

Correlation between Steady and Dynamic Rheological Properties for Aqueous Poly(Ethylene Oxide) Solutions

송 기 원 · 장 갑 식 · 김 철 범* · 이 장 우** · 백 종 승***

부산대학교 공과대학 섬유공학과,
*(주)LG화학 테크센타,
**부산대학교 공과대학 고분자공학과,
***한국표준과학연구원 역학연구부

1. 서 론

점탄성 고분자 액체(용액 또는 용융물)에 있어서 정상유동특성(steady shear flow properties)의 전단속도 의존성과 동적점탄성(dynamic viscoelastic properties)의 각주파수 의존성간에는 서로 유사한 경향을 나타내고 있음은 잘 알려진 사실로서, 많은 연구자들에 의해 이들 양자의 관계에 대한 이론적·실험적 연구가 수행되어 왔다[1-18].

이에 관한 최초의 연구는 DeWitt[1]에 의해 이루어졌으며, 그는 정상류점도(steady flow viscosity)와 동적점도(dynamic viscosity)간의 등가성을 이론적으로 유도하여 다음과 같은 관계식을 제시하였다.

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

그러나 DeWitt의 이론식은 낮은 전단속도 또는 각주파수에서는 잘 적용되나, 전단속도 또는 각주파수가 증가할수록 정상류점도가 동적점도보다 큰 값을 갖게 됨이 밝혀졌다[2-5].

한편 Cox와 Merz[6]는 정상류점도와 복소점도(complex viscosity)의 절대치간의 등가관계를 조사하여 다음과 같은 실험식을 제시하였다.

$$\eta(\dot{\gamma}) = |\eta^*(\omega)| \quad \text{at} \quad \omega = \dot{\gamma} \quad (2)$$

이후 Cox-Merz의 실험식은 여러 연구자들[7-12]에 의해 그 적용성이 인정되어 오늘날 Cox-Merz법칙으로 발전하였다. 그러나, Cox-Merz의 관계식은 이론적 전개가

불충분하며 또한 그 적용한계를 나타내는 실험결과[13-18]가 제시되고 있어 현재까지 논란의 대상이 되고 있다.

본 연구에서는 Rheometrics Fluids Spectrometer(모델명 : RFSII)를 사용하여 폴리에틸렌옥사이드 수용액의 정상유동특성 및 동적점탄성을 측정하여 정상류점도와 동적점도의 상관관계 및 정상류점도와 복소점도의 등가관계(Cox-Merz 법칙)의 적용성에 관해 검토한 결과를 보고하기로 한다.

2. 실험

실험에 사용한 고분자 시료로는 Aldrich Chemical Co.(USA)에서 시판되는 중량 평균분자량 $M_w=2 \times 10^6$, 4×10^6 및 5×10^6 의 poly(ethylene oxide)를 선정하였으며 종류수를 용매로 하여 여러 농도의 수용액을 제조하였다.

정상류점도 및 동적점탄성 측정에 사용한 RFSII 측정부의 기하학적 형상으로는 반경 $r=25\text{mm}$, 원추각 $\beta=0.04$ rad의 원추원판형을 사용하였다. 실험조건은 정상류점도의 경우 전단속도 $\dot{\gamma}=0.025 \sim 1000$ 1/s, 동적점탄성의 경우 스트레인 진폭 $\gamma_0=10$ %, 각주파수 $\omega=0.025 \sim 100$ rad/s범위에서 실시하였으며 측정온도는 양자 모두 20°C 로 하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 1, 3, 5 wt.% PEO ($M_w=2 \times 10^6$) 수용액의 정상류점도 $\eta(\dot{\gamma})$ 와 동적점도 $\eta'(\omega)$ 간의 상관성을 비교한 것이다. 낮은 전단속도 또는 각주파수에서는 DeWitt의 이론식이 실험결과와 잘 일치하나 전단속도 또는 각주파수가 증가할수록 정상류점도와 동적점도는 서로 편차를 나타내며, 동적점도가 정상류점도에 비해 더욱 큰 감소율을 나타낸다.

한편 환산계수 c 를 도입하면 정상류점도와 동적점도간에는 다음과 같은 관계식에 의해 기술될 수 있다고 보고되고 있다[2-5].

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

여기서 환산계수 c 는 연구자에 따라 $c=1.4 \sim 1.5$ [2], $c=2.3$ [3], $c=1.24$ [4], $c=1.23$ [5] 등이 제시되었다. 그러나 본 연구에 의하면 Fig. 2에서와 같이 환산계수 c 는 종래의 보고와는 달리 일정치를 갖지 못하며 각주파수가 증가할수록 점차적으로 증가함을 알 수 있다. Fig. 2는 2 wt.% PEO ($M_w=2 \times 10^6$) 수용액에 있어서 선형보간법에 의해 계산된 환산계수 c 를 각주파수에 대해 나타낸 것이다.

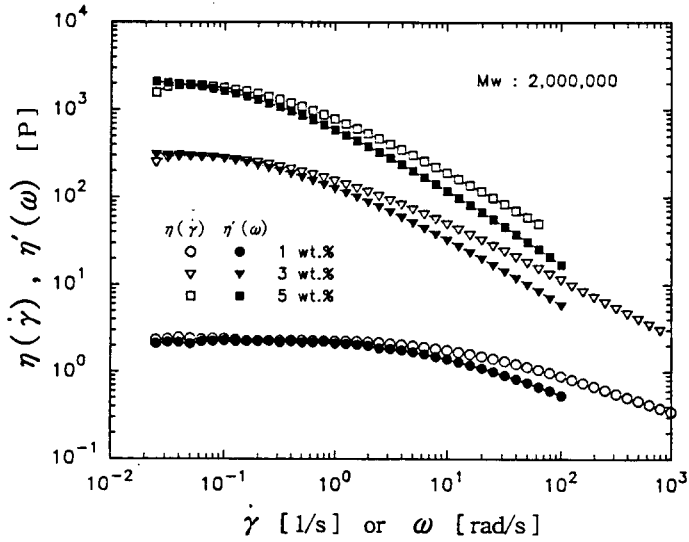


Fig. 1. Comparison of steady flow viscosity with dynamic viscosity for aqueous PEO ($M_w = 2 \times 10^6$) solutions.

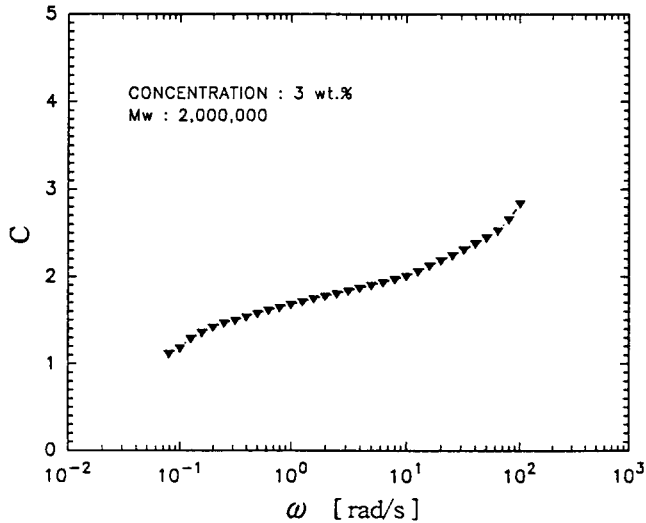


Fig. 2. Conversion factor as a function of angular frequency for 3 wt.% aqueous PEO ($M_w = 2 \times 10^6$) solution.

Fig. 3은 1, 2, 3 wt.% PEO ($M_w=4 \times 10^6$) 수용액의 정상류점도 $\eta(\dot{\gamma})$ 와 복소점도의 절대치 $|\eta^*(\omega)|$ 간의 상관성을 나타낸 것이다. 전단속도 및 각주파수의 전 측정범위에서 정상류점도와 복소점도는 서로 일치하며 Cox-Merz 법칙이 잘 성립됨을 보여준다.

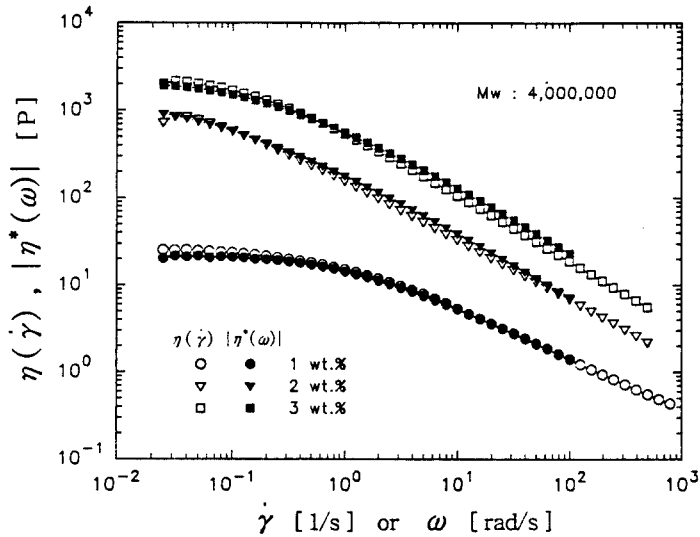


Fig. 3. Superposition of steady flow viscosity and complex viscosity for aqueous PEO ($M_w=4 \times 10^6$) solutions.

4. 참고문헌

- [1] T.W.DeWitt, J.Appl.Phys., 26, 889 (1955).
- [2] H.Markovitz and B.Williamson, Trans.Soc.Rheol., 1, 25 (1957).
- [3] T.Arai, Chem.High Polym., 18, 292 (1961).
- [4] M.C.Williams and R.B.Bird, Phys.Fluids, 5, 1126 (1962).
- [5] D.R.Saini and A.V.Shenoy, Polym.Eng.Sci., 24, 1215 (1984).
- [6] W.P.Cox and E.H.Merz, J.Polym.Sci., 28, 619 (1958).
- [7] S.Onogi, T.Fujii, H.Kato and S.Ogihara, J.Phys.Chem, 68, 1598 (1964).
- [8] S.Onogi, H.Kato, S.Ueki and T.Ibaragi, J.Polym.Sci.:Part C, 15, 481 (1966).
- [9] S.Onogi, T.Masuda and T.Ibaragi, Kolloid Z, 222, 110 (1968).
- [10] J.L.S.Wales and J.L.den Otter, Rheol.Acta, 9, 115 (1970).
- [11] J.S.Wang, J.R.Knox and R.G.Porter, J.Polym.Sci.:Polym.Phys.Ed., 16, 1709 (1978).
- [12] K.Yasuda, R.C.Armstrong and R.E.Cohen, Rheol.Acta, 20, 163 (1981).
- [13] K.Sakamoto, W.J.MacKnight and R.S.Porter, J.Polym.Sci.:Part A-2, 8, 277 (1970).
- [14] T.R.Earnest,Jr and W.J.MacKight, J.Polym.Sci.:Polym.Phys.Ed., 16, 143 (1978).
- [15] W.M.Kulicke and R.S.Porter, Rheol.Acta, 19, 601 (1980).
- [16] T.Kitano, T.Nishimura, T.Kataoka and T.Sakai, Rheol.Acta, 19, 671 (1980).
- [17] K.C.Tam and C.Tiu, J.Rheol., 33, 257 (1989).
- [18] Y.P.Khanna, Polym.Eng.Sci., 31, 440 (1991).