다.

Figure 4에 PP1에 대해서 이러한 방법으로 측정된 결과를 나타내었다. Figure 4에서 알 수 있듯이 낮은 주파수 영역에서 흔들리지 않고 거의 터미널 영역에 접근함을 알 수가 있다. 이 시료에 대해서 단일 변형률로 실험을 할 경우 변형률

을 대략 중간 값인 10% 정도로 주고 실험을 하면 주파수가 0.1 rad/s 이하의 경우 기기가 감지할 수 있는 가장 낮은 토크보다 작아지고, 100 rad/s 이상의 주파수 영역에서는 비선형 점탄성 영역으로 떨어져서 정확한 점탄성 계수 값을 구하는데 어려움이 있다.

위의 방법으로 측정된 유변 물성을 Table 4에 정리하였다. Table 4에 나타난 값들에 대해서 각각 살펴보면, PI는 Zeichner와 Patel이⁶ 처음 도입한 값이고 동적 실험에서 결정되는 값으로 G' 와 G'' 이 교차될 때의 탄성률 값을 G_c 라고 정의할 때, dyne/cm²의 단위일 경우 $PI=10^6/G_c$ 로 정의된다. ω_c 는 G' 와 G'' 이 교차될 때의 주파수 값으로 정의된다.

η_0 는 영점 전단점도(zero shear viscosity)로 낮은 주파수(혹은 전단속도)에서의 점도가 일정해질 때의 값을 말한다. Figure 5에 PP8 고분자 용융체의 전형적인 점도 곡선을 나타내었다. 원으로 표시된 부분이 동적 실험으로 측정된 복소점도 값이고 실선은 점도 예측의 구성방정식(constitutive equation)의 하나인 Ellis 모델로 계산된 값이다. 그림에서 보여지듯이 흐름특성은 두 영역으로 나뉘어지는데 낮은 전단속도에서 점도가 전단속도에 무관하게 일정해지는 뉴턴 영역(Newtonian region)과 점도가 전단속도가 증가함에 따라 임의의 기울기를 가지고 지속적으로 감소하는 지수법칙(power law) 영역이다. 물론 뉴턴 영역에서 완전한 지수법칙 영역으로 가기 전에 중간에 전이영역이 존재하는데, 고분자 용융체의 경우 이 전이영역이 길수록 분자량 분포가 넓은 것으로 알려져 있다. 이 그림에서 보여지듯이 영점 전단점도와 지수법칙의 지수로 구해진 m 을 이용하여 서로 교차되는 점의 좌표 값(γ_c, η_0)가 되는데 이 두 값은 분자량과 분자량 분포에 영향을 받는다.

대부분의 고분자 용융체의 경우 회전형 유변측정기를 사용하여 용융 유변특성을 측정할 때 실제로 영점 전단점도를 측정하기에는 측정시간이 너무 많이 걸리고 오랜 시간 동안 열을 받음에 따라 분해가 발생하는 등의 문제가 있으며, 높은 전단속도 영역에서는 흐름이 불안정해지고 시료가 빠른 회전속도에 의해 빠져 나오는 문제 등이 발생하기 때문에 실험적

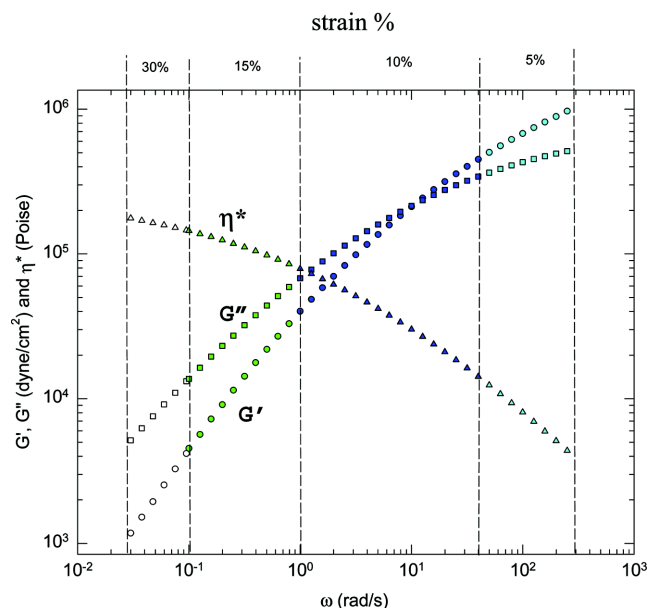


Figure 4. Frequency sweep result of PP1 with various strain %.

Table 4. Rheological Characterization of PP

Sample	PI	ω_c	$\eta_0(\text{EI})$	$\dot{\gamma}_c(\text{EI})$	$n(\text{EI})$	$\eta_0(\text{Ca})$	$\tau(\text{Ca})$	$a(\text{Ca})$	$n(\text{Ca})$
PP1	4.52	10.64	192460	0.60	1.61	269390	0.36	0.35	0.18
PP2	4.19	22.94	94696	1.25	1.59	112750	0.21	0.40	0.22
PP3	4.35	32.85	65198	1.63	1.59	76147	0.15	0.40	0.23
PP4	4.39	43.03	49429	2.12	1.58	56522	0.14	0.42	0.25
PP5	4.15	64.78	32776	3.66	1.58	36463	0.10	0.44	0.28
PP6	4.22	90.47	23825	4.60	1.57	26059	0.08	0.44	0.29
PP7	4.21	131.21	16917	6.05	1.56	17902	0.08	0.47	0.34
PP8	3.37	240.80	8168	21.13	1.84	7995	0.56	0.71	0.46

PI: Rheological PI. ω_c : Crossover frequency determined from the frequency sweep test. $\eta_0(\text{EI})$: Zero shear viscosity using Ellis model. $\dot{\gamma}_c(\text{EI})$: Transition shear rate using Ellis model. $n(\text{EI})$: Power law index using Ellis model. $\eta_0(\text{Ca})$: Zero shear viscosity using modified Carreau model. $\tau(\text{Ca})$: Characteristic relaxation time using modified Carreau model. $a(\text{Ca})$: Distribution broadness parameter using modified Carreau model. $n(\text{Ca})$: Power law index using modified Carreau model.

인 제약으로 제한된 영역에서의 흐름 특성만 얻게 되고, 이를 확장하여 예측하는 구성 방정식이 자주 사용된다. 아래에 본 연구에 사용된 구성 방정식을 비교하였다.⁵

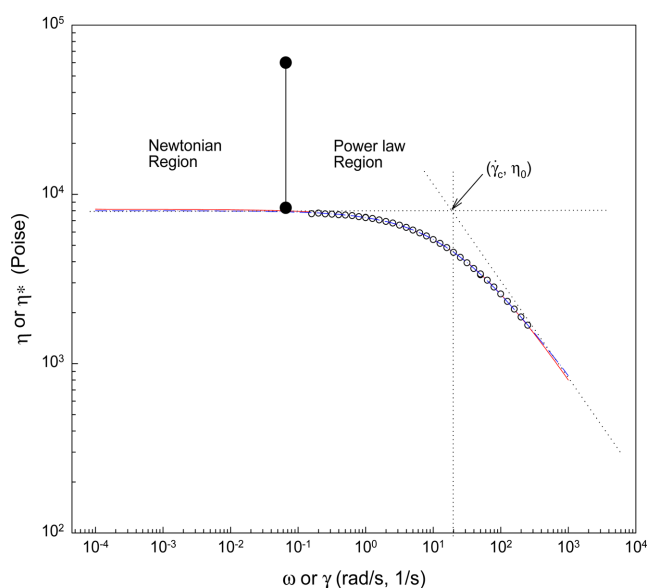
1) Ellis 모델

$$\eta^* = \frac{\eta_0}{1 + (\omega\tau)^{n-1}} \quad (6)$$

여기서, τ 는 앞의 Figure 5에서 구해지는 $\dot{\gamma}_c$ 의 역수로 정의된다.

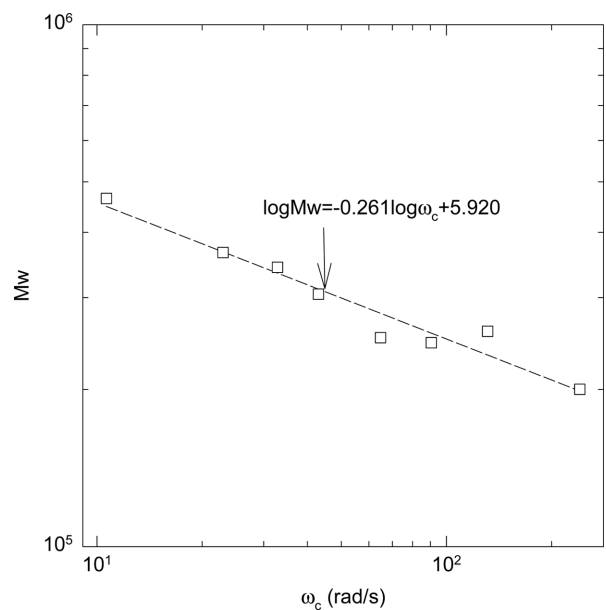
2) 변형된 Carreau 모델

$$\eta^* = \frac{\eta_0}{[1 + (\omega\tau)^a]^{(1-n)/a}} \quad (7)$$

**Figure 5.** Flow curve of PP8.

고분자 용융체의 유변학적 결과를 해석하는데 가장 널리 적용되는 식으로 특성완화시간(characteristic relaxation time)과 지수법칙 지수 외에 뉴턴 영역에서 지수법칙 영역으로 갈 때의 전이에 관련된 값(분포 폭 매개변수, distribution broadness parameter, a)을 구할 수 있다.

앞에서 언급한 방법으로 구한 교차 주파수와 GPC에서 측정한 분자량과의 관계를 Figure 6에 나타내었다. 시료가 단분산성이거나 controlled rheology(C/R) (반응기에서 중합된 고분자를 peroxide 등을 이용하여 라디칼을 발생시켜서 분자량을 감소시킨 시료) 같이 분자량 분포가 유사한 경우에 단일 곡선에 잘 맞아 떨어지나 반응기에서 중합된 시료의 경우는 분자량 분포가 틀러지기 때문에 단일곡선에 수렴하지 않고

**Figure 6.** Correlation of ω_c at 200 °C and M_w of PP.

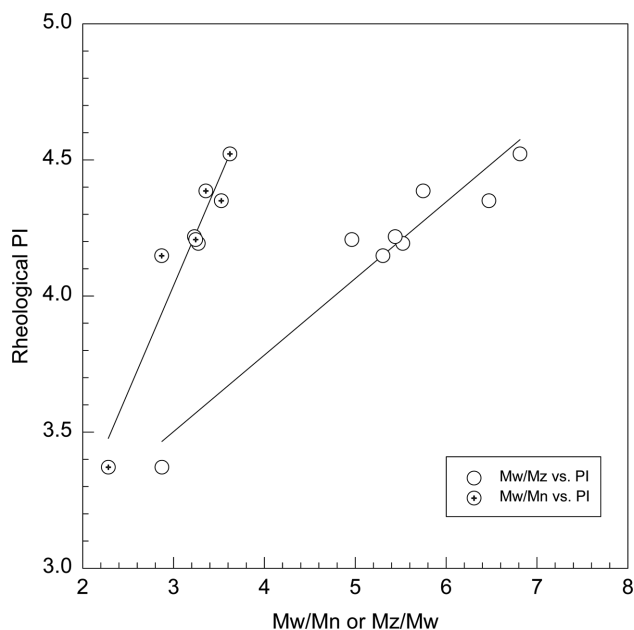


Figure 7. Correlation of M_w/M_n or M_z/M_w and rheological PI at 200 °C for PP.

대략적인 분자량을 알 수 있으나 정확히 분자량을 예측하기는 힘들다. 특히 촉매가 틀러지는 경우나 공정조건 변화에 따라 분자량 분포 형태가 틀러지는 경우 단일곡선에서 벗어나는 시료가 많아지게 된다.

Figure 7은 유변학적 PI와 GPC의 M_w/M_n 그리고 M_z/M_w 의 상관관계를 나타낸 것이다. 그림에서 보여지듯이 단일곡선으로 맞추기는 측정결과의 산포가 심하다. 문헌에서는 유변학적 PI와 M_w/M_n 의 선형관계가 잘 맞는다고 한 보고들이 있으나, 이들 보고들에서 사용된 시료는 인위적으로 분자량을 줄여서 분자량 분포가 좁아진 시료로 측정한 것들로 분자량 분포 곡선형태가 유사할 때는 잘 맞으나 상업생산 시료, 실험실이나 파일럿 플랜트에서 중합된 시료의 경우는 잘 일치하지 않는다는 보고들이 지배적이다.⁷

사용된 구성방정식으로는 앞에서 언급한 Ellis 모델과 변형된 Carreau 모델을 사용하였고, 분자량 분포를 예측하는데는 주로 변형된 Carreau 모델을 사용하였다. Figure 8에 영점 전단점도와 GPC 결과에서 얻어진 M_w 와의 상관관계를 나타내었다. 일반적으로 분자량 분포가 좁은 경우는 다음과 같은 관계가 성립한다.

$$\eta_0 = cM_w^{3.4} \quad (8)$$

그러나 Figure 8에 나타났듯이 분자량 분포에 의한 효과때문에 3.4승에 비례하는 결과는 얻어지지 않고, 구해진 단일곡선에 대해서도 산포가 심하게 나타났다. 그래서 식 (8)에 분자량 분포의 함수를 (M_w/M_n)의 형태로 곱해주어 영점 전단점도와 함수관계를 구하려는 시도도 일부 수행된 바가 있다.⁸

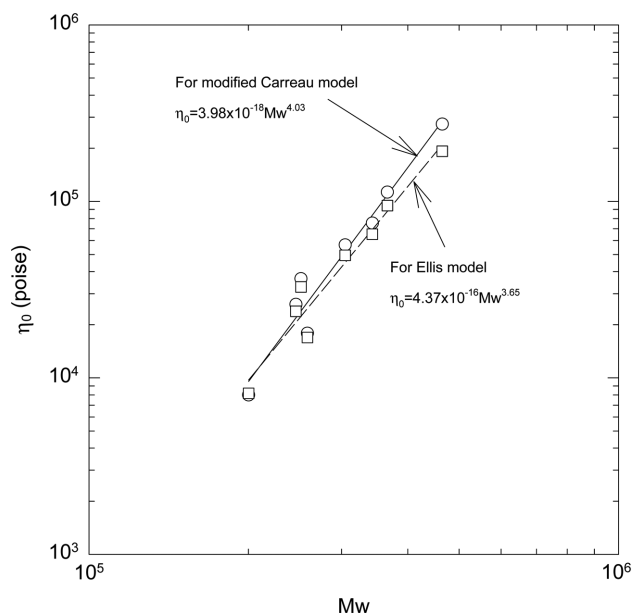


Figure 8. Zero shear viscosity-molecular weight relationship for at 200 °C.

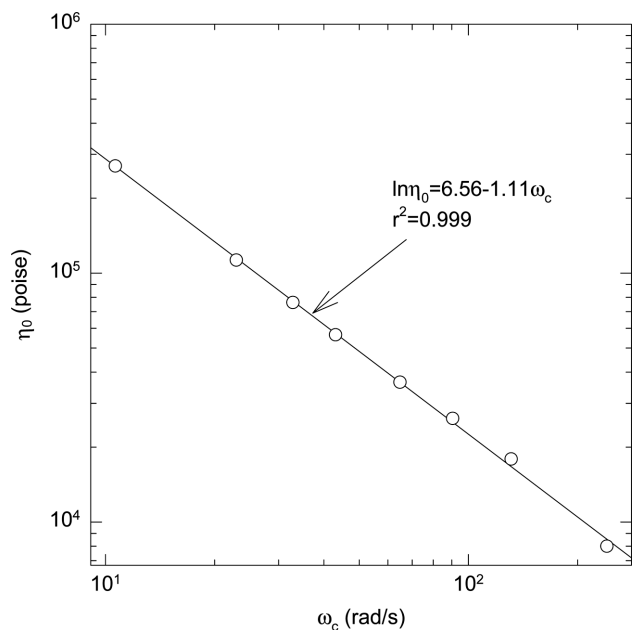


Figure 9. Correlation of ω_c and η_0 (calculated from modified Carreau model) at 200 °C for PP.

Figure 9에 변형된 Carreau 모델로 구해진 영점 전단점도와 교차 주파수와의 관계를 나타내었다. 다른 결과와는 달리 각각의 값의 log를 취하여 그림을 그리면 산포가 상대적으로 적음을 알 수 있다. 이것은 Figure 6 그리고 Figure 8과 비교해볼 때 교차 주파수와 영점 전단점도에 분자량과 분자량 분포가 미치는 효과가 동일한 형태로 작용함을 알 수 있다. 실제

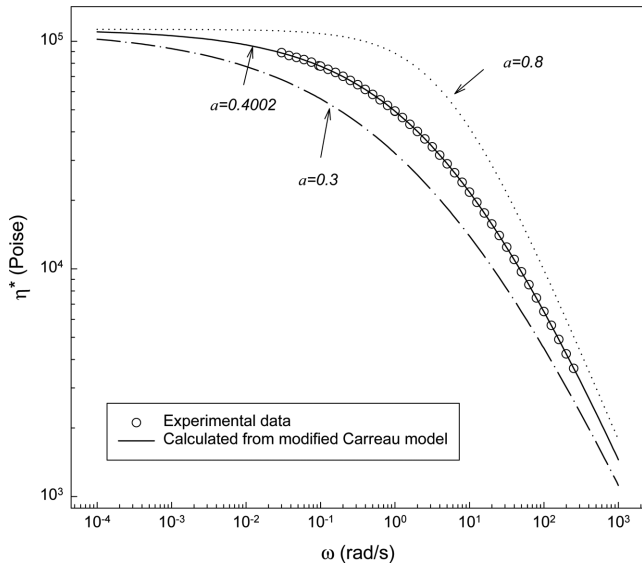


Figure 10. Complex viscosity curves of PP2 with experimental result and calculation from modified Carreau model.

로 영점 전단점도를 측정하는데 특히 분자량이 큰 PP의 경우 시간이 많이 걸리고, 일정한 점도(뉴턴점도)에 도달하지 않는 경우가 흔한데 교차 주파수를 구하는 것은 실험만 정확히 수행된다면 그리 어렵지 않으므로 Figure 9에서 구해진 식을 이용하면 영점 전단점도를 예측하는 것이 가능하다. 이 관계식은 식 (9)와 같다.

$$\log \eta_0 = 6.56 - 1.11 \log \omega_c \quad (9)$$

Figure 10에 변형된 Carreau 식을 적용했을 때 실제 실험결과와 어느 정도 일치하는지 그리고 분포 폭 매개변수(a)가 바뀌에 따라 점도곡선이 어떻게 바뀌는지를 나타내었다. 그림에 나타난 것은 실험에 사용된 시료 중 PP2에 관한 것으로 다른 시료에 대해서도 정확성과 경향은 동일하였다. 그림에서 보여지듯이 실험결과와 Table 4에서 구한 변수 값을 이용하였을 때 a 를 0.4002로 결정될 때 계산 값과 거의 완전한 일치를 이룬다. 물론 이 결과는 Cox-Merz 법칙이 적용된다는 가정하에서 정상 전단점도와 전단속도와의 관계식으로 바로 사용될 수 있다. 다른 변수 값은 고정시키고 a 가 변함에 따라 점도 곡선이 어떻게 변하는지를 함께 나타내었다. a 가 0.3으로 감소함에 따라 일반적으로 넓은 분자량 분포를 가지는 곡선형태로 뉴턴영역에서 지수법칙 영역으로 전이되는 영역이 넓어지고, a 가 0.8로 증가함에 따라 분자량 분포가 좁아지는 점도곡선 형태로 전이 영역이 줄어들음을 알 수 있다. 여기서, 우리는 a 값을 이용하여 분자량 분포의 넓고 좁음을 정성적으로 유추할 수 있고, 이것을 정량화하는 시도를 하였다.

Figure 11에 그 결과를 나타낸 것으로 변형된 Carreau 모델

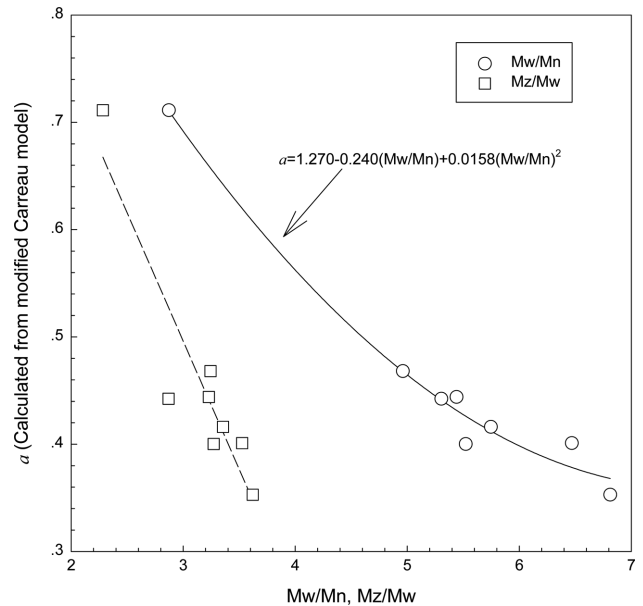


Figure 11. Correlation of M_w/M_n or M_z/M_w and a (transition broadness parameter) calculated from modified Carreau model.

로 계산된 a 값과 GPC에서 측정된 M_w/M_n 그리고 M_z/M_w 와의 관계를 나타내었다. 먼저 a 와 M_w/M_n 의 경우 2차식을 이용하여 식 (10)과 같은 관계식을 만들었다.

$$a = 1.270 - 0.240(M_w/M_n) + 0.0158(M_w/M_n)^2 \quad (10)$$

그림에서 보여지듯이 2차 함수를 사용할 경우 유변학적 PI의 경우 단일곡선에서 벗어나는 실험치가 많으나 분포 폭 매개변수와 관계함수를 만드는 경우 산포가 훨씬 적으며 잘 맞아 떨어짐을 알 수가 있고, Figure 10에서의 정성적인 경향과 동일함을 알 수가 있다.

결론

유변측정기를 이용하여 폴리프로필렌 분자량에 따른 용융 유변특성을 정확히 구하는 방법과 유변특성과 PP의 분자량 특성(분자량, 분자량 분포)에 대한 상관관계를 알아보았다.

1. PP의 점탄성 특성을 구할 때, 주파수 쉼기 실험으로 정확한 실험 결과를 얻기 위한 시료의 MI에 따른 변형률 값의 표준을 선정하였다.
2. 영점 전단점도와 교차 주파수는 분자량과 분자량 분포에 동일한 패턴으로 영향을 받기 때문에 임의의 시료에 대해서 교차 주파수를 측정함으로써 영점 전단점도의 예측이 가능하다.
3. 일반적으로 분자량 분포의 척도로 사용되는 유변학적 PI 보다는 변형된 Carreau 모델에서 유도되는 분포 폭 매개변수가 분자량 분포에 대한 정보를 얻기에 더 유효한 것 같다.

참 고 문 헌

1. J. D. Ferry, *Viscoelastic Properties of Polymer Melts*, Wiley, New York, 1980.
2. W. Minoshima, J. L. White, and J. E. Spruiell, *Polym. Eng. Sci.*, **20**, 1168 (1980).
3. S. G. Ottani, G. Pezzin, and C. Castellani, *Rheol. Acta*, **27**, 137 (1988).
4. W. P. Cox and E. H. Merz, *J. Polym. Sci.*, **28**, 619 (1958).
5. C. W. Macosko, *Rheology Principles, Measurements, and Applications*, Wiley-VCH, 1994.
6. G. R. Zeichner and P. D. Patel, *Proc. 2nd World Conference Chem. Eng.*, **6**, 9 (1981).
7. K. Bernreitner, W. Neibl, and M. Gahleitner, *Polym. Test.*, **11**, 89 (1992).
8. S. H. Wasserman and W. W. Graessley, *Polym. Eng. Sci.*, **36**, 852 (1996).