

# 폴리스티렌의 점탄성 계수에 관한 실험적 연구

윤경환\* · 유봉근\*\*

## An Experimental study on the Viscoelastic Coefficient of Polystyrene

Kyunghwan Yoon and Bongkun Yu

**Key Words:** Residual Stress(잔류응력), Visco-elasticity(점탄성), Stress relaxation(응력 완화)

### Abstract

Stress relaxation experiments were performed to obtain the material properties to be used in the linear viscoelastic study. Master curve of the modulus of polystyrene were obtained by using the time-temperature superposition principle. Because Shyu and Tobolsky's tensile relaxation modulus master curve of polystyrene material showed very large difference, in-house data were required to calculate the residual stresses in injection-molded products more accurately. Our own experimental data showed that the master curve Shyu's data should be shifted about two orders in material time coordinate.

### 1. 서론

사출성형에 의해 만들어지는 제품들에는 냉각 과정을 거치면서 고분자 체인의 방향성이나 비균 등 냉각에 의해 잔류응력이 남게된다. 사출품 내의 잔류응력은 취출 후 성형품이 휘는 등 제품 불량 원인이 되므로 많은 연구자들이 이를 예측하려는 연구를 간단한 모델을 통해 행해 왔다. 점탄성적 성질을 나타내므로 이에 대한 실험 데이터는 상당한 의미를 가진다. 특히, 여러 연구자들이 서로 다른 응력완화 데이터를 사용하여 서로 다른 결과를 보임으로써 더욱 혼란을 가져오고 있다. 본 연구에서는 서로 아주 큰 차이를 보이는 두 가지 데이터를 보이고 그 중 한 가지 같은 시료로 얻은 실험 결과를 보이고 그 문제점 등을 제시하고자 한다.

### 2. 이론적 배경

#### 2.1 응력 완화 곡선의 측정법

고분자 물질의 점탄성 측정법으로는 정적 점탄성 측정법과 동적 점탄성 측정법이 있다. 정적 점탄성 측정법으로는 stress relaxation 법과 creep 법으로 나눌 수 있다.

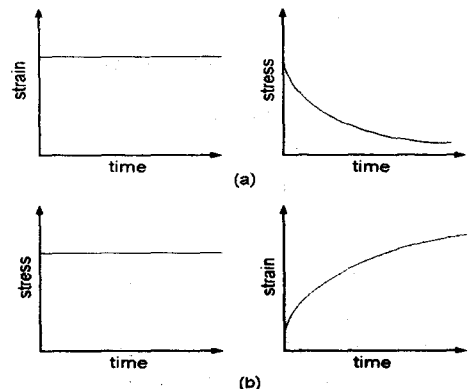


Fig.1. Stress relaxation(a) and Creep(b)

\* 단국대학교 기계공학과

\*\* 단국대학교 기계공학과 대학원

Stress relaxation법은 Fig. 1(a)에서 보이는 바와 같이 고분자 시편에 순간적으로 일정한 변형 (strain)을 가하고 변형에 의해 내부에 축적된 에너지 또는 내부 응력이 분자 사슬의 재배열 등에 의해 변형되는 과정을 시간에 따라 응력이 변화를 측정하는 방법으로 이 때 오른쪽 그림에 대표적인 감소 패턴을 도시하였다. 한편, creep법은 Fig. 1(b)에서 보이는 바와 같이 고체 고분자에 순간적으로 일정한 응력(stress)을 가하고 그 고분자 물질의 시간에 따른 변형량을 측정하는 방법이다. 일정한 무게의 추를 이용하여 순간적으로 일정한 응력을 가하는 방법이 일반적으로 쓰인다.

또한, 동적 점탄성 측정법으로는 시편에 sin형 또는 삼각과 등의 주기적인 변형을 가하여 점탄성적 성질을 측정하는 방법을 사용한다.

본 연구에서는 정적 점탄성 측정법인 stress relaxation 실험법을 이용하여 Fig. 2에 보이는 바와 같이 폴리스티렌에 대한 Shyu<sup>(1)</sup>와 Tobolsky<sup>(2)</sup>가 구한 tensile relaxation modulus의 master curve가 같은 온도에서 매우 큰 차이를 보이고 있으므로 직접 실험 결과를 구하여 좀 더 정확한 데이터를 제시하고자 하였다.

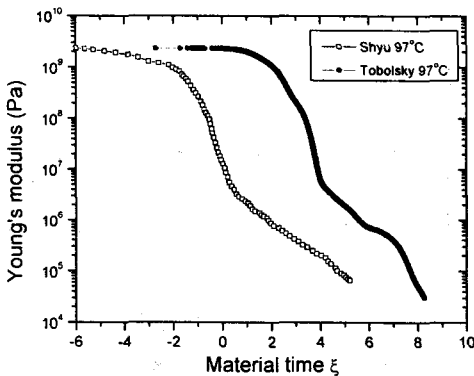


Fig. 2. Experimental result for PS at 97°C : E(t) from Shyu<sup>(1)</sup> (open) and Aklonis and Tobolsky<sup>(2)</sup>(solid).

## 2.2 Shift function

고분자 물질의 점탄성적 성질은 온도와 시간의 함수로써 나타낼 수 있다. 더욱이 온도의 효과를 shift function에 의해 시간의 효과와 중첩할 수 있다. 이것을 온도와 시간의 중첩 원리

(time-temperature superposition principle)라 하고 넓은 온도 범위의 고분자 물질에 대해서 적용할 수 있으며 이를 이용하면 여러가지 물성을 계산할 수 있다고 가정한다.

이러한 가정이 성립하려면 변형율이 작아야 하며 보통 thermo-rheologically simple이라 부른다. 이를 식으로 나타내면 온도 변화에 관한 Shift factor ( $a_T$ )는 다음의 법칙을 따른다.

$$E_T(t) = E_{T_0} \left( \frac{t}{a_T(T)} \right) = E_{T_0}(\xi) \quad (1)$$

여기서  $E_{T_0}$  와  $E_T$ 는 각각 기준 온도  $T_0$  와 실제 온도를  $T$ 라고 할 때 그에 상응하는 tensile relaxation modulus이며  $a_T(T)$  는 shift function(또는 function)라 하며,  $\xi$ 는 기준 온도에서의 material time이다. Shift factor는 외부 조건의 변화에 빠른 응답이 적용되는 높은 온도에서는 낮은 값을 가지며 천천히 반응하는 낮은 온도에서는 매우 큰 값을 가진다. 또한, 다른 온도에서 응답 함수를 얻기 위한 이동은 단지 수평축(시간 또는 온도)을 따라서만 이루어진다고 가정하였다.

온도변화에 따른 polystyrene의 실험을 통해 구한 shift factor의 예<sup>(1)</sup>를 Fig. 3에 보인다.

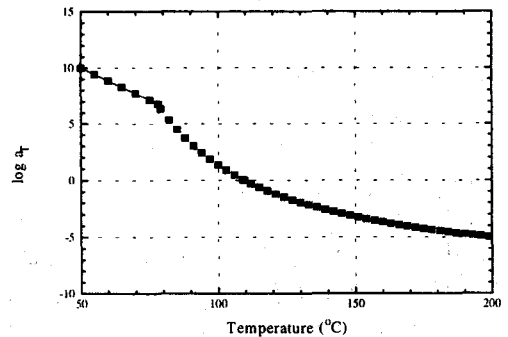


Fig. 3. The variation of the shift function for polystyrene with temperature.

일반적으로 shift factor를 fitting하여 사용할 경우 유리전이온도 이하인 저온에서는 Arrhenius의 식 (2)를 적용하고, 고온에서는 W.L.F.<sup>(3)</sup> (Williams-Landel-Ferry)의 식 (3)을 적용하여 사용하는 것이 일반적이다.

$$\log(a_T) = -C_1(T - T_0) + C_2 \quad (2)$$

$$\log(a_T) = \frac{-C_1(T - T_0)}{C_2 + (T - T_0)} \quad (3)$$

여기서, T는 실제 온도이고, T<sub>0</sub>는 임의의 기준온도이고, 이때의 기준온도는 대부분 T<sub>g</sub> (Glass transition temperature)를 기준으로 잡으며, C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>는 각각의 고분자 물질에 따라서 결정되는 상수들이다.

### 2.3 Tensile relaxation modulus에 대한 Prony series 표현법

Fig. 2에 보인 바와 같은 material time의 함수로 tensile relaxation modulus를 나타냈으나 함수의 형태가 아니라면 직접 수치 계산에 적용하기에 불편하므로 다음의 식 (4)와 같은 지수함수의 합으로 표시하면 편리하다. 이를 Prony series에 의한 표시법이라 부른다.

$$E(T) = E_0 + \sum_{i=1}^n E_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \quad (4)$$

여기서 E<sub>i</sub>는 i번째 모드의 modulus이고 τ<sub>i</sub>는 i번째 모드의 relaxation time을 의미한다.

참고로 Shyu<sup>(1)</sup>의 데이터를 8-mode Prony series approximation을 사용하여 fitting한 상수는 Table. 1과 같다.

Table 1. Prony-series constants

i	E <sub>i</sub> (Pa)	τ <sub>i</sub> (sec)
1	6.92 × 10 <sup>8</sup>	9.976 × 10 <sup>-3</sup>
2	1.29 × 10 <sup>9</sup>	0.09976
3	3.33 × 10 <sup>9</sup>	0.9976
4	3.99 × 10 <sup>9</sup>	9.9763
5	1.86 × 10 <sup>9</sup>	99.763
6	1.84 × 10 <sup>9</sup>	997.63
7	5.32 × 10 <sup>9</sup>	9976.3
8	7.98 × 10 <sup>8</sup>	99763

여기서, Infinite time relaxation modulus

E<sub>0</sub>는 7.87 × 10<sup>2</sup> Pa이다.

이상의 식에서 사용된 material time, ξ, 는 다음과 같이 정의한다.

$$\xi = \int_0^t \frac{dt'}{a_T(T)} \quad (5)$$

## 3. 실험 방법 및 결과

### 3.1 실험 방법

본 연구에서 사용한 재료는 Polystyrene (Dow chemical PS615-APR)이었으며 이 재료를 진공오븐에서 3시간 정도 건조시킨 후, 특수 제작한 금형에 넣어 프레스를 사용하여 시편을 제작한 후 어닐링 작업을 거친 후 diamond saw를 이용하여 길이 50mm, 두께 2mm, 폭 10mm의 크기로 시편을 제작하였다. Stress relaxation 실험에 이용한 장비는 Instron사의 Dynamics instron과 Rheometrics사의 RSA장비 두 가지를 사용하였다. 각 실험에서 사용한 변형량은 선형 점탄성 범위를 벗어나지 않도록 조절하였다.

### 3.2 실험 결과

각 온도에서 구한 tensile relaxation modulus의 값을 실제 시간의 함수로 표시한 것은 다음의 Fig.4와 같다.

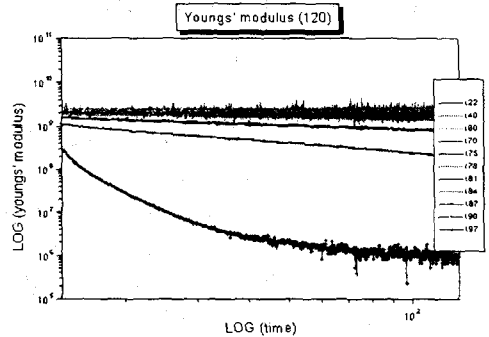


Fig. 4 Experimental tensile modulus at various temperature.

한편 이 데이터를 shift하여 97 °C를 기준 온도로 플로팅하여 Fig. 2의 데이터를 비교한 최종 결과를 Fig. 5에 보인다.

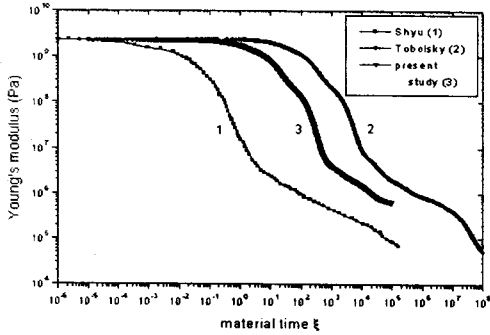


Fig. 5 Final tensile relaxation modulus vs material time at 97° C.

이 때 적용한 shift function은 다음의 Fig. 6에 나타내었다.

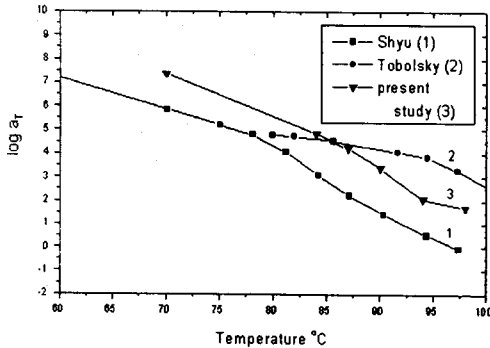


Fig. 6 Shift factor vs temperature.

#### 4. 결론

본 연구에서는 Shyu<sup>(1)</sup>와 Tobolsky<sup>(2)</sup>가 제시한 tensile relaxation modulus 데이터가 매우 큰 차이를 보이고 있으므로 직접 실험을 통해 검증 과정을 거쳤다. 물론 Tobolsky가 사용한 폴리스티렌은  $M_w$ 가 267,000이고 Shyu가 사용한 폴리스티렌은  $M_w$ 가 125,000이었으므로 얼마 정도의 차이를 보이겠지만 좀 더 의심이 가는 것은 Shyu의 실험 값은 너무 빨리 relaxation이 일어난다는 것이다. 본 연구에서는 Shyu가 사용한 같은 시료를 사용하여 두 가지 실험 장비를 이용한 실험을 수행하여 Fig. 5에 보인 바와 같이 약 2 order 우측으로 shift된 값을 얻었다. 실험상의 어려움이 많기 때문에 좀 더 좋은 데이터를 구하기 위해

실험 방법의 개선을 위한 연구를 진행하고 있으며 각기 다른 데이터들을 이용한 사출품 내의 잔류응력을 예측하려는 연구들<sup>(1),(4),(5),(6)</sup>에 참고가 되었으면 한다.

#### 후기

본 연구중 RSA를 이용한 실험을 위해 도움을 주신 CALTECH 화공과의 Kornfield교수님께 감사사를 드립니다.

#### 참고문헌

- (1) Shyu, G. D., 1993, "Birefringence and Residual Stresses in Molded Articles of Amorphous Polymers," Ph. D. Thesis, The University of Akron.
- (2) Aklonis, J. J. and Tobolsky, A. V., 1965, "Stress relaxation and creep master curves for several monodisperse polystyrenes," J. of Applied Physic, vol. 36, pp. 3483-3486.
- (3) Ferry, J. D., 1980, "Viscoelastic Properties of Polymers," John Wiley and sons, New York, 3rd ed..
- (4) Santhanam, N., 1992, "Analysis of Residual Stresses and Post-Molding Deformation in Injection-Molded Components," Ph. D. Thesis, Cornell University, Ithaca, 1992.
- (5) Lee, E. H., Rogers, T. G., and Woo, T. C., 1965, "Residual Stresses in Glass Plate Cooled Symmetrically from Both Surfaces." J. of The American Ceramic Society, Vol. 48, No. 9, pp.480 -487.
- (6) Bushiko, W. C. and Stokes, V. K., 1995, "Solidification of Thermoviscoelastic Melts. Part I: Formulation of Model Problem," Polym. Eng. and Sci. Vol. 35, No. 4, pp.351-364..