

폴리스티렌의 광점탄성에 관한 연구

윤경환, 이강돈*, 김종선*, 임재근*
 단국대학교 기계공학과
 단국대학교 대학원 기계공학과*

A study of the Viscoelastic Behavior of Polystyrene

Kyunghwan Yoon, Kangdon Lee*, Jongsun Kim*, Jaekeun Lim*
 Dankook University
 Dankook Graduate School*

서론

유변학에서 중요한 것은 유동과 변형에 대해서 물질이 어떤 응력 응답을 나타내느냐를 알아내고 예측하는 것이다. 즉 응력과 변형을 연결하는 구성방정식을 통하여 주어진 변형에 대해서 그 물질이 어떤 응력을 보이는지를 알아야 한다. 또한 대부분의 고분자 물질은 변형의 크기가 아주 작은 경우 Boltzmann의 중첩 이론이 성립되는 선형 점탄성 또는 광점탄성 이론으로부터 유변학적 관계를 설명할 수 있다. 사출 성형에 의해 만들어지는 제품들은 냉각과정을 거치면서 고분자 체인의 방향성이나 비 균등 냉각에 의해 잔류응력과 복굴절이 남게 된다. 사출품 내의 잔류응력은 취출 후 성형품이 휘는 등 불량률의 원인이 되고 복굴절은 광학적 품질을 떨어뜨리는 원인이 된다. 이런 이유로 성형과정인 냉각과정을 거치면서 발행하는 잔류응력이나 복굴절에 대한 예측이 활발히 이루어지고 있다. 이러한 성형과정의 예측을 위해서는 유리전이온도 부근에서 고분자 물질의 좀더 정확한 광탄성 및 광탄성 데이터가 필요하다. 본 논문에서는 사인 주기적인 변형을 가하여 응력과 복굴절을 측정하여, 프로니 급수로 표현되는 응력 완화 계수와 광탄성 계수를 이용한 모사결과를 비교하여 shift factor와 각각의 master curve를 찾는 과정을 보였다.

이론 및 실험

본 논문에서 사용한 장비는 Rheometrics Solids Analyzer RSA II 이며, 실험에서 사용한 수지는 Dow Chemical사의 PS 615 APR이다. 실험은 수지에 각각의 온도에서 frequency sweep이나 time sweep으로 사인 주기적인 변형을 가하여 응력과 복굴절을 측정하였다. 한편, 수치적 계산의 도움을 받아 프로니 급수(Prony-series)로 표현되는 relaxation shear modulus, 광탄성계수를 이용하여 strain의 변화에 따른 응력과 복굴절의 변화를 예측하였고, 각각의 온도에 대한 각속도의 변화를 준 동적 변형실험을 통하여 얻어진 값을 시간-온도 중첩원리를 이용하여 하나의 합성곡선을 만들어 관측시간 또는 관측 주파수 범위를 실측보다 확대하는 master curve를 만들었다.

동적 변형실험을 수치적으로 모사하기 위해 맥스웰 모델에 사인형으로 진동하는 변형을 가하는 모델을 사용하였다. 만약 점탄성 거동이 선형적이라면, 이것은 strain이 사인 주기적이며 stress에 위상 차가 날 것이다.

$$\gamma = \gamma_0 \sin \omega t \quad (1)$$

여기서 γ_0 는 변형의 최대 진폭이다. 여기에 주파수 독립 함수인 저장(storage)과 손실(loss) moduli의 $G'(\omega)$ 와 $G''(\omega)$ 을 도입하면 stress는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\sigma = \gamma_0(G' \sin \omega t + G'' \cos \omega t) \tag{2}$$

$$G''/G' = \tan \delta \tag{3}$$

점탄성 물질에 진동변형을 가할 때 대응하는 응력은 같은 진동수의 진동이지만, 그 위상이 변하는 것을 의미한다. 즉 응력의 위상이 변형에 대해서 δ 만큼 앞서고 있다. 순점성 액체에서는 $\delta = \pi/2$, 이상탄성체에서는 $\delta = 0$ 이다.

고분자 물질은 유리전이 온도 부근에서 점탄성적 성질을 나타내기 때문에 잔류 응력을 통한 복굴절의 예측은 시간과 온도의 함수인 shift factor가 필요하다. 본 논문에서는 Shyu의 실험에서 얻은 데이터인 광탄성계수(stress-optical coefficient)를 7 모드의 프로니 급수로 표현하여 이용하였으며, 아직 확실히 제시된 광탄성계수가 없고, 여러 실험의 결과들이 약간씩 다른 값을 나타내고 있기 때문에 본 실험을 통한 복굴절의 예측을 통하여 shift factor를 찾았다.

계산 과정시 필요한 시간증분 Δt 는 안정성 판정기준을 거쳐서 나온 값을 사용하였다.

또한, 시간에 따라 변화하는 광탄성 계수 C_0 도 프로니 급수(Prony-series)로 표현된 stress optical coefficient를 다음과 같이 표현하여 사용하였다.

$$C_0(t) = w_\infty + \sum_{i=1}^n w_{\sigma_i} e^{-\frac{t}{\lambda_i}} \tag{4}$$

여기서 C_0 는 stress optical coefficient이며 w_{σ_i} 와 λ_i 는 i 모드에 대한 전단계수와 시간상수이다. 이 광탄성 계수와 실험을 통해 얻어진 응력을 입력으로 하여 중첩하며 각 시간에서의 복굴절값을 다음의 식(5)를 사용하여 구할 수 있다.

$$\Delta n = \int_0^t C_0(t-t') \frac{d\sigma}{dt'} \Delta t' \tag{5}$$

결과 및 토론

실험 결과 중 대표적인 경우인 80°C에서는 탄성의 영역으로 strain과 stress의 위상 차가 생기지 않는다. Fig. 1(a)와 (b)는 각각 80°C에서 1.0 rad/s로 사인 주기적인 strain을 0.3 %주어 동적 실험을 통하여 얻은 응력과 복굴절 값을 보여주고 있다. simulation을 통하여 얻은 $\log a_T$ 는 5.615이다. 이는 Shyu가 W.L.F. 방정식의 형태로 제시한 shift factor를 0.4만큼 이동시킨 값이다.

여기에서 보이는 결과들은 입력으로 실험에서 얻어진 응력값을 사용하여 출력인 복굴절의 값을 가장 근사하게 모사할 수 있는 경우를 보인 것이다.

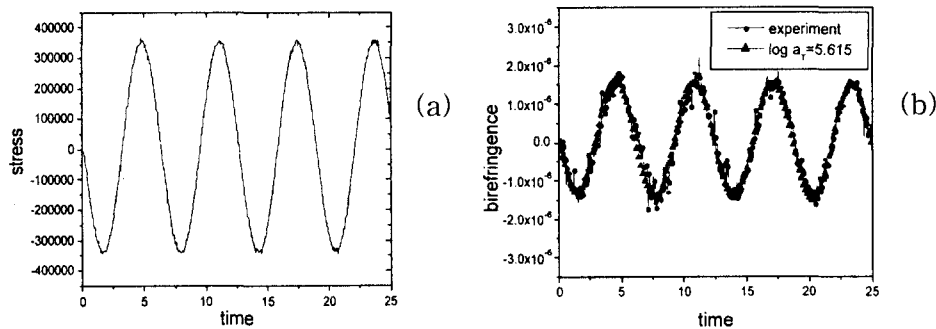


Fig. 1 The stress input data (a), the predicted birefringence(b) (T=80°C, $\omega = 1$ rad/s)

또한 Fig. 2(a)와 (b)는 온도 97°C에서 $\omega=0.1$ rad/s로 0.3 %의 변형을 가하였을 때 응력과 복굴절이다. 이때 Shyu가 사용한 $\log a_T$ 는 0.556이며, 이를 1.25만큼 shift 시킨 $\log a_T=1.806$ 를 실험 값과 simulation 결과와 비교하여 보이고 있다. 이상에서 보는 바와 같이 shift시키기 전의 값에 상당한 오차가 있음을 발견할 수 있다.

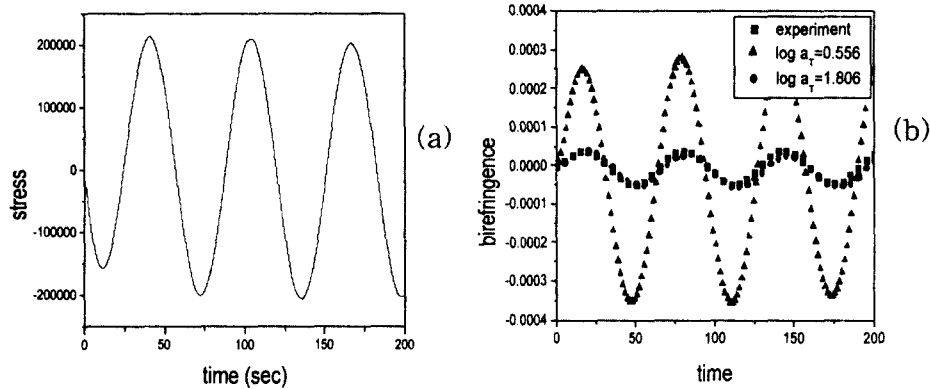


Fig. 2 The stress input data (a), the predicted birefringence simulation (b) ($T=97^\circ\text{C}$, $\omega=0.1$ rad/s)

기준온도 100°C로 하여 Shyu가 제시한 shift factor와 실험적으로 측정된 값에 가장 근접하도록 얻은 shift factor의 값을 Fig. 3에 나타내었다. 주파수가 10 rad/s인 탄성적인 영역에서는 Shyu가 사용한 $\log a_T$ 를 0.5~0.7만큼 이동시킨 값을 찾아낼 수 있었다. 하지만 주파수가 0.1rad/s일 때에는 점성적 성질이 지배적인 영역에 이며, 이를 정확히 예측하는데는 많은 어려움이 따른다.

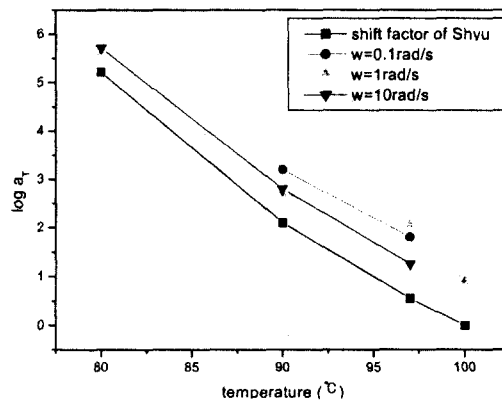


Fig. 3 Comparison between experimentally measured shift factor and Shyu's shift factor. The reference temperature is 100°C.

일반적으로 쓰이는 ω sweep을 통하여 얻은 광탄성 계수를 시간-온도 중첩원리를 이용하여 기준온도를 97°C에서 master curve를 만들었으며, 이는 관측 주파수 범위를 실측보다 확대하여 볼 수 있다는 것이다. 그에 대한 그래프는 Fig. 4(a)에 나타내었고, 이 실험에서 구해진 shift factor는 Fig. 4(b)에 표시하였다.

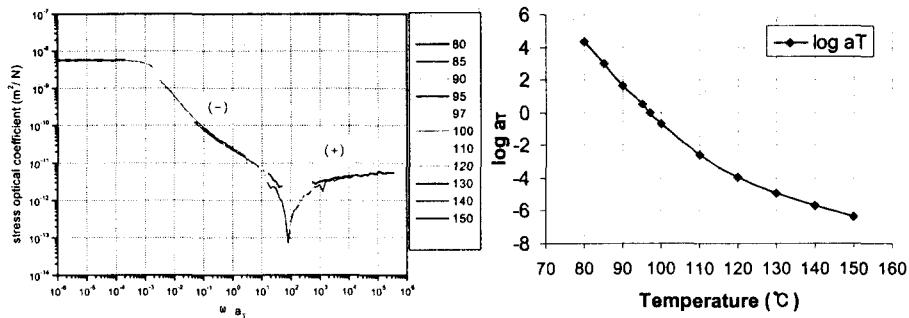


Fig. 4 The master curve of the stress optical coefficient (a), temperature dependence of the shift factor of stress optical coefficient for polystyrene. The reference temperature is 97°C.

실제로 ω sweep 에 의한 측정값에 의해 제시된 광탄성계수나 shift factor는 그 자체로 상당히 의미가 있지만 시간의 함수로 표시되는 광탄성 완화계수와와의 관계나 그 때의 shift factor와의 관계등은 추후 좀 더 정확한 실험에 의해 밝혀질 것으로 믿는다.

지면 관계상 많은 결과를 보이지 못하며 발표시 다른 결과들도 보일 예정이다.

참고문헌

- Shyu, G. D., "Birefringence and Residual Stresses in Molded Articles of Amorphous Polymers.", Ph. D. Thesis, The University of Akron, 1993.
- Tobolsky A. V., Aklonis J. J., "A molecular Theory for Viscoelastic Behavior of Amorphous Polymers", The Journal of Physical Chemistry, Vol. 68, No. 7, pp.1970-1973, 1964.
- Hirotaoka Okamoto, Tadashi Inoue, and Kunihiro Osaki, "Viscoelasticity and Birefringence of Polyisoprene", *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, Vol. 33, pp.417-424, 1995.
- Carlson Eric D., Gerald G. Fuller, and Robert M. Waymouth, "Transient Birefringence of Elastomeric Polypropylene Subjected to Step Shear Strain", *Macromolecules*, Vol. 32, pp.8094-8099, 1999.