

PVT-거동을 이용한 고분자의 물성분석

원 종 찬

1. 서 론

최근의 고분자 소재의 발달은 극히 비약적이라 할 수 있다. 특히 다양한 기능을 가진 플라스틱 소재는 대부분이 사출, 압출 성형품의 형태로 사용되고 있으며 사출성형에 의한 성형품이 주류를 이룬다. 이들 성형품을 단기간에 최적의 조건으로 사출하기 위해서는 소재의 물리적 특성을 정확히 파악하여 몰드를 제작하여야 한다. 특히 사출성형에 있어서 수지의 거동은 온도와 압력에 결정적인 영향을 받으며 최종 생산품의 휨, 수축률에 결정적인 영향을 미친다. 또한 냉각 계산을 할 경우에 절대 필요한 열확산율은 냉각 시간 방정식에 의해 구할 수 있으며 냉각의 결과로서 생기는 잔류응력 또는 수축량을 계산하기 위해서는 물질의 밀도나 비체적이 온도와 압력의 함수로서 지시되어야 한다. 더욱이 사출성형 CAE(computer를 사용한 수치 simulation 기술)를 사용하는 경우의 해석에 있어서는 보압, 냉각 과정의 simulation의 영향이 커서 PVT 데이터에의 의존도가 크다. 그러므로 본 고에서는 압력 및 온도 변화에 따른 부피변화의 측정기기인 PVT 장비를 중심으로 고분자의 물성을 측정하는 방법에 대해 기술하고자 한다.

2. 이론 및 원리

2.1 Dilatometry의 원리¹

비체적(specific volume)의 변화는 고분자 물질

의 압축률(compressibility)과 체적 팽창에 대한 정보를 얻는데 이용된다. 만일 비체적의 변화가 평형상태에서 얻어진다면 물질의 열역학적 특성으로 볼 수 있다. 이 데이터는 하나의 물리적 상태에서 다른 상태로 전이하는 과정에서 생기므로 치수(dimension)의 변화를 수반한다. 고분자의 치수의 변화는 온도, 기계적 응력, 화학반응-중합, 경화, annealing에 의한 유리전이, 결정화 등 다양한 자극에 대한 반응으로 나타난다. 치수변화의 연구는 용융, 결정화, 유리질화, 이차전이, 중합, 경화, 유체흡착(fluid sorption), 기포의 발생 등과 같은 치수변화에 대한 물리화학적 현상에 연관되는 현상에 대한 연구이다. 어떤 일정한 상태에서 물질의 부피는 온도, 압력 등 외부 자극에 대응하는 함수로 변화한다. 이런 경우에 물질은 평형상태에 대해 언급하여야 하고, 그것의 부피는 상태 함수로 나타내야 한다. 그러므로 고분자 용융, 결정, 무정형 등에 대한 여러 실험적, 이론적 상



원종찬

- 1986 서울대학교 사범대학 화학교육과(학사)
- 1994 서울대학교 과학교육과(석사)
- 1999 Claude Bernard Lyon 1 대학교 고분자재료과(이학박사)
- 1986~ 현재 한국화학연구원 화학소재 연구부 선임연구원

PVT-Behavior for Analysis of Polymer Properties

한국화학연구소 화학소재부(Jong Chan Won, Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, 100 Jang-Dong, Yusong-Gu, Taejon 305-600, Korea))

태식이 제안되었다.²⁻⁷ 이들 중 가장 많이 사용되는 식은 용융과 유리질(glassy)에 대한 Tait식,^{1,8} Simha와 Somcynsky식과⁴ 결정에 대한 Simha와 Jain⁵ 이론이 있다. 고분자의 실제 평형상태는 용융(melt)과 용액(solution)상태이다. 고분자의 고체상태는 유리질이거나 부분적으로 결정화되어 있건 간에 항상 그것의 열이력(formation history)에 의해 영향을 받는다. 특히 평형상태에서 고체상태로 되는 경우에는 압력과 냉각속도에 따른 변화를 반영한다.⁹ 예를 들면 용융상태는 어떤 일정한 압력의 제공하에서 등온조건에서 재결정화할 수 있다. 그러나 압력이 주어진 상태에서의 결정화도나 세세한 결정의 모폴로지(crystalline morphology)는 압력이 주어지지 않은 상태에서 용융상태로부터 결정화된 것과는 다를 것이다. 딜라토미터를 이용하는 경우 냉각속도의 변화에¹⁰ 따라 결정화도, 결정의 모양이 달라져 비체적의 변화가 수반된다. 또한, 고압하에서 형성된 무정형상은 상압하에서 생성된 것보다 밀도가 크다. 시료가 고체상태에 있을 때 부피를 포함한 특성들은 단지 압력과 온도에 의존하지 그것을 변화시키는 경로나 시간의 함수가 아니다. 준평형 고체상태(quasi-equilibrium solid state)에서 평형용융상태(equilibrium melt state)로의 전이 시 전형적인 고분자의 비체적의 거동은 **그림 1**에 나타낸 바와 같다.

그림 1(a)에는 전형적인 유리전이점 부근에서의 고분자의 거동을 나타내었다. 이러한 곡선을 얻기 위하여 열가소성 시료를 일정한 압력(P_0, P_1, P_2)에서 용융상태에서부터 점진적으로 냉각시킨다. 이 과정에서, 비체적은 분자의 부분부피와 자유공간부피의 감소에 기인하여 직선형으로 감소한다. 유리전이 온도에서 부피의 변화는 관측되지 않으나 부피 대비 온도 곡선의 기울기는 변화한다. 이 크기는

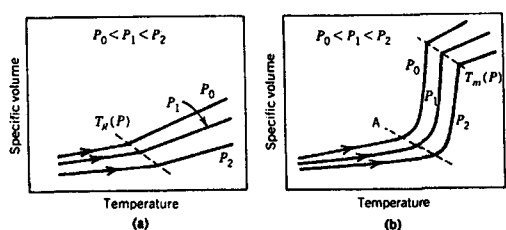


그림 1. Schematic temperature dependence of the specific volume at different constant pressure (P_0, P_1, P_2) for isobaric heating experiments. (a) the glass-transition region and (b) the melting region.

일반적으로 $0.3-0.6 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{MPa}$ ($2 \times 10^{-3} \sim 4 \times 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}/\text{psi}$)이다. 이들 압력 의존성은 압력이 200-300 MPa (29,000-43,500 psi)인 사출성형 과정에서 중요한 역할을 한다. **그림 1(b)**에는 결정화 구간을 나타내었다. 가열과정 동안 미결정화 부분이 남아있어 결정화가 진행되지 않는 경우 즉 최대 결정화도(crystallinity)로 결정화가 되었을 때 용융상태는 큰 부피의 변화를 보인다. 이상적으로 용융은 급격한 부피의 변화(thermodynamic first-order transition)를 보인다. 전이 부분의 끝에서 용점(T_m)을 측정할 수 있으며 용점은 압력이 증가함에 따라 증가한다. 고분자의 용점(T_m)의 온도 의존성은 $0.2-0.95 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{MPa}$ 이다. 평형에서 또는 준평형상태에서 상태식은 $V(P, T)$ 의 함수로 식(1)과 같이 나타낼 수 있다.

$$\beta(P, T) = 1/V(P, T)[dV(P, T)/dT]^P \quad (1)$$

대부분의 값은 상압에서 조사되어 있으며 Polymer Handbook에서¹¹ 인용할 수 있다.

이렇게 전이온도 부근에서 비체적의 변화가 수반되므로 딜라토미터를 사용하여 여러 물성의 변화를 측정할 수 있는 것이다.

2.1.1 등압 측정(Isobaric Measurement)

용융 상태에서는 분자들이 내부평형 상태에 있어 포화액체처럼 거동하다 계속적 냉각에 의해 결정화 영역을 지나가게 되어 연속적인 기울기 변화가 나타난다.

분자량 분포와 시간에 따른 결정화속도론 때문에 준결정성 고분자는 결정화점(semi-crystalline point)을 나타내지는 않지만, 결정화 영역은 나타난다. 전이영역 아래쪽에서, 비체적의 감소는 근본적으로 분자들의 수축량의 감소에 따라 진행되는 결정화에 근거하고 있다. 이들 두 현상을 합하면 준결정화 영역에서는 포물선이 그려진다. 만일 더 높은 압력(P_1)에서 똑같은 방식으로 냉각시키면, 용융영역과 고체영역에서의 등압선의 기울기는 압력이 증가함에 따라 감소하는 것을 알 수 있다. 이렇게 되는 까닭은 분자진동운동의 감소와 보다 높은 압력으로 인한 자유공간부피의 감소 때문이다. 결과적으로 보다 근접해진 분자결합이 고분자 사슬을 더욱 고밀도로 만들고, 그리하여 보다 높은 온도에서는 핵이 성장한 것과 같은 형태를 이룰 수 있다. 압력을 증가시키기에 따라 결정화점은 보다 높은 온도로 이동한다. 결정화 온도는 압력에 따라 거의 직선형으

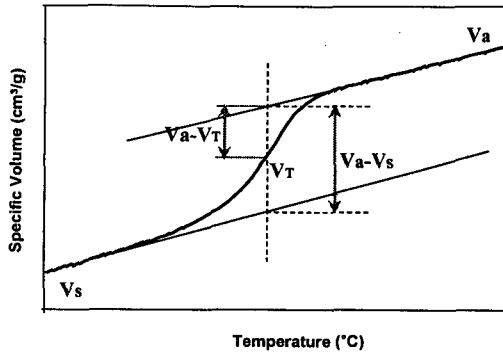


그림 2. Extrapolation of specific volume at solid state and at amorphous state for calculation of relative crystallinity (non-isothermal conditions).

로 변한다. 정확한 결정화점을 측정할 수는 없으나 각 등압선의 응고곡선에 접선을 그려 두 직선의 교점을 잡아 결정할 수 있다(그림 2).

상대적인 결정화도는 다음의 식(2) 의해 계산된다.

$$\alpha(T) = \frac{V_a - V_T}{V_a - V_s} \quad (2)$$

$\alpha(T)$: 상대적인 결정화도

V_a : 비결정질 상태에서의 비체적

V_s : 고체 상태에서의 비체적

V_T : 온도 T 에서의 비체적

2.1.2 등온 측정(Isothermal Measurement)

등온측정은 결정성 고분자의 결정화 과정을 측정하는데 유용한 모드로 용점이상에서 시료를 용융시켜 열이력(thermal history)을 제거해 준 상태에서 결정화 부근으로 온도를 급격히 하강시켜 원하는 온도로 등온으로 유지시키면 시간이 지남에 따라 내부에서 결정이 서서히 성장하게 되어 시간에 따른 비체적의 변화를 측정하여 결정화도를 측정할 수 있는 기법이다(그림 3).

결정화도는 다음의 식(3)에 의해 계산된다.

$$\alpha(t) = \frac{V_a - V_t}{V_a - V_s} \quad (3)$$

$\alpha(t)$: 결정화도

V_a : 비결정질 상태($t=0$)에서의 비체적

V_s : 고체 상태에서의 비체적

V_t : 시간 t 에서의 비체적

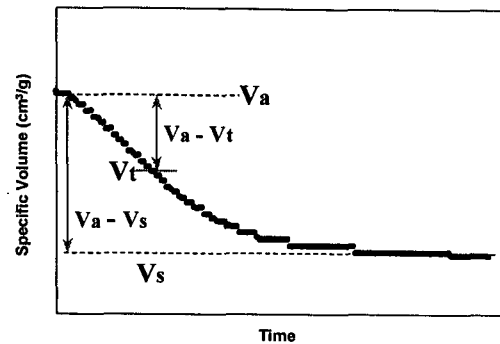


그림 3. Extrapolation of specific volume at solid state and at amorphous state for calculation of relative crystallinity (isothermal conditions).

3. 기기 및 장치

압력과 온도에 대한 비체적의 변화를 측정하는 장치는 피스톤형으로는 SWO Polyertechnik사(독일)에서 제조한 PVT-100, Göttertferstoff-Prüfmaschinen사(독일)의 Rheograph 2003과 제한유체(confining liquid)형인 Gnomix사(미국)의 Mercury High-Pressure Dilatometer가 있다. 이들 두 가지 형태의 장치를 설명하고 이들 장치에 대한 비교를 함으로써 독자 여러분의 실험 목적에 따른 유용한 장비를 선택하는데 도움이 되었으면 한다.

3.1 PVT-100

PVT-100(그림 4)은 압력과 온도의 함수로 밀도(비체적)를 측정하거나 온도와 압력의 함수로 열전도도를 측정하는 장비로 수학적, 물리학적 기술을 이용하여 측정된 data를 근사화한다. 사용할 수 있는 물질은 고체나 용융 합성 수지, 탄성체 등의 물성을 측정할 수 있으며 등압냉각, 등압가열, 등온압축, 등온감압 mode의 측정을 수행할 수 있다.

측정원리는 피스톤을 이용하여 직접적으로 피스톤 상부에 압력을 가하는 방식을 이용하여 측정을 수행한다. 그림 5에 부유셀(floating cell)의 모식도를 나타내었으며 실린더에서 시료를 가열하며 피스톤을 이용하여 시료에 압력을 가한다.

상하부의 피스톤 전방에 Vespel fitting과 밀폐 cell을 이용하여 시료의 누설을 방지하며, 시료의 부피 변화가 피스톤의 움직임에 대하여 측정된다. Cell의 단면적 뿐만 아니라 온도, 적용된 압력과 시료의 무게 측정에 의하여 PVT data가 얻어진다. 피스톤에 의해 생기는 마찰을 보정해주기 위해 시

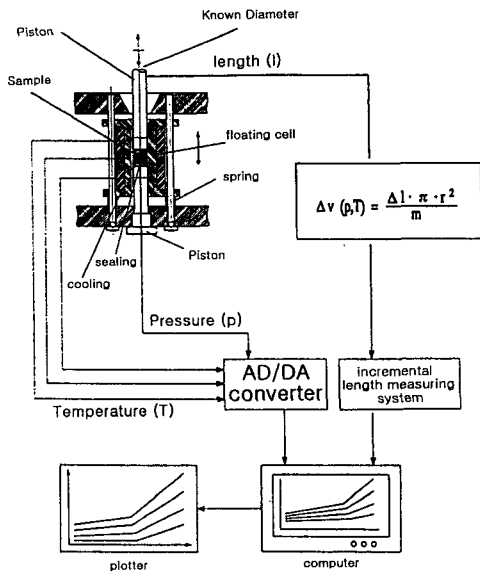


그림 4. Schematic drawing showing the assembly of the PVT-100.

료가 없는 상태의 보정 PVT실험을 행하여 software에 의해 보정인자가 만들어진다. 시료는 온도 구배와 압력뿐만 아니라 마찰의 영향을 최소화하기 위해 7.8 mm의 직경과 10-16 mm의 길이 안에 시료를 넣어 측정하도록 시료 cell이 제작되어 있다. 정확한 온도를 측정하기 위한 thermocouple이 cell의 상부, 중부, 하부에 설치되어 있으며 압력은 압력변환기(transducer)를 사용하여 측정한다. 부피변화는 상부 피스톤에 고정되어 있는 눈금자에 의해 자동으로 측정된다. 측정된 결과는 평가가 가능하여 7-계수 방정식이나 Tait 방정식의 계수를 계산하여 측정된 data를 근사할 수 있다.

PVT-100의 사양

압력 범위 : 20~250 MPa

온도 범위 : 25~420 °C

측정 mode :

등온측정 : 정의된 기울기 없이 차례로 제어 가능

등압측정 : 최대가열속도 60 °C/min, 최대냉각속도 36 °C/min(실제:15 °C/min)

측정 가능한 시료 : 열가소성고분자, 열경화성고분자, 액성고분자, 엘라스토머, 액체

시료량 : 0.3~2 g

감도 : ±0.0002 cm³/g

정밀도 : 비체적 ±0.001 cm³/g, 압력 ±1%

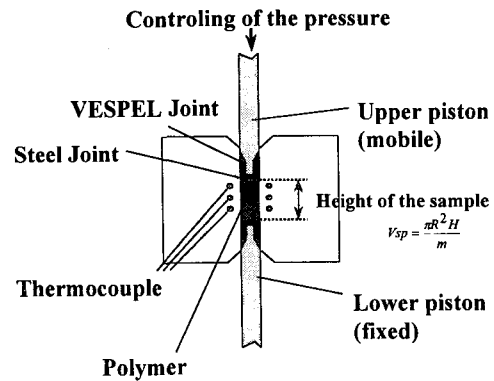


그림 5. Schematic parts of floating cell (PVT-100).

3.2 Mercury High-Pressure Dilatometer (Gnomix PVT Apparatus)

고분자 용융체 또는 액체의 비용적 변화를 제한 유체를 사용하여 측정을 할 수 있는 장치로 그림 6에 그 구조를 나타내었으며 압력이 간접적으로 시료에 전달되므로 간접법이라 한다.

고체 또는 액체 시료(통상 1~2 g)를 piezometer cell에 넣고 제한 유체로 사용하는 수은을 유연성

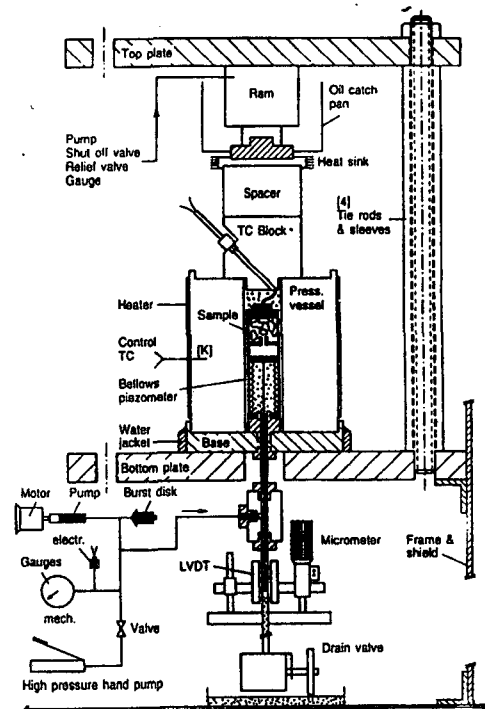


그림 6. Schematic drawing showing the assembly of the Gnomix PVT.

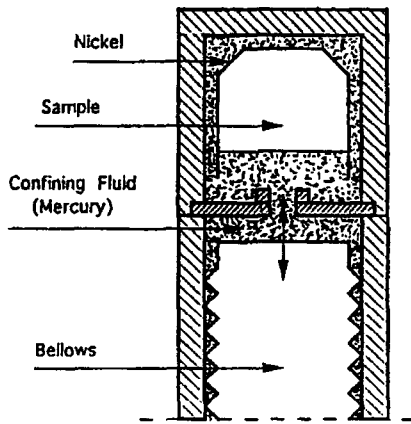


그림 7. Schematic parts of piezometer cell (Gnomix PVT).

이 있는 bellow 안에 채운다. 이때 시료의 비중이 수은보다 작으므로 상부에 위치하게 되고 시료가 용융 상태로부터 온도하강 시에 고체로 될 때 기력에 붙는 것을 방지하기 위해 니켈상자를 만들어 그 안에 시료를 넣는다(그림 7).

이렇게 함으로 시료 주위를 수은이 둘러싸게 함으로 hydrostatic pressure가 시료 전체에 미치도록 한다. 이 cell의 총용량은 6-8 cm³이고 cell의 시료이외의 공간은 진공하에 수은 또는 다른 유체로 채운다. 압력 변화와 온도 변화에 대응하는 bellows의 위치 변화는 선형가변미분변환시스템(LVDT: linear variable differential transducer)에 의해 측정한다.

Gnomix PVT의 사양

압력 범위 : 0~200 Mpa

온도 범위 : 25~400 °C

측정 mode :

등온측정 : 최대가압속도 40 MPa/min

등압측정 : 최대가열속도 4 °C/min, 최대냉각속도 4 °C/min

등용적 측정 : 온도의 상승하강에 동반하여 자동적으로 용적을 조정하여 특성용적을 일정(0.0002 cm³/g)하게 유지

측정 가능한 시료 : 열가소성고분자, 열경화성고분자, 액정고분자, 엘라스토머, 액체

시료량 : 1~2 g

감도 : ±0.0002 cm³/g

정밀도 : ±0.002 cm³/g(250 °C이하), ±0.004 cm³/g(250 °C이상),

3.3 PVT-100과 Gnomix pVT 장치와의 비교

PVT-100은 피스톤형으로 하부는 고정을 하고 실린더에 시료를 채우고 상부에 압력을 주는 직접법이라 할 수 있으며 Gnomix PVT장치는 제한유체(confining liquid) 안에 시료를 채워 넣고 cell의 전체 부피의 변화를 측정하는 것으로 간접법이라 할 수 있다. 이 두 장치의 특성 비교를 하면 표 1와 같다.¹²

표 1에 나타낸 바와 같이 직접법이 간편하기는 하지만 시료의 용융 과정 동안 기포를 완전히 제거하지 않으면 측정 오류를 범할 수 있으며 가열시의 측정은 반드시 용융 과정을 거친 후 행하여야 하므

표 1. Survey of The Comparison of PVT-Device

	PVT-100 (SWO)	Gnomix PVT
측정원리	실린더축의 한방향으로 압력이 가해짐	수은 유체를 통한 전방향의 압력 전달
측정형태	비체적의 절대값 측정 $v(p, T)$	비체적의 변화량 측정 $\Delta(p, T) = v(p_s, T_s) - v(p_i, T_i)$
기록방식	- 반드시 시료 용융 후에 등온가열 가능 - 등압냉각에서 냉각시스템의 가동으로 고속 냉각, 냉각속도 유지 가능(15°C/min)	- 시료 용융없이 등온가열 가능 - 등압냉각에서 냉각속도 조절이 안될 시 측정 중단 - 한번 run으로 여러 측정속도 가능
재현성	±1.5%	±1%
기타	- 조작이 간편함 - 고체에서의 hydrostatic state유지가 않됨 (cylinder 벽과의 마찰)	- 조작이 어려움 (수은사용) - 냉각속도를 빠르게 하지 못함
두 장비의 측정값의 차이	2.5% (average) 5% (maximum)	

로 열이력을 받았던 시료의 가열 특성을 관찰할 수 없는 단점이 있다. 그리고 결정화가 일어나지 않은 상태에서는 용융시료와 실린더와의 마찰이 무시할 만큼 작아 측정이 가능하나 결정화 후에는 실린더 벽면과의 마찰이 커 유리전이점의 측정시 보정이 필요하다.^{13,14}

4. PVT 측정을 이용한 고분자의 구조 분석과 사출성형에 적용한 예

4.1 고압하에서의 Non-isothermal Crystallization¹⁵

용융 상태에 있는 준결정성 시료인 폴리아미드-6,6(PA66)를 등속도로 냉각(non-isothermal crystallization)하면 용융상태에서 고체상태로 됨에 따라 급격한 비체적의 변화를 나타낸다. 이는 주어진 압력에 영향을 받으며 압력이 증가함에 따라 결정화 온도(T_c)도 증가한다(그림 8).

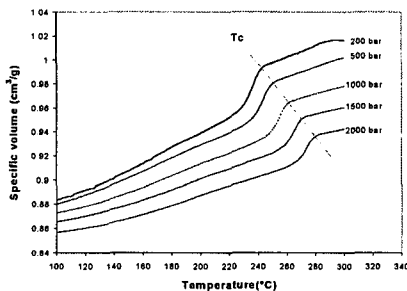


그림 8. Evolution of the specific volume of the virgin PA66 at various pressures in non-isothermal conditions (cooling rate: 5 °C min⁻¹).

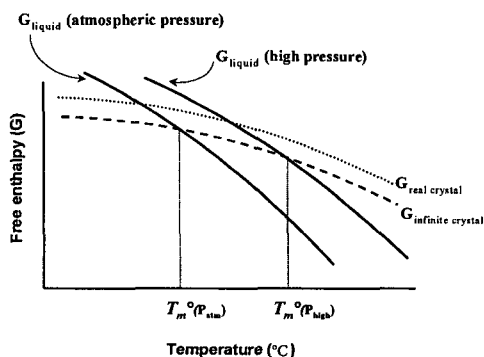


그림 9. Scheme of the pressure effect on the equilibrium melting temperature from a free-enthalpy viewpoint.

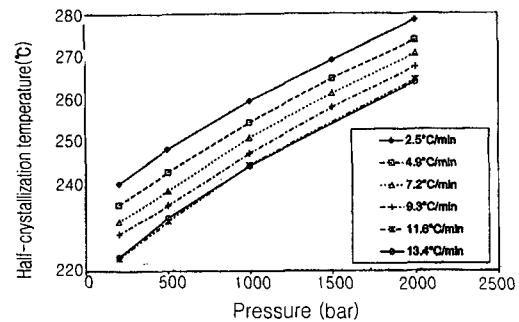


그림 10. Evolution of the half-crystallization temperature ($T_{1/2}$) versus the pressure at various cooling rates.

이는 평형용융온도(T_m^0)의 변화와 연관하여 설명할 수 있는데 압력이 증가함에 따라 용융물의 엔트로피는 감소하며 그 감소폭이 고체에서 보다 크므로 결론적으로 그림 9과 같이 자유에너지의 증가를 가져와 T_m^0 가 증가한다.

또한 과냉각(supercooling, $\Delta T = T_m^0 - T$) 현상에 의해 결정화가 이뤄지는데 평형용융온도의 증가는 (T_c)의 증가를 유발한다. 압력에 대한 결정화의 관계를 구하기 위하여 반 T_c (half-crystallization temperature, $T_{1/2}$)를 도정한 결과(그림 10) 식(4)의 2차식의 관계로 나타낼 수 있으며

$$T_{1/2}(P) = a + bP + cP^2 \quad (4)$$

상압에서의 평형용융온도는 다음 식(5)로 표시할 수 있다.

$$T_m^0(P) = T_{m,1bar}^0 + bP + cP^2 \quad (5)$$

그러므로 b 와 c 를 7.5 °C/min의 등속도냉각에 대해 계산하면 각각 2.82×10^{-2} 과 -2.84×10^{-6} Kbar⁻¹이다. 이 결과를 검증하기 위하여 2.5 °C/min와 10의 등속도냉각 시에 대입하면 virgin grade와 핵제가 첨가된 두 경우에 상대적인 결정화도가 압력에 관계없이 오차의 범위 내에서 겹쳐짐을 보인다(그림 11).

또한 열역학적 관점에서 살펴보기 위하여 Clapeyron 식(식 6)에¹⁶ 의해 b 를 구하여 검증이 가능하다.

$$b = \left. \frac{dT_m^0}{dp} \right|_{p_{atm}} = \frac{T_m^0 \Delta V}{\Delta H_f} \quad (6)$$

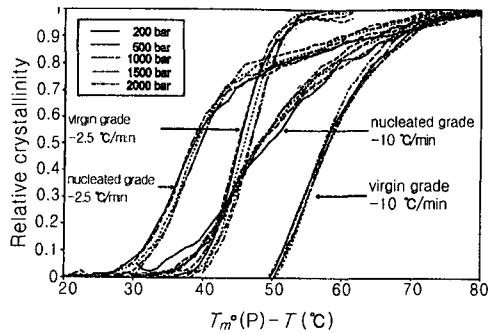


그림 11. Evolution of the relative crystallinity versus the supercooling ($b= 2.82 \times 10^{-2} \text{ K bar}^{-1}$, $c=-2.84 \times 10^{-6} \text{ K bar}^{-2}$).

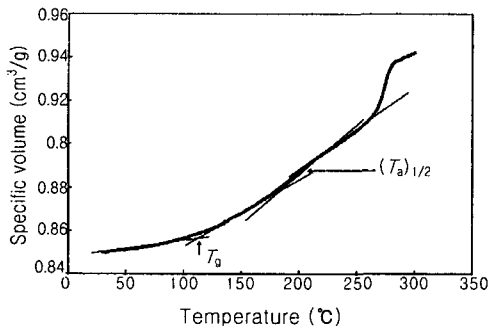


그림 12. Highlight of the second transition for PA66 (cooling rate: $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ at 2,000 bar).

이를 풀기 위해서는 액체 상태에서의 Tait의 방정식(식 7)에서 $V_{sp}(0, T)$ 는 액체 상태의 비체적이고, $V_0=0.889 \text{ cm}^3$, $\alpha_0=4.97 \times 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, $B_0=3793 \text{ bar}$ 과 $B_1=3.67 \times 10^{-3} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ 이므로 상압에서의 비정질의 비체적과 $280 \text{ }^\circ\text{C}$ (PA66의 T_m^0)에서의 비체적으로부터 $V_a=1.0214 \text{ cm}^3$ 이 구해진다. 결정질의 비체적이 외삽에 의해 $280 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 $0.920 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ 이며 ΔH_f 의 값이 196 J g^{-1} 이므로 $dT_m^0/dp=2.89 \times 10^{-2} \text{ K bar}^{-1}$ 이다. 이 값은 식 (7)에서 구한 b 값과 거의 일치한다

$$V_{sp}(P, T) = V_{sp}(0, T) \left\{ 1 - C \ln \left[1 + \frac{P}{B(T)} \right] \right\}$$

$$V_{sp}(0, T) = V_0 \exp(\alpha_0 T)$$

$$B(T) = B_0 \exp(-B_1 T)$$

$$C = 0.0894$$

또한 PA66의 등속도 냉각으로부터 $150-240 \text{ }^\circ\text{C}$ 부근의 비체적의 변화가 직선적으로 변하지 않는 것이 발견되어 고체-고체 전이점을 기울기의 변화

로부터 찾을 수 있다 (그림 12).

이는 Brill Transition이라 하며 PA66가 고온에서 pseudo-hexagonal 구조로 존재하다 전이점을 지나면서 triclinic 구조로 전이하며 생기는 고체-고체 전이로 비체적의 변화가 수반되는 것이다. 이는 열시차분석(DSC)으로는 열량의 변화가 미세하여 검출이 불가능하지만 PVT 측정에 의해서 발견할 수 있는 특성치이다.

4.2 고압하에서의 Isothermal Crystallization

고압(200-250 MPa)에서 아이소타키펠리프로펠렌(iPP)을 등온결정화한 경우 그림 13과 같이

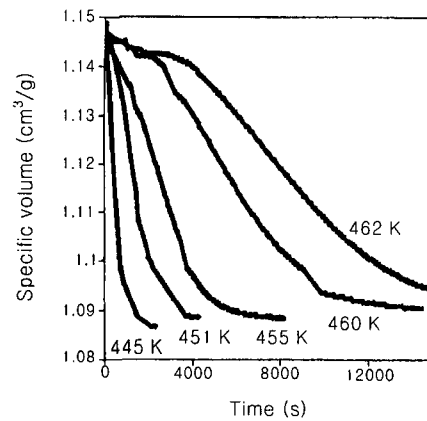


그림 13. Typical variations of the specific volume for various crystallization temperatures ($P=200 \text{ MPa}$).

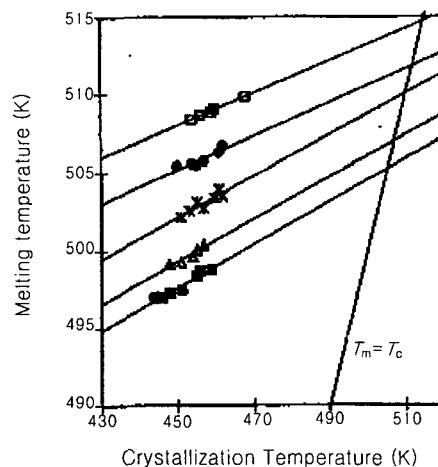


그림 14. Hoffman-Weeks plots for different pressures. sures: (□) 250 MPa, (●) 238 MPa, (*) 225 MPa, (Δ) 212 MPa, (■) 200 MPa.

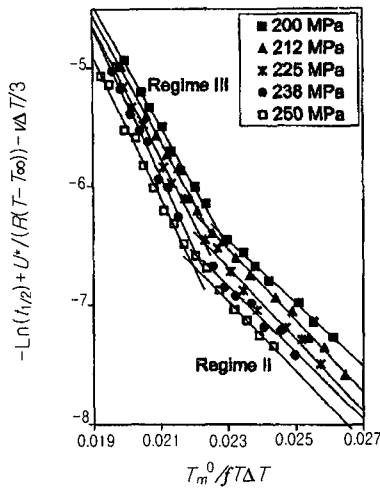


그림 15. Hoffman-Lauritzen diagram for different pressure.

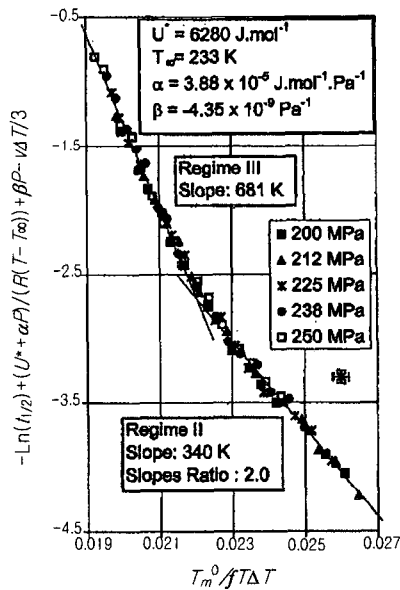


그림 16. Modified Hoffman-Lauritzen diagram taking into account the effect of pressure on the diffusion term.

등온조건에서 시간이 경과함에 따라 서서히 결정화가 진행된다.¹⁷

이를 각기 다른 압력에서 Hoffman-Week plots¹⁸ 을 한 결과 평형용융온도 T_m^0 의 압력에 대한 의존성을 나타내었으며(그림 14) 식 (8)로 계산될 수 있으며 그 값은 압력이 증가함에 따라 증가한다.

$$T_m^0 \text{ (K)} = 466.9 + 0.191 P \text{ (MPa)} \quad (8)$$

Hoffman-Lauritzen^{19,20} 다이어그램을 $-\ln(1/2) + U^*/R(T-T_\infty) - v\Delta T/3$ 대 $(K) = 466.9 + 0.191 P \text{ (MPa)}$ (8) $T_m^0 / fT(\Delta T)$ 에 대해 도시하면 그림 15와 같이 압력에 대한 의존성을 알 수 있으며 기울기가 다른 일차식으로 표시된다. 이는 핵의 성장이 Regime II와 Regime III에 의하여 성장하는 것을 의미한다.

또한 과냉각에 대한 값을 보정인자(βP)를 첨가한 $-\ln(1/2) + U^*/R(T-T_\infty) + \beta P - v\Delta T/3$ 대 $T_m^0 / fT(\Delta T)$ 로 plot하면 두 개의 일차식으로 도시가 가능하다(그림 16). 이는 과냉각의 정도가 압력의 변화에 관계없이 일정하게 일어남을 의미한다.

이와 같이 PVT 측정에 의해 결정화속도(crySTALLIZATION kinetics) 및 핵의 성장에 대한 정보를 얻을 수 있다.

4.3 PVT-work로 분석되는 사출성형 과정

고분자의 사출성형 과정은 다음과 같은 구간으로 나누어 질 수 있다.

Injection phase ; 거의 등온상태로 압력 증가가 급격한 구간

Holding phase

-용융 흐름과 동시에 일어나는 등압냉각 구간

-흐름량이 더욱 많은 등압냉각 또는 등체적 냉각 구간

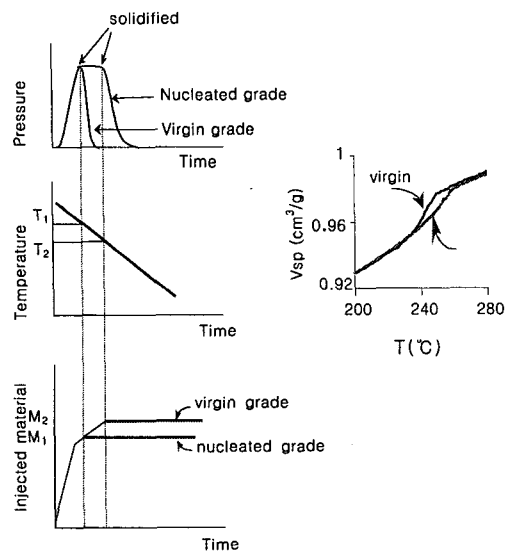


그림 17. Schematic representation of different effect between virgin and nucleated grades in injection molding process.

-흐름이 응고 후인 용융흐름이 거의 없는 등 체적 냉각구간
 -대기압에 도달한 후인 등압냉각에 속하는 구간
 준결정 고분자인 PA66의 virgin grade와 핵제가 첨가된 경우를 살펴보면 다음과 같다(그림 17).

핵제의 영향으로 결정화가 높은 온도에서 일어나 고형화가 빨리 일어나므로 gate를 막아 보압이 적게 걸리고 몰드에 충전이 적게 되어 최종 제품의 수축이 크게 된다.

4.4 PVT 측정 Data의 사출성형 Simulation에의 영향²¹

사출성형에 사용하는 computer simulation 기법인 CAE의 사용시 실제의 성형과 일치하는 급격한 온도하강이 되는 상태에서의 비체적의 변화에 대한 측정 data가 필요하다. 그러나 현재 사용되고 있는 data는 정상상태(등속도)인 저냉각속도(1-15 °C/min)의 data를 사용하고 있어 특히 결정성 수지에 있어서의 측정 data는 실제 성형시 일어나는 고속냉각의 변화와 차이가 있다. 그러므로 수냉법을 이용한 고속냉각하의 PVT측정을 행하여 고냉각속도의 data를 종래의 저냉각속도의 data를 이용하여 사출성형에 대한 CAE의 해석을 행한 해석결과와 실험 결과에 대한 휨(warpage)과 수축률(shrinkage)을 비교하여 냉각속도의 영향을 살펴본 예를 살펴보자. 고속냉각을 위해 직접법의 PVT 장치를 이용하며 폴리프로필렌(PG-6010)으로 위면이 빈 A4 크기의 상자(50×240×300 mm)를 사출한 CAE의 해석을 한 경우의 연구 예로서 사출조건은 다음과 같다.

충진시간 : 6.0 sec
 보압시간 : 7.0 sec
 보압압력 : 25.9 MPa
 냉각시간 : 30.0 sec
 냉각수 온도 : 45 °C(고정축), 22 °C(가동축)

그림 18에 수냉법(냉각매체를 종래의 공기로부터 물로 변경하여 냉각능력을 향상시킴)을 이용한 경우의 수냉법에 의한 등속도냉각시 비체적의 변화를 냉각속도 5.0 °C/min과 20.0 °C/min으로 공냉식으로 냉각한 결과와 비교하여 도시한 결과 고속냉각에 의해 T_c 가 낮아지고 비체적의 변화가 급격하게 일어나지 않음을 확인할 수 있다.

수냉법의 시료내의 온도 분포의 경시변화의 측정

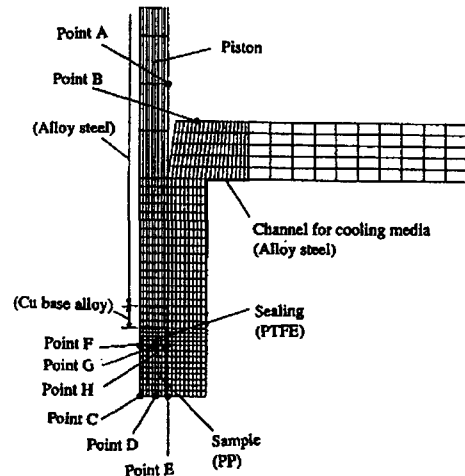


그림 19. Equipment geometry with finite element mesh.

수지온도 : 250 °C

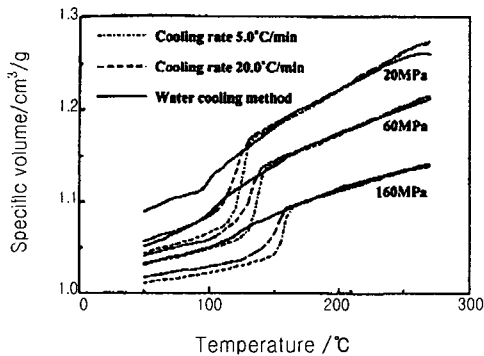


그림 18. PVT diagram of a PP (influence of cooling rate).

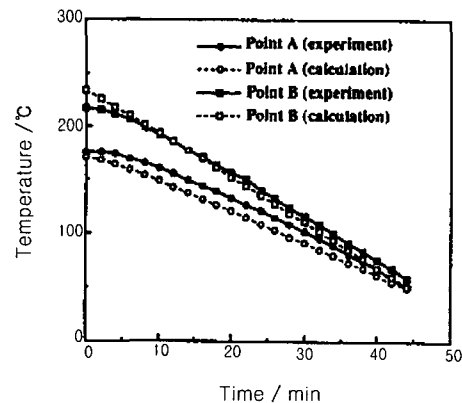


그림 20. Calculated temperature traces compared to experimental data (piston and channel for cooling media).

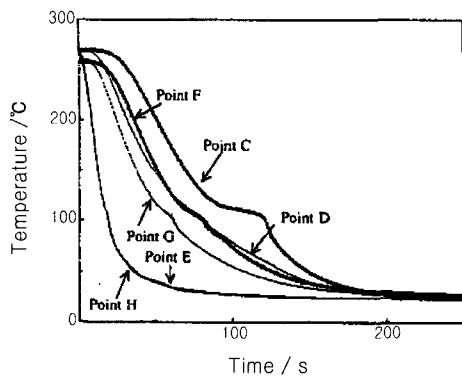


그림 21. Calculated temperature traces (sample; at point C, D, E, F).

은 어렵기 때문에 범용구조해석 software인 AB-AQUS를 이용한 전열해석을 행하였다. Model에 의한 냉가로열경계면의 열전달율을 실험에 의해 구한 pitting에 의해 결정하였다. Model은 piston의 point A와 point B의(그림 19) 실험치와 해석치의 온도의 경시변화를 측정된 결과 양호하게 일치하는 결과를 보여(그림 20), 그림 19와같은 위치의 온도변화를 계산하여 그림 21와 같이 도시할 수 있다.

수냉법(고속냉각)의 시료내에서는 외곽부에서 고

화(결정화)가 시작되어 중심부에서 종결이 되므로 시료 전체에서는 제법 넓은 온도범위에서의 고화 현상이 일어나 온도하강시 T_c 부근에서 체적의 급격한 감소가 예상되지만 고속냉각시 그림 22에서처럼 큰 구정의 생성이 저속냉각에서처럼 일어나지 않아 그림 19에 나타난 것처럼 완만한 비체적의 감소를 보이는 것이다.

사출성형 CAB를 이용한 휨,수축에 대한 해석은 냉각속도 2.5 °C/min과 수냉법(냉각속도 \approx 100 °C/min)에 의한 해석결과를 비교하여 유한요소법으로 해석하여(그림 23) 표 2에 나타내었다.

해석에 이용한 수지의 물성은 다음과 같다.

열전도율 : 0.15 W/m°C

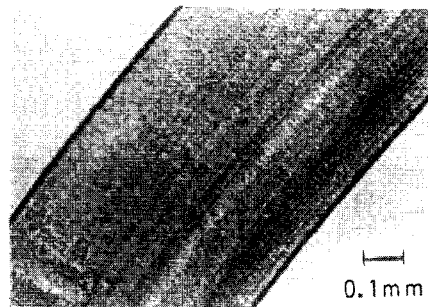
고화온도 : 162 °C

선팅창계수비(유동방향/수직방향) : 0.5

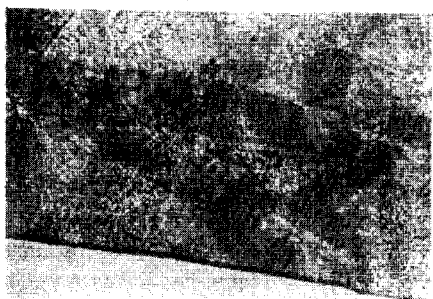
1a는 수지의 유동방향에 대응하고 1b는 수지의 유동방향에 수직한 방향으로 1a 폭방향의 금형치수와 성형품 치수의 비를 1a의 수축률로 하고 1a 방향에서 아래면 (300×240 mm면)에 수직한 방향의 내측방향의 휘어진량을 1a의 warpage로 하였다. 1b에 있어서도 동일하게 정의하였다. 2.5 °C/min의 냉각속도와 수냉법(냉각속도 \approx 100 °C/min)를 이용한 해석결과와 휨, 수축률이 측정 data와 일치



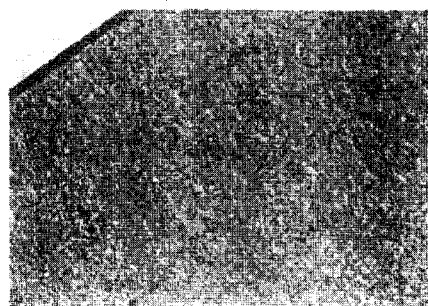
a)Wall (near channel for cooling media)
Cooling rate 2.5 °C/min



b)Wall (near channel for cooling media)
Water cooling method



c)Center
Cooling rate 2.5 °C/min



d)Center
Water cooling method

그림 22. Photographs of PVT measurement samples.

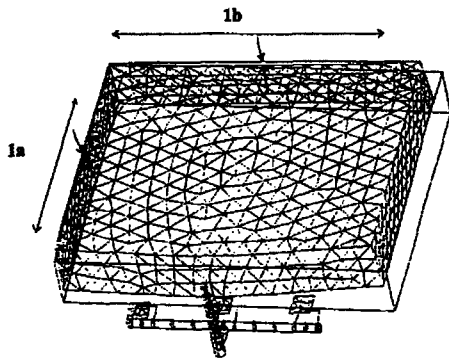


그림 23. Part geometry with finite element mesh.

표 2. Comparison between Experimental and Simulated Results

	Cooling Rate (°C/min)	Shrinkage (%)		Warpage (mm)	
		1a	1b	1a	1b
Ex-periment	-	1.2	1.6	1.2	0.8
Simula-tion	2.5	3.0	5.0	2.8	3.1
	Water cooling ≈ 100	1.0	2.5	1.8	1.3

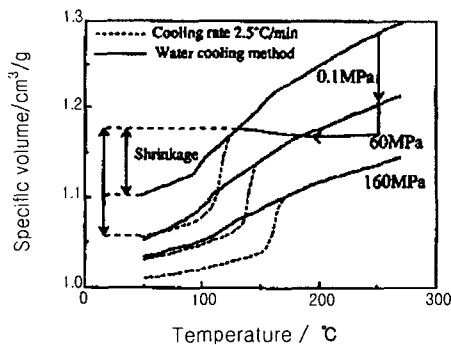


그림 24. PVT diagram (concept of shrinkage).

의해 PVT의 변화에 의한 수축률의 차이가 있어 저속냉각(2.5 °C/min)의 PVT data에서는 수축률이 크게 평가되기 때문이다. 수축률은 그림 24에 표시한 것과 같이 용융상태에서는 보압이 유지되어 60 MPa의 비체적 변화곡선을 따라 냉각이 일어나나 결정화가 시작되면 수축개시온도 (0.1 MPa)에 달하였을 때처럼 나타나게 되는데 이는 gate에서의 냉각으로 고화가 일어나 보압이 감소하여 상압의 냉각곡선을 따라 냉각이 일어나기 때문에 실제에서는 수축률이 감소하게 되는 것이다.

또한 PVT 측정을 위한 시료의 양을 줄인다면

시료 내외부의 온도분포의 영향도 줄일 수 있으므로 이에 대한 고려도 필요하다. 그러므로 현재 CAE를 이용한 simulation시 이에 대한 보정을 하여 치수해석을 하여야 한다.

5. 결 론

PVT 데이터는 사출성형, 압축성형, 압출 등의 분야에서 냉각, 보압, 잔류응력의 계산에 사용될 수 있을 뿐 아니라 C-Mold를 이용한 몰드 디자인에 필요한 기초 데이터를 제공해 준다. 또한 사출성형 simulation에 대한 영향에서 살펴보았듯이 실제 냉각속도에 근접한 데이터 값을 얻음으로 computer simulation으로 실제 몰드의 제작 전에 예상 몰드를 design할 수 있는 기초값을 제공해 줄 수 있으며 최근 많은 연구자들이 고압 하에서 semi-crystalline 고분자의 거동을 연구하는 등 사용이 늘어나는 추세에 있다. PVT 측정은 오래전부터 알려진 측정법이지만 고분자 물성 연구에 중요한 부분이므로 그 응용 분야가 확대될 것으로 전망한다.

참 고 문 헌

1. P. Zoller, "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", eds. by H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, and G. Menges, vol. V, p. 69-78, John Wiley & Sons, New York, 1986.
2. A. Quach and R. Simha, *J. Appl. Phys.*, **42**, 4592 (1971).
3. J. G. Curro, *J. Macromol. Sci., Revs, Macromol. Chem.*, **11**, 321 (1974); S. K. Bhateja and K. D. Pae, *J. Macromol. Sci., Revs, Macromol. Chem.*, **13**, 77 (1975).
4. P. J. Flory, R. A. Orwoll, and A. J. Vrij, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 3507 (1964).
5. R. Simha and T. Somcynsky, *Macromolecules*, **2**, 342 (1969) ; R. Simha, *Macromolecules*, **10**, 1025 (1977).
6. R. Simha and R. K. Jain, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **16**, 15 (1978).
7. I. C. Sanchez and R. H. Jain, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **15**, 71 (1977).
8. P. A. Rodgers, *J. Appl. Polym. Sci.*, **48**, 1061 (1993).
9. J. C. Won, R. Fulchiron, A. Douillard, B. Chabert,

- J. Varlet, and D. Chômier, *Polym. Eng. Sci.*, **40**(9), 2058 (2000).
10. H. Zuidema, G. W. M. Peters, and H. E. H. Meijer, *J. Appl. Polym. Sci.*, **82**, 1170 (2001).
 11. J. Brandrup and E. H. Immergut, ed., "Polymer Handbook", John Wiley & Sons, New York, 1975.
 12. P. Wendisch, *Kunststoffe Plast Europe*, **11**, 1730 (1996).
 13. J. He, Y. A. Fakhreddine, and P. Zoller, *J. Appl. Polym. Sci.*, **45**, 745 (1992).
 14. M. Lei, C. G. Reid, and P. Zoller, *Polymer*, **29**, 1784 (1988).
 15. J. C. Won, R. Fulchiron, A. Douillard, B. Chabert, J. Varlet, and D. Chômier, *J. Appl. Polym. Sci.*, **80**, 1021 (2001):
 16. D. W. Ihm and J. A. Cuculo, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **20**, 1847 (1982).
 17. C. Angeloz, R. Fulchiron, A. Douillard, B. Chabert, R. Fillit, A. Vautrin, and L. David, *Macromolecules*, **33**, 4138 (2000).
 18. J. D. Hoffman and J. J. Week, *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, **66A**, 13 (1962).
 19. J. I. Lauritzen and J. D. Hoffman, *J. Appl. Phys.*, **44**, 4340 (1973).
 20. J. D. Hoffman, G. T. Davis, and J. I. Lauritzen, "Treatise on Solid State Chemistry", ed. N. B. Hannay., vol 3, ch. 7, Plenum Press, New York, 1976.
 21. S. Imamura, Y. Mori, T. Kaneta, and K. Kushima, *Kobunshi Ronbunshu*, **53**(11), 693 (1996).