

고분자 액체의 정상유동함수와 선형 점탄성 함수 · 과도적 유동함수의 상관관계 검증

송기원 · 곽윤정
부산대학교 공과대학 섬유공학과

Evaluation of Some Relationships between Viscometric, Linear Viscoelastic and Transient Shear Flow Functions for Polymeric Liquids

Ki-Won Song and Yun-Jeong Kwak
Dept. of Textile Eng., Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

서론

비선형 거동을 나타내는 정상유동특성의 전단속도 의존성과 선형 거동을 나타내는 동적 점탄성의 각주파수 의존성간에 유사성이 존재함을 최초로 시사한 것은 Padden과 Dewitt[1] 및 Philippoff[2]의 연구로부터 비롯된다.

그 후 정상유동특성과 동적 점탄성간의 상관성을 규명하기 위한 여러 가지 이론적 연구 및 실험적 고찰이 수행되어 왔으며, 그 해석방법은 크게 정상류점도 $\eta(\dot{\gamma})$ 에 대한 동적점도 $\eta^*(\omega)$, 복소점도의 절대치 $|\eta^*(\omega)|$, 동적 유동성 $\omega J''(\omega)$ 의 관계 및 제1법선응력차 $N_1(\dot{\gamma})$ 와 그 계수 $\Psi_1(\dot{\gamma})$ 에 대한 저장탄성률 $G'(\omega)$ 의 관계로 대별할 수 있다. 이들 양자간의 관계를 제시한 여러 가지 관계식들 중에서 다음과 같은 Cox-Merz[3] 및 Laun[4]의 관계식이 현재까지 가장 적용성이 우수한 것으로 알려지고 있다.

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

$$\text{Laun} : \Psi_1(\dot{\gamma}) = 2 \frac{G'(\omega)}{\omega^2} \left[1 + \left(\frac{G'(\omega)}{G''(\omega)} \right)^2 \right]^{0.7} \quad \text{at} \quad \dot{\gamma} = \omega \quad (2)$$

한편 서로 다른 유동장에서 나타나는 고분자 액체의 유변학적 특성들간의 상관관계를 예측하기 위하여 정상유동특성과 동적 점탄성간의 상관성 이외에도 정상유동특성과 과도적(transient) 유동특성간의 상관성에 대해서도 고찰되어 왔다. Gleissle[5]은 정상유동특성과 과도적 특성간의 상관관계를 나타내는 다음과 같은 경험식들을 제안하였다. 이 관계식들은 "횡축에 대해 적절한 과도적 유동함수를 반사시켰을 때 정상유동함수를 예측할 수 있다"는 의미로 mirror 관계식이라고 한다.

$$\eta(\dot{\gamma}) = \eta^+(t) \quad \text{at} \quad t = 1/\dot{\gamma} \quad (3)$$

$$\Psi_1(\dot{\gamma}) = \Psi_1^+(t) \quad \text{at} \quad t = k/\dot{\gamma} \quad (2 < k < 3) \quad (4)$$

여기서 $\eta^+(t)$ 는 전단응력 성장계수, $\Psi_1^+(t)$ 는 제1법선응력차 성장계수이다.

(3)식과 (4)식으로부터 정상류점도와 제1법선응력차 계수간에는 다음과 같은 관계식이 유도된다.

$$\Psi_1(\dot{\gamma}) = -2 \int_{\dot{\gamma}/k}^{\infty} x^{-1} \left[\frac{\partial \eta(x)}{\partial x} \right] dx \quad (2 < k < 3) \quad (5)$$

이는 정상전단유동장에서 측정이 곤란한 탄성적 성질(제1법선응력차 계수)을 측정이 비교적 용이한 점성적 성질(정상류점도)로부터 예측할 수 있는 수단을 제시하기 때문에 매우 중요한 의미를 갖는다.

본 연구의 목적은 고분자 액체의 정상유동함수와 선형 점탄성 함수, 과도적 유동함수간의 상관관계를 파악함에 있다. 이를 위해 우수한 성능의 레오메트리 시스템을 사용하여 고분자 농후용액의 정상유동특성, 선형 점탄성 및 과도적 유동특성을 광범위한 전단속도, 각주파수 및 시간 영역에서 측정하였다. 이들 측정결과로부터 서로 다른 유동장에서 나타나는 유변학적 특성들간의 상관관계를 제시한 여러 가지 관계식의 적용성을 실험적으로 비교·검토하였다. 그리고 비선형 스트레인 척도(nonlinear strain measure)의 개념을 도입하여 비선형성의 정도가 mirror관계식의 적용성에 미치는 영향을 이론적 관점에서 고찰하였다.

이론적 배경

Doi-Edwards이론[6,7]으로부터 유도되는 구성방정식은 다음과 같이 시간 및 변형량 이력(strain history)에 의존하는 두 함수의 곱의 적분형으로 나타낼 수 있다.

$$\tau_{ij}(t) = \int_{-\infty}^t m(t-t') S_{ij}(t, t') dt' \quad (6)$$

여기서 $\tau_{ij}(t)$ 는 응력텐서, $m(t-t')$ 는 기억함수, $S_{ij}(t, t')$ 는 비선형 스트레인 척도이다.

연속완화 스펙트럼 $H(\lambda)$ 를 도입하여 기억함수 $m(t-t')$ 를 대체하면 (6)식은 결과적으로 다음과 같이 기술할 수 있다.

$$\tau_{ij}(t) = \int_{-\infty}^t \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{H(\lambda)}{\lambda} \exp \left[\frac{-(t-t')}{\lambda} \right] S_{ij}(t, t') d \ln \lambda dt' \quad (7)$$

(7)식으로부터 mirror관계식 (3)식 및 (4)식을 평가할 경우 비선형 스트레인 척도는 각각 다음과 같은 조건을 만족시켜야 한다[8].

$$S_{12}(\gamma) = \begin{cases} \gamma & (\gamma \leq 1) \\ 1 & (\gamma \geq 1) \end{cases} \quad (8)$$

$$S_{12}(\gamma) = \begin{cases} \gamma & (\gamma \leq k) \\ k^2 / \gamma & (\gamma \geq k) \end{cases} \quad (2 < k < 3) \quad (9)$$

또한 비선형 스트레인 척도가 다음과 같은 조건을 만족할 경우 (5)식이 성립하게 된다.

$$S_{12}(\gamma) = \gamma/2 \left\{ 1 - \operatorname{erf} \left[\frac{\ln(\gamma/2\sqrt{k})}{\sqrt{2 \ln k}} \right] \right\} \quad (2 < k < 3) \quad (10)$$

여기서 $\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp[-t^2] dt$ 이다.

한편 단순 전단 변형이 주어질 경우 비선형 스트레인 척도는 다음과 같이 변형량에 의존하는 함수 $h(\gamma)$ 와 전단 변형량의 곱으로 단순화될 수 있다[9].

$$S_{12}(\dot{\gamma}s) = h(\gamma)B_{12}(t) = h(\gamma)\gamma \quad (11)$$

여기서 $h(\gamma)$ 는 뎀핑 함수, $B_{12}(t)$ 는 단순전단하에서 Finger 텐서의 성분이다.

실험

고분자 시료로는 Aldrich Chemical Co.(USA)에서 시판되는 $M_w=2 \times 10^6$ 및 4×10^6 의 poly(ethylene oxide)[PEO]를 선정하였으며 증류수를 용매로 하여 1, 2, 3, 4, 5wt%의 농후 용액을 제조하였다. 유변학적 성질 측정시스템으로는 Rheometric Scientific(USA)의 Advanced Rheometric Expansion System (모델명 : ARES-200FRTN1-BATH-STD)를 사용하였다. 측정부의 기하학적 형상으로는 반경 $R=25$ mm, 원추각 $\beta=0.04$ rad의 원추원판형을 채용하였으며 측정시 원추와 원판과의 간격은 $d=0.05$ mm로 일정하게 유지하였다.

우선 정상유동특성의 전단속도 의존성을 조사하기 위해 시간 t 에 따라 전단속도를 $\dot{\gamma} = 0.025 \sim 1000$ 1/s의 범위에서 단계적으로 증가시키면서 이에 대한 점도 및 제1법선 응력차를 측정하였다. 다음으로 고분자 용액의 선형거동이 인정되는 작은 크기의 일정한 스트레인 진폭 $\gamma_0 = 0.1$ 을 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 측정함으로써 동적점탄성의 각주파수 의존성을 파악하였다. 이때 각주파수는 $\omega = 0.025 \sim 100$ rad/s의 범위에서 단계적으로 증가시켰다. 끝으로 과도적 유동특성의 시간의존성을 조사하기 위해 정지상태의 시료에 시간 $t = 0$ 에서 일정한 전단속도 $\dot{\gamma}$ 를 갑자기 부가하여 시간경과에 따른 전단응력 성장계수 및 제1법선응력차 성장계수를 측정하였다. 이때 전단속도 $\dot{\gamma}$ 는 시료의 선형거동이 인정되는 범위내의 매우 작은 크기의 값을 부가하였다. 이상의 모든 실험에서 측정 온도는 $T = 20$ °C로 일정하게 유지하였으며 시료가 온도 평형상태에 도달하였음을 확인한 후 측정을 실시하였다.

결과 및 토론

Fig. 1 및 Fig. 2는 각각 $M_w=2 \times 10^6$ 의 3wt% PEO수용액에 대해 정상류점도와 동적점도, 복소점도 간의 상관성 및 제1법선응력차와 저장탄성률간의 상관성을 제시한 몇 가지 대표적 관계식들을 중첩시켜 도시한 것이다. 각 그림으로부터 기존의 연구결과와 마찬가지로 Cox-Merz법칙 및 Laun의 법칙의 적용성이 가장 우수함을 알 수 있다.

Fig. 3은 (11)식에 의해 실험으로부터 구해진 비선형 스트레인 척도와 이론적으로 유도된[(8)식] 비선형 스트레인 척도를 비교·도시한 것이다. 변형량이 $\gamma < 1$ 의 범위에서는 양자가 서로 잘 일치하지만 $\gamma > 1$ 의 범위에서는 이들 사이에 편차가 발생한다. 즉 이론적으로 유도된 비선형 스트레인 척도는 일정치[$S_{12}(\gamma)=1$]를 유지하고 있는 반면 실험적으로 구해진 비선형 스트레인 척도는 $\gamma=3$ 정도에서 최대치에 도달한 후 그 이상의 영역에서는 변형량이 증가함에 따라 점차 감소하는 거동을 나타낸다.

한편 Fig. 4는 $M_w=2 \times 10^6$ 의 4wt% PEO수용액의 비선형 스트레인 척도와 (10)식으로부터 계산된 비선형 스트레인 척도를 비교한 것이다. $k=2.5$ 의 경우 이들 양자간의 관계는 서로 잘 일치하고 있다. 즉 k 값을 적절히 선정하면 (10)식이 만족됨을 알 수 있다. 이로부터 (5)식에 의해 정상류점도 측정데이터로부터 제1법선응력차 계수를 예측할 수 있을 것으로 판단된다.

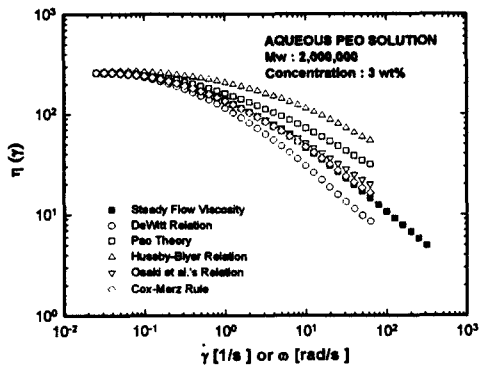


Fig. 1. Comparison of steady flow viscosity with various relationships for 3wt% aqueous PEO solution ($M_w=2 \times 10^6$).

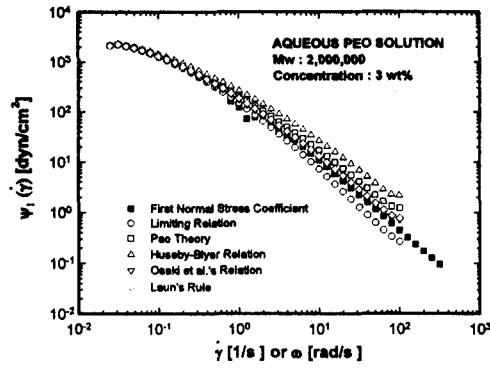


Fig. 2. Comparison of first normal stress coefficient with various relationships for 3wt% aqueous PEO solution ($M_w=2 \times 10^6$).

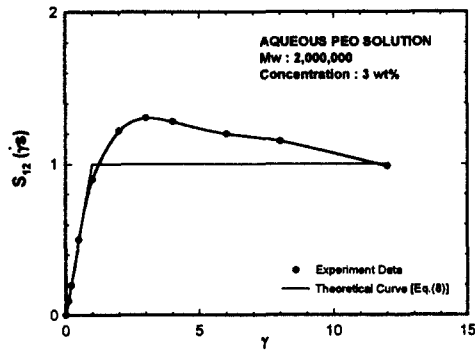


Fig. 3. Comparison of experimentally obtained nonlinear strain measure with theoretical curve [Eq.(8)] for 3wt% aqueous PEO solution ($M_w=2 \times 10^6$).

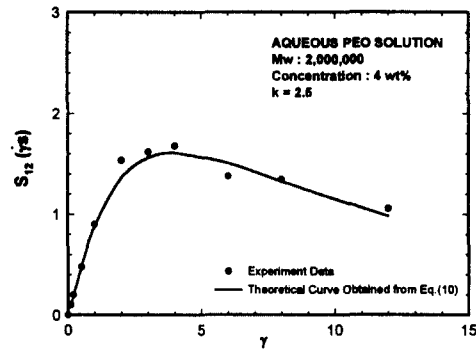


Fig. 4. Experimental $S_{12}(\gamma)$ function, fitted with Eq.(10) for 4wt% aqueous PEO solution ($M_w=2 \times 10^6$).

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] H.M.Laun, *J.Rheol.*, **30**, 459 (1986).
- [5] W.Gleissle, *Proc. 8th Int. Conf. Rheol.*, p.457, Naples (1980).
- [6] M.Doï, S.F.Edwards, *J.Chem.Soc., Faraday Trans. II*, **74**, 1789, 1802, 1818 (1978) ; **75**, 38 (1979).
- [7] M.Doï, S.F.Edwards, "*The Theory of Polymer Dynamics*", Oxford University Press, Oxford, 1986.
- [8] P.J.R.Lebians, J.Sampers and H.C.Booij, *Rheol.Acta*, **42**, 152 (1985).
- [9] M.H.Wagner, *Rheol.Acta*, **15**, 136 (1976).