

## Poly(propylene) 분해반응의 새로운 화학유변학적 모델

노충근, 황진구, 이승종  
서울대학교 화학공학과

## A New Chemorheological Model for the Degradation Reaction of Poly(propylene)

Choong Geun Row, Jean Goo Hwang, Seung Jong Lee  
Department of Chemical Engineering, Seoul National University

## 서론

화학유변학분야의 연구는 화학반응에 의해 주어진 계의 유변물성이 변하는 경우를 그 대상으로 하며, 그러한 반응계의 공정조건을 결정하는 데에 있어서 중요한 역할을 한다. 이러한 연구는 열경화성 고분자의 경화반응에 대한 연구가 그 주류[1-6]를 이루고 있으며, 그러한 경우에 주어진 계의 점도는 온도와 반응시간의 함수로 표현되어진다. 본 논문에서는 열가소성 고분자인 폴리프로필렌이 산화제에 의해 chain-scission반응이 일어나 그 분자량이 감소하는 계에 대한 새로운 화학유변학 모델을 제시하였고, 반응계의 유변물성의 변화를 설명하였다.

## 이론

본 연구에서는 분자량 감소반응을 일으키는 폴리프로필렌 고분자의 점도식을 전단속도 ( $\dot{\gamma}$ ), 온도 ( $T$ ), 반응시간 ( $t$ )의 함수로서 아래와 같이 표시하였다.

$$\eta = \eta(\dot{\gamma}, T, t) \quad (1)$$

고분자의 점도를 고분자 용융체의 자유부피(free volume)로 표현한 Doolittle[1]의 이론에 따르면 다음과 같이 점도와 자유부피와의 관계를 나타낼 수 있다.

$$\ln \eta = \ln A_1 + B_1 \frac{(V_{sp} - V_f)}{V_f} = \ln A_1 + B_1 \left( \frac{1}{F} - 1 \right) \quad (2)$$

여기서,  $A_1, B_1$ 은 물질 상수,  $V_{sp}$ 는 비체적(specific volume),  $V_f$ 는 자유부피,

$F (= \frac{V_f}{V_{sp}})$ 는 자유부피분율을 나타낸다.

Hwang 등[6]은 이러한 자유부피이론을 사용하여 불포화 폴리에스터와 에폭시 등의 열경화성 고분자의 경화반응에 적용한 화학유변학식을 제시한 바 있으며, 그 경우의 점도식은 단지 온도와 반응시간만의 함수로서 표현되었다. 본 연구에서는 이러한 자유부피이론을 확장하여, 폴리프로필렌과 같은 열가소성 고분자에 적용할 수 있는 새로운 화학유변학식을 제안하였다. 그것을 위해 열가소성 고분자의 일반적 특성중의 하나인 점도의 전단속도 의존성을 자유부피이론에 추가하

여 다음과 같은 가정들을 사용하였다.

1. 온도 ( $T$ )에 대하여, 자유부피분율 ( $F$ )은 Williams-Landel-Ferry의 이론식과 같이,  $(T - T_r)$ 에 비례한다.
2. 반응시간 ( $t$ )에 대하여,  $F$ 는  $t^N$ 에 비례한다.
3. 전단속도 ( $\dot{\gamma}$ )에 대하여,  $F$ 는  $\dot{\gamma}^M$ 에 비례한다.

위의 가정들로부터 자유부피분율은 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$F = F_r + a(T - T_r) + b t^N + c \dot{\gamma}^M \tag{3}$$

여기서,  $F_r, T_r$  은 각각 기준(reference) 상태의 자유부피와 온도를 말하며,  $a, b, c$ 는 각각 온도, 시간, 전단속도에 의존하는 상수계수들이고,  $N$ 과  $M$ 은 지수계수들을 나타낸다.

식(3)을 식(2)에 대입하면 다음과 같이 최종 점도식이 얻어진다.

$$\ln \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{-C_1 [ C_2(T - T_r) + C_3 t^N + C_4 \dot{\gamma}^M ]}{C_2(T - T_r) + C_3 t^N + C_4 \dot{\gamma}^M} \tag{4}$$

여기서,  $C_1 = B_1/F_r, C_2 = a/F_r, C_3 = b/F_r, C_4 = c/F_r$  를 나타내고,  $\eta_0$ 는  $T = T_r, t = 0, \dot{\gamma} = 0$  일 때의 점도를 말한다.

### 실험

시료로는 (주)유공의 폴리프로필렌 ( $\bar{M}_w \sim 800,000$ )을 시료당 50g씩 사용하였으며, 개시제로는 KAYAKU AKZO Corp.의 PERKADOX-14 (0.5g), 정지제로는 Ciba-Geigy의 IRGANOX-1010을 사용하였다. 실험은 190°C의 Brabender melt mixer내에서 폴리프로필렌의 분자량 감소반응을 개시하여 일정한 반응시간 후에 정지시켜서 얻은 시료들을 Rheometrics사의 RMS-800을 사용하여 190°C~230°C의 온도영역에서 steady shear 및 dynamic shear 실험을 수행하였다.

### 결과 및 토론

실험결과로부터 식(4)에 대한 온도, 시간 및 전단속도에 따른 계수들을 구한 결과를 Table 1에 나타내었다. Figures 1-3에는 점도의 온도, 반응시간, 전단속도에 대한 의존성을 각각 예시하였으며, 그 결과로 점도는 주어진 영역 내에서 반응시간에 가장 크게 의존하며, 특히 반응의 초기에 가장 큰 점도의 변화를 보여준다(Fig. 2). Figure 3에서와 같이, 점도의 전단속도에 대한 의존성은 주어진 범위 내에서 power-law 유체의 성질을 띠며, 온도에 대해서는 Fig. 1에 나타난 바와 같이 가장 약한 의존성을 보여주고 있다. Figure 4에는 모델이 예측한 결과와 실험결과를 여러 온도에서 비교하여 나타내었다. 본 연구에서 제시한 새로운 화학유변학모델이 폴리프로필렌의 분자량 감소반응의 점도변화를 잘 설명하고 있음

을 보였다.

### 참고문헌

1. Doolittle, A. K.: *J. Appl. Phys.*, **22**, 1031 (1951).
2. Han, C. D. and Lee, D. S.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **34**, 793 (1987).
3. 황진구, 노충근, 황인석, 이승종: *화학공학*, **30**, 664 (1992).
4. Roller, M. B.: *Polym. Eng. Sci.*, **15**, 406 (1975).
5. Williams, M. L.; Landel, L. F.; and Ferry, J. D.: *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3701 (1955).
6. Hwang, Jean Goo; Row, Choong Geun; Hwang Inseok; and Lee, Seung Jong: *I&EC Research*, **33**, 2377 (1994).

Table 1. Resulting values of parameter estimation.

계수	결과값
$C_1$	$1.10 \times 10$
$C_2$	$1.16 \times 10^{-3}$
$C_3$	$2.94 \times 10^{-1}$
$C_4$	$4.21 \times 10^{-1}$
M	$2.70 \times 10^{-1}$
N	$4.82 \times 10^{-1}$
$\eta_0$	$1.28 \times 10^6$ (Pa · sec)

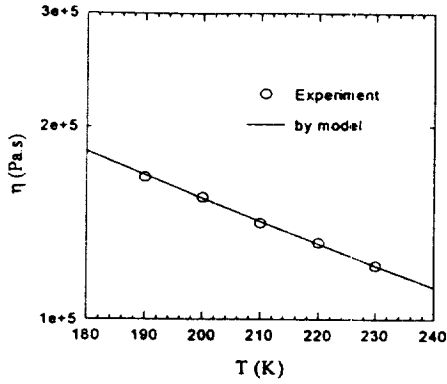


Fig. 1. Comparison of the temperature dependence of viscosity from experiments and the suggested model. ( $\dot{\gamma} = 0.1 \text{ sec}^{-1}$ ,  $t = 0 \text{ sec}$ )

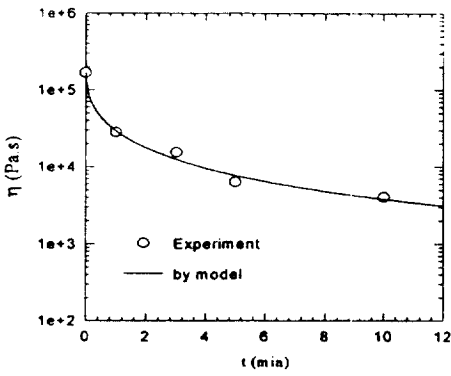


Fig. 2. Comparison of the time dependence of viscosity from experiments and the suggested model. ( $\dot{\gamma} = 0.1 \text{ sec}^{-1}$ ,  $T = 190^\circ\text{C}$ )

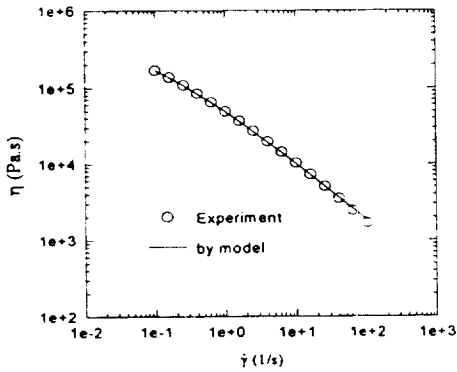


Fig. 3. Comparison of the shear rate dependence of viscosity from experiments and the suggested model. ( $T = 190^\circ\text{C}$ ,  $t = 0 \text{ sec}$ )

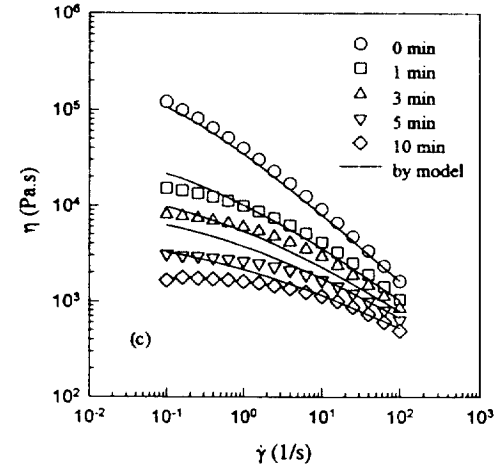
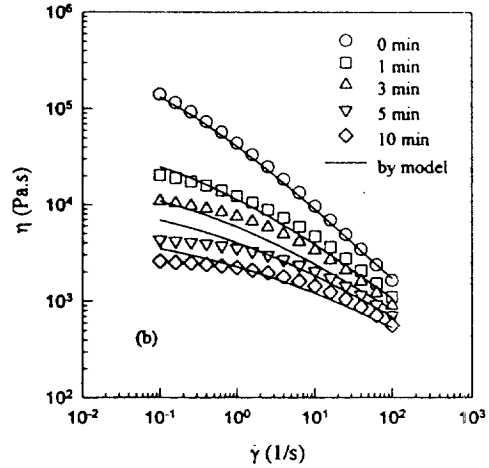
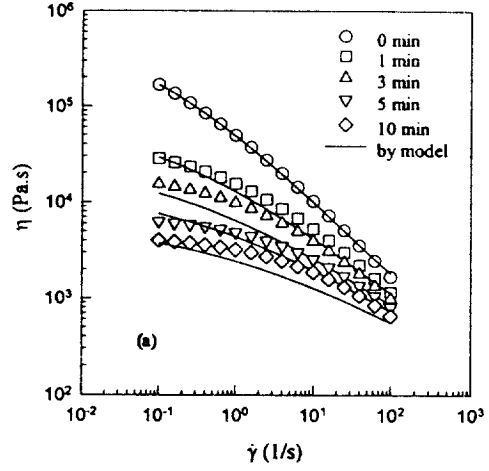


Fig. 4. Comparison of the viscosity at various temperatures from experiments and the suggested model. (a) at  $190^\circ\text{C}$ , (b) at  $210^\circ\text{C}$ , (c) at  $230^\circ\text{C}$ .