

DMA/RSA; Practical use

Section I

Introduction



Issues

- | | |
|--|--|
| <ul style="list-style-type: none"> 1) 유변학적 측정 과정; 전체적 순서 2) 간단한 rheology 이론 복습 <ul style="list-style-type: none"> * oscillation test * transient test * flow test 3) DMA/RSA의 작동 원리 <ul style="list-style-type: none"> * control logic; 무엇이 다른가? * CMT & SMT; 장 단점 4) 측정과 procedure <ul style="list-style-type: none"> * program 외관 * calibration & verification * clamp * accessory * procedures | <ul style="list-style-type: none"> 5) sample handling <ul style="list-style-type: none"> * shape & preparation * loading 6) Analysis & plotting <ul style="list-style-type: none"> * variables * models * programs 7) 실험의 '건전성' 판단 8) 문제 풀이; 여러 가지 sample 사례 9) Q&A 기타 |
|--|--|



SECTION I

유변학적 측정; 순서

유변학적 측정의 순서

- 실험 목적을 확정
 - ➔ 유변학 이론, 공정의 이해
- 실험(test run)을 설계(design)하고 procedure를 구현
 - ➔ 유변학 이론, 장비, 시료의 이해
- 데이터를 평가하고 최적화
 - ➔ 측정 과정 및 시료의 이해
- 결과 해석/적용



유변학적 측정을 제대로 하기 위한 10 단계

1. 측정 목적 확정
 - 1) 측정을 '왜' 하는가(목적)
2. 실험 설계 및 run
 - 2) 장비를 이해한다
 - 3) 시료를 이해한다
 - 4) 적절한 측정부(geometry, fixture)를 선택한다
 - 5) 시료를 얹는다(loading)
 - 6) 진동 실험(Oscillation testing)
 - 7) 흐름 실험(flow testing)
 - 8) 시간 변화(Transient testing) 실험
3. 실험 결과를 평가하고 최적화
 - 9) 장비 및 실험의 한계
4. 결과 해석/적용
 - 10) Data를 graph로 표현하기

Sample에 달려 있음
1. Homogeneous
2. Inhomogeneous
3. solid

왜 DMA/레오미터에서 실험을 하는가

- 유변학적 이론은 결코 쉽지 않으며, 화학공학을 전공한 사람에게도 필수가 아닐 정도로 아주 많이 알려져 있지 않다.
- 제대로 장비에 응용하려면 상당히 숙고할 필요가 있다.
- Ask yourself:
 - 실험 목적이 무엇인가?
 - 시료에서 무엇을 알아내고 싶은가?
 - 어떤 방식으로 실험을 해야 하는가?
- 더 구체적인 질문은 실험을 하려는 이유에 달려 있다.



유변학적 측정의 목적

실험 목적 결정 → 유변학적 특성 측정

세 가지 이유:

- **물성 측정 (Characterization)**
MW, MWD, 배합비 (formulation), 응집 정도 (state of flocculation), etc.
- **공정 성능 평가 (Process performance)**
압출 (Extrusion), 블로우 성형 (blow molding), pumping, leveling, etc.
- **제품 성능 (Product performance)**
강도 (Strength), 사용 가능 온도, 치수 안정성, settling stability, etc.

Flow와 점탄성 특성을 측정하기 위해,
Rheometer를 아래 목적으로 사용하라;

1. 구조 (structure)를 이해
 - 시료의 유변학적 특성 변화가 시료의 내부 구조 변화를 반영할 때
2. 가공 성능 (processing performance)을 예측
 - 유변학적 특성이 가공 공정을 이해하는 데 필요할 때
3. Predict product performance
 - Requires understanding of desired performance characteristics and how they relate to rheological properties

일반적 조건 setting 방법; 미지 시료

응용 분야에 적절한지 가공/최종 사용 조건을
알아보려면....

1. 목표인 가공/사용 조건을 shear rate, strain, stress, time, temperature 등의 유변학적 실험 변수로 환원시킨다. DMA/레오미터 실험은 이런 변수들을 바꿔 가면서 진행하기 때문이다.
2. 장비 및 그 한계를 잘 이해하고, 위의 실험 변수들을 조합하여 실험 절차 (procedure)를 구성한다.

레오미터/DMA를 돌리기 전 自問해 봐야 할 것

- 장비에 loading 가능한 sample인가?
- 측정하고 싶은 조건을 장비에서 만족할 수 있겠는가 (즉 accessory가 타당한가)? 특히, clamp/geometry를 무엇으로 선택해야 하는가?
- 그 조건을 줘서 run 하는 도중, sample에서 측정에 영향을 줄 수 있는 일이 벌어지겠는가?

SECTION II

유변학적 측정 ; 의미 복습


Cf. 이 부분의 상세한 설명은 유변학 총괄 강좌를 참고.

고체의 변형과 탄성률

- 변형력 (stress)과 변형률 (strain)
 - 탄성률 (경우에 따라 '剛性'으로도 표현; Modulus)은 변형률에 대한 변형력의 비로 정의하며, 물리적 의미는 변형에 저항하는 물체의 능력이다. 순응률은 그 역수다.
 - Modulus (G or E) = Stress (σ) / Strain (γ)
 - Compliance (J or D) = Strain (γ) / Stress (σ)
- cf. 당연히 '탄성률이 크면 딱딱함'. '순응률이 크면 물렁함'
- cf. 2. 탄성률의 단위 ; 압력 (F/A)

탄성체와 점성체; Hooke & Newton

Spring 순수 탄성체
(Hookean Solid)

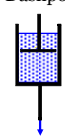


$\sigma = E\epsilon$

$F = -kx$

힘이 변형률(x)에
비례함

Dashpot 순수 점성체
(Newtonian Liquid)



$\tau = \eta \dot{\gamma}$

$\tau = \eta \frac{dv}{dy} = \eta \frac{d\gamma}{dt}$

힘이 변형률의 시간미분
(dy/dt)에 비례함

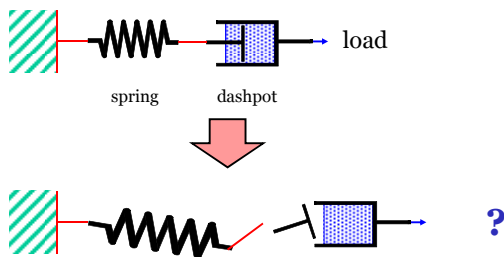
요약

- 물체의 탄성 성분
 - 변형을 줄 때 시간 지연 없이 곧바로 반응
 - 변형된 비율만이 중요함
 - 변형이 에너지로 저장됨 (spring)
- 물체의 점성 성분
 - 변형을 줄 때 변형의 시간 변화가 중요 → 시간 지연이 있고 장시간의 변형에서 두드러짐
 - 변형이 에너지로 저장되지 않고 손실됨 (water)

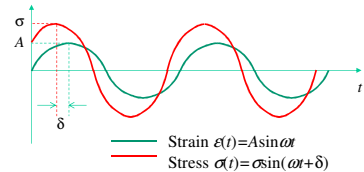
변형 속도가 빠르면 고체처럼, 느리면 액체처럼 거동

LVR(linear viscoelastic region)

- 실제로 대부분의 실험을 진행해야 하는 한계



Oscillation test



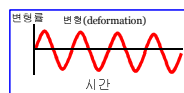
$$E' = \sigma \cos \delta, E'' = \sigma \sin \delta \quad E^* = E' + iE''$$

$$\tan \delta = E''/E' \quad \eta^* = \eta' - i\eta''$$

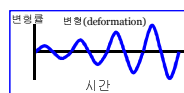
$$\epsilon(t) = A \sin \omega t$$

Amplitude(strain)
time
+ temperature
frequency

측정 양식(mode)

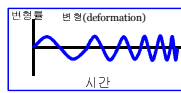


1. 동적 시간 경과 시험(Dynamic time sweep)
 - 주로 시간 의존 성질(time-dependent)
 - 가교 반응(cure) 연구
 - 지정 온도에서 열로 인한 반응



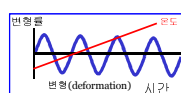
2. 동적 변형을 변화 시험(dynamic strain sweep)
 - 선형 점탄성 응답 영역(LVR) 정하기
 - Resilience(탄성 변형 때 에너지를 저장하는 능력) test
 - modulus of resilience; $U_r = \frac{\sigma^2}{2E}$

측정 양식(mode)



3. 진동수 변화 시험(Frequency sweep)

- 고저 진동수 (short and long time)에서 탄성을 변화 관찰
- 전단률 (shear rate) 변화에 따른 고분자 가공성
- 시간-온도 중첩 (TTS) 실험용

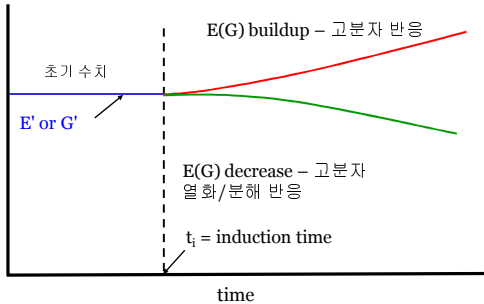


4. 온도 변화 시험(temperature ramp)

- 온도 상승/하강 때 물성 변화 관찰
- Curing 등 반응 추적
- 넓은 온도에서 열안정성 점검

Time Sweep ; 시료의 응답

- 특정 온도에 고정시켜 놓고 시간에 따라 변수를 관찰



유변학 교육 © 2017 TA Korea - Waters LLC

<http://www.tainstruments.co.kr>

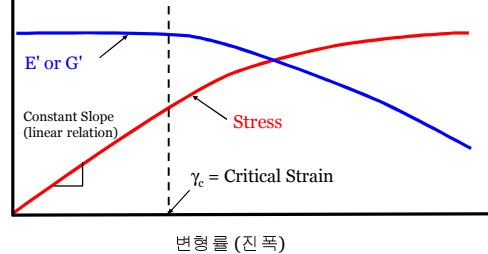
19



Dynamic Strain Sweep ; 시료의 응답

LVR;
탄성률과
strain이 무관

Non LVR:
Strain이 과도하면 시료가 변형에
바로 응답하지 못하는 현상을 보임 -
Chain scission, structure fracture...



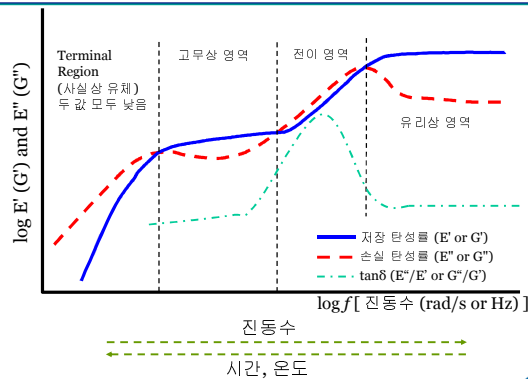
유변학 교육 © 2017 TA Korea - Waters LLC

<http://www.tainstruments.co.kr>

20



Frequency Swweep ; 시료의 응답



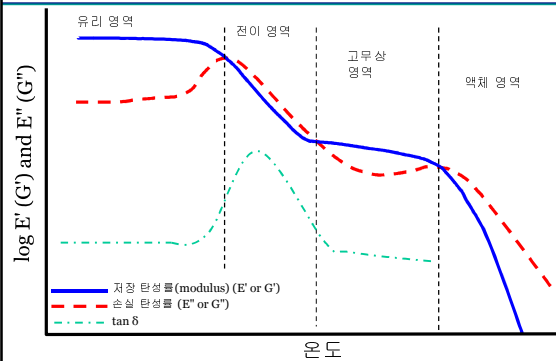
유변학 교육 © 2017 TA Korea - Waters LLC

<http://www.tainstruments.co.kr>

21



Temperature ramp ; 시료의 응답



유변학 교육 © 2017 TA Korea - Waters LLC

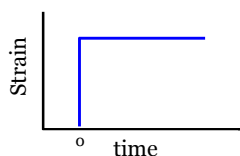
<http://www.tainstruments.co.kr>

22



응력 완화 시험 (Stress Relaxation test)

- 변형을 순간적으로 가하고 그 상태 유지.
- 변형력을 관찰 ; $\sigma = \sigma(t)$.



Question ; Why relaxation?

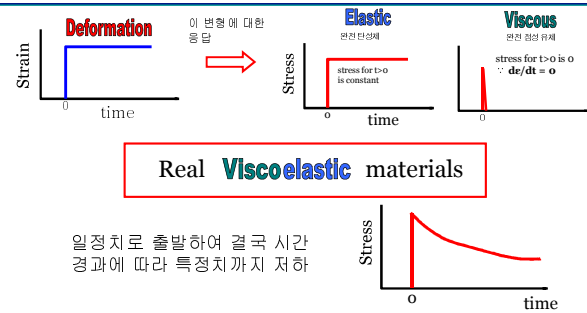
유변학 교육 © 2017 TA Korea - Waters LLC

<http://www.tainstruments.co.kr>

23



응력 완화 시험 ; 물체의 응답



응력 완화 탄성률(stress relaxation modulus), $G(t)$
 $E(t) = \sigma(t)/\epsilon$

유변학 교육 © 2017 TA Korea - Waters LLC

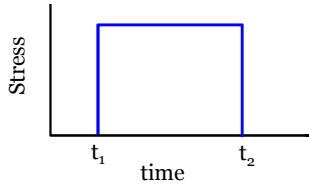
<http://www.tainstruments.co.kr>

24



크리프-회복 실험 (Creep & Recovery test)

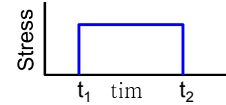
- 변형력을 순식간에 가하고, 일정 시간 후 순식간에 완전 해제.
- 변형을 시간의 함수로 측정



Question ; Why recovery?

크리프 회복 실험

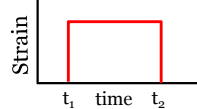
Deformation



고전적 양 극단의 경우, 변형을 응답:

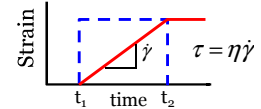
Elastic

- $t > t_1$; 상수
- $t > t_2$; 0

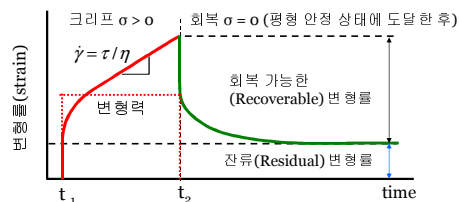


Viscous

- $t > t_1$; 시간에 따라 증가
- $t > t_2$; 일정 수치



크리프 회복 실험 ; 점탄성 물질의 응답

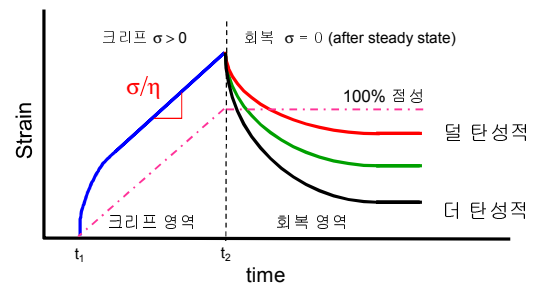


크리프 영역(creep zone);
변형 속도는 시간에 따라
감소하여 결국 일정한
값(τ/η)에 도달함

회복 영역(recovery zone);
점탄성 유체는 변형하고(recoil),
결국 어느 정도 변형률이 있는
상태로 안정화됨

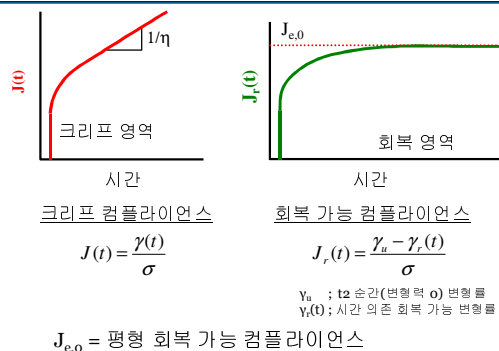
Reference: Mark, J., et al., *Physical Properties of Polymers*, American Chemical Society, 1984, p. 102.

크리프 회복 실험



Creep; 실제로 zero-shear viscosity를 얻는 가장 정확한 방법임

크리프와 회복 컴플라이언스(Compliance)



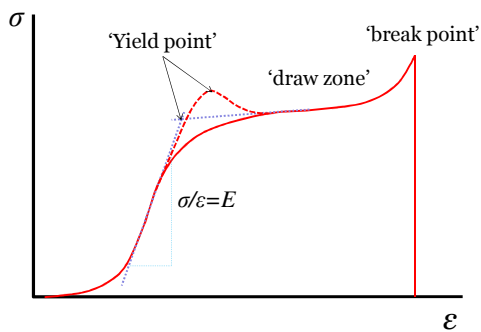
$J_{e,0}$ = 평형 회복 가능 컴플라이언스

Reference: Mark, J., et al., *Physical Properties of Polymers*, American Chemical Society, 1984, p. 102.

Flow test(strain/stress ramp at DMA)

- ‘한 쪽 방향으로만’ 잡아당기는 실험
- 점도만 얻을 수 있음; oscillation, stress relaxation, creep이 탄성과 점성을 모두 알 수 있는 데 비해 이 실험으로만 점도/(탄성) modulus 중 하나만 알 수 있음
- 대표적 test
 - stress/strain ramp ; stress-strain curve를 측정

Typical stress-strain curve



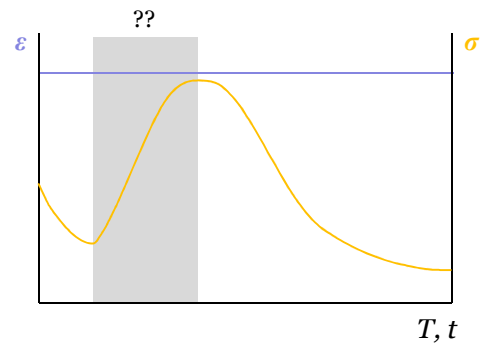
유변학 교육 © 2017 TA Korea - Waters LLC

<http://www.tainstruments.co.kr>

31



Isostrain



유변학 교육 © 2017 TA Korea - Waters LLC

<http://www.tainstruments.co.kr>

32



고분자 재료; 가장 흔히 쓰이는 실험

- **동적 시험(진동)**
 - 시간 경과 시험(Time Sweep)
 - (물)분해 연구, 시험 절차에 대한 안정성
 - 변형률 변화(Strain Sweep) - LVR
 - 진동수 변화(Frequency Sweep) - G' , G'' , η^*
 - 용융 flow test가 보기 힘든 MW/MWD 차이를 볼 수 있음
 - 온도 증가/계단 실험
 - 열적 전이, 점도 변화
 - TTS(시간-온도 중첩) 연구
- **기타**
 - Stress-strain curve
 - Isostrain; 결정화 및 연신 거동
- **크리프와 회복(Creep and Recovery)**
 - 크리프 컴플라이언스(Creep Compliance)/회복 컴플라이언스(Recoverable Compliance)
 - 'long chain tails'에 민감

여기 있는 것들을 기억하고 역방향으로 적용하세요.

유변학 교육 © 2017 TA Korea - Waters LLC

<http://www.tainstruments.co.kr>

33

