

Interpretation of the Cox-Merz Rule Using a Nonlinear Strain Measure

송기원, 김대성, 장갑식
부산대학교 섬유공학과

1. 서론

고분자 가공에서의 실제 공정 조건인 대변형하에서의 가공원액(고분자용융체 또는 농후용액)의 응답특성은 완제품의 기계적 또는 물리적 성질에 큰 영향을 미친다. 그러므로 고분자 액체의 유변학적 성질파악이 중요하며, 그 측정방법은 크게 정상전단실험과 동적전단실험으로 대별할 수 있다. 그러나 정상전단실험시에는 높은 전단속도하에서의 전단가열과 동시에 시료분해가 발생할 수 있다. 더우기 측정방법의 용이성과 경우에 따라서는 소요시간 단축이 가능하므로 동적전단실험이 대신 사용되기도 한다. 이 경우 동적점탄성과 정상전단유동특성의 상관성은 중요한 의미를 가지며, 이에 관한 상관관계는 Padden과 DeWitt[1]에 의해 최초로 제시되었다. 그들은 정상류점도와 동적점도의 관계를 나타내는 상관식을 제시하였으며, 그 이후의 연구자들에 의해 양자간의 환산계수가 도입되기도 하였다[2-3]. 그리고 Saini와 Shenoy[4], Bogue[5]등은 법선응력차와 동적탄성율간의 상관성을 제시하였다.

이러한 많은 관계식 중에서 경험적으로 제안되어 지금까지 광범위한 적용성을 보이고 있는 것이 Cox-Merz 법칙이다[6]. 이 관계식은 polystyrene 용융물을 대상으로 실험하여 1958년에 제안된 것으로, 다음과 같이 정상류점도와 복소점도의 절대치간의 상관성을 나타낸다.

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

이러한 Cox-Merz 관계식은 대부분의 고분자 액체에 대해 그 적용성이 인정되지만, 다음과 같은 경우에는 그 한계성을 나타내는 사실이 여러 문헌을 통해 확인되고 있다. 즉, 분자량과 농도가 큰 경우, 물리적 가교가 형성된 경우, 블렌드 고분자액체인 경우, 방향족 고분자용액, 고분자 액체중에 고상입자나 콜로이드 입자가 분산되어 있는 경우, 분자쇄 내의 분지(branch) 정도가 높은 경우 또는 분자량 분포가 넓은 경우, 용매와 고분자쇄간에 수소결합을 형성하는 polyacrylamide 수용액, diethyl phthalate를 용매로 사용한 poly(vinyl acetate) 용액, 그리고 몇가지 PIB 용액 등의 경우이다[7-10].

본 연구의 목적은 고분자용액에 대한 Cox-Merz 법칙의 적용성을 실험적으로 재검증하고 또한 nonlinear strain measure의 개념을 도입하여 이론적으로도 고찰함에 있다.

2. 실험

고분자 시료는 고분자 액체 특유의 유동특성과 분자구조와의 관계를 설명하기 위한 단순 모델로서의 취급이 가능하도록 선형분자쇄를 가지며 분자쇄의 유동성이 있는 poly(ethylene oxide)(PEO), polyisobutylene(PIB) 그리고 polyacrylamide(PAAm)를 선정하였다. 고분자 시료의 용매로는 PEO와 PAAm에는 증류수, PIB에는 데칼린을 사용하였다. 각 고분자 용액의 제조조건은 표 1에 제시하였다.

Table 1. Preparation of the polymer solutions

Polymer	Solvent	Mw(g/mol)	Conc.(wt%)
PEO	distilled water	2,000,000	1, 3
		4,000,000	1, 2, 3, 4
		8,000,000	1, 3
PIB	Decalin	4,700,000	1, 3, 5
PAAm	distilled water	5,000,000	1, 3, 5

측정시스템으로는 Rheometric Scientific(USA)의 Advanced Rheometric Expansion System(ARES-200FRTN1-BATH-STD)과 Rheometrics Inc.(USA)의 유체전용시스템인 Fluids Spectrometer(RFS II)를 사용하였다. 각각의 토오크에 관한 사양은 0.008~200 gf·cm와 0.002~100 gf·cm로 서로 상호보완적으로 조건에 맞게 측정시스템을 선택하였다. 측정부의 기하학적 형상은 원추각 $\beta = 0.04$ rad, 반경 $r = 25$ mm의 원추원판형 (cone-and-plate type)을 사용하였고, 원추와 원판과의 간격은 0.05 mm로 고정하였다. 모든 실험의 측정온도는 20°C로 일정하게 유지하였다.

3. Nonlinear strain measure의 결정

Booij 등[11]에 의하면, 단순전단유동에서의 전단 응력 σ_{12} 는 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$\sigma_{12}(\dot{\gamma}) = \int_{-\infty}^{+\infty} H(\lambda) \int_0^{\infty} \frac{\exp(-s/\lambda)}{\lambda} S_{12}(\dot{\gamma}s) ds \ln \lambda \quad (2)$$

여기서 $S_{12}(\dot{\gamma}s)$ 는 전단유동의 경우 시간 간격 s 에서의 nonlinear strain measure를 나타낸다. 일반적으로 동적전단실험의 경우 복소탄성율 $G^*(\omega)$ 의 절대치는 다음과 같이 표현된다.

$$|G^*(\omega)| = \left[\left(\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{H(\lambda)\omega^2\lambda^2}{1+\omega^2\lambda^2} d\ln\lambda \right)^2 + \left(\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{H(\lambda)\omega\lambda}{1+\omega^2\lambda^2} d\ln\lambda \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}$$

$$\approx \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{H(\lambda)\omega\lambda}{(1+\omega^2\lambda^2)^{1/2}} d\ln\lambda \quad (3)$$

그런데, Cox-Merz 법칙을 만족하기 위해서는 (2)식과 (3)식이 등가를 이루어야 하므로 다음과 같이 nonlinear strain measure가 Bessel 함수의 적분형으로 주어져야 한다.

$$S_{12}(\dot{\gamma}s) = \int_0^{\dot{\gamma}s} J_0(v) dv \quad (4)$$

여기서, $J_0(v)$ 는 제1종 0차 Bessel 함수로서 진폭이 스트레인 증가에 따라 점차 감소하는 형태를 보인다.

4. 결과 및 고찰

Figure 1은 PEO 수용액(Mw=4,000,000)에 대한 정상류점도와 복소점도의 절대치를 비교한 것이다. 고분자 용액의 농도는 Cox-Merz 법칙의 적용성에 어느 정도의 영향을 미침을 알 수 있다. 즉, 낮은 농도에서는 정상류점도가 복소점도의 절대치보다 다소 크게 나타나지만, 높은 농도에서는 그 반대의 결과를 볼 수 있다. 그리고 그 중간 농도에서는 Cox-Merz 법칙을 아주 잘 만족한다. 이러한 경향은 다른 고분자 용액에서도 동일하게 관찰되었다.

Figure 2는 몇가지 고분자 용액의 변형량에 대한 nonlinear strain measure의 변화를 나타낸 것이다. Nonlinear strain measure는 비선형성의 척도로써 그 기울기의 크기에 따라 Cox-Merz 법칙의 적용성에 영향을 미침을 알 수 있다. 즉 각 고분자용액의 nonlinear strain measure의 최대치로부터의 기울기가 클수록 Cox-Merz 법칙으로부터의 편차가 증가한다(4wt% PEO 수용액(Mw=4,000,000)이 정상류점도와 동적점도의 절대치간의 편차가 가장 크게 나타나고 있음).

Cox-Merz 법칙의 적용성을 정량적으로 해석하기 위해서 본 연구에서는 다음과 같은 α 값을 도입하였다. 이 값은 복소점도와 정상류점도간의 편차를 나타내는 것으로 $\alpha > 1$ 인 경우에는 복소점도의 절대치가 정상류점도보다 높고, $\alpha < 1$ 인 경우에는 그 반대가 되는 결과를 얻게 된다.

$$\alpha = \sum_i \frac{|\eta_i^*(\omega)|}{\eta_i(\dot{\gamma})} / n \quad (5)$$

즉, α 값이 1에 근접할수록 nonlinear strain measure의 기울기가 작아지며 거의 수평을 유지하게 되는 경우를 나타내며, 따라서 Cox-Merz 법칙이 잘 적용됨을 의미한다.

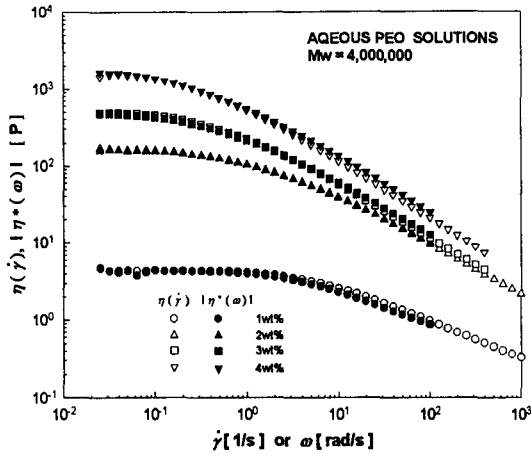


Figure 1. Superposition of steady and complex viscosities for aqueous PEO solutions (Mw=4,000,000).

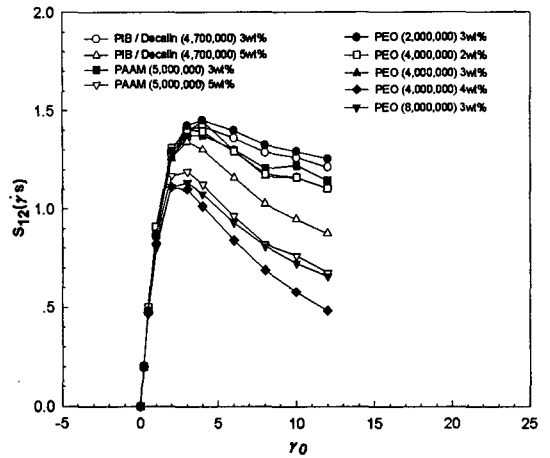


Figure 2. Nonlinear strain measure $S_{12}(\gamma_s)$ vs. strain γ_0 for used polymer solutions.

감사의 글

본 논문은 한국과학재단의 1997년도 핵심전문연구과제 (No. 971-1101-001-1) 수행 결과의 일부를 수록한 것으로서 연구비를 지원해 주신 동 재단에 감사의 뜻을 전하는 바입니다.

5. 참고 문헌

- [1] F.J.Padden and T.W.DeWitt, *J.Appl.Phys.*, **25**, 1086 (1954).
- [2] J.L.S.Wales and J.L.den Otter, *Rheol.Acta*, **9**, 115 (1970).
- [3] S.Onogi, T.Fujii, H.Kato, and S.Ogihara, *J.Phys.Chem.*, **68**, 1598 (1964).
- [4] D.R.Saini and A.V.Shenoy, *Polym.Eng.Sci.*, **24**, 1215 (1984).
- [5] D.C.Bogue, *Ind.Eng.Chem.Fundam.*, **5**, 253 (1966).
- [6] W.W.Cox and E.H.Merz, *J.Polym.Sci.*, **28**, 619 (1958).
- [7] P.R.Hornsby and A.Mthupha, *J.Mater.Sci.*, **29**, 5293 (1994).
- [8] S.S.Kim and C.D.Han, *Polymer*, **35**, 93 (1994).
- [9] F.Tanaka and S.F.Edwards, *J.Non-Newt.Fluid Mech.*, **43**, 273 (1992).
- [10] T.Kitano, T.Nishimura, T.Kataoka, and T.Sakai, *Rheol.Acta*, **19**, 671 (1980).
- [11] H.C.Booij and J.H.Palmen, *Rheol.Acta*, **21**, 376 (1982).