

合成樹脂의 特性 및 試驗方法

韓 洋 化 學 株 式 會 社
實驗室 尹 上 天

合成樹脂의 加工은 優秀한 原料, 優秀한 加工 技術, 優秀한 加工施設의 三大 要素가 調和되어야만 꽃필수 있다. 즉 原料 生産者, 加工業者 및 機械製作者가 긴밀한 유대를 가지고 相互協助함으로서 이룩될수있는 綜合 藝術이다. 原料 生産者는 原料의 用途와 加工性을 토대로 하여 原料를 설계하고 생산하며 加工業者는 自己 加工分野에 適當한 原料와 機械를 選擇하여 原料의 特性을 基礎로 하여 最終 製品 特性을 最大한 發揮하고 生産性을 極大化 할 수 있는 加工條件을 結定해야한다. 本 seminar에서는 이에 대한 길잡이로서 一般의인 合成樹脂 그 중에서도 熱可塑性樹脂의 特性과 物性과의 關係 및 그 試驗方法을 簡單히 소개코저 한다.

重要 內容

- I. 分子量 및 關聯物性
- II. 分子量分布 및 關聯物性
- III. 結晶性 및 關聯物性
- IV. 軟度分布

I. 平均分子量 및 Flow rate

1. 平均分子量

合成樹脂는 크고 작은 數 많은 高分子의 混合物로 構成되어 있으므로 分子量은 平均分子量으로 表示되며 이 平均分子量의 크기는 加工性 및 物性에 커다란 영향을 미친다. 直接 平均分子量을 測定하는 경우도 있으나 대부분의 경우 分子量의 상대적인 크기를 알수 있는 여타의 간편한 방법을 사용하고 있다.

(1) 數平均分子量(Number average molecular weight).

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} W_i}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} M_i N_i}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i}$$

測定法: Colligative property에 依해 主로 測定하며 그 중에서도 삼투압 測定에 依한 方法이 많이 使用되고 있다.

※ 비점상승에 의한 법

$$\lim_{C \rightarrow 0} \frac{\Delta T_b}{C} = \frac{RT^2}{\rho \Delta H_f} \frac{1}{M}$$

※ 비점강하에 의한 법

$$\lim_{C \rightarrow 0} \frac{\Delta T_f}{C} = \frac{RT^2}{\rho \Delta H_f} \frac{1}{M}$$

※ 삼투압에 의한 법

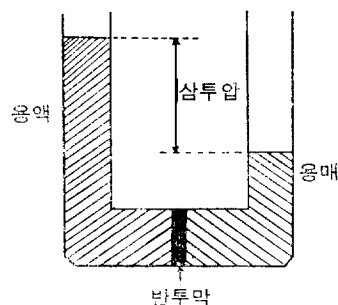
$$\lim_{C \rightarrow 0} \frac{\pi}{C} = \frac{RT}{M}$$

※ 비점강하나 비점상승에서 농도 변화에 따른 溫度差는 불과 $10^{-2} \sim 10^{-3}^{\circ}\text{C}$ 정도로서 測定에 따른 오차가 結果에 미치는 영향이 크나 삼투압은 상당히 큰 값이므로 測定 오차가 結果에 미치는 영향이 경미하므로 많이 使用되고 있다. (그림 1. 參照)

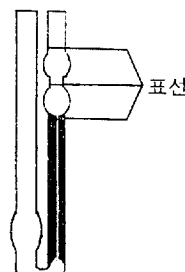
(ii) 重量平均分子量

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} W_i M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} W_i} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} M_i^2 N_i}{\sum_{i=1}^{\infty} M_i N_i}$$

測定法: 광산란을 이용하여 測定한다.



(그림 1)



(그림 2)

$$\tau = \sum_{i=1}^{\infty} \tau_i = H \sum_{i=1}^{\infty} C_i M_i = H C \bar{M}_w$$

$$\bar{M}_w = \frac{1}{C} \sum_{i=1}^{\infty} C_i M_i = \sum_{i=1}^{\infty} W_i M_i = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i^2}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i}$$

W_i : Weight fraction

τ : 全立體角에 대한 산란강도

$$\frac{C_i}{M_i} = N_i$$

(iii) 數平均分子량과 重量平均分子량의 關係

$$\because \bar{M}_w \geq \bar{M}_n$$

\because IF $\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = 1$, 分子量分布가 없는 즉 단일분자로 된 경우다.

\because IF $\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} > 1$, 分子量分布를 갖으며 $\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$ 의 값이 클수록 分子量分布에 넓어진다.

$\because \bar{M}_w$ 는 고분자량의 분율에 예민하고 \bar{M}_n 는 저분자량의 분율에 예민하다.

(iv) 粘度平均分子량

高分子의 溶液 粘度는 高分子의 크기와 密接한 關係가 있다. 이는 1936年 Staudinger에 의해 처음 발표되었으며 현재도 分子量 測定에 많이 利用되고 있다.

$$[\eta] = K' M^a$$

$[\eta]$: Intrinsic viscosity

$$[\eta] = (\eta_{sp}/C)_{c \rightarrow 0}$$

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1$$

$$\eta_r = \eta/\eta_0$$

이 式은 線形高分子에 잘 적용된다.

$$\bar{M}_v = \left\{ \sum_{i=1}^{\infty} W_i M_i^a \right\}^{1/a} \quad \left. \begin{array}{l} K': \\ a: \end{array} \right\} \text{Polymer}$$

$$= \left\{ \frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i^{a+1}}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i} \right\}^{1/a}$$

와 solvent에 의해 결정된다.

대체로 \bar{M}_v 는 \bar{M}_w 의 90%~80% 정도 된다.

$$\text{IF } a=1 \quad \bar{M}_v = \bar{M}_w$$

\because 어떤 polymer의 K' 및 a 값을 구하기 위해선 濃 Fraction 된 고분자의 \bar{M}_w 와 $[\eta]$ 를 測定하여 대수도표를 만들어 두면 미지의 polymer 分子量을 測定할 수 있다. (그림 2 參照)

2. 平均重合度

平均分子量 代身 高分子의 重合度로서 크기를 表示

하는 경우가 많으며 주로 PVC, PA, 등에 많이 利用되고 있다.

平均分子量 \cong 平均重合度 \times 重合體의 分子量

(i) 數平均重合度

$$\bar{P}_n = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} n_i p_i}{\sum_{i=1}^{\infty} n_i}$$

주로 삼투압 測定에 의해 구한다.

(ii) 量平均重合度

$$\bar{P}_m = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} n_i p_i^2}{\sum_{i=1}^{\infty} n_i p_i}$$

量平均重合度는 주로 탁도 測定에 의해 구한다.

(iii) 粘度平均重合度

Polymer를 용매에 용해시켰을 경우 重合度가 높으면 粘度가 높다. 실제로 重合度和 粘度 上昇率과의 關係는 대단히 복잡하며 理論的인 계산이 불가능하다. 보통 重合度가 균일한 polymer로 삼투압을 測定하여 粘度 上昇率과 重合度の 關係를 求한후 이를 不均一한 重合度를 갖는 polymer의 集합체에도 적용한다.

$$[\eta] = K' P^a$$

量平均重合度 \times 粘度平均重合度 \times 數平均重合度.

용매의 용해능이 우수할수록 粘度平均重合度 \rightarrow 量平均重合度

3. Flow Rate

polyolefin 樹脂에서는 上記 平均分子量이나 重合度代身 一定溫度, 一定壓力下에서의 flow rate를 測定하여 polymer의 加工性, 物性등을 예측한다.

(i) Melt Index

Polyethylene 樹脂의 경우 溫度 190°C, 壓力 43.2 Psi (2160g) 下에서 0.0825" \times 10/16" orifice를 통해 10분간 흐른 樹脂의 量을 Melt Index라 하며 Melt Index는 平均分子量에 역비례 한다. 이 Melt Index는 Polyethylene의 加工性 및 物性を 예측하는 제일 기본적인 特性이다. (그림 3 參照)

(ii) Melt Flow Index

Polypropylene의 경우에는 測定溫度가 230°C이며 기타는 Melt Index의 경우와 동일하다.

(iii) Melt Index가 다른 두 樹脂를 혼합했을때 혼합 樹脂의 Melt Index계산법

Melt Index가 I_1 인 resin W_1 과 Melt Index가 I_2 인 resin W_2 를 혼합했을때.

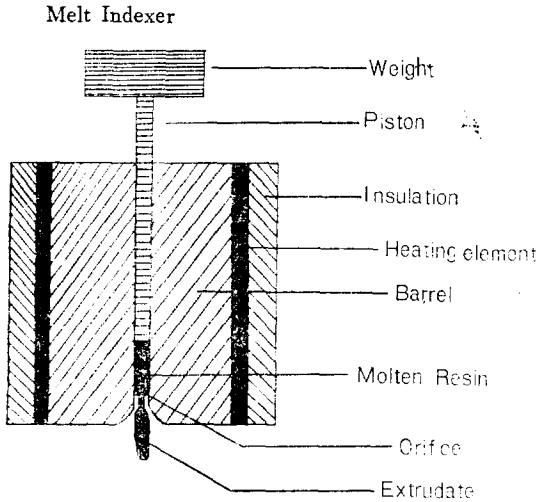


그림 3

혼합 수지량: $W = W_1 + W_2$. 혼합 수지의 Melt Index: I_b . $W \log I_b = W_1 \log I_1 + W_2 \log I_2$.

$$\log I_b = \frac{1}{W} (W_1 \log I_1 + W_2 \log I_2).$$

4. 平均分子량과 物理的 性質과의 關係

平均分子량이 클수록 (Melt Index가 낮을수록)

- (a) 引張強度가 높아진다.
 - (b) 연신율이 높아진다.
 - (c) 耐 충격강도가 높아진다.
 - (d) Brittle point가 낮아진다.
 - (e) 耐 creep성 및 耐 stress relaxation성이 향상된다.
 - (f) Environmental stress crack resistance가 높아진다.
 - (g) 耐 마모성이 높아진다.
 - (h) 耐 화학약품성이 높아진다.
 - (i) Melt Strength가 높아진다.
 - (j) Melt Viscosity가 높아진다.
 - (k) Melt Elasticity가 높아진다.
 - (l) Melt Extensibility가 낮아진다.
 - (m) 내열성이 향상된다.
- 全體的으로 物性은 향상되고
加工性은 저하된다.

II. 分子量分布 (Molecular weight distribution)

合成樹脂는 크고 작은 數 많은 高分子로 構成되어 있는바 樹脂의 種類 및 重合條件 등에 따라 特有의 分子量分布를 가지며 비록 平均分子량이 같더라도 分子量分布가 다르면 特性과 加工性은 상당히 차이가 난다.

樹脂 메이카는 用途別로 樹脂를 설계 할때 平均分子량과 함께 分子量分布에 세심한 배려를 한다.

(1) 測定法

(i) By fractionation

Fractional precipitation에 의해 可能한 한 分子量의 크기별로 분리하여 전체에 대한 분율을 구한다.

(ii) Gel permeation chromatography

Dow Chemical 의 J. C. Moore 氏에 의해 처음으로 Polymer의 分子量分布를 測定하는데 利用되었으며 G. P. C.란 用語도 Moore氏에 의해 처음으로 命名되었다.

原 理

Pore size가 다른 gel을 column에 Packing하여 여기에 polymer의 희박용액을 일정량 정확히 가한후 solvent로 elution시키면 polymer가 column를 통과함에 따라 size가 큰 분자는 gel 內로 확산할 수 없으므로 gel의 境界面을 통해 빨리 통과하고 size가 작은 분자는 gel sore에 쉽게 확산해 들어감으로 column을 통과하는 속도가 느리므로 gel pore size, column의 길이, flow rate, temperature 등을 적당히 조절하면 分子量의 크기에 따라 연속적으로 분리할 수 있으며 이때 분리되는 polymer의 分子量과 농도를 연속적으로 測定하여 分子量 分布를 구할수 있다.

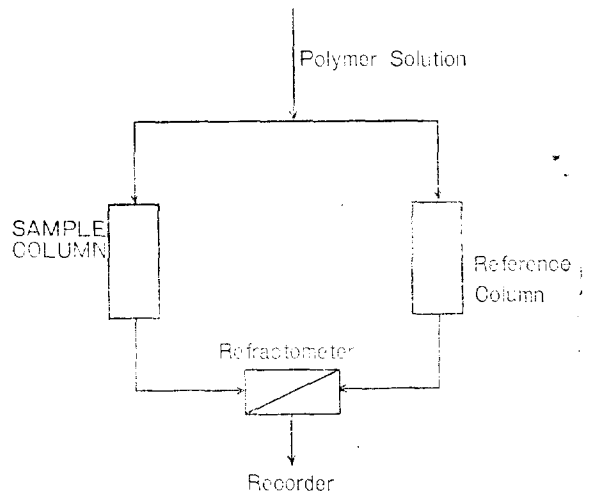
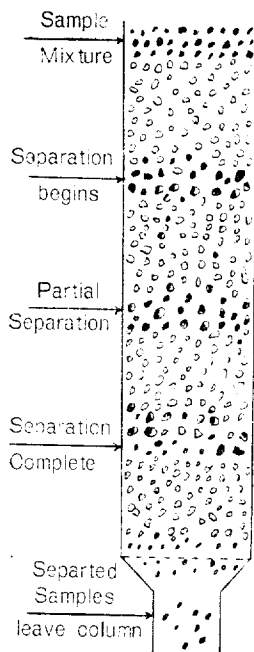


그림 4

$$H_i = M_i N_i \quad H_i : \text{Height of a given segment.}$$

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} M_i N_i}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} H_i}{\sum_{i=1}^{\infty} H_i / \sum_{i=1}^{\infty} M_i}$$



1. Packing Material Crosslinked styrene

그림 5

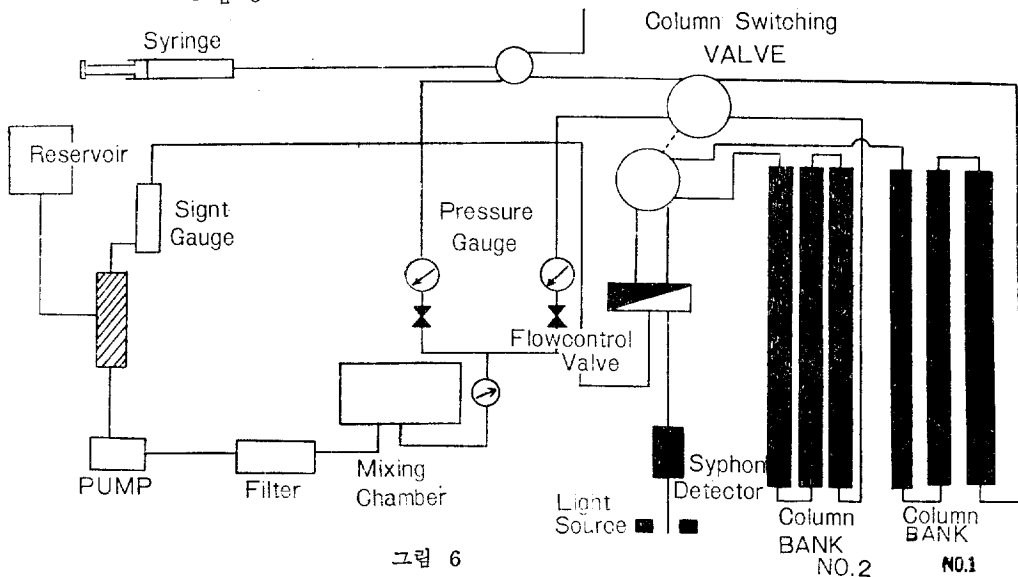


그림 6

III. 晶結性(Crystallinity)

合成樹脂는 그 種類에 따라 比較的 結晶性인것, 非結晶性인것으로 分類하여 다룰수 있다. Polyolefin 樹脂는 比較的 結晶性 樹脂로 볼수 있고 PVA, PVC등은 非結晶性 樹脂로 볼수 있다. 여기서는 結晶性 樹脂에 있어서 結晶質이 樹脂의 제반 성질에 미치는 영향을 간단히 고찰하였음. 結晶性 樹脂는 용액이나 용융상태

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i^2}{\sum_{i=1}^{\infty} M_i N_i} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} H_i M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} H_i}$$

(2) 分子量分布와 物理的性質

※ 화살표의 방향은 物性이 증가하는 방향을 표시한다.

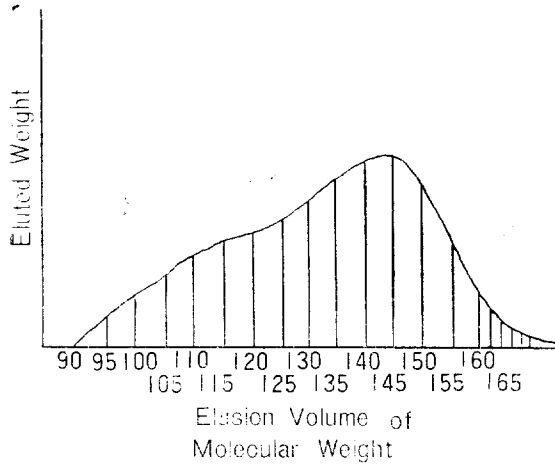
Molecular Weight Distribution

	Narrow	Broad
Impact strength	←	→
Stress crack resistance	←	→
Low temperature brittleness	←	→
Longterm load bearing property	←	→
Rate of change of viscosity with shear rate	←	→
Melt elasticity	←	→
Melt strength	←	→
Melt extensibility	←	→
Critical shear rate	←	→
Tendency for alligator surface	←	→

로 부터 냉각시키면 온도 압력 및 냉각속도등에 따라 결정 성장에 차이가 생긴다.

처음 단결정이 성장할때 lamella형으로 성장하며 이 lamella는 lamella면의 수직 방향으로 고분자 chain이 수십경으로 규칙정연하게 배열되어 형성된다. 이들 단결정은 어떤 중심점으로 부터 입체적으로 대칭적으로 자란다. 이렇게 자란 결정군을 Spherulite라 한다.

低密度 폴리에틸렌 경우 약 65%의 結晶性을 가지며



[도표 1]

중밀도 (0.940)의 경우 약 77%의 결정성을 가지며 고밀도의 경우 (0.960) 약 90%의 결정성을 갖는다.

Polyolefin resin에 있어서 결정성과 밀도는 정비례한다. 분자량이 증가하면 밀도는 감소한다.

즉 분자량이 작으면 단위 용적당 말단기가 많으므로 결정성을 최대한 성장시키는데 쉬운 위치로 쉽게 움직일 수 있다.

—저밀도폴리에틸렌에서 온도 상승에 따른 결정성—

溫度°C	0	20	40	50	60	70	80	90	95	100	110	115
結晶性%	55	55	55	55	55	55	50	45	45	40	25	10

* 低密度폴리에틸렌과 高密度폴리에틸렌을 混合했을 때 밀도와 結晶溶解點과의 관계

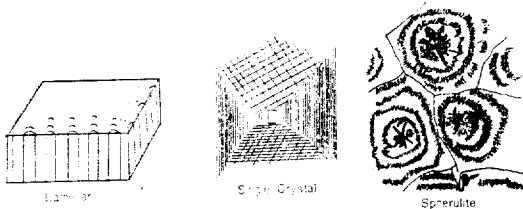


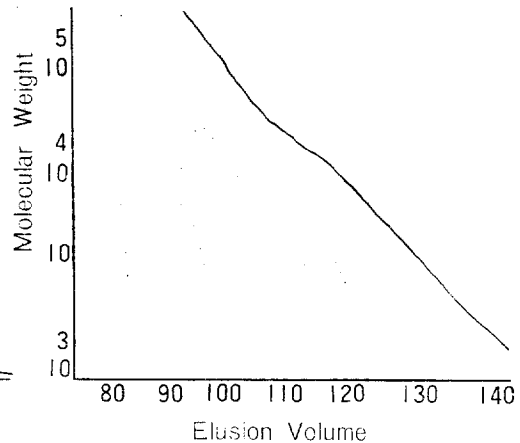
그림 7

樹脂의 密度 測定法

溫도의 履歷에 따라 結晶性이 달라지므로 試片 製作 과정의 密度에 미치는 영향이 크다.

(i) 樹脂 自體의 密度

樹脂 自體의 密度를 測定할때는 그 樹脂의 最高 結晶狀態에서 測定한다. 試片은 主로 압축성형한 판상시편을 使用하며 성형된 판상시편중 가장 성형이 잘된



[도표 2]

부분을 일정한 크기로 잘라서 100°C의 물속에서 4시간 동안 annealing하면 試片製作過程의 열 이력에 관계없이 재결정이 일어나서 최고 결정 상태가 된다.

(ii) 成型된 製品의 密度

성형된 제품의 밀도는 성형품중 일부를 잘라서 잘 세척한 다음 건조시켜서 사용한다.

(iii) 액체 치환에 의한 밀도측정법

화학천평을 利用하여 試片의 공기중에서 무게를 0.1 mg 까지 측정한다.

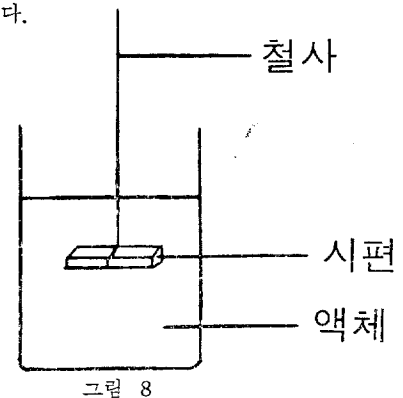


그림 8

액체중에서 試片의 무게를 測定한다. →b.

액체로서 증류수를 사용하든 :

$$\left(\text{비중 } 23/23^{\circ}\text{C} = \frac{a}{a+w-b} \right)$$

a : 공기중에서 試片의 무게

b : 증류수중의 試片 및 철사의 무게

W : 증류수중의 철사의 무게 비중을 밀도로 보정환산한다.

D23 °C g/cm³ = 비중, 23/23°C × 0.9975

D : 밀도

(1) 結晶性の測定

合成樹脂の結晶構造研究에는 X-Ray가 利用되고 있으며 結晶群의 研究에는 Polarized microscope가 많이 利用되고 있다.

樹脂의 加工성과 物性과의 關係는 樹脂의 相對的인 結晶性 즉 結晶對 非結晶의 比가 실제로 重要하다. 結晶度와 樹脂의 密度는 比例함으로 主로 密度를 測定하여 結晶度を 예측한다.

高密度：低密度 의 率	Melt Index	比 重	結晶溶融點
100 : 0	0.6	0.965	135°C
90 : 10	0.7	0.959	135°C
80 : 20	0.7	0.955	134°C
60 : 40	0.7	0.944	133°C
50 : 50	0.7	0.940	133°C
20 : 80	0.8	0.925	132°C
0 : 100	0.9	0.916	109°C

* 結晶의 物性과의 關係 ;

結晶度가 증가 할수록

- (a) Stiffness가 증가 한다.
 - (b) Hardness가 증가 한다.
 - (c) Yield strength가 증가한다.
 - (d) Elongation이 감소한다.
 - (e) Impact strength가 감소한다.
 - (f) Environmental stress crack resistance가 증가한다.
 - (g) Long term load bearing property가 증가한다.
 - (h) 耐化學藥品性이 증가한다.
 - (i) Brittle point가 높아진다.
- ※ P. E. resin에 있어서 M. I. 및 밀도의 증가와 分子量分布가 넓어졌을 때 物性

物 性	밀도가 증가하면	MI가 증가하면	分子量分 布가넓어 지면
Abrasion resistance	+	-	
"Alligator surface" tendency for		-	-
Barrier properties	+		
Blocking resistance	+	-	
Brittleness resistance	-	-	-
Brittleness temperature	-	+	-
Chemical resistance	+	-	
Cold flow resistance	+	-	+
Dielectric constant	+(SI)		
Gloss	+	+	

物 性	밀도가 증가하면	MI가 증가하면	分子量分 布가넓어 지면
Hardness	+	-(S1)	
Haze	-	-	
Impact strength	-	-	-
Load-bearing properties, longterm	+	-	+
Melt elasticity		-	+
Melt extensibility		+	-
Melt strength		-	+
Melt viscosity		-	
Mold shrinkage	-	-	
Permeability	-	+(S1)	
Refractive Index	+(S1)		
Shearstress, critical, for inlet fracture		+	-
Softening point	+		+
Specific heat	-(S1)		
Stiffness	+	-(S1)	
Stress-cracking resistance environmental	-	-	-
Tear strength of oriented film	-	-	
Tensile elongation at break	-	-	
Tensile modulus	+	-(S1)	
Tensile strength at break	+	-	
Tensile yield stress	+	-(S1)	
Thermal conductivity	+		
Thermal expansion	-		
Transparency	-	-	
Viscosity, rate of change with shear rate			+

+:증가 -:감소 S1:경미한변화

IV. 粒度分布(Particle size distribution)

粒子狀이나 粉末狀 樹脂의 취급시에는 粒度를 생각하지 않을 수 없다. polyolefin 樹脂는 製品이 主로 粒子狀態로 되어 있으며, PVC는 粉末狀態로

1. 粒子狀 樹脂에서 粒度分布가 加工에 미치는 영향

(1) 채색 및 배합

粒子狀 樹脂를 顔料나 기타 배합제와 단순한 Tumb-ling에 의해 배합할 경우, 粒度가 작을수록 표면적이 넓으므로 均一하게 고농도로 배합이 가능하며 粒度가 均一할수록 배합의 均質性이 높아진다.

(2) 加工性

粒子의 크기가 加工성에 미치는 영향은 別無하다.

押出加工의 경우 粒子의 直径이 押出機의 screw feed section의 깊이보다 과대하게 크면 때로는 充分한 原料가 공급되지 못해 feeding rate가 均一하지 않게 되며 extrusion rate에 영향을 미칠수도 있다.

사출가공에서는 舊形 토피도식 사출기나 수동사출기 등 단순히 열전달에 의한 가소화 장치를 갖인 경우에는 될수 있는한 粒子가 작으면 가소화 시간이 짧아진다. 한양화학 폴리에틸렌수지의 경우 retained on No. 4 (US St'd Sieve) 4% by wt max retained on No. 8 (US St'd Sieve) 94% by wt max passing No. 16 (Dust) 0.5% by wt max. clusters 2% by wt max.

2. 粉末狀 樹脂

PVC가 주로 粉末狀으로 출하된다. PVC樹脂의 경우 粉末의 粒度가 작을수록 粒度分布가 均一할수록 배합제와 均一한 배합이 된다. 다만 gel化 時間은 粒度가 작은것보다 粒子內 공간이 많은 것이 훨씬 gel化 속도가 빠르며 粉末의 크기와의 別無 관계 한다.

3. 測定方法

合成樹脂의 경우 대부분 US Standard Sieve를 利用하여 測定한다. 粒子의 크기가 150 μ (US St'd Sieve 100)이하는 Wet Sieve Test를 한다. 단, 이때 試料가 용해 되거나 swelling 되는 것은 Wet Sieve Test를 할 수 없다.

試料에 따라 必要한 sieve를 선택하여 제일 밑에 receiver를, 그위에 Sieve No 순으로 제일 성긴 sieve를 가장 위로 오게 배열한다. 가장 위의 sieve에 일정량(예, 500g)의 試料를 정확히 칭량하여 담고 cover를 한 다음 shaker에 고정시킨후 5~10분간 shaking한 다음 제일 성긴 sieve부터 담겨있는 시료의 무게를 잰다. 이때 시료와 sieve의 무게를 재고, 시료를 완전히 제거한 다음에 sieve의 무게를 재어 그 차이를 계

산하여 시료의 무게를 산출한다. Sieve No. 100 부터는 수도물의 유속을 조절하여 sieve에 담긴 시료를 잘 흔들면서 수도물과 함께 통과 시킨후 sieve를 완전히 건조시킨 다음 평량하고 시료를 완전히 제거한 후 평량하여 시료단의 무게를 산출한다.

예, $a_1 + a_2 + a_3 \dots = A$

1. 2. 3. Sieve No

a_i : 各 Sieve上的의 시료무게 $\sum a_i = A$

$$\frac{a_1 \times 100}{A} = b_1\% \quad \text{on No. 1 Sieve}$$

$$\frac{a_2 \times 100}{A} = b_2\% \quad \text{on No. 2 Sieve}$$

$$\frac{a_n \times 100}{A} = b_n\% \quad \text{on No. } n \text{ Sieve}$$

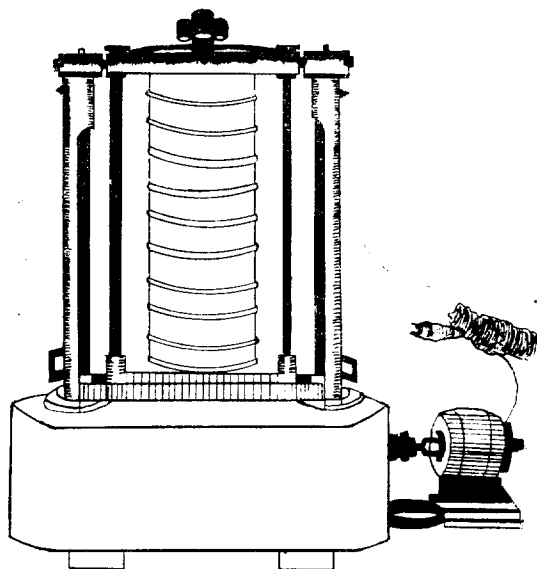


그림 9