

사출성형된 고분자 블렌드의 형태학적 상구조 예측

손 영 곤

공주대학교, 신소재공학부

(2004년 7월 15일 접수, 2004년 9월 9일 수정 및 채택)

The Prediction of Phase Morphology of Injection Molded Polymer Blends

Younggon Son

Advanced Materials Science and Engineering, Kongju National University,
Kongju, Chungnam 314-070, Korea

(Received July 15, 2004, Revised and Accepted September 9, 2004)

요약 : 사출성형된 고분자 블렌드의 형태학적 상구조를 실험 및 이론적인 방법으로 연구하였다. 실험적인 연구로서, 형태학적 상구조에 미치는 사출속도, 사출온도 효과를 조사하였다. 이를 통하여 고분자 블렌드로 제조된 사출성형품에서 두께 위치에 따른 형태학적 상구조 변화를 뚜렷하게 관찰할 수 있었으며, 사출성형품 표면에 분산상이 가늘고 길게 변형되어있는 스키inz, 그 안 쪽에 분산상이 다소 크고 변형이 되어있는 서브스킨inz 및 사출성형품의 중심에 위치하고 분산상의 변형이 전혀 없는 코어영역이 존재함을 알 수 있었다. 실험적인 연구 결과를 토대로 고분자 블렌드의 사출과정에서 형성되는 형태학적 상구조를 예측하는 계산 알고리듬을 제시하였다. 상업화된 사출성형 해석용 프로그램에서 얻은 유동장 정보와 유동장에서 분산상의 거동에 관한 이론 및 실험식을 조합하여 사출성형된 고분자 블렌드의 형태학적 상구조를 예측할 수 있었다. 제시된 계산 알고리듬으로 사출온도 및 사출속도에 의한 형태학적 상구조의 변화를 잘 예측할 수 있었다.

ABSTRACT : Morphology of injection molded polymer blend was investigated by experimental and theoretical approach. In experiments, the effects of injection speed and injection temperature on the morphology of injection molded MPPO/Nylon 6 blend were investigated. The morphology distribution across the part thickness was clearly observed in injection molded blend. We could observe several distinct regions across the thickness of molded part: skin layer, subskin layer and core region. The skin layer where the dispersed phase is fine and highly deformed to the flow direction is observed to be located near the part surface. The subskin layer located at inner region of the skin layer also observed. In the subskin layer, the dispersed phase is coarser than that of skin layer and deforms to the flow direction. Based on the experimental results, the calculation scheme to predict the morphology of injection molded polymer blend was suggested. The morphology of injection molded polymer blend could be predicted in corporation with the result of flow analysis obtained from commercial software for injection molding process and the theory of drop behavior under the flow. The suggested calculation scheme could predict the effect of injection conditions on the morphology of injection molded parts.

Keywords : injection molding, blend, flow analysis, simulation

[†] 대표저자(e-mail : sonyg@kongju.ac.kr)

I. 서 론

사출 성형은 고분자 재료를 성형하는 방법 중 가장 많이 쓰이는 방법이다. 사출성형은 복잡한 형상의 제품을 경제적으로 만들 수 있기 때문에 가전제품, OA기기, 자동차 부품 등 다양한 분야의 플라스틱 가공에 적용되고 있고, 사출성형으로 제작된 고분자 부품은 기존에 목재 및 금속 등으로 제작했던 많은 부품들을 대체하고 있다.^{1,2}

사출성형 제품을 생산하기 위해서는 제품 개발 초기에 여러 단계의 시행오차를 겪게된다. 제품 설계단계에서는 경험적으로 재료의 특성을 고려하여 리브 보스 및 제품의 두께를 결정한다. 이를 기준으로 금형 설계 및 금형 제작이 이루어 진 후 시험 사출을 하게 된다. 보통의 경우 한 번에 만족할 만한 양질은 제품을 얻지 못하고, 여러 차례의 금형을 수정 및 사출 조건의 조정을 행한 후 본격적인 양산에 들어가게 된다. 때로는 금형 수정만으로 원하는 품질의 제품을 얻지 못할 때도 많으며, 이 때에는 제품 설계 단계에서 다시 시작해야 한다.

제품 개발 초기 단계에서는 사출 조건, 제품 두께, 리브의 형상 등 여러 가지 결정해야 할 인자가 많는데, 모두 제품 품질에 큰 영향을 미친다. 최근 까지는 주로 경험 또는 간단한 식에 의존하여 이러한 인자들을 결정해왔다. 사출성형에 관련된 연구는 직접 혹은 간접적으로라도, 모두 이러한 인자들을 어떻게 조정하면 양질의 제품을 얻을 수 있을까 하는 답을 찾는 과정이라고 할 수 있다. 따라서 사출관련 연구의 최종 목표는 제품을 만들기 전에, 모든 인자들을 고려하여 최종 제품의 성능 혹은 품질을 미리 예측하는 일이라고 할 수 있다. 이러한 일이 가능하다면 제품 개발 단계의 시행오차를 줄여 개발 시간을 절감할 수 있고 좀 더 싼 값으로 제품을 생산 할 수 있을 것이다.

제품의 품질 또는 성능을 판단하는 기준은 여러 가지가 있을 수 있겠지만 그 중 한 예로서 사출성형된 고분자 블렌드의 기계적 강도를 예측하기 위해 필요한 연구다음과 같을 것이다. 우선 금형의 캐비티 내에서 일어나는 고분자의 유동에 대한 정보 및 온도에 관한 정보가 필요할 것이다. 이에 관

련된 연구는 지난 20년 동안 활발히 이루어져 왔다.³⁻⁵ 현재는 사출 성형 공정에서 캐비티 내부를 흐르는 고분자의 유동 형태, 시간에 따른 전단율의 변화, 온도 변화 등을 계산하는 전산기 모사 프로그램도 상업화되어 있어서 실제의 제품 개발 단계에서 활발히 쓰이고 있다.

또한 유동장 하에서 고분자의 미시 구조 형성에 관련한 연구가 필요할 것이다. 각 상의 결정화도, 분자 배향 정도 및 각 상이 이루는 형태학 등을 예측할 수가 있어야 한다. 최종적으로 고분자의 미시구조와 사출물의 기계적인 강도의 관계를 명확히 알아야 사출 성형품의 기계적 강도 예측이 가능할 것이다.

이 연구에서는 그 중 일부분인 사출물의 형태학을 계산하는 방법을 제시하고자 한다. 현재까지 고분자 블렌드 사출물의 형태학을 계산한 시도는 전혀 없었다. 압출 공정에서 이성분계 고분자 블렌드의 분산상의 크기를 예측하고자 하는 연구는 몇몇이 있었다.⁶⁻¹⁰ 이 연구들은 압출기 배럴 내부의 유동장을 계산하고, 현재까지 알려진 전단 유동장 하의 이성분계 유체 혼합체(mixture)의 거동에 관한 연구를 조합하여 최종 압출물의 분산상 크기를 계산하는 것이었다. 이들 연구들의 주된 관심 사항은 압출된 펠렛에서 분산상의 크기 때문에 분산상의 변형은 고려하지 않았다. 또한 압출 공정은 평형상태에서 조업되기 때문에 시간에 따른 변화는 고려하지 않아도 된다.

그러나, 사출공정은 기본적으로 비 평형상태의 공정이고 사출 성형품에서 분산상의 변형정도가 중요한 고려의 대상이 된다. 본 연구에서는 Huneault 등⁹이 연구한 압출공정의 이성분계 형태학 계산의 방법중 일부분을 수용하였고, 분산상의 변형에 관한 알려진 연구들을 이용하여 최종 형태학을 계산하였다.

II. 이 론

본 연구에서 고분자 블렌드 사출물의 형태학 계산은 다음과 같은 방법으로 하였다. 먼저 사출공정의 충진 및 냉각단계에서 시간에 따른 유동장 및

온도장을 계산하였다. 그리고 현재까지 많이 알려진 유동장에서 이성분계 유체의 거동에 관한 연구를 조합하여 최종적인 형태학을 계산하였다.

1. 유동장 정보

충진 및 냉각 단계의 캐비티 내부의 유동 및 온도에 관한 정보는 상업화된 사출 성형 해석 프로그램인 MoldFlow를 사용하여 얻었다. 그러나, 이 프로그램은 캐비티내의 유동을 Hele-Shaw flow가정을 사용하여 계산한 것으로 유동선단의 분수흐름을 고려하지 않는다.¹¹ 따라서 MoldFlow를 이용하여 얻은 유동장은 고화층위의 전단 흐름에 의한 서브스킨 층의 형성을 계산하기 위한 정보로 쓰였다.

스킨층의 형태학은 유동선단의 분수흐름에 의해 형성되기 때문에 유동선단의 유동장은 Bhattacharji 등이 계산한 근사 해석 해를 이용하였다.¹² 그들은 등온 상태의 뉴톤성 유체에서 정상상태의 분수 유동장 (fountain flow field)을 계산하여 다음과 같은 근사 해석 해를 구하였다.

$$u = \bar{u}(1 - 2\alpha^2)[1 - \exp(-\sqrt{6\beta^2})] \quad (1)$$

$$v = \frac{\sqrt{6}}{2} \bar{u} \alpha (1 - \alpha^2) \exp(-\sqrt{6\beta^2}) \quad (2)$$

$$\alpha = \frac{y}{H}, \quad \beta = \frac{x}{H}$$

여기에서, u : 사출 방향의 속도

v : 사출의 수직 방향의 속도

\bar{u} : 평균 유속

x : 사출 방향의 위치

y : 사출 수직 방향의 위치

H : 캐비티의 두께

사출 공정의 유동은 비등온 비정상 상태지만 유동 선단 근처에서는 두께 방향의 온도 편차는 크지 않아 등온 가정에서 구한 식을 적용하기에 큰 무리는 없을 것으로 생각된다. 그리고 고분자의 접도가 일반적으로 아주 높고 사출물의 두께가 얕으므로 충진 단계에서 유동장의 레이놀즈 수가 매우

크다. 따라서 시간 향을 무시할 수 있고 정상상태 가정의 해도 실제와 많이 다르지 않을 것으로 생각된다. 이렇게 두 가지 방법으로 사출공정의 충진 단계 및 냉각 단계의 온도장 정보를 구하였다.

2. 형태학 계산

2.1 전단흐름에 의한 영역

Figure 1에 코어 영역 및 서브스킨 층의 형태학 계산 방법을 설명하기 위한 그림을 나타냈다. MoldFlow의 유동장 계산에서는 캐비티의 두께 방향으로 등 간격의 그리드(grid)로 나누고 흐름 방향으로는 간격이 각기 다른 유한 요소 (finite elemt)로 공간을 분할하여 계산을 한다. 형태학 계산에 필요한 정보는 시간에 따른 고분자 용융체의 온도, 전단율 및 속도이다. Figure 1(b)에서 절점(node) 0은 게이트 위치를 나타낸다. 게이트로 유입되는 분산상의 크기 및 변형 정도는 알고 있으므로 (경계조건) 분산상들이 다음 절점까지 가는 동안 일어나는 일을 알 수 있으면 순차적으로 모든 절점에서의 분산상 크기 및 변형 정도를 계산 할 수 있다.

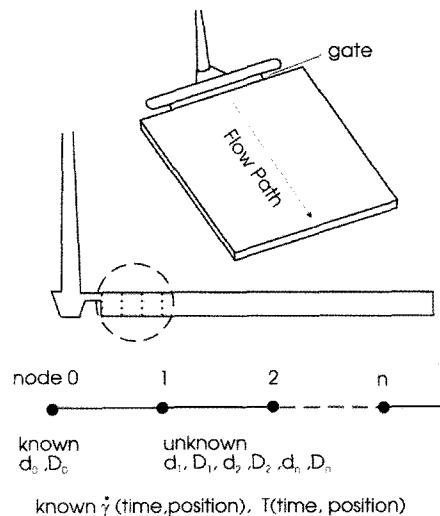


Figure 1. Schematic representation of the calculation scheme in this study.

2.2 유동 선단에 의한 영역

스킨 층의 분산상들은 캐비티의 중심을 따라 흘러왔기 때문에 유동 선단에 진입하기 전 전단

흐름에 의한 변형 및 파괴가 없다고 생각할 수 있다. 따라서 유선을 따라 가면서 유체의 속도 및 신장률 (elongational rate)을 알 수 있으므로 신장 유동에서 생성되는 스키충의 형태학을 계산할 수 있다.

2.3 배럴 - 스프루 영역에서 분산상의 파괴

사출성형기내의 배럴 - 스프루 영역의 수축 형상 (contraction geometry)에는 연신흐름에 의한 분산상의 파괴가 일어난다. Van der Reyden 등¹³은 Figure 2에 나타낸 것 같은 conical flow에서 단일 액적 (drop)의 거동에 관하여 연구하였다. 그들의 연구에 의하면 액적이 원뿔형상 (conical geometry)를 통과하였을 때의 변형은 다음과 같다.

$$D = \frac{L - B}{L + B} = \frac{9\epsilon F_{33}}{4(1 + \frac{3}{4}3F_{33})} \quad (3)$$

$$\epsilon F_{33} = \frac{5(19\lambda + 16)}{171\lambda(\lambda + 1)} e^{\vartheta} (E_1(Q) - E_1(Q_1)) \quad (4)$$

$$Q_{(i)} = \frac{40}{57\lambda We_{(i)}} \quad \text{and} \quad We_{(i)} = \frac{\eta_m R \dot{\gamma}_{e(i)}}{\sigma} \quad (5)$$

$$\dot{\gamma}_{e(i)} = \frac{4\phi'}{\pi \tan^2 \alpha_c (z_0 - z)^3} \quad (6)$$

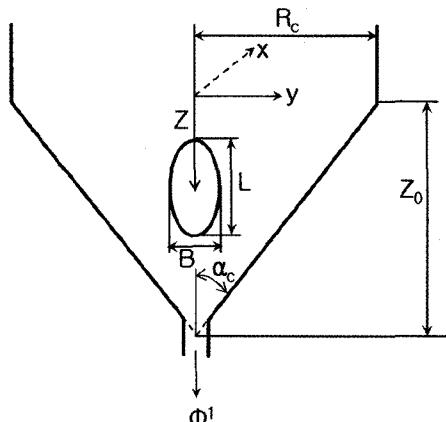


Figure 2. Geometry and coordinates in conical flow.

여기에서 ϕ' : flow rate

α_c : cone angle

z_0 : length of cone

D : deformation factor

L : 변형된 액적의 장축의 길이

B : 변형된 액적의 단축의 길이

위에 나타낸 식들에 의해 분산상들이 스프루로 밀려들어가는 위치에서의 분산상의 변형정도를 계산 할 수 있다. 그러나 이식에 의해서는 분산상의 크기는 계산 할 수 없다. Han 등¹⁴의 연구에 의하면 액적이 conical flow를 통과 할 때 길게 변형을 했다가 conical flow를 통과한 직 후 여러 개의 작은 액적들로 분리가 된다고 하였다. Grace¹⁵의 연구에 의하면 액적이 유동장에서 변형을 하다가 일정한 정도의 변형 이상에서 작은 여러 개의 작은 액적으로 분리가 된다고 하였다. 그리고 그 파괴가 일어나는 변형의 정도는 모세관 수와 절도비의 함수가 됨을 관찰하였다. 이 연구에서는 식 (4)에 의해 분산상의 변형 정도를 계산하고 변형 정도가 Grace의 연구에 의한 특정 변형정도 보다 클 경우는 Grace의 실험식에 의해 분산상의 크기를 결정하고 그 보다 적을 때는 모세관 불안정 원리에 의해 분산상의 크기를 계산 하였다.

3. 유동장에서 분산상의 거동

3.1 전단 유동장에서의 거동

전단 유동장에 있는 단일 액적(single drop)의 거동은 많은 연구자들에 의해 이론적으로 또는 실험적으로 연구되었다. 가장 초기의 연구로는 Taylor의 연구가 있다.¹⁶ 그는 Einstein의 연구를 확장하여 뉴톤성 유체에 떠있는 단일 액적의 변형을 계산하고 실험과 비교하였다. 액적의 변형이 아주 적게 일어나는 흐름이 매우 약한 영역에서 액적의 변형은 액적의 표면에 가해지는 수력학적 힘과 표면력 (surface force)의 비와 분산상과 연속상의 절비비로 표현 할 수 있었다. 그가 가정한 계면력이 우세하

고 ($\frac{\eta_m R \dot{\gamma}}{\sigma} \ll 1$) 절도비, $\lambda = O(1)$ 인 영역에서 액적의 변형은 다음과 같음을 구할 수 있었다.

$$D = \frac{L - B}{L + B} = \frac{\eta_m R \dot{\gamma}}{\sigma} \frac{(19\lambda + 16)}{(16\lambda + 16)}, \quad \alpha = 45^\circ \quad (7)$$

윗 식에서 L과 B는 각각 변형된 액적의 장축과 단축이며 α 는 장축과 흐름방향이 이루는 각도이다. 윗 식은 점도비가 $0.1 < \lambda < 1$ 인 범위에서 실험 값과 잘 일치한다고 알려져 있다. 그는 또한 점도비가 아주 큰 영역에서는 액적의 변형은 다음과 같음을 유도하였다.

$$D = \frac{5}{4\lambda}, \quad \alpha = 0^\circ \quad (8)$$

그는 계면에서 연속상과 분산상의 최대 압력차가 Laplace 압력 $2\sigma/R$ 과 같다고 가정하여 액적이 파괴되는 조건을 유도하였다. 그가 유도한 액적이 파괴되는 임계 전단률 또는 임계모세관 수는 다음과 같다.

$$\dot{\gamma}_c = \frac{\sigma}{2\eta_m d} \left(\frac{16\lambda + 16}{19\lambda + 16} \right) \text{ or } Ca_c = \frac{16\lambda + 16}{19\lambda + 16} \quad (9)$$

Cox¹⁷는 Talyor의 이론을 확장하여 액적의 변형을 다음과 같이 유도하였다

$$D = \frac{5(19\lambda + 16)}{4(\lambda + 1)\sqrt{(19\lambda)^2 + (20/Ca)^2}} \quad (10)$$

이 식은 $Ca \rightarrow 0$ 이거나 $\lambda \rightarrow \infty$ 일 때 Taylor의 식과 같아진다. 이 두 연구들은 액적의 변형이 아주 적은 영역에서 액적의 변형도 D를 인자로 하여 $D = O(1)$ 까지를 섭동법 (perturbation)으로 전개한 경우들이다.

그 이후 많은 연구자들에 의해 더 높은 차원까지의 해가 구하거나, 액적의 농도가 더 높은 경우에 적용되는 식들이 구해졌으나, 대부분의 경우 실제 실험값과는 위의 두 결과 보다 덜 일치한다고 알려져 있다.¹⁸⁻²² 이 연구들을 종합해 보면 액적의 거동은 점도비 및 모세관 수에 의존함을 알 수 있다. 따라서 이 연구에서 쓰인 계산에서는 다음과

같이 영역을 나누어 분산상의 변형 및 파괴를 계산하였다.

(i) $Ca_r (= Ca/Ca_{cr}) < 1$: 분산상이 파괴되지 않고 변형만을 한다. 변형을 계산하기 위한 식은 Cox식 (10)을 이용하였다. 그러나, 이 식은 변형이 아주 적은 영역($Ca \ll 1$)에서만 잘 적용되는 식이고 모세관 수가 1에 가까워지면 실험치보다 훨씬 큰 값으로 계산이 된다.¹⁹⁻²¹ Grace는 실험에 의해 분산상이 파괴될 때의 변형도 D를 측정하였다. 따라서 이 연구에서는 $Ca < Ca_c$ 인 범위의 분산상의 변형도를 Cox의 식과 Grace의 실험결과를 조합하여 계산하였다. 즉 Cox의 식에 의해 계산한 변형도가 Grace의 실험치보다 적으면 Cox의 식에 의해 변형도를 계산하고 그 보다 작을 때는 Grace의 실험치를 취하였다.

(ii) $Ca_r (= Ca/Ca_{cr}) > 1$: 모세관 수가 임계 모세관 수보다 큰 경우에는 분산상의 파괴가 일어난다. 그러나, 바로 파괴가 일어나지 않고 일정 시간 동안 변형을 계속 하다가 분산상의 변형도가 일정한 수준이상이 되면 파괴가 일어난다고 한다. 이때 변형이 유지되는 시간은 점도비와 모세관수의 함수가 된다. Grace 등은 실험적으로 이 변형이 유지되는 시간을 측정하였고 Huneault 등은 그의 실험 data로 부터 다음과 같은 실험식을 구하였다.²³

$$t_b = \left[\frac{\eta_m \ln 20}{\sigma \Omega(X_m, \lambda) \dot{\gamma}^{1/2}} R \right]^{2/3} \quad (11)$$

여기서의 변수들은 모세관 불안정 기구(capillary instability mechanism)에서 쓰이는 변수와 같으면 뒤에 다시 설명이 된다. 이 때의 변형은 연속상의 흐름에 그대로 순응하는 (affine deformation) 형태를 따르면 다음의 식으로 나타낼 수 있다.²⁴

$$D = \frac{(1+\gamma^2)^{1/2} - (1+\gamma^2)^{-1/4}}{(1+\gamma^2)^{1/2} + (1+\gamma^2)^{-1/4}} \quad \text{where } \gamma = \dot{\gamma} t \quad (12)$$

Elemams의 연구에 의하면 액적의 변형은 $Ca > 2Ca_c$ 인 경우 윗 식을 따르나, $Ca_c < Ca < 2Ca_c$ 의 범

위에서는 윗 식에서 계산한 변형도의 값보다 적은 것으로 나타나 있다. 따라서 본 연구에서는 모세관 수가 임계모세관 수보다 큰 경우를 2가지로 나누어 계산 하였다. $C_{a_c} < Ca < 2C_{a_c}$ 에서는 분산상이 여러 개의 분산상으로 분리된 후 외부 유동장에 의해 변형된다고 가정하였다. 분리된 갯수는 새로 형성된 분산상의 크기로 계산한 Ca 수가 C_{a_c} 보다 작아지는 최대 정수 값으로 취하였다. 그리고 파괴가 이루어진 후 각각의 분산상들은 $Ca < C_{a_c}$ 영역의 거동과 같다고 가정하여 계산하였다. $Ca > 2C_{a_c}$ 에서는 식 (11)과 (12)에 의해 분산상의 거동을 계산하였다.

3.2 신장 유동장에서의 거동

신장 유동에서도 액적의 거동은 모세관 수에 따라 다른 것으로 알려져 있다. 모세관 수 (Ca)가 임계 모세관 수(C_{a_c})보다 작을 때는 변형만이 있고 파괴는 없다. 본 연구에서는 이 영역의 분산상의 변형을 다음과 같은 신장 유동하의 Cox식을 이용하여 계산하였다.

$$D = 2Ca \left(\frac{19\lambda + 16}{16\lambda + 16} \right) \quad (13)$$

모세관 수 (Ca)가 임계 모세관 수(C_{a_c})보다 클 때는 전단 유동과 마찬가지로 신장 유동에서도 순응 변형 (affine deformation)을 유지하다가 여러개의 작은 분산상들로 분리된다. 사출공정에서 고분자가 유동 선단의 신장 유동장에 머무르는 시간이 극히 짧고 빨리 금형 벽면에 고착되어 고화 되므로 본 연구에서는 신장 유동장에서의 분산상의 파괴는 고려하지 않았다. 분산상의 변형은 Kalb 등이 유도한 식을 이용하였다.²⁵ 그들은 신장 유동에서 Ca 수가 아주 큰 경우 분산상의 순응 변형은 다음과 같이 됨을 유도하였고 실험 값과 잘 일치함을 보였다.

$$\ln \left(\frac{l}{l_0} \right) = \frac{5 \dot{\varepsilon}_m t}{2(2\lambda + 3)} \quad \text{when } D < 0.5 \quad (14a)$$

$$\frac{\dot{\varepsilon}_d}{\dot{\varepsilon}_m} = \frac{1}{\frac{4\lambda}{\alpha^3} \left\{ \ln \frac{4\alpha^2}{\alpha + 1} - \frac{3}{2} \right\} + 1} \quad \text{when } D > 0.5 \quad (14b)$$

여기서 l, l_0 는 시간 t 및 초기의 분산상의 길이, $\dot{\varepsilon}_d, \dot{\varepsilon}_m$ 는 각각 분산상 및 연속상의 신장율이며 α 는 $1/2R$ 이다. 윗 식을 수치 해석적인 방법으로 풀면 분산상의 순응 변형을 구할 수 있다.

4. 임계 모세관 수 (Critical Capillary Number)

전술한 바와 같이 분산상의 거동은 모세관 수가 임계 모세관수보다 클 때와 작을 때의 거동이 전혀 다르다. 이 임계모세관 수는 점도비의 함수이며 여러 연구자들이 실험적으로 또는 이론적으로 많이 연구하였다. 그중 본 연구에서는 Brujin이 여러 연구자들의 실험 값을 취합하여 만든 다음과 같은 실험식을 이용하였다.²⁶

$$\log \left(\frac{Ca_c}{2} \right) = -0.506 - 0.0994 \log \lambda + 0.124 (\log \lambda)^2 - \frac{0.115}{\log \lambda - 0.611} \quad (15a)$$

for shear flow

$$\log \left(\frac{Ca_c}{2} \right) = -0.64853 - 0.02442 \log \lambda + 0.02221 (\log \lambda)^2 \quad (15b)$$

for elongational flow

5. 정지 상태(quiescent state)에서 분산상의 거동

유동에 의해 변형된 분산상들은 흐름이 정지하면 완화가 되는데, 이때 변형된 정도에 따라 2가지의 유형으로 거동이 달라진다. Stone 등은 유동장에서 분산상의 변형을 준 후 흐름을 정지시켜 분산상의 거동을 관찰하였다.²⁷ 그는 분산상의 변형이 임계 변형율 이상일 때 분산상은 파괴되었고 그 이하에서는 시간이 지남에 따라 변형된 분산상이 구형으로 되돌아감을 관찰하였다. 이때의 임계

변형율은 점도의 함수가 된다. 본 연구에서는 충진이 끝난 시점에서 분산상의 변형율을 기준으로 모세관 불안정 기구에 의한 분산상의 파괴와 파괴 없이 구형으로 돌아가려는 완화의 2 가지 거동으로 형태학을 계산하였다.

5.1 모세관 불안정 기구 (capillary instability mechanism)

Tomotika는 Rayleigh의 이론을 발전시켜 정지 상태의 뉴튼 유체 내에 있는 액체 봉(liquid cylinder)의 파괴 현상에 관한 이론 식을 전개하였다.²⁸ 초기에 직경 R_0 인 봉의 표면에 브라운 운동에 의한 진폭 a_0 , 파장 ω 인 \sin 파형의 요동이 있다. 이 때 진폭이 증가할 수록 봉의 표면적은 감소하므로 시간이 지남에 따라 계면에너지를 줄이기 위한 진폭의 요동이 커지게 된다.

그는 수력학적인 계산을 통하여 진폭의 증가는 다음과 같음을 유도하였다.

$$\alpha = \alpha_0 \exp(qt), \quad q = \frac{\sigma \Omega_m(\lambda, \omega)}{2\eta_m R_0} \quad (16)$$

α_0, α : 초기 및 시간이 t 일때의 thread의 진폭

주어진 점도비에서 가장 빠른 진폭 증가율에 해당하는 파장이 있으며, 결국 요동은 이러한 파장으로 진행이 된다. Elmendorf의 연구에 의하면 진폭 α 가 $0.81R_0$ 까지 되면 액체 봉은 작은 여러 개의 구형 액적으로 분리된다. 분리된 구형 액적의 크기는 $0.91\omega^{1/3}R_0^{2/3}$ 으로 된다.²⁹

5.2 완화 (relaxation)

변형된 분산상의 변형율이 임계값보다 작으면 분산상은 완화를 하여 시간이 경과한 후에는 구형으로 돌아간다. Luciani 등³⁰은 변형된 분산상이 구형으로 완화될 때의 시간에 따른 모양 변화로 부터 고분자 간의 계면 장력을 구하였다. 그들은 Rallison³⁻⁵이 유도한 유동장에서 액적의 거동을 나타내는 지베 방정식으로부터 다음과 같은 식을 유도하여 그들의 계면 장력 계산에 사용하였다.

$$D = D_0 \exp \left\{ - \frac{40(\lambda + 1)}{(2\lambda + 3)(19\lambda + 16)} \frac{\sigma}{\eta_m R} t \right\} \quad (17)$$

이 연구에서는 분산상의 완화를 웃 식으로 부터 계산하였다.

6. 계산의 순서도

Figure 3에 이 계산의 순서도를 나타냈다. 먼저 배럴-스프루 위치의 분산상의 파괴를 계산하여 금형 캐비티의 게이트 위치의 경계조건을 계산한다. 게이트에 유입되는 분산상들은 스프루의 중심을 따라 왔기 때문에 스프루에서의 파괴는 고려하지 않아도 될 것으로 생각된다. 이 계산에서는 고화층 위의 전단 흐름에 의한 형태학과 유동선단의 분수 흐름에 의한 형태학을 각각 계산하였다. 각 계산에서는 순서도에 나타낸 것처럼 각 위치에서 그리고 분산상의 크기 분률별로 해당되는 기구에 의한 파괴 및 변형을 계산한 후 최종적으로 평균치를 구하였다.

III. 실험

재료: 이 연구에서 쓰인 고분자 블렌드는 3성분계로 PS (polystyrene), PPO (polyphenyleneoxide) 및 Nylon 6의 3가지 고분자로 이루어져 있으나, PS와 PPO 완전히 섞이는 고분자 쌍이므로 본 연구에 쓰인 고분자 블렌드계는 두 상(two phase)을 나타냈다. 블렌드의 조성은 PPO:PS: Nylon 6 = 0.5:4.5:95 이었다. PS는 제일모직으로부터 입수한 상품명 STAREX HF2660이었고, 수 평균 분자량, Mn은 12×10^4 g/mol이었다. PPO는 아사히 케미칼에서 입수한 고유동 그레이드로 수 평균 분자량은 3×10^4 g/mol이었다. 나일론 6은 (주)코오롱의 상품명 KN-171로 수 평균 분자량은 3×10^4 g/mol이었다.

혼련: 각 재료의 혼합이전에 모든 재료를 90°C로 유지되는 공기 순환식 건조기에서 하루정도 건조시켰다. 혼련 작업은 Berstoff사의 교합 동회전 이축압출기 (intermeshing co-rotating twin screw extruder)에서 수행하였다. 압출기 스크류의 직경과 길이 / 직경비 (length-to-diameter ratio)는 각각 40 mm 와 34.5이었다. 모든 혼련 작업은 다음의 조건에서 수행되었다.

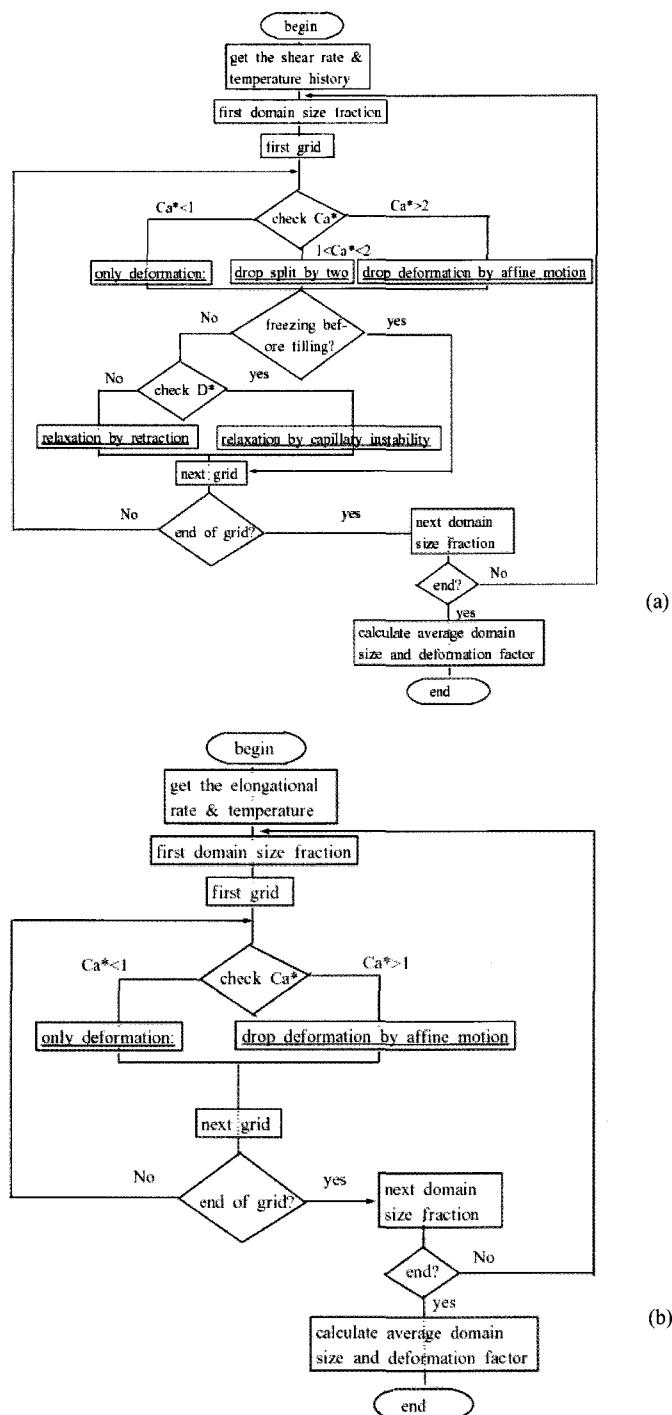


Figure 3. Flow chart demonstrating calculation scheme in this study: (a) shear flow (subskin layer and core region) and (b) elongational flow (skin layer).

밸온도 : 260 °C

스크류 회전속도 : 250 rpm

재료 공급 속도 (feeding rate) : 50 Kg/hr

유연 성질 측정 : 실험에 쓰인 블렌드의 점도를 모세관 점도기와 Rheometric Mechanical Spectrometer, RMS-800을 이용하여 측정하였다. 모세관의 직경과 길이 / 직경 비는 각각 1 mm와 32였다. RMS는 직경 25 mm 및 50 mm의 평판을 사용하여 변형률 10%의 동적 모드에서 수행되었다.

사출 성형 : 사출하기 전에 준비된 펠렛을 110°C로 유지되는 온풍 건조기에서 24시간 이상 건조한 후 건조된 펠렛을 금성사의 10온스 사출기를 이용하여 사각형 형상(길이 150 mm, 폭 150 mm 및 두께 3.2 mm)의 사출 시편으로 제조하였다. Figure 4는 본 연구에서 쓰인 사출 시편의 형상이다. 사출 성형 조건은 사출속도 (유량) 을 20.5 / 41 / 123 cm³ 와 사출 온도 240 / 270 / 300°C의 조합으로 하였다. 본 연구에서는 주로 사출 온도와 사출 속도의 두 인자를 고려하였다. 그 밖의 사출 조건은 다음과 같다.

금형 온도 = 80°C, 1차 보압 = 1240 Kgf/cm²,
2차 보압 = 1163 Kgf/cm²,

3차 보압 = 1085 Kgf/cm², 1차 보압 시간 = 1초,
2차 보압 시간 = 2초,

사출시간 = 6초, 냉각시간 = 25초,

스크류 회전률 = 100 rpm

형태학 분석 : 우선 사출 시편의 중앙 위치에서 작은 크기의 조각을 떼어낸 다음 Figure 4에 빛금으로 나타낸 단면을 만들었다. 단면은 사출시 흐름 방향으로, 다이아몬드 칼이 부착된 Reichert Jung Super Nova 마이크로톱을 사용하여 제작하였다. 단면 절삭 작업시 단면의 일그러짐을 방지하기 위하여 액체 절소를 담은 통으로부터 나오는 찬바람을 단열된 관을 통하여 시편에 쐬어 시편 주변의 온도를 약 -30°C로 유지하였다. 다이아몬드 칼의 이동 속도는 1 mm/sec였다. 절삭된 단면의 가장자리 즉 사출물의 표면 근처의 형태학은 정확히 관찰하기가 매우 어려웠는데, 절삭 작업시 이 위치가 쉽

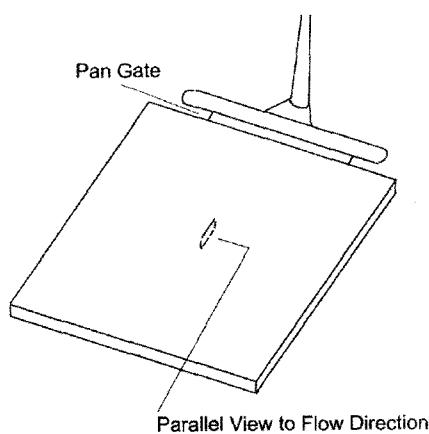


Figure 4. The geometry of injection molded part used in this study

게 깨지거나, 단면의 일그러짐이 쉽게 발생했기 때문이다. 따라서 단면을 제조한 후 표면의 형태학이 깨끗하게 나을 때까지 절삭과 형태학 관찰의 과정을 반복하였다. 일반적으로 절삭된 단면의 광택이 높을 수록 깨끗한 이미지의 SEM사진을 얻을 수 있었다. 이렇게 제작된 파단면 및 절삭면을 클로로포름이 들어 있는 비이카에 5분간 담가 분산상을 추출한 후, 다시 새 용액이 든 비이카에 담가 초음파 세척기에서 재차 추출하였다. 분산상이 추출된 시편을 건조기에서 충분히 건조 시킨 후 BIO-RAD coater로 관찰면에 금을 증착시켰다. 증착된 시편은 20 kV로 작동되는 JEOL 840A 주사 전자 현미경에서 형태학을 관찰하였다. 각 사출 시편마다 10~15 장의 SEM사진을 두께 위치에 따라 얻었다. 이미지 분석 컴퓨터 프로그램 (Image Pro+)을 이용하여 SEM사진을 처리하여 분산상의 크기 및 변형 정도를 측정하였다. 한 장의 SEM사진에는 보통 100~300 개의 분산상이 관찰되었는데, 분산상의 크기 및 변형정도는 각 분산상들의 수 평균값을 취하였다.

IV. 결과 및 토론

1. 물성값

계산에 필요한 물성값들을 Table 1에 나타냈다. 이 중 열전도도와 계면장력을 제외한 모든 물성값

Table 1. Material data used in the calculation of morphology.

Properties	Values	Reference
Viscosity of blends	temperature(°C) 240	Moldflow's 6 parameter model
	shear rate(1/s) 1000	
	viscosity(Pa.s) 177.8	
	240 100 206.5	
	260 1000 113.8	
	260 10000 38.0	
Viscosity of dispersed phase	280 100 114.8	Cross model
	280 1000 92.9	
Viscosity of matrix phase	$\eta_r = 1545.2 \text{ Pa.s}$	Cross model
	$T_r = 543 \text{ }^{\circ}\text{K}$	
	$E_v/R = 25545 \text{ }^{\circ}\text{K}$	
	$n = 0.3716$	
Density Specific heat Thermal conductivity	$\tau = 293682 \text{ Pa}$	[32, 33]
	$\eta_r = 197 \text{ Pa.s}$	
	$T_r = 513 \text{ }^{\circ}\text{K}$	
	$E_v/R = 13699 \text{ }^{\circ}\text{K}$	
Interfacial tension	$n = 0.3083$	
	$\tau = 24489.9 \text{ Pa}$	
Density	960 Kg/cm ³	
Specific heat	2546 J/Kg°C	
Thermal conductivity	0.204 W/m°C	
Interfacial tension	19 mN/m	

$$* \text{cross model: } \eta(\dot{\gamma}, T) = \frac{\eta_0(T)}{\left[1 + \left(\frac{\eta_0(T) \dot{\gamma}}{\tau} \right) \right]}, \quad \eta_0(T) = \eta_r \exp \left[\frac{E_v}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_r} \right) \right]$$

은 실측한 값이다. 열전도도는 Nylon 6의 값(0.21 W/m°C³²)과 PPO / PS (무게비 1/9)의 값(0.15 W/m°C³³)의 무게 평균치를 사용하였다. 계면장력의 경우 PPO에 관련된 값은 찾을 수가 없었다. 계면장력 뿐 아니라 표면장력, 극성 및 비극성 표면장력 등의 값도 찾을 수가 없어서 계산으로 구할 수도 없었다. 동일한 조성의 PPO / Nylon 6 및 PS / Nylon 6의 블렌드의 분산상을 관찰한 결과 PPO의 점도가 높음에도 불구하고, 분산상인 PPO의 크기가 PS의 것보다 적은 것으로 관찰되었고, 이로서 PPO 와 Nylon 6의 계면장력은 PS와 Nylon 6의 계면장력보다 적은 것으로 추측되었다. PS / Nylon 6

의 계면장력은 문헌에 의하면 20 mN / m³⁴이다. PPO / Nylon 6의 계면장력이 5~15 mN / m정도의 값을 가진다고 가정하면 두 계면장력의 무게 평균치로부터 블렌드의 계면장력은 18.5~19.5 mN / m정도의 값을 갖게된다. 따라서 이 연구에서는 계면장력을 19 mN / m로 가정하여 계산하였다.

2. 계산 결과

Figure 5에 블렌드의 사출성형품 내부 형태학적 상구조 계산 결과를 나타냈다. 사출성형품 표면에 분산상의 변형이 매우 높은 스키너를 계산상으로 예측할 수 있었고 그 안쪽에 변형의 국부 최대치

가 있는 서브스킨층 그리고 중심에는 분산상의 변형이 거의 없는 코어영역을 계산으로 예측할 수 있었다.

사출속도에 의한 형태학적 상구조 변화도 예측할 수 있었다. Figure 5에서 볼 수 있듯이 사출속도의 증가에 의해 전반적인 변형도가 증가했으며 서브스킨층이 사출성형품 표면쪽으로 이동하였다. 사출온도가 240°C 일때는 계산으로 구한 변형비가 실험치보다 크게 나타났으나, 사출온도가 높을수록 분산상의 변형비는 실험치 보다 낮은 것으로

계산되었다.

스킨층의 분산상의 변형은 사출온도 및 사출속도에 의해 거의 변하지 않는 것으로 계산되었다. 이 계산에서 신장유동에 의한 분산상의 변형은 앞에서 설명한 바와 같이 모세관 수에 따라 두 가지 유형으로 나누어 계산 했는데, 대부분은 순응변형에 속했다. 순응변형에서는 신장을 위해 분산상의 변형정도가 결정되는 것이 아니라 시간과 신장을의 곱인 변위가 변형에 직접 관련이 있다. 신장을 높으면 신장유동장하에 놓이는 시간이 짧으므로

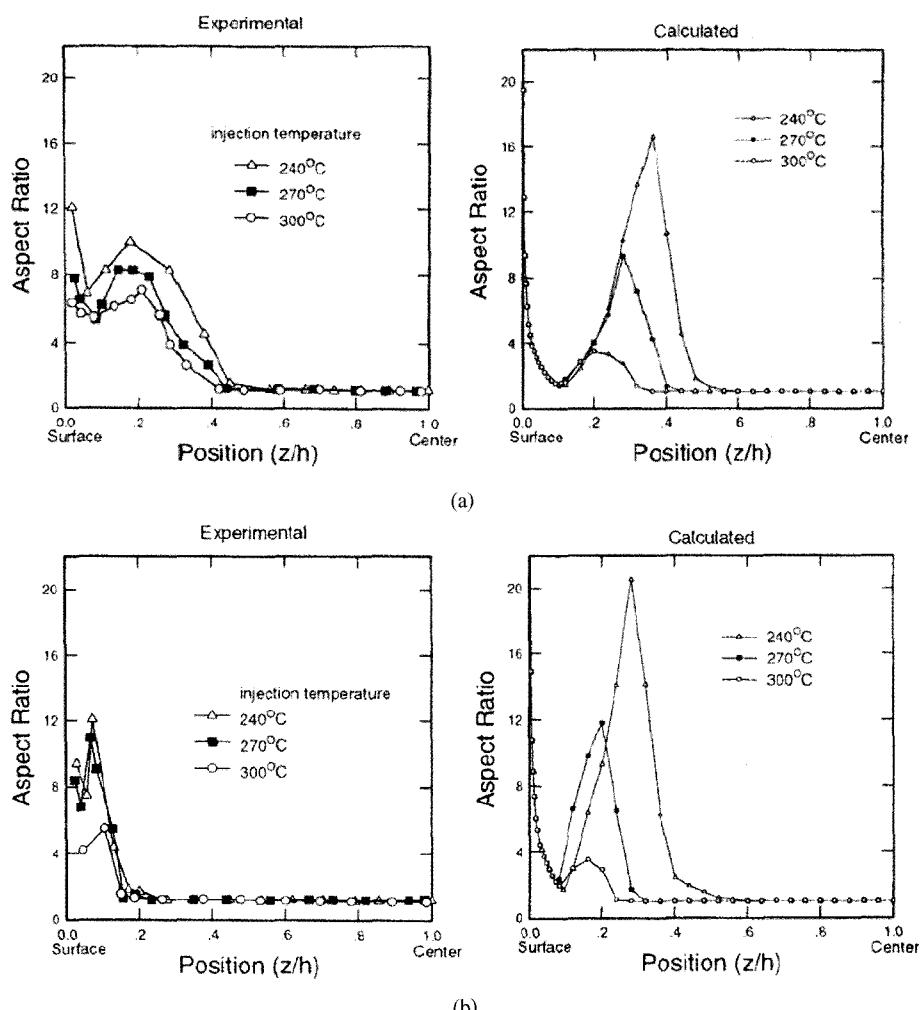


Figure 5. Comparison between calculated and experimental aspect ratio of domains: (a) flow rate = $41 \text{ cm}^3/\text{s}$ and (b) flow rate = $123 \text{ cm}^3/\text{s}$.

로 변위는 사출속도에 따라 변하지 않는 것으로 계산되었고 따라서 스키너에서는 사출속도가 바뀌어도 분산상의 변형이 거의 달라지지 않는 것으로 계산되었다.

사출온도가 높을 수록 서브스킨층의 분산상의 변형이 적은 것으로 계산되었는데, 이것은 낮은 전단력에 의한 것과 냉각단계에서 완화가 지속되는 시간이 긴 두 가지 원인에 의해서이다.

스킨층과 서브스킨 경계 위치에서 분산상의 변형이 아주 적은 것으로 계산되었다. 유동선단에서

는 신장유동만으로 분산상의 변형이 이루어지는 것으로 계산하였는데, 실제의 경우는 유동선단에서 약간 떨어진 위치에는 전단유동이 존재할 것이다. 본 연구에서는 스키너의 형태학적 상구조를 계산할 때 유동선단 근처의 전단유동은 전혀 고려하지 않았다. 따라서 이 전단유동의 효과를 고려할 수 있으면 스키너과 서브스킨층의 경계 위치에서 분산상의 변형을 실제에 가깝게 예측할 수 있을 것으로 생각된다.

Figure 6에 사출성형품 내부의 분산상의 평균 크

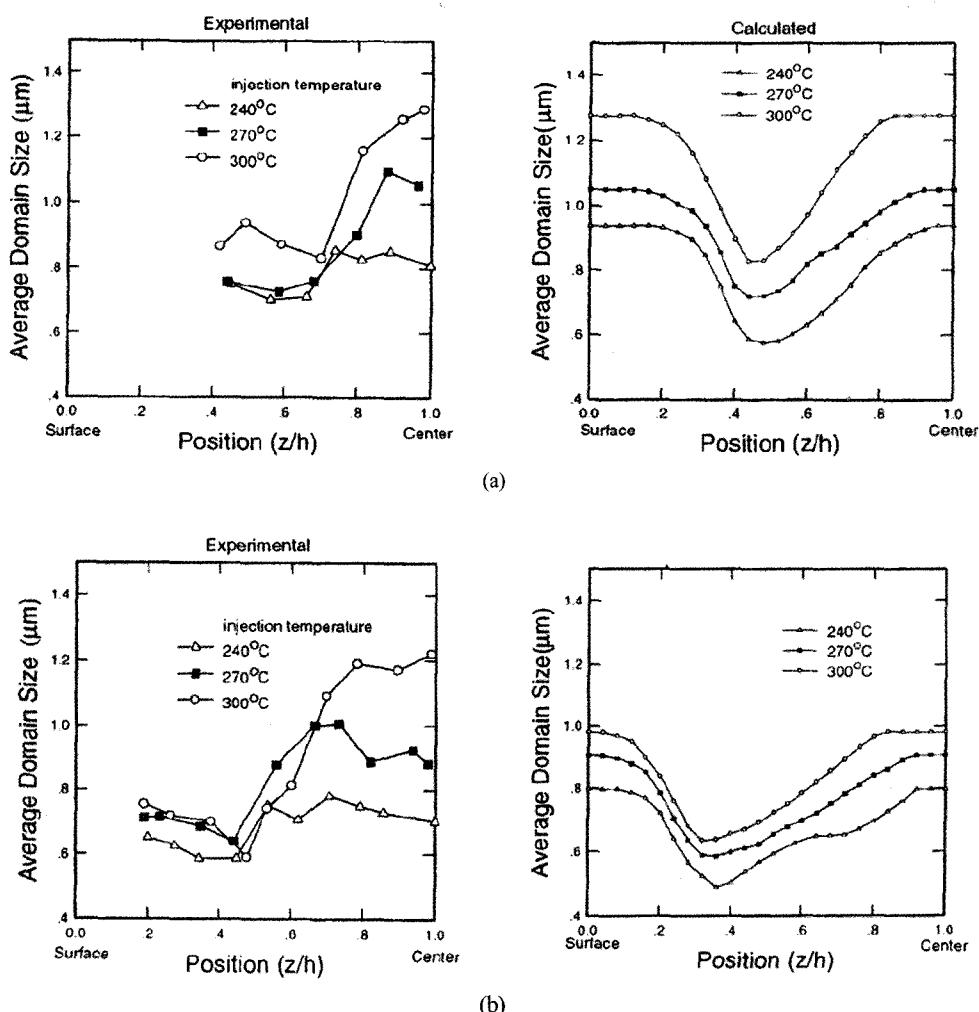


Figure 6. Comparison between calculated and experimental average domain size: (a) flow rate = $41 \text{ cm}^3/\text{s}$ and (b) flow rate = $123 \text{ cm}^3/\text{s}$.

기를 나타냈다. 사출성형품 내부의 분산상의 평균 크기도 두께 위치에 따라 변화하는 것으로 계산되었다. 분산상의 평균 크기는 중심에서 가장 크고 표면 쪽으로 가면 점점 작아지다가 최소점을 보인 후 다시 커져서 표면에서는 중심위치의 분산상의 크기와 같은 것으로 계산되었다. 계산에서는 분산상들의 합체를 무시하였기 때문에 서브스킨층에서 파괴만을 고려하였다. 그러나 실험적으로는 서브스킨층에 합체에 의해 커진 분산상들을 발견할 수 있었는데, 합체를 고려할 수 있는 알고리듬을 개발한다면 더 좋은 결과를 얻을 수 있을 것으로 기대된다. 분산상의 평균 크기는 실험치 보다 다소 적은 것으로 계산되었다.

실험에 의해 얻어진 결과와 계산값이 이처럼 차이를 보인 것은 여러 가지 원인이 있을 수 있겠으나, 고분자 블렌드의 탄성적 성질을 무시한 것이 가장 큰 원인인 것으로 생각된다. 이 연구의 계산에 쓰인 유동장에서 액적의 거동에 관한 이론 및 실험식들은 모두 뉴튼성 단일 액적으로부터 유도된 것들이다. 본 연구의 대상이 된 블렌드는 고분자사이므로 이 계산에 쓰인 뉴튼성 유체라는 가정과는 다소 차이가 있을 것으로 생각된다. 유동장에서 점탄성 유체의 거동에 관한 이론 및 실험식들은 계산에 이용할 만큼 충분하지도 않고 연구자마다 의견이 많으므로 사용할 수 없었다. 그러나, 일반적으로 분산상의 탄성이 클수록 변형이 적게되고 연속상의 탄성이 클수록 변형이 많이 된다는 사실에 대해서는 큰 이견이 없다.³⁴ 또한 고분자 블렌드의 경우는 뉴튼성 유체 혼합체보다 분산상의 파괴가 일어나는 임계 모세관수(critical capillary number)가 크다고 알려져 있다.³⁵ 본 연구에서는 고분자의 탄성을 고려할 수 없었기 때문에 실제 보다 임계 모세관수가 적은 것으로 고려가 되었고, 이 때문에 유동중 분산상의 파괴 및 변형이 과장되어 계산된 것으로 생각된다.

Figure 7은 유동이 끝난 시점부터 시간에 따른 분산상의 변형비를 나타냈다. 즉 이 그림은 냉각단계에서 분산상의 완화 및 모세관 불안정성 기구에 의한 분산상의 거동을 나타낸다. 냉각단계 초기에서는 사출온도에 따른 분산상의 변형정도가 크게

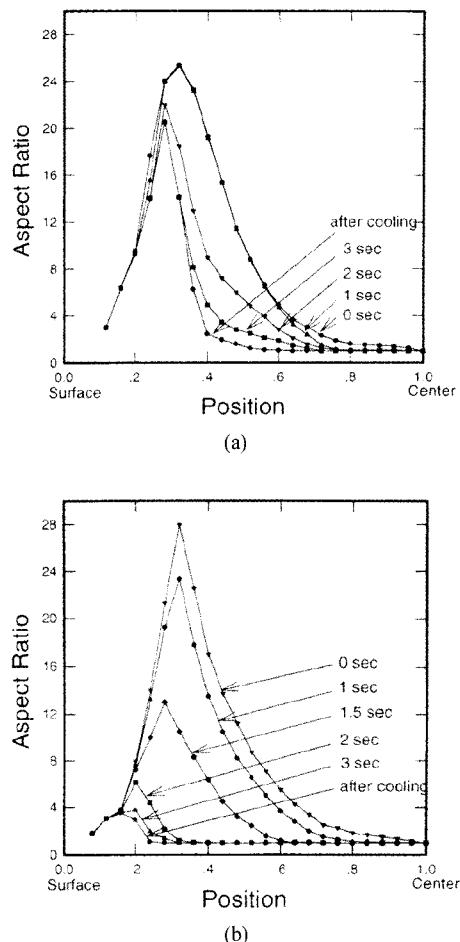


Figure 7. Change of aspect ratio of deformed domains during cooling period (flow rate = 123 cm³/s): (a) injection temperature = 240 °C and (b) injection temperature = 300 °C.

차이가 나지 않으나, 냉각이 완전히 끝난 시점에서는 분산상의 변형비가 많이 차이가 남을 알 수 있다. 고온 사출에서는 고분자가 높은 온도로 금형의 캐비티에 유입되어 비교적 오랜 시간 고온을 유지한다. 온도가 높으면 절도가 낮아서 완화속도가 빠르고 완화가 지속되는 시간이 길므로 변형된 분산상이 대부분 완화가 된다. 그러나 저온의 경우는 반대로 적은 정도의 완화만 일어나서 냉각이 끝난 후 높은 정도의 변형을 유지하는 것이다. 그리고 냉각의 초기에 대부분의 완화가 끝나는 것으로 계산이 되었는데 이것은 이 위치의 온도가 냉각초기

에 블렌드의 용융 온도보다 낮은 온도로 급속히 떨어지기 때문이다. 사출온도에 따른 분산상의 변형비 차이는 실험치 보다 훨씬 큰 것으로 계산되었다. 앞에서 설명 했듯이 충전이 끝난 시점에서는 사출온도에 따라서 분산상의 변형정도가 큰 차이를 보이지 않으나, 냉각이 진행됨에 따라 분산상의 변형정도는 크게 차이가 난다.

계산에 쓰인 완화 및 모세관 불안정성 기구는 모두 등온 상태에서 유도된 식 들이었다. 실제 사출공정은 비등온 공정이고 특히 냉각단계에서는 시간에 따른 온도의 변화가 심하다. 이 계산에서는 냉각단계를 짧은 여러 시간으로 나누어 각각의 단계에서는 등온이라고 가정하여 계산을 하였는데, 온도가 시간에 따라 변하는 계에서는 실제와 다를 수도 있을 것으로 생각된다. 실험 결과를 보면 계산에 의한 완화거동은 실제보다 다소 과장되어 진것임을 알 수 있다. 따라서 온도가 시간에 따라 빠르게 변하는 계에서 분산상의 완화 및 모세관 불안정성 기구는 등온 상태에서의 거동과 다소 다를 것으로 생각되고 이를 고려할 수 있으면 더욱 정확한 계산이 가능할 것으로 생각된다.

Figure 8는 계면장력에 따른 분산상의 변형비 분포를 나타낸 그림이다. 계면장력이 다르면 압출이 끝난 상태에서 분산상의 크기 및 사출시 충전이

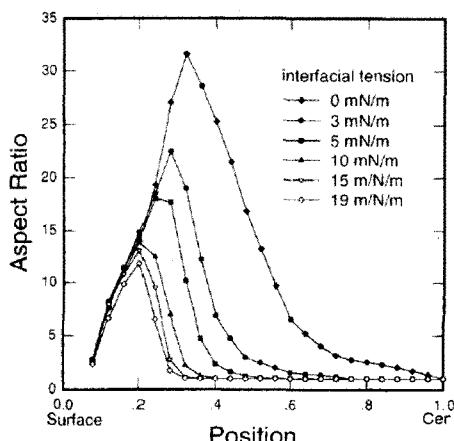


Figure 8. Effect of interfacial tension on aspect ratio of deformed domains (flow rate = $123 \text{ cm}^3/\text{s}$, injection temperature = 270°C).

끝난 시점에서 분산상의 변형정도가 다르겠지만 이 그림에서는 냉각단계에서 완화 거동을 살펴보기 위해 충전이 끝났을 때 모든 상태가 같은 것으로 가정하고 냉각단계의 거동만 다르다고 가정하여 계산하였다. 그림에서 볼 수 있듯이 계면장력이 클 수록 완화가 빨리 진행되어 최종 분산상의 변형은 적은 것을 볼 수 있다. 계면장력이 0 일때는 냉각단계에서 분산상의 완화가 전혀 일어나지 않으므로 충전단계에서 변형된 분산상이 그 형태를 끝까지 유지한다. 전술한 두 계산을 통하여 사출성형된 고분자 블렌드의 최종 형태학적 상구조는 충전단계에서의 유동에 의한 변형뿐만 아니라 냉각단계에서 분산상의 완화거동에도 큰 영향을 받음을 알 수 있었다.

V. 결 론

유동장하의 분산상의 거동에 관한 알려진 이론들을 써서 사출 성형된 고분자 블렌드의 형태학적 거동을 예측할 수 있었다. 제시된 계산 방법에서 쓰인 이론들이 고분자계가 아닌 뉴톤성 유체에 대한 것들이기 때문에 실험값들과는 상당한 차이를 보였다. 그러나 사출 속도 및 사출 온도에 대한 형태학적 변화를 잘 예측 할 수 있었다. 계산을 통하여 실험 만으로는 알 수 없는, 냉각 단계에서의 분산상의 완화가 형태학에 큰 영향을 미침을 잘 이해 할 수 있었다. 기존의 뉴톤성 유체에 대한 이론에 적절한 방법으로 탄성의 효과를 가미 할 수 있다면 좀 더 실험값과 잘 일치하는 계산 방법을 제시 할 수 있을 것으로 생각된다.

참 고 문 헌

1. L. A. Utracki, "Polymer Alloys and Blends", Hanser Publishers, Munich, 1989.
2. S. Y. Kienzle, "Polymert Blends and Alloy", Technomic Publishing Company, Inc., Lancaster, Pennsylvania, USA, 1988.
3. A. N. Beris, "Fluid Elements Deformation Behind an Advancing Flow Front", *J. Rheol.*, **31**, 121 (1987).
4. H. Mavridis, A. N. Hrymak and J. Vlachopoulos,

- "Finite Element Simulation of Fountain Flow in Injection Molding", *Poly. Eng. Sci.*, **26**, 447 (1986).
5. H. Janeschits, Kriegel, "Injection Molding of Plastics. II Analytical Solution of Heat Transfer Problem", *Rheol. Acta*, **18**, 693 (1979).
 6. L. A. Utracki and Z. H. Shi, "Developement of Polymer Blend Morphology during Compounding in a Twin-Screw Extruder. Part I: Drop Dispersion and Coalescence-A Review", *Poly. Eng. Sci.*, **32**, 1824 (1992).
 7. Z. H. Shi and L. A. Utracki, "Developement of Polymer Blend Morphology during Compounding in a Twin-Screw Extruder. Part II: Theoretical Derivations", *Poly. Eng. Sci.*, **32**, 1834 (1992).
 8. V. Bordereau, Z. H. Shi, L. A. Utracki, P. Sammut and M. Carrega, "Developement of Polymer Blend Morphology during Compounding in a Twin-Screw Extruder. Part III: Experimental Procedure and Preliminary Results", *Poly. Eng. Sci.*, **32**, 1846 (1992).
 9. M. A. Huneault, Z. H. Shi and L. A. Utracki, "Developement of Polymer Blending in a Twin-Screw Extruder. Part IV: A New Computational Model with Coalescence", *Poly. Eng. Sci.*, **35**, 115 (1995).
 10. L. Delamare and B. Vergnes, "Computation of the Morphological Changes of a Polymer Blend along a Twin-Screw Extruder", *Poly. Eng. Sci.*, **36**, 1685 (1996).
 11. Peter Kennedy, "Flow Ananlysis Reference Manual", Moldflow Pty. Ltd., (1993).
 12. S. Bhattacharji and P. Savic, *Proc. Heat transfer Fluid Mech. Inst.*, 248 (1965).
 13. C. Van der Reijden and A. Sara, "A Study on Polymer Blending of Newtonian Microrheology Part 3: Deformation of Drops Suspended in Another Newtonian Fluid Flowing through a Converging Cone", *Poly. Eng. Sci.*, **26**, 1229 (1986).
 14. C.D. Han and K. Funatsu, "An Experimental Study of Droplet Deformation and Breakup in Pressure-Driven Flows through Converging and Uniform Channels", *J. Rheol.*, **22**, 113 (1978).
 15. H. P. Grace, "Dispersion Phenomena in High Viscosity Immiscible Fluid System and Application of Static Mixers as Dispersion Device in Such System", *Chem. Eng. Commun.*, **14**, 225 (1982).
 16. G. I. Taylor, "The Formation of Emulsions in Definable Fields of Flow", *Proc. Roy. Soc.*, **A146**, 501 (1934).
 17. R. G. Cox, "The Deformation of a Drop in a General Time-Dependent Fluid Flow", *J. Fluid Mech.*, **37**, 601 (1969).
 18. D. Barthes-Biesel and A. Acrivos, "Deformation and Burst of a Liquid Droplet Freely Suspended in a Linear Shear Field", *J. Fluid Mech.*, **61**, 1 (1973).
 19. W. J. Philips, R. W. Graves and R. W. Flumerfelt, "Experimental Studies of Drop Dynamics in Shear Fields: Role of Dynamic Interfacial Effects", *J. Coll. Inter. Sci.*, **76**, 350 (1980).
 20. B. J. Bentley and L. G. Leal, "An Experimental Investigation of Drop Deformation and Breakup in Steady, Two-Dimensional Linear Flow", *J. Fluid Mech.*, **167**, 241 (1986).
 21. S. J. Choi and W. R. Schowalter, "Rheological Properties of Nondilute Suspensions of Deformable Particles", *The Physics of Fluid*, **18**, 420 (1975).
 22. D. Barthes-Biesel and A. Acrivos, "Deformation and Burst of a Liquid Droplet Freely Suspended in a Linear Shear Field", *J. Fluid Mech.*, **61**, 1 (1973).
 23. M. A. Huneault, M. F. Champagne and A. Luciani, "Polymer Blend Mixing and Dispersion in the Kneading Section of a Twin-Screw Extruder", *Poly. Eng. Sci.*, **36**, 1694 (1996).
 24. P. H. M. Elemens, "Modelling of the Processing of Incompatible Polymer Blends", Ph. D. Thesis, Univ. Eindhoven, Eindhoven, Netherlands, Munich, (1964).
 25. B. Kalb, R. G. Cox and S. J. Manley, "Hydrodynamically Induced Formation of Cellulose Fibers", *J. Coll. Inter. Sci.*, **82**, 286 (1981).
 26. R. A. Brujin, "Modelling of the Processing of Incompatible Polymer Blends", Ph. D. Thesis, Eindhoven Univ. Tech., Eindhoven, Netherlands, Munich, (1989).
 27. H. A. Stone, B. J. Bently and L. G. Leal, "An Experimental Study of Transient Effects in the

- Breakup of Viscous Drops", *J. Fluid Mech.*, **173**, 131 (1986).
28. S. Tomotica, "On the Stability of a Cylindrical Thread of a Viscous Liquid Surrounded by Another Viscous Fluid", *Proc. Soc.*, **150**, 332 (1935).
29. J. J. Elmendorf, "A Study on Polymer Blending Microrheology", *Poly. Eng. Sci.*, **26**, 418 (1986).
30. A. Luciani, M. F. Champagne, and L. A. Utracki, "Interfacial Tension Coefficient from the Retraction of Ellipsoidal Drops", *J. Poly. Sci. B: Poly. Phys.*, **35**, 1393 (1997).
31. J. M. Rallison, "The Deformation of Small Viscous Drops and Bubble in Shear Flow", *Ann. Rev. Fluid Mech.*, **16**, 45 (1984).
32. T. R. Fuller and A. L. Fricke, "Thermal Conductivity of Polymer Melts", *J. Appl. Poly. Sci.*, **15**, 1729 (1971).
33. Y. Agari, M. Shimada and A. Ueda, "Thermal diffusivity and Conductivity of PS/PPO Blends", *Polymer*, **38**, 2649 (1997).
34. H. J. Van Oene, "Modes of Dispersion of Viscoelastic Fluid in Flow", *J. Colloid Interface Sci.*, **40**, 448 (1972).
35. S. Wu, "Formation of Dispersed Phase in Incompatible Polymer Blends: Interfacial and Rheological Effects", *Poly. Eng. Sci.*, **27**, 335 (1987).