**Polymer (Korea)** Vol. 26, No. 3, pp 316 325 (2002)

# 정상 흐름 영역에서 비상용성 고분자 블렌드계의 분산상의 Coalescence 거동에 관한 연구

김영호† · 최관영 · 김호겸 · 서창욱 · 최진환 · 민경은
경북대학교 고분자공학과
(2001년 12월 17일 접수, 2002년 4월 11일 채택)

# Coalescence of Dispersed Phase for Immiscible Polymer Blends in Quiescent Flow Field

**Young-ho Kim†, Gwan-young Choi, Ho-gyum Kim, Chang-wook Seo, Jin-hwan Choi, and Kyung-eun Min**
*Department of Polymer Science, KyungPook National University, Taegu 702-701, Korea*
†*e-mail:hi05kim@hanmail.net*
*(Received December 17, 2001;accepted April 11, 2002)*

**요 약 :** 비상용성 LDPE/PS 블렌드계 (86.5/13.5 vol%)를 내부 혼합기를 사용하여 만들었고 레오미터 (rheometer)와 scanning electron microscope (SEM)으로 분산상인 droplet들의 변형과 합체 (coalescence)거동에 대하여 살펴보았다. 혼합 초기에 일정한 크기의 droplet들이 서로 뭉쳐졌고 큰 변형 하에서 실모양 (thread - like)을 나타냈다. 본 실험에 사용한 LDPE/PS 블렌드계의 critical capillary number를 De Bruijn의 실험식으로 계산한 결과 0.96이었고 local capillary number는 3.867이었다. 또한 블렌드 시편을 200 ℃에서 다양한 시간으로 서냉한 후 서냉 시간에 따른 형태의 변화를 관찰하였다. 200 ℃에서 $\gamma$ =1789일 때 최대 크기의 droplet이 관찰되었고 특히 서냉 시간이 15분일 때 형태의 파괴 (break - up)가 일어났다. Droplet의 합체에 결정적인 영향을 미치는 것은 기질의 점도이다.

**ABSTRACT :** The deformation and coalescence behaviors of immiscible LDPE/PS blends (86.5/13.5 vol%) prepared by internal mixer were studied using rheometer and scanning electron microscope. The fine droplets coagulated at initial stage of mixing, and deformed fiber at large strain. The critical capillary number was calculated according to the empirical equation of De Bruijn and it was 0.96, the local capillary number was 3.867. The polymer blends were annealed at 200 ℃ for various time to investigate morphological change of polymer blends. The maximum size of droplet after annealing at 200 ℃ was found at $\gamma$ = 1798, and there was destruction of the morphology at 15 minutes of annealing time. The viscosity of matrix was critical to determine a coalescence of droplet.

***Keywords* :** *coalescence of droplets, immiscible blend, capillary number.*

## 서 론

다양한 고분자들의 블렌드는 각각의 고유한 물리·화학적 성질을 유지하면서 새로운 특성을 지니는 물질을 만드는 비교적 쉬운 방법이다. 고분자 블렌드의 응용은 여러 산업분야에서 지난 30여년간 꾸준히 증가해왔다.[1] 고분자 블렌드의 최종 물성은 그들의 형태와 직접적인 연관이 있다. 비상용성 고분자 블렌드계의 형태는 여러 종류가 있는데 예를 들면 기질-구형 분산상, 기질-실모양, 기질-판상 그리고 연속상 등이 있다. 이들 각각의 형태는 서로 다른 물리적 성질을 지니게 된다.[2] 고분자 산업의 응용에 있어 형태학의 발달을 연구하는 것은 중요하다. 최근 상당수의 실험적인 연구가[3-20] 복잡한 흐름조건 하에서 고분자 블렌드의 가공에 따른 형태 변화에 대해 이루어졌다. 그러나 내부 혼합기나 압출기 내에서의 복잡한 흐름 현상을 모델링 하기에는 현재의 기술로는 힘들기 때문에 단순한 흐름 형태를 통한 형태의 발달에 대한 연구가 되고 있다.

비상용성 고분자 블렌드계의 형태가 가공 공정 과정에서 변하는 경우가 상당히 많다. Macosko 등은[20] 비상용성 고분자 블렌드계의 형태 변화를 다음과 같이 4단계로 설명한다. 1) 분산된 펠렛의 시트 형성, 2) 시트에 구멍 생성, 3) 구멍의 발달과 실모양의 형성, 그리고 4) 실의 파괴와 작은 분산상의 형성이다. 이들 형태변화의 단계는 혼합 초기에서 일어나는 것으로 알려져 있다.

혼합기 내에서 비상용성 고분자들이 혼합되는 동안 분산상인 droplet의 파괴와 합체는 서로 경쟁적인 과정이다. 많은 연구자들이 droplet의 파괴와 합체에 대한 실험결과와 실험식들을 보고하고 있다.[4-15] Newton 거동을 하는 droplet의 파괴와 변형에 대해서는 Taylor에[4] 의해 처음 연구가 시작되어 Cox에[5] 의해 일반화되었다. Droplet이 흐름장(flow field)에서 변형이 되었을 때 점성적인 힘이 표면장력과 균형을 이룬다. 이 점성적인 힘과 표면장력 사이의 균형의 임계치에서 droplet의 파괴가 일어나게 된다. 어떤 특정한 전단속도 하에서는 droplet이 변형을 일으켜 파괴되지 않고 단지 실모양으로 변형만 된다. 이 경우 정상흐름 상태에서 모세관 불안정에 의해 실이 파괴되어 droplet들의 연속이 만들어진다. 특히 droplet들의 합체는 비상용성 고분자 블렌드의 최종 형태를 결정하는 데 중요한 역할을 한다. Droplet의 변형에 대하여 지금까지 보고된 연구결과들은 몇 가지 한계점들을 갖고 있는데 실제로 혼합기 내에서 일어나는 흐름형태는 복잡하기 때문에 특별한 메카니즘에 의해 droplet이 파괴되고 다시 합체된다는 것이나 droplet의 높은 부피분율과 비뉴턴성 계라는 것 등의 한계점이 있다.

본 연구에서는 형태 변화를 조사하는데 있어 종전의 방법과 다르게 독립된 droplet의 변형, 실모양의 파괴, 그리고 다양한 변형 하에서 파괴된 droplet의 합체, 서냉 시간과 기질의 점도의 영향에 대해서 살펴보았다. 또한 다양한 시간으로 서냉을 시킨 후 droplet의 크기를 조사하여 모세관 불안정 현상에 의해 실 형태로부터 형성된 절단된 droplet들 간의 합체를 정상흐름 영역 하에서 살펴보았다.

## 실 험

재 료. 본 실험에는 두 가지 종류의 중합체를 사용하였다. Polystyrene (PS)는 LG화학의 제품을 사용하였으며 low density polyethylene (LDPE)는 한화석유의 제품을 사용하였다. 그 일반적인 특성은 Table 1에 나타나 있다. 낮은 변형속도 하에서는 25 mm cone and plate (cone angle : 1°)를 갖춘 Parr physica

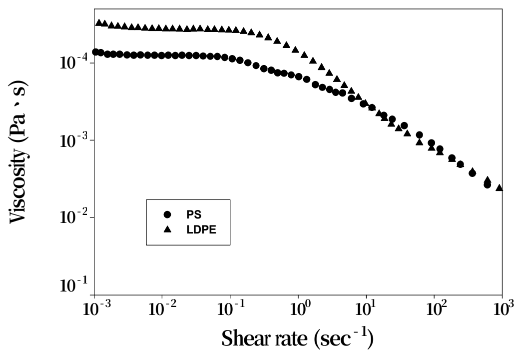


**Figure 1.** The flow curve for LDPE/PS according to shear rate from 0.003 to 1000 (by rotational rheometer at low shear rate region, by capillary rheometer at high shear rate).

**Table 1. General Properties of Materials Used in This Study at 200 ℃(unit: Pa·s)**

| polymer | $h$ (at shear rate = 0) | $h$ (at shear rate = 10) | density (g/cm$^3$) |
|---|---|---|---|
| PS | 12400 | 2989 | 1.02 |
| LDPE | 27500 | 2905 | 0.92 |

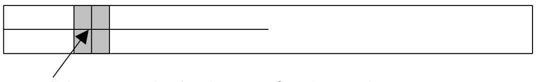


**Figure 2.** Observed section of sample parallel and perpendicular to flow direction using SEM.

사의 UDS - 200 레오미터를 사용하고 높은 변형속도 하에서는 Toyo koseiki사의 Capirograph 모세관 점도계 ($L/D$=40)를 사용하여 시료의 흐름곡선을 얻었다. 본 연구에서 사용된 블렌드계의 조성은 LDPE/PS=86.5/13.5 vol%이다.

실험방법. 고분자 블렌드는 기질에 고르게 잘 분산된 droplet을 만들기 위해 Brabender Plasticoder 내부 혼합기로 200 ℃에서 100 rpm의 속도로 4분간 혼합하여 얻었다. 내부 혼합기에서 고분자 블렌드를 꺼낸후 isopropyl alcohol/solid $CO_2$ mixture에 담궈서 급냉시켰다. 전단속도를 조절할 수 있는 레오미터를 사용하여 시편에 전단력을 가한 후 시편의 형태학적 변화를 살펴보았다. 전단응력을 가하기 전에 시편의 수직응력이 없어지도록 레오미터 내에서 시편을 약 2분간 체류시켰다. 다양한 변형 (25, 66, 83.2, 588, 1789, 17987 그리고 35980)하에서 정상 전단력을 시편에 가했다. 그리고 각 시편을 액체질소를 사용하여 실온까지 30초간 급냉시켰다. 형태학적 변화를 관찰하기 위하여 각 시편을 가해진 전단력에 대한 수평 및 수직방향으로 액체질소 분위기 하에서 절단하였다. 그리고 다양한 변형이 가해진 각 시편을 200 ℃에서 5, 15, 30, 60, 90분간 서냉시켰다. 이 서냉시킨 시편을 액체질소를 사용하여 실온까지 30초간 급냉시킨 후 형태의 변화를 조사하였다. 분산상인 PS의 추출을 위해 –40 ℃에서 3일간 toluene에 절단된 시편을 침적시켜 분산상의 추출과정에서의 형태학적 변화를 막도록 하였다. 각 시편의 형태는 Hitachi사의 scanning electronic microscope (SEM)으로 확인하였다. 각 시편의 파단면에 대한 도식을 Figure 2에 나타내었다.

## 결과 및 고찰

고분자 블렌드에 있어서 형태학적 발달 과정은 분산상인 droplet의 변형 후 파괴와 합체 (coalescence)인데 이 두 과정은 서로 경쟁적으로 일어난다.[4-34] 혼합하는 동안 droplet은 변형되고 임계상태에서는 작은 droplet들로 깨어진다. Droplet의 크기는 Taylor 이론으로부터[4] 계산이 가능하다. 이 이론은 점성응력이 계면장력보다 클 때 droplet은 변형을 일으키고 droplet의 임계 크기에 도달할 때까지 파괴된다는 것이다. 이것이 droplet의 형태 변화의 일반적인 과정이다.

$$Ca = (\text{deforming stress}) / (\text{interfacial stress}) = (h_m \dot{g}) / (n_{12}/R) \quad (1)$$

여기서 $h_m$은 기질의 점도, $\dot{g}$ 는 전단속도, $R$은 droplet의 반지름 그리고 $n_{12}$는 표면장력이다. 위에 나타낸 식 (1)의 상관관계는 기질이 뉴턴유체이며 블렌드계의 분산상인 droplet이 작은 부피분율일 때에 적용된다. 단순 흐름 계에서 임계 capillary number ($Ca_{cri}$)가 계산될 수 있다. De Bruijn은[6] 단순 전단 흐름에서 기질과 분산상인 droplet 사이의 점도비 ($\lambda = h_d/h_m$)와 임계 $Ca_{cri}$의 의존성을 발견하였다. 그는 점도비가 고분자 블렌드의 형태 변화를 결정하는데 있어 중요한 역할을 한다는 점과 점도비의 함수로서 droplet의 파괴에 대한 임계 $Ca_{cri}$에 대한 실험식 (2)를 제안하였다.

$$\mathrm{Log}(Ca_{cri}/2) = C_1 + C_2 \log\lambda + C_3(\log\lambda)^2 + C_4/(\log\lambda + C_5) \quad (2)$$

여기서, $C_1$= - 0.5060, $C_2$= - 0.0994, $C_3$=0.1240, $C_4$= - 0.1150, $C_5$= - 0.6110

본 연구의 실험조건에서 식 (2)를 사용하여 임계 capillary number를 계산한 결과 0.96으로 나타났다.

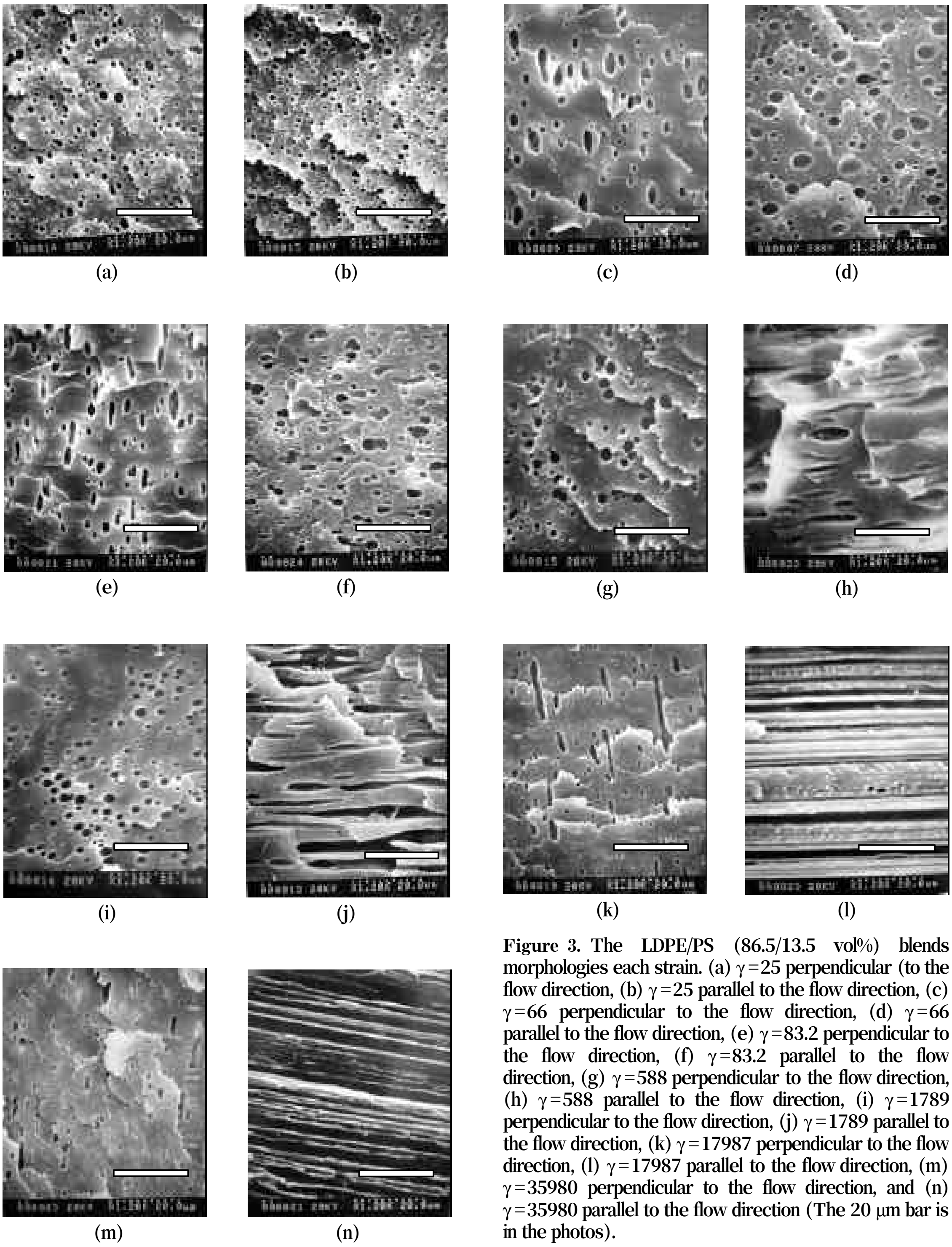


**Figure 3.** The LDPE/PS (86.5/13.5 vol%) blends morphologies each strain. (a) $\gamma=25$ perpendicular (to the flow direction, (b) $\gamma=25$ parallel to the flow direction, (c) $\gamma=66$ perpendicular to the flow direction, (d) $\gamma=66$ parallel to the flow direction, (e) $\gamma=83.2$ perpendicular to the flow direction, (f) $\gamma=83.2$ parallel to the flow direction, (g) $\gamma=588$ perpendicular to the flow direction, (h) $\gamma=588$ parallel to the flow direction, (i) $\gamma=1789$ perpendicular to the flow direction, (j) $\gamma=1789$ parallel to the flow direction, (k) $\gamma=17987$ perpendicular to the flow direction, (l) $\gamma=17987$ parallel to the flow direction, (m) $\gamma=35980$ perpendicular to the flow direction, and (n) $\gamma=35980$ parallel to the flow direction (The 20 μm bar is in the photos).

Droplet의 안정성은 local capillary number ($Ca$)와 $Ca_{cri}$의 비교에 의해 결정된다. L. Delamare와 B. Vergnes는[7] $Ca$와 $Ca_{cri}$의 상관관계에 따른 droplet의 형태 변화에 대해서 다음과 같이 제안했다.

$Ca < Ca_{cri}$ 일 때, droplet은 변형을 일으킬 수는 있지만 파괴되지는 않는다.

$Ca_{cri} < Ca < 2Ca_{cri}$ 일 때, droplet은 불안정해져서 변형을 일으켜 파괴된다.

$Ca > 2Ca_{cri}$ 일 때, droplet이 변형을 일으켜 섬유상을 형성하고 이 섬유상의 직경이 임계치 이하로 떨어질 때와 흐름이 중단된 경우에만 섬유상이 파괴되어 작은 droplet들을 만든다. 이 두 경우를 제외하고는 긴 섬유상으로 존재한다.

$\dot{g} = 10\ s^{-1}$에서의 블렌드계의 $Ca$는 계산한 결과 3.867 (이때의 계면장력은[8] 4.5 mN/m)이다. 따라서 droplet은 섬유상으로 변형을 일으키고 섬유상의 임계직경 이하가 되도록 파괴가 일어날 수 있다. 그러나 실제 droplet은 파괴를 일으키지 않았다. 일정한 전단력을 90분 가한($\gamma$=35980) 후에 실모양의 형태가 관찰되었다. 본 연구에서 $Ca > 2Ca_{cri}$ 이므로 이 결과가 L. Delamare 등이 제시한 것과 일치한다. Figure 3은 블렌드계에 다양한 변형이 가해졌을 때의 형태를 보여준다. 전단력이 블렌드 시료에 가해지자마자 독립된 droplet들이 $\gamma$=66 (즉 cone의 회전 시간이 8초)에서 서로 접촉을 함을 알 수 있었다. Droplet의 합체는 전단력이 가해진 초기 단계에서 관찰되었다. 이 droplet들의 크기는 합체에 의해 초기의 크기보다 커졌다. Elmendrop 등은[9] 부피 분율에 있어 독립된 droplet의 합체의 의존성과 그 하한선으로 분산상의 0.5 vol%를 제안했다. L. Delamare 등은[7] 독립된 droplet들이 합체한 후의 평형 상태에서의 droplet 크기를 계산했다. 그들은 droplet이 합체를 하기 위해서는 droplet들의 충돌과 두 droplet 사이의 기질 필름의 빠져나감 (drainage)의 두 단계를 거친다고 제안했다. 또한 그들은 각 단계에서 다음과 같은 식을 제시했다.

충돌확률(probability of collision) : $c = \exp(-\pi/8\ \dot{g}\ \phi t_{loc})$ (3)

여기서, $t_{loc}$는 부분 체류시간, $\dot{g}$ 는 전단속도 그리고 $\phi$는 부피분율

충돌빈도 (frequency of collision) : $C = 8\ \dot{g}\ \phi/\pi$ (4)

그들은 마지막으로 두 droplet 사이의 기질 필름의 빠져나감이 일어날 수 있는 확률을 제안했다. 기질 필름의 빠져나감이 일어날 확률 ($P_{drain}$)은 계면의 형태에 의존한다.

부동적 계면(immobile interfaces)일 때 :

$$P_{drain} = \exp[-1.125(R/h^{*})^2 Ca^2] \quad (5)$$

부분 유동적 계면(partially mobile interfaces)일 때 :

$$P_{drain} = \exp[-0.433(R/h^{*})\lambda Ca^{3/2}] \quad (6)$$

유동적 계면(mobile interfaces)일 때 :

$$P_{drain} = \exp[-1.5\ln(R/h^{*})Ca] \quad (7)$$

여기서, $h^{*} = (10^{-20} R/8\pi\nu_{12})^{1/3}$ (8)

합체의 확률(probability of coalescence) : $P_{coal} = P_{col} \times P_{drain}$ 합체 후 새롭게 생긴 입자크기 $R^{*}$는

$$R^{*} = R[2/(2-P_{coal})]^{1/3} \quad (9)$$

식 (3)-(9)는 독립된 droplet들이 합체한 후의 최종 droplet의 크기를 예측하는데 유용하다. 그러나

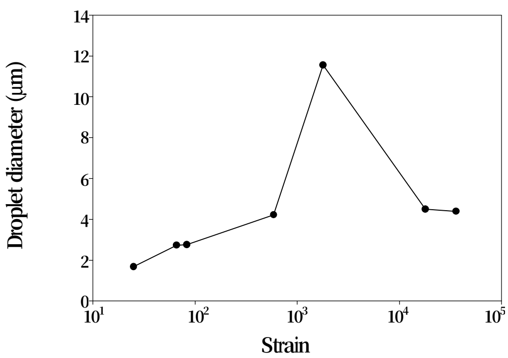


**Figure 4.** The droplet diameter after annealing (90 minutes) for each strained samples at 200 ℃

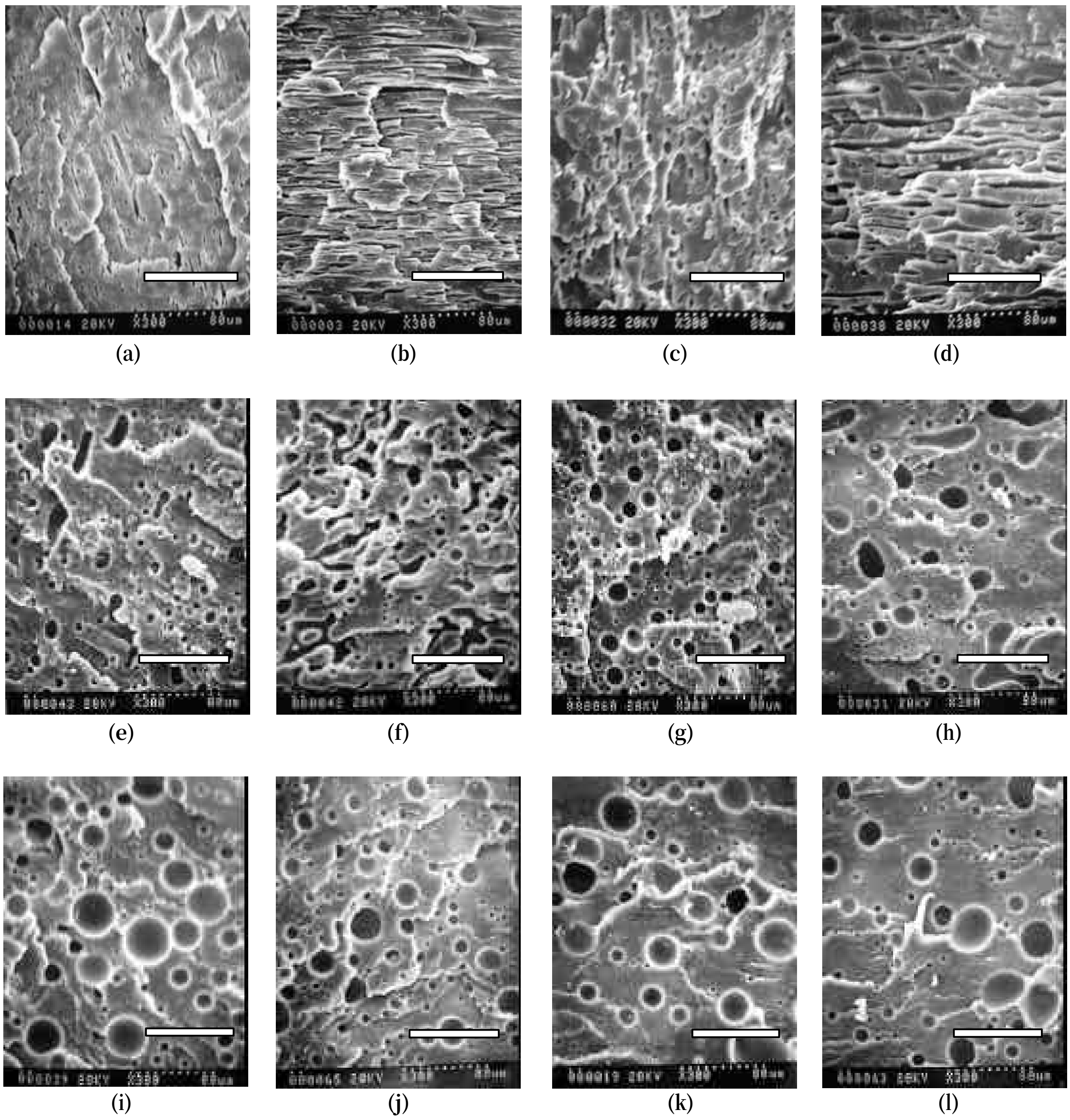


**Figure 5.** The morphological change of LDPE/PS(86.5/13.5 vol%) blends at $\gamma=1789$ with different annealing time. (a) $\gamma=1789$ perpendicular to the flow direction (annealing time = 0 minute), (b) $\gamma=1789$ parallel to the flow direction (annealing time = 0 minute), (c) $\gamma=1789$ perpendicular to the flow direction (annealing time = 5 minutes), (d) $\gamma=1789$ parallel to the flow direction (annealing time = 5 minutes), (e) $\gamma=1789$ perpendicular to the flow direction (annealing time = 15 minutes), (f) $\gamma=1789$ parallel to the flow direction (annealing time = 15 minutes), (g) $\gamma=1789$ perpendicular to the flow direction (annealing time = 30 minutes), (h) $\gamma=1789$ parallel to the flow direction (annealing time = 30 minutes), (i) $\gamma=1789$ perpendicular to the flow direction (annealing time = 60 minutes), (j) $\gamma=1789$ parallel to the flow direction (annealing time =60 minutes), (k) $\gamma=1798$ perpendicular to the flow direction (annealing time =90 minutes), and (l) $\gamma=1798$ parallel to the flow direction(annealing time = 90 minutes) (The 80 μm bar is in the photos).

고분자 블렌드에서 최종 droplet의 크기를 결정하는데는 한계가 있는데 이는 droplet이 높은 부피분율을 갖는 것과 흐름의 형태가 복잡한 것 그리고 droplet 크기의 분포가 다양하기 때문이다.

몇몇 연구자들은[10] droplet들이 합체를 일으키는 원동력으로서 브라운 운동의 관점에서 연구했다. 그러나 브라운 운동이 droplet 합체의 주된 역할을 한다고 판단하기는 힘들다. Fortelny 등은[11] 다음과 같은 단순 전단 흐름에서 새로운 droplet 크기에 대한 상관관계를 제시했다.

$$R^* = R^*_c + (n_{12} \; P_r \phi_d)/h_m f \qquad (10)$$

여기서, $R^*_c$는 Taylor 직경이고 $f$는 Ca의 함수이다.

그들의 접근은 droplet의 부피분율이 최종 droplet의 크기를 결정하는데 큰 영향을 미치므로 유용하다. 그러나 회분식 혼합, 압출, 롤밀 등과 같은 실제 고분자 블랜드 공정에 바로 적용하기에는 무리가 있다.

다양한 변형을 가한 시료를 200 ℃에서 90분 동안 서냉시킨 후 각 시료의 droplet의 최종 크기를 Figure 4에 나타내었다. 여러 변형 조건 가운데에서 $\gamma$=1789에서 가장 큰 droplet이 얻어졌다. Figure 5는 $\gamma$=1789에서 다양한 서냉시간 (5, 15, 30, 60, 90분간)에 따른 형태의 변화를 나타낸다. 여기서 특히 서냉시간이 15분일 때 독특한 형태가 나타났는데 이 조건에서 구조의 파괴가 일어나는 것으로 보인다. 전단력에 의해 신장된 droplet은 서냉 과정 동안 수축하게 되고 이것은 Rayleigh와[12] Tomotika가[13] 말한 모세관 불안정 과정에 의해 실모양이 파괴되어 연속된 droplet들을 형성하게 된다. 그러나 이들 droplet들의 선형적인 배열은 관찰되지 않았다. 이것은 마치 연속상 형태처럼 보인다. Tomotika는 정상 흐름 영역에서 모세관 불안정으로 인한 분산상의 파괴 시간 ($t_b$)을 예측하는 이론식을 제시했다.

$$t_b = (2\eta_m R_0)/(\Omega_m \nu_{12}) \ln(2/3R_0/\alpha_0) \qquad (11)$$

여기서 $R_0$는 초기 실모양의 반경, $a_0$는 초기 변형의 진폭, $\Omega_m$은 점도비를 결정하는 함수이다. 각 변형에 따른 $t_b$를 계산하기 위해 다음의 값들을 이용하였다. $h_m$은 1200 Pa · s 이고 $R_0$는 각 변형에서의 값이고 $\Omega_m$은 0.05이며 $\nu_{12}$는 4.5 mN/m이고 $a_0$는 일반적으로 0.003$R_0$이다. 이와 같이 계산한 파괴 시간 $t_b$는 $\gamma$=1789일 때 881.6 초이고 $\gamma$=17987일 때 495.2 초이고 $\gamma$=35980일 때 396.3 초이다. Table 2에 각 변형에서의 $t_b$와 $R_0$를 요약했다.

**Table 2. Breakup Time ($t_b$) and Radius of Thread ($R_0$) at Each Strain**

| | $\gamma$=1789 | $\gamma$=17987 | $\gamma$=35980 |
|---|---|---|---|
| $t_b$ (seconds) | 881.6 | 495.2 | 396.3 |
| $R_0$ (μm) | 1.335 | 0.75 | 0.6 |

위에서 언급한 바와 같이 시료를 200 ℃에서 15분 동안 서냉했을 때 구조의 파괴가 일어났는데 이것은 모세관 불안정에 의해 실모양이 파괴되고 난 후 생겨난 droplet들이 다시 응집하였기 때문으로 여겨진다. 모세관 불안정으로 인해 실모양으로부터 형성된 droplet의 직경은 일반적으로 실모양 직경의 두 배이다. 본 실험에서 실모양의 직경이 1.2μm임에도 불구하고 서냉 후 얻어진 droplet의 직경은 11.5μm이었으므로 실제 최종 droplet의 크기에 대한 어떠한 합당한 연관성을 찾을 수 없었다. 이것은 $h_m$의 함수이거나 실모양의 길이와 직경의 비 ($L/B$), $n_{12}$, 부피비 혹은 최종 droplet의 크기 ($D$)를 결정할 수 있는 유변학적 변수들인 것으로 판단된다.

$$D = f(h_m, L/B, \phi_d, \nu_{12}, \ldots)$$

Droplet의 부피 분율은 계산에 의한 최종 droplet의 크기보다 실제로 더 큰 droplet을 만드는데 중요한 역할을 하며 또한 $L/B$도 중요한 척도가 될것으로 여겨진다. 만약 $L/B$가 충분히 크다면 (즉 $\gamma$=17987과 $\gamma$=35980의 경우처럼) 실모양의 파괴시간은 상대적으로 짧아진다. 또한 하나의 실모양에 대한 파괴된 전체 droplet의 수는 상대적으로 많아지게 되며 크기는 작아진다. 왜냐하면 droplet의 전체 부피가 13.5%로 고정되어있기 때문이다. 여기서 기질의 점도가 최종 droplet의 크기를 결정하는데 있어 결정적인 역할을 한다. Figure 6은 $h_m$의 영향을 나타낸 것이다. $h_m$의 차이에 의한 영향을 조사하기 위해 서냉 온도를 180,

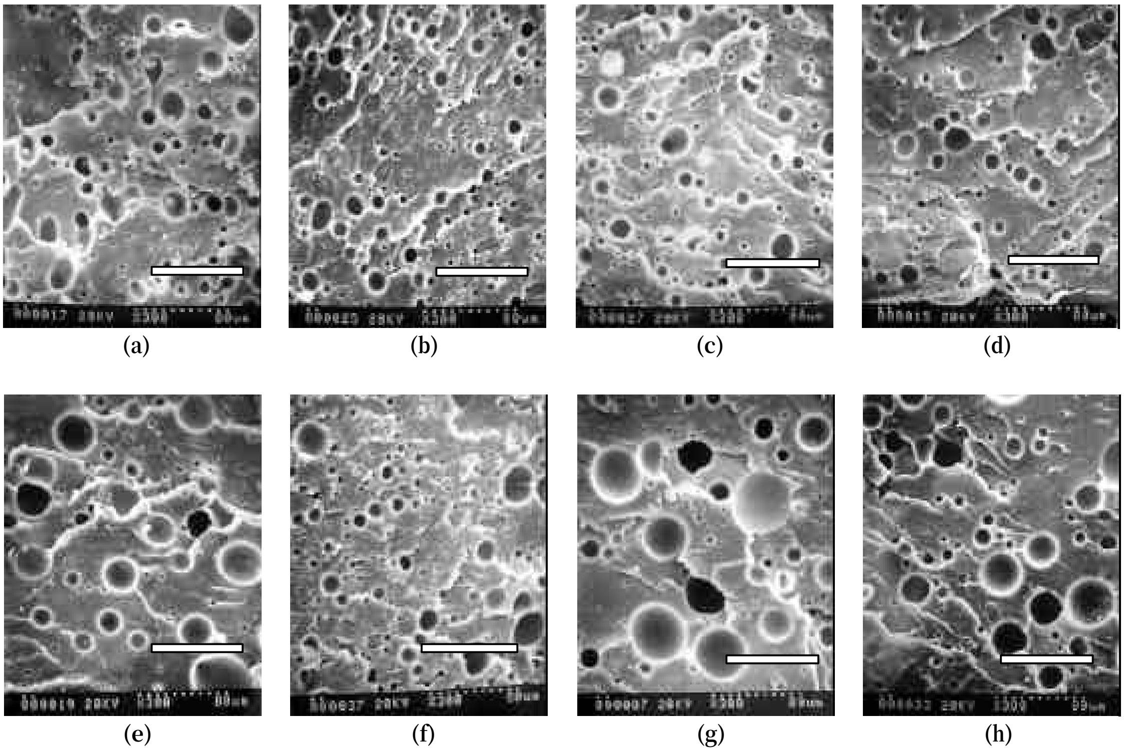


**Figure 6.** The effect of annealing temperature on morphology of LDPE/PS (86.5/13.5 vol%) blends at $\gamma$=1789 and 17987 : (a) $\gamma$=1789 at 180 ℃ annealing time for 90 min, (b) $\gamma$=17987 at 180 ℃ annealing time for 90 min, (c) $\gamma$=1789 at 188.3 ℃ annealing time for 90 min, (d) $\gamma$=17987 at 188.3 ℃ annealing time for 90 min, (e) $\gamma$=1789 at 200 ℃ annealing time for 90 min, (f) $\gamma$=17987 at 200 ℃ annealing time for 90 min, (g) $\gamma$=1789 at 220 ℃ annealing time for 90 min, and (h) $\gamma$=17987 at 220 ℃ annealing time for 90 min (The 80 μm bar is in the photos).

**Table 3. The Zero Shear Viscosities of Homopolymers at Different Temperatures(unit: Pa·s)**

| | 180 ℃ | 188.3 ℃ | 200 ℃ | 210 ℃ | 220 ℃ |
|---|---|---|---|---|---|
| LDPE | 58500 | 31500 | 27500 | 23300 | 21300 |
| PS | 75500 | 28700 | 12400 | 8650 | 3400 |
| $h_d$ / $h_m$ | 1.673 | 1 | 0.454 | 0.295 | 0.127 |

188.3, 200 그리고 220 ℃로 다양하게 했다. Table 3은 각 온도에서의 $h_m$과 $h_d$ 및 이들의 점도비 ($h_d$ /$h_m$)를 나타낸다. 서냉 온도가 200 ℃이상에서는 최종 droplet의 크기 변화가 없었다. 그러나 서냉 온도가 180과 188.3 ℃일 때에는 200 ℃일 때보다 작은 크기의 droplet이 관찰되었다. 처음에는 최종 droplet의 크기를 결정하는데 중요한 역할을 하는 것이 기질과 분산상의 점도비라고 예상을 했지만 실험 결과 점도비는 최종 분산상의 형태를 결정하는데 그다지 주된 역할을 하지 않았다. 서냉 온도가 180과 188.3 ℃에서 기질의 높은 점도는 실모양의 파괴로 인해 생긴 droplet들 사이의 합체를 방해하기 때문에 보다 작은 크기의 최종 droplet들이 형성된다. Droplet들이 합체를 일으키기 위해서는 droplet들 사이에 있는 기질 필름이 빠져 나가야 하는데 낮은 온도에서는 기질의 점도가 상승하여 기질 필름이 잘 빠져나가지 못해서 droplet들 사이의 합체를 방해한다. 이 실험의 결과로부터 정상상태 흐름 영역에서 실모양의 파괴로부터 형성된 droplet들 사이의 합체에 의해 큰 droplet이 만들어지기 위해서는 $h_m$이 결정적인 역할을 한다는 것을 의미한다. 서냉 온도 220 ℃에서 $\gamma$=17987과

γ=35980일 때 최종 droplet의 크기는 변화가 없었으며 구조의 파괴가 관찰되었다. 이것은 정상 흐름 영역에서 비상용성 고분자 블렌드의 최종 형태를 결정하는 것이 *L/B*와 점도비 ($h_d/h_m$)라기보다는 $h_m$이 더욱 더 결정적인 역할을 하는 것을 의미한다. 많은 연구자들은[5-30] 비상용성 고분자 블렌드의 형태학적 발달에 관하여 연구했다. 그들 중 상당수는 실험식을 제시하고 그들의 실험결과와 실험식을 연관지어 설명했다. 그러나 모세관 불안정으로 인해 실모양이 파괴된 후 생긴 droplet들의 합체에 대한 연구결과는 드물다. 모세관 불안정에 의해 실모양이 파괴된 후 생긴 droplet들의 합체와 기질의 유변학적 성질 그리고 droplet의 형태발달과 가공조건 사이의 상관관계는 앞으로의 연구를 통해 밝혀나가야 할 것이다.

## 결 론

본 연구에서 비상용성 고분자 블렌드계의 분산상인 droplet들의 합체는 전단 흐름 영역의 초기 단계에서 일어났다. 큰 droplet은 변형을 일으킬 수 있으며 이 변형된 droplet이 파괴를 일으키지 않고 다른 독립된 droplet들과 합체하여 실모양을 형성하였다. 본 실험 조건에서 계산된 critical capillary number 값은 0.96 이다.

특정 온도에서 서냉하는 동안 최종 droplet의 크기는 서냉 시간에 따라 다르게 나타났다. 최종 droplet의 크기가 가장 큰 것은 γ=1789에서 90분 동안 서냉했을 때 얻어졌다. 가해진 전단력의 수평방향에서의 구조 파괴는 200 ℃에서 15분간 서냉했을 때 얻어졌다. 비교적 작은 변형을 일으키는 γ=1789에서 모세관 불안정으로 인해 실모양이 파괴되고 난 뒤 생긴 droplet들의 합체가 있었다. 서냉 온도를 달리하여 기질의 점도가 최종 droplet의 크기에 미치는 영향을 살펴본 결과 droplet의 최종 크기를 결정하는데 결정적인 역할을 하는 것은 기질의 점도로 판단된다.

## 참 고 문 헌

1. D. R. Paul and C. B. Bucknall, “Polymer Blends”, A Wiley - Interscience Publication, U.S.A., 1999.
2. L. A. Utracki, “Polymer Alloys and Blendsrmo - dynamics and Rheology”, Hanser Publisher, Munich, 1989.
3. L. A. Utracki and Z. H. Shi, *Polym. Eng. Sci.*, 32, 1824 (1992).
4. G. I. Taylor, *Proc. Roy. Soc.*, A146, 501 (1934).
5. R. G. Cox, *J. Fluid Mech.*, 37, 601 (1969).
6. R. A. De Bruijn, PhD thesis, Eindhoven University of Technology, The Netherlands (1989)
7. L. Delamare and B. Vergnes, *Polym. Eng. Sci.*, 36, 1685 (1996).
8. J. Brandrup and E. H. Immergut, “Polymer Handbook”, 4th edition, A Wiley - Interscience Publication, New York, 1999.
9. J. J. Elmendorp and A. K. Van Der Vegt, *Polym. Eng. Sci.*, 26, 1332 (1986).
10. I. Fortelny and J. Kovar, *Polym. Compos.*, 9, 119 (1988).
11. I. Fortelny and J. Kovar, *Eur. Polym. J.*, 25, 317 (1989).
12. L. Rayleigh, *Proc. London Math. Soc.*, 10, 4 (1897); *Proc. R. Soc.*, 29, 71 (1897).
13. S. Tomotika, *Proc. R. Soc.*, A150, 322 (1935); A153, 302 (1936).
14. J. J. Elmendrop, *Polym. Eng. Sci.*, 26, 418 (1986).
15. N. Tokita, *Rubber Chem. Technol.*, 50, 292 (1977).
16. N. Chapleau and B. D. Favis, *J. Mater. Sci.*, 30, 142 (1995).
17. A. P. Plochocki, S. S. Dagli, and R. D. Andrews, *Polym. Eng. Sci.*, 30, 741 (1990).
18. A. L. Persson and Hans Bertilsson, *Polymer*, 39, 5633 (1998).
19. Jozef Bicerano, Jack F. Douglas, and Dougals A. Brune, *Rev. Macromol. Chem. Phys.*, C39 (4), 561 (1999).
20. C. E. Scott and C. W. Macosko, *Polymer*, 36, 461 (1995).
21. P. H. P. Macaubas and N. R. Demarquette, *Polymer,* 42, 2543 (2001).
22. G. A. Cassano, E. M. Valles, and L. M. Quinzani, *Polymer,* 39, 5573 (1998).
23. S. A. Madbouly, T. Chiba, T. Ougizawa, and T. Inoue, *Polymer*, 42, 1743 (2001).
24. B. Ernst, Y. Germain, and R. Muller, *J. Rheol.*, 38,

1705 (1994).
25. Souheng Wu, *Polym. Eng. Sci*., 27, 335 (1987).
26. L. A. Utracki, *J. Colloid Interface Sci*., 42, 185 (1973).
27. C. M. Roland and G. G. A. Bohm, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed*., 22, 79 (1984).
28. T. Mikami, R. G. Cox, and S. G. Mason, *Int. J. Multiphase Flow*, 2, 113 (1975).
29. R. Hayashi, M. Takahashi, H. Yamane, H. Jinnai, and H. Watanabe, *Polymer,* 42, 757 (2001).
30. J. Mewis, H. Yang, P. Van Puyvelde, P. Moldenaers, and L. M. Walker, *Chem. Eng. Sci*., 53, 2231 (1998)
31. Leon Levitt and C. W. Macosko, *Macromolecules*, 32, 6270 (1999)
32. C. Lacroix, M. Grmela, and P. J. Carreau, *J. Non-newtonian Fluid Mech*., 86, 37 (1999)
33. D. Bourry and B. D. Favis, *Polymer*, 39, 1851 (1998)
34. V. Everaert, L. Aerts, and G. Groeninckx, *Polymer*, 40, 6627 (1999)