

점탄성 물질에서의 에너지 소산 기작: 소성 발열 (PED)

김명호, C.G. Gogos\*

LG 화학 기술 연구원

Polymer Processing Institute\*

Energy Dissipation Mechanism in the Viscoelastic Material: The Plastic Energy  
Dissipation

Myung-Ho Kim, C.G. Gogos\*

LG Chemical Ltd. / Research Park

Polymer Processing Institute\*

## 서 론

기계적 에너지가 열로 전환되는 과정은 일반적인 고점도 유체의 경우 점성발열로 널리 알려져 있고 고점도 유체를 다룰 때 에너지 수지식에 중요한 한 항으로 들어가 에너지 수지식을 푸는 데 매우 중요한 역할을 하고 있다. 이는 점탄성 유체의 경우 점성 효과에 의해 고급 에너지인 기계적 에너지가 저급 에너지인 열에너지로 변환되는 열역학 제2법칙이 적용 된다. 보통 에너지 수지식은 유체에만 한정되어 적용된다는 것은 널리 알려진 사실이다. 하지만 실제 엔지니어링 문제에 부딪히게 되면 유체만을 다룰 수 있는 에너지 수지식은 그 적용 범위가 매우 한정 되어 일단 적용계가 모두 유체로 변환된 이후 만을 취급할 수 있게 된다. 따라서 실제 공정을 전부 해석하는 것은 사실상 불가능하다. 최근 이 문제를 해결하기 위해 고형체, 고형체와 유체의 혼합체, 용융체에 모두 적용할 수 있는 새로운 에너지 수지식이 제안되었다(1,2). 본 연구에서는 이 새롭게 제안된 에너지 수지식중 실제의 고형분 변형에 수반되는 열 소산 기작항에 해당하는 내용을 자세히 살펴보기로 한다.

이 고형체 변형에 수반되는 열소산 기작은 우리 생활의 여러 분야에서 관찰된다. 가령 플라스틱 카드나 얇은 철판을 구부려 끊으려 할 때 여러번 반복하여 구부리게 되는 데 이 때 구부러진 -변형된- 부분에 손을 대어보면 처음 보다 훨씬 온도가 높아진 것을 감지할 수 있다. 이 중 특히 점탄성 고체인 플라스틱의 경우 탄성고체에 가까운 철판에 비해 구부리는 데 적은 힘이 필요하나 -저 에너지 공급- 감지되는 온도는 상대적으로 높은 것을 경험하게 된다. 또한, 구부리는 속도에 따라 속도가 빠를수록 감지되는 온도가 더 높은 것이 일반적인 현상이다. 본 연구에서는 이러한 현상을 설명할 수 있는 두가지 실험적 방법을 제시하고자 한다.

## 본 론

우선 고체 변형에 수반되는 열소산 기작을 살펴보기에 앞서 유체를 다룰 수 있는 에너지 수지식과 고체와 유체 그리고 그 혼합체에 적용할 수 있는 에너지 수지식을 간략히 살펴보기로 하자. 일반적인 에너지 수지식은 식 1과 같이 나타나며 이 식은 암묵적으로 유체만 적용할 수 있는 식이다.

$$\rho \frac{dU}{dt} = -\nabla \cdot q - \tau \cdot \nabla v + S$$

(식 1)

여기서  $\rho$  는 물질의 밀도,  $U$ 는 단위 질량당 내부에너지,  $q$ 는 열속 벡터,  $r$ 는 응력 텐서  $\nabla v$  는 변형 텐서로 좌변은 단위 시간당 계-단위 체적-에 축적되는 에너지를 의미하며 우변은 시스템 내부로 공급 가능한 모든 에너지의 원천을 나열하고 있다. 첫항은 열전도에 의해서 시스템에 유입되는 에너지를 의미하며 둘째항은 시스템 내부의 변형에 의한 점성 발열을, 셋째항은 반응 등 내부에서 발생하는 에너지를 총칭하는 항이다.

한편 새로 제안된 에너지 수지식 (1,2,3,4)은 식 2로 나타난다.

$$\rho \frac{dU}{dt} = -\nabla \cdot q - \eta(\dot{\gamma})(\dot{\gamma}:\dot{\gamma}) + \frac{1}{\Delta t} \int_{\epsilon}^{\epsilon+\Delta\epsilon} \sigma_v dt + n p f F_n \Delta v + \eta^+(t)(\dot{\epsilon}:\dot{\epsilon}) + S$$

(식 2)

우변의 첫 번째 항은 식 1에서와 마찬가지로 열전도항, 두 번째 항은 유체에 의한 점성발열 (VED; Viscous Energy Dissipation), 세 번째 항은 고체 변형에 의해 수반되는 열발생 (PED; Plastic Energy Dissipation), 네 번째 항은 고체입자사이의 마찰에 의해 발생하는 열 (FED; Frictional Energy Dissipation), 다섯 번째 항은 유체와 고체 혼합체에서 발생하는 인장유동에 의한 점성발열 (VEDex; Viscous Energy Dissipation in elongational flow) 등이다. 각 새로운 항에대한 구체적인 언급은 추후 연구를 통해 밝히기로 하고 금번 연구에서는 우변 세 번째 항인 고체변형에 수반되는 열소산 (소성발열; PED)에 대해서만 상세히 다루기로 한다.

물체의 변형, 특히 고체의 변형거동을 살펴볼 경우에는 일반적으로 응력-변위 곡선 (stress-strain curve)을 보아 그 현상을 파악한다. 그림 1은 고형체의 인장 변형에 수반되는 응력-변위 곡선을 나타낸 것이다. 변형 초기에는 변위에 따라 응력이 선형적으로 증가하는 탄성영역, 혹은 선형 점탄성 영역을 나타내고, 이어서 선형적인 증가가 둔화되는 영역인 선형 혹은 비선형 점탄성 이론이 적용되는 영역이 이어지게 된다. 이 영역을 지나면 항복점에 이르거나 이에 이르기 전에 파단되는 파괴(failure) 현상이 나타나는 데 이 경우를 brittle material로 통칭되게 된다. 한편, 항복점을 넘어 계속 변형이 되는 경우를 Distortional Plasticity영역이 나타난다고 하며 이 경우는 ductile material로 칭하게 된다. 이 때 특히 그림 1의 ductile material에 해당하는 응력-변위 곡선 하부는 그 물질을 일정 변위까지 변형시키기 위해 단위 체적당 투입되는 에너지를 나타내게 된다. 일반적인 고체역학 교과서를 보면 이에 대한 정의는 자세히 상술되어 있다. 하지만 이렇게 투입되는 에너지가 어떻게 사용되어지는가에 대한 언급은 좀처럼 찾기가 힘들다.

본 연구에서는 이렇게 투입되는 에너지가 점탄성 고형체에 유입되었을 때 점성-에너지 소산-과 탄성-에너지 저장-이 어떻게 나타나는가를 자세히 고찰해 보기로 한다.

Ahmad와 Ashby (5)는 brittle fracture와 crazing 혹은 shear yielding과 같은 미세 파괴 거동에 대하여 연구하였다. 이들은 여러 문헌을 방대하게 조사하여 파괴 기작 도표 (failure mechanism diagram)를 만들었는데 PMMA, PS, PC와 같은 비정형 고분자와 Epoxy에 대해 압축과 인장 변형에 대해서 도시하였다. 이에 따르면, 인장 변형에 있어 온도와 응력으로 나타나는 2차원 평면은 그림 2와 같이 여섯 가지 영역으로 나누어지며, 그 영역은 각각 elastic, plasticity 혹은 yielding, rubbery flow, viscous flow, brittle fracture 혹은 crazing 과 adiabatic heating 영역이다. 또한, 압축 변형에 일어나는 여섯가지 영역중 brittle fracture 혹은 crazing영역이 없는 다섯 가지 영역으로 나누어짐을 밝혔다. 이들 각 영역의 속성들을 살펴보는 것은 본 연구의 연구 범위를 벗어나지만, adiabatic heating 이라 불리우는 변형에 의한 열 발생이 압축과 인장 변형에 공히 나타나고

있다는 사실에 주의를 기울여야 할 필요가 있다. 이러한 변형에 의한 열발생은 또한 Oleynik(6)이 calorimeter내에서 수행한 deformation calorimetry 실험에서도 그 예를 찾을 수 있다. 본 연구에서는 이러한 현상이 적용되는 한가지 예로써 가공 기기내에서 일어나는 고분자 물질의 용융과정을 설명하는 데 있어 필요한 압축 변형만을 주로 다룸으로 연구를 한정하고자 한다(1,2,3,4).

### 실험 방법

고체 변형에 의한 열소산 (소성 발열; PED)의 온도와 변형 속도 의존성을 살펴보기 위하여 세종류의 비정형 고분자와 세종류의 결정성 고분자에 대하여 실험을 수행하였다. 비정형 고분자로는 폴리카보네이트 (PC), 폴리스티렌 (PS), 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 (SAN)를 사용하였고, 결정성 고분자로는 고밀도 폴리에틸렌 (HDPE), 저밀도 폴리에틸렌 (LDPE), 폴리프로필렌 (PP)을 대상으로 하였다. 시료는 직경 10mm, 높이 7mm인 압축 성형기를 사용하여 제조하였으며 직접 온도측정법에 사용된 시료는 시료 중앙에 AWG 30 (Omega Engineering, Inc.) J-type thermocouple을 설치 사용하였고, 간접 평가법에서는 상기 크기의 시료를 thermocouple 없이 그대로 사용하였다.

직접 온도 측정법에 의한 실험에서는 thermocouple이 설치된 시료를 만능시험기 (Tinius-Olsen UTM)에서 압축실험을 수행하였으며 data acquisition system 을 이용하여 thermocouple의 온도변화, 변위, 변형력을 동시에 측정하였다. 한편, 간접 평가법에 있어서는 시료를 계속해서 압축하는 대신 변위 구간을 나누어 처음부터 일정 변위까지 압축하는 방법으로 stress relaxation 실험을 연속적으로 수행하였다.

### 결과 및 고찰

그림 3은 직접 온도 측정법에 의해 압축속도를 분당 2.54cm로 상온에서 단축 압축 변형을 실시하였을 때 3종류의 고분자 -PP, LDPE, PS- 에서 나타나는 온도 증가를 나타낸 것이다. 이때 thermocouple은 시료 정중앙에 위치한 것을 사용하였다. 그림에서 보듯이 3종류의 고분자 모두 탄성영역을 지나 온도 상승이 나타남을 알 수 있고 이중 특히 비정형 고분자인 PS의 경우 true strain 1.6일 때 초기온도에 비해 22 °C의 온도 증가가 나타나 PP의 14 °C, LDPE의 5 °C에 비해 그 증가하는 정도가 크게 나타남을 알 수 있다. 일반적으로 고분자 물질들은 압축 변형에 있어 그 파괴 기작이 shear yielding 현상으로 일어나게 되는 데, 이는 shear band의 국부적인 용융 현상으로 알려져 있다. 이 용융현상이 비교적 열전도율이 적은 고분자 내부에서 인접 영역으로 확산되어 전체적인 온도 상승을 가져온다고 말할 수 있다. 하지만 이러한 shear band의 형성에 의한 온도 상승은 일반적으로 Tg 이하에서 발생하는 현상으로 Tg가 상온보다 낮은 PP나 LDPE에 대해서는 동일하게 적용할 수는 없는 설명으로 이에 대한 연구가 더 필요하리라 판단된다. 일반적으로 Tg 이상에서는 rubbery flow가 발생하게 되어 이웃하는 고분자 주쇄간의 마찰에 의해 열이 발생한다고 하는 것이 하나의 설명이 되리라 생각된다. Tg 이상이든 이하든 분명한 것은 인접하는 고분자 주쇄 혹은 일정 영역이 서로 다른 속도로 움직임으로 인하여 열이 발생한다는 설명이 가능하다는 것이다. 이 때 고분자 주쇄의 움직임은 변형이 가해지는 동안의 움직임과 변형 이후의 응력이완 현상에 의해 설명될 수 있다. 이는 온도상승이 압축변형이 수행되는 동안만이 아니라 압축변형이 정지한 후에도 계속해서 일어난다는 것을 의미하는 데 이는 그림 4의 확대 부분에서 나타난바와 같이

변형이 끝나고 stress relaxation이 일어나는 구간인  $t_{max}$ 에서도 적지만 계속해서 온도가 상승하는 것을 통해 확인할 수 있다. 하지만 이런 직접 측정법은 여러 가지 제약을 갖게 된다. 첫째, 변형이 증가하면서 thermocouple의 파괴가 수반되어 적은 변형에 대해서만 측정이 가능하다. 둘째, 온도증가가 반경방향의 함수로 나타남으로 평균온도를 구하기 위해 여러 위치에서 실험이 필요하다. 셋째, thermocouple의 지연시간으로 인해 빠른 속도의 변형에 대해서는 적용할 수 없다.

그림 5는 간접 평가법에 의해 폴리스티렌 시료를 30도 C에서 압축속도를 0.05cm/min로 하여 각 구간별로 압축실험을 실행한 것으로 압축거리/초기 시료 높이가 15%,20%,25%,30%,35%,40%로 압축한 후 변위를 일정하게 유지시켜 stress relaxation실험을 수행한 결과를 나타내었다. 실험방법에 대한 자세한 언급은 이전의 문헌(4,7)을 참고하기 바란다. 시료에 따라 다소 차이는 있지만 각 그래프는 거의 일정한 형태를 그리고 있으며 변형이 끝난후 일정 시간에 이르면 거의 일정한 값에 이르러 점근하게 되는 것을 보여준다. 그림 6은 이렇게 변형이 멈춘후에 이완되는 응력을 나타낸 것인데 변형이 멈춘후 220초 후에 그 값을 읽어내어 stress-strain curve위에 함께 도시한 것이다. 위의 stress-strain curve와 아래의 응력 이완점들을 이은 곡선 사이에는 일정한 면적 'A' (단위 체적당 에너지의 단위를 가짐)를 갖게됨을 알 수 있다. 그림 7에서는 Oleynik의 deformation calorimetry 실험과 본 실험에서 얻어진 면적 'A'와 변형에 사용된 총에너지를 engineering strain에 대해 도시한 것으로 그 값이 근사하게 잘 맞음을 알 수 있다. 이 때 변형이 멈춘후 220초 이후에 응력이완 점들을 구한 것은 deformation calorimetry 실험에 있어 calorimeter의 시상수와 맞추기 위한 것이었다. 이렇게 함으로 변형후 수반되는 응력이완에 의해 소산되는 에너지 (PED)를 상승온도를 직접 측정하지 않고도 간접적으로 평가할 수 있다. 그림 8은 이렇게 계산된 에너지를 온도로 환산한 후 직접측정법에 의한 평균온도 상승과 비교한 것으로 두 값이 잘 일치하는 것을 볼 수 있다.

## 결 론

점탄성 고체의 압축 변형에 수반되는 총 에너지 중 열로 변환되는 에너지와 내부에 저장되는 에너지를 분리하여 측정할 수 있는 두가지 실험 방법이 제안되었다. 첫 번째 방법은 thermocouple을 압축 변형되는 시료에 삽입하여 변형과 동시에 상승되는 온도를 직접 측정하는 방법으로 직접적으로 온도 변화를 인지할 수 있는 장점이 있는 반면에 온도상승이 직경방향의 함수이고 또한 빠른 변형에는 thermocouple의 지연시간으로 인해 적용할 수 없다는 등의 단점을 지니고 있다. 또한 에너지로 환산하기 위해서는 별도의 계산을 거쳐야 하는 것도 하나의 단점이다. 이러한 단점을 보완하기 위해 변형과 이에 따른 응력이완 현상을 이용하여 간접적으로 소산되는 에너지 (소성 발열; PED)를 측정하는 방법을 제안하였다. 이렇게 제안된 방법으로 얻은 결과와 deformation calorimetry data를 비교한 결과 그 값이 근사하게 맞는 것을 확인할 수 있었으며 아울러 직접 측정방법에 의해 측정된 평균 온도 상승 결과와도 잘 일치하는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 소성발열 (PED)의 측정은 고분자 물리에서 그동안 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, 고분자 공학에 있어 단축압출기 이외에 일어나는 고형상의 용융현상인 Dissipative Mix

Melting을 체계적으로 설명할 수 있어 공학적 이용의 중요성 또한 매우 높다고 하겠다.

참고 문헌

1. 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)
2. Myung-Ho Kim, "Melting Phenomena and Mechanism in Polymer Processing Equipment", Ph.D. Dissertation, Stevens Institute of Technology (1999)
3. C. G. Gogos, M.-H. Kim, "Melting Phenomena and Mechanism in Polymer Processing Equipment", *SPE-ANTEC Tech Papers*, 58 (2000)
4. M.-H. Kim and C.G. Gogos, "The Heating/Melting Mechanism of Plastic Energy Dissipation", *SPE-ANTEC Tech Papers*, 58 (2000)
5. Z.B. Ahmad and M.F. Ashby, "Failure-mechanism maps for engineering Polymers," *J. of Mat. Sci.*, 23, p. 2037 (1988)
6. E.F. Olevnik, "Distortional Plasticity of Organic Glassy Polymers", E. Baer, A. Moet, *High Performance Polymers*, Oxford University, New York, p. 80, 1991
7. M.-H. Kim and C.G. Gogos, "Energy Dissipation Mechanism in the Viscoelastic Material: The Plastic Energy Dissipation", *SPE-ANTEC Tech Papers*, 59 (2001, in pres.)

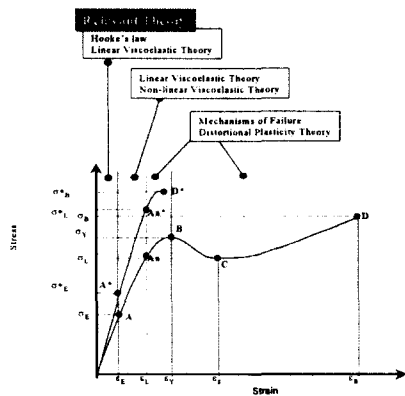


Fig. 1. Schematic representation of the tensile stress as a function of strain and the relationship with the theory to explain the phenomena involving various stage of deformation.

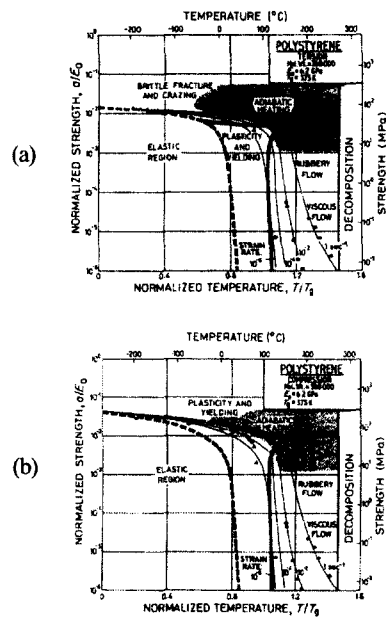


Fig. 2. (a) A failure-mechanism diagram for polystyrene in tension. It shows six regimes of elastic, brittle, plastic, viscous, rubbery flow and adiabatic heating behavior.

(b) A failure-mechanism diagram for polystyrene in compression. Brittle fracture is suppressed in unnotched samples. It shows five regimes of elastic, brittle, plastic, viscous and rubbery flow behavior.

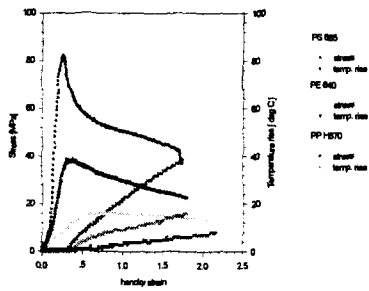


Fig. 3. Stress and temperature rise behavior of three polymers; cylindrical specimen under simple compression at 2.54 cm/min, a thermocouple imbedded at the center of the specimen, the test temperature 26 °C.

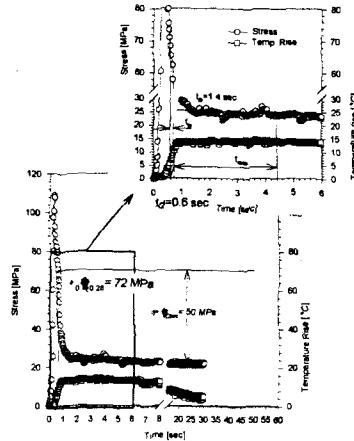


Fig. 4. Stress [MPa] versus time [sec] and temperature rise versus time plot for a polystyrene under uni-axial compression to 0.28 Cauchy strain, followed by stress relaxation; cross-head speed 25.4 cm/min

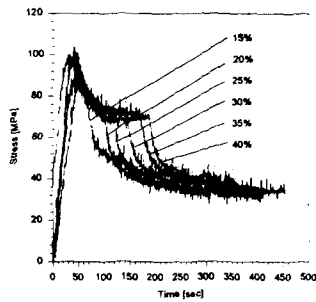


Fig. 5. Stress-time behavior of PS for the cross-head speed 0.05 cm/min in the various deformation steps at 30 °C.

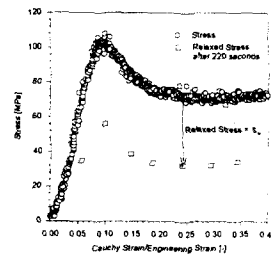


Fig. 6. Total and relaxed stress, after 220 seconds, for PS deformed at a cross-head speed of 0.05cm/min at 30°C

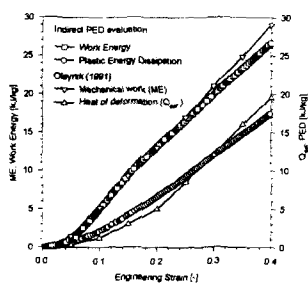


Fig. 7. Comparison of the results of deformation calorimetry conducted by Oleynik (1991)

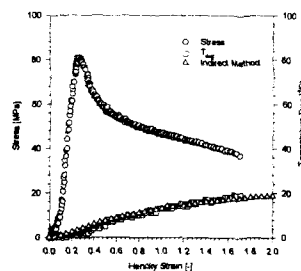


Fig. 8. Comparison of the average temperature rise and evaluated temperature rise by the indirect PED evaluation method at cross-head speed 2.54 cm/min at 26°C for PS.