



Poly(methyl acrylate)-Poly(acrylonitrile) 공중합체의 응력완화

김남정

삼육대학교 화학과

접수일(2012년 6월 11일), 수정일(2012년 6월 27일), 게재확정일(2012년 6월 28일)

Stress Relaxation of Poly(methyl acrylate)- Poly(acrylonitrile) Copolymers

Nam Jeong Kim

Department of Chemistry, Sahmyook University,

Kongrung-2 dong 26-21, Nowon-gu, Seoul 139-742, Korea

(Received June 11, 2012, Revised June 27, 2012, Accepted June 28, 2012)

요약 : 응력완화 실험 곡선을 Eyring-Halsey 비뉴턴 모델의 이론식에 적용하여 poly(methyl acrylate)-poly(acrylonitrile) 공중합체의 유변학적 파라메타를 얻었다. 응력완화 실험은 용매기를 부착한 인장 시험기를 사용하였다. 유동 파라메타를 컴퓨터 프로그램을 이용하여 계산하였다. 이들 시료의 유동 파라메타는 유동 단위의 자체확산, 유동점성, 유동 활성화 에너지와 직접적인 연관을 갖는 것으로 규명되었다.

ABSTRACT : The rheological parameters of poly(methyl acrylate)- poly(acrylonitrile) copolymers were obtained by applying the experimental stress relaxation curves to the theoretical equation of the Eyring-Halsey non-Newtonian model. The experimental stress relaxation were carried out using the tensile tester with the solvent chamber. The determination of rheological parameters was performed from computer calculation. It was observed that the rheological parameters of these copolymer samples are directly related to the self diffusions and viscosities and activation energies of flow segments.

Keywords : poly(methyl acrylate)-poly(acrylonitrile) copolymers, stress relaxation, Eyring-Halsey non-Newtonian model, tensile tester, rheological parameters

I. 서 론

고분자 물질의 역학적 성질은 금속 결정의 변형과 콜로이드의 비뉴턴 점성 현상 등과 함께 유변학의 중요 연구 과제가 되었다. 물질의 역학적인 성질과 유동적인 성질을 규명하기 위하여 일정한 변형에서의 응력완화 현상에 대한 연구가 많이 이루어 졌다. 역학적인 응력완화에 대한 이론적인 모델로 완화 현상을 분자 파라메타로 규명하려는 시도에서 응력완화에 대한 미세 역학분석에 비 결정 PMMA,¹ 섬유강화 고분자²를 적용하여 연구되었다. Baeurle 등³은 열가소성 탄성체의 응력완화 현상을 반 현상론적 접근으로 설명하고자 하였다. Patel 등⁴은 polysiloxane 고무의 연속적인 응력완화 현상을 TMA 기기를 이용하여 시간-온도 중첩원리로 설명하였으며, Arrhenius 관계식으로 완화현상에 대한 활성화 에너지를 계산하였다. 응력완화 현상에 대한 메카니즘 규명은 고분자 뿐 아니라 무기물/고분자 나노 복합체,^{5,7} 치과용 세라믹,⁸ 연골⁹과 견갑골의 힘줄¹⁰ 등의 인체 조직에도 적용되었다. 이러한 연구는 응력완

화를 선형역학적인 관점에서 이루어졌다.

무정형 고분자의 점탄성 거동은 유리질 영역, 전이영역, 고무영역, 유동영역의 4가지 영역으로 구분된다. Kim 등¹¹⁻¹²은 비뉴턴 응력 완화에 대한 일반적인 평형이론을 무정형 고체에서 고분자섬유의 응력 완화에 적용하여 고찰하였다. Kunugi 등¹³은 나일론의 응력완화 현상을 여러 온도에서 조사해 응력완화를 무정형 영역에서 수소결합의 파괴와 관련지어 해석하였다. 그리고 내부구조가 다른 나일론의 모듈러스를 Takayanagi 모델로 분석한 Mishira 등¹⁴은 그 모듈러스가 연결 사슬의 분율에 비례한다고 보고하였다. Owen 등¹⁵은 나일론과 PET의 역학적인 완화 현상을 cooperative site change model로 설명하였다.

섬유의 역학적 성질을 규명하기 위하여 섬유의 재질이나 형태가 다양하므로 그 결과를 설명하는 많은 이론이 제시되었다. 그 이론들 중에서 대부분이 고분자의 역학적 거동을 여러 이론적 요소의 합으로 설명하려는 해석적 이론이 있다. 이것은 산업적인 면에서 실질적 응용이 가능하고, 다른 역학적 성질을 예측해 볼 수 있는 장점이 있다. 그래서 고전적 선형 모델의 뉴턴 점성 요소를 비뉴턴 점성요소로 개선한 모델들이 제시되었다. Halsey 등의 3요소 모델, Chase 등¹⁶의 비선형 3요소

*Corresponding Author. E-mail: kimnj@syu.ac.kr

모델, Gupta 등¹⁷⁻¹⁸의 비선형 3요소 점탄성 모델 등이 등장하였다.

본 연구에서는 Eyring¹⁹의 hyperbolic sine법칙을 dashpot에 적용시킨 3요소 비뉴턴 점탄성 모델로부터 이론적인 응력완화 식을 유도하고 이 식을 고분자물질의 응력완화 곡선에 적용하여 역학적인 성질과 유동현상을 분석하였다. Eyring 이론을 사용한 이유는 유동파라메타로부터 나노 크기의 미시적인 유동단위의 통계적인 현상의 규명과 확산과 홀부피, 열역학 파라메타를 구하려는 시도로 사용되었다. 비뉴턴 점탄성 요소는 소성의 특성으로 볼 수 있는 항복점이 존재한다. 초기의 변형에서는 Hookean 스프링만이 응답하고, 항복점 이상에서만 dashpot가 존재한다. 고분자 구조에 있어서 전해질이나 용매의 효과를 고찰하기 위해서 인장 시험기에 항온 용매기를 제작하여 부착하였다. 이 장치를 이용하여 합성 가발, 섬유 등의 여러 환경적인 조건에서의 변형을 규명하기 위하여 여러 온도 구간에서 공기와 물속 및 여러 pH 조건에서의 poly(methyl acrylate)-poly(acrylonitrile) 공중합체 섬유의 응력변형과 응력완화 곡선을 얻었다. 실험결과를 모델의 응력완화 이론식에 적용하여 모델의 파라메타들을 계산하였으며, 이 파라메타를 분석하여 비결정성 영역의 구조와 유동 메카니즘, 역학적인 성질을 규명하였다.

II. 이 론

1. Eyring의 비뉴턴 점도식

분자의 모든 유동은 구조에 있어서 홀 부피를 가지고 있어 야만 가능하며 여기서 λ 는 유동에 의해서 채워지는 홀의 길이이며 λ_1 은 유동단위의 길이를 나타낸다. $\lambda_2 \lambda_3$ 는 유동단위의 유효 단면적이고 f 는 유동을 일으키는 외부응력이다. Eyring의 유동에 대한 속도이론에 근거한 점성이론을 따르면 변형속도, \dot{S} 는 다음 식과 같이 hyperbolic sine법칙으로 주어진다.

$$\dot{S} = \left(\frac{\lambda}{\lambda_1} \right) 2k'_i \sinh \left(\frac{\lambda \lambda_2 \lambda_3}{2kT} f \right) \quad (1)$$

여기서, 속도상수 k' 는 아래식과 같다. 여기서 k 는 볼츠만상수, h 는 플랑크상수이고, T 는 절대온도이며, 첨자 i 는 통계적인 유동단위를 나타내며, ΔG^\ddagger 는 유동 분자단위가 홀로 이동하는 활성화 에너지이다.

$$k' = \frac{kT}{h} \exp \left(- \frac{\Delta G^\ddagger}{RT} \right) \quad (2)$$

(1)식에 점성상수 α , β 를 적용해서

$$\frac{dS}{dt} = \frac{1}{\beta_i} \sinh(\alpha_i f_i) \quad (3)$$

로 변형된 것을 3 요소 모델의 dashpot에 적용하였다.

(1)식과 (3)식에서 점성 모듈러스의 역수인, α 와 완화시간, β 는 다음 두 식과 같이 나타낼 수 있다.

$$\alpha = \frac{\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3}{2kT} \quad (4)$$

$$\beta = \frac{1}{2} \left(\frac{\lambda_1}{\lambda} \right) \frac{1}{k'} = \frac{1}{2} \left(\frac{\lambda_1}{\lambda} \right) \frac{h}{kT} \exp \left(\frac{\Delta G^\ddagger}{RT} \right) \quad (5)$$

그리고 (4)식과 (5)식으로 부터 점도는 다음 식과 같이 점성 파라메타 α 와 β 로부터 간단히 계산할 수 있다.

$$\eta = \frac{\beta}{\alpha} = \frac{kT \lambda_1}{\lambda \lambda_2 \lambda_3 k'} \quad (6)$$

2. Eyring-Halsey 3요소 비 뉴턴 모델

Halsey 등에 의하여 제시된 3 요소 비뉴턴 모델은 Maxwell 모델의 dashpot에 hyperbolic sine법칙이 적용된 비뉴턴 점탄성 요소와 hookean spring이 병렬 연결된 모델로서 이 모델에서 비뉴턴 점탄성 요소의 변형속도는 (7)식과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{dS}{dt} = \frac{1}{G_1} \frac{df_1}{dt} + \frac{1}{\beta} \sinh(\alpha f_2) \quad (7)$$

이러한 모델로부터 미시적인 점탄성 파라메타 α 와 β 를 분석할 수 있으며, Maxwell 모델에 병렬로 연결된 spring에 대한 변형속도는

$$\frac{dS}{dt} = \frac{1}{G_2} \frac{df_2}{dt} \quad (8)$$

으로 주어진다. 전체 응력은 각 요소의 합이므로 다음 식과 같이 되고,

$$f_T = f_1 + f_2 \quad (9)$$

이 식을 시간에 대하여 미분하고 (7), (8), (9)식을 대입하면 다음식과 같이 주어진다.

$$\begin{aligned} \frac{df_T}{dt} &= \frac{df_1}{dt} + \frac{df_2}{dt} \\ &= (G_1 + G_2) \frac{dS}{dt} - \frac{G_1}{\beta} \sinh(\alpha(f_T - G_2 S_c)) \end{aligned} \quad (10)$$

여기서 G_1 은 Maxwell 모델의 스프링 상수이고, G_2 는 Maxwell 모델에 병렬로 연결된 스프링에 대한 스프링 상수이며, S_c (constant strain)은 실험조건에서 주어지는 일정한 변형을 나타낸다.

3. 비선형 응력완화에 대한 이론식

일정 변형률 S_c 를 갖는 응력완화에서는 $dS/dt=0$ 이므로 식 (10)는

$$\frac{df_T}{dt} = - \frac{G_1}{\beta} \sinh \alpha (f_T - G_2 S_c) \quad (11)$$

이 되고, 이 식을 변형하면 (12)식과 같이 된다.

$$\frac{df_T}{\sinh \alpha (f_T - G_2 S_c)} = - \frac{G_1}{\beta} dt \quad (12)$$

이 식을 적분하면 다음 식으로 쓸 수 있다.

$$\ln \tanh \alpha \frac{(f_T - G_2 S_c)}{2} = - \frac{G_1}{\beta} t + C \quad (13)$$

$t=0$ 에서 초기 응력 $f_0 = (G_1 + G_2)S_c$ 와 $t=\infty$ 에서의 평형 응력 $f_e = G_2 S_c$ 의 경계조건으로부터 적분상수 C 를 구하면 다음 식이 된다.

$$C = \ln \tanh \alpha \left(\frac{f_0 - f_e}{2} \right) \quad (14)$$

이 식을 (13)식에 대입하여 정리하면 다음과 같은 비 뉴턴 모델로부터 유도한 이론적인 비선형 응력완화식을 얻을 수 있다.

$$f_T = f_e + \frac{2}{\alpha} \tanh^{-1} \left[\tanh \left\{ \frac{1}{2} \alpha (f_0 - f_e) \right\} \exp \left(- \frac{\alpha G_1}{\beta} t \right) \right] \quad (15)$$

이 식에 응력완화 곡선을 적용하여 컴퓨터 프로그램을 이용하여 최적의 Eyring-Halsey 3요소 비 뉴턴 모델의 유도 파라메타 α , β , G_1 , G_2 를 얻는다. 파라메타 G_1 , G_2 값은 $t=0$ 에서 초기 응력 $f_0 = (G_1 + G_2)S_c$ 와 $t=\infty$ 에서의 평형 응력 $f_e = G_2 S_c$ 값으로부터 쉽게 얻어진다.

III. 실험

1. 실험기기 및 장치

UTM 등 인장 시험기를 사용하였으나 용매기가 너무 커 필요 이상의 많은 용매가 소모되어 본 연구실에서는 합성 섬유 인장 성질을 측정하기 위하여 Figure 1과 같은 소형 인장시험기를 자체 제작하였다. 특히 본 실험에서는 용매 효과를 측정하기 위해 용매기를 tensile tester내에 부착하였다. 합성 섬유의 인장 성질을 측정하기 위해 사용하는 인장시험기는 두 가지 형태로 분류 된다.²⁰ 하나는 CRL type으로서, 시료에 일정 load를 작용시켜 그에 따라 늘어나는 시료의 길이를 측정하는 것으로 creep 실험에 사용된다. 본 연구실에서는 응력완화 실험을 위하여 CRE-type를 채택하였고, 특히 시료에 대한 용매 효과를 효율적으로 볼 수 있도록 항온 용매기를 부착하였다. 이 장치의 움직이는 부분인 cross head를 작동시키기 위한 모터는 Oriental motor(Japan)사의 vexta stepping 모터(model PH 266-02 GK)를 사용하였고 stepping 모터의 회전 운동을 상하 운동으로 바꾸주기 위한 standard ball screw는 THK(Japan)사의 model NO. BNFN 2005-5A를 사용했으며, 시료에 가해진 load를 측정하기 위하여 load cell은 shiukok NMB(Japan)사의 transducer type UK-1K model NO. K5Z0318을 이 장치의 상부에 설치하였다. 이 소형 인장시험기의 작동은 stepping 모터 조절기로 제어한다. 이때 인장속도는 5단계 속도 (5 mm/min, 10

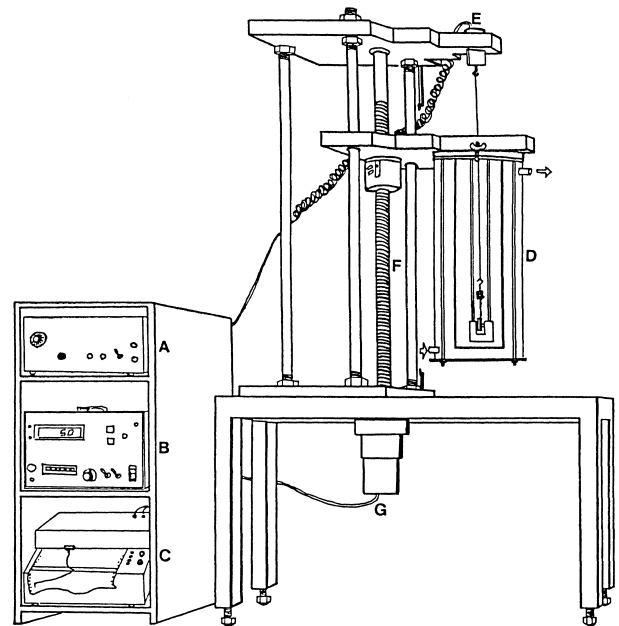


Figure 1. Equipment of the tensile tester with solvent chamber (A: load cell power supplier, B: motor controlled box, C: recorder, D: solvent chamber with water bath, E: load cell, F: ball screw and G: stepping motor).

mm/min, 20 mm/min, 60 mm/min, 120 mm/min)로 조절이 가능하다. 이 속도는 stepping 모터의 회전 속도와 ball screw의 회전 속도를 oscilloscope를 써서 두 속도가 엄밀히 일치함을 확인하였으며 stepping 모터 조절기에 나타나는 변위를 감정하였다.

stepping 모터에는 감속기(1:5)를 부착해서 인장속도가 느릴 때에도 stepping 모터는 적정 속도로 작동하도록 하였다. 온도와 용매 영향을 고찰하기 위해서 온도 조절이 용이하도록 특수 설계한 용매기를 실험 기기에 부착하였다. 용매기는 Julabo (Germany)사의 (Julabo model F 20) 항온수조를 이용하여 물을 순환시킴으로 용매기의 내부 온도를 오차범위 0.2 °C 이내로 조절할 수 있다.

2. 실험방법

Poly(methyl acrylate)-poly(acrylonitrile) 공중합체를 FT-IR, TGA, DSC를 이용한 예비 실험으로 세부 실험 방법을 정한 후 인장시험기를 사용하여 응력 완화 실험을 공기와 물의 환경에서 온도 및 정량화된 완충용액으로 pH의 변화를 주며 측정하였다.

실험 재료의 표면에 부착된 유기물을 제거하기 위해서 G.R.Fischer Science(U. S. A)의 petroleum ether로 3회 세척하고 자연 건조시킨 후에 물에 일정시간 담가 두었다가 충분히 섬유 내부에 흡수된 후에 인장 성질을 측정하였다. 또 실험 재료의 인장 성질 측정은 공기 중에서 산화를 방지하고 정확한 온도 조절을 목적으로 모두 3차 증류수를 사용하였다. 공기와 물 중에서의 실험 온도는 5 °C, 15 °C, 25 °C 그리고 35 °C에서 측정하였으며 pH의 변화에 따른 영향은 22 °C에서 측정하였다.

실험 재료의 인장 성질을 시료 조각들의 개체 차이와 시료의 길이를 취하는 과정의 오차 때문에 약간의 편차를 보인다. 이 오차를 최소화하기 위하여 동일한 조건에 대한 실험을 5회 이상 반복하였다. 각 실험 결과를 stress elongation rate에 따라서 stress level을 일정하게 유지하고 그로부터 응력 완화 곡선을 얻었다. 시료의 초기 길이는 모든 실험에서 동일하게 50 mm로 하였으며 elongation rate는 60 mm/min으로 모든 실험에 동일하게 유지하였다. 그리고 constant elongation은 10 mm (20%)으로 일정하게 유지하여 한 가지 실험을 수행하는데 3시간이 소요되었다.

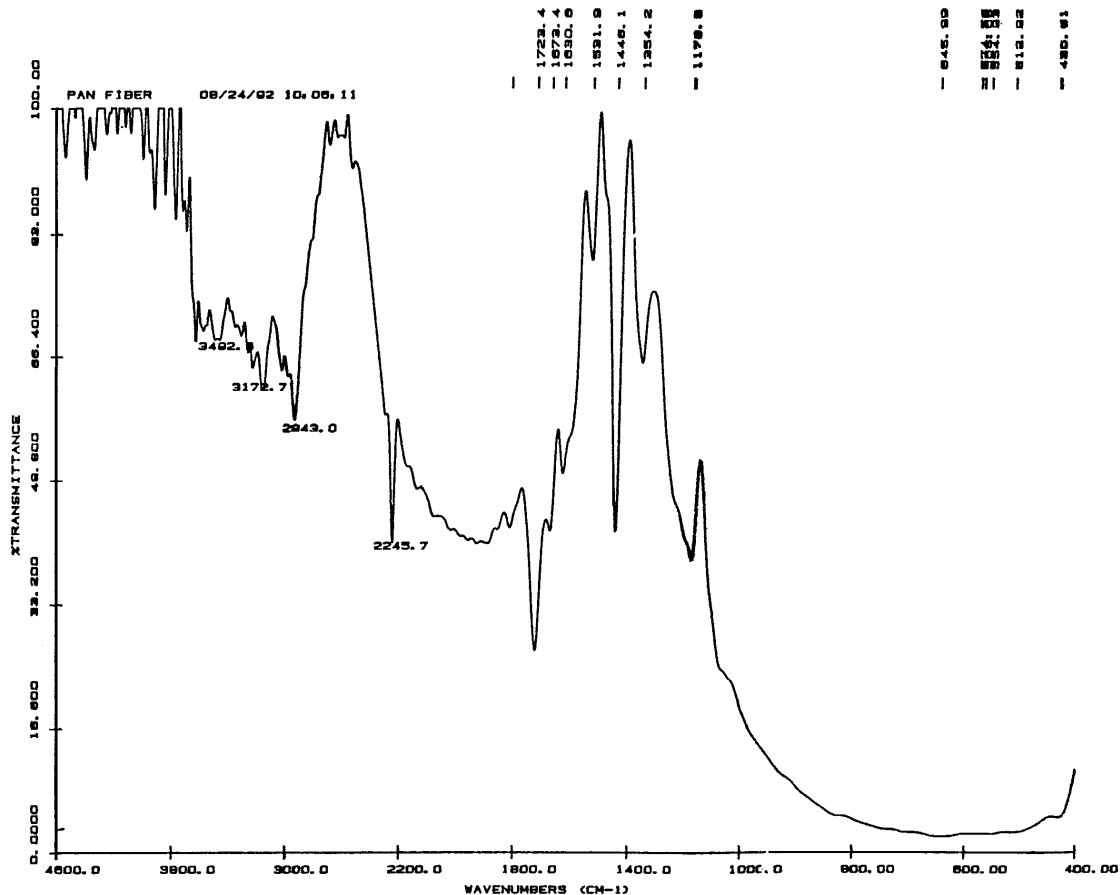


Figure 2. FT-IR spectrum of poly(methyl acrylate)-poly(acrylonitrile) copolymers filament fiber.

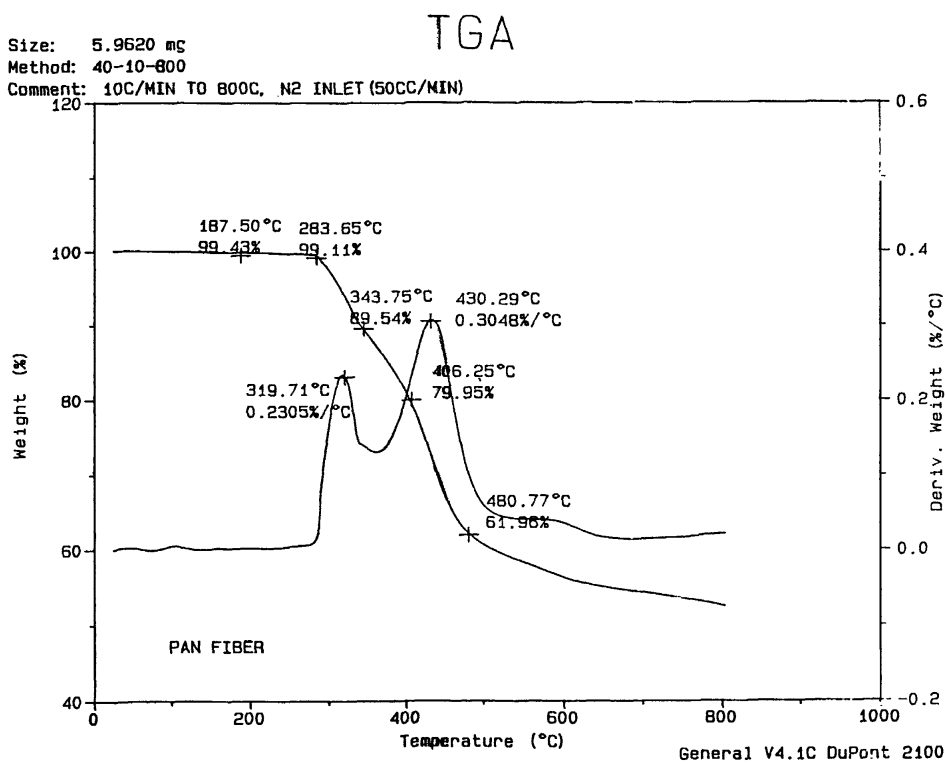


Figure 3. Thermo gravimetric analysis of poly(methyl acrylate)-poly(acrylonitrile) copolymers filament fiber.

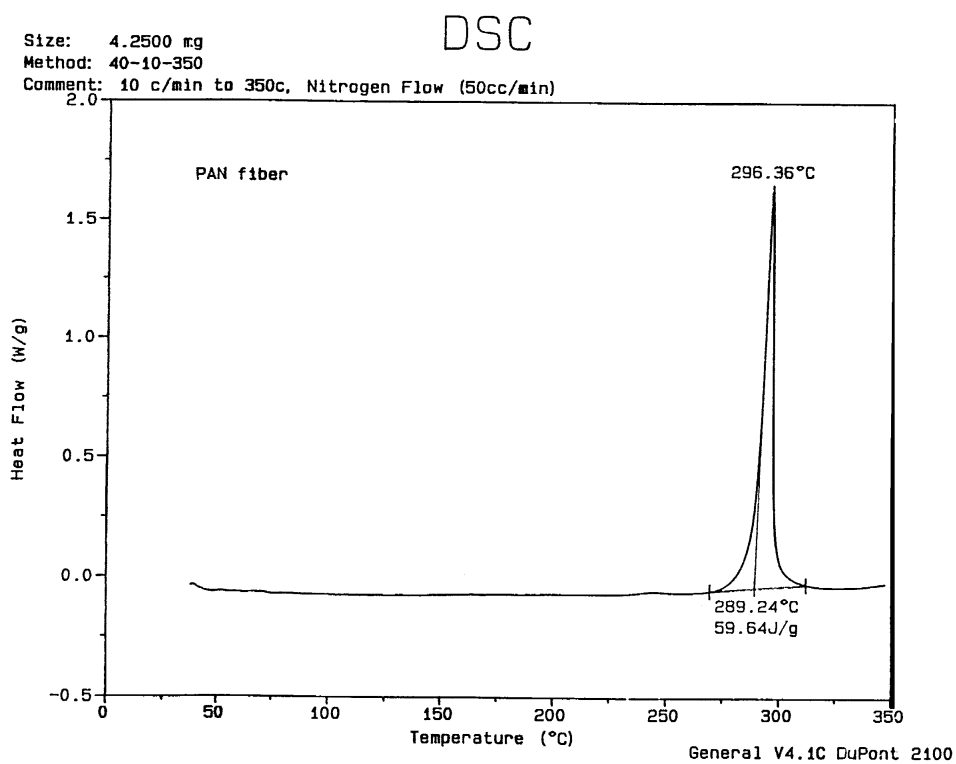


Figure 4. Differential scanning calorimeter curve of poly(methyl acrylate)-poly(acrylonitrile) copolymers filament fiber.

IV. 결과 및 고찰

1. 실험 재료 분석

poly(methyl acrylate)-poly(acrylonitrile) 공중합체 섬유는 한 일합성에서 개발된 신소재 제품으로, Figure 2 에서 FT-IR 스펙트럼은 nitrile기의 $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ 는 2245.7 cm^{-1} 에서 확인할 수 있으며 acrylate기의 $\nu(\text{C-H})$ 와 $\nu(\text{C=O})$ 는 각각 2943.0 cm^{-1} 과 1723.4 cm^{-1} 에서 확인할 수 있다. methyl기의 $\delta(\text{CH}_3)$ 는 1354.2 cm^{-1} 에서 peak를 보인다. 이들 스펙트럼의 값은 기준치와 일치하는 경향을 보이며, 이 결과로 고분자 사슬과 side group이 배향하고 있으며 수소결합을 하고 있음을 알 수 있다. Figure 3에서 TGA 실험 결과에서 10.46%의 중량 감소의 온도는 $343.75\text{ }^\circ\text{C}$ 로 나타났으며 $480.77\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 38.04%의 중량 감소를 보인다. 중량 감소 속도는 $430.29\text{ }^\circ\text{C}$ 와 $319.71\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 각각 $0.305\%/^\circ\text{C}$ 와 $0.231\%/^\circ\text{C}$ 로 큰 값을 보였다. $283.65\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 $480.77\text{ }^\circ\text{C}$ 사이의 온도에서 높은 중량 감소가 나타났다. 또한 Figure 4 DSC실험 결과에서 $296.36\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 59.64 J/g 의 발열로 결정화가 크게 일어 나는 것으로 나타났다. 공중합체 섬유의 denier는 350이며, denier측정은 일정 길이의 시료를 취하여 5 gf의 pretension을 준 후 6회 측정 평균 무게를 9,000 m에 대하여 환산함으로써 이루어졌다.

2. 응력완화 곡선과 모델 파라메타

실험을 통해서 poly(methyl acrylate)-poly(acrylonitrile) 공중합체의 공기 중에서도 증류수 중에서의 응력완화 곡선을 얻었다. Figure 5는 시료의 공기 중 여러 온도 구간 $5\text{ }^\circ\text{C}$, $15\text{ }^\circ\text{C}$, $25\text{ }^\circ\text{C}$, $35\text{ }^\circ\text{C}$ 에서의 응력완화 곡선을 나타낸 것이다. 온도가 상승함에 따라 stress가 감소하는 현상을 보이며, 온도가 커질수록 완화시간 β 값이 작아지는 것으로 보아 고온에서 유동현상이 비례적으로 커지는 현상을 볼 수 있다. 이는 섬유가 연신 상태에서 연신온도 이상으로 올라가면 연신 이전 상태로 복원하려는 성질에 기인한 열수축 현상보다 온도에 의한 thermal flow현상이 이 온도구간에서 더 크게 작용하는 것을 알 수 있다. Figure 6은 여러 온도 구간의 증류수 중에서 시료의 응력완화 곡선을 나타낸 것이다. 공기 중에서 보다 물 중에서 전체적인 G_1 은 증가하고 G_2 는 감소됨을 볼 수 있으며, 특히 $35\text{ }^\circ\text{C}$ 의 증류수 중에서는 응력이 현저히 줄어드는데 이것은 이 온도에서 물의 팽윤현상으로 인한 유동현상의 증대로 고려된다. 또한, Figure 7에는 $22\text{ }^\circ\text{C}$ 에서의 pH 3, pH 7, pH 11 구간에서의 시료의 응력완화 곡선을 나타내었는데, 유동성은 거의 비슷하며 응력은 산성 조건에서 가장 크게 나타나고, 다음은 알카리 조건이고, 중성 조건에서 가장 작게 나타남을 볼 수 있는데 산, 염기조건에서 고분자의 구조적인 변형이 물의 팽윤현상을 약화시키는 것으로 사료된다.

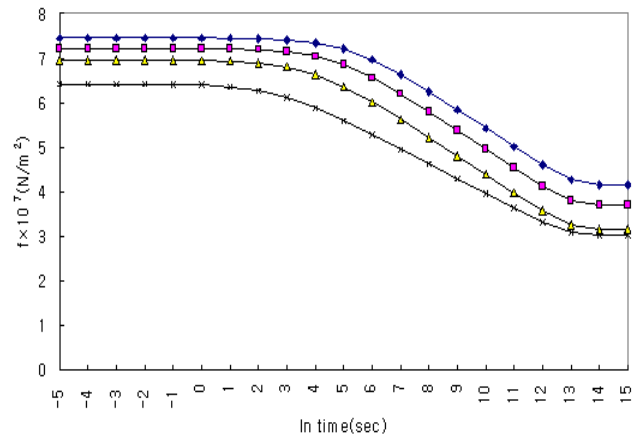


Figure 5. Stress relaxation curves of poly(methyl acrylate)-poly(acrylonitrile) copolymer filament fibers in air at $5\text{ }^\circ\text{C}$ (◆), $15\text{ }^\circ\text{C}$ (■), $25\text{ }^\circ\text{C}$ (▲) and $35\text{ }^\circ\text{C}$ (×).

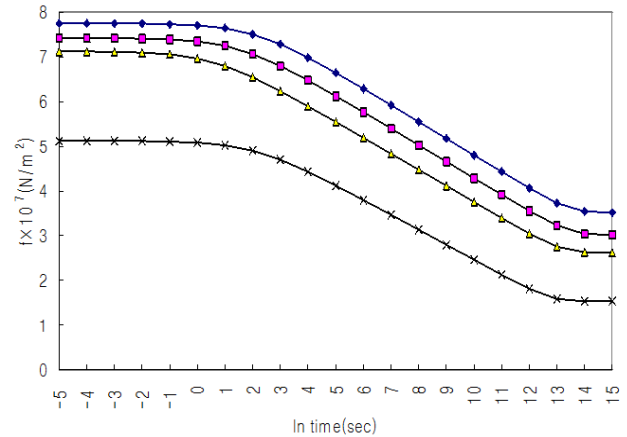


Figure 6. Stress relaxation curves of poly(methyl acrylate)-poly(acrylonitrile) copolymer filament fibers in distilled water at $5\text{ }^\circ\text{C}$ (◆), $15\text{ }^\circ\text{C}$ (■), $25\text{ }^\circ\text{C}$ (▲) and $35\text{ }^\circ\text{C}$ (×).

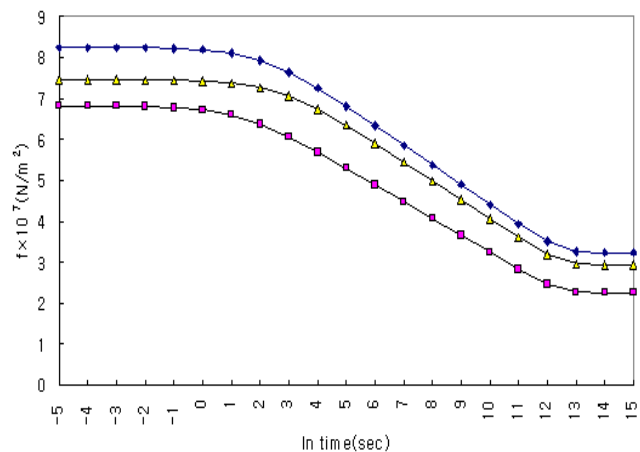


Figure 7. Stress relaxation curves of poly(methyl acrylate)-poly(acrylonitrile) copolymer filament fibers in $22\text{ }^\circ\text{C}$ at pH 3 (◆), pH 7 (■) and pH 11 (▲).

Table 1. The Values of G_1 , G_2 , α and β of Poly(methyl acrylate)-poly(acrylonitrile) Copolymers Filament Fibers in Air and Water at Various Temperatures

Solvents	Parameters	Temperature(°C)			
		5	15	25	35
air	$G_1 \times 10^{-8}$	5.883	6.717	6.450	5.733
	$G_2 \times 10^{-8}$	6.617	5.183	5.183	4.917
	$\alpha \times 10^7$	2.355	2.362	2.393	3.027
	$\beta \times 10^{-5}$	2.243	2.142	2.112	1.903
distilled water	$G_1 \times 10^{-8}$	7.100	9.150	7.717	5.933
	$G_2 \times 10^{-8}$	5.767	6.267	4.150	2.450
	$\alpha \times 10^7$	2.682	2.707	2.786	2.977
	$\beta \times 10^{-5}$	3.410	3.403	2.609	1.753

$G_1, G_2 : \text{N/m}^2$ $\alpha : \text{m}^2/\text{N}$ $\beta : \text{sec}$

Table 2. The Values of G_1 , G_2 , α and β of Poly(methyl acrylate)-poly(acrylonitrile) Copolymers Filament Fibers in Various pH at 22°C

Temperature (°C)	Parameters	pH		
		3	7	11
22	$G_1 \times 10^{-8}$	7.850	7.333	7.750
	$G_2 \times 10^{-8}$	4.300	3.850	4.000
	$\alpha \times 10^7$	2.292	2.404	2.327
	$\beta \times 10^{-5}$	1.448	1.422	1.439

$G_1, G_2 : \text{N/m}^2$ $\alpha : \text{m}^2/\text{N}$ $\beta : \text{sec}$

3요소 비선형 점탄성 모델의 이론적인 응력완화 식에 응력완화 곡선을 적용시켜서 역학적인 성질과 유동학적인 성질을 제시하는 모델 유동 파라메타들을 얻었다. Table 1에 poly(methyl acrylate)-poly(acrylonitrile) 공중합체 섬유의 응력완화 곡선을 이론적인 응력완화 식에 적용하여 얻은 유동 파라메타 α , β , G_1 , G_2 의 값을 수치로 나타냈다. 이러한 파라메타로 이론적인 응력완화 곡선을 얻을 수 있고, 이 곡선을 이론적인 완화스펙트럼식에 적용하여 완화스펙트럼을 얻을 수 있다. 비선형 점탄성 모델의 유동 파라메타들로 부터 고분자의 역학적 성질과 유변학적인 성질을 알 수 있다. G_1 , G_2 는 스프링 상수를 나타내고, α 와 β 값은 유동에 크게 영향을 미치는 점성 파라메타이다. α 는 고분자 내부 구조에 밀접한 관계를 갖고 있는 구조 인자로 고려할 수 있으며, 이 값으로부터 유동의 절대적인 요소인 홀부피(V_h)를 얻을 수 있다. α 가 크면 홀의 크기도 커져 분자단위의 유동성이 잘 일어날 것이다. 공기 중에서보다는 물중에서 α 값이 조금 커지는 경향을 보아 팽윤현상에 의해 유동 홀 부피가 커지는 것으로 고찰된다. 그러므로, 온도가 높을수록 또는, 팽윤현상이 있을 경우 유동현상이 커지는 것을 알 수 있다. 또 완화시간, β 는 온도가 클수록

비교적 작아지며 온도가 증가하면 유동현상이 커지는 경향을 볼 수 있다.

V. 결 론

poly(methyl acrylate)-poly(acrylonitrile) 공중합체 섬유 재료의 응력완화 곡선을 용매기와 항온조를 부착시킨 소형 인장 시험기를 사용하여 공기, 증류수, 여러 pH조건에서 실험적으로 얻었다. 비뉴턴 점탄성 Maxwell 요소와 하나의 탄성 스프링으로 이루어진 Eyring-Halsey 3 요소 비뉴턴 모델로부터 비선형 응력완화 식을 유도하였다. 실험적인 응력완화 곡선을 모델로부터 유도한 이론적인 응력완화식에 적용시켜서 역학적인 성질과 유변학적인 성질을 나타내는 유동 파라메타 α , β , G_1 , G_2 를 얻었다. 이들 파라메타 G_1 , G_2 로부터 탄성성질을 규명하였으며, α , β 값으로 점성 모듈러스와 완화시간 등의 점탄성 성질을 규명하였다. 실험에 사용한 시료들은 FT-IR과 열분석기(TGA, DSC)로 구조와 열 성질을 분석하였으며, 응력완화 곡선은 연신 온도 상에서 열 수축 현상이 나타나기 전까지는 비교적 온도가 높을수록 응력이 감소하는 현상을 응력완화 곡선에서 볼 수 있다. 각 시료들의 상온에서의 물과 공기 중에서의 응력완화 곡선은 공기 중 보다는 물속에서 물의 팽윤 현상으로 인해 유동현상이 커지는 것을 점성 파라메타 α , β 값으로 알 수 있었다. 직접적인 상관관계에 대한 관계식을 유도한다면 비선형 고분자의 응력완화 곡선으로부터 홀부피, 완화 스펙트럼, 분자량의 분포, 결정입자의 크기 분포 및 활성화 에너지 분포를 구할 수 있으며, 이러한 연구는 통계적인 모델로부터 분포적인 이론식을 유도하는 방법으로 진행되고 있다.

참 고 문 헌

1. Z. H. Stachurski, "Micromechanics of stress relaxation in amorphous glassy PMMA. Part I. Molecular model for anelastic behaviour", *Polymer*, **43**, 7419 (2002).
2. M. T. Abadi, "Micromechanical analysis of stress relaxation response of fiber-reinforced polymers", *Composites Science and Technology*, **69**, 1286 (2009).
3. S. A. Baeurle, A. Hotta, and A. A. Gusev, "A new semi-phenomenological approach to predict the stress relaxation behavior of thermoplastic elastomers", *Polymer*, **46**, 4344 (2005).
4. M. Patel, P. R. Morrell, and J. J. Murphy, Continuous and intermittent stress relaxation studies on foamed polysiloxane rubber", *Polymer Degradation and Stability*, **87**, 201 (2005).
5. H. H. Le, S. Ilisch, and H. J. Radusch, "Characterization of effect of the filler dispersion on the stress relaxation behavior of carbon black filled rubber composites", *Polymer*, **50**, 2294 (2009).

6. V. P. Privalko, S. M. Ponomarenko, E. G. Privalko, F. Schön, and W. Gronski, "Thermoelasticity and stress relaxation behavior of polychloroprene/organoclay nanocomposites", *European Polymer Journal*, **41**, 3042 (2005).
7. S. Siengchin and J. K. Kocsis, "Mechanical and stress relaxation behavior of santoprene thermoplastic elastomer/boehmit alumina nanocomposites produced by water-mediated and direct melt compounding", *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **41**, 768 (2010).
8. P. H. DeHoff and K. J. Anusavice, "Shear stress relaxation of dental ceramics determined from creep behavior", *Dental Materials*, **20**, 717 (2004).
9. R. K. June, S. Ly, and D. P. Fyhrie, "Cartilage stress relaxation proceeds slower at higher compressive strains", *Archives of Biochemistry and Biophysics*, **483**, 75 (2009).
10. C. Machiraju, A. V. Phan, A. W. Pearsall, and S. Madanagopal, "Viscoelastic studies of human subscapularis tendon: Relaxation test and a Wiechert model", *Computer Methods and Programs in Biomedicine*, **83**, 29 (2006).
11. N. J. Kim, "Stress relaxation and nonlinear viscoelastic model of PAN-PVC copolymer", *Elastomers and Composites*, **45**, 250 (2010).
12. N. J. Kim, E. R. Kim, and S. J. Hahn, "Solvent effect on stress relaxation of PET filament fibers and self diffusion of crystallites", *Bull. Korean Chem. Soc.*, **12**, 468 (1991).
13. T. Kunugi, Y. Isobe, K. Kimura, Y. Asanuma, and M. Hashimoto, "Stress relaxation of oriented nylon 6 fibers", *J. Appl. Polym. Sci.*, **24**, 923 (1979).
14. S. P. Mishra and B. L. Deopula, "Tie chains and modulus of nylon 6 fibers", *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 3211 (1982).
15. A. J. Owen and R. Bonart, "Cooperative relaxation processes in polymers", *polymer*, **26**, 1034 (1985).
16. K. W. Chase and W. Goldsmith, "Mechanical and optical characterization of anelastic polymer at large strain rates and large strains", *Experimental Mechanics*, **17**, 10 (1974).
17. V. B. Gupta and S. Kumar, "A model for nonlinear creep of textile fibers", *Text. Res. J.*, **47**, 647 (1977).
18. S. Kumar and V. B. Gupta, "A nonlinear viscoelastic model for textile fibers", *Text. Res. J.*, **48**, 429 (1978).
19. A. S. Krausz and H. Eyring, "Deformation Kinetics", *John Wiley and sons*, New York, 1975.
20. W. E. Morton and J. W. S. Hearles, "Physical Properties of Textile Fibers", *Heinemann*, London, 1975.