

# Effect of Coil Overlap Parameter on the Validity of the Cox-Merz Rule for Aqueous Poly(Ethylene Oxide) Solutions

송기원, 장갑식  
부산대학교 섬유공학과

## 1. 서 론

고분자 액체의 유변학적 성질을 파악하기 위한 실험적 방법으로는 정상전단유동에 의한 정상유동특성 측정 및 주기적 진동전단유동에 의한 동적 점탄성 측정을 들 수 있다. 그런데 비선형 거동을 나타내는 정상유동특성의 전단속도 의존성과 선형 거동을 나타내는 동적 점탄성의 각주파수 의존성간에는 유사성이 존재한다는 사실이 1954년 Padden과 DeWitt[1] 및 Philippoff[2]에 의해 최초로 보고되었다. 그후 정상유동특성과 동적 점탄성간의 상관성을 규명하기 위한 여러 가지 이론적 연구 및 실험적 고찰[3-17]이 수행되어 왔으며, 이들중 그 적용성이 가장 높은 것이 Cox-Merz 관계식[3]이다.

Cox와 Merz[3]는 polystyrene 용융물에 대한 정상유동특성과 동적 점탄성 측정으로부터 다음과 같은 경험식을 제시하였다.

$$\eta(\dot{\gamma}) = |\eta^*(\omega)| \quad \text{at} \quad \dot{\gamma} = \omega \quad (1)$$

이는 전단속도  $\dot{\gamma}$ 와 각주파수  $\omega$ 의 등가성을 인정할 때 정상류점도는 복소점도의 절대치와 일치함을 나타낸다. 이후 Cox-Merz의 경험식은 여러 연구자들[4-6]에 의해 많은 고분자계에 대한 그 적용성이 인정되어 오늘날 Cox-Merz 법칙으로 발전하였다. 그러나 Cox-Merz의 관계식은 이론적 전개가 불충분하며, 점성적 성질을 나타내는 정상류점도와 점성 및 탄성적 성질을 공유한 복소점도의 절대치간의 등가성을 인정하는 관계식이므로 논리적으로 많은 의문점이 제기되고 있다[7]. 또한 그 적용성의 한계를 나타내는 실험결과가 제시되고 있어 현재까지 논란의 대상이 되고 있다. Cox-Merz 법칙이 적용되지 않는다고 보고된 지금까지의 연구결과를 정리해 보면, 분자량과 농도가 큰 경우[8,9], 분자쇄 내의 분지(branch) 정도가 높은 경우 또는 분자량 분포가 넓은 경우[9], 물리적 가교가 형성된 경우[10], 고분자 액체가 전기적 성질을 가지는 경우[11], 고분자 액체 중에 고상입자 또는 콜로이드 입자가 분산되어 있는 경우[12], 용매와 고분자쇄간에 수소결합을 형성하는 PAAm 수용액[13,14], diethyl phthalate를 용매로 사용한 poly(vinyl acetate) 용액[15] 및 몇가지 PIB 용액[16,17] 등에서 찾아볼 수 있다.

본 연구에서는 Advanced Rheometric Expansion System(모델명 : ARES-200FRTN1-

BATH-STD)을 사용하여 전단속도에 의존하는 정상유동특성 및 선형거동이 인정되는 작은 크기의 변형하에서 발생하는 동적 점탄성을 측정하였다. 이들 측정 결과로부터 정상류점도와 복소점도의 절대치간의 등가관계를 나타내는 Cox-Merz 법칙의 적용성에 대해 재검증하였으며 coil overlap parameter가 이들 관계에 미치는 영향을 살펴보았다.

## 2. 실험

실험에 사용한 고분자 시료로는 Aldrich Chemical Co.(USA)에서 시판되는 각종 분자량의 poly(ethylene oxide)[이하 PEO로 표기함]를 사용하였으며 증류수를 용매로하여 농후용액으로 제조하였다. 측정에 사용한 ARES 측정부의 기하학적 형상으로는 반경  $r = 25$  mm, 원추각  $\beta = 0.04$  rad의 원추원판형을 사용하였으며, 측정시 원추와 원판사이의 간격은 0.05 mm로 일정하게 유지하였다.

먼저 정상유동특성의 전단속도 의존성을 살펴보기위해 시간  $t$ 에 따라 전단속도를  $\dot{\gamma} = 0.025 \sim 1000$  1/s의 범위에서 단계적으로 증가시키면서, 이에 대한 응력 및 점도를 측정하였다. 또한 일정한 스트레인 진폭  $\gamma_0$ 를 유지하면서 시간  $t$ 에 따라 각주파수가  $\omega = \omega(t)$ 로 점차 증가하는  $\gamma = \gamma_0 \sin \omega t$ 의 정현적 진동전단변형을 시료에 부가하여 그 응답을 측정하여 동적 점탄성의 각주파수 의존성을 조사하였다. 이때 각주파수는  $\omega = 0.025 \sim 100$  rad/s 범위에서 단계적으로 증가시켰으며, 전단변형의 크기는 고분자 용액의 선형 거동이 인정되는 작은 크기의 스트레인 진폭을 부여하였다. 측정온도는 모든 실험조건에서  $T = 20$  °C로 일정하게 유지하였으며, 시료가 온도 평형 상태에 도달했음을 확인한 후 측정을 개시하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 정상류점도와 복소점도의 상관관계

Fig. 1은 PEO 수용액에 대한 정상류점도의 전단속도 의존성과 복소점도 절대치의 각주파수 의존성을 비교하여 나타낸 것이다. 낮은 전단속도 또는 각주파수 범위에서 모든 농도에 대한 정상류점도와 복소점도의 절대치는 서로 잘 일치하며, 특히 3wt% 수용액의 경우에는 전 측정범위에서 Cox-Merz 법칙을 잘 만족시켜 주고 있다. 그러나 1wt% 수용액에 있어서는 전단속도 또는 각주파수가 증가할수록 정상류점도의 전단속도 의존성에 비해 복소점도의 각주파수 의존성이 크게 나타나며 동일한 전단속도 및 각주파수에서 정상류점도가 복소점도보다 다소 큰 값을 가진다. 이와는 반대로 5wt% 수용액에서는 높은 전단속도 또는 각주파수 영역에서 정상류점도의 전단속도 의존성이 복소점도의 각주파수 의존성보다 크게 나타난다. 즉 Cox-Merz 법칙은 고분자 용액의 농도에 의존하며, 낮은 농도에서는 정상류점도가 높은 농도에서는 복소점도가 다소 높게 나타남을 알 수 있다.

### 3.2 Coil Overlap Parameter의 영향

고분자 용액의 정상유동특성 및 동적 점탄성에 있어서 전단속도 또는 각주파수가 증가할수록 발생하는 점도의 감소정도는 고분자의 분자량 및 용액의 농도에 의존한다[4,9]. 특히

Osaki 등[8]과 Yasuda 등[9]은 분자량분포가 좁은 polystyrene 용액에 대해 Cox-Merz 법칙의 적용성을 검토하여 분자량과 농도의 곱이  $6 \times 10^5$  이상인 경우에는 복소점도가 정상류점도보다 높게 나타난다고 보고하였다. 따라서 고분자의 분자량 및 용액의 농도는 정상류점도와 복소점도간의 상관성에 영향을 미친다고 판단할 수 있다.

한편 Graessley[4]는 전단속도 또는 각주파수 증가에 따른 점도의 감소거동을 coil overlap parameter  $c[\eta]$ 로 평가하여 이들간에도 서로 상관성이 있음을 보고하였다. 여기서  $c$ 는 고분자 용액의 농도,  $[\eta]$ 는 고유점도를 나타낸다. 이러한 coil overlap parameter는 고분자 용액 속에 존재하는 분자쇄간의 얽힘의 정도를 나타내며, coil overlap parameter가 증가할수록 분자쇄간의 얽힘의 정도도 증가한다고 볼 수 있다.

일반적인 고분자 시료의 분자량 분포는 넓은 편이며, 또한 점도의 감소거동은 분자쇄간의 얽힘상태와 밀접한 관계가 있으므로 본 연구에서는 Cox-Merz 법칙의 적용성을 coil overlap parameter의 영향으로 살펴보았다.

먼저 Cox-Merz 법칙에서 정상류점도와 복소점도의 절대치간의 상관성을 정량적으로 평가하기 위하여 다음과 같은 관계식을 활용하였다.

$$\alpha = \sum_{i=1}^n \frac{|\eta_i^*(\omega)|}{\eta_i(\dot{\gamma})} / n \quad (2)$$

여기서  $n$ 은 전단속도 또는 각주파수 범위에서 측정된 데이터의 수이며  $\alpha$ 는  $\dot{\gamma} = \omega$ 에서의 정상류점도에 대한 복소점도 절대치의 비의 평균을 나타낸다. 즉  $\alpha=1$ 인 경우에는 Cox-Merz 법칙이 잘 성립함을 의미한다. 그리고  $\alpha < 1$ 이면 정상류점도에 비해 복소점도의 절대치가 낮은 경우,  $\alpha > 1$ 이면 정상류점도에 비해 복소점도의 절대치가 높은 경우를 나타낸다.

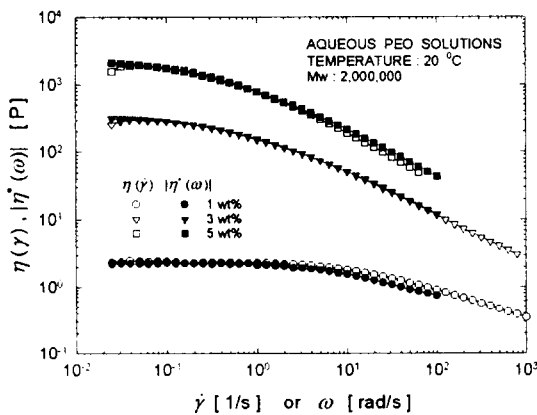


Fig. 1. Comparison of steady flow viscosity with complex viscosity for aqueous PEO solutions.

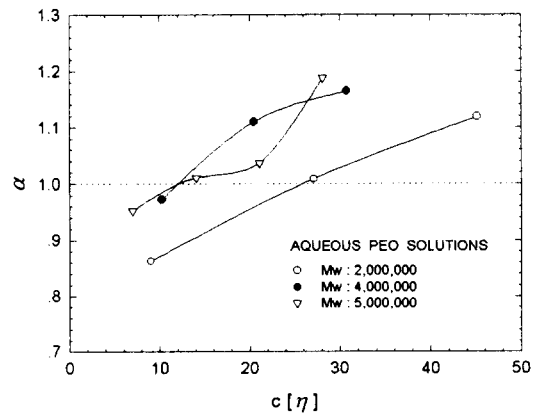


Fig. 2. Effect of coil overlap parameter on  $\alpha$  for aqueous PEO solutions.

Fig. 2는 PEO 수용액에 있어서 정상류점도와 복소점도의 상관성에 대한 coil overlap parameter의 영향을 나타낸 것이다. 측정된 모든 용액에 대해 coil overlap parameter가 작은 경우에는  $\alpha < 1$ 로 정상류점도가 복소점도보다 높게 나타나며, 반대로 coil overlap parameter가 큰 경우에는  $\alpha > 1$ 로 정상류점도가 복소점도보다 낮게 나타난다. 따라서 coil overlap parameter는 정상류점도와 복소점도간의 상관성에 영향을 미치며, 동일한 고분자 시료에 있어서 이들 양자간의 관계를 평가할 수 있는 방법을 제시해 줄 수 있을 것으로 생각된다.

#### 4. 참고문헌

- [1] F.J.Padden and T.W.DeWitt, J.Appl.Phys., 25, 1086 (1954).
- [2] W.Philippoff, J.Appl.Phys., 25, 1102 (1954).
- [3] W.P.Cox and E.H.Merz, J.Polym.Sci., 28, 619 (1958).
- [4] W.W.Graessley, Adv.Polym.Sci., 16, 1 (1974).
- [5] J.S.Wang, J.R.Knox and R.S.Porter, J.Polym.Sci.:Polym.Phys.Ed., 16, 1709 (1978).
- [6] S.Venkatraman, M.Okano and A.Nixon, Polym.Eng.Sci., 30, 308 (1990).
- [7] Y.P.Khanna, Polym.Eng.Sci., 31, 440 (1991).
- [8] K.Osaki, M.Fukuda, S.I.Ohta, B.S.Kim and M.Kurata, J.Polym.Sci.:Polym.Phys.Ed., 13, 1577 (1975).
- [9] K.Yasuda, R.C.Armstrong and K.E.Cohen, Rheol.Acta, 20, 163 (1981).
- [10] F.Tanaka and S.F.Edwards, J.Non-Newt.Fluid Mech., 43, 273 (1992).
- [11] W.E.Rochefort and S.Middleman, J.Rheol., 31, 337 (1987).
- [12] J.H.Han, D.Feng, C.F.Chin and C.D.Han, Polymer, 36, 155 (1995).
- [13] W.M.Kulicke and R.S.Porter, Rheol.Acta, 19, 601 (1980).
- [14] K.C.Tam and C.Tiu, J.Rheol., 33, 257 (1989).
- [15] S.H.Agarwal and R.S.Porter, J.Rheol., 25, 171 (1981).
- [16] J.Ferguson and N.E.Hudson, J.Non-Newt.Fluid Mech., 52, 121 (1994).
- [17] D.M.Binding, J.Maia and K.Walters, J.Non-Newt.Fluid Mech., 52, 137 (1994).