

## 정상전단유동의 급개시(急開始)에 따른 고분자 농후용액의 응력성장거동

송기원 · 배준웅  
부산대학교 공과대학 섬유공학과

### Stress Growth Behavior of Concentrated Polymer Solutions : Start-up of Steady Shear Flow

Ki-Won Song and Jun-Woong Bae  
Dept. of Textile Eng., Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

#### 서론

고분자 액체의 유변학적 거동을 설명함에 있어서 선형 점탄성 이론은 전체 변형의 크기 또는 최대 변형 속도가 작은 경우에만 적용될 수 있다. 그러나 실제 공정중에 이러한 조건을 만족시키는 경우는 거의 없기 때문에 선형 점탄성 이론만으로는 실제 공정에서 발생하는 고분자 액체의 유변학적 거동을 정확히 기술하는 것은 불가능하다. 따라서 실제 공정상의 급격한 조건하에서 발생하는 유동 특성을 파악하기 위해서는 과도적 상태에서의 비선형 점탄성 거동에 대한 고찰이 반드시 요구된다.

비선형 거동의 여러 양식중의 하나로서 단계적 변형(step strain)을 들 수 있다. 단계적 변형은 정지상태의 시료에 갑자기 변형을 발생시켜서 시간경과에 따른 완화거동(relaxation behavior)을 관찰하는 방법이다. 그러나 이상적인 단계적 변형을 발생시키는 조건은 무한 속도와 질량이 없는 물질이라는 가정이 성립해야 가능한 일이며, 실제 실험에서는 측정장비의 제어기능과 기계적 설계에 따른 기동시간(rise time)이 존재하며 이것이 시료의 유변학적 거동에 영향을 미치게 된다.

비선형 거동의 또 다른 양식중의 하나로서 단계적 속도(step rate)를 들 수 있는데 이는 정지상태의 시료에 순간적으로 유동을 발생시켜 시간경과에 따른 응력의 변화를 관찰하는 방법이다. 이때의 속도는 항상 유한한 값이기 때문에 단계적 변형에 비하여 발생시키기 쉽다. 이러한 이유로 비선형 점탄성 거동을 연구하는 가장 보편적인 방법은 시료에 과도적 유동상태를 부여하여 시간의 함수로서 응력을 관찰하는 것이다.

단계적 속도를 부여하는 실험방법중의 하나인 정상전단유동의 급개시(start-up)에 따른 유동특성은 많은 연구자들[1-4]에 의해 그 해석방법이 개발되어 왔다. 이들 중 가장 일반적인 고찰방법은 여러 가지 성장함수들(growth functions)과 긴 시간영역에서 도달되는 정상상태(steady state)의 함수들과의 비로서 표기되는 환산치(reduced value)로부터 그 특성을 평가하는 것이다. 또한 Wagner 구성 방정식[5]을 도입하여 이론적으로 급개시에 따른 유동특성을 예측하려는 시도[6,7]도 진행되고 있다.

본 연구에서는 고분자 농후용액의 정상전단유동 급개시에 따른 여러 가지 성장함수들 중에서 응력성장거동(stress growth behavior)에 대해 조사하였다. 우선 여러 가지 크기의 전단속도를 단계적으로 급격히 부가한 실험으로부터 얻어지는 stress overshoot 거동을 세밀히 관찰하였다. 그리고 최대응력치에 도달하는 시간

$t_{\max}$ 에 미치는 전단속도, 고분자의 분자량 및 용액농도의 영향을 검토하였다. 나아가서 응력성장거동을 이론적으로 예측하기 위한 Wagner 구성방정식의 적용성을 검증하였다.

### 실험

고분자 시료로는 Aldrich Chemical Co.(USA)에서 시판되는 중량 평균 분자량  $M_w=2 \times 10^6$ ,  $4 \times 10^6$ 의 poly(ethylene oxide)[이하 PEO로 표기함]를 선정하였으며, 증류수를 용매로 하여 여러 가지 농도의 농후용액을 제조하였다. 과도적 상태에서의 응력성장거동 측정에는 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.

PEO 수용액의 응력성장거동실험에는 정지상태의 시료에 다양한 크기의 일정한 전단속도  $\dot{\gamma}$ 를 시간  $t = 0$ 에서 순간적으로 부여한 후 시간경과에 따른 응력성장함수  $\sigma^+(\dot{\gamma}, t)$ 를 측정하였다. 측정온도는 모든 실험조건에서  $20^\circ\text{C}$ 로 일정하게 유지하였으며 시료가 온도평형상태에 도달하였음을 확인한 후 측정을 실시하였다.

### 결과 및 토의

Fig. 1은 분자량  $M_w = 2 \times 10^6$ 의 3wt% PEO 수용액에 대해 응력성장거동의 시간의존성을 여러 가지 전단속도에서 나타낸 것이다. 낮은 전단속도( $\dot{\gamma} = 0.25$  1/s)에서는 응력성장함수가 단조롭게 증가하지만, 전단속도가 증가할수록 점차적으로 stress overshoot가 발생하기 시작한다. 또한 전단속도가 증가함에 따라 응력이 최대치에 도달하는 시간은 짧아지며 정상상태 응력에 대한 응력성장함수의 비도 커지고 있다. 그리고 전단속도가 증가함에 따라 응력성장 이후 정상상태에 도달하는 시간은 점차 단축됨을 알 수 있다.

Fig. 2는 분자량  $M_w = 2 \times 10^6$ 의 PEO 수용액에 대해 응력성장함수의 최대치에 미치는 전단속도의 영향을 각 농도별로 도시한 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 최대응력치는 대수 스케일에서 전단속도에 따라 선형적으로 변화하며 농도가 증가할수록 그 기울기는 점차 감소하고 있다.

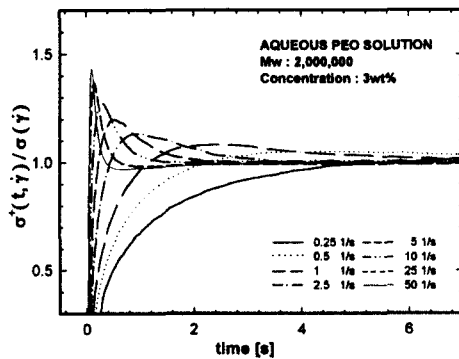


Fig. 1. Reduced stress growth function for 3wt% aqueous PEO solution ( $M_w = 2 \times 10^6$ ) at various shear rates.

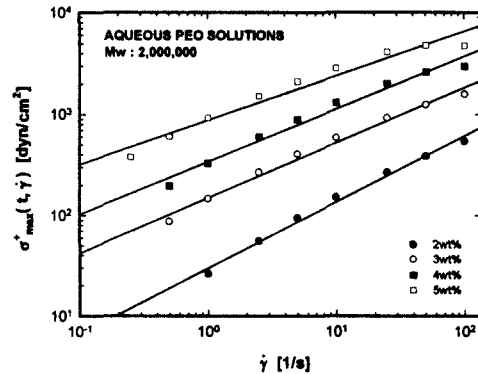


Fig. 2. Maximum stress vs. shear rate for aqueous PEO solutions ( $M_w = 2 \times 10^6$ ) at various concentrations.

응력성장거동을 이론적으로 예측하기 위하여 Lodge의 망상구조 모델을 확장시킨 다음과 같은 Wagner 방정식을 선택하였다.

$$\tau_{ij}(t) = \int_{-\infty}^t m(t-t') h(I_1, I_2) B_{ij}(t, t') dt' \quad (1)$$

여기서  $m(t-t')$ 는 선형 점탄성 거동에서의 기억함수(memory function)로서 시간에 대한 완화 탄성률의 미분항이며,  $h(I_1, I_2)$ 는 비선형성의 정도를 나타내는 댄핑함수(damping function)로서 0과 1사이의 값을 갖는다.  $B_{ij}(t, t')$ 는 Finger 텐서이다.

(1)식의 응력텐서를 계산하기 위하여 기억함수로는 (2)식과 같이 정의한 선형 응력완화 탄성률의 미분항을 사용하였고 댄핑함수로는 Wagner가 제시한 (3)식과 같은 단일 지수함수의 형태를 적용하였다.

$$G(t-t') = C(t-t')^{-m} \quad (2)$$

$$h(\gamma) = \exp[-n\gamma] \quad (3)$$

그리고 Finger 텐서는 시간에 따른 변형이력(deformation history)을 응력성장 거동시와 정상상태 거동시로 나누어 적용하였다.

한편 수학적 계산상의 편의를 위해 적분형태를 감마함수(gamma function)와 삼각함수 형태로 전환하면 (1)식은 다음과 같이 정리된다.

$$\frac{\sigma^+(t, \dot{\gamma})}{\alpha(\dot{\gamma})} = \frac{\Gamma(m) \sin m\pi}{\pi (n \dot{\gamma}_0)^{m-1}} \left( \frac{t^{1-m} e^{-n \dot{\gamma}_0 t}}{m} + \int_0^t s^{-m} e^{-m \dot{\gamma}_0 s} ds \right) \quad (4)$$

(4)식을 시간에 대하여 미분하면  $t = t_{\max}$ 에서 그 값은 0이 되며 이를 정리하면 다음과 같은 관계식이 얻어진다. 여기서  $n$ 은 물질 상수이다. 이로부터 응력이 최대치에 도달하는 시간은 전단속도에 의존함을 알 수 있다.

$$n = \frac{1}{\dot{\gamma} t_{\max}} \quad (5)$$

Fig. 3은  $M_w = 2 \times 10^6$ 의 3wt% PEO 수용액에 대한 선형 응력완화 탄성률을 (2)식으로 선형회귀시킨 결과이다. 이때 선형회귀시킨 그래프의 기울기로부터  $m$ 을 결정할 수 있다. 그리고 비선형 응력완화 탄성률로부터 실험적으로 구한 댄핑함수를 (3)식에 적용하여  $n$ 을 결정하면 (4)식으로부터 응력성장함수를 계산할 수 있다.

Fig. 4는  $M_w = 2 \times 10^6$ 의 3wt% PEO 수용액의 응력성장함수와 (4)식으로부터 이론적으로 계산된 결과를 비교한 것이다. 그림에서 나타난 바와 같이 (4)식에 의해서 고분자 농후용액의 실제 응력성장거동을 예측하기에는 다소 부족함을 알 수 있다.

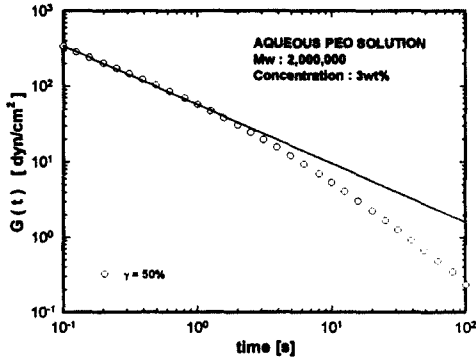


Fig. 3. Linear stress relaxation modulus for 3wt% aqueous PEO solution ( $M_w = 2 \times 10^6$ ) at strain magnitude of 50%.

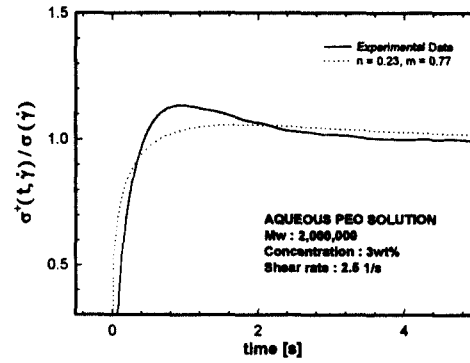


Fig. 4. Comparison between experimental stress growth function and the result calculated from Eq.(4) for 3wt% aqueous PEO solution ( $M_w = 2 \times 10^6$ ) at shear rate of 2.5 1/s.

그러나 선형 응력완화 탄성률로부터 구한  $m$ 값에 따라 (4)식의 계산결과가 매우 민감하게 변하여 overshoot의 정도를 다르게 나타내어 주는 것으로 보아 선형 응력완화 거동과 응력성장거동간의 관계가 더욱 규명되어야 할 것으로 생각된다.

#### 참고문헌

- [1] E.V. Menezes and W.W. Graessley, *J. Polym. Sci. : Polym. Phys. Ed.*, **20**, 1817 (1982).
- [2] P. Attané, G. Turrel and J.M. Pierrard, *J. Rheol.*, **32**, 23 (1988).
- [3] C.W. Manke and M.C. Williams, *J. Rheol.*, **33**, 949 (1989).
- [4] S.M. Guskey and H.H. Winter, *J. Rheol.*, **35**, 1191 (1991).
- [5] M.H. Wagner, *Rheol. Acta*, **15**, 136 (1976).
- [6] O.H. Campanella and M. Peleg, *J. Rheol.*, **31**, 439 (1987).
- [7] C. Gallegos, M. Bergano, A. Guerrero, J. Munoz and V. Flores, *J. Texture Stud.*, **23**, 153 (1992).