

POLYETHYLENE OXIDE 수용액의 유변학적 성질 (II)
- 정상유동특성과 동적 점탄성의 상관관계 -

송기원, 김철범, 이장우*, 백종승**

부산대학교 섬유공학과, *부산대학교 고분자공학과,
**한국표준과학연구원 유체유동연구그룹

합성섬유, 플라스틱, 필름산업등에서의 최종제품은 반드시 고분자의 액체상태(용액 또는 용융체)로 부터 가공되어 형태를 부여받아서 비로소 실용성을 갖는 제품으로 생산된다. 그런데 고분자 액체는 뉴턴의 점성법칙에 따르지 않는 비뉴턴 유체(non-Newtonian fluids)로서 전단속도 또는 전단응력이 증가함에 따라 점도가 저하하는 비뉴턴점성(non-Newtonian viscosity)을 나타낸다. 더우기 고분자 액체는 비뉴턴점성뿐만 아니라 탄성적 성질까지 공유하고 있는 점탄성유체(viscoelastic fluids)로서 과거의 유체역학에 의한 지식만으로는 도저히 설명할 수 없는 복잡한 유동현상을 나타낸다.

특히 높은 전단속도하에서 고분자 액체가 취급될 경우에는 낮은 전단속도에서의 지식만으로는 도저히 이해될 수 없는 난해한 현상들에 직면하게 된다. 플라스틱의 성형, 섬유의 방사, 도료의 도장공정 등에서 문제시되는 Weissenberg 효과, Barus효과, melt fracture, siphon 효과 등은 그 좋은 사례라고 할 수 있다. 이러한 특이 유동현상의 메카니즘 규명은 유변학적 연구관점에서 접근해야 하며 점탄성 유체의 정상전단흐름에서의 정상유동특성(steady shear flow properties) 및 주기적 진동 전단흐름에서의 동적 점탄성(dynamic viscoelastic properties)에 관한 기초적 연구를 통해서만이 가능하다.

그런데 정상유동특성의 전단속도 의존성과 동적선형 점탄성의 각주파수 의존성은 서로 유사한 경향을 나타내고 있음은 잘 알려진 사실이다. 이러한 사실에 주목하여 양자의 관계는 과거부터 다수의 연구자들에 의해 취급되어온 흥미있는 주제이나 아직까지도 학문적 결착을 맺지 못하고 있는 상황이다. 이에 관한 초기연구의 대표적인 것으로는 정상류 점도와 동적 점도의 등가성을 이론적으로 유도한 DeWitt의 연구 [1](EQ.1) 및 정상류 점도와 복소점도의 절대치간의 등가관계를 실험적으로 제시한 Cox와 Merz의 연구 [2](EQ.2)를 들수있다.

$$\text{DeWitt의 이론식} : \eta(\dot{\gamma}) = \eta'(\omega) \quad \text{at } \omega = \dot{\gamma} \quad (1)$$

$$\text{Cox-Merz의 경험식} : \eta(\dot{\gamma}) = |\eta^*(\omega)| \quad \text{at } \omega = \dot{\gamma} \quad (2)$$

한편 Markovitz와 Williamson [3], Arai [4], Williams와 Bird [5]등은 환산계수 c 를 도입하면 정상류 점도와 동적점도는 다음과 같은 관계식에 의해 기술될 수 있다고 보고하고 있다(EQ.3).

$$\eta(\dot{\gamma}) = \eta'(\omega) \quad \text{at } \omega = c\dot{\gamma} \quad (3)$$

단, $C = 1.4 \sim 1.5$ [3], $C = 2.2 \sim 2.3$ [4], $C = 1.24$ [5]

그 후 여러 연구자들에 의해 (2)식이 모든 고분자계에 적용됨이 인정되어 [6 - 11] 오늘날 Cox-Merz 법칙이라고 부르고 있다. 그러나 이 법칙이 성립하지 않는 실례 [12-15]도 보고되고 있어 논란의 대상이 되고 있다.

이상과 같은 배경에 입각하여 본 연구에서는 고분자 농후용액의 정상류 점도 및 동적 선형 점탄성을 광범위한 전단속도와 각주파수 영역에서 측정하였다. 본 논문에서는 (i)동적 점탄성의 시간스케일의 존성, (ii)정상류 점도와 동적 점도의 상관관계 및 (iii)정상류 점도와 복소 점도의 등가관계를 나타내는 Cox-Merz법칙의 적용성에 관해 검토한 결과를 보고하기로 한다.

실험에 선정된 고분자는 중량평균 분자량 약 4×10^6 및 5×10^6 의 polyethylene oxide(PEO)를 사용하였으며 중류수를 용매로 하여 여러 농도의 수용액을 제조하였다. 정상류 점도 및 동적 점탄성 측정에는 Rheometrics Inc.(USA)의 유체 전용 레오메터인 Fluids spectrometer (모델명: RFS II)를 사용하였으며 레오메터 측정부의 기하학적 형상으로는 반경 $r=25$ mm, 원주각 $\beta = 0.04$ rad의 원추원판형을 채택하였다. 실험 조건은 정상류 점도의 경우 전단속도 $\dot{\gamma} = 0.025 \sim 1000$ 1/s, 동적 점탄성의 경우 스트레인 진폭 $\gamma_0 = 0.1$, 각주파수 $\omega=0.025 \sim 100$ rad/s, 측정온도 $T=20, 40, 60$ °C 에서 실시하였다.

본 연구를 통해 PEO수용액은 어느 임계 각주파수이상의 영역에서는 탄성적 거동에 의해 지배됨을 알았다. 그리고 정상류 점도-동적 점도의 상관계수는 일정치를 갖지 않고 전단속도 또는 각주파수에 따른 단계적 증가함수임이 밝혀졌다. 또한 Cox-Merz 법칙을 적용시킬 수 있음이 확인되었다.

참 고 문 헌

- [1] T. W. DeWitt, J. Appl. Phys., 26, 889 (1955).
- [2] W. P. Cox and E. H. Merz, J. Polym. Sci., 28, 619 (1958).
- [3] H. Markovitz and B. Williamson, Trans. Soc. Rheol., 1, 25 (1957).
- [4] 荒井定吉, 高分子化學, 18, 292 (1961).
- [5] M. C. Williams and R. B. Bird, Phys. Fluids, 5, 1126 (1962).
- [6] S. Onogi, T. Fujii, H. Kato and S. Ogiwara, J. Phys. Chem., 68, 1598(1964).
- [7] S. Onogi, H. Kato, S. Ueki and T. Ibaragi, J. Polym. Sci. :Part C, 15, 481 (1966).
- [8] S. Onogi, T. Masuda and T. Ibaragi, Kolloid Z, 222, 110(1968).
- [9] J. L. S. Wales and J. L. den Otter, Rheol. Acta, 9, 115(1970).
- [10] J. S. Wang, J. R. Knox and R. G. Porter, J. Polym. Sci. : Polym. Phys. Ed., 16, 1709(1978).
- [11] K. Yasuda, R. C. Armstrong and R. E. Cohen, Rheol. Acta, 20, 163 (1981).
- [12] K. Sakamoto, W. J. MacKnight and R. S. Porter, J. Polym. Sci. :Part A-2, 8, 277(1970).
- [13] T. R. Earnest, Jr and W. J. MacKnight, J. Polym. Sci. : Polym. Phys. Ed., 16, 143 (1978).
- [14] W. M. Kulicke and R. S. Porter, Rheol. Acta, 19, 601(1980).
- [15] Y. P. Khanna, Polym. Eng. Sci., 31, 440(1991).