

성형용 저밀도 폴리에틸렌의 점탄성

김 광 응

한국과학기술원 고분자공정연구소

(1984년 10월 29일 접수, 1985년 1월 10일 심사완료)

Viscoelasticity of Molding Grade Low-density Polyethylenes

Kwang Ung Kim

Polymer Processing Lab, Korea Advanced Institute of Science and Technology

(Received October 29, 1984 ; Accepted January 10, 1985)

Abstract: The viscous and the elastic properties of extrusion and injection grade low-density polyethylenes (LDPE) were measured at three different temperatures. Viscosity for five LDPEs tested exhibited the Newtonian behavior at low shear rates (below 0.1 sec^{-1}). Introduction of the shift factor could eliminate the temperature dependency on viscosity, giving the master curve for viscosity. The elastic property represented by the first normal stress difference, recoverable shear strain or steady-state shear compliance was similar for five LDPEs. Use of shear stress instead of shear rate made possible for us to compare the elasticity directly and to eliminate the temperature effect on elasticity. The melt index which is measured at a given temperature with a specified load is not suitable to relate with the processability.

1. 서 론

이미 발표한 필름용 및 중공성형용 저밀도 폴리에틸렌에 이어¹ 본 報文에서는 押出 및 射出用 저밀도 폴리에틸렌의 粘彈性을 測定하였다. 필름용과 中空성형용은 一般적으로 加工時 용융체의 強度가 要求되어 粘度가 比較的 높은 편이고 加工溫度도 낮은 편이나, 押出 및 射出工程은 加工機나 다이等에서의 흐름이 重要하여 比較的 낮은 粘度의 物質이 有利하고 또 加工溫度도 높은 편이다.

本 實驗에는 2種의 押出用과 3種의 射出用을

使用하였는 데 Table 1에 개략적인 物性を 나타내고 있다. LDPE-1과 2는 押出피복用으로 大體적으로 分子量이 높고 190°C 에서 測定한 용융지수(melt index, MI)도 낮은 편이다. 그러나 押出時의 使用溫度가 $280\sim 300^{\circ}\text{C}$ 범위이기 때문에 이때의 粘度는 매우 낮아 흐름이 좋을 것으로 판단된다. 그러나 세가지 射出用 LDPE中 LDPE-3은 관형반응기(tubular reactor)製品으로 MI가 6이어서 흐름이 第一 나쁠 것이고 分子量도 작다. LDPE-4와 5는 매우 높은 MI값을 나타내고 있어 射出의 通常溫度 $220\sim 240^{\circ}\text{C}$ 에서 흐름이 좋을 것이라 짐작된다. Table 1에서 LDPE-3을

Table 1. Characteristics of Molding Grade LDPEs

Sample Code	Melt Index ^①	Molecular Weights			Process	Remark
		Mn	Mw	Mw/Mn		
LDPE-1	4	9,300	115,000	12.4	Autoclave	Extrusion coating
" -2	5	8,800	118,000	13.4	"	"
" -3	6	9,200	59,000	6.4	Tubular	Injection molding
" -4	24	8,800	136,000	15.5	Autoclave	"
" -5	45	8,100	83,000	10.2	"	"

① 190°C/2, 160g/10 minutes

除外하고 모두 autoclave製品인데 관형반응기의 제품보다 分子量分布가 넓은 것을 알 수 있고 또 일반적으로 가지화(branching)의 경향도 심하다².

2. 粘彈性的 背景

高分子物質의 粘彈性은 剪斷速度 $\dot{\gamma}$ 와 應力과의 關係에서 다음의 세 식으로 설명하고 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 식들에서 τ_{12} , $\tau_{11} - \tau_{22}$, $\tau_{22} - \tau_{33}$ 는 각각 전단응력, 第一法線應力差, 第二法線應力差이고, 세 물질함수 $\eta(\dot{\gamma})$, $\Psi_1(\dot{\gamma})$, $\Psi_2(\dot{\gamma})$ 는 전단속도의 함수로 나타내고 있다. 식 (1)은 粘性의 尺度로, 식 (2)와 (3)은 彈性的 尺度로 사용되고 있다³.

彈性的 尺度는 다음의 두 식을 사용하기도 한다.

$$S_R = \frac{\tau_{11} - \tau_{22}}{2\tau_{12}} \quad (4)$$

$$J_e = \frac{\tau_{11} - \tau_{22}}{2\tau_{12}^2} \quad (5)$$

식 (4)는 recoverable shear strain이고⁴, 식 (5)는 steady-state shear compliance이다⁵. 두 식은 粘性和 彈性的 比率이라고 볼 수 있는데 다이팽창(die swell)현상과 더불어 彈性的 크기를 比較하는 데 利用되고 있다.

粘彈性的 溫度에 따른 變化는 매우 커서, 粘度인 경우 중첩원리(super position principle)의 개념을 도입하여 식 (6)이 提案되고 있다⁶.

$$\eta(T) = a_T \eta(T_R) \quad (6)$$

여기서 $\eta(T)$ 는 임의의 온도 T 에서의 粘度이고, $\eta(T_R)$ 은 參考溫度 T_R 에서의 粘度이다. 이때 shift factor a_T 는 식 (7)과 같이 Arrhenius 형 식으로 구할 수 있다.

$$a_T(T) = \exp\left\{\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_R}\right)\right\} \quad (7)$$

식 (7)에서 E 는 흐름활성에너지, R 은 기체상수이다. 식 (6)과 (7)을 이용하여 粘度의 溫度 영향을 除去할 수 있다.

彈性に 對한 溫度의 영향은 전단속도 대신 전단응력을 使用함으로 可能한데, 이러한 그림으로부터 相對的인 彈性的 크기를 직접 比較할 수 있다.

용융지수는 物質에 따라 서로 다른 測定溫度와 荷重을 使用하고 있어 加工性에 關한 正確한 情報을 주지 못함은 이미 지적된 바 있다¹. 이의 主理由는 MI의 測定溫度와 실제加工溫度가 다르고, MI 測定時의 전단속도(혹은 전단응력)가 加工時의 것과 크게 다른 경우가 많기 때문이다.

3. 實 驗

원추-평판형 rheometer인 Weissenberg Rheogoniometer (Model R-16)를 使用하여 粘度와 第一法線應力差를 세 溫度에서 測定하였다.

使用한 원추의 直徑은 2.5cm이고 각은 4°C이며 gap setting은 160 μ 이었다.

4. 結果 및 討論

4-1. 粘 性

五種의 LDPE에 對한 粘度曲線을 Fig.1~5에

전단속도로 나타내었다. 이들 그림으로부터 전단속도에 따른 粘度의 變化와 溫度의 영향을 관찰할 수 있다. 전단속도가 0.1 sec^{-1} 이하일 때는 粘度가 一定한 뉴톤성을 나타내고 있지만 그 이

상의 전단속도에서는 전단속도에 따라 粘度는 減少하고 있다. 이들 그림에서 구한 뉴톤粘度(η_0)를 Table 2에 정리하였다. Table 2에 MI값도

Table 2. Zero-Shear Viscosity of Various LDPEs

Sample Code	Zero-Shear Viscosity (poise)				Melt Index
	180°C	200°C	220°C	240°C	
LDPE-1	70,000	43,000	24,000	—	4
" -2	—	36,000	25,000	16,500	5
" -3	50,000	29,000	18,200	—	6
" -4	10,800	7,000	4,400	—	24
" -5	5,000	3,400	2,400	—	45

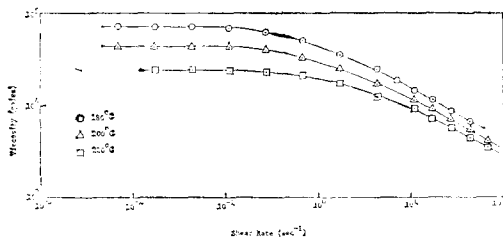


Fig. 1. Viscosity vs. shear rate for LDPE-1 at three temperatures.

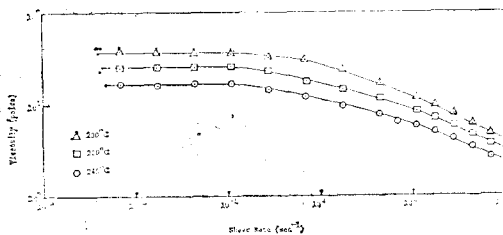


Fig. 2. Viscosity vs. shear rate for LDPE-2 at three temperatures.

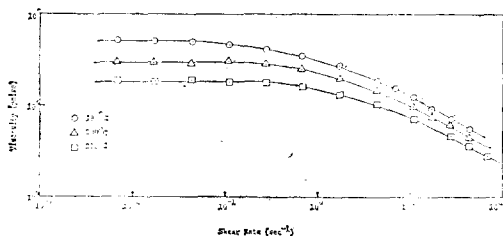


Fig. 3. Viscosity vs. shear rate for LDPE-3 at three temperatures.

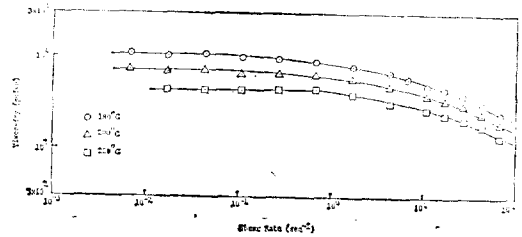


Fig. 4. Viscosity vs. shear rate for LDPE-4 at three temperatures.

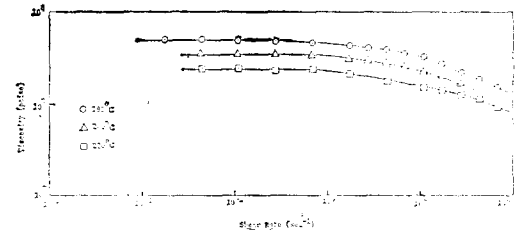


Fig. 5. Viscosity vs. shear rate for LDPE-5 at three temperatures.

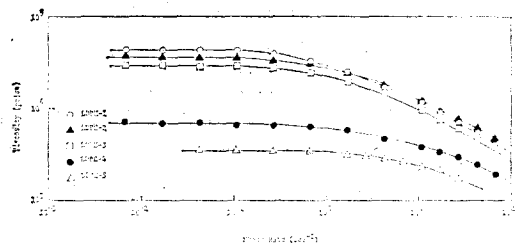


Fig. 6. Viscosity vs. shear rate of five LDPEs at 200°C.

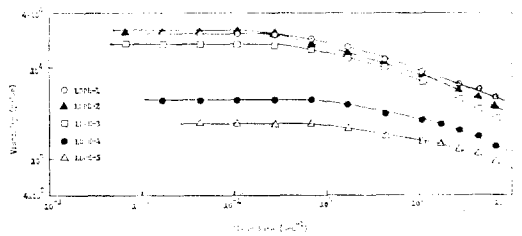


Fig. 7. Viscosity vs. shear rate of five LDPEs at 220°C.

성형용 저밀도 폴리에틸렌의 점탄성

Table 3. Values of Shift Factor a_T

Temp. Code	180°C	200°C	220°C	240°C
LDPE-1	1.7908	1.0	0.5835	—
" -2	—	1.0	0.6605	0.4513
" -3	1.6835	1.0	0.6178	—
" -4	1.5985	1.0	0.6481	—
" -5	1.4737	1.0	0.6987	—

參考로 나타내었는데 180°와 200°C에서는 η_0 값과 MI값의 순서가 잘 일치하고 있다. 다시 말해서 MI측정온도인 190°C와 비슷한 온도이고 측정 전단속도가 MI의 전단속도 범위이기 때문에 그 순서가 잘 부합되고 있다. 그러나 220°C에서 LDPE-1과 2에서 보는 바와 같이 MI가 높은(즉 점도가 낮은) LDPE-2가 LDPE-1보다 η_0 값이 더 높다. 이것은 같은 LDPE에서도 제품에 따라 온도에 대한 점도거동이 약간씩 다르기 때문이다. 이러한 점도거동의 비교는 Fig.6과 7을 볼때 더 뚜렷하다. 즉 200°C에서 볼때 (Fig.6) 전단속도가 2 sec^{-1} 이하일 때는 LDPE-1의 점도가 LDPE-2보다 높으나 2 sec^{-1} 以上에서는 LDPE-2의 점도가 높다. 이 粘度의 교차점은 溫度가 220°C일때

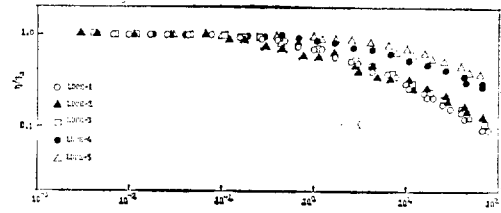


Fig. 8. Relative viscosity vs. $a_T t$ for five LDPEs.

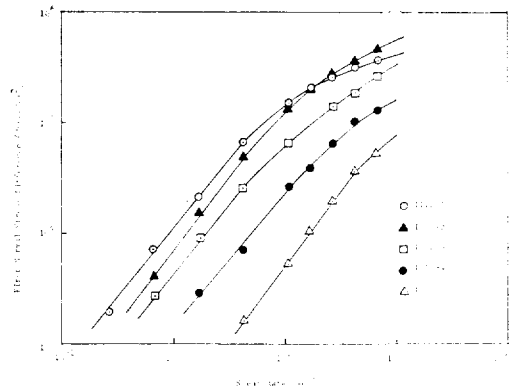


Fig. 9. First normal stress difference vs. shear rate for five LDPEs.

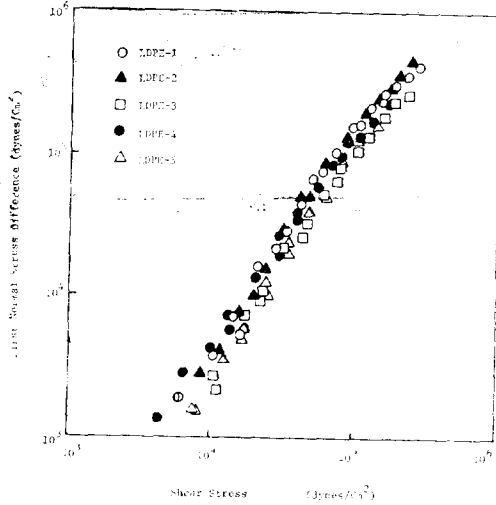


Fig. 11. First normal stress difference vs. shear stress for five LDPEs.

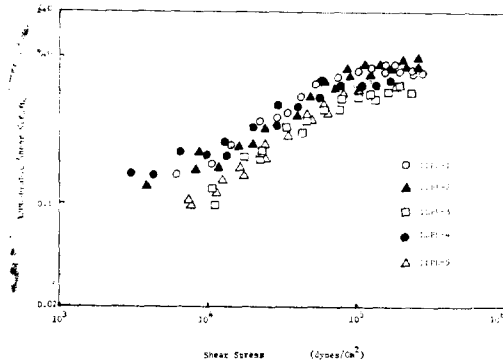


Fig. 12. Recoverable shear strain vs. shear stress for five LDPEs.

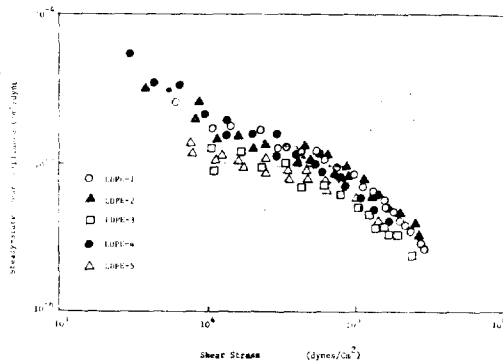


Fig. 13. Steady-state shear compliance vs. shear stress for five LDPEs

한 溫度의 影響도 除去되어 測定한 세 온도에서 구한 값이 같은 曲線上에 위치하고 있다.

5. 結 論

押出 및 射出성형용 LDPE의 粘性和 彈性を 세 溫度에서 測定하여 용융지수와 比較하였다. 용융지수의 測定온도인 190°C와 비슷한 180° 및 200°C에서 測定한 粘度는 낮은 전단속도에서 용융지수의 값과 일치하지만 溫度가 크게 다르거나 전단속도(또는 전단응력)가 많이 차이가 날 때는 용융지수의 이용은 잘못된 정보를 제공할 수 있다. shift factor를 이용하여 각 물질에 대한 粘度 master曲線을 使用하면 溫度의 影響을 배제시킬 수 있다. 이러한 master曲線은 임의의 溫度에 對한 粘度저항의 推定을 可能하게 한다.

彈性は 第一法線應力差, recoverable shear strain, 또는 steady-state shear compliance로 나타낼 수 있는데, 彈性の 크기를 比較할 때는 剪斷速度 代身에 剪斷應力을 使用해야 한다. 試驗한 五種의 彈性は 거의 비슷하며 剪斷應力으로 나타낸 그림은 溫度의 影響도 배제되고 있다.

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

參 考 文 獻

1. 김광응, 폴리머, 7, 280 (1983).
2. N. Platzter, *Chemtech*, Feb., 90 (1981).
3. C. D. Han, "Rheology in Polymer Processing", Academic Press, New York, 1976, Chap. 1.
4. D. C. Bogue and J. Doughty, *Ind. Eng. Chem. Fund.*, 5, 243 (1966).
5. B. D. Coleman and H. Markovitz, *J. Appl. Phys.*, 35, 1 (1964).
6. C. D. Han and K. W. Lem, *Polym. Eng. Rev.*, 120 (1982).