

소성 발열 (PED)의 유변학적 고찰

김 명 호
LG 화학 테크센터

Rheological Aspect of the Plastic Energy Dissipation

Myung-Ho Kim
LG Chemical Ltd. / Technology Center

서 론

고분자 물질에 인가되는 기계적 변형 현상과 그 특성에 관한 연구는 고분자 공학 및 고분자 과학이 독자적인 학문으로 분류되는 시기로부터 오랜 동안 관심의 대상이 되어왔다. 하지만 고형상 고분자의 소성 변형은 그 공학적 이용의 응용정도나 중요성에도 불구하고 이에 대한 연구는 매우 한정적이며 그 결과 또한 매우 정성적인 면에 치우쳐져 왔고, 때로는 그 연구 결과들이 상호 배반적으로 기술되어 오기도 하였다. 이는 이 영역이 아직도 풀리지 않는 부분으로 간주되고 있으며 이에 대한 연구가 체계적으로 이루어지지 못하고 있음을 반증하고 있다. 최근 고분자 공학 분야에 있어 열소산 용융기작 (Dissipative Mix Melting)을 해석하는 과정에서 제기된 소성발열 (Plastic Energy Dissipation)은 이러한 고형체 고분자의 소성 변형을 해석하는 데 있어 투입된 기계적 에너지가 열로 전환되는 과정을 체계적으로 정량화 할 수 있어 이를 해석하는 중요한 방법으로 자리잡아가고 있다. (1,2,3,4)

본 론

점탄성 고분자의 고형체 변형에 필요한 기계적 에너지는 단위 체적당 변형에 수반되는 일을 의미한다. 우선 그림 1에서 나타난 단순 압축 실험에 수반되는 일을 고려해 보기로 하자. 일정 변형동안 시료에 가해진 힘은 $\sigma \cdot A$ 로 나타낼 수 있으며, 여기서 σ 는 그 당시의 응력을 나타내고 A 는 그 당시의 시료 단면적을 나타낸다. 그러면 $\Delta \ell$ 의 변형을 가져오는 동안 시료에 가한 일은 ΔW 로 나타낼 수 있으며 식 1과 같이 표현된다. 이는 단위 체적의 시료에 가해진 일로 식 2로 나타낼 수 있다. 여기서 $V=A\ell$ 로 시료의 체적을 나타내고 ϵ_e 는 결보기 변형을 의미한다. 이는 아주 작은 변형에 대해 적용할 수 있으며 보다 큰 변형에 대해서는 실제 변형 (ϵ) 또는 Hencky strain을 이용하여 식 3과 같이 적용할 수 있음을 알 수 있다. 이 식 3은 다름아닌 응력-변형 곡선에서 일정 변형까지의 하부 면적에 해당하게 된다.

$$\Delta W = (\sigma \cdot A) \Delta \ell \quad (\text{식 1})$$

$$\frac{\Delta W}{V} = \sigma \frac{\Delta \ell}{\ell} = \sigma \Delta \epsilon_e \quad (\text{식 2})$$

$$\frac{W}{V} = \int_0^{\epsilon} \sigma d\epsilon \quad (\text{식 3})$$

여기서 점탄성 고형체 시료를 Maxwell 요소로 가정하여 생각해 보자. 그림 2에서와 같이 시간 $t=0$ 에서 외력에 의해 압축된 상태인 (b)를 고려해 보자. 한편 $t > 0$

인 상태에서 변위가 ϵ 로 유지된다고 하자. 최초 $t=0$ 에서 반응이 없던 dash-pot는 시간이 지남에 따라 수축하게 된다. 이 때 스프링은 최초의 변형에서 dash-pot이 밀린 만큼 복원됨을 알 수 있다. 따라서, 최초 전체 변형이 스프링의 영향만을 나타냈던 것과는 달리, 시간이 흐르면서 스프링의 영향과 dash-pot의 영향이 함께 나타나게 된다. 이는 외력이 제거되면 이미 이완된 부분을 제외하고 나머지만 스프링의 복원력에 의해 외부로 일을 할 수 있는 상태가 됨을 알 수 있다. 이러한 형태의 에너지는 열역학적으로 정의되는 Helmholtz 에너지 ($A=U-TS$)나 Gibbs 에너지($G=H-TS$)와 같은 Free Energy의 한 형태로 분류할 수 있다(5).

일반적인 고형체에 힘이 가해지면 내부에너지가 증가하며, 이 가해진 에너지는 고형체의 형상을 바꾸거나 고형체 내부에 특정한 방식으로 에너지를 저장하게 된다. 특히 점탄성체 (visco-elastic)의 경우 그 용어 자체가 의미하듯 일부는 저장 (store; elastic)하고 일부는 소산(loss; viscous; dissipation)한다는 특징을 갖는 것이 자명한 사실이다.

본 연구에서는 고형체 변형에 수반하여 저장되는 에너지와 소산되는 에너지의 양을 정량적으로 분석하는 방법으로써 stress relaxation을 이용하여 정량화하는 Incremental strain stress relaxation (ISSR)방법을 설명하면 다음과 같다. 그림 3a는 전통적인 응력 완화 실험을 나타낸다. 전통적인 응력완화 실험의 특징은 (가) 초기 변형이 매우 짧은 시간에 특정 값에 도달하도록 한다. (나) 변형의 정도는 linear viscoelasticity를 다루는 경우는 평형 모듈러스 값에 도달하는 값 이하에서 실험한다. 그림 4는 일반적인 고분자 고형체의 응력-변형 곡선을 나타낸 것이다. 전통적인 응력 완화 실험을 확장하기 위해 초기 변형에 이르는 시간, 즉 변형 속도를 변화시켜 실험하면 (가)번 특징은 사라지게 되며 응력 이완은 변형 속도의 함수가 된다. 또한 변형량에 있어 전통적인 방법은 그림 4의 ϵ_E 부분까지만 적용되는 한정적인 실험이나 이의 영역을 yield를 넘어서 큰 변형까지 확장하여 실험하면 응력완화 되는 값은 평형 모듈러스 값과는 상관이 없이 변형과 변형 속도의 함수가 된다. 본 연구에서는 이러한 방법을 이용하여 압축 변형시 소산되는 에너지 양을 변형속도 및 변형량 및 온도 의존성을 살펴보기로 한다.

실험 방법

고체 변형에 의한 열소산 (소성 발열; PED)의 실험 온도와 변형 속도 의존성을 살펴보기 위하여 대표적 비정형 고분자인 폴리스티렌 (PS; Styron 685D, Dow Chemical)과 결정성 고분자인 폴리프로필렌 (PP; H540, LG-Caltex)을 대상으로 실험하였다. 시료는 직경 10mm, 높이 7mm인 압축 성형기를 사용하여 제조하였으며 직접 온도측정법에 사용된 시료는 시료 중앙에 AWG 30 (Omega Engineering, Inc.) J-type thermocouple을 정치 사용하였고, Incremental Strain Stress Relaxation법에서는 상기 크기의 시료를 thermocouple 없이 사용하였다. 실험 온도는 26 °C, 40 °C 부터 Tg 또는 Tm 까지 20 °C 간격으로 조건을 바꾸어 실험하였고, 변형 속도는 0.254 cm/min, 2.54 cm/min, 25.4 cm/min의 세 속도를 적용하였다.

구체적인 실험 방법에 대해서는 기존의 문헌을 참고하기 바란다(6).

결과 및 고찰

그림 5a 및 5b는 폴리스티렌에 대해 ISSR 방법을 적용하여 실제로 소산되는 에너지인 PED를 구하는 실패를 보인 것이다. PED의 양은 그림 5b의 True stress와 평가된 relaxation 점들을 이은 선들 사이의 면적에 해당하는 부분이 소산되는 에너지에 해당한다. 그림 6a는 직접 온도 측정법에 의해 압축속도를 분당 2.54cm로 상온에서 단축 압축 변형하였을 때 폴리스티렌과 폴리프로필렌에서 나타나는 온

도 증가를 나타낸 것이고, 6b는 ISSR 방법에 의해 계산된 압축속도 25.4cm/min 일 때의 온도 상승을 나타낸 것이다. 그림 6a는 평균 온도 상승을 나타낸 것이다. 실제의 경우 상승 온도는 thermocouple의 위치에 강한 함수로 중앙부위에서 가장 높게 나타나고 시료 외곽으로 나갈수록 상승 온도가 적은 것으로 나타난다. 이는 uniform heating source를 가진 경우 나타나는 온도 구배로 2차 함수를 따르는 것으로 나타난다. 그림 6b는 ISSR 방법에 의한 결과로 시료 온도 상승의 평균값을 나타낸 것이다. 그림에서 보듯이 두 고분자 모두 탄성영역을 지나 온도 상승이 나타남을 알 수 있다. 특히 낮은 속도인 2.54cm/min의 변형에서 비정형 고분자인 PS와 결정성 고분자인 PP 모두 true strain 1.0일 때 초기온도에 비해 12 °C의 온도 증가가 나타나나 25.4cm/min의 변형에서는 PS의 경우 34°C 나 PP의 17 °C로 PS의 경우 속도 의존성이 더 큰 것으로 나타났다. 그림 7a와 7b는 각각 PS와 PP에 대해 25.4cm/sec의 변형에 대해 온도에 따른 Iso-PED 곡선을 도시한 것이다. 이 PED는 온도를 쉽게 환산할 수 있다. 그림에 나타난 바와 같이 비정형 고분자의 경우 PED의 양이 Tg 근처까지 온도에는 매우 약한 함수로 나타났다. 그러나 변형에 필요한 에너지는 온도가 상승함에 따라 낮아지게 된다. 이는 비정형 고분자인 PS의 경우 온도가 올라가면 전체 변형에너지 중에서 열로 소산되는 에너지가 증가함을 보여주는 것이다. 반면에 결정성 고분자인 PP의 경우 온도가 상승하면 PED의 양이 급격히 줄어들어 Tm 근처에 이르면 에너지 소산은 매우 작게 일어남을 알 수 있다.

결 론

점탄성 고체의 압축 변형에 수반되는 총 에너지 중 열로 변환되는 에너지와 내부에 저장되는 에너지를 정량화 할 수 있는 새로운 실험 방법인 Incremental Strain Stress Relaxation Method를 설명하였다. 변형에 필요한 기계적 에너지는 변형 속도가 100배 빨라짐에 따라 소폭 상승함을 보인다. 반면 변형 중 소산되는 에너지의 양은 변형 속도가 증가할수록 그 커지는 양이 상대적으로 크고 특히 비결정성 고분자인 PS의 경우 그 양이 결정성 고분자인 PP에 비해 큼을 알 수 있었다. 변형 도중 소산되는 에너지는 대부분 열로 변환되는 것으로 판단되며 이는 온도상승을 직접 측정한 것과 ISSR 방법에 의해 계산된 값이 잘 일치함으로부터 확인할 수 있었다. 비결정성 고분자인 PP의 경우, 변형에 필요한 에너지는 온도 상승에 따라 급격히 떨어지나, 소산되는 에너지의 양은 온도에 영향이 적었으나, 반면 결정성 고분자의 경우 변형에 필요한 에너지와 소산되는 에너지 모두 강한 온도의 함수이고 온도가 올라갈수록 줄어듦을 알 수 있고, 특히 Tm 근방에서는 급격히 감소하여 매우 적은 양의 에너지만을 소산함을 알 수 있었다. 이러한 소성발열 (PED)의 측정은 고분자 물리에서 그 동안 정성적으로만 언급되어졌던 변형에너지의 이용을 정확하게 예측할 수 있어 비선형 점탄성 이론에 온도 의존성을 도입할 수 있게 되며, 그 동안 그 복잡성으로 인해 연구되어 지지 못했던 항복점 이후의 점탄성 물질의 거동을 해석하는 데 기본적인 이론을 제시할 수 있으리라 판단된다. 또한, 응력완화 현상이 내포되는 여러 가지 실험에 핵심적인 이론을 제공함으로 새로운 해석방법을 제공하게 된 것 또한 고분자 물리 및 고분자 공학에 있어 중요한 실험 방법이 될 것으로 판단된다.

참고 문헌

1. C. G. Gogos, M.-H. Kim, "Melting Phenomena and Mechanism in Polymer Processing Equipment", SPE-ANTEC Tech Papers, 58 (2000)
2. M.-H. Kim and C.G. Gogos, "The Heating/Melting Mechanism of Plastic Energy Dissipation", SPE-ANTEC Tech Papers, 58 (2000)

3. M.-H. Kim and C.G. Gogos, "Energy Dissipation Mechanism in the Viscoelastic Material: The Plastic Energy Dissipation", SPE-ANTEC Tech Papers, 59 (2001)
4. C. G. Gogos, Z. Tadmor and M.-H. Kim, "Melting Phenomena and Mechanisms in Polymer Processing Equipment", Adv. in Polym. Tech., 17, 4, p. 285 (1998)
5. Matsuoka, Relaxation Phenomena in Polymers, Hanser, New York, 1992
6. Myung-Ho Kim, "Melting Phenomena and Mechanism in Polymer Processing Equipment", Ph.D. Dissertation, Stevens Institute of Technology (1999)

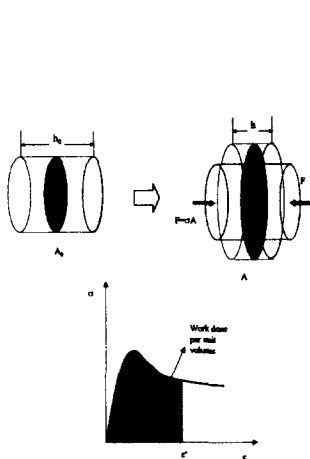


Fig. 1. Schematic diagram of the compressive deformation of the simple disc specimen and the area under the stress-strain curve represents work energy done to the specimen

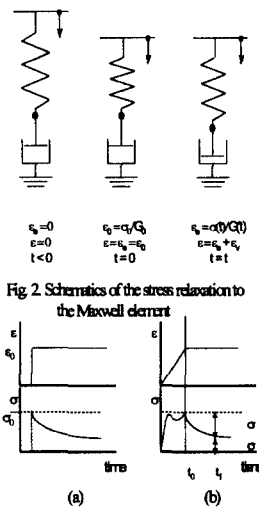


Fig. 2. Schematics of the stress relaxation to the Maxwell element

Fig. 3 (a) Conventional stress-relaxation experiment, (b) Incremental strain stress relaxation experiment.

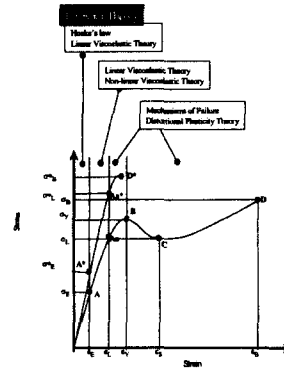


Fig. 4. Schematic representation of the tensile stress as a function of strain and the relationship with the theory to explain the phenomena involving various stage of deformation.

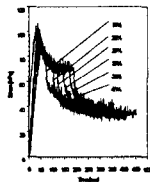


Fig. 5a. Stress-time behavior of PS for the cross-head speed 0.05 cm/min in the various deformation steps at 30 oC.

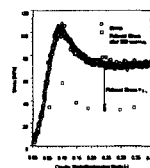


Fig. 5b Total and relaxed stress, after 220 seconds, for PS deformed at a cross-head speed of 0.05cm/min at 30oC

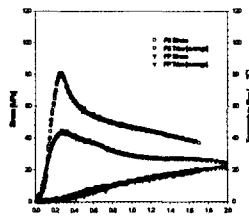


Fig. 6a Stress-Strain and Strain-Temperature rise behavior of PS and PP at the compression speed 2.54cm/min

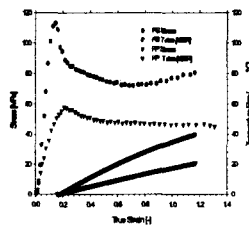


Fig. 6b Stress-Strain and Strain-Temperature rise behavior of PS and PP at the compression speed 2.54cm/min

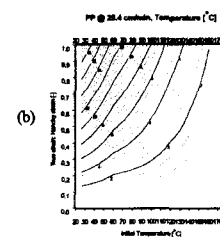
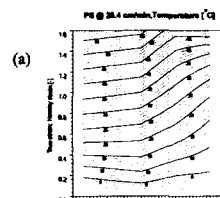


Fig. 7 Iso-Temperature Rise Diagrams (a) A amorphous polymer Polystyrene (b) A semicrystalline polymer Polypropylene