

필름용 및 중공성형용 저밀도 폴리에틸렌의 유성학적 성질

김 광 응

한국과학기술원 고분자공정연구실

(1983년 6월 16일 접수, 1983년 8월 29일 심사완료)

要約 : 필름용 및 中空成形用 低密度폴리에틸렌의 粘彈性을 세 溫度에서 測定하였다. 粘性의 尺度는 粘度였고 第一法線應力差를 彈性的 程度로 使用하였다. 測定한 5種의 LDPE는 剪斷速度와 溫度의 粘彈性에 對한 影響이 매우 큰데, 粘度에서는 shift factor를 使用하고 第一法線應力差는 剪斷應력과 연관시켜 溫度의 影響을 배제하였다. 測定한 粗彈性を 용융지수와 比較하여 加工性を 討論하였다. 特定한 溫도와 應力에서 測定한 용융지수의 問題點을 例示하여 용융지수의 限界를 說明하였다. 正確한 加工性の 判斷은 加工時의 條件과 같은 溫도와 應力에서 測定한 流性學的 性質에 의해 이루어져야 함을 보여 주었다.

1. 서 론

低密度 폴리에틸렌(LDPE)은 汎用性 플라스틱의 代表的인 物質로써 필름, 포장, 성형, 코팅 등 多樣한 用途를 갖고 있다. 그러나 國內에서는 LDPE에 대한 基本的인 物性, 特히 流性學的 性質에 對한 資料가 缺如되어 있어, 加工性, 製品의 物性, 加工條件의 確立, 加工機器의 設計 및 運用 等に 利用되지 못하고 있다. 더구나 國內의 加工業體는 大部分이 영세기업이어서 使用수지의 物性이나 加工機器의 特性에 關한 專門的인 知識이 不足하고 自體 研究開發 能力도 不足하여 物質의 加工技術은 주로 經驗이나 수지 供給處의 처방에 依存하고 있는 實情이다.

LDPE의 製造는 高壓에서 autoclave나 tube를 使用하고 있는데 autoclave 製品이 가지化(branching)의 경향이 약간 심하고 分子量 分布도 넓다¹. 그러나 最近에 開發된 低壓法에 依한 LDPE는 가지化가 적어 線形LDPE(Linear LDPE)로 불리고 있고 物性이나 加工性이 기존의 LDPE와 달라 새로운 用途로의 開發이 進行되고 있다².

本 研究는 國內에서 製造되는 3種의 필름용과 2種의 中空成形用 LDPE의 流性學的 性質을 粘性和 彈性으로 나누어 說明하고 加工性과의 關係를 살펴보기로 한다. Table 1이 使用한 LDPE의 物性を 나타내고 있다.

2. 理論的 背景

흔히 용융지수(melt index, MI)를 加工性(processability)의 尺度로 使用하고 있다. 폴리에틸렌의 경우 190°C에서 2,160g의 荷重으로 10分間 押出되는 量으로 많이 表示하고 있는데³, 값이 높을수록 加工性이 좋은 것으로 알려져 있다. 그러나 용융지수와 加工性の 關係는 다음의 몇 가지 問題點을 內包하고 있다.

(i) 용융지수의 測定溫度인 190°C는 실제 LDPE의 加工溫도와 다른 경우가 많다.

(ii) 용융지수 測定時의 剪斷應力(shear stress)과 剪斷速度(shear rate)는 加工時의 剪斷應力이나 剪斷速度和 다를 때가 많다.

(iii) 같은 LDPE 중에서도 分子構造의 差異等으로 因해 溫도와 剪斷速度에 對한 粘度曲線의

Table 1. Characteristics of Film and Blow Molding Grade LDPEs

Sample	Density (g/cm ³)	Melt Index*	Molecular Weights			Process	Remark
			$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$		
LDPE-A	0.918	6	8,300	116,000	14.0	autoclave	film
-B	0.920	3	10,200	63,000	6.2	tubular	packaging film
-C	0.919	3	10,300	78,000	7.6	"	general and packaging film
-D	0.920	0.8	11,800	81,000	6.9	"	blow molding
-E	0.920	0.25	13,000	106,000	8.2	"	blow molding, heavy film

* 190°C/2, 160g/10 minutes

型態가 다를 수가 있다.

以上的點들은 용융지수를 加工性의 尺度로 使用할 수 있느냐하는데 의문점을 제시하고 있다.

一般的으로 高分子 용융체는 粘性和 彈性を 같이 保有하고 있는데, 粘度(viscosity)가 粘性의 尺度임은 다 알고 있는 사실이지만, 彈性的 尺度에 對한 論難은 아직 있다. 그러나 다이 팽창(die swell)이나 잔여응력(residual stress) 등이 彈성에 基因하고 있고, 法線應力の 差(normal stress difference)가 彈性的 尺度로 使用된다는 것은 잘 받아 들여지고 있다.

正常單純剪斷흐름(steady simple shearing flow)에서 應력과 剪斷速度的 關係를 다음 식으로 나타낼 수 있다.

$$\tau_{12} = \eta(\dot{\gamma})\dot{\gamma} \quad (1)$$

$$\tau_{11} - \tau_{22} = \Psi_1(\dot{\gamma})\dot{\gamma}^2 \quad (2)$$

$$\tau_{22} - \tau_{33} = \Psi_2(\dot{\gamma})\dot{\gamma}^2 \quad (3)$$

위의 式에서 τ_{12} 는 剪斷應力, $\tau_{11} - \tau_{22}$ 와 $\tau_{22} - \tau_{33}$ 는 各 第一法線應力差, 第二法線應力差라 한다. 세 物質函數(material function)인 $\eta(\dot{\gamma})$, $\Psi_1(\dot{\gamma})$, $\Psi_2(\dot{\gamma})$ 는 剪斷速度 $\dot{\gamma}$ 의 函數이고, 이들을 各 粘度, 第一法線應力差 函數, 第二法線應力差 函數라 한다.

變形이 매우 적은 경우에는 세 물질함수가 常數가 되어 $\eta(\dot{\gamma})$ 는 η_0 (zero shear viscosity)가 되고, 두 法線應力差는 $\dot{\gamma}^2$ 에 比例한다. 즉 매우 낮은 剪斷速度(10^{-3} sec^{-1} 以下)에서는 高分子용융체의 粘度는 一定하고 두 法線應力差의 값은 매우 적어 뉴튼性を 나타내고 있으나, 實際 加工工程의 剪斷速度는 相當히 높아 세 物質函數가 剪斷速度的 函數가 되는 非뉴튼性を 보이고 있

다.

式(1), (2), (3)으로 나타낸 流性學的 性質은 溫度의 영향도 커서, 加工機器의 使用溫度에 따른 粘彈性的 變化를 理論的으로 計算하거나 實驗的으로 測定해야 한다. 그러나 理論的인 計算은 適用되는 流性學的 方程式(rheological equation)에 따라 다르고 매우 複雜한 過程을 거치므로 實驗的인 方法을 많이 擇하고 있다. 또한 이들 粘彈性的 溫度影響을 除去시킨 방안도 제안되어 있는데, 粘度의 경우 어떤 溫度 T 에서 測定한 粘度 $\eta(T)$ 는 參考溫度 T_R 에서 測定한 $\eta(T_R)$ 과 다음 關係를 갖는다.

$$\eta(T) = a_T \eta(T_R) \quad (4)$$

式(4)의 a_T 는 shift factor로써 實驗的으로 決定할 수 있지만 a_T 를 計算하는 方法도 제안되어 있다.

$$a_T(T) = \exp\left\{\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_R}\right)\right\} \quad (5)$$

$$\log a_T(T) = \frac{-17.44(T - T_g)}{51.6 + (T - T_g)} \quad (6)$$

식(5)에서 E 는 흐름에 대한 活性에너지이고 R 은 氣體常數로 粘度가 溫度에 對해 아레니우스형으로 變化한다는 가정하에 유도된 것이다. 式(6)은 WLF式으로 알려져 있는데⁴ 分子論的으로 유도된 式으로 溫度가 그라스전이온도 T_g 에 對해 $T_g < T < T_g + 100^\circ\text{C}$ 의 범위에서 잘 適用되고 있다.

彈性的 경우 溫度의 影響을 제거시키는 方法에 關한 討論은 많지 않은데 最近에 第一法線應力差와 剪斷速度的 關係에서 粘度와 같은 方法이 제안되었다. 그러나 第一法線應力差를 剪斷速度 代身 剪斷應력과 關係지음으로 溫度의 影響이 除去됨을 發見하였으나^{6,7}, 이에 對한 理

論的 근거는 아직 없다.

한편 彈性的 尺度로 다음과 같이 定義된 recoverable shear strain S_R 과 steady-state shear compliance J_e 도 使用되고 있다.

$$S_R = \frac{\tau_{11} - \tau_{22}}{2\tau_w} \quad (7)$$

$$J_e = \frac{\tau_{11} - \tau_{22}}{2\tau_w^2} \quad (8)$$

위의 式에서 τ_w 는 벽에서 測定한 剪斷應力이다. 위의 S_R 과 J_e 를 τ_w 와 연관시켜 溫度의 影響을 除去시킬 수 있다.

3. 實 驗

Table 1에서 본바와 같이 용융지수와 分子量이 다른 5種의 LDPE를 使用하였다. LDPE-A만

autoclave製品으로 tubular反應機에 依한 製品보다 分子量分布($\bar{M}_w/\bar{M}_n$)가 제일 넓은 것을 알 수 있다.

원추-평판형의 rheometer인 Weissenberg Rheogoniometer (Model R-16)를 使用하여 粘度와 第一法線應力差를 200°C, 220°C, 240°C의 세 溫度에서 測定하였다. 원추의 角은 4°C였고, 지름이 2.5cm이며, gap setting은 160 μ 이었다.

4. 結果 및 討論

4-1. 粘 度

Fig.1에서 5는 各各의 LDPE 粘度를 세 溫度에서 剪斷速度의 함수로 나타낸 것인데, LDPE-E를 除外하고 大略 10⁻¹sec⁻¹ 以下에서 뉴튼성

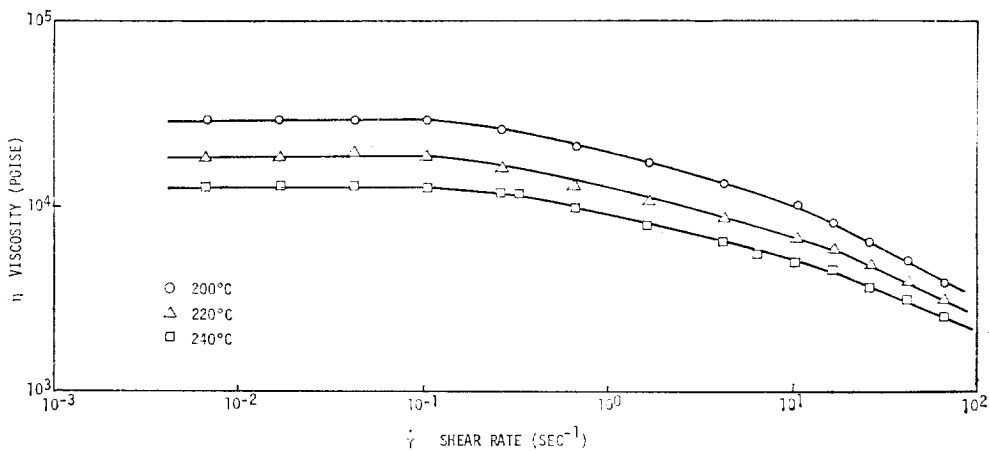


Fig. 1. Viscosity of LDPE-A at three temperatures

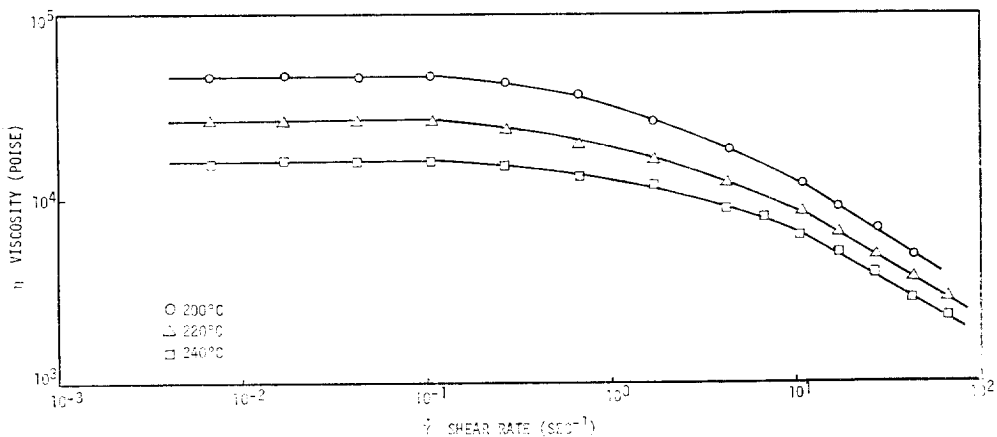


Fig. 2. Viscosity of LDPE-B at three temperatures

粘度 η_0 를 보여주고 있다. 剪斷速度와 溫度가 增加할수록 粘度가 低下되고 있음을 알 수 있다. LDPE-E (Fig.5)의 경우 200°C에서 粘度의 測定이 不可能하였고, 220°C나 240°C에서도 다른 LDPE와 달리 剪斷速度가 10^{-2}sec^{-1} 에 가까운 데도 뉴턴영역에 도달하지 않고 있다.

Table 2에 이든 그림으로 부터 얻은 η_0 을 보이고 있는데, 용융지수와 비교할때 대체로 같은 순서이지만 溫度가 높을수록 용융지수 3인 LDP E-B가 용융지수 6인 LDPE-A에 더 가깝게 가고 있음을 보여주고 있다.

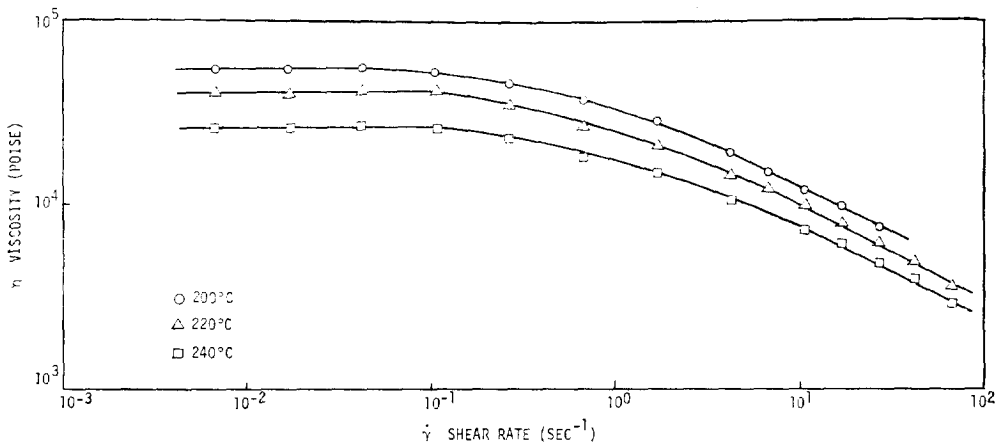


Fig. 3. Viscosity of LDPE-C at three temperatures

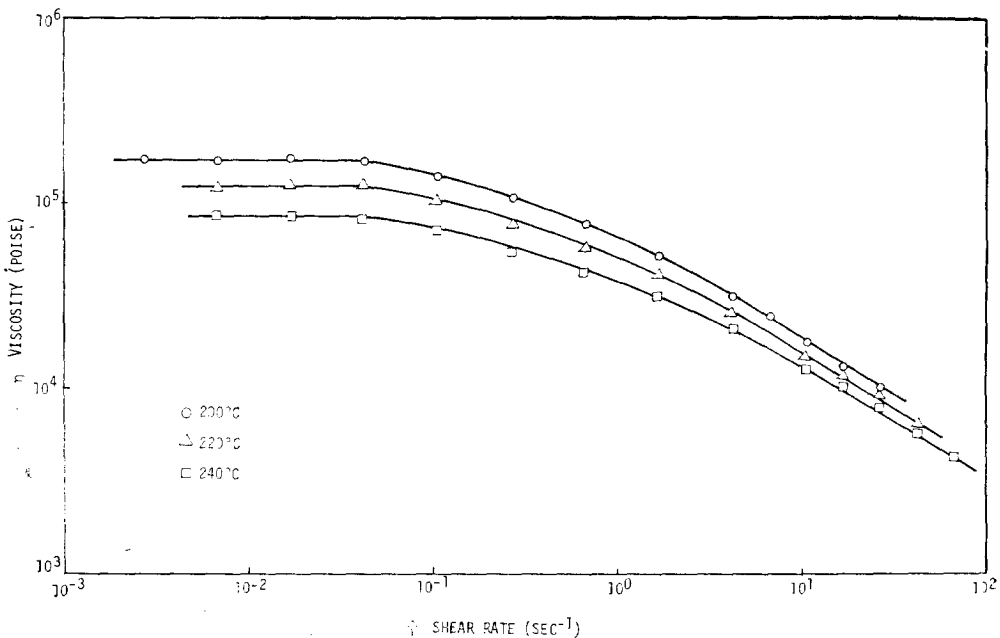


Fig. 4. Viscosity of LDPE-D at three temperatures

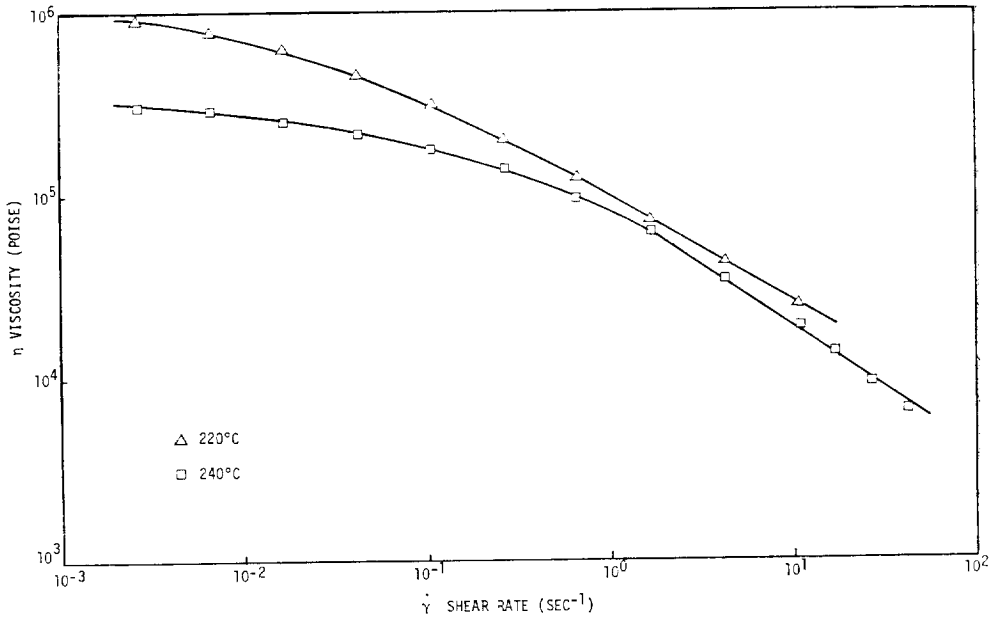


Fig. 5. Viscosity of LDPE-E at two temperatures

Fig. 6, 7, 8은 Fig.1~5를 各 溫度에 따라 그 다. 먼저 200°C의 경우 (Fig.6), 용융지수가 3
린 것인데 몇가지 흥미있는 事實을 發見할 수 있 으므로 서로 같은 LDPE-B와 C는 10sec⁻¹ 이하의

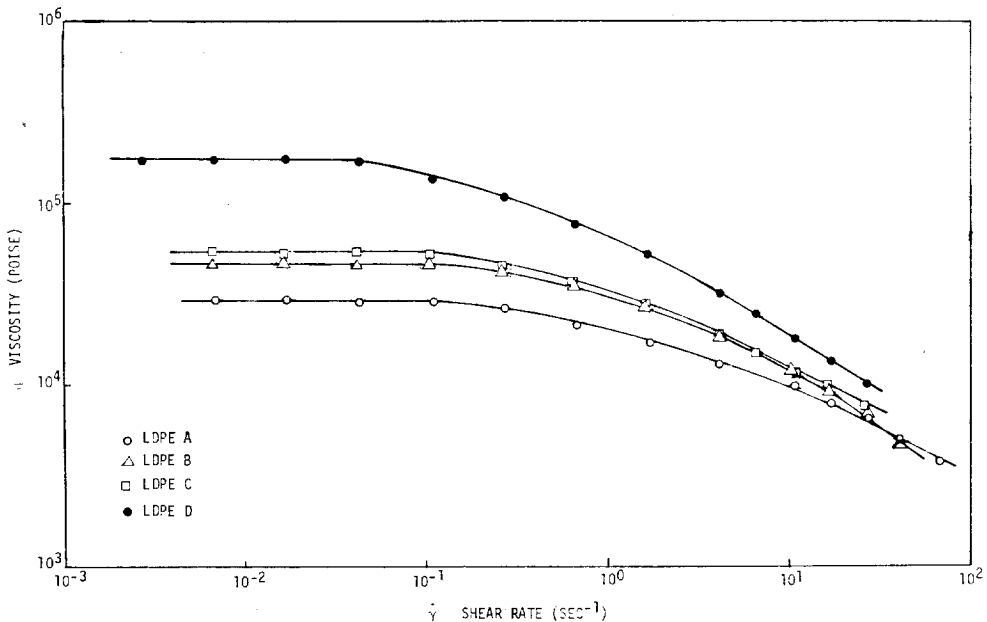


Fig. 6. Viscosity of four LDPEs at 200°C

Table 2. Zero-Shear Viscosity of Film and Blow Molding Grade LDPEs

Sample	Zero-Shear Viscosity (poise)			MI
	200°C	220°C	240°C	
LDPE-A	30,000	19,000	13,000	6
-B	47,000	26,500	16,000	3
-C	55,000	41,000	26,000	3
-D	175,000	127,000	86,000	0.8
-E	—	1,600,000	500,000	0.25

剪斷速度에서 거의 같은 粘度를 나타내고 있는데 이것은 용융지수의 測定溫度인 190°C에 가깝고 剪斷速度의 범위도 비슷하기 때문이다. 그러나 Fig.7과 8에서 보는 바와 같이 溫度가 높아짐에 따라 LDPE-B 粘度는 용융지수가 6인 LDPE-A에 더 가까워지고 있다. 더구나 剪斷速度가 40sec⁻¹ 이상에서는 LDPE-B의 粘度가 오히려 LDPE-A보다 낮아 이 이상의 剪斷速度에서는 LDPE-B가 더 잘 흐른다. 따라서 용융지수만으로 加工性を 판단할 때 LDPE-A의 加工性이 LDPE-B보다 2배나 더 좋은 것으로 되어 있으나 실제 加工은(40sec⁻¹ 이상에서) LDPE-B가 더 좋다.

이미 Fig. 1~5에서 각 LDPE의 粘度에 대한

Table 3. Calculated Values of Shift Factor a_T

	200°C	220°C	240°C
LDPE-A	1.5348	1.0	0.6747
-B	1.6954	1.0	0.6157
-C	1.4591	1.0	0.7067
-D	1.4386	1.0	0.7160
-E	—	1.0	0.3151

溫度의 영향을 관찰하였다. 式(4)를 利用하여 shift factor a_T 를 $T_R=220^\circ\text{C}$ 로 구하고 比粘度(η/η_0)와 $a_T\dot{\gamma}$ 를 그리면 Fig.9와 같다. Fig.9는 LDPE-A에 대한 그림인데 다른 LDPE도 비슷한 結果를 얻을 수 있다.

Fig. 9에서 보는 바와 같이 溫度의 영향에 관계없이 하나의 master curve를 얻을 수 있는데 이러한 master curve를 위한 shift factor a_T 의 값을 Table 3에 보이고 있다.

Table 3은 $T_R=220^\circ\text{C}$ 로 했을 때 200°C의 a_T 는 1.4~1.7의 범위를 보이고 240°C에서는 0.6~0.7의 범위이다. 그러나 LDPE-E는 例外인데 아마 η_0 의 推定이 正確하지 않기 때문으로 생각된다.

4-2. 第一法線應力差

5種의 LDPE에 對한 第一法線應力差를 세 溫

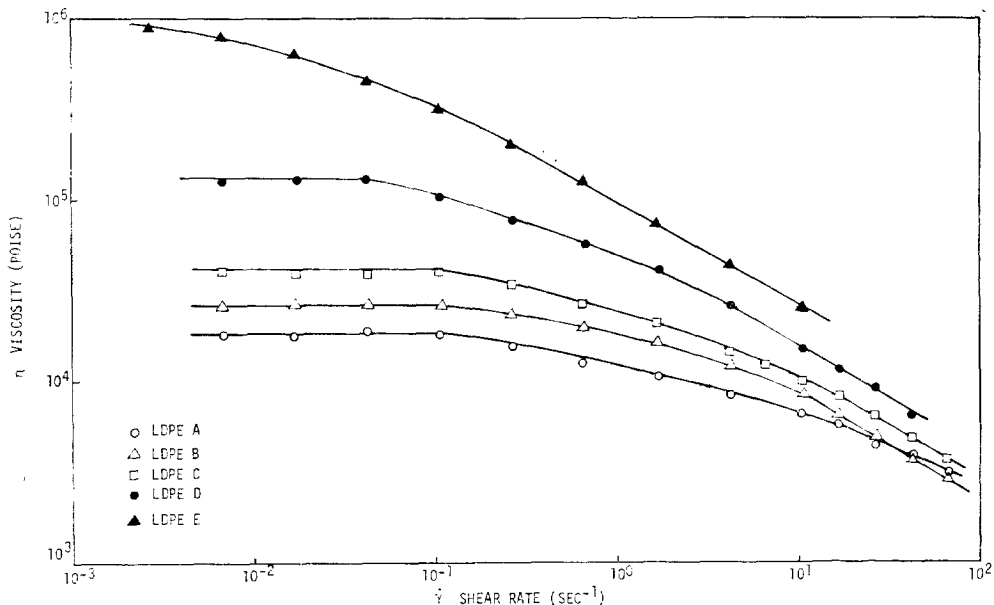


Fig. 7. Viscosity of five LDPEs at 220°C

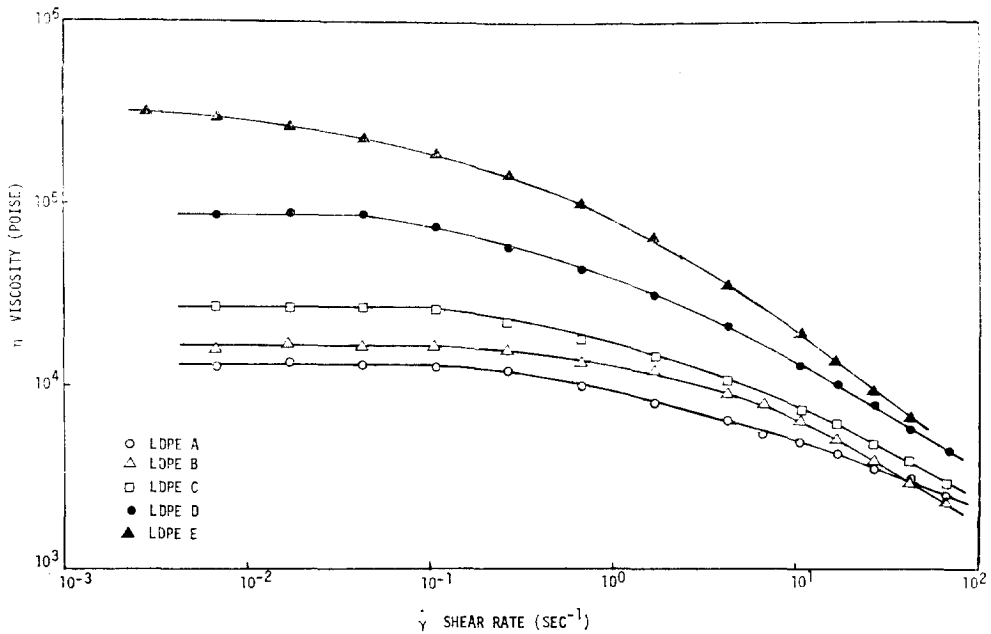


Fig. 8. Viscosity of five LDPEs at 240°C

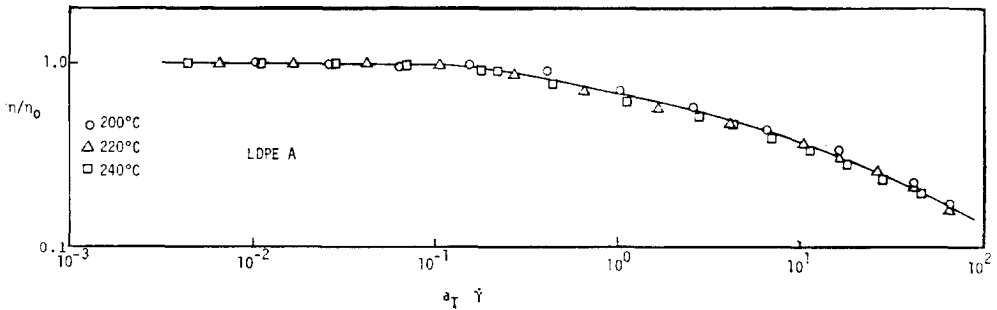


Fig. 9. Relative viscosity (η/η_0) vs. $a_T \dot{\gamma}$ for LDPE-A

度에서 나타난 것이 Fig.10~14이다. 이들 그림에서 다음의 몇가지를 관찰 할 수 있다. i) 溫度가 높아짐에 따라 第一法線應力差는 減少한다. ii) 粘度曲線과 比較할때 非뉴튼性이 始作되는 剪斷速度(약 10^{-1} sec^{-1}) 以上에서 第一法線應力差를 測定할 수 있었다. LDPE-E와 같이 非뉴튼 영역이 낮은 剪斷速度까지 계속되는 경우 法線應力差도 10^{-2} sec^{-1} 까지 測定이 可能하였다. iii) 剪斷速度가 10 sec^{-1} 以上에서 直線의 關係를 벗어나고 있어 식(2)의 $\Psi_1(\dot{\gamma})$ 가 $\dot{\gamma}$ 의 함수로 나타나고 있다. iv) 粘度의 경우와 같이 같은 溫度에

서 그리면 LDPE-A와 B의 法線應力差는 30 sec^{-1} 의 剪斷速度에서 서로 交叉한다.

Fig. 10~14를 관찰할때 $(\tau_{11}-\tau_{22})$ 와 $\dot{\gamma}$ 의 그림은 彈性的의 높고 낮음에 對한 판단이 잘못될 수도 있다. 다시 말해서 分子量分布가 第一넓고 가지化가 높은 LDPE-A가 다른 LDPE보다 彈性的이 높을 것으로 豫상되나^{10,11}, Fig. 10~14는 그 反對의 情報를 주고 있다. 그러나 Fig.15와 같이 $(\tau_{11}-\tau_{22})$ 를 剪斷應力 τ_w 와 關連시켜 彈性的에 對한 正確한 情報과 아울러 溫度의 影響도 除去시킬 수 있다. Fig.15는 5種의 LDPE가 거

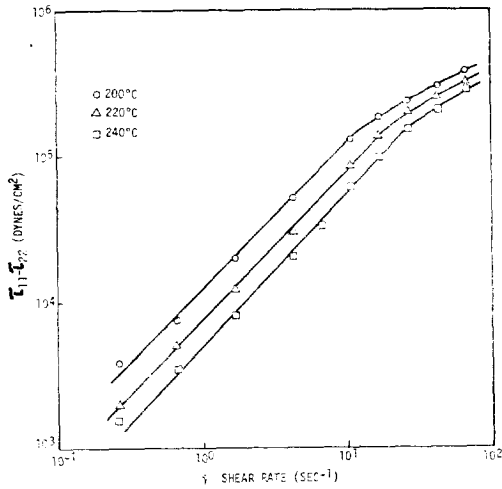


Fig. 10. First normal stress difference of LDPE-A at three temperatures

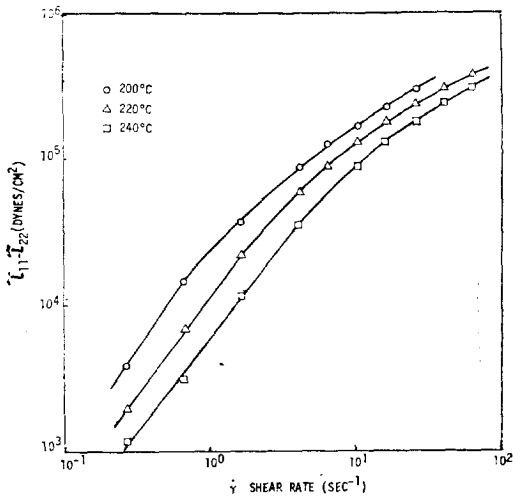


Fig. 12. First normal stress difference of LDPE-B at three temperatures

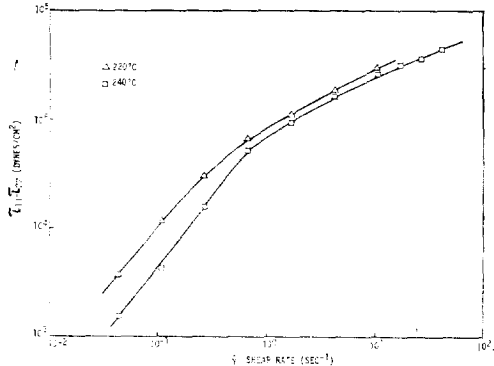


Fig. 14. First normal stress difference of LDPE-C at two temperatures

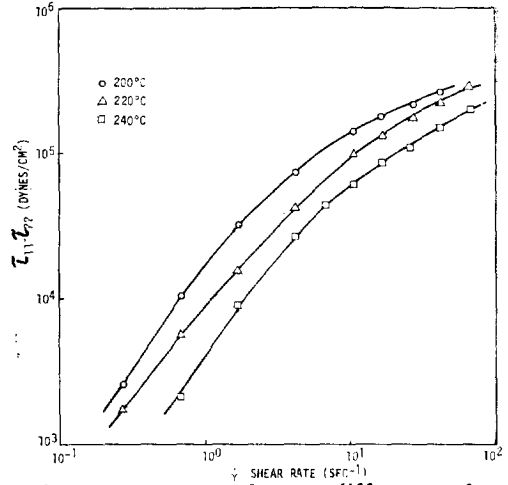


Fig. 11. First normal stress difference of LDPE-D at three temperatures

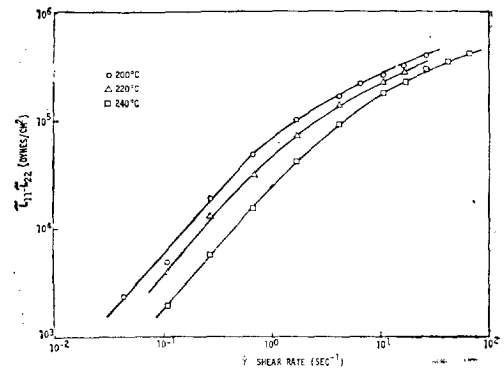


Fig. 13. First normal stress difference of LDPE-E at three temperatures

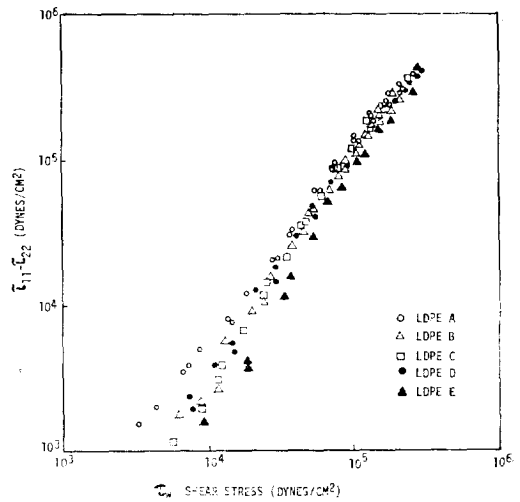


Fig. 15. First normal stress difference vs. shear stress for five LDPEs.

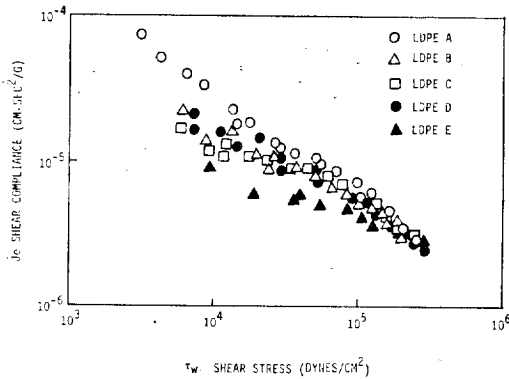


Fig. 16. steady-state shear compliance vs. shear stress for five LDPEs.

의 비슷한 탄성을 나타내고 있다. 이것은 Table 1에서 보인 바와 같은 분자량분포나 분자량의 범위내에서는 탄성에 미치는 영향이 작기 때문인 것으로 생각된다. 그러나 엄격하게 말하자면 LDPE-A가 LDPE-E보다 약간 탄성이 높아 분자량분포가 넓고 가지화가 많은 것이 탄성이 높은 것을 알 수 있다.

4-3. S_R 과 J_e

식 (7)과 (8)에서定義한 recoverable shear strain S_R 과 steady-state shear compliance J_e 를 剪斷應力 τ_w 와 그리면 온도의 영향이 除去된 master curve를 각 LDPE에 對해 구할 수 있다. Fig. 16은 J_e 와 τ_w 를 그린 것인데 Fig. 15에서 관찰한 것과 같은 경향을 보이고 있다. 즉 LDPE A가 E보다 약간 높은 탄성을 나타내고 있다. S_R vs. τ_w 의 그림도 같은 경향을 나타내고 있어, $\tau_{11}-\tau_{22}$, J_e , S_R 을 τ_w 와 그리면 탄성의尺度로 이용될 수 있을 것이다.

5. 結 論

필름용과 中空成形用 LDPE의 분자량($\bar{M}_w=63,000\sim116,000$)과 분자량분포($\bar{M}_w/\bar{M}_n=6.2\sim14$)는 比較的 좁은 범위이지만 粘度의 差異는 대단히 크다. 이들의 粘度는 剪斷速度에 따라 다르고 또 溫度에 따라 다르다. 그러나 shift factor를 使用하여 溫度의 影響을 없앤 master

curve가 可能하였다. 第一法線應力差로 나타낸 탄성도 剪斷速度 대신 剪斷應力을 使用하여 溫度의 影響을 除去시킬 수 있었다. 이러한 溫度 影響의 배제는 加工溫度가 粘彈性을 測定한 溫度와 다를 때 加工機器의 條件에서 粘彈性을 推定할 수 있게 한다. 特히 주어진 加工條件에서 粘彈性을 正確하게 測定 혹은 推定하는 것은 高分子용융체의 흐름을 理解하는 것 뿐만 아니라 製品의 物性, 加工機器의 選擇, 加工條件의 確立, 다이의 設計 등의 基礎가 된다.

特定한 溫度와 應力에서 測定한 용융지수는 高分子의 加工性을 判斷하기에는 未洽하다. 이의 主原因은 加工時의 溫度, 剪斷速度, 剪斷應力이 용융지수의 것과 다르기 때문이다. 따라서 加工性의 正確한 판단은 加工時의 條件에서 測定된 流性學의 性質에 依해서만 可能하다.

感謝의 말: 本 研究에 使用한 LDPE수지를 供給해 준 韓洋化學(株)에 깊이 감사드립니다.

參 考 文 獻

1. N. Platzter, Chemtech, Feb. 90(1981).
2. Modern Plastics International, Feb. 4(1983); ibid, March, 4(1983).
3. ASTM D-1238
4. M.L. Williams, R.F. Landel and J.D. Ferry, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3701(1955).
5. C.D. Han and K.W. Lem, *Polym. Eng. Rev.* (1982).
6. C.D. Han, "Multiphase Flow in Polymer Processing", Academic Press, N.Y. 1981
7. K.Oda, J.L. White and E.S. Clark, *Polym. Eng. Sci.*, **18**, 25(1978).
8. D.C. Bogue and J. Doughty, *Ind. Eng. Chem. Fund.*, **5**, 243(1966).
9. B.D. Coleman and H. Markovitz, *J. Appl. Phys.*, **35**, 1(1964).
10. W.F. Busse, *J. Polym. Sci.*, A-2, **5**, 1249 (1967).
11. C.D. Han, T.C. Yu and K.U. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **15**, 1149(1971).

Rheological Properties of Film and Blow Molding Grade Low Density Polyethylenes

Kwang Ung Kim

Polymer Processing Lab., Korea Advanced Institute of Science and Technology

(Received June 16, 1983 ; Accepted August 29, 1983)

Abstract: Viscoelasticity of film grade and blow molding grade low-density polyethylenes (LDPE) was measured at three different temperatures. Viscosity was a measure of viscous property and first normal stress difference was a manifestation of elastic property. Results showed that shear rate and temperature gave big effects on the viscoelasticity of five LDPEs investigated. However, one could eliminate effect of temperature by introducing shift factor to viscosity and by plotting the first normal stress difference with shear stress. Processability was discussed with the viscoelasticity and melt index. The melt index which is measured at a given temperature with a specified load exhibits some limitations to relate with processability. The result showed that the processability should be discussed with the rheological properties measured at same or equivalent conditions with the actual processing.