

대변형 전단 진동유동 하에서의 ABS의 비선형점탄성에 대한 연구

김동진, 조광수, 육지호*, 최진환**, 안성희**

경북대학교 고분자공학과

*인하대학교 섬유공학과

**제일모직 케미칼 연구소

A study on nonlinear viscoelasticity of ABS polymers in LAOS

Dongjin Kim, Kwang Soo Cho, Jiho Yuk*, Jinhwan Choi**, Sunghee Ahn**

Department of Polymer Science, Kyungpook National University

*Department of Textile Engineering, Inha University

**Chemical R&D Center, Cheil Industries

서론

소진폭 전단 진동유동(small amplitude oscillatory shear)를 이용하여 전단응력을 측정하게 되면 탄성을 나타내는 저장탄성률 $G'(\omega)$ 과 점성을 나타내는 손실탄성률 $G''(\omega)$ 을 측정할 수 있게 된다. 이 두 물성은 주파수의 함수로 유동을 일으키는 주파수에 따라 유체가 탄성체적인 성질과 점성유체적인 성질을 얼마나 가지고 있는지를 판단할 수 있게 된다. 이러한 탄성과 점성의 구성은 유체의 구조에 의해서 결정되는 것으로 꺼꾸로 점성과 탄성을 구분하여 측정할 경우 유체의 구조를 유추하는 방법으로 사용될 수 있을 것이다.

단분산성 고분자의 선형 점탄성을 온도-시간 중첩의 원리를 이용해 넓은 주파수 영역에 대해서 측정해 보면 분자량에 따라서 확연한 차이가 보임을 쉽게 확인할 수 있다. 심지어 Star Polymer와 Linear Polymer의 차이도 확인할 수 있다. 그러나 이렇게 분자량분포가 좁은 시료가 아닌 다분산성 시료에 대해서 측정을 하게 된다면 이러한 차이를 쉽게 알아보기 어려워진다. 또한 한 온도에서 넓은 주파수 영역에 대해서 점탄성 측정을 하는 것은 기기적인 문제를 가지고 있다. 따라서 여러 온도에 대한 측정결과를 종합하고 중첩의 원리를 사용하여야 하는 번거로움이 있다.

대변형 전단 진동(Large Amplitude Oscillatory Shear)에서 전단응력은 주파수 ω 의 함수이면서 동시에 전단변형률의 진폭 γ_0 의 함수이다. 전단응력을 전단변

형률로 나누어 정규화한다 하여도 역시 두 변수 γ_0 와 ω 의 의존성이 사라지지 않는다. 최근에 Cho et al.이 LAOS 데이터를 탄성부와 점성부로 분해하는 방법을 개발하였다. 이 방법을 이용하면 비선형 점탄성 영역에서도 점성과 탄성의 분해가 가능하게 된다.

ABS 고분자는 SAN (Styrene-Acromitrile Copolymer)와 SAN이 Graft된 Polybutadiene Rubber입자의 혼합물이다. 따라서 고무의 함량이 증가할수록 ABS의 탄성이 증가할 것이라는 것은 예상되는 바이다. 만약 고무입자의 첨가가 점성보다는 탄성의 증가에 더 큰 기여를 한다면 LAOS에서의 전단응력을 Cho et al.이 개발한 응력분해법(Stress Decomposition)을 이용하여 탄성부의 진폭을 점성부의 진폭으로 Plot할 경우 데이터는 고무함량의 증가에 따라 탄성부의 진폭 방향으로 변화하는 경향을 발견하게 될 것이다. 따라서 본 연구는 응력분해법(Stress Decomposition)을 이용하여 고분자의 점탄성을 ω 의 스펙트럼이 아닌 γ_0 의 스펙트럼으로 관찰하여 ABS 고분자의 고무함량에 따라 비선형 점탄성 거동을 관찰하는 것이다.

본론

선형 점탄성 영역에서 전단응력 진폭은 탄성부 σ_E 와 점성부 σ_V 로 다음과 같이 나누어 질 수 있다.

$$\sigma_E = G'(\omega)\gamma_0, \quad \sigma_V = G''(\omega)\gamma_0 \quad (1)$$

따라서 두 식을 연합하면

$$\sigma_E = \frac{\sigma_V}{\tan \delta(\omega)} \quad (2)$$

의 결과가 얻어진다. 따라서 고정된 주파수에 대해서 $\log \sigma_E$ 를 $\log \sigma_V$ 의 함수로 표현한 그래프는 기울기가 1인 직선이 될 것이다. 하지만 고정된 주파수에서 측정된 LAOS 데이터에 대한 그래프는 결코 기울기가 1인 직선이 되지 않을 것이다. 이러한 플롯을 분자량이 다른 두 Linear SAN(Styrene-Ancromitrile Copolymer)에 grafted ABS 입자의 함량을 증가시키며 관찰하게 되면 고무입자의 함량에 따라 $\log \sigma_E - \log \sigma_V$ Plot이 중첩되는 것을 발견하였다. 중첩을 위해 사용된 수직 이동인자는 고무함량의 함수로 주어지는 것이 발견되었으며 주파수에 대한 영향은 크지 않은 것으로 나타났다.