

자유 체적이론을 고려한 급냉 폴리스티렌판에 발생하는 잔류응력과 복굴절 형성에 관한 연구

김 종 선[†] · 윤 경 환^{*}

(2002년 3월 26일 접수, 2002년 12월 2일 심사완료)

A Study on the Prediction of Thermally-Induced Residual Stress and Birefringence in Quenched Polystyrene Plate Including Free Volume Theory

Jongsun Kim and Kyunghwan Yoon

Key Words : Residual Stress(잔류응력), Birefringence(복굴절), Volume Relaxation(체적이완), Free Volume Theory(자유 체적 이론), Constrained Quenching(구속급냉), Free Quenching(자유급냉), Injection Molding(사출성형).

Abstract

The residual stress and birefringence in injection-molded plastic parts can be divided into the flow-induced residual stress and birefringence produced in flowing stage, the thermally-induced residual stress and birefringence produced in cooling stage. However, the physics involved in the generation of the thermally-induced residual stress and birefringence still remains to be understood. Because polymer experiences viscoelastic history near the glass-transition temperature it is hard to model the entire process. Volume relaxation phenomenon was included to predict the final thermally-induced residual stress and birefringence in quenched plastic parts more accurately. The present study focused on comparing the predicted values for thermally-induced residual stress and birefringence with and without volume relaxation behavior (or free volume theory) under free and constrained quenching conditions. As a result, the residual stress remained as a tensile stress at the center and as a compressible stress near the surface for the free quenching cases. In contract the residual stress remained as a compressible stress at the center and as a tensile stress near the surface for the constrained quenching cases. The residual birefringence remained as minus values at the center and as plus values near the surface for the free quenching cases. Interestingly the residual birefringence showed minus values in entire zone for the constrained quenching cases. In the prediction of birefringence only the case including free volume theory showed the correct result for the distribution of birefringence in thickness direction.

기호설명

a_T : 이동 인자 (Shift factor)

[†] 책임저자, 회원, 단국대학교 대학원 기계공학과

E-mail : libra74@dankook.ac.kr

TEL : (02)799-1143 FAX : (02)709-2569

^{*} 회원, 단국대학교 기계공학과

C_0 : 광탄성 계수 (Pa^{-1})

K : 체적탄성계수 (Pa)

e_{ij} : 편차 변형률 텐서

E : 영의 계수 (Pa)

Δn : 복굴절

s_{ij} : 편차 응력 텐서(Pa)

t : 시간 (sec)

T : 온도 ($^{\circ}\text{C}$)

T_e	: 유효온도 (°C)
T_g	: 유리전이온도 (°C)
T_o	: 기준온도 (°C)
V	: 비체적 (cm ³ /g)
V_f	: 자유 체적 (cm ³ /g)
V_o	: Occupied volume (cm ³ /g)
μ	: 전단 계수 (Pa)
σ_{ij}	: 응력 텐서 (Pa)

1. 서 론

플라스틱 성형품은 최근에 그 사용이 크게 증가되고 있는 추세로 제품의 경량화, 생산 자동화의 이점을 가지고 있어 여러 제품들에서 이전에 사용되어지던 금속이나 유리등의 고가의 재질들이 플라스틱으로 대체 되어지고 있다. 이렇듯 플라스틱 성형품 사용의 증가와 더불어 공학적 측면에서 플라스틱 제품의 성형과정에 대한 깊은 이해가 점점 더 요구되어지고 있는 실정이다.

서로 다른 성형 조건들은 최종 제품에 각기 다른 열적, 기계적 이력을 가지게 하므로 그 성형 조건에 따라서 최종 제품에 각각 다른 양의 배향성과 잔류 응력, 수축 등을 일으키고 더 나아가서 최종 성형품의 광학적, 기계적 성질들과 그 형태까지도 결정짓는 요인이 되는 것이다. 특히, 이러한 잔류응력과 광학적 이방성에 의한 복굴절의 양을 줄여야 양질의 제품을 만들 수 있으므로 주어진 성형 조건하에서 최종 성형품에 남는 잔류응력과 복굴절의 구조를 예측하려는 많은 연구가 진행 중이다.

플라스틱 성형 과정에서 용융 수지는 짧은 유입 후에 고체 상태로 빠르게 냉각되어진다. 냉각 과정에서 고분자 체인의 배향이 굳어지고 잔류 응력과 복굴절이 생성된다. 이렇게 생성되는 잔류 응력과 복굴절은 크게 용융수지가 흘러 들어갈 동안 생성되는 유동에 의한 잔류 응력(flow induced residual stress)과 복굴절(flow induced birefringence), 냉각 과정 동안 생성되는 열에 의한 잔류 응력(thermally induced residual stress)과 복굴절(thermally induced birefringence)로 나눌 수 있다.

유리전이온도(glass transition temperature) 부근에서 점탄성적 성질을 나타내기 때문에 좀 더 정확한 응력의 변화를 알기 위해서는 기존의 평

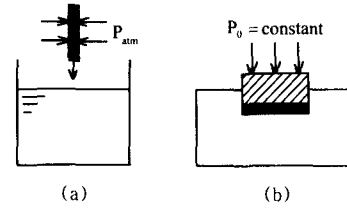


Fig. 1 Schematics of (a) free and (b) constrained quenching

형상태에 의한 체적변화를 가정한 모델에 체적이완(volume relaxation)현상이 계산과정에 적용되어져야 한다.

본 논문에서는 폴리스티렌판에 발생하는 잔류 응력과 복굴절, 그 중에서도 열에 의한 잔류 응력과 복굴절의 형성과정을 밝히는데 초점을 맞추어 연구하였으며 다음의 Fig. 1에서 보이는 바와 같이 대기압하에서 시행되는 자유 냉각(free quenching)과 냉각시 계속 일정한 압력을 받는 상태에서 시행되는 구속 냉각(constrained quenching)을 수치적으로 모사하였고, 계산되어진 열에 의한 잔류응력과 복굴절이 체적이완현상을 고려한 경우와 고려치 않은 경우의 계산 결과를 실험결과와 비교하였다.

2. 열에 의한 잔류응력

2.1 열에 의한 잔류응력의 연구 동향

Bartenev⁽¹⁾와 Indenbom⁽²⁾은 Instant freezing theory를 이용하여 자유 냉각하에서의 잔류 응력을 계산하였고 Aggarwala와 Saibel⁽³⁾은 잔류 응력을 구하기 위해서 점탄성 구성방정식을 이용하여 자유 냉각시 잔류응력이 포물선 형태로 발생함을 보였다.

Lee, Rogers와 Woo⁽⁴⁾는 자유 냉각시 평판에서의 열에 의한 잔류 응력을 수치 해석적으로 구하였다. 이 때 열에 의한 잔류 응력은 다음과 같다.

$$\sigma_{xx}(z, t) = R(0)[\epsilon_{xx}(t) - \epsilon_T(z, t)] - \int_0^t [\epsilon_{xx}(t) - \epsilon_T(z, t)] \frac{\partial}{\partial t} [R(\xi(z, t) - \xi(z, t))] dt \quad (1)$$

여기서 $R(\xi)$ 는 온도와 압력의 관계를 나타내는 응답 함수로 자유 냉각의 경우에는 인장실험에서

영의 계수와 유사한 의미를 가진다.

이 식 (1)을 다음의 평형방정식과 함께 풀었으며 이들의 연구는 점탄성을 이용한 잔류 응력을 잘 해석한 이 분야의 고전으로 알려져 있다.

$$\int_0^b \sigma_{xx}(z, t) dz = 0 \quad (2)$$

Narayanaswamy^(5,6)와 Rusch⁽⁷⁾는 점탄성적 성질의 모사를 위하여 자유 체적 이론(Free volume theory)의 적용이 중요함을 강조하였으며, Rusch⁽⁷⁾는 유효 온도(effective temperature)의 개념을 도입하여 이동인자(shift factor) a_T 를 유리전이 온도 이하까지 적용시키는 방법을 제시하였다.

하지만, 이러한 연구들의 결과는 자유냉각의 해석들에만 적용되었고 실제 사출성형시 경계조건을 모사할 수 있는 구속 급냉에 적용된 예는 거의 찾아 볼 수 없다.

2.2 열에 의한 잔류 응력의 예측

열에 의한 잔류 응력의 예측하기 위하여 수지가 급냉에 채워진 상태에서 냉각되는 과정을 모사하였으며 수지의 초기온도는 전체가 동일하고 급냉면의 낮은 온도에 의한 냉각이 두께 방향으로만 영향을 미친다고 가정하여 열절단 문제로 보면 온도 분포가 두께 방향의 함수인 고분자 물질의 고화 문제로 가정할 수 있다. 열응력의 해석을 위해 thermorheologically simple인 점탄성 모델⁽⁴⁾을 이용하였고 온도와 압력의 함수로 변화한다고 가정하여 계산하였다. Thermorheological simplicity의 가정에 의해 어떤 기준 온도에서 얻어진 물성들이 주곡선에 의해 다른 온도에서의 물성을 얻어내는 것을 가능하게 한다. 이와 같은 물성의 변화는 높은 온도에서 WLF 방정식과 낮은 온도에서는 Arrhenius 식의 형태로 나타내는 시간과 온도의 이동인자를 적용하면 전단계수의 경우는 식 (3)과 같이 수행된다.⁽⁹⁾

$$\mu_T(t) = \mu_{T_0} \left(\frac{t}{a_T(t)} \right) \quad (3)$$

여기서 μ_{T_0} 와 μ_T 는 각각 기준온도 T_0 와 온도 T 일 때의 전단완화계수이고, $a_T(t)$ 는 이동인자이다.

이동인자는 외부 조건의 변화에 빠른 응답이 적용되는 높은 온도에서는 매우 높고, 천천히 반응하는 낮은 온도에서는 매우 작은 값을 가진다. 또한 다른 온도에서 응답 함수를 얻기 위한 이동은 thermorheologically simple 가정에 따라 단지 수평축(시간 또는 온도)을 따라서만 이루어진다.

물질의 응답은 다음과 같은 점탄성식으로 가정하였다.

$$s_{ij} = \int_0^\xi 2\mu[\xi(t) - \xi(t')] \frac{\partial e_{ij}}{\partial \xi} d\xi' \quad (4)$$

$$\sigma_{ij} = 3K(\epsilon_{ij} - 3\alpha_0\theta) \quad (5)$$

여기서 σ_{ij} 와 ϵ_{ij} 는 각각 Cauchy 응력 텐서와 변형률 텐서의 요소이고, s_{ij} 과 e_{ij} 는 편차 응력 텐서와 편차 변형률 텐서의 요소이다. K 는 물질의 체적 탄성 계수, α_0 는 기준온도에서의 열팽창계수이다. 식 (4)는 편차 변형률의 증가에 따른 효과의 중첩을 나타낸 것이다. 물질이 $\xi=0$ 일 때 편차응력, 편차 변형률은 없다고 가정한다. 이상의 식에서 사용된 물질 시간(material time), ξ 는 다음과 같이 정의한다.

$$\xi(t) = \int_0^t \frac{dt'}{a_T(t')} \quad (6)$$

여기서 t 는 실제로 소요된 시간이다.

열팽창 계수의 타당성을 설명하기 위해 가상 온도(pseudo temperature), θ 를 이용했다.

$$\alpha_0\theta = \int_{T_0}^T \alpha(T) dT \quad (7)$$

전단 계수의 모사를 위해서는 시간 적분의 계산에 유용한 Prony급수를 사용하여 다음과 같이 표현하였다.

$$\mu(\xi) = \mu_0 + \sum_{i=1}^n \mu_i e^{-\frac{\xi}{\tau_i}} \quad (8)$$

여기서 μ_0 는 무한 시간에서의 전단 계수이고

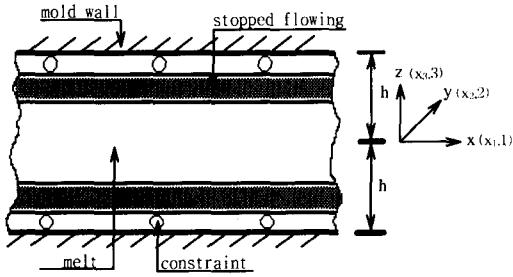


Fig. 2 Representation of the polymer quenching problem

μ_i 와 τ_i 는 i 모드에 대한 전단 계수와 시간 상수이다.

물질의 변형이 미소하다고 가정하면, 변형률은 다음과 같은 관계가 성립한다.

$$\epsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left[\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right] \quad (9)$$

여기서 u_i 는 x_i 좌표에 대한 변위이다.

응력의 변화는 두께 방향으로만 일어난다고 가정한다면, 용융 수지의 중심부는 이미 고화가 이루어진 물질로 둘러 싸여 있고 시간이 흐름에 따라 중심부쪽으로 고화가 진행되어 간다. 급형에서의 수지의 냉각과 고화는 Fig. 2와 같다.

일반적으로 냉각시 두께방향의 온도변화는 다른 방향의 온도 변화보다 매우 크다. 이 두께 방향의 냉각 온도차에 의해서 잔류 응력과 복굴절이 발생되고, 발생한 잔류 응력과 복굴절 역시 두께 방향이 나머지 두방향보다 매우 크기 때문에 평면 응력으로 간주된다. 따라서 수치해석 모델은 1차원적으로 생각할 수 있다.

수지는 급형 내에서 압력을 받고 있고, 수지의 압력은 두께방향에 독립적으로 작용한다. 또한 수지에서 응력과 변형률은 처음에 언급한 점탄성 모델을 적용하기 위해 충분히 작다고 가정한다.

모사는 흐름이 멈춘, 즉 온도가 물질의 비유동 온도(no-flow temperature) 아래로 떨어진 부분으로 제한한다. 일반적으로 비유동 온도는 $T_g + 20^\circ\text{C}$ 로 가정한다.

물질이 1차원적임으로 측면에서의 응력은 다음과 같다.

$$\sigma_{11} = \sigma_{22} = \sigma \quad (10)$$

또한 전단 응력은 무시한다고 가정한다.

$$\sigma_{12} = \sigma_{23} = \sigma_{31} = 0 \quad (11)$$

3방향 즉 두께방향에서 평형방정식을 고려하면

$$\frac{\partial \sigma_{33}}{\partial x_3} = 0 \quad (12)$$

이므로 3방향의 응력은 다음과 같다.

$$\sigma_{33}(x_3, t) = \sigma_{33}(t) = -p \quad (13)$$

여기서 p 는 주어진 순간에서 수지의 압력이다. 결론적으로 변형률은 다음과 같다.

$$\epsilon_{11} = \epsilon_{22} = \epsilon(x_3, t) \quad (14)$$

$$\epsilon_{12} = \epsilon_{23} = \epsilon_{31} = 0 \quad (15)$$

식 (4)와 식 (5)에 응력과 변형률의 각각의 요소를 대입하여 정리하면 다음과 같이 된다.

$$\sigma + p = 2 \int_0^t \mu(\xi - \xi') \frac{\partial}{\partial \xi'} (\epsilon - \epsilon_{33}) d\xi' \quad (16)$$

$$2\sigma - p = 3K(2\epsilon + \epsilon_{33} - 3\alpha_0 \theta) \quad (17)$$

Convolution theorem⁽¹⁰⁾을 이용하고, 라플라스 변환을 적용하여 응력에 관해서 정리하면 다음과 같다.

$$\sigma^* = p^*(R_1^* - R_2^*)s + 9K(\epsilon^* - \alpha_0 \theta^*)R_1^*s \quad (18)$$

$$R_1^* = \frac{2\mu^*}{4\mu^*s + 3K} \quad (19)$$

$$R_2^* = \frac{3K}{s(4\mu^*s + 3K)} \quad (20)$$

식 (18)를 역 라플라스 변환을 하면 다음과 같은 잔류 응력에 관한 일반식을 얻을 수 있다.

$$\begin{aligned} \sigma = & -[2R_1(\xi) + R_2(\xi)]p_0 \\ & + \int_0^\xi [R_1(\xi - \xi') - R_2(\xi - \xi')] \frac{dp}{d\xi'} d\xi' \\ & + 9K \int_0^\xi R_1(\xi - \xi') \frac{d}{d\xi'} [(\varepsilon - a_0\theta)] d\xi' \end{aligned} \quad (21)$$

여기서 R_1 과 R_2 는 수지의 온도와 압력의 효과를 결정하는 응답함수이다. Prony급수 근사식으로 표현된 전달 계수를 대입하여 R_1 과 R_2 를 구하면 다음과 같다.

$$R_1(\xi) = R_1^0 + \sum_{i=1}^n R_1^i e^{-\frac{\xi}{\lambda_i}} \quad (22)$$

$$R_1^0 = \frac{2\mu_0}{4\mu_0 + 3K} \quad (23)$$

$$R_1^i = \frac{-2\mu_0\lambda_i \prod_{j=1}^n \left(-\frac{1}{\lambda_j} + \frac{1}{\tau_j}\right) + \sum_{i=1}^n 2\mu_i \prod_{j=1}^n \left(-\frac{1}{\lambda_j} + \frac{1}{\tau_j}\right)}{\left(3K + 4\mu_0 + 4\sum_{i=1}^n \mu_i\right) \prod_{j=1}^n \left(-\frac{1}{\lambda_j} + \frac{1}{\lambda_j}\right)} \quad (24)$$

$$R_2(\xi) = R_2^0 + \sum_{i=1}^n R_2^i e^{-\frac{\xi}{\lambda_i}} \quad (25)$$

$$R_2^0 = \frac{3K}{4\mu_0 + 3K} \quad (26)$$

$$R_2^i = \frac{\prod_{j=1}^n \left(-\frac{1}{\lambda_j} + \frac{1}{\tau_j}\right)}{\left(-\frac{1}{\lambda_i}\right) \left(\frac{3K + 4\mu_0 + 4\sum_{j=1}^n \mu_j}{3K}\right) \prod_{j=1}^n \left(-\frac{1}{\lambda_j} + \frac{1}{\lambda_j}\right)} \quad (27)$$

2.3 자유 냉각

시편은 측면 변형에 대하여 제한이 없고 수지의 압력은 냉각 과정 내내 0(대기압)이라고 가정한다. 수지의 압력이 0이므로 측면 응력은 식 (21)로 부터 얻을 수 있다.

$$\sigma = 9K \int_0^R R_1(\xi - \xi') \frac{d}{d\xi'} [(\varepsilon - a_0\theta)] d\xi' \quad (28)$$

그리고 측면의 압력이 없으므로 다음의 평형 방정식을 만족해야 한다.

$$\int_0^h \sigma(x_3) dx_3 = 0 \quad (29)$$

또한 수지가 비유동 온도를 지날 때 압력이 0이므로 두께방향의 측면 변형률은 일정하다.

2.4 구속 냉각

구속 냉각은 급형에 있는 동안 즉 측면 변형을 제한할 때 수지에 발생하는 응력을 모사하였다. 수지의 압력은 급형의 벽에 고화된 수지를 고정하여 더욱 더 측면 변형을 제한한다. 그러므로 수지의 흐름이 멈추었을 때 용융 수지에 존재하는 초기의 측면 변형률은 냉각 단계의 마지막까지 고정되었다고 가정한다. 따라서 변형률은 식 (30)과 같이 되고 식 (21)에 대입하면 식 (31)과 같은 식을 얻을 수 있다.

$$\varepsilon(t) = -\frac{p_0}{3K} \quad (30)$$

$$\begin{aligned} \sigma = & -[2R_1(\xi) + R_2(\xi)]p_0 \\ & + \int_0^\xi [R_1(\xi - \xi') - R_2(\xi - \xi')] \frac{dp}{d\xi'} d\xi' \\ & + 9aK \int_0^\xi R_1(\xi - \xi') \frac{d\theta}{d\xi'} d\xi' \end{aligned} \quad (31)$$

그리고 급형이 제거되어지고 난 후에 남게 되는 잔류 응력은 다음과 같다.

$$\sigma(x_3)_a = \sigma(x_3)_b - \frac{1}{h} \int_0^h \sigma(x_3)_b dx_3 \quad (32)$$

$\sigma(x_3)_a$ 와 $\sigma(x_3)_b$ 는 각각 급형에서 제거되기 전과 후의 측면 응력이고 h 는 반두께이다.

3. 열에 의한 복굴절

선형 광탄성이론을 적용하여 등방성 물질에 응력을 가하면 주응력의 차이에 의해서 다음과 같은 복굴절이 발생한다.

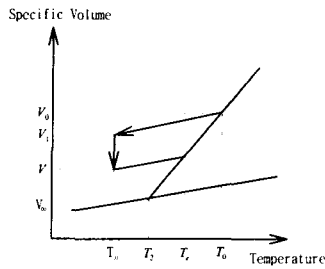


Fig. 3 Volume change of a polymeric material quenched from T_0 to T_2

$$n_i - n_j = C(\sigma_i - \sigma_j) \quad (33)$$

또한 σ_i, σ_j 는 각 방향의 주응력이며 n_i 는 주축 i 방향으로 편광된 빛의 굴절률이며, C 는 광탄성 계수이다.

광점탄성 이론을 이용하여 복굴절을 시간의 효과를 중첩하기 위해서는 다음의 적분식을 이용하여 계산하였다.

$$\Delta n = \int_0^\xi C_\sigma(\xi - \xi') \frac{d(\sigma(\xi') - \sigma_{33}(\xi'))}{d\xi'} \quad (34)$$

$$\xi - \xi' = \int_{t'}^t \frac{dt}{a_{T,p}(t)} \quad (35)$$

여기서 ξ 는 물질 시간이고, dt 는 실제 시간의 증가량이며, $a_{T,p}$ 는 그 때의 특성 시간(characteristic time)을 반영하는 이동 인자이다.

그리고 시간에 따라 변하는 광탄성 계수 C_σ 는 다음과 같이 사용하여 프로니 급수 전개로 표현하여 계산에 사용하였다.

$$C_\sigma(\xi) = \omega_\infty + \sum_{i=1}^n \omega_{\sigma i} e^{-\frac{\xi}{\lambda_i}} \quad (36)$$

4. 자유 체적 이론

고분자 물질의 점탄성적 성질은 온도와 시간의 함수로써 나타나며 이 온도의 효과는 이동 인자에 의해 시간의 효과와 중첩되어 진다. 이것을 온도와 시간의 중첩의 원리라 하고 넓은 온도 범위의 고분자 물질에 대해서 적용할 수 있다. 이

동인자는 무정형 고분자에 대해서 WLF 방정식에 의해서 정의된다.

한편 고분자 물질에서의 자유체적은 다음의 식 (37)과 같은 체적의 차로 나타낸다.

$$V_f = V - V_0 \quad (37)$$

여기서 V 는 실제 육안으로 보이는 체적이고 V_0 는 occupied volume으로 고분자 물질의 분자만으로 이루어진 체적이다. 자유 체적(또는, void volume)은 전체 체적에서 occupied volume을 뺀 비어있는 체적으로 정의된다

고분자 물질의 점탄성적 성질 때문에 Fig. 3에서 보는 바와 같이 체적이 바로 평형 상태로 도달하지 않고 비평형 상태에 있기 때문에 유효 온도, T_e 를 정의하여 사용한다.

이 때 WLF 방정식은 다음과 같이 T_e 를 이용하여 다시 쓸 수 있다.

$$\log(a_T) = -\frac{C_1(T_e - T_0)}{C_2 + (T_e - T_0)} \quad (38)$$

그리고 T_e 는 자유 체적이 평형상태의 자유 체적비와 같은 상태의 온도를 상용 온도, T_e 로 정의하여 사용하였다.

온도 T 에서 비평형 상태에 있을 때의 점탄성적인 이완 현상은 그에 상응하는 평형 상태의 T_e 에서의 특성을 나타내기 때문에 이러한 자유 체적 이론을 사용한다.

유리 전이 온도 이하에서의 체적이완 운동방정식은 Rush⁽⁷⁾가 제안한 다음의 식을 이용하였다.

$$\frac{d(f - f_e(T))}{dt} = -\frac{f - f_e(T)}{\tau(T, f - f_e(T))} - a_T \frac{dT}{dt} \quad (39)$$

여기서 f_e 는 현재 온도 T 에서의 평형 상태의 자유체적비(equilibrium fractional free volume ratio)이고 f 는 비평형상태의 실제 자유체적비이다. a_T 는 occupied volume의 열팽창계수로 점탄성 물질의 탄성부분을 반영한다.

5. 잔류 응력 및 복굴절 측정

본 논문에 사용된 시편의 재료는 DowChemical

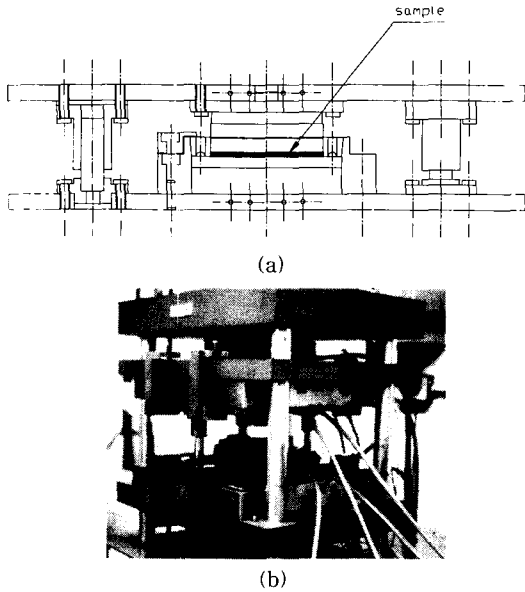


Fig. 4 Schematic of the mold (a) and the mold installed in press (b)

사의 PS 615 APR이다. 자유 냉각과 구속 냉각을 시키기 위한 실험에 사용하기 위해 시편은 Fig. 4(a)와 같은 금형을 이용하였고 Fig. 4(b)와 같은 프레스에 장착하여 지름 100mm, 두께 2mm 시편을 제작하였다.

이 시편을 진공 오븐이나 오일 베스쿨 이용하여 실험 온도로 올린 후 20℃의 물에 집어넣어 자유 냉각을 시킨 시편과 금형 내부에서 일정한 압력을 가한 상태에서 금형의 냉각 채널을 이용하여 구속 냉각을 시키는 시편을 제작하였다. 이렇게 만든 두 가지의 시편을 저속 sawing machine을 이용하여 길이 65mm, 폭 7mm, 두께 2mm의 시편으로 잘라 내어 잔류응력을 측정하였고, 같은 시편을 폭 0.5mm, 두께 2mm로 잘라 표면을 연마하고 편광현미경을 이용하여 두께 방향의 복굴절 측정하였다.

잔류 응력을 측정하기 위해서는 Treuting과 Read⁽¹²⁾에 의해서 개발된 층제거법을 이용하였다.

이 층제거법은 구속되지 않은 플라스틱 사출품의 잔류 응력이 자체적으로 평형상태에 있다는 점에 착안하여 시편의 표면으로부터 갖고 있던 잔류 응력이 제거되어 지면서 시편의 나머지 부분의 평형이 깨어진 후 크기는 같고 방향은 반대인 힘과 모멘트에 의해 신장되어지고 굽어지면서

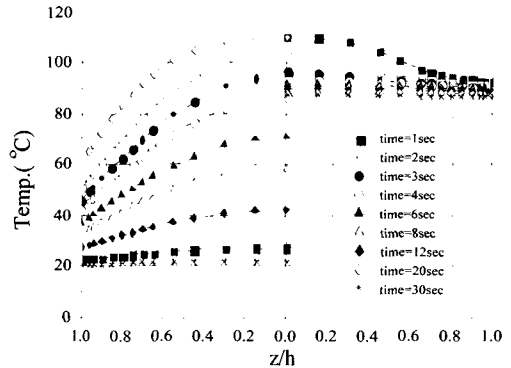


Fig. 5 The evolution of real and effective temperature for the free quenched sample of 2 mm polystyrene plate from 110 °C to 20 °C water

다시 힘의 평형상태로 돌아가는 현상을 이용한 측정법이다. 이 측정 방법은 시편의 재료는 선형 탄성적이며, 등방성 물질이고 잔류 응력은 평면 상에서는 일정하며 두께 방향으로만 변하여 시편 층의 제거 과정은 나머지 시편의 잔류 응력 상태에 변화를 주지 않는다는 가정하에서 이루어진다.

6. 모사 결과와 실험 결과의 비교

6.1 자유냉각

Fig. 5는 자유 체적 이론을 적용했을 때의 실제 온도와 유효 온도(effective temperature)를 보이고 있다. 시간이 지남에 따라 실제온도는 벽면의 온도까지 떨어지지만, 유효 온도는 86℃까지 떨어지고 더 이상 떨어지지 않는 결과를 보이고 있다. 이것은 고분자 물질의 점탄성적 성질 때문이다.

Fig. 6(a)는 초기온도가 110℃에서 20℃의 물에 자유냉각을 시킨 경우의 두께 방향의 열에 의한 잔류응력의 결과이다. 여기서 z는 시편 중심에서 각 레이어까지의 거리이고 h는 시편의 반두께이다. 잘 알려진 바와 같이 표면에서는 압축응력이 중심부에서는 인장응력이 발생하고 있다.

Fig. 6(b)는 열에 의한 복굴절의 분포결과로 중심에서 음의 값을 표면에서 양의 값을 가진다.

Fig. 7와 같이 자유 체적 이론(Free Volume

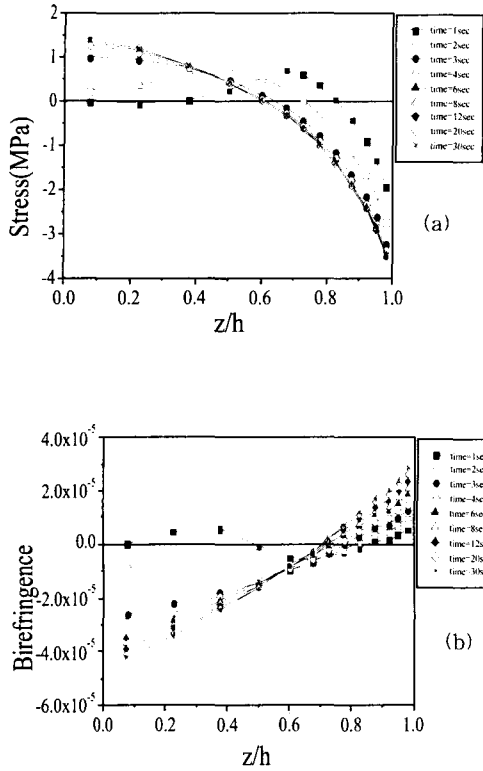


Fig. 6 The evolution of lateral stress(a) and birefringence (b) for the free quenched polystyrene plate during cooling. ($T_i = 110^\circ\text{C}$)

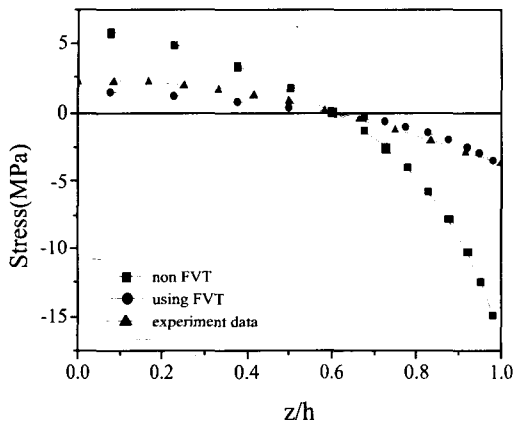


Fig. 7 Comparison between experimentally measured residual stress and computed residual stress under the free quenching. ($T_i = 110^\circ\text{C}$)

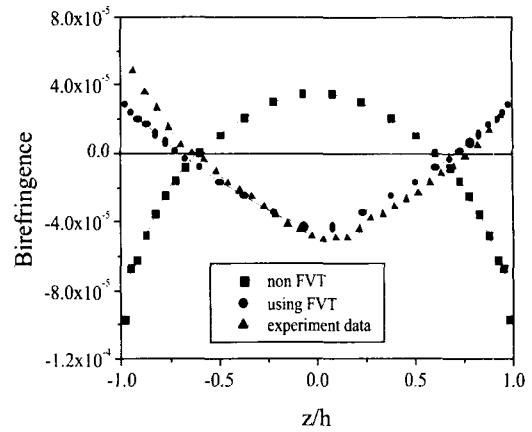


Fig. 8 Comparison between experimentally measured residual birefringence and computed residual birefringence under the free quenching. ($T_i = 110^\circ\text{C}$)

Theory, 이하 FVT)을 쓰지 않은 경우 실험결과와는 상당한 차이를 보이고 있으나 FVT를 사용함으로써 보다 실험결과와 유사한 잔류응력의 분포를 모사할 수 있었다.

Fig. 8은 두께 방향의 복굴절 분포를 나타낸 것으로 FVT를 사용하지 않았을 때의 복굴절의 분포는 중심에서 양의 값이 표면에서는 음의 값을 가지는 결과가 나왔다. 이 결과는 실험에 의해 구해진 복굴절의 분포와는 전혀 다른 결과를 보여 주고 있다. 이에 반해 FVT를 사용하여 구해진 결과는 최종 복굴절의 분포가 실험에 의해 구해진 복굴절의 분포와 같이 중심에서는 음의 복굴절이 표면에서는 양의 복굴절이 분포하는 것을 알 수 있다. 또한 복굴절양도 실험 결과와 유사하게 예측할 수 있었다.

6.2 구속냉각

실제 사출성형과정의 경계조건을 모사 할 수 있는 구속냉각은 사출성형과정에서 금형 내에 수지가 완전히 충전된 후에 일정한 압력을 받으며 냉각되는 과정을 모사한 것이다.

Fig. 9(a)는 초기온도가 135°C , 1 MPa의 압력을 받는 상태에서 20°C 의 물에 구속 냉각을 시킨 경우의 수지가 금형 내에서 냉각되는 과정에서 발생하는 잔류 응력의 형성과정을 나타내고 있다.

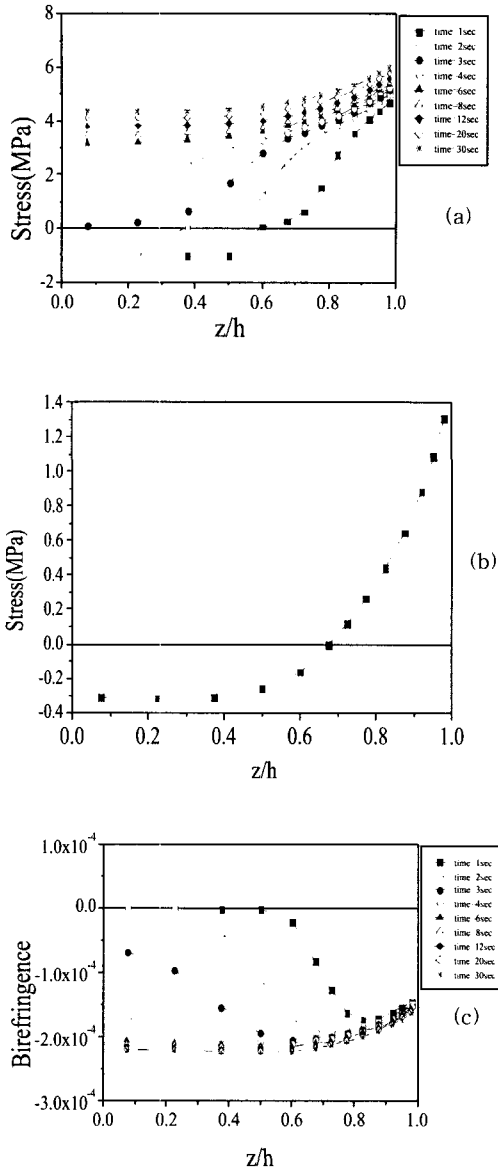


Fig. 9 The evolution of lateral stress(a) and the birefringence(c) for the constrained quenched polystyrene plate during cooling. After ejection form the mold (b). ($T_i=135\text{ }^\circ\text{C}$, $T_w=20\text{ }^\circ\text{C}$, $P=1.0\text{ MPa}$)

냉각 초기에는 중심부분이 아직 액체 상태를 유지하기 때문에 금형에 가해지는 압력을 그대로 받고 있는 것을 볼 수 있다.

그 이후에 금형 내에서는 전체적으로 양의 응

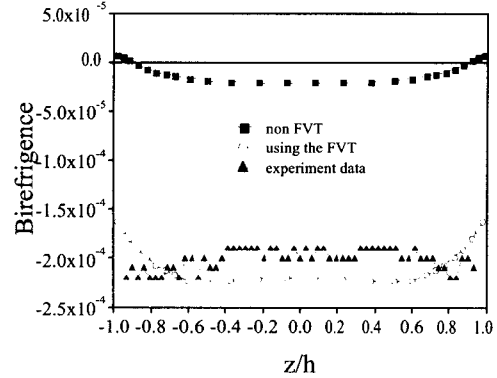


Fig. 10 Comparison between experimentally measured residual birefringence and computed residual birefringence under the constrained quenching ($T_i = 135\text{ }^\circ\text{C}$, $T_w=20\text{ }^\circ\text{C}$, $P=1.0\text{ MPa}$)

력을 받고 있는 상태가 유지되다가 금형이 제거되고 수지가 대기중으로 나오면 식 (32)에 의해 Fig. 9(b)와 같은 최종 잔류응력이 형성된다. 최종 잔류응력은 자유 냉각과는 반대로 중심에서 압축, 표면에서는 인장응력이 발생하였다. Fig. 9(c)는 구속냉각의 경우의 최종 복굴절의 분포 결과이다.

마지막으로 Fig. 10의 결과에서 보는 바와 같이 잔류 복굴절의 예측에서도 FVT를 사용함으로써 실험 결과와 유사한 -2.0×10^{-4} 의 결과를 얻을 수 있었다.

7. 결론

자유 냉각의 경우 잘 알려진 것과 같이 잔류 응력의 경우 중심에서 인장 응력이 표면에서는 압축 응력이 발생하는 것을 볼 수 있다. 또한 복굴절의 경우는 중심에서는 음의 복굴절이 표면에서는 양의 복굴절이 발생하는 것을 알 수 있다. 구속 냉각의 경우는 자유 냉각과는 반대로 중심에서 압축 응력이 표면에서는 인장 응력이 발생하는 결과를 얻었으며 복굴절의 경우 전체적으로 음의 복굴절이 발생함을 알 수 있었다.

이상의 결과에서 알 수 있듯이 자유체적이론이 고분자 물질의 잔류 응력과 복굴절의 묘사에 있어서 아주 결정적인 역할을 하며 평형상태의

PVT데이터만으로는 상당한 오차를 보인다는 것을 알 수 있었다.

하지만 모사 결과의 정확성을 높이기 위해서는 보다 많은 실험과 모사과정에 사용되어지는 modulus와 광탄성계수의 연구가 진행되어야 하며, 현재 좀더 정확한 modulus와 광탄성계수를 구하기 위한 연구를 진행중에 있다.

후 기

이 연구는 2001학년도 단국대학교 대학연구비의 지원으로 연구되었음.

참고문헌

- (1) Bartenev, G. M. and Zuyev, Y. S., 1968, *Strength and Failure of Elastic Materials*, Pergamon.
- (2) Indenbom, V. L., 1954, "On the Theory of the Tempering of Glass.," *Zhurnal Tekhnicheskoi Fiziki*, Vol. 24, pp. 925~928.
- (3) Aggarwala, B. D. and Saibel, E., 1961, "Tempering Stresses in an Infinite Glass Plate," *Physics and Chemistry of Glasses*, Vol. 2(#5), pp. 137~140.
- (4) 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(#9), pp. 480~487.
- (5) Narayanaswamy, O. S., 1971, "A model of Structural Relaxation in Tempering Glass," *J. of The American Ceramic Society*, Vol. 54(#10), pp. 491~498.
- (6) Narayanaswamy, O. S., 1978, "Stress and Structural Relaxation in Tempering Glass.," *J. of The American Ceramic Society*, Vol. 61(#3-4), pp.146~152, .
- (7) Rusch, K.C., 1968, "Time-Temperature Superposition and Relaxation Behavior in Polymeric Glasses," *J. Macromol.Sci. PHYS.*, B2(2), pp. 179~204.
- (8) Shyu, G. D., 1993, "Birefringence and Residual Stresses in Molded Articles of Amorphous

Polymers," Ph. D. Thesis, The University of Akron.

- (9) Santhanam, N., 1992, "Analysis of Residual Stresses and Post-Molding Deformation in Injection-Molded Components," Ph. D. Thesis, Cornell University, Ithaca.
- (10) Abramovitz, M., Stegun, I.A., 1972, *Handbook of Mathematical Functions*, Dover Publications, Ins., New York.
- (11) Treuting, R.G. and Read, W.T.J., 1951, "A Mechanical Determination of Biaxial Residual Stress in Sheet Materials," *Journal of Applied Physics*, Vol. 22.

부 록

수치해석 과정에서 잔류 응력을 계산하기 위한 응답 함수 R_1 과 R_2 의 계산은 다음과 같은 과정으로 진행된다. R 은 Prony급수로 표현되어있으므로 $I(t_i)$ 을 응력에 관한 적분의 한 부분이라고 하면, $I(t_i)$ 는 다음과 같다.

$$I(t_i) = \int_0^{t_i} \left[R^0 + \sum_{j=1}^n R^j e^{-\frac{(t_i - t')}{\lambda_j}} \right] \frac{\partial f}{\partial \xi'} d\xi' \quad (40)$$

ξ 는 지난 시간이 t_i 일 때 어떤 위치에서의 material time이다.

이 적분에서 한 스텝이 지난 후 즉 시간이 $t=t_i+1$ 일 때 적분은 다음과 같다.

$$\begin{aligned} I(t_{i+1}) &= \int_0^{t_{i+1}} \left[R^0 + \sum_{j=1}^n R^j e^{-\frac{(t_{i+1} - t')}{\lambda_j}} \right] \frac{\partial f}{\partial \xi'} d\xi' \\ &= \int_{t_i}^{t_{i+1}} \left[R^0 + \sum_{j=1}^n R^j e^{-\frac{(t_{i+1} - t')}{\lambda_j}} \right] \frac{\partial f}{\partial \xi'} d\xi' + \int_0^{t_i} R^0 \frac{\partial f}{\partial \xi'} d\xi' \\ &\quad + \sum_{j=1}^n e^{-\frac{(t_{i+1} - t_i)}{\lambda_j}} \int_0^{t_i} R^j e^{-\frac{(t_i - t')}{\lambda_j}} \frac{\partial f}{\partial \xi'} d\xi' \end{aligned} \quad (41)$$

위 식은 다음과 같은 단순한 반복 계산에 적합하게 한다.

$$T_0(t_i) = \int_0^{\xi_i} R^0 \frac{\partial f}{\partial \xi'} d\xi' \quad (42)$$

$$T_j(t_i) = \int_0^{\xi_i} R^j e^{-\frac{(\xi_i - \xi')}{\lambda_j}} \frac{\partial f}{\partial \xi'} d\xi' \quad (43)$$

$$I(t_i) = T_0(t_i) + \sum_{j=1}^n T_j(t_i) \quad (44)$$

마찬가지로 한 스텝이 증가하는 적분의 계산은 다음과 같다.

$$\begin{aligned} T_0(t_{i+1}) &= \int_0^{\xi_{i+1}} R^0 \frac{\partial f}{\partial \xi'} d\xi' \\ &= \int_{\xi_i}^{\xi_{i+1}} R^0 \frac{\partial f}{\partial \xi'} d\xi' + \int_0^{\xi_i} R^0 \frac{\partial f}{\partial \xi'} d\xi' \\ &= R^0 [f_{i+1} - f_i] + T_0(t_i) \end{aligned} \quad (45)$$

$$\begin{aligned} T_j(t_{i+1}) &= \int_0^{\xi_{i+1}} R^j e^{-\frac{(\xi_{i+1} - \xi')}{\lambda_j}} \frac{\partial f}{\partial \xi'} d\xi' \\ &= \int_{\xi_i}^{\xi_{i+1}} R^j e^{-\frac{(\xi_{i+1} - \xi')}{\lambda_j}} \frac{\partial f}{\partial \xi'} d\xi' + \int_0^{\xi_i} R^j e^{-\frac{(\xi_{i+1} - \xi')}{\lambda_j}} \frac{\partial f}{\partial \xi'} d\xi' \\ &= \int_{\xi_i}^{\xi_{i+1}} R^j e^{-\frac{(\xi_{i+1} - \xi')}{\lambda_j}} \frac{\partial f}{\partial \xi'} d\xi' + e^{-\frac{(\xi_{i+1} - \xi_i)}{\lambda_j}} \int_0^{\xi_i} R^j e^{-\frac{(\xi_i - \xi')}{\lambda_j}} \frac{\partial f}{\partial \xi'} d\xi' \\ &= \int_{\xi_i}^{\xi_{i+1}} R^j e^{-\frac{(\xi_{i+1} - \xi')}{\lambda_j}} \frac{\partial f}{\partial \xi'} d\xi' + e^{-\frac{(\xi_{i+1} - \xi_i)}{\lambda_j}} T_j(t_i) \end{aligned} \quad (46)$$

Santhanam⁽⁹⁾에 의하면 f 가 선형적이라고 가정하고 $\frac{\partial f}{\partial \xi'}$ 을 미소 구간에서 상수로 보고 수치 적분하는 것이 효율적이므로 식 (46)에서도 이와 같은 방법을 적용하였다. 따라서 식 (46)을 Trapezoidal method에 의해 적분하면

$$= \frac{R^j}{4} \left(1 + 2e^{-\frac{\xi_{i+1} - \xi_i}{2\lambda_j}} + e^{-\frac{\xi_{i+1} - \xi_i}{\lambda_j}} \right) (f_{i+1} - f_i) + e^{-\frac{(\xi_{i+1} - \xi_i)}{\lambda_j}} T_j(t_i) \quad (47)$$

f_i 와 f_{i+1} 은 각각 t_i , t_{i+1} 일 때 f 의 값이다. 결론

적으로 t_i 일 때의 적분 I 를 다시 쓰면

$$I(t_{i+1}) = T_0(t_{i+1}) + \sum_{j=1}^n T_j(t_{i+1}) \quad (48)$$

적분 $I(t_{i+1})$ 는 $t=t_i$ 에서 T 들의 값으로부터 쉽게 알 수 있다. Prony급수의 효과는 $t=0$ 에서부터 반복되는 적분을 시간의 경과에 따라 반복할 필요가 없다는데 있다. $T_j(t_i)$ 에 곱한 지수항은 t_i 에서 t_{i+1} 까지 viscoelastic relaxation을 나타낸다.

응력의 결과는 각각 수치에서 변형률 또는 압력 중 어느 것을 0으로 놓느냐에 따라서 구속 냉각 또는 자유냉각으로 구체화 할 수 있다.

notational convention을 다음과 같이 정의한다.

$$A(t_i) = \int_0^{\xi_i} \left[R_1^0 + \sum_{j=1}^n R_j^j e^{-\frac{(\xi_i - \xi')}{\lambda_j}} \right] \frac{\partial p}{\partial \xi'} d\xi' \quad (49)$$

$$B(t_i) = \int_0^{\xi_i} \left[R_2^0 + \sum_{j=1}^n R_j^j e^{-\frac{(\xi_i - \xi')}{\lambda_j}} \right] \frac{\partial p}{\partial \xi'} d\xi' \quad (50)$$

$$C(t_i) = \int_0^{\xi_i} \left[R_1^0 + \sum_{j=1}^n R_j^j e^{-\frac{(\xi_i - \xi')}{\lambda_j}} \right] \frac{\partial}{\partial \xi'} \alpha_0 \Theta d\xi' \quad (51)$$

$$D(t_i) = \int_0^{\xi_i} \left[R_1^0 + \sum_{j=1}^n R_j^j e^{-\frac{(\xi_i - \xi')}{\lambda_j}} \right] \frac{\partial \epsilon}{\partial \xi'} d\xi' \quad (52)$$

따라서 최종적인 응력은 다음 식 (53)과 같다.

$$\begin{aligned} \sigma(t_i) &= -[2R_1(\xi(t_i)) + R_2(\xi(t_i))]p_0 \\ &\quad + A(t_i) - B(t_i) + 9K[D(t_i) - C(t_i)] \end{aligned} \quad (53)$$

ξ_i 는 지나간 시간이 t_i 일 때 임의의 위치에서 material time이다.

같은 방법으로 Prony급수를 이용하여 복굴절의 계산도 가능하다.