

## 고분자 농후용액의 선형 및 비선형 응력완화거동

송기원 · 김태훈  
부산대학교 공과대학 섬유공학과

Linear and Nonlinear Stress Relaxation of Concentrated Polymer Solutions :  
Single-Step Small and Large Shear Deformations

Ki-Won Song and Tae-Hoon Kim

Dept. of Textile Eng., Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

서론

점탄성 고분자 액체는 분자구조내에 분자쇄간 얽힘이 존재하기 때문에 외부에서 일정한 크기의 변형을 부여하면 시간이 경과함에 따라 응력이 점차 감소하는 응력완화거동(stress relaxation behavior)이 발생한다. 이러한 응력완화 거동은 작은 크기의 변형하에서 발생하는 선형 완화거동과 대변형하에서 발생하는 비선형 완화거동으로 구별된다.

선형완화거동으로부터 구해지는 선형 완화탄성률  $G(t)$ 는 선형 점탄성 이론에서 가장 중요한 물리량으로 고분자 액체의 기본적인 역학거동을 나타낸다.

이러한 선형 완화탄성률은 동적 점탄성 함수로부터 계산될 수 있으며 많은 연구자들에 의해 그 결정방법이 검토되고 있다. 이때 중요시되는 것이 완화 스펙트럼의 결정으로서 완화스펙트럼은 연속 완화 스펙트럼(continuous relaxation spectrum : CRS)과 이산 완화 스펙트럼(discrete relaxation spectrum : DRS)으로 구분된다[1]. 일반적으로 실용적인 이점 때문에 이산 완화 스펙트럼이 주로 사용되고 있으며 Laun[2], Honekamp와 Weese[3] 및 Baumgartel과 Winter[4]는 동적 점탄성으로부터 각각 선형회귀, regularization[5]을 이용한 선형회귀 및 비선형 회귀의 방법을 사용하여 이들을 결정하는 방법을 제시하였다.

대변형하에서 고분자 액체의 응력완화거동은 비선형 완화탄성률  $G(t, \gamma)$ 로부터 평가될 수 있으며, 이러한 연구는 Kyoto대학 화학연구소의 Osaka-Kurata 연구그룹에 의해 체계적으로 주도되어 왔다[6-10]. 이들은 다양한 분자량과 농도를 갖는 단분산 폴리스티렌 농후용액의 비선형 응력완화거동을 세밀히 검토한 결과 분자량  $M$ 과 농도  $c$ 의 곱이  $cM < 10^6$ 의 경우 실험적으로 결정된 물질시간상수(material time constant)  $\lambda_k$  이후에 비선형 완화탄성률  $G(t, \gamma)$ 가 시간에 의존하는 함수(선형 완화탄성률)  $G(t)$ 와 변형량에 의존하는 함수(댐핑함수)  $h(\gamma)$ 로 분리가능하다고 보고하였다.

본 연구에서는 위에서 설명한 세 가지 회귀방법을 이용하여 이산완화스펙트럼을 구하여  $G(t)$ 를 계산하였다. 또한 Fourier 변환을 이용하여[11] 구한  $G(t)$ 와 실험으로부터 직접 측정된  $G(t)$ 를 비교·검토하고 각 계산방법들의 신뢰성을 확인하였다. 그리고 대변형하에서 고분자 농후용액의 완화거동을 평가하기 위해 다양한 분자량과 농도에 대해 고분자용액의 비선형 응력완화탄성률  $G(t, \gamma)$ 를 측정하였다. 이들 결과로부터 변형의 크기, 분자량 및 농도에 따른  $G(t, \gamma)$ 곡선의 형태를 고찰하고,  $G(t)$ 와  $h(\gamma)$ 의 분리가능성을 검토하였다. 나아가서 실험적으

로 얻은 댐핑함수를 Wagner[12], Osaki[13], Zapas[14], Soskey와 Winter[15]가 제시한 네가지 경험식과 비교하여 각 관계식의 적용성을 검증하였다.

**실험**

고분자로는 Aldrich Chemical Co.(USA)에서 시판되는 poly(ethylene oxide)(PEO)를 선정하였으며 용매로는 증류수를 사용하였다. 분자량 및 농도의 영향을 검토하기 위하여 중량평균분자량  $M_w = 2 \times 10^6$  및  $M_w = 4 \times 10^6$ 의 PEO를 각각 1, 2, 3, 4, 5 wt% 수용액으로 제조하였다.

유변학적 성질의 측정은 Rheometric Scientific(USA)의 Advanced Rheometric Expansion System(모델명 : ARES-200FRTN1-BATH-STD)을 사용하였다. 측정부의 기하학적 형상으로는 반경  $R = 25$  mm, 원추각  $\beta = 0.04$  rad/s의 원추원판형을 사용하였으며 측정시 원추와 원판사이의 간격은  $d = 0.05$  mm로 일정하게 유지하였다.

먼저 동적 점탄성 측정 데이터로부터 완화스펙트럼 및 완화탄성률을 결정하기 위해 선형성을 나타내는 작은 스트레인 진폭하에서 각주파수를  $\omega = 0.025 \sim 100$  rad/s로 단계적으로 증가시켜 저장탄성률  $G'(\omega)$  및 손실탄성률  $G''(\omega)$ 의 각주파수 의존성을 조사하였다.

다음으로 선형 및 비선형 완화탄성률은 시료에 일정전단변형량  $\gamma = 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 3, 4, 6, 8, 12$ 를 시간  $t = 0$ 에서 갑자기 부여한 후 시간 경과에 따른 응력의 감소거동으로부터 측정하였다. 측정온도는 모든 실험조건에서 20 °C로 일정하게 유지하였다.

**결과 및 토의**

실험적으로 측정한 각주파수에 대한 동적 점탄성의 데이터로부터 선형회귀[2]와 regularization 방법[5]을 이용한 선형 회귀[3] 그리고 비선형 회귀방법[4]에 의해 이산완화스펙트럼을 구하고 이로부터 일반화된 Maxwell 모델[(1)식]을 이용하여 완화 탄성률  $G(t)$ 를 계산하였다. 또한 동적 점탄성 데이터로부터 Fourier 변환을 이용하여[11] 완화스펙트럼을 구하지 않고 직접  $G(t)$ 를 구하였다.

$$G(t) = \sum_{i=1}^N G_i \exp[-t/\lambda_i] \tag{1}$$

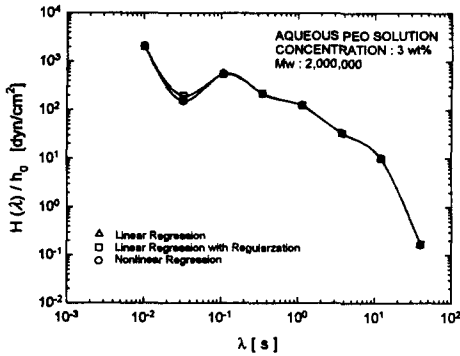


Fig. 1. Comparison of the DRS obtained by the three methods for 3 wt% aqueous PEO solution ( $M_w=2 \times 10^6$ ).

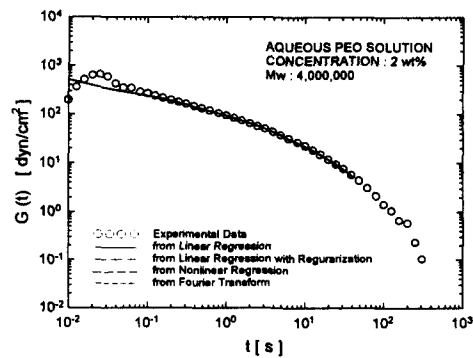


Fig. 2. Comparison between the experimentally measured  $G(t)$  and the results obtained from different calculation methods for 2 wt% aqueous PEO solution ( $M_w=4 \times 10^6$ ).

Fig. 1은  $M_w = 2 \times 10^6$ 의 PEO 수용액에 대해 이산 완화 스펙트럼을 구하는 세 가지 방법에 의해 구한 결과를 서로 비교한 예이다. 세 가지 방법에 의해 결정된 결과들은 서로 잘 일치한다. 선형회귀와 비선형 회귀방법의 경우 사용된 완화시간의 수는 각각  $N = 7, 8$ 이다. 회귀과정에서 세 가지 방법은 모두 완화시간의 수가 너무 적으면(대략  $N < 5$ ), 그 데이터의 회귀는 의미 없이 되어 버리고, 최적의 완화시간의 수보다 많으면 완화강도  $G_i$ 의 값이 음이 되는 수학적으로 모순된 문제가 발생한다.

Fig. 2는  $M_w = 4 \times 10^6$ 의 2 wt% PEO 수용액에 대해 이산 완화 스펙트럼으로부터 구한 완화 탄성률과 Fourier 변환을 이용하여 동적 점탄성으로부터 직접 구한 완화 탄성률, 그리고 실험으로부터 구한 완화 탄성률을 서로 비교한 결과를 나타낸 것이다. 계산에 의해 구해진  $G(t)$ 는 계산방법과는 무관하게 직접 측정된 데이터와 상당히 잘 일치하는 경향을 보여주고 있다.

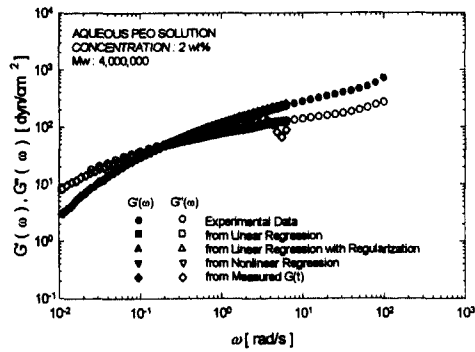


Fig. 3. Comparison of the experimental storage and loss moduli with those back-calculated from the discrete relaxation spectrum and calculated from the measured relaxation modulus for 2 wt% aqueous PEO solution ( $M_w = 4 \times 10^6$ ).

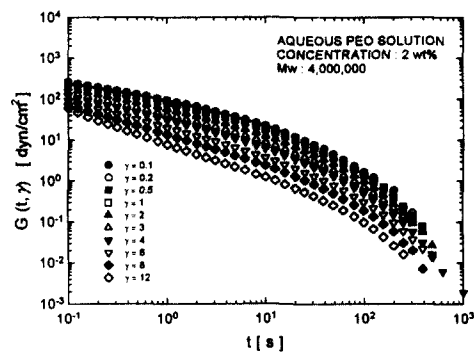


Fig. 4. Relaxation modulus for 2 wt% aqueous PEO solution at various strain magnitudes ( $M_w = 4 \times 10^6$ ).

Fig. 3은  $M_w = 4 \times 10^6$ 의 2 wt% PEO 수용액에 대해 이산 완화 스펙트럼으로부터 계산된 완화 탄성률 및 실험적으로 결정된 완화 탄성률을 다시 동적 점탄성으로 변환한 결과와 실제 동적 점탄성 데이터와 비교한 것이다. 역으로 계산된 동적 점탄성의 결과는 실험데이터와 잘 일치하며, 이로부터 이산 완화 스펙트럼의 결정방법 및 응력완화실험의 신뢰성을 확인할 수 있다.

Fig. 4는  $M_w = 4 \times 10^6$ 의 2 wt% PEO 수용액에 대해 일정 변형하에서 시간  $t$ 에 따른 완화 탄성률  $G(t, \gamma)$ 의 변화를 나타낸 것이다. 실선은 저장 탄성률  $G'(\omega)$ 와 손실 탄성률  $G''(\omega)$  데이터로부터 계산된 완화 강도  $G_i$ 과 완화시간  $\lambda_i$ 의 이산 완화 스펙트럼을 (1)식에 대입하여 구한 선형 완화 탄성률  $G(t)$ 을 나타낸다.

Fig. 5는 선형 완화 탄성률  $G(t)$  곡선에 대해 비선형 완화 탄성률  $G(t, \gamma)$  곡선을 단순 수직 이동시켜 구한 중첩곡선을 나타낸 것이다.  $M_w = 4 \times 10^6$ 의 2 wt% PEO 수용액의 경우 약  $\lambda_k > 10$  s 이후에 완화 탄성률이 변형량에 대해 독립적으로 되며, 비선형 완화 탄성률  $G(t, \gamma)$ 는 선형 완화 탄성률  $G(t)$ 와 댄핑함

수  $h(\gamma)$ 로 분리 가능함을 알 수 있다.

댐핑함수는 선형 점탄성 거동에서의 완화 탄성률에 대한 비선형 거동에서의 완화 탄성률의 비로 표시할 수 있으며 이는 실험적으로 계산된다.

여기서 선형 완화 탄성률  $G(t)$ 는 선형영역  $\gamma \leq 0.5$ 에서의 완화 탄성률로 설정하고, 각 변형에 대한 비선형 지수인  $h(\gamma)$ 는  $G(t, \gamma)$ 곡선을 수직 이동시켜 구하였다.

Fig. 6은 실험적으로 구한 댐핑함수  $h(\gamma)$ 을 여러 연구자들[12-15]이 제시한 댐핑함수 관계식에 회귀시킨 결과이다.  $M_w = 2 \times 10^6$ 의 3 wt% PEO 수용액의 경우 Zapas[14] 및 Soskey와 Winter[15]가 제시한 관계식이 가장 잘 일치함을 알 수 있다.

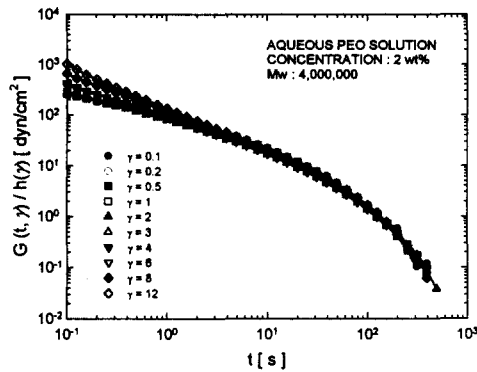


Fig. 5. Reduced relaxation modulus for 2 wt% aqueous PEO solution ( $M_w=4 \times 10^6$ ).

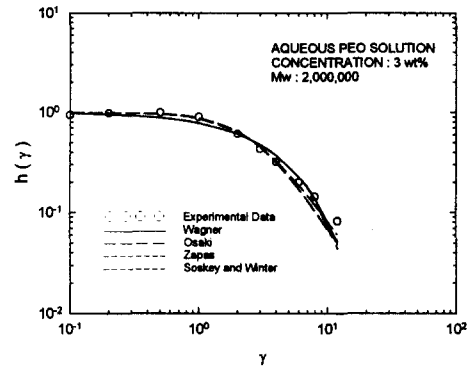


Fig. 6. Comparison between the experimentally measured damping function and the results calculated from some empirical equations for 3 wt% aqueous PEO solution ( $M_w = 2 \times 10^6$ ).

**참고문헌**

- [1] J.D. Ferry, "Viscoelastic Properties of Polymers", John Wiley & Sons, New York, 1980.
- [2] H.M. Laun, *Rheol. Acta*, **17**, 1 (1978).
- [3] J. Honerkamp and J. Weese, *Macromolecules*, **22**, 4372 (1989).
- [4] M. Baumgaertel and H.H. Winter, *Rheol. Acta*, **28**, 511 (1989).
- [5] C.W. Groetsch, "The Theory of Tikhov Regularization for Fredholm Equations of the First Kind", Pitman, London, 1984.
- [6] M. Fukuta, K. Osaki and M. Kurata, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, **13**, 1563 (1975).
- [7] K. Osaki and M. Kurata, *Macromolecules*, **13**, 671 (1980).
- [8] M. Kurata, *J. Polym.*, **17**, 217 (1985).
- [9] K. Osaki, K. Nishizawa and M. Kurata, *Macromolecules*, **15**, 1068 (1982).
- [10] K. Osaki, E. Takatori and M. Kurata, *Macromolecules*, **20**, 1681 (1987).
- [11] V.M. Kamath and M.R. Mackley, *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, **32**, 119 (1989).
- [12] M.H. Wagner, *Rheol. Acta*, **15**, 136 (1976).
- [13] K. Osaki, *Proc. VIIth Intern. Congr. Rheol.*, Gothenburg, pp.104 (1976).
- [14] L.J. Zapas, *J. Res. Nat. Bur. Stds.*, **70A**, 525 (1966).
- [15] P.R. Soskey and H.H. Winter, *J. Rheol.*, **28**, 625 (1984).