

Rotational Rheometry (I)

- Rheology의 기본 개념 -

박 정 옥

1. 서 론

유변학(流變學, Rheology)이란, “물질의 유동(flow)과 변형(deformation)”을 다루는 학문이다. 그런데 물질이 흐르거나 변형하는 양상과 정도는 힘을 가하는 방법 및 크기에 의존함은 물론, 물질의 화학적/물리적 구조와 측정방법, 온도 등의 외부 환경에 따라 변하는 특성이다. 이러한 유변물성은 생산/가공 특성 외에도 완제품으로 성형된 이후의 제품 성능에 까지 크게 영향을 미치기 때문에, 유변학은 이들 구조-물성-가공/성형 특성-제품 특성을 연결하여 주는 매우 중요한 역할을 한다. 결국 어떠한 재료를 가공하고자 할 때, 또는 이미 성형된 제품의 강성, 내충격성, 내열성 등을 예측하여 분자설계를 하고자 할 때는 그 물질의 유변물성(rheological property)을 잘 이해해야만 한다.

이와 같은 유변물성을 측정하기 위하여 이용되는 기기를 rheometer라고 하며, 따라서 이에 대한 기본적인 이론이 rheometry가 된다. 그런데 rheometer를 이용할 때, 얻고자 하는 유변물성에 따라서 capillary rheometer, rotational rheometer, 또는 extensional rheometer 중에서 선택하여 사용하게 된다. 한편 유변학은 그 연구대상에 따라 고분자 유변학(Polymer rheology) 외에도 Food rheology, Biorheology, Suspension/Emulsion rheology, Lubricant rheology, Cement rheology 등으로 구분할 수 있다. 그러나 본 강좌에서는 그 대상을 재료면에서는 고분자에, 기기면에서는 rotational rheometer에, 그리고 분자이론 [Doi and Edwards, 1986]이 아니라 현상학적인 측면에 국한하여 논의하고자 한다.

고분자 물질은 우선 분자량이 매우 크고, 분자량이 서로 다른 분자가 섞여 있으므로 분자량 분포가 존재한다는 점에서 일반적인 저분자량 물질과 크게 다르다[Flory, 1953; Sperling, 1992]. 분자 중의 어느 일부분과 관련된 움직임은 상대적으로 짧은 시간에 관찰할 수 있지만, 분자

전체의 움직임을 관찰하기 위해서는 오랜 시간을 기다려야 하는 경우도 많다. 이와 같이 고분자의 rheology는 분자량 및 분자량 분포와 시간 외에도 분자구조와 조성, 배향정도, 용매, 압력, filler, 온도와 morphology 등에 의존한다.

본 강좌에서는 고분자 물질의 rheological property에 관련된 기본 개념을 논한 뒤, 이러한 유변물성을 측정하기 위하여 rheometry에서 사용되는 제반 technique에 대하여 설명하기로 한다. 이러한 실험결과로 얻어지는 정보와 분자구조와의 관계 등에 대해서도 일부 다루고, 더욱 깊은 논의나 유변물성 측정의 응용 및 문제 해결 예시 등은 다음편에서 다루기로 한다.

2. Rheology의 기본 개념

2.1 변형의 종류

2.1.1 인장(Extension)

세 변의 길이가 각각 a, b, c인 직육면체 모양의 물체에 그림 1과 같은 방향으로 힘을 가하여 길이가 각각 a', b', c'인 새로운 모양의 직육면체로 변형시켰다고 하자.

이 때 변형 전·후의 부피가 일정하다면, 이러한 물질은 “incompressible”하다고 한다[Panton, 1984]. 만일 부피



박정옥

1975 서강대학교 화학과(B.S.)
 1978 서강대학교 화학과(M.S.)
 1976~ 한국과학기술연구소(KIST)
 1979.3 화학공정연구실
 1986 Carnegie Mellon University
 화학과(Ph. D.)
 1987.1~ 럭키기술연구원 고분자 연구소
 현재 책임연구원

Rotational Rheometry for Polymeric Materials (I) : Basic Concepts in Rheology

(주)럭키기술연구원 고분자연구소(Jeong Ohk Park, Lucky Research Park, Petrochemicals and Polymers, P. O. Box 108, Yusung, Taejon, 305-343, Korea)

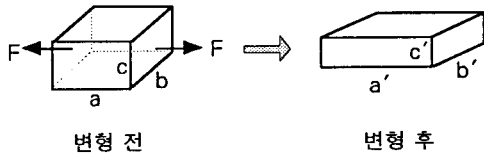


그림 1. 인장(extension)에 의한 변형.

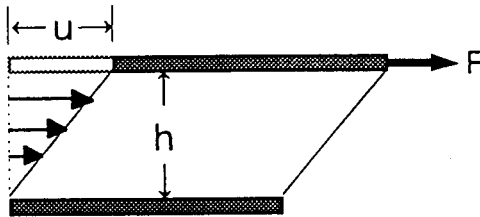


그림 2. 전단(shear)에 의한 변형.

에 변화가 없다면 인장에 의하여 힘을 받은 방향으로 길이가 늘어났으므로($a' > a$), 다른 두 방향으로의 길이는 감소하여야 한다. 즉 $V'/V = a'b'c'/abc = 1$ 이다. 이 때 늘어난 길이의 분율(ϵ)을 “strain”이라고 부른다.

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{a'}{a} - 1 = \epsilon \quad (1)$$

또한, 길이가 감소한 방향의 변형을 $\Delta b/b = \Delta c/c = \mu$ 이라고 할 때, $|\mu/\epsilon|$ 의 비, 즉 늘어난 길이와 줄어든 길이의 비를 “Poisson's ratio”, ν 라고 정의한다. 그런데 incompressible material에서 $a'/a = bc/b'c' = (1 - \mu)^2 = 1 + \epsilon$ 이므로, ϵ 과 μ 가 매우 작을 때(즉 변형이 조금만 일어났을 때), $\epsilon \approx -2\mu$ 가 된다. 즉 부피변화가 없는 아주 작은 인장실험에서, 늘어나는 길이는 줄어드는 길이 변형의 2배가 되고, Poisson's ratio는 1/2이다.

2.1.2 전단(Shear)

윗면의 면적이 A이고 높이가 h인 직육면체의 윗면에 그림 2와 같은 방향으로 힘을 가하여, 밑면은 고정된 상태에서 높이에 변화없이 윗면이 u만큼 이동하였다고 하자.

이와 같은 형태의 변형을 전단(shear)이라고 하며, 특히 변형 전·후에 부피변화가 없고 또한 물체 내의 모든 분자가 동일한 방향으로만 이동하였을 때를 단순전단(simple shear)이라고 한다. 전단실험에서 변형의 크기(shear strain 또는 strain)는 γ 로 표시하며,

$$\gamma = \frac{u}{h} = \frac{\text{힘을 받은 면의 이동 거리}}{\text{높이}}$$

로 정의된다.

한편, 변형을 일으키기 위해 가해진 힘의 크기를 면적으로 나눈 값, 즉 단위면적당 받은 힘을 “응력(stress)”이라

고 정의하며, 유변학에서는 σ 로 표시하고, 그 단위는 dyne/cm^2 또는 $\text{N/m}^2 (= \text{Pa})$ 등을 사용한다.

2.2 물질의 유변학적 분류

이상에서와 같이 σ 의 응력을 받아 ϵ (인장실험) 또는 γ (전단실험)만큼의 변형을 일으킬 때, 응력과 변형과의 관계가 여러가지 형태로 나타날 수 있다. 그런데, 유변학에 있어서 가장 기초적인 물질이 되는 것은 탄성(elasticity)과 점성(viscous property)이라고 할 수 있으며, 물질에 따라 또는 조건에 따라서 점성과 탄성이 별도로 또는 동시에 나타날 수 있기 때문에, 이들의 변화하는 현상을 밝히고, 이를 이용하여 제품특성을 예측하고 재료를 설계할 수 있도록 하는 것이 rheology와 rheometry의 목적이라 할 수 있다.

2.2.1 선형 탄성체(Linear elastic material 또는 Hookean solid)

선형 탄성체는 힘을 받았을 때 변형을 일으키는 정도가 가해진 힘에 비례하는 물체를 말한다. 힘 F가 인장(extension) 방향으로 가해져서 ϵ 만큼의 변형을 일으켰을 때(즉 길이가 원래보다 $1 + \epsilon$ 배만큼 늘어났을 때), stress(σ)와 변형(ϵ) 사이에

$$\sigma = E\epsilon \quad (2)$$

의 관계가 성립하게 되는 물체를 말한다. 이때 비례상수 E는 “Young's Modulus”(또는 “tensile modulus”)라고 불리운다. 만일 힘을 전단(shear) 방향으로 가해서 γ 만큼의 변형을 일으킨다면

$$\sigma = G\gamma \quad (3)$$

이고, 비례상수 G는 “shear modulus”라고 불리운다. 식(2)와 식(3)에서 볼 때, modulus가 큰 물질은 동일한 stress에 대해 변형이 작게 일어나므로, ‘modulus는 변형에 대해 저항하는 척도’가 되며, stress와 마찬가지로 modulus도 dyne/cm^2 또는 $\text{N/m}^2 (= \text{Pa})$ 등의 단위를 갖는다. 선형탄성체의 경우 가해진 응력의 크기에 관계 없이 modulus는 항상 일정하다.

물체가 탄성체로서 작용할 때는 변형에 따른 에너지(또는 일)가 모두 물체 내에 저장되었다가 힘을 제거한 후에 다시 회복된다. 물체 자체의 길이나 모양도 원래대로 돌아간다.

고분자가 아주 아주 작은 변형을 일으키는 범위 내에서는 탄성체처럼 작용할 수 있는데, 구체적으로 다음과 같은 경우를 들 수 있다[Markovitz, 1980].

- (1) 유리전이 온도(T_g)나 녹는 점(T_m) 이하에서 모든 고분자.
- (2) T_g 부근을 제외한 모든 온도 범위 내에서의 가교된 고분자.
- (3) T_g 보다 훨씬 높은 온도에서 선형 또는 가지달린 고분자가 isotropic compression 상태에 있을 때.

- (4) 힘을 받기 시작한 초기의 고분자.
 - (5) 작은 stress를 받을 때의 농도 진한 suspension.
- 일반적으로 선형탄성체의 경우, tensile modulus(E)와 shear modulus(G) 사이에는

$$E \approx 3G \quad (4)$$

의 관계가 성립한다.

2.2.2 선형 점성유체(Linear viscous 또는 Newtonian fluid)

유체의 특성은 힘을 받았을 때 유체가 어떤 속도로 흐르는가를 하는 것을 통하여 규명할 수 있다. 만일 σ 의 전단응력 (shear stress)을 받아서 어떤 물체가 $dy/dt = \dot{\gamma}$ 의 전단속도로 흐르고, 이때 선형의 비례관계가 성립한다면,

$$\sigma = \eta(dy/dt) = \eta \dot{\gamma} \quad (5)$$

의 관계가 성립하고, 유동에 대한 저항의 척도가 되는 비례상수를 “점도(viscosity, η)”라고 부른다. 이때 유속의 변화에 무관하게 점도가 일정한 값을 항상 유지할 때, 이러한 물체를 선형 점성체 또는 Newton 유체라고 부른다. 고분자에 있어서는 다음의 경우에 Newton 유체의 성질을 나타낸다.

- (1) 묽은 농도의 suspension 대부분.
- (2) 전단 속도(shear rate)가 작은 범위내에서의 진한 suspension.
- (3) 선형 또는 가지달린 고분자 및 이들의 용액이 T_m 이나 T_g 보다 높은 온도에서 아주 낮은 속도로 흐를 때. 점도는 $\text{dyne} \cdot \text{sec}/\text{cm}^2 (= \text{g}/\text{sec}/\text{cm} = \text{Poise})$ 또는 $\text{N} \cdot \text{sec}/\text{m}^2 (= \text{Pa} \cdot \text{sec})$ 의 단위를 가지고, $1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 는 10 Poise 와 같다. 또한 식(5)에서 얻어지는 점도 η 를 유체의 밀도로 나누었을 때를 “kinematic viscosity”라고 부르며, 이것은 $\text{cm}^2/\text{sec} (= \text{Stokes})$ 의 단위를 갖는다.

2.2.3 고무 탄성체(Rubber or nonlinear elastic material)

선형 탄성체의 경우에는 주어진 힘과 변형사이에 선형관계가 있음을 위에서 살펴 보았다. 그러나 어떠한 경우에는 변형이 아주 커질 때까지 회복이 가능(즉 large recoverable deformation)하면서도 변형의 크기가 힘의 크기에 비례하지 않는다. 이러한 비선형 탄성체, 즉 고무 탄성체의 특징은

- (1) 길이가 원래의 5~10배 정도나 늘어난 변형 후에도 힘을 제거하면 원래 길이로 돌아가고,
- (2) 갑자기 늘었을 때 온도가 상승하며,
- (3) 힘을 가한 상태에서 가열하면 길이가 줄어 들고,
- (4) 변형에 소요되는 힘이 매우 작을 뿐 아니라,
- (5) normal stress 효과가 있다.

고분자의 경우에는 equilibrium deformation 조건 하에서 다음의 물질이 고무 탄성체의 특성을 보인다.

- (1) 가교밀도가 낮은 재료가 T_g 보다 높은 온도에 놓였을 때,
- (2) 어떤 AB block 공중합체가 $T_g < T < T_m$ 의 온도 범위에 있을 때,
- (3) 결정체(crystallite)가 있는 고분자 gel 중 일부분

고무 탄성체가 equilibrium deformation을 전체로 한 것은 그 변형 특성이 시간의 함수이기 때문이다. 일반적으로 변형이 평형에 도달하기 위해서는 오랜 시간이 걸리기 때문에 고무 탄성체의 해석에는 논란이 많다.

통계역학적인 입장에서 고무 탄성체의 분자론을 전개하면, 작은 응력에 의해 작은 변형이 일어난다는 범위에서 고무의 modulus는

$$E = 3\rho RT/M_c \quad (6)$$

로 표현되며, 여기서 ρ , R , T 및 M_c 는 각각 재료의 밀도, 기체상수, 온도 및 가교점 간의 분자량을 나타낸다. 따라서, M_c 가 작을수록, 즉 가교점 간의 분자량이 작고 따라서 가교밀도가 클수록 modulus는 커진다.

2.2.4 점탄성체(Viscoelastic material)

거의 대부분의 고분자 물질은 분자량이 매우 크고, 분자량에도 분포가 존재하기 때문에, 외부로부터 가해진 힘에 대해 대응하는 chain segment가 주어진 시간, 온도 및 속도에 따라 다르게 된다. 즉, 짧은 시간이나 낮은 온도 등에서는 분자 중의 작은 일부(segment)만 움직이기 때문에 고체처럼 작용하지만, 긴 시간이나 높은 온도 등에서는 분자 전체가 움직이게 되어 유체의 특성을 갖는다. 이와 같이 조건에 따라서 탄성체와 점성체의 특성을 각각 또는 동시에 가질 수 있기 때문에, 고분자 물질의 유변 물성은 대부분 점탄성론에 의해 설명된다.

점탄성체의 대표적인 특징은 유변물성이 시간의 함수로 나타난다는 것이다. 그런데, 응력(stress)이나 변형(또는 변형 속도)이 매우 낮은 경우에는, 응력의 크기나 변형(또는 변형속도)이 변하여도, 유변물성의 시간에 따른 변화 양상이 동일하지만(선형 점탄성체), 응력이 크거나 변형(속도)이 큰 경우에는 유변물성이 단지 시간의 함수일 뿐만 아니라 비선형의 특징을 갖게 된다(비선형 점탄성체). 비선형 점탄성체가 보여 주는 대표적인 특징은 다음과 같다 [Markovitz, 1980; Larson, 1964; Bohme, 1987].

- (1) 변형의 크기가 한계치보다 커지면 modulus는 strain 증가에 따라 감소한다. 즉 변형이 클수록 강도가 떨어진다.
- (2) 점도가 전단속도의 증가에 따라 변한다. 이와 같이 물체의 유동현상이 가해진 힘에 비례하지 않는 경우는, 가해진 응력, 변형(또는 변형속도)이 큰 상태에서
 - 1) 고분자 용융체
 - 2) 농도가 매우 진한 고분자 용액

- 3) 농도는 낮더라도 분자량이 매우 큰 물질이 녹아 있는 용액
- 4) 농도가 매우 높은 suspension 등을 예로 들 수 있다.
- (3) 응력이나 전단속도가 커지면, 용융체(melt)가 작은 구멍을 빠져 나올 때, 용융체의 굽기가 증가한다. 이러한 die swell 현상은 전단속도가 클수록 그 정도가 심해지고, 전단 속도가 더 커지면 용융체 표면이 울퉁불퉁해지는 melt fracture 현상까지도 보이게 된다.
- (4) 비선형 점탄성체에 막대기를 넣고 회전 시키면 Newtonian 유체와 반대로 막대 주위로 유체가 모여들어, 막대 부근에서 유체의 높이가 최대가 된다 (Weissenberg effect).
- (5) 단면이 원형이 아닌 관을 흘러내릴 때 vortex flow 를 보인다.
- (6) 회전하는 구(sphere) 주위의 비선형 점탄성체는 구와 같은 방향으로 회전하며, 이것은 Newton 유체와 반대 방향이다.

3. Rotational Rheometry에 이용되는 실험 Technique

3.1 Rotational Rheometer의 기본 구조

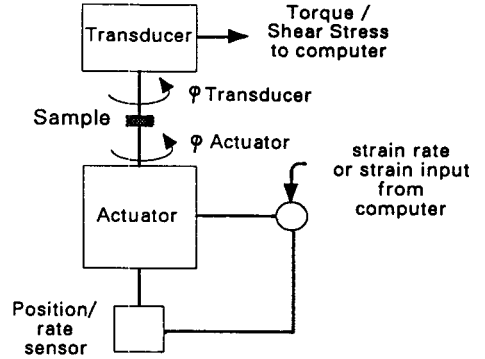
서론에서 언급한대로, Rheometer에는 Capillary Rheometer, Rotational Rheometer, Extensional Rheometer, Slit Die Rheometer 등 여러가지가 있다[Han, 1976, 1981]. 그러나, 이들 대부분은 그 실험 technique 및 거기에서 얻어지는 정보가 극히 국한되어 있으므로, 특별한 용도를 제외하고는 Rotational Rheometer가 가장 광범위하게 쓰인다.

Rheometer에는 그림 3에 보인 바와 같이, 가해주는 응력을 조절하면서 그에 따른 변형의 크기 또는 전단속도를 측정하는 종류(stress controlled rheometer)와, 변형의 크기 또는 전단속도를 조절하면서 그에 대응하는 응력의 변화를 측정하는 종류(strain controlled rheometer)의 두 가지가 있다. 물론 동일한 기기 내에서 두 가지 방법을 다 채택할 수 있게 되어 있는 종류도 있다.[Berry, et al., 1989 ; Nakamura, et al., 1984]

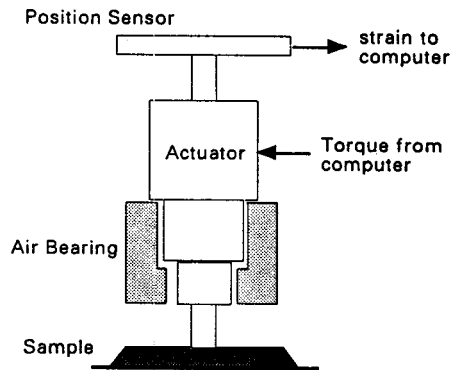
Rotational rheometer에서는 actuator나 torque transducer의 inertia라든가 기기 자체의 compliance가 측정결과에 크게 영향을 미칠 수 있기 때문에 [Schmidt and Frank, 1994 ; Bohme and Stenger, 1990], 정확한 유변물성을 얻기 위해서는 test geometry 외에도 여러가지 실험 조건 선정에 주의하여야 한다.

3.2 Test Geometries

그림 4에 rotational rheometer에서 유체시료용으로 흔히 사용되는 여러가지 test geometry를 보이고, 각각에 대



(a) System setup of a strain controlled rheometer



(b) System setup of a stress controlled rheometer

그림 3. Rotational rheometer 의 기본 구조 [Schmidt and Frank, 1994].

구분	Cone & Plate	Parallel Plate	Concentric cylinder
구조			
Shear rate	$\dot{\gamma} = \frac{\Omega}{\alpha}$	$\dot{\gamma}_R = \frac{\Omega}{h} R$ (edge shear rate)	$\dot{\gamma} = \frac{R_1(\Omega_0 - \Omega)}{R_0 - R_1}$ $\Omega_1 \neq 0$: Searl system $\Omega_0 = 0$: Couette sys.
Viscosity	$\frac{3\alpha T}{2\pi R^2 \Omega}$	$\frac{3T}{2\pi R^3 \dot{\gamma}_R} \left(3 + \frac{d \ln T}{d \ln \dot{\gamma}_R} \right)$	$\frac{T(R_0 - R_1)}{2\pi R_1^2 (\Omega_0 - \Omega_1)}$

그림 4. Rheometry에서 유체시료용으로 많이 이용되는 test geometries.

하여 회전 속도가 Ω 이고 이에 대응하는 torque 가 T일 때 geometry dimension과 전단 속도 및 점도와의 관계식을 나타내었다.

3.2.1 원추 평판(Cone & Plate)

원추 평판 모양의 경우 cone의 각도(α)는 일반적으로 $1\sim 4^\circ$ 정도로 매우 작으며, 시료의 높이는 이 각도에 따라 결정되기 때문에 매우 낮고, 따라서 아주 작은 양의 시료로도 충분하다. 또한 시료의 inertia와 edge effect를 무시할 수 있는 조건에서는 시료 내의 모든 물질이 동일한 전단 속도로 움직이게 된다. 원추 평판은 non-Newtonian 특성이 강한 유체의 유변물성 측정에 특히 유용하다. 그러나, cone tip 주위에서는 시료의 높이가 매우 낮으므로, 큰 입자로 보강된 시료의 경우에는 적당하지 않다.

3.2.2 평행 평판(Parallel Plate)

Parallel plate의 경우에는, 전단 속도가 일정하지 않고 회전 축으로부터의 거리에 따라 증가한다. 따라서 plate의 가장자리에서 전단 속도가 최대이며, 따라서 시료 내의 모든 물질이 동일한 전단 속도 하에서 유동하지는 않게 된다. 일반적으로 평행 평판을 사용했을 때의 전단 속도란 plate 가장자리에서의 전단 속도를 말한다.

이와 같은 문제가 있음에도 불구하고, 평행 평판은 시료의 높이를 마음대로 조절할 수 있고, 원추 평판에서는 좁은 공간에 잘 집어 넣을 수 없는 시료라도 평행 평판에서는 쉽게 사용할 수 있다는 편리함 때문에 자주 사용된다. 또한, 시료를 제거하기가 쉬우므로 경화(crosslinking) 반응이 수반되는 시료인 경우에도 평행 평판이 흔히 사용된다.

3.2.3 동심축 원통관(Concentric Cylinder)

이 geometry에서는 시료와의 접촉 면적이 매우 넓기 때문에, 위의 두 경우에 비해 동일한 전단 속도에서 상대적으로 torque가 커진다. 따라서 점도가 매우 낮은 시료의 경우에 매우 유용하다. 회전하는 cylinder의 위치에 따라, 안쪽 cylinder가 회전하는 경우를 Searl geometry라고 하며, 바깥쪽 cylinder가 회전하는 경우를 Couette geometry라고 부른다. Searl system에서는 shear rate가 클 때 secondary flow가 발생하게 되지만, Couette system에서는 flow가 안정하다[Collyer and Clegg, 1988]. 어느 경우이든 회전 축으로부터 먼 곳, 즉 바깥 쪽 cylinder에 가까울수록 strain이 증가하는 단점이 있다. 다만, 두 cylinder 사이의 간격이 cylinder 반지름에 비해 매우 작은 경우에는 전단 속도가 거의 일정하게 되는데, 대부분의 제품이 이 점을 고려하여 $R_o/R_i \sim 1.01$ 이고, $h/R > 100$ 의 조건으로 만들어져 있다.

3.2.4 직육면체(Rectangular Bar)

이상의 경우는 모두 고분자 용융체(melt), 용액 또는 suspension이나 emulsion 등, 유체의 특성을 측정하고자 할 때 사용되는 geometry들이다. 유리 전이 온도나 녹는 점 이하의 고분자나 고무 등 점탄성 고체의 경우에는, 시편을 일정한 모양으로 잘라서 사용하게 된다. 이 때 시편의 크기는 rheometer의 모양에 따라 결정되지만, 시편의 두께에 비해 길이가 충분히 커야하도록 되어 있다.

길이가 L이고, 두께가 a, 폭이 b인 rectangular sample의 한 끝을 각도 ϕ 만큼 회전시킬 때 torque가 T라면, 이 시편의 shear modulus G는 $LT/\phi a^3 b$ 에 비례한다. 따라서 시편을 만들 때 균일한 두께를 가지게 하는 것이 중요하다.

3.3 실험 technique의 종류와 유변 물질

요즘의 상업용 rheometer는 대부분 computer와 연결되어 있으므로, 기기 control이나 data 해석이 computer를 통하여 이루어진다. 또한 여러가지 실험 technique들이 program되어 있으므로, menu에서 선택하여 사용하면 된다. 그림 5에 주로 사용되는 기본적인 몇 가지 technique을 도식적으로 나타내었다.

3.3.1 등속 전단 속도 실험(Constant shear rate experiment)

일정한 속도로 geometry를 회전시키면서 이에 따른 응력의 변화를 측정하는 방법이다. 이와 같은 조건에서 선형 탄성체는 시간에 따라 계속적으로 응력이 증가하며, 그 증가율이 매우 크다. 즉 일정한 속도로 전단을 일으키기 위해서는 계속적으로 더 큰 응력을 가하여야 한다. 그러나 선형 점성유체(Newtonian fluid)의 경우에는 일정한 크기의 응력만으로도 계속적인 등속 전단이 가능하다.

점탄성체의 경우에는 위 두 가지 특성을 모두 가지므로, 전단 속도가 낮을 때는 응력이 시간에 따라 증가하다가 결국 일정한 값에 도달하게 된다. 그러나, 전단 속도가 임계점을 지나면 비선형 점탄성 특성을 보이게 되어, 응력이 어떤 최대값을 지난 후 다시 감소하여 일정한 값을 갖는다. 이와 같이 최종적으로 안정한 값에 도달한 상태를 "steady state"라고 하며, 이 때의 응력을 전단속도로 나눈 것이 "steady state viscosity"가 된다. Steady state에서의 stress를 전단속도별로 plot한 것을 "flow curve"라고 하며, steady state viscosity를 plot한 것을 "viscosity curve"라고 한다. 그림 6에서 보인 바와 같이, 전단 속도에 따라서 점도가 변하는 물질을 non-Newtonian 유체라고 하며, 대

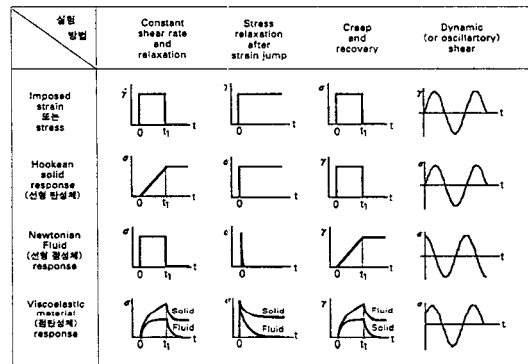


그림 5. Experimental techniques and comparative response of various materials.

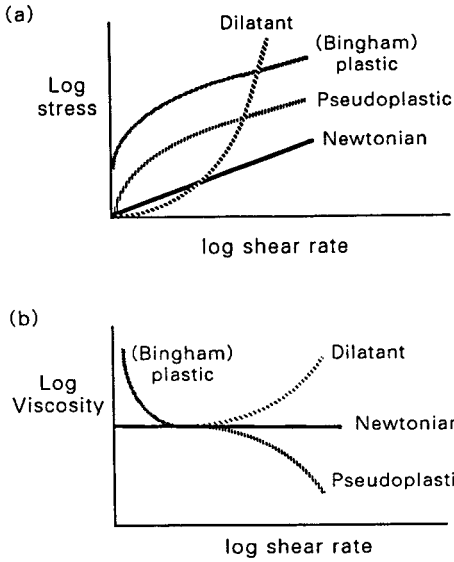


그림 6. 여러가지 non-Newtonian fluid. (a) flow curve, (b) viscosity curve

부분의 고분자 재료는 여기에 속한다. 그러나, non-Newtonian 유체라 하더라도, 아주 낮은 shear rate하에서는 점도가 일정하기 때문에 이를 “zero shear viscosity”라고 한다. Zero shear viscosity는 분자량(특히 무게 평균 분자량)에 따라 크게 변한다[Berry and Fox, 1968].

3.3.2 응력 완화 실험(Stress relaxation experiment)

응력완화 실험은 등속 전단에 의해 steady state 에 도달한 후에 전단을 중지시키고 응력의 변화를 측정하는 방법이나, strain jump를 주고 이에 따른 응력 변화를 관찰하는 방법이 있다(그림 5 참조). 어느 방법을 쓰더라도 동일한 유변물성을 얻게 되기 때문에 여기서는 strain jump 실험에 대하여만 논의하기로 한다.

Strain jump 실험은 어느 순간에 물체에 일정한 크기의 변형을 유도한 뒤, 이 변형을 유지하기 위해 필요한 힘이 시간에 따라 변하는 모양을 살펴보는 실험 방법이다. 선형 탄성체는 식(3)에서 보인 바와 같이 modulus가 일정하므로 stress는 처음부터 끝까지 일정한 값이다. 한편 선형 점성체는 초기에 큰 힘이 필요하지만 일단 변형을 일으키고 나면 그것을 유지하는데 더 이상의 힘이 필요하지 않다.

점탄성체의 경우에는 초기에 일정한 힘이 필요하고, 차차 감소하다가 결국 일정한 크기의 힘이 지속적으로 필요한 경우(점탄성 고체)와, 더 이상 응력을 가하지 않아도 변형이 유지되는 경우(점탄성 유체)의 두 종류가 있다. 그러나, 어느 고분자 재료든 항상 점탄성 고체이거나 점탄성 유체인 것은 없으며, 낮은 온도에서는 점탄성 고체로 작용하다가 온도가 높아지면 점탄성 유체로 작용하는 등, 그 특성이

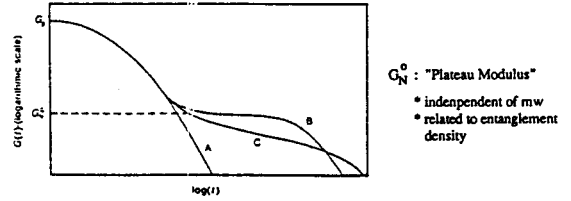


그림 7. 대표적인 선형 비결정성 고분자 점탄성체의 modulus. A : monodisperse polymer($M < M_c$), B : monodisperse polymer($M \gg M_c$), C : polydisperse polymer($M_w \gg M_c$) [Dealy and Wissbrun, 1990]

조건에 따라 변하게 된다.

점탄성 유체의 응력완화 거동을 shear modulus, 즉 $\sigma(t)/\gamma$ 의 변화로 나타내면 그림 7과 같아진다. 아주 짧은 시간영역에서는, 고분자 재료라도 유리(glass)를 변형시키는 것과 같은 정도의 강도를 지니는데(glassy region), 물질에 따라서는 glassy region에 해당하는 시간이 매우 짧아 실험적으로 관찰되지 않을 수도 있다. 물질이 유리와 같은 성질에서 다른 성질로 변해 가는 것을 유리전이(glass transition)라고 한다.

시료 A는 분자량이 작아서 분자 chain 사이에 entanglement가 없을 경우이다. 이 때는 유리전이가 일어나자마자 곧바로 전형적인 유체의 상태로 바뀐다. 그러나, 시료 B와 같이 분자량이 크고 분자량 분포가 작은 경우에는, 시간이 지남에 따라 modulus가 감소하여 고무와 유사한 modulus특성을 보이다가(rubbery region 또는 plateau region), 더 긴 시간 영역에서는 유체의 특성을 지니게 된다(flow region). 이 plateau region은 분자 chain의 entanglement 때문에 나타나는 현상이므로, 분자량이 클수록 이 region에 해당하는 시간이 길어진다. 시료 C의 경우는 분자량도 크고 분자량 분포도 커서 plateau region이 완만하게 나타나는 예이다. 따라서, plateau region의 모양을 비교함으로써, 시료간 분자량의 크기나 분자량 분포의 정도를 비교할 수 있다.

그러나 이와 같은 modulus curve는 시간 축으로 매우 여러 decade 에 걸쳐서 나타나고, 하나의 실험 조건에서는 얻을 수가 없다. 따라서, 온도를 변화시켜 가면서 $G(t)$ 를 얻은 후, 어떤 기준 온도를 설정하고 이 온도에서의 modulus를 기준으로 하여 다른 온도의 modulus를 시간 축에 따라 수평이동함으로써, 하나의 master curve를 얻게 된다. 이것을 “시간-온도 중첩 원리(time-temperature superposition principle)”라고 하며, 이 원리를 적용할 수 있는 물질을 “rheologically simple”하다고 한다[Ferry, 1980; Plazek, 1971]. 결정성 고분자 등과 같이 온도에 따라서 morphology가 변하는 물질의 경우에는 이 원리를 적용할 수 없다.

또한 shear modulus를 온도의 함수로 나타내면, glassy

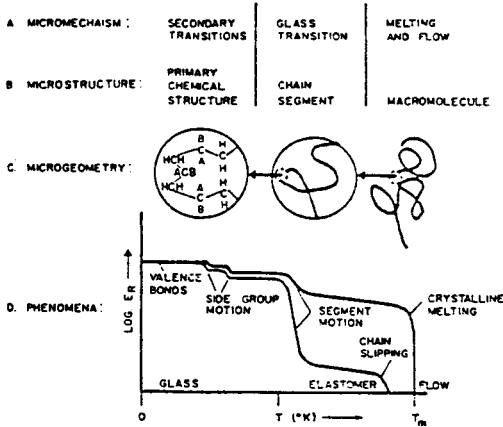


그림 8. 온도에 따른 modulus의 변화와 이러한 응력 완화에 관련된 molecular mechanism.[Kaelble, 1971]

영역에서 rubbery 영역으로 전환하는 지점에서 $\tan \delta$ 가 최대치가 되는 온도로부터 T_g 를 구할 수 있다. 그러나 이와 같이 측정된 T_g 값은 실험 시 선정된 t_n ω 에 의존하는 상대적인 값을 주의해야 한다. 그림 8에 shear modulus의 온도에 따른 변화를 개략적으로 그리고, 각 온도 구간에서 응력완화와 관계되는 molecular mechanism을 나타내었다.

3.3.3 Creep and Recovery Experiment

이 실험 방법에서는 우선 어느 순간에 시료에 일정한 크기의 응력을 가하고, 이로 인해 일어나는 변형의 크기를 시간의 함수로 측정하다가(creep 실험), 변형이 steady state에 도달한 후에 응력을 제거하고 나서 이에 따른 변형의 회복 현상을 측정하게 된다(recovery 실험). 이 때 가해진 응력에 의해 발생한 변형의 크기는 "creep compliance, $J(t)$ "로, 응력 제거 후 일어나는 변형의 회복은 "recovery compliance, $R(t)$ "의 크기로 나타낸다. 즉 compliance란 응력을 받았을 때 변형이 얼마나 쉽게 일어나는지에 대한 척도이고, modulus와는 반대 개념이 된다. Compliance는 cm^2/dyne 또는 m^2/N 등의 단위로 표시된다.

$$J(t) = \frac{\gamma(t)}{\sigma(t)} \cong \frac{1}{G(t)} \quad (7)$$

선형 탄성체의 경우에는, 응력을 가한 순간 일정한 크기의 변형을 일으키고 더 이상의 변형이 일어나지 않은 채 계속 유지되다가, 응력을 제거한 순간에 원래의 모양대로 되돌아 간다. 즉 creep compliance가 시간에 관계없이 일정한 값을 지니고, recovery compliance는 creep compliance와 동일하다. 그러나, 선형 점성체의 경우에는 응력을 가하는 동안 일정한 속도로 계속 변형이 증가하다가, 응력을 제거한 후에도 변형은 그대로 남아 있어서 recovery compliance가 zero 이다.

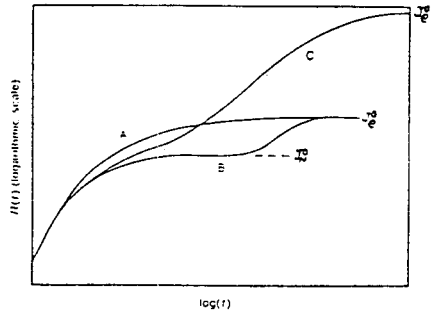
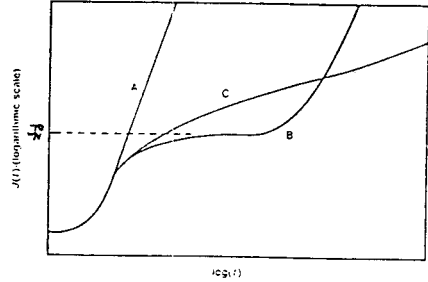


그림 9. 선형 비결정성 점탄성체의 (a) creep 및 (b) recovery compliance. Polymer A, B, C는 그림 7과 동일함.[Dealy and Wissbrun, 1990]

점탄성 고체의 경우, 변형이 일정한 크기에 도달하고 더 이상 증가하지 않다가 응력 제거 후 서서히 모든 변형이 회복된다. 반면에 점탄성 유체의 경우, 응력이 가해지는 동안 creep이 증가하여 결국은 증가속도가 일정한 상태에 도달하는데, 이 때 변형의 증가속도는 점도에 반비례한다. 응력을 제거한 후에는 일부의 변형만 회복 되어 recovery compliance가 일정한 값에 도달하게 되며, 이 최종적인 값을 "steady state compliance" (J_e^0)라고 부른다(그림 9 참조).

결국, steady state compliance는 회복 가능한 변형의 크기(즉 elasticity)를 나타내는 척도이므로, energy loss의 척도가 되는 점도와 더불어 rheometry에서 가장 중요한 두 개의 물성이다. Steady state compliance는 분자량 분포에 매우 민감하며, 특히 분자량이 큰 성분을 증량하면 매우 커진다[Graessley, 1974]. 또한 zero shear viscosity와 곱하면 ηJ_e^0 은 시간의 단위를 갖는 값으로써, "characteristic relaxation time" (τ_c)이라고 정의되며[Ferry, 1980; Dealy and Wissbrun, 1990], 그 크기는 응력 완화 실험에서 얻어지는 relaxation time과 거의 같다[Park, 1986, 1989]. 점탄성체가 변형을 시작하면, 초기에는(즉 $t \ll \tau_c$ 일 때는) solid와 유사한 특성을 지니다가, 나중에는(즉 $t \gg \tau_c$ 일 때는) fluid와 같은 특성을 보이기 때문에, τ_c 가 이러한 transition 시기를 결정하는 인자가 된다. 재료의

점도가 클수록, 또한 탄성 특성이 강할수록 characteristic time이 길어진다.

3.3.4 동적 전단 실험(Dynamic shear 또는 oscillatory shear experiment)

이 실험 방법에서는 변형 (또는 응력)을 sin 함수로 주게 된다. 예를 들어, strain-controlled rheometer에서는 시료에

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin \omega t \quad (7)$$

의 형태로 strain을 주게 된다.

선형 탄성체의 경우에는 응력과 변형이 선형관계에 있으므로, stress도 sin 함수로 된다. 즉, strain과 stress는 in-phase이다. 그러나, 선형점성체의 경우에는 stress와 shear rate 사이에 선형관계가 있으므로, stress는 cos 함수가 되어 strain과 90°만큼 out-of-phase 상태에 놓인다.

점탄성체의 경우에는, stress와 strain 사이에 δ ($0^\circ < \delta < 90^\circ$)만큼의 위상차가 생기며, δ 가 0에 가까울수록 탄성의 특성이 강하고, δ 가 90°에 가까울수록 점성체로서의 특성이 강한 것이 된다. 그런데

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) = \sigma_0 \cos \delta \sin \omega t + \sigma_0 \sin \delta \cos \omega t \quad (8)$$

$$= G'(\omega) \sin \omega t + G''(\omega) \cos \omega t \quad (9)$$

이므로, 결국 $G'(\omega)$ 는 strain에 대하여 stress가 in-phase인 특성(즉 탄성의 특성)을 나타내고, $G''(\omega)$ 는 out-of-phase인 특성(즉 점성의 특성)을 나타낸다. 그러므로, $G'(\omega)$ 는 "storage shear modulus", $G''(\omega)$ 는 "loss shear modulus"라고 불리운다. 한편 위상차 δ 는 주파수에 따라 변하고,

$$\tan \delta = \frac{\sin \delta}{\cos \delta} = \frac{G''}{G'} = \frac{\text{점성 특성}}{\text{탄성 특성}}$$

$$= \frac{\text{에너지 손실 특성}}{\text{에너지 저장 특성}}$$

이므로, $\tan \delta$ 는 변형 중의 에너지 저장에 대한 손실의 상대적 크기를 나타내고 따라서 "loss tangent"라고 부르기도 한다.

그림 10은 선형 비결정성 점탄성체의 storage modulus $G'(\omega)$ 특성을 개략적으로 나타낸 것이며, 분자량과 분자량 분포의 영향은 응력완화 현상(그림 7 참조)에서와 마찬가지로 지이다. 그런데, storage modulus와 loss modulus를 함께 plot하면, 그림 11과 같이 rubbery plateau에서 flow region으로 transition이 일어날 때 G' 과 G'' 이 만나는 점이 생긴다. 이 crossover point의 위치가 low frequency 쪽으로 이동할수록 분자량이 큰 물질이며, low modulus 쪽으로 shift할수록 분자량 분포가 큰 경우이기 때문에,

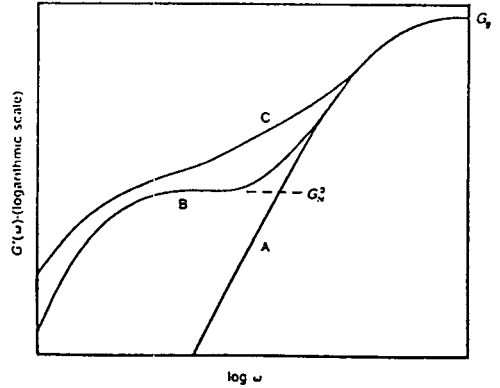


그림 10. 선형 비결정성 점탄성체의 storage modulus. Polymer A, B, C는 그림 7의 경우와 동일함.[Dealy and Wissbrun, 1990]

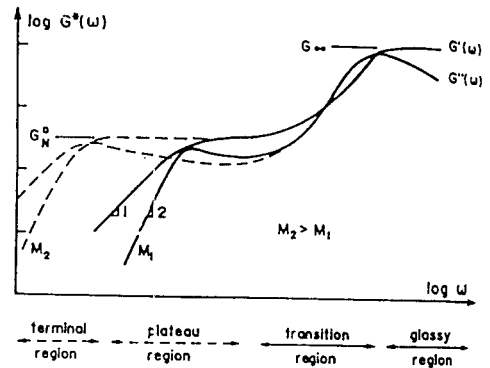


그림 11. 분자량의 증가와 crossover point의 위치 변화.[Collyer and Clegg, 1988]

rheometry를 통하여 분자량 및 분포에 관한 정보를 얻을 수 있게 된다.

또한, $G^*(\omega)$, 즉 $(G'^2 + G''^2)^{1/2}$ 을 $1/\omega$ 에 대해 log 도표를 나타내면, $G(t)|_{t=1/\omega}$ 의 도표와 거의 같은 모양이 된다. 다시 말해서, transition을 제외하고는 거의 모든 영역에서

$$G(t)|_{t=1/\omega} \cong G^*(1/\omega) \quad (17)$$

이다. 따라서, 상대적으로 시간이 적게 소요되는 dynamic 실험을 수행함으로써, time domain에서의 유변 물성을 유추하는 경우가 많다[Cox and Merz, 1958].

3.4 제반 자연 현상 및 가공 조건

일상 생활을 살아 가는 사이에 우리는 음식을 씹고 삼키는 아주 기본적인 행위에서부터 자동차 연료의 주입, 복잡한 제조, 가공공정에 이르기까지 다양한 서로 다른 process를 겪게 된다. 우리 생활과 밀접한 관계가 있는 응용 분야와 process에 대하여 대략적인 속도 범위를 표 1에 정

표 1. 제반 현상과 관련된 Shear Rate의 범위

현상	Shear rate (sec ⁻¹)	응용 분야
Sedimentation of fine powders in a suspending liquid	10 ⁻⁶ ~10 ⁻⁴	Medicines, paints
Levelling due to surface tension	10 ⁻² ~10 ⁻¹	Paints, printing inks
Draining under gravity	10 ⁻¹ ~10 ⁻¹	Painting and coating. Toilet bleaches
Extruders	10 ⁰ ~10 ²	Polymers
Chewing and swallowing	10 ¹ ~10 ²	Foods
Dip coating	10 ¹ ~10 ²	Paints, confectionary
Mixing and stirring	10 ¹ ~10 ³	Manufacturing liquids
Pipe flow	10 ⁰ ~10 ³	Pumping, Blood flow
Spraying and brushing	10 ³ ~10 ⁴	Spray-drying, painting, fuel atomization
Rubbing	10 ⁴ ~10 ⁵	Application of creams and lotions to the skin
Milling pigments in fluid bases	10 ³ ~10 ⁵	Paints, printing inks
High speed coating	10 ⁵ ~10 ⁶	Paper
Lubrication	10 ³ ~10 ⁷	Gasoline engines

[Barmer, Hutton, and Walters, 1989]

리하였다. 또한 이들 process와 관련하여 rheometry의 technique가 cover 할 수 있는 범위에 대하여는 그림 12에 보였다. 그러나, 서로 다른 몇 가지의 technique을 이용한 다든지 time-temperature superposition principle을 사용하면, 거의 모든 영역의 자연 현상이나 가공 조건, 분자 거동 등을 충분히 규명하고 예측할 수 있게 된다.

4. 맺는 말

이상에서 논의한 바와 같이, rheometry에서 얻어지는 여러가지 유변 물성은 재료의 물성, 가공성, 성형성 및 제품 특성의 이해에는 물론, 용도에 맞는 적절한 재료의 설계 등 여러면에서 매우 유익하고도 필수적인 정보가 된다. 다음 편에서는, 이러한 유변 물성이 분자 구조, morphology, 화학 조성 등의 제반 여건에 따라 어떻게 변하는가를 좀 더 구체적으로 논의하고, 이러한 특성들이 실제 문제에 어떻게 적용되는지를 살펴 보기로 한다.

지면관계상 본 강좌에서 다루지 못한 유변 물성에 대하여는, 이제까지 제한적으로 인용한 참고문헌 외에도 좋은 단행본[Brydson, 1981; Janeschitz-Kriegl, 1983; Tanner, 1972; Vinogradov, 1980 등]이 많이 있으므로 참고하기를 바란다.

참고 문헌

1. H. A. Barmer, J. F. Hutton, and K. Walters, "An Introduction to Rheology", Elsevier, 1989.
2. G. C. Berry and T. G. Fox, *Adv. Polym. Sci.*, **5**, 261 (1968).
3. G. C. Berry, J. O. Park, D. W. Meitz, M. H. Birnboim, and D. J. Plazek, *J. Polym. Sci. : Polym. Phys. Ed.*, **27**, 273 (1989).
4. G. Bohme and M. Stenger, *J. Rheol.*, **34**(3), 415 (1990).
5. G. Bohme, "Non-Newtonian Fluid Mechanics", North-Holland, 1987.
6. J. A. Brydson, "Flow Properties of Polymer Melts", 2nd ed., George Godwin Ltd., 1981.
7. A. A. Collyer and D. W. Clegg, eds., "Rheological Measurement", Elsevier Applied Science, 1988.
8. W. P. Cox and E. H. Merz, *J. Polym. Sci.*, **28**, 619 (1958).
9. J. M. Dealy and K. F. Wissbrun, "Melt Rheology and Its Role in Plastics Processing. Theory and Application", van Nostrand Reinhold, 1990.
10. M. Doi and S. F. Edwards, "The Theory of Polymer Dynamics", Clarendon Press, 1986.
11. J. D. Ferry, "Viscoelastic Properties of Polymers", 3rd ed., John Wiley & Sons, 1980.
12. P. J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry", Cornell Univ. Press, 1953.
13. W. W. Graessley, *Adv. Polym. Sci.*, **16**, 1 (1974).
14. C. D. Han, "Multiphase Flow in Polymer Processing", Academic Press, 1981.
15. C. D. Han, "Rheology in Polymer Processing", Academic Press, 1976.

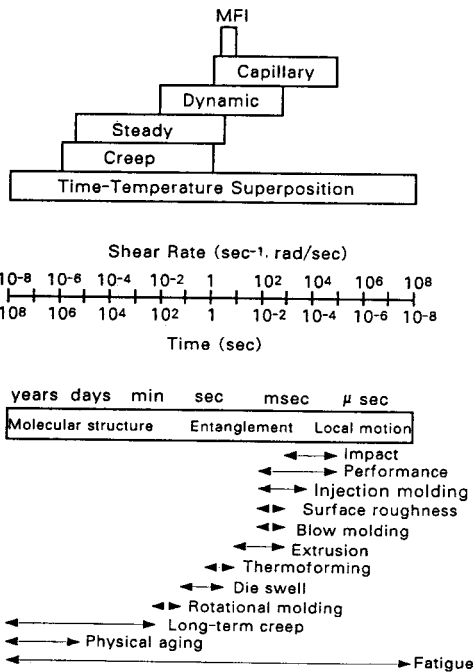


그림 12. Rheometry의 실험 technique과 관련된 시간/속도 구간별 가공/물성 관계.[Rheometrics, 1990]

16. H. Janeschitz-Kriegl, "Polymer Melt Rheology and Flow Birefringence", Springer-Verlag, 1983.
17. D. H. Kaelble, "Physical Chemistry of Adhesion", Wiley Interscience, 1971.
18. R. G. Larson, "Constitutive Equations for Polymer Melts and Solutions", Butterworth, 1988.
19. H. Markovitz, "Linear Viscoelasticity. An Introduction", Carnegie Mellon Univ., Lecture note, 1980.
20. K. Nakamura, C.-P. Wong, and G. C. Berry, *J. Polym. Sci. : Polym. Phys. Ed.*, **22**, 1119 (1984).
21. R. L. Panton, "Incompressible Flow", John Wiley & Sons, 1984.
22. J. Ó. Park, "Viscoelastic Behavior of Polystyrene in a Good Solvent and in a Theta Solvent", Ph. D. Dissertation, Carnegie Mellon Univ., 1986.
23. J. O. Park and G. C. Berry, *Macromolecules*, **22**, 3022 (1989).
24. D. J. Plazek and V. M. O'Rourke, *J. Polym. Sci.*, **A2**, **9**, 209 (1971).
25. Rheometrics Inc., "Understanding Rheological Testing", 1990.
26. M. Schmidt and A. J. P. Frank, *Rheology*, **4**, 23 (1994).
27. L. H. Sperling, "Introduction to Physical Polymer Science", 2nd ed., John Wiley & Sons, 1992.
28. R. I. Tanner, "Engineering Rheology", Clarendon Press, 1985.
29. G. V. Vinogradov and A. Ya. Malkin, "Rheology of Polymers", translated by A. Beknazarov, Mir Publishers, 1980.