

流 性 學 基 礎 理 論

仁荷大 高分子工學科 金 靈 燁

퀴올러지는 物質의 變形과 流動에 관한 研究를 하는 學問이다. 물의 흐름이나 진흙으로 부터 항아리를 만들 때 그리고 돌을 다듬는 일들은 우리 주위에서 오랜 歲月 行해진 일로서 모두 퀴올러지적으로 說明을 할 수가 있다. 그러나 이 모든 것을 짧은 時間에 모두 說明하기는 어려우므로 여기에서는 플라스틱을 成形할 때 일어나는 變形과 流動에 관해서만 檢討를 해 볼려고 한다.

1. 理想的인 流體

항아리에 있는 물을 나무 막대기로 휘젓을 때 빨리 휘젓으려면 많은 힘이 필요하게 된다. 이와같이 휘젓는 速度에 正比例하여 힘이 들때 이러한 流體를 뉴튼性流體라 하며 물, 휘발유, 알콜 같은 液體가 그 代表的인 것이다. 이때 휘젓는 速度와 필요한 힘을 쉐어레이트(Shear rate, $\dot{\gamma}$: 剪斷率) 및 쉐어 스트레스(shear stress, S : 剪斷力)이라 하고 그 關係式을 다음과 같이 表現한다.

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

쉐어 레이트와 쉐어 스트레스는 그림 1에서 같이 直

六面體의 한면이 固定되어 있고 反對面이 움직이는 速度와 그 면에 주어진 힘을 말한다.

$$S = \frac{P_t}{A} \quad (2)$$

$$\dot{\gamma} = \frac{d}{dt} \left(\frac{U}{H} \right) \quad (3)$$

여기서 P_t 는 外部의 힘, A 는 그 힘이 作用한 面積이고 $\frac{U}{H}$ 는 剪斷變形이라하고 γ 로 表示한다. 그리고 $\frac{d}{dt}$ 는 時間에 對한 變化를 意味한다.

(1)式의 η 는 比例常數이며 粘度라고 부르고 뉴튼性物質에 있어서는 常溫常壓에서 固有한 값을 가진다. 粘度의 크기는 流體分子가 한 곳에서 다른 곳으로 얼마나 쉽게 移動하느냐에 따라 決定이 된다. 따라서 分子 사이에 空白이 많으면 分子의 移動이 쉽고 따라서 粘度가 낮아진다. 溫度和 壓力은 空白의 數를 變化시키는 여러가지 因子中에서도 重要한 것이며 分子의 모양도 重要한 役割을 한다.

2. 非理想的인 流體

많은 간단한 流體는 뉴튼性이지만 分子量이 크든지 溶液相 혹은 分散相의 流體는 뉴튼性으로부터 아주 다른 性質을 보여 준다. 그림 2에서 보는 것 같이 쉐어 레이트와 쉐어 스트레스가 一直線이 되지 않고 쉐어 레이트가 커지는 速度에 比해서 쉐어 스트레스의 커지는 速度가 작은 경우가 있다. 이때 이러한 性質을 스이도플라스틱(Pseudoplastic)이라 부르고 溶融狀態의 플라스틱스가 그 좋은 例이다. 그와 反對로 쉐어 스트레스의 커지는 速度가 더욱 크면 이를 딜라턴트(Dilatent)라 하고 濃도가 높은 油性페인트가 좋은 例이다. 빙한체(Bingham body)는 어떤 크기의 쉐어 스트레스가 주어진 후에야 비로소 物體가 變形을 하는 경우이며 齒藥이 그 좋은 例이다.

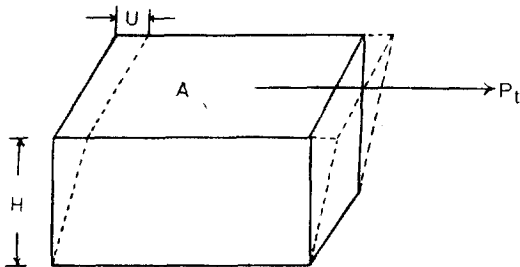
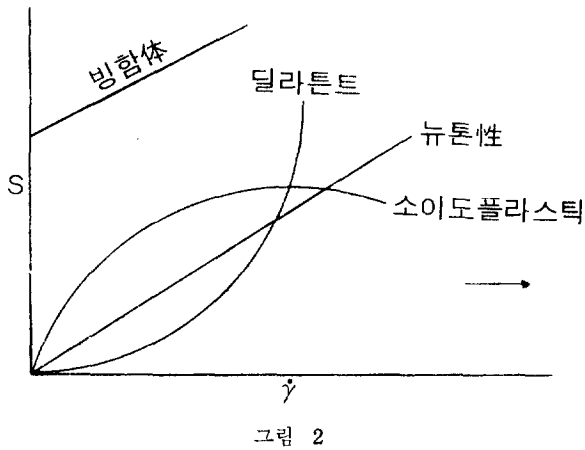


그림 1

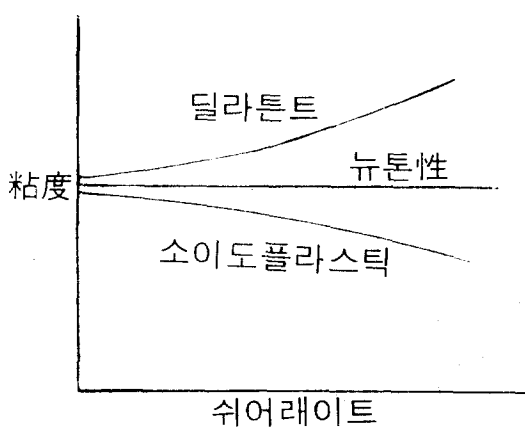


쉬어 스트레스와 쉬어 레이트는 一般的으로 다음식 (累乘法: Power law) 과 같이 나타낼 수 있다.

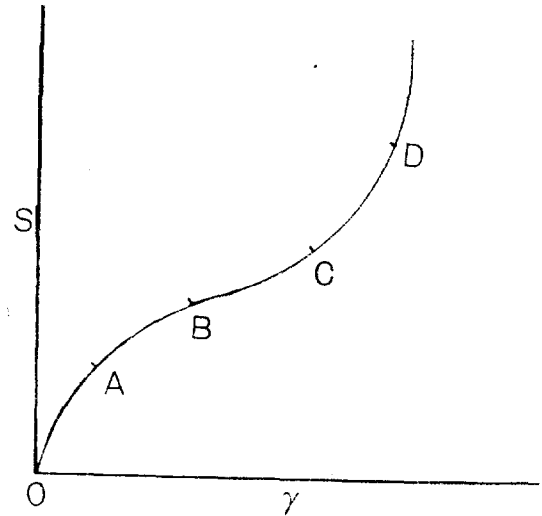
$$S = \eta \dot{\gamma}^n \quad (4)$$

만약 $n=1$ 이면 뉴턴성流體이며 n 이 1보다 클 때 쉬어 레이트에 비해 쉬어 스트레스의 增加가 크므로 딜라톤트이고 n 이 1보다 작을 때는 소이도플라스틱이다.

한편 流體의 性質을 다른 方法으로도 檢討할 수가 있다. 卽 流體에 쉬어 스트레스가 加해지면 그때에 나타나는 쉬어 레이트에 따라 流體의 粘度를 측정 하므로써 그 流體가 어떤 種類인 것을 그림 3에서와 같이 알 수 있다.



그러나 어떤 實在의 流體에 쉬어 스트레스를 加할 때 생기는 쉬어 레이트는 그림 4에서 보는 것 같이 뉴턴성(OA)을 初期에는 나타내다가 쉬어 레이트가 커지면 소이도플라스틱(AB)이 되었다가 다시 뉴턴성(BC)이 되며 結局은 딜라톤트(CD)와 같은 性質을 나타낸다.



이와 같은 非線形적 變化는 流體를 構成하는 分子나 分子團이 單位가 되어서 假想的인 構造를 만든다고 생각함으로써 理解가 쉬워진다. 이 物質에 外部로 부터 힘이 加해지면 어느 限界까지는 假想的인 構造 때문에 그 힘을 이겨 나갈 수 있으며 따라서 粘度에도 變化가 없으므로 뉴턴성(OA)을 나타내게 된다. 그러나 外部의 힘이 커지면 그 構造가 부서지고 따라서 粘度가 작아지면서 소이도플라스틱(AB)으로 變한다. 外部의 힘이 더욱 커지면 假想的인 構造는 完全히 부서지고 새로운 分子나 分子團이 單位가 되어 外部의 힘에 對抗을 하게 된다. 이 경우 粘度에는 變化가 없고 따라서 第二의 뉴턴성(BC)을 나타낸다. 만약 外部의 힘이 더욱 커지면 分子나 分子團끼리의 마찰 때문에 그 外部의 힘을 消化시키지 못하여 높은 粘度를 즉 딜라톤트(CD)와 같은 性質을 보여 준다.

溶融高分子를 例를 들면 그 變化는 그림 5에서와 같다. 外部의 힘이 처음 加해졌을 때는 a에서와 같이 分子配列에 큰 變化가 없으나 힘이 커지면 分子配列에 變化가 오고 따라서 粘度가 작아지며 소이도플라스틱의 性質을 나타낸다. 外部의 힘이 계속 作用하면 分子가 모두 平行으로 配列하여 뉴턴성을 나타내게 되고

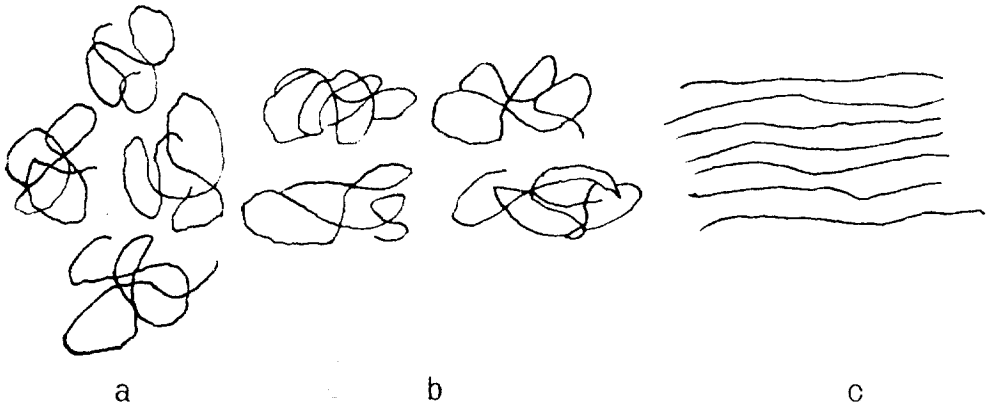


그림 5

그 힘이 더욱 커지면 分子間의 마찰 때문에 粘度가 빨리 커져서 딜라톤트의 性質을 보여 주게 된다.

3. 融溶高分子性質

高温(約 150°C)에서는 플라스틱의 結晶構造가 없어진 다든지 分子運動이 크게 되는데 이 現象을 溶融이라고 한다. 그런데 溶融狀態의 高分子가 粘度를 나타내는 것은 당연하지만 同時에 彈性을 가지고 있다는 것이 플라스틱스 加工에 重要な 役割을 한다. 그래서 一定한 힘을 溶融플라스틱스에 加했을 때 時間에 對한 變形을 分析함으로써 그 加工을 完全하게 할 수가 있을 것이다.

만약 彈性和 粘性을 스프링과 대쉬팟(dashpot)으로 나타내면 一定한 힘이 加해졌을 때 時間에 對한 變形은 그림 6의 a와 b같이 각각 나타낼 수 있다.

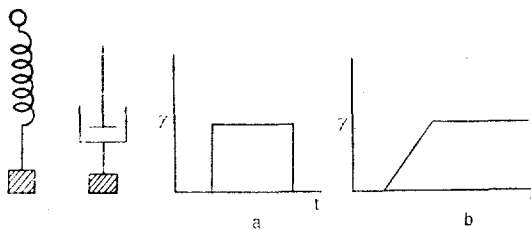


그림 6

溶融플라스틱스는 彈性和 粘性을 한꺼번에 가지고 있기 때문에 스프링과 대쉬팟을 적당히 連結하면 時間에 對한 變形을 豫測할 수가 있다. 가장 간단한 連結

方法으로 맥스웰(Maxwell) 模型과 보아(Voit) 模型이 있으며 이들의 連結方法과 時間에 對한 變形의 크기는 그림 7의 a와 b와 같다.

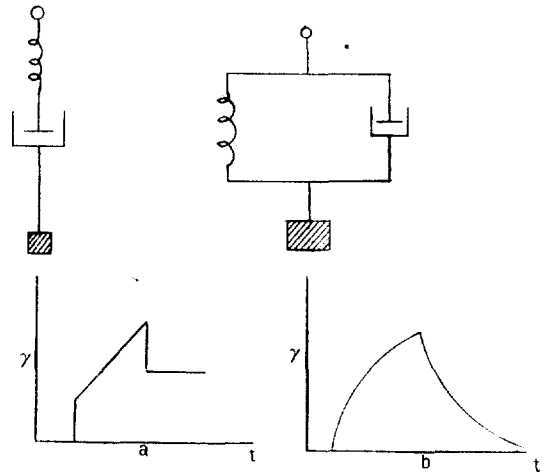


그림 7

그림 7의 a와 b의 큰 差異點은 a에서는 粘性을 나타내는 因子와 彈性을 나타내는 因子가 獨立되어 있다는 것이고 b는 두 因子가 獨立되어 있지 않기 때문에 外部의 힘이 없어도 b의 경우에는 原狀으로 돌아오는 것이 特徵이다. 溶融高分子物質의 外部의 힘에 對한 時間과 變形의 關係는 맥스웰과 보아 模型을 直列로 連結했을 때가 實際과 더욱 가깝다. 이와같은 性質을 粘彈性(viscoelasticity)이라 한다.

4. 溶融破損(melt fracture)

플라스틱을 成型할 때 外部의 힘이 너무 커서 毛細管金형을 빠져 나오는 溶融플라스틱에 臨界應力以上으로 壓力이 주어지면 그 플라스틱의 表面은 울퉁불퉁하여 商品價値를 잃게 된다. 이러한 不規則的인 狀態를 溶融破損이라 부른다. 그것이 發生하는 原因은 外部에서 加해진 힘이 플라스틱의 溶融強度(melt strength)를 능가하기 때문이며 혹은 溶融變形이 均一하지 않기 때문이다. 이때의 힘을 臨界應力이라고 한다.

溶融破損을 피하는 方法은 臨界應力 以下에서 成型을 하면 된다. 그러나 生産速度를 올리기 위해서는 臨界應力을 높히는 것이 바람직 하다.

溶融破損과 깊은 關係가 있는 것은 毛細管金型の 構造, 分子量, 分子量分布, 分子分岐等이다. 毛細管金型の 入口를 넓히면 쉽게 臨界應力을 올릴 수가 있다. 한편 粘度가 낮으면 變形이 쉬우므로 溫度를 올리므로써 溶融粘度(melt viscosity)를 내릴 수가 있다. 溶融粘度는 또한 分子量의 크기가 작으면 작고, 같은 分子量이라도 分岐分子量보다는 線狀分子量이 작으며 分子量分布가 좁은 것이 또한 작다. 溶融粘度는 溶融인덱스(Melt Index)로 表示하고 定해진 溫度와 壓力에서 一定한 毛細管으로 定해진 時間에 빠져 나오는 플라스틱의 무게로 나타낸다. 그러므로 높은 溶融인덱스는 낮은 溶融粘度를 나타낸다.

溶融粘度를 내리는 또 다른 方法으로 쉬어 레이트를 增加시키든지 分子量分布를 넓혀서 쉬어 레이트에 對한 粘度의 依存性을 높이면 되지만 이 경우에는 臨界

應力을 능가할 가능성이 있다.

生産速度를 높이기 위해서 溶融粘度를 내리는 데는 問題가 있다. 卽 溫度를 높이므로써 高分子의 分解, 生産價 및 冷却時間을 높이며, 낮은 分子量의 플라스틱은 物理的性質에 결점이 있다.

5. 成型過程의 휘올러지

그림 8은 溶融플라스틱가 毛細管을 나오기 前後해서 理想的으로 쉬어 스트레스 및 쉬어 레이트가 變化하는 것을 나타내었다.

A範圍에서는 粘度가 대체로 높으며 쉬어 레이트는 낮은 狀態이다. B範圍는 대단히 복잡하다. 즉 一部分의 플라스틱가 容量속에 남아서 주위의 열에 의해 分解될 가능성이 있고 따라서 製品에 주는 영향도 크다. 한편 이 部分에서 쉬어 레이트와 쉬어 스트레스가 毛細管入口로 가까이 갈수록 커지며 粘度는 작아지고 彈性變形이 最高에 달하게 된다. 이 入口에서 쉬어 스트레스가 臨界應力을 능가하면 溶融破損이 일어난다. C範圍에서는 쉬어 레이트는 固定되고 쉬어 스트레스는 감소하게 된다. 만약 이 部分이 너무 짧으면 풀업(pop-up) 現象이 일어나게 된다. D範圍는 또한 복잡하다. $\dot{\gamma}$ 와 S값이 급속히 떨어지고 溶融플라스틱는 冷却을 하며 粘度는 커지고 풀업이 나타나게 된다. E範圍에서는 플라스틱의 自體重量에 의해서 半徑이 작아지고 分子는 配列을 하게되며 플라스틱는 또한 固化된다. F範圍에서는 流動과 變形이 끝이 나고 동시에 휘올러지적 分析은 끝이 난다.

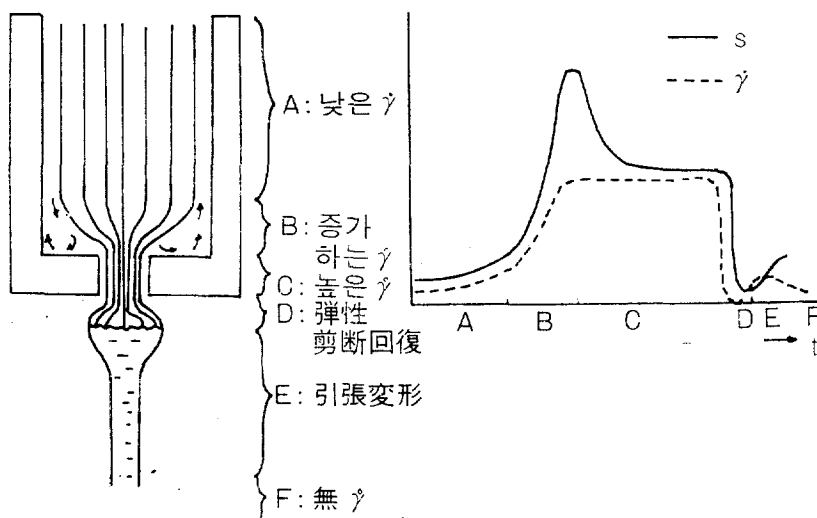


그림 8