

점탄성 액체의 대진폭 진동유동거동에 대한
Doi-Edwards 구성방정식의 적용성 평가

장갑식 · 송기원
부산대학교 공과대학 섬유공학과

Large Amplitude Oscillatory Shear Flow Behavior of Viscoelastic Liquids :
Application of a Doi-Edwards Constitutive Equation

Gap-Shik Chang and Ki-Won Song
Dept. of Textile Eng., Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

서론

진동전단변형을 시료에 부여하여 그 응답을 측정하는 동적 전단실험은 고분자 물질의 점탄성 거동을 평가하기 위한 기본적인 실험 방법중의 하나이다. 이때 가해주는 변형의 진폭이 작은 경우에는 일반적인 선형 점탄성 이론으로부터 그 거동을 해석할 수 있다. 그러나 주어지는 변형의 진폭이 증가하게 되면 얻어지는 비선형 응력파형은 일정한 주기를 갖는 비정현파로 나타나며, 변형과 응력간의 Lissajous 곡선은 완전 타원체로부터 벗어난 형태를 갖는 비선형 점탄성 거동을 보이게 된다[1].

대변형하에서의 이러한 비선형 점탄성 거동에 대한 연구는 크게 선형 영역의 임계 변형량인 선형응답한계 결정, 비선형 점탄성 함수의 변형량 및 각주파수의존성 파악, 비선형 점탄성 거동을 예측할 수 있는 구성방정식의 적용성 평가 등으로 진행되고 있다[2-4]. 특히 최근에는 대진폭 진동전단 변형시 발생하는 비선형 점탄성 거동의 비주기성 현상에 대해 고찰한 연구도 보고되고 있다[5,6].

문헌조사에 의하면 대진폭 진동전단 변형시에 발생하는 비선형 점탄성 거동을 예측하기 위한 Doi-Edwards 구성방정식의 적용성에 대한 연구 결과는 다른 구성방정식을 채용한 연구에 비해 상당히 희소함을 알 수 있다.

Pearson과 Rochefort[7]는 대진폭 진동전단 변형하에서 분자량분포가 좁은 polystyrene 용액의 비선형 점탄성 거동을 평가하였으며, Doi-Edwards 구성방정식을 사용하여 선형응답한계 및 비선형 완화거동을 예측하였다.

Reimers와 Dealy[8]는 응력파형의 Fourier 변환을 통해 구해진 비선형 점탄성 함수(nonlinear viscoelastic functions)를 Wagner 및 Doi-Edwards 구성방정식을 이용하여 3차원적인 관점에서 해석하였다.

본 저자들은 이전 연구에서 대진폭 진동전단변형 하에서 발생하는 비선형 점탄성 거동을 응력파형의 Fourier transform 해석을 통해 파악하였으며[9], Wagner 구성방정식을 도입하여 비선형 점탄성 거동을 기술하기 위한 이론적인 접근을 시도하였다[10].

본 연구에서는 이러한 연구내용을 바탕으로 Doi-Edwards 구성방정식을 사용하여 대변형 하에서 발생하는 고분자 액체의 비선형 점탄성 거동을 예측하고 그 적용성에 대해 검증하였다. 그리고 동적점탄성의 선형성이 인정될 수 있는 임계 변형량인 선형 점탄성 응답한계를 이론적으로 결정하여 실험결과와 비교·검토하였다.

이론적 배경

Doi와 Edwards[11]는 고분자 사슬을 이루는 요소를 Rouse 이론[12]에서와 같이 bead-spring으로 구성된 자유연결형 사슬(freely-jointed chain)로 가정하고, 고분자 사슬의 엉킴구조는 Edwards[13]가 제안한 이웃 분자사슬의 구속에 의한 위상학적 제약 조건인 관형 모델로 설정하고 관 내부에서의 사슬운동은 de Gennes[14]의 사동 개념을 일시적인 망상에 대한 고무 탄성론에 도입하여 구성 방정식을 분자론적 입장에서 유도하였으며 그 결과는 다음과 같다.

$$\sigma_{ij} = \int_{-\infty}^t m(t-t') Q_{ij}(t, t') dt' \tag{1}$$

$$m(t, t') = \sum_{p, \text{ odd}} \frac{G_i}{\lambda_i} \exp\left[-\frac{(t-t')}{\lambda_i}\right] \tag{2}$$

$$Q_{ij}(t, t') = \left\langle \frac{(\mathbf{E} \cdot \mathbf{u})_i (\mathbf{E} \cdot \mathbf{u})_j}{|\mathbf{E} \cdot \mathbf{u}|^2} \right\rangle \tag{3}$$

여기서 $m(t, t')$ 는 기억함수(memory function), Q_{ij} 는 유니버설 텐서(universal tensor), \mathbf{E} 는 변형 구배 텐서(deformation gradient tensor), \mathbf{u} 는 단위 텐서이다. 그리고 G_i 와 λ_i 는 각각 다음과 같이 정의되어 진다.

$$G_i = \frac{8 G_N^0}{\pi^2 i^2} \tag{4}$$

$$\lambda_i = \frac{\lambda_d}{i^2} \tag{5}$$

여기서 G_N^0 는 평탄 탄성률(plateau modulus), λ_d 는 최장 완화시간(longest relaxation time)이다.

한편 $Q_{ij}(t, t')$ 는 (3)식과 같은 Doi와 Edwards가 제시한 형태로 사용하기에는 계산이 복잡하기 때문에 일반적으로 다음과 같은 근사적인 관계식을 사용하였다[15].

$$Q_{ij}(t, t') \approx \frac{B_{ij}}{1 + \frac{1}{5} \gamma^2(t, t')} \tag{6}$$

여기서 $\gamma = \gamma_0 \sin \omega t$ 의 진동 전단변형을 물질에 부여하면 $r(t, t')$ 는 (7), (8)식과 같이 주어진다.

$$\gamma(t, t') = \gamma_0 [\sin \omega t - \sin \omega t'] \quad t' > 0 \tag{7}$$

$$\gamma(t, t') = \gamma_0 \sin \omega t \quad -\infty < t' < 0 \tag{8}$$

이러한 관계식으로부터 실제 고분자 액체의 비선형 거동을 예측하기 위해서는 G_N^0 과 λ_d 의 값이 필요하다. 이는 Graessley[16]가 Doi-Edwards 이론으로부

터 유도한 관계식을 이용하여 결정할 수 있다. 그러나 본 연구에서 사용한 고분자 시료처럼 분자량분포가 넓은 경우에는 이러한 관계식이 잘 일치하지 않으므로 G_N^0 와 λ_d 의 값은 선형 점탄성 함수로부터 실험적으로 결정하였다.

위에서 설명한 바와 같이 (2), (6)식을 (1)식에 대입하여 적분하면 대진폭 진동 전단변형 하에서 시간에 대한 응력파형을 예측할 수 있다. 이때 적분은 일반적인 방법으로는 계산할 수 없으므로 Gauss-Kronrod 방법을 사용하여 수치적분을 실시하였다.

실험

고분자로 Aldrich Chemical Co.(USA)에서 시판되는 중량 평균 분자량 $M_w=2 \times 10^6$, 4×10^6 의 poly(ethylene oxide)[이하 PEO로 표기함]를 선정하였다. PEO의 용매로는 증류수를 사용하였으며 농후용액을 제조하였다. 응력파형의 검출에는 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.

대진폭 진동전단변형 하에서 Doi-Edwards 구성방정식의 적용성을 평가하기 위해 각주파수 ω 와 스트레인 진폭 γ_0 를 일정하게 유지하면서 $\gamma = \gamma_0 \sin \omega t$ 의 정현적 진동 전단변형을 시료에 부가하여 시간 t 에 따른 응력파형을 검출하였다. 이때 스트레인 진폭은 선형 및 비선형 거동을 모두 평가할 수 있도록 다양한 범위의 크기를 부여하여 실시하였다.

또한 Doi-Edwards 구성방정식의 계산시에 필요한 평탄 탄성을 및 최장 완화 시간을 결정하기 위해 선형성을 나타내는 작은 스트레인 진폭 하에서 저장탄성을 및 손실탄성률의 각주파수 의존성을 파악하였다. 측정온도는 모든 실험조건에서 20 °C로 일정하게 유지하였다.

결과 및 고찰

Fig. 1은 분자량 $M_w=2 \times 10^6$ 의 3wt% PEO 수용액에 대해 각각 스트레인 진폭 $\gamma_0=0.1$ 및 $\gamma_0=10$ 에서 측정된 Lissajous 곡선과 Doi-Edwards 구성방정식으로부터

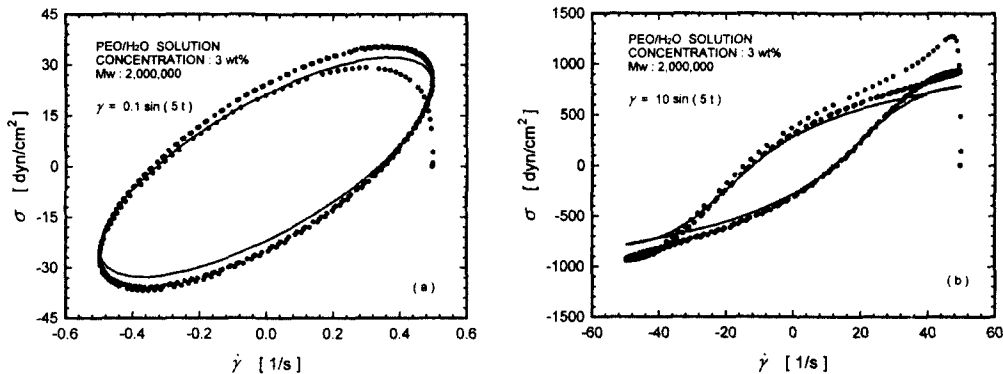


Fig. 1. Experimentally measured Lissajous curves (closed circles) for 3wt% aqueous PEO solution ($M_w=2 \times 10^6$) compared with the predictions (solid curves) using a Doi-Edwards constitutive equation at strain amplitudes of (a) 0.1 and (b) 10.

예측된 결과를 비교하여 나타낸 것이다(각주파수는 양자 모두 $\omega=5$ rad/s). 선형 점탄성 거동을 보이는 작은 변형에서와 마찬가지로[Fig. 1 (a)] 비선형 거동을 보이고 있는 대변형 하에서도[Fig. 1 (b)] Doi-Edwards 구성방정식으로부터 계산된 값이 실험적으로 측정된 값보다 다소 낮게 나타나고 있다.

Fig. 2는 분자량 $M_w=4 \times 10^6$ 의 3wt% PEO 수용액에 대해 각각 스트레인 진폭 $\gamma_0=0.1$ 및 $\gamma_0=10$ 에서 측정된 Lissajous 곡선과 Doi-Edwards 구성방정식으로부터 예측된 결과를 비교하여 나타낸 것이다(각주파수는 양자 모두 $\omega=0.1$ rad/s). Fig. 1과는 달리 Doi-Edwards 구성방정식의 적용성이 선형 및 비선형 점탄성 영역 모두에서 우수하게 나타나고 있다.

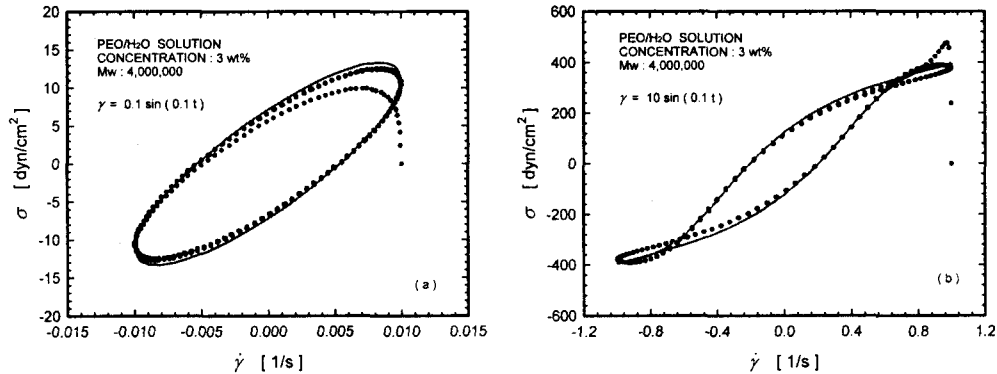


Fig. 2. Experimentally measured Lissajous curves (closed circles) for 3wt% aqueous PEO solution ($M_w=4 \times 10^6$) compared with the predictions (solid curves) using a Doi-Edwards constitutive equation at strain amplitudes of (a) 0.1 and (b) 10.

참고문헌

- [1] K.W.Song and G.S.Chang, *Korean J. Rheol.*, **10**, 173 (1998).
- [2] R.J.J.Jongschaap, K.H.Knapper, and J.S.Lopulissa, *Polym.eng.Sci.*, **18**, 788 (1978).
- [3] D.R.Gamota, A.S.Wineman, and F.E.Filisko, *Trans.Soc.Rheol.*, **37**, 919 (1993).
- [4] J.A.Yosick, A.J.Giacomin, and P.Moldenaers, *J.Non-Newt.Fluid Mech.*, **70**, 103 (1997).
- [5] J.G.Oakley and A.J.Giacomin, *Polym.Eng.Sci.*, **34**, 580 (1994).
- [6] S.A.Prost-Domasky and B.Khomami, *Rheol.Acta*, **35**, 211 (1996).
- [7] D.S.Pearson and W.E.Rochefort, *J.Polym.Sci.:Polym.Phys.Ed.*, **20**, 83 (1982).
- [8] M.J.Reimers and J.M.Dealy, *J. Rheol.*, **42**, 527 (1998).
- [9] G.S.Chang and K.W.Song, *Theories and Applications of Rheology*, **4(1)**, 62 (2000).
- [10] G.S. Chang and K.W.Song, *Theories and Applications of Rheology*, **4(2)**, 3 (2000).
- [11] M.Doï and S.F.Edwards, *J.Chem.Soc.Faraday Trans.II*, **74**, 1789, 1802, 1818 (1978).
- [12] P.E.Jr.Rouse, *J.Chem.Phys.*, **21**, 1272 (1953).
- [13] S.F.Edwards, *Proc.Phys.Soc.*, **92**, 9 (1967).
- [14] P.G.de Dennes, *J.Chem.Phys.*, **55**, 572 (1971).
- [15] R.G.Larson, "Constitutive Equations for Polymer Melts and Solutions", Butterworth Publishers, Boston, 1988.
- [16] W.Graessley, *J.Polym.Sci.:Polym.Phys.Ed.*, **18**, 27 (1980).