

<연구논문>

## 대진폭 전단변형하에서 폴리이소부틸렌 농후용액의 비선형 점탄성 거동

송기원 · 장갑식

부산대학교 공과대학 섬유공학과  
(1998년 7월 28일 접수)

### Nonlinear Viscoelastic Behavior of Concentrated Polyisobutylene Solutions in Large Amplitude Oscillatory Shear Deformation

Ki-Won Song and Gap-Shik Chang

Dept. of Textile Engineering, Pusan National University,  
Pusan 609-735, Korea  
(Received July 28, 1998)

#### 요 약

본 연구에서는 Advanced Rheometric Expansion System(ARES)를 사용하여 대진폭 진동 전단 변형하에서 발생하는 폴리이소부틸렌(PIB) 농후 용액의 비선형 점탄성 거동을 저장탄성율과 동적점도의 변형량 의존성 및 응력파형의 fast Fourier transform(FFT) 해석을 통해 고찰하였다. 스트레인 진폭을 단계적으로 증가시키면서 측정된 동적 점탄성으로부터 저장탄성율 및 동적점도의 선형 응답한계를 결정하고 이들에 미치는 각주파수의 영향을 조사하였다. 그리고 응력파형의 Fourier 전개로부터 유도되는 비선형 점탄성 함수를 사용하여 비선형 거동을 설명하였다. 끝으로 비선형 점탄성 거동의 정도를 나타내는 비선형 거동 지수를 정의하고 이들에 미치는 각주파수의 영향에 대해 검토하였다. 이상의 연구를 통해 얻어진 결과를 요약하면 다음과 같다. (1) 선형 응답한계는 고분자 용액의 특성시간의 역수보다 높은 각주파수 범위에서는 일정한 값을 유지하지만, 특성시간의 역수보다 낮은 각주파수 영역에서는 각주파수가 감소할수록 증가한다. (2) 선형 응답한계 이상의 대변형하에서는 3차 비선형 점탄성 함수 이상의 고차항의 영향이 크게 작용하며 이로 인해 비선형 거동이 발생한다. (3) 스트레인 진폭을 단계적으로 증가시키면서 측정된 저장탄성율 및 동적점도의 변형량 의존성은 응력파형의 Fourier transform으로부터 유도된 1차 비선형 점탄성 함수의 변형량 의존성을 나타낸다. (4) 저장탄성율 및 동적점도의 변형량 의존성으로부터 유도된 비선형 거동지수는 탄성적 성질과 점성적 성질에 대한 비선형 특성을 평가하기 위한 유용한 방법으로 인정된다. (5) 비선형 점탄성 거동의 정도를 나타내는 비선형 거동 지수는 특정한 각주파수에서 최대치를 가지며 또한 탄성적 거동이 점성적 거동에 비해 더욱 큰 각주파수 의존성을 나타낸다.

**Abstract**— Using an Advanced Rheometric Expansion System (ARES), the nonlinear viscoelastic behavior of concentrated polyisobutylene (PIB) solutions in large amplitude oscillatory shear fields has been investigated by analyzing the strain amplitude dependence of the dynamic properties and the fast Fourier transform (FFT) analysis. In this paper, the strain limits of linear viscoelastic response were determined and the effect of angular frequency on these values was examined. Further, the nonlinear behavior was interpreted using the nonlinear viscoelastic functions derived from the Fourier spectrum of the stress response. Finally, the nonlinear behavior indices were defined and the effect of angular frequency on these values was discussed. Main results obtained from this study can be summarized as follows: (1) The strain limits of linear viscoelastic response increase with decreasing angular frequency at range lower than the inverse value of the characteristic time. (2) The higher harmonic terms of the nonlinear viscoelastic functions show an obvious effect at large strain amplitude range where the nonlinear behavior occurs. (3) The strain dependence of the experimentally measured storage modulus and dynamic viscosity represents that of the calculated first-harmonic nonlinear viscoelastic functions. (4) The nonlinear behavior indices derived from the strain dependence of storage modulus and dynamic viscosity can be regarded as an effective method to evaluate the nonlinear viscoelastic properties. (5) The nonlinear behavior indices have the maximum values at a specific angular frequency, and the elastic behavior shows a stronger dependence on the angular frequency than does the viscous behavior.

**Keywords:** Large amplitude oscillatory shear, Concentrated polyisobutylene solution, Fast Fourier transform, Strain limits of linear viscoelastic response, Nonlinear viscoelastic function, Nonlinear behavior index

#### 1. 서 론

합성섬유, 엔지니어링 플라스틱 등의 가공원액으로 사용되는 고분자 액체(용융체 또는 농후용액)는 그 거대한

분자크기와 구조의 복잡성으로 인하여 일반적인 저분자 액체에서는 찾아볼 수 없는 특이한 유동현상을 나타낸다. 이러한 고분자 액체 특유의 유동특성과 분자구조와의 관계를 설명하기 위한 이론체계로서 선형 점탄성 이론은 오

늘날의 유변학 발전에 있어서 가장 중요한 밑거름이 되어 왔다.

선형 점탄성은 물질에 가해진 자극(변형량)과 이에 대한 응답(응력)간의 관계가 변형량의 크기에 의존하지 않는 작은 변형하에서 발생한다. 그러나 변형의 크기 또는 변형 속도가 증가하면 선형 점탄성 거동과는 달리 변형량과 응력간의 선형성이 사라지며, 정현적 진동으로 주어지는 변형에 대해 응력파형이 일정한 주기를 갖는 비정현파로 나타나는 비선형 점탄성 거동(nonlinear viscoelastic behavior)이 발생하게 된다.

고분자 액체의 동적 점탄성 거동에 있어서 비선형 영역이 존재할 수 있음을 최초로 시사한 것은 Philippoff의 연구[1]로부터 비롯된다. 그는 데카린을 용매로 사용한 폴리이소부틸렌 용액에 있어서 전단변형량이 증가함에 따라 저장탄성율이 25 % 정도 감소한다는 사실을 실험적으로 보고하였다. 또한 Philippoff[2]와 MacDonald 등[3]은 저장탄성율이 동적점도에 비해 보다 작은 스트레인 영역에서 비선형 거동을 나타내기 시작하며, 변형량 의존성도 더욱 현저함을 관찰하였다. 이와 병행하여 선형 점탄성 응답한계를 결정하기 위한 연구가 실험적·이론적[4-6]으로 수행되어 왔으며, 높은 각주파수 영역에서의 선형 응답한계는 각주파수의 크기에 무관하다는 공통된 결론이 도출되었다. 그러나 낮은 각주파수 범위에서의 거동에 대해서는 서로 다른 견해를 보여주고 있다.

이러한 저장탄성을 및 동적점도의 변형량 의존성으로부터 비선형 점탄성 거동을 해석하는 방법은 선형 점탄성 응답한계 결정에는 유용하지만 근사적인 방법을 사용하기 때문에 대변형하에서 발생하는 고분자 액체의 비선형 점탄성 거동을 정확히 평가하기에는 부족함이 있다.

Onogi 등[7]은 대진폭 진동 전단 변형에서 나타나는 응력의 비정현파를 Fourier 급수로 전개시켜 얻어진 응력의 고차항으로부터 비선형 거동을 평가하였다. 이로부터 Fourier 급수 중의 우수항은 그 값이 작아 무시할 수 있으므로 기수항만으로서 응력을 표현할 수 있다고 보고하였다. Philippoff[2]는 아날로그 컴퓨터를 이용하여 타원형에서 벗어난 변형량과 응력간의 Lissajous 곡선으로부터 1차 및 3차 조화함수를 계산하였다. 그 결과 3차 조화항의 진폭이 1차 조화항의 진폭에 비해 5% 이하의 값을 나타내는 사실을 확인하였다. 그리고 Kotaka와 Watanabe[8] 및 Kobayashi 등[9]은 점탄성 물질의 비선형 거동의 정도를 정량적으로 평가하기 위한 시도를 하였다. 그러나 이들이 제시한 방법들은 본 논문에서 자세히 검토하겠지만 비선형 거동의 정도를 평가하기에는 몇가지 문제점을 내포하고 있다.

이와같은 Fourier transform 해석은 근사적인 방법으로는 파악할 수 없는 대변형하에서의 고차항의 영향을 평가할 수 있기 때문에 일반적으로 점탄성 물질의 비선형 거동을 해석하는데 많이 이용되고 있다[10-13].

한편 여러 가지 구성방정식으로부터 비선형 거동을 예측하는 방법들[14-16]이 제시되고 있지만 비선형 거동의 여러 가지 복잡한 현상을 정확히 기술하기에는 아직 미흡한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 먼저 저장탄성과 동적점도의 변형량 의존성으로부터 변형량과 응력간의 선형성이 인정되는 저장탄성을 및 동적점도의 선형 점탄성 응답한계를 결정하고, 이들에 미치는 각주파수의 영향을 이전의 연구 결과들과 비교·검토하였다. 그리고 응력파형의 Fourier 전개로부터 유도되는 비선형 점탄성 함수를 사용하여 비선형 거동을 설명하였다. 나아가서 비선형 점탄성 거동의 정도를 점성적 성질과 탄성적 성질에 대해서 각각 정량적으로 평가할 수 있는 비선형 거동 지수를 정의하고 이들에 미치는 각주파수의 영향에 대해 검토하였다.

## 2. 이론적 배경

### 2.1. Fourier Transform 해석

변형의 크기가 증가할수록 정현파로 주어지는 자극에 대해 그 응력파형이 비정현파로 나타나는 비선형 거동이 발생한다. 이때 비선형 거동은 응력파형의 Fourier 전개에 의해 표현되는 고차항의 영향을 이용하면 수식적 기술이 가능하다.

Onogi 등[7]은 연속체 역학적 개념을 도입한 Green-Rivlin[17]의 구성방정식으로부터 비선형성을 나타내는 응력파형을 분석하였다. 전단 변형이 주어질 경우 1차원 Green-Rivlin 구성방정식은 다음과 같이 기술할 수 있다.

$$\begin{aligned} \alpha(t) = & \int_{-\infty}^t G_1(t-t_1) \dot{\gamma}(t_1) dt_1 \\ & + \int_{-\infty}^t \int_{-\infty}^t G_2(t-t_1, t-t_2) \dot{\gamma}(t_1) \dot{\gamma}(t_2) dt_1 dt_2 \\ & + \int_{-\infty}^t \int_{-\infty}^t \int_{-\infty}^t G_3(t-t_1, t-t_2, t-t_3) \\ & \times \dot{\gamma}(t_1) \dot{\gamma}(t_2) \dot{\gamma}(t_3) dt_1 dt_2 dt_3 + \dots \end{aligned} \quad (1)$$

여기서  $G_1, G_2, G_3$  등은 응력완화 탄성율,  $\dot{\gamma}$ 는 전단속도,  $t_i$ 는 0과  $t$ 사이의 임의의 시간을 나타낸다. 이때 전단응력은 스트레인의 기함수(odd function) 형태로 나타낼 수 있으므로 (1)식에서 우수항은 무시할 수 있다. 따라서 시료에  $\gamma(t) = \gamma_0 \sin \omega t$ 의 진동 전단변형이 부가될 경우 이를 (1)식에 대입하여 정리하면 Green-Rivlin 구성방정식은 다음과 같이 간단히 기술된다.

$$\begin{aligned} \alpha(t) = & \sum_{p, \text{ odd } q, \text{ odd}} \gamma_0^p [G_{qp}'(\omega) \sin q \omega t + G_{qp}''(\omega) \cos q \omega t] \\ = & (G_{11}' + G_{13}' \gamma_0^2 + \dots) \gamma_0 \sin \omega t + \\ & e(G_{11}'' + G_{13}'' \gamma_0^2 + \dots) \gamma_0 \cos \omega t + \\ & (G_{33}' + \dots) \gamma_0^3 \sin 3 \omega t \\ & + (G_{33}'' + \dots) \gamma_0^3 \cos 3 \omega t + \dots \end{aligned}$$

$$= G_1' \gamma_0 \sin \omega t + G_1'' \gamma_0 \cos \omega t + G_3' \gamma_0^3 \sin 3 \omega t + G_3'' \gamma_0^3 \cos 3 \omega t + \dots \quad (2)$$

여기서  $\gamma_0$ 는 변형의 진폭,  $G_1', G_1'', G_3', G_3''$ 은 비선형 점탄성 함수이다. 이때  $G_1'$ 와  $G_1''$ 은 각각 1차 저장탄성을 및 손실탄성을,  $G_3'$ 와  $G_3''$ 은 각각 3차 저장탄성을 및 손실탄성을이라고 한다. 특히  $G_{11}', G_{11}''$ 은 각각 선형 점탄성 영역에서의 저장탄성을 및 손실탄성을을 나타낸다.

한편 액체의 관성력을 무시할 수 있는 경우 응력은 다음과 같은 Fourier 급수로 전개될 수 있다[7,13].

$$\sigma(t) = \sigma_1 \sin(\omega t + \delta_1) + \sigma_3 \sin(3\omega t + \delta_3) + \dots \quad (3)$$

여기서  $\sigma_1, \sigma_3$ 는 각각 1차 및 3차 응력진폭을 나타내며  $\delta_1, \delta_3$ 는 각각 1차 및 3차 위상각을 나타낸다.

(2)식과 (3)식을 비교하면 비선형 점탄성 함수는 다음과 같이 구해진다.

$$G_1' = \frac{\sigma_1}{\gamma_0} \cos \delta_1 \quad (4)$$

$$G_1'' = \frac{\sigma_1}{\gamma_0} \sin \delta_1 \quad (5)$$

$$G_3' = \frac{\sigma_3}{\gamma_0^3} \cos \delta_3 \quad (6)$$

$$G_3'' = \frac{\sigma_3}{\gamma_0^3} \sin \delta_3 \quad (7)$$

**2.2. 비선형 점탄성 함수 계산**

일반적으로 시간간격  $\Delta t$ 인 N개의 샘플로 이루어진 응력파형의 DFT는 다음과 같이 주어진다[18,19].

$$\sigma(k\Delta\omega) = \frac{1}{N} \sum_{n=0}^{N-1} \sigma(n\Delta t) \exp \left[ -j \frac{2\pi nk}{N} \right] \quad (8)$$

$k = 0, 1, 2, \dots, N-1$

여기서  $\Delta\omega$ 는 시간간격  $\Delta t$ 인 응력파형을 DFT 시켜 얻어진 Fourier 스펙트럼의 주파수 간격을 나타내는 것으로서  $\Delta\omega = 2\pi/N\Delta t$  (rad/s)이다.

따라서 고분자 액체의 시간에 따른 응력파형을 (8)식과 같이 DFT 시켜 얻어진 Fourier 스펙트럼과 (4)~(7)식을 서로 비교함으로써 비선형 점탄성 함수를 계산할 수 있다. 여기서 응력파형의 샘플링된 데이터 수가  $N=2^x$ (x는 정수)가 되면 FFT에 의해 계산 속도를 향상시킬 수 있다[20].

**3. 실험**

**3.1. 시료(고분자 용액)**

고분자로는 Aldrich Chemical Co.(USA)에서 시판되는 중량평균분자량  $M_w = 4.7 \times 10^6$ 의 폴리이소부틸렌(polyisobutylene)[이하 PIB로 표기함]을 선정하였다. PIB의 용

매로는 PIB와 용해도 파라미터의 차이가 비교적 작고 증발성도 적은 데칼린(decalin) 및 톨루엔(toluene)을 사용하였으며 용액농도는 1, 3, 5 wt%로 제조하였다.

고분자 용액은 실온에서 프로펠러형 교반기를 이용하여 용매에 잘게 절단한 PIB를 서서히 첨가시키면서 제조하였다. 이때 교반중에 발생하는 용매의 증발을 방지하기 위하여 밀폐된 유리 용기 속에서 교반하였다. 시간에 따라 고분자 용액의 점도를 계속 측정하여, 점도가 3일 동안 1% 이내의 변화를 유지할 때 완전 용해되었다고 판단하였다.

본 연구에서 사용한 PIB 용액은 용액농도와 고유점도의 곱  $c[\eta]$ 에 대한 영전단점도  $\eta_0$ 의 기울기가 3.8 정도로서 농후용액으로 간주할 수 있다.

**3.2. 측정 시스템**

대진폭 진동 진단변형하에서 PIB 농후 용액의 동적 점탄성 측정에는 Rheometric Scientific(USA)의 Advanced Rheometric Expansion System(모델명 : ARES-200FRTN1-BATH-STD)을 사용하였다.

ARES는 시료에 정상진단변형 또는 진동진단변형을 부여하여 이 때 발생하는 진단(또는 법선) 응력을 토오크(또는 법선력) 측정치로부터 검출해냄으로써 정상유동특성 및 동적점탄성을 평가하는 측정장비이다.

ARES는 시료에 정상진단 또는 정현적 진동진단을 인가할 수 있는 Steady/Dynamic Actuator, 시료가 나타내는 토오크 및 법선력을 측정하는 Torque and/or Normal Force Transducer 및 온도제어를 위한 Environmental System으로 구성되어 있다. 또한 측정부의 기하학적 형상으로는 원추원판형, 평행원판형 및 공축원통형을 채용하고 있으며, 측정 대상 시료의 특성에 맞게 이들 부속장비의 형상 또는 규격을 교체해 줌으로써 측정범위를 다양하게 변화시킬 수 있다.

본 연구에서 사용한 ARES는 각종 점탄성 액체 및 반고형 물질의 유변학적 특성 측정에 알맞는 범위의 Standard Actuator(Frequency : 0.001~100 rad/s, Strain : 0.05~500 mrad)와 200FRTN1 Transducer(Torque : 0.008~200 gf · cm, Normal Force : 0.1~100 gf)를 구비하고 있으며, 온도는 Bath System (Temperature : -10~140 °C)에 의해 제어되고 있다.

**3.3. 측정방법 및 실험조건**

일정한 각주파수  $\omega$ 를 유지하면서 시간 t에 따라 스트레인의 진폭이  $\gamma_0 = \gamma_0(t)$ 로 점차 증가하는  $\gamma = \gamma_0 \sin \omega t$ 의 정현적 진동 진단변형을 시료에 부가한 후 그 응답을 측정하여 저장탄성과 동적점도의 변형량 의존성을 파악하였다. 이때 스트레인의 진폭은  $\gamma_0 = 0.25 \sim 1000\%$  까지 단계적으로 증가시켰으며 각주파수  $\omega = 0.05, 0.1, 0.5, 1, 5, 10, 50$  rad/s에 대해 각각 측정을 실시하였다.

또한 응력파형의 Fourier transform으로부터 비선형 점탄성 함수를 구하기 위해 각주파수  $\omega$ 와 스트레인 진폭  $\gamma_0$

를 일정하게 유지하면서  $\gamma = \gamma_0 \sin \omega t$ 의 정현적 진동 전단변형을 시료에 부가하여 시간  $t$ 에 따른 응력파형을 검출하였다. 이때 선형 거동이 인정되는 작은 크기의 스트레인 진폭  $\gamma_0 = 10\%$  및 비선형 거동이 발생하는 큰 크기의 스트레인 진폭  $\gamma_0 = 1000\%$ 에서 각각 측정을 실시하여 선형 및 비선형 거동을 나타내는 응력파형의 특성을 평가하였다.

이상의 실험에서 ARES 측정부의 기하학적 형상으로는 반경  $r = 25$  mm, 원추각  $\beta = 0.04$  rad의 원추원판형을 사용하였으며, 측정시 원추와 원판과의 간격은 0.05 mm로 일정하게 유지하였다. 측정 온도는 모든 실험조건에서  $T = 20^\circ\text{C}$ 로 일정하게 유지하였으며, 시료가 온도 평형상태에 도달하였음을 확인한 후 측정을 개시하였다.

## 4. 결과 및 고찰

### 4.1. 선형 점탄성 응답한계

일반적으로 대진폭 전단 변형하에서 고분자 액체의 동적 점탄성은 미소 변형하에서는 변형의 크기에 무관한 선형 거동을 나타내지만 어느 임계 변형량 이상의 영역에서는 변형량이 증가함에 따라 저장탄성을 및 동적점도가 감소하는 비선형 거동이 발생한다. 그리고 대변형하에서의 비선형 거동은 탄성적 성질이 점성적 성질에 비해 더욱 현저한 변형량 의존성을 나타내며 또한 보다 작은 스트레인 영역에서 비선형 거동이 발생하기 시작한다[21-23].

본 논문에서는 스트레인 진폭 증가에 따른 저장탄성 및 동적점도의 감소 거동으로부터 동적점탄성의 선형성이 인정될 수 있는 임계 변형량인 선형 점탄성 응답한계를 결정하고 이에 미치는 각주파수의 영향에 대해 검토하였다. 이를 위해 먼저 명백한 선형성이 인정되는 작은 변형하에서의 저장탄성을 및 동적점도의 평균치  $G'(\omega)$  및  $\eta'(\omega)$ 에 대한 변형량에 의존하는 동적 점탄성의 비  $G'(\omega,$

$\gamma_0)/G''(\omega)$  및  $\eta'(\omega, \gamma_0)/\eta''(\omega)$ 를 계산하였다. 이 때 저장탄성과 동적점도의 감소비가 5% 이내의 범위를 선형 점탄성으로 인정하였으며, 선형보간법(linear interpolation method)을 활용하여 저장탄성의 선형 응답한계  $\gamma_{EL}$  및 동적점도의 선형 응답한계  $\gamma_{VL}$ 를 구하였다.

Fig. 1은 3 wt% PIB/Decalin 용액에 대한 저장탄성과 동적점도의 선형 응답한계  $\gamma_{EL}$  및  $\gamma_{VL}$ 를 각주파수  $\omega$ 의 변화에 대해 도기한 것이다. 어느 임계 각주파수 이상의 영역( $\omega > 0.5$  rad/s)에서는 선형 응답한계가 각주파수에 의존하지 않으며  $\gamma_{EL} = 40\%$ ,  $\gamma_{VL} = 110\%$  정도에서 거의 일정한 값을 나타내고 있다. 그러나 임계 각주파수 이하의 영역에서는 각주파수가 감소함에 따라 선형 응답한계가 점차 증가하는 경향을 보이고 있다. 이와같은 경향은 본 논문에서는 그 결과를 전부 제시하지 않았지만 다른 농도의 PIB 용액에서도 동일하게 나타나고 있다.

선형 응답한계에 대한 각주파수의 이와같은 영향은 대진폭 전단 변형하에서 고분자 액체의 유변학적 거동과 파악함에 있어서 대단히 중요한 결과로서 이하에서는 이러한 경향이 나타나는 원인에 대해 자세히 고찰하기로 한다.

고분자 액체의 동적 점탄성의 선형 응답한계에 대한 문제는 실험적·이론적으로 몇 가지 가치 있는 연구가 수행되어 왔다[4-6]. 이들 연구를 통하여 높은 각주파수 영역에서의 선형 응답한계는 각주파수의 크기에 무관하다는 공통된 결론이 도출되었다. 그러나 낮은 각주파수 범위에서의 거동에 대해서는 서로 다른 견해를 보여주고 있다.

Gross와 Maxwell[4]은 고분자 용융물에 대한 대진폭 진동 전단변형 실험으로부터 선형 응답한계는 각주파수에 의존하지 않으며 Tanner의 망상파괴 모델(network rupture model)[24]에 의해 그 거동을 기술할 수 있다고 보고하였다. 그러나 Jongschaap 등[5]은 고분자 용액에 대해 이러한 선형 응답한계가 높은 각주파수 영역에서는 각주파수에 의존하지 않지만 낮은 각주파수 영역에서는 각주파수가 감소함에 따라 선형 응답한계가 증가하는 경향을 보고하였다. 이들은 Coleman과 Noll[25]의 단순유체이론(simple fluid theory)을 도입하여 이와 같은 거동을 설명하였으며, 고분자 용액의 특성시간(characteristic time:  $\lambda_E$ )의 역수보다 낮은 각주파수 범위에서는 선형 응답한계의 각주파수 의존성이 나타날 수 있다고 예측하였다.

일반적으로 고분자 물질의 특성시간은 그 물질의 최장 완화시간과 거의 같으므로 선형 영역에서의 저장탄성을  $G'(\omega)$  및 동적점도  $\eta'(\omega)$ 를 일반화된 Maxwell 모델로 비선형회귀시켜 계산한 최장완화시간을 특성시간으로 간주할 수 있다[26]. 그러나 일반화된 Maxwell 모델의 파라미터 수가 증가할수록 최장완화시간은 증가하여 물질의 고유한 특성시간을 결정하기에는 문제점이 뒤따를 우려가 있다. 따라서 본 연구에서는 FENE(finitely extensible nonlinear elastic) dumbbell 모델로부터 유도된 다음 관계식[27]을 사용하여 PIB 용액의 특성시간  $\lambda_E$ 를 계산하였다.

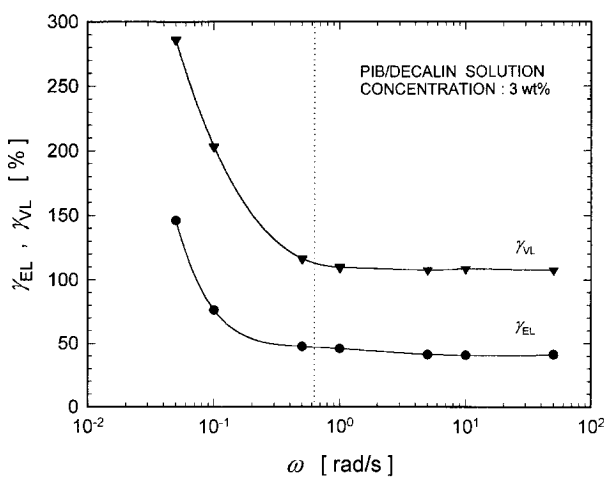


Fig. 1. Frequency dependence of strain limits of linear viscoelastic response for 3 wt% PIB/Decalin solution. A reference line corresponds to the inverse value of the characteristic time.

**Table 1.** Calculated characteristic time and the inverse value of the characteristic time for PIB solutions

Solution	Conc. (wt%)	$\lambda_e$ (s)	$1/\lambda_e$ (1/s)
PIB/Decalin	1	0.042	23.923
	3	1.588	0.630
	5	6.349	0.158
PIB/Toluene	1	0.006	178.571
	3	0.374	2.672
	5	2.498	0.400

$$\lambda_e = \frac{\eta_o - \eta_s}{\rho c} \cdot \frac{M}{RT} \quad (9)$$

여기서  $\eta_o$ 는 고분자 용액의 영 전단점도,  $\eta_s$ 는 용매의 점도,  $\rho$ 는 고분자 용액의 밀도,  $c$ 는 농도,  $M$ 은 분자량,  $R$ 은 기체 상수, 그리고  $T$ 는 절대온도이다. 이때  $\eta_o$ 는 다음식과 같은 Carreau-Yasuda 모델[28]로 부터 구한 값을 사용하였다.

$$\eta = \frac{\eta_o}{[1 + (t_1 \cdot \dot{\gamma})^x]^{(1-n)/x}} \quad (10)$$

여기서  $\eta$ 는 고분자 용액의 전단점도이며  $t_1$ ,  $n$  및  $x$ 는 물질상수(material constants)이다. Table 1은 위의 관계식들로부터 구한 PIB 용액의 특성시간  $\lambda_e$  및 그 역수  $1/\lambda_e$ 를 정리한 것이다. 특성시간은 PIB/Decalin 용액의 경우 약 0.04~6 s, PIB/Toluene 용액의 경우에는 약 0.006~2.5 s 범위에서 나타나고 있으며 농도가 증가할수록 특성시간은 증가한다.

한편 Fig. 1에서 점선으로 표시된 기준선은 3 wt% PIB/Decalin 용액의 특성시간의 역수에 해당되는 각주파수를 나타낸 것이다. 이로부터 특성시간의 역수보다 높은 각주파수 영역에서는 선형 응답한계가 각주파수에 의존하지 않고 거의 일정한 값을 갖지만 특성시간의 역수보다 낮은 각주파수 영역에서는 각주파수가 감소할수록 선형 응답한계가 증가하는 뚜렷한 경향을 확인할 수 있다.

각주파수에 대한 선형 점탄성 응답한계의 이러한 경향은 고분자 물질의 고유한 특성시간과 각주파수의 관계로부터 설명 할 수 있다. 즉 Coleman과 Noll[25]이 제시한 감쇠기억(fading memory)을 갖는 단순유체에 있어서 어느 시간  $t$ 에서의 응력은 그 시간 이전에 가해진 모든 변형의 크기에 의존하며, 유체의 기억 특성은 시간이 경과함에 따라 점차 희미해지는 특징을 지니고 있다.

이와 같은 특성을 갖는 유체에 각주파수  $\omega$  및 변형의 진폭  $\gamma_o$ 인 진동 진단변형이 부가되는 경우를 고려해 보기로 한다.  $\omega \gg 1/\lambda_e$ 인 경우 유체는 가해지는 변형의 한 주기 이상을 기억하게 된다. 이때 변형의 진폭이 충분히 작다고 가정하면 시간  $t$  이전에 가해진 자극의 영향은 매우 작게 작용하며 그 결과 선형 응답한계는 각주파수의 영향을 받지 않게 된다. 그러나  $\omega \ll 1/\lambda_e$ 인 경우 유체는 가해지는 변형의 한 주기 중에서 일부분 즉  $\omega\lambda_e$ 만을 기억하게

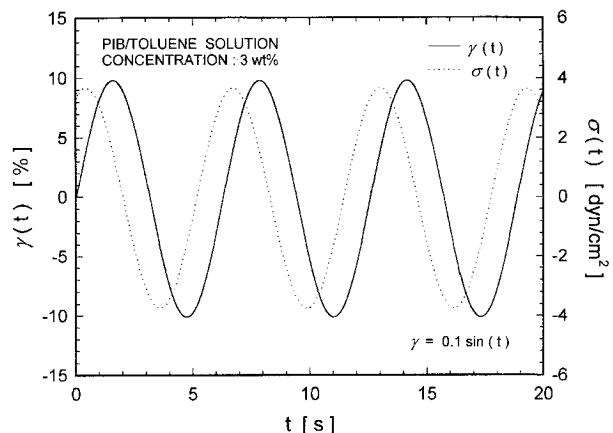
된다. 이때 변형의 진폭은  $\omega\lambda_e\gamma_o$  이하기 되므로 선형 응답한계는 각주파수가 감소함에 따라 증가하게 된다.

**4.2. 응력파형 및 Lissajous 곡선**

시료에 정현적 진동진단 변형을 부여할 경우 시간  $t=0$ 에서의 순간적인 변형발생은 불가능하며, 실제적인 변형은 측정에 사용되는 레오메트리 시스템의 기계적 요소에 영향을 받게 된다. 이때 실제 변형이 주어진 조건의 변형과 같아지기 위해서는  $\Delta t$  만큼의 시간이 필요하며 이러한 시간간격을 기동시간(rise time)이라고 한다. 또한 초기의 응력파형이 일시적인 과도적 상태(transient state)에서 주기성을 갖는 정상상태(steady state)에 도달하기 위해서도 약간의 시간이 필요하다[29]. 따라서 본 논문에서는 대진폭 진단 변형하에서의 비선형 점탄성 거동을 검출된 응력파형으로부터 해석하기 위해 변형 및 응력파형에 대해 전술한 내용의 보정을 실시하였다.

Fig. 2는 3 wt% PIB/Toluene 용액에 대해 작은 크기의 스트레인 진폭  $\gamma_o = 10\%$  및 각주파수  $\omega = 1 \text{ rad/s}$ 에서 시간에 따른 변형 및 응력파형의 변화를 나타낸 것이다. 정현적 진동으로 주어지는 변형에 대해 그 응력파형이 일정한 위상각  $\delta = 65^\circ$ 를 갖는 정현파로 얻어지는 선형 점탄성 거동을 보인다. 그러나 동일한 시료에 변형량을  $\gamma_o = 1000\%$ 로 증가시키면 그 응력파형은 Fig. 3과 같이 일정한 주기를 갖는 비정현파로 나타나는 비선형 점탄성 거동을 보인다.

한편 Tee와 Dealy[30]는 응력-변형량 또는 응력-변형속도 간의 Lissajous 곡선으로부터 대진폭 진단 변형에서 발생하는 비선형 점탄성 거동의 해석방법을 제시하였다. 이러한 경우의 Lissajous 곡선은 완전 점성유체에서는 원형, 반면에 완전 탄성체에서는 직선의 형태를 갖는다. 또한 선형 거동을 보이는 점탄성체에서는 타원형의 특성을 나타낸다. 따라서 Lissajous 곡선은 시간에 따른 응력파형의 변화에 비해 보다 효과적으로 비선형 특성을 표현해 줄 수 있다.



**Fig. 2.** Stress response to small amplitude sinusoidal deformation( $\gamma_o = 10\%$ ) for 3 wt% PIB/Toluene solution.

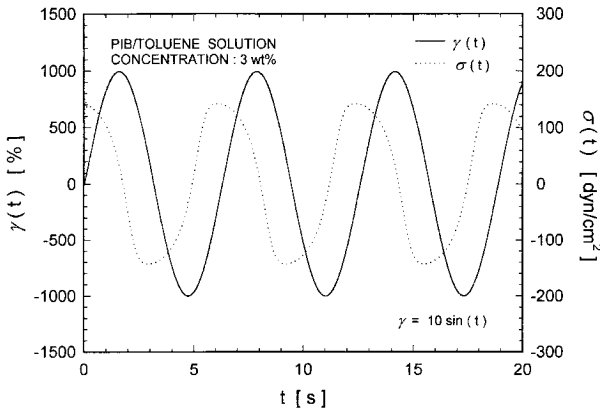


Fig. 3. Stress response to large amplitude sinusoidal deformation( $\gamma_0 = 1000\%$ ) for 3 wt% PIB/Toluene solution.

Fig. 4는 5 wt% PIB/Decalin 용액에 대해 작은 크기의 스트레인 진폭  $\gamma_0 = 10\%$  및 각주파수  $\omega = 10 \text{ rad/s}$ 에서의 Lissajous 곡선을 나타낸 것이다. 응력-변형률 또는 응력-변형속도 간의 Lissajous 곡선은 타원의 형태를 가지며 이

로부터 작은 크기의 변형하에서는 고분자 액체가 선형 점탄성 거동을 나타냄을 알 수 있다.

Fig. 5는 Fig. 4와 동일한 시료에 변형률을  $\gamma_0 = 1000\%$ 로 부여한 경우의 Lissajous 곡선을 나타낸 것이다. 응력-변형률 간의 Lissajous 곡선은 타원형에서 다소 벗어난 형태를 갖는 비선형 거동을 보여준다. 그런데 응력-변형속도 간의 Lissajous 곡선은 선형 거동에서의 특성과는 현저히 다른 형태의 곡선을 보여준다. 즉 선형 거동에서는 Lissajous 곡선이 완전한 타원형을 그리지만 비선형 거동을 보이는 대 변형하에서는 S형의 Lissajous 곡선을 나타낸다. 이로부터 응력-변형속도 간의 Lissajous 곡선이 응력-변형률 간의 Lissajous 곡선에 비해 선형 및 비선형 거동을 파악함에 있어 보다 유용하다고 할 수 있다.

4.3. 비선형 점탄성 함수

비선형 점탄성 함수를 나타내는 (2) 식에서의  $G_{11}'$  및  $G_{11}''$  은 각각 선형 영역에서의 저장탄성을 및 손실탄성을 나타낸다(2.1 참조). 그러므로 점탄성 액체의 비선형 거동에서

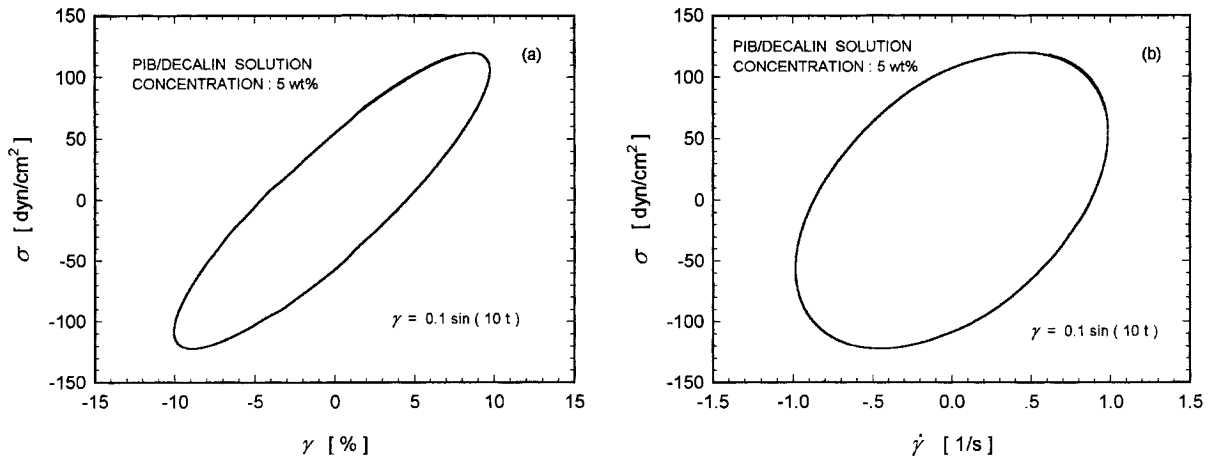


Fig. 4. Lissajous curves for 5 wt% PIB/Decalin solution at strain amplitude of 10%. (a) stress-strain loop, (b) stress-strain rate loop.

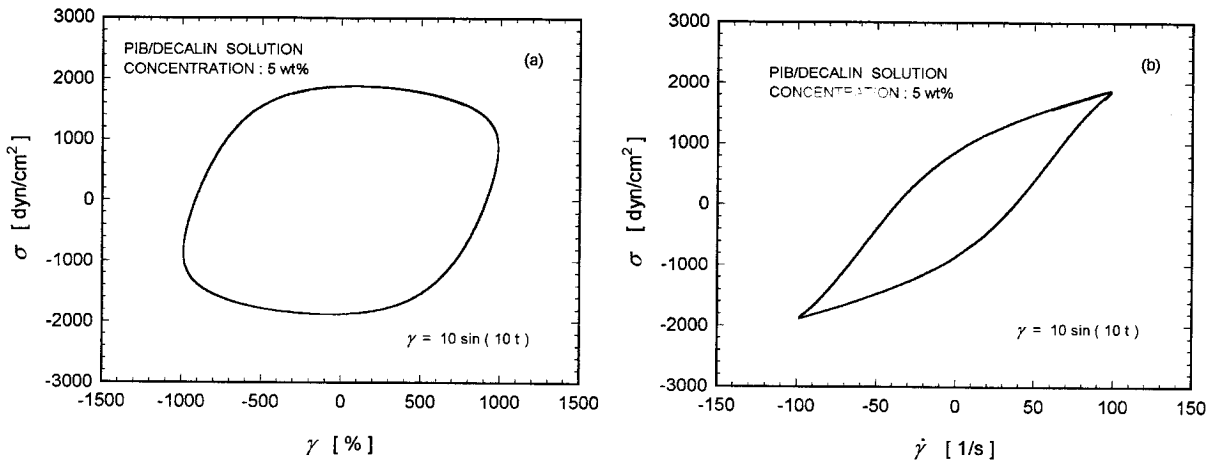


Fig. 5. Lissajous curves for 5 wt% PIB/Decalin solution at strain amplitude of 1000%. (a) stress-strain loop, (b) stress-strain rate loop.

3차항 이상의 고차항의 영향을 무시할 수 있다면 변형량의 자승치에 대한 저장탄성을 및 손실탄성을(또는 동적점도)의 변화는 직선적인 관계로 나타나게 된다.

Phillipoff[2]는 스트레인 20~700 % 범위의 진동 전단변형하에서 고분자 용액의 비선형 점탄성 거동을 해석한 결과 3차 비선형 점탄성 함수가 1차 비선형 점탄성 함수의 5% 이하의 작은 값을 갖는다고 보고하였다. 또한 Pearson과 Rochefort[14]는 스트레인 150 % 범위까지 동적 점탄성을 측정하여 변형량의 자승치에 대한 저장탄성을 및 동적점도의 감소가 직선적인 관계를 나타냄을 보고하였다. 따라서 변형량의 자승치에 대한 저장탄성을 및 동적점도의 감소가 직선적인 관계로 나타나는 초기 비선형 영역으로부터 탄성적 성질을 나타내는  $G_{11}'$ ,  $G_{13}'$  및 점성적 성질을 나타내는  $G_{11}''$ ,  $G_{13}''$ 을 계산할 수 있다.

그러나 이와 같은 방법은 비교적 간단하게 비선형 거동에 대한 1차 비선형 점탄성 함수의 영향을 파악할 수는 있지만 실제 비선형 거동에 큰 영향을 미치는 3차항 이상의 고차항의 영향을 평가할 수 없다는 문제점이 있다. 따라서 본 논문에서는 시간에 따른 응력파형을 fast Fourier transform (FFT)시켜 얻어지는 응력진폭의 스펙트럼으로부터 비선형 점탄성 함수를 각각 계산하여 비선형 거동에 대한 3차항 이상의 고차항의 영향까지도 파악하였다.

Fig. 6은 선형 점탄성 거동을 나타내는 Fig. 2의 응력파형을 FFT시켜 얻어진 응력진폭의 스펙트럼을 나타낸 것이다. 가해 준 변형의 각주파수와 동일한  $\omega=1$  rad/s 부근에서 가장 큰 응력진폭을 보이며, 다른 각주파수 영역에서의 응력진폭은 나타나지 않는다. 즉 선형 점탄성 거동을 보이는 응력파형에서는 1차 비선형 점탄성 함수의 영향이 지배적으로 작용하며, 3차 비선형 점탄성 함수 이상의 고차항의 영향은 나타나지 않음을 알 수 있다.

한편 Fig. 7은 비선형 점탄성 거동을 보이는 Fig. 3의 응

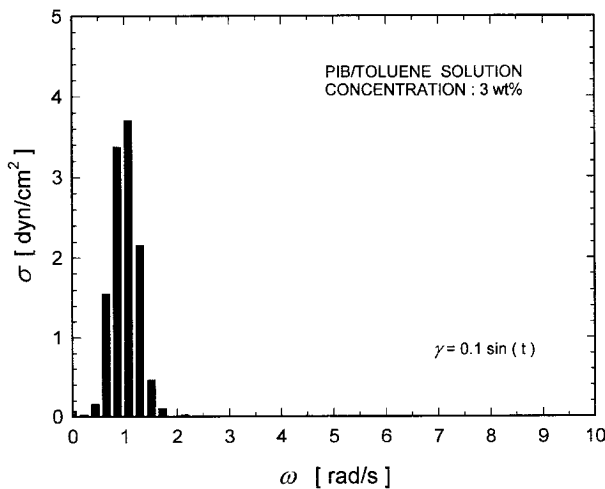


Fig. 6. Fourier spectrum of sinusoidal stress response for 3 wt% PIB/Toluene solution.

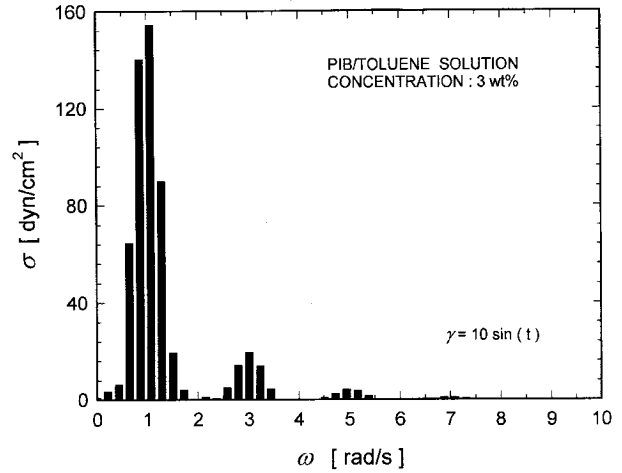


Fig. 7. Fourier spectrum of nonsinusoidal stress response for 3wt% PIB/Toluene solution.

력파형을 FFT 시킨 결과이다. 가해 준 변형의 각주파수  $\omega=1$  rad/s 부근에서 가장 큰 응력진폭을 나타낸다. 그러나 선형 거동을 보이는 응력파형에 대한 FFT 결과(Fig. 6 참조)와는 달리 가해 준 각주파수의  $3\omega$  및  $5\omega$ 에 해당되는 영역에서도 응력진폭이 나타나고 있다. 이는 스트레인의 진폭이 증가할수록 3차 및 5차 비선형 점탄성 함수의 영향이 증가함을 의미한다. 그리고 응력의 Fourier 전개에서 우수항의 영향은 거의 나타나지 않는 사실로부터 고분자 용액의 비선형 점탄성 거동은 응력의 Fourier 전개시 기수항의 영향만으로 설명할 수 있음을 확인할 수 있다.

Fig. 8은 5 wt% PIB/Toluene 용액에 대해 큰 크기의 스트레인 진폭  $\gamma_0=1000$  % 및 각주파수  $\omega=5$  rad/s에서 발생하는 비정현 응력파형에 대한 1, 3 및 5차 비선형 점탄성 함수의 영향을 도시한 것이다. 그림에서 굵은 점으로 표시된 것이 실제 응력파형이며, 실선 및 점선은 Fourier 해석을 통해 얻어진 비선형 점탄성 함수로부터 계산된 응력파

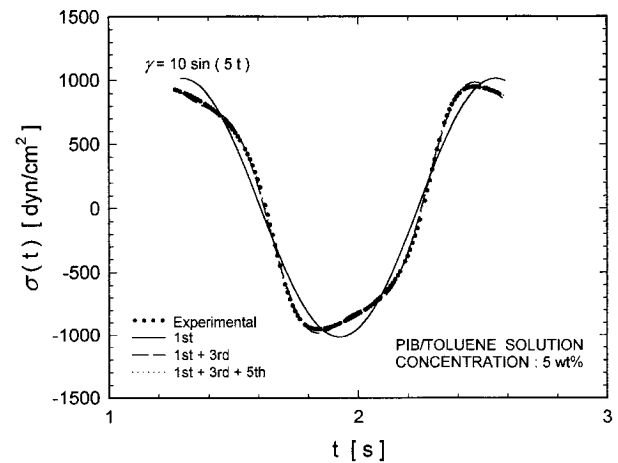


Fig. 8. Experimental stress wave compared with the calculated curves for 5 wt% PIB/Toluene solution.

형이다. 1차 비선형 점탄성 함수만을 고려한 경우에는 고분자 용액이 나타내는 비선형 거동과 상당한 차이를 보이지만, 3차 및 5차항 까지 비선형 점탄성 함수의 영향을 고려할수록 실제 비선형 거동을 잘 표현해 주고 있다. 이로부터 선형 응답한계 이상의 대변형하에서는 3차 비선형 점탄성 함수 이상의 고차항의 영향이 크게 작용함을 알 수 있으며, 이로 인해 정현적 진동으로 주어지는 변형에 대한 응력파형이 일정한 주기를 갖는 비정현파로 나타나는 비선형 거동이 발생하게 된다.

Fig. 9 및 Fig. 10은 각각 본 연구에서 사용한 네 종류의 PIB 용액에 대해 스트레인 진폭  $\gamma_0 = 1000\%$ 인 경우 변형량 의존성으로부터 측정된  $G'(\omega, \gamma_0)$ ,  $G''(\omega, \gamma_0)$  및 응력파형의 Fourier transform에 의해 계산된 1차 비선형 점탄성 함수  $G'_1(\omega, \gamma_0)$ ,  $G''_1(\omega, \gamma_0)$ 을 서로 비교하여 나타낸 것이

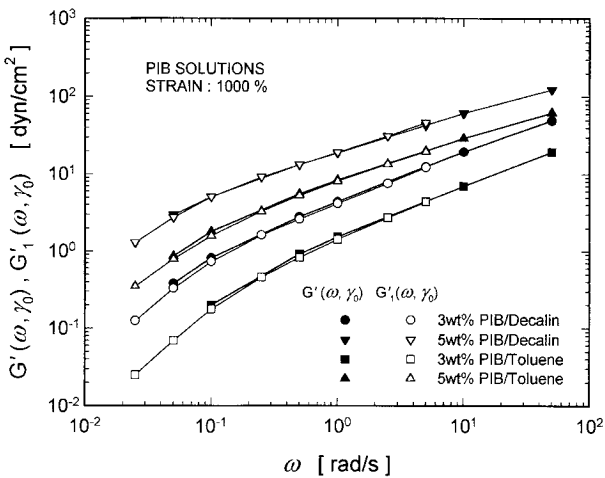


Fig. 9. Comparison of the experimentally measured storage modulus with the calculated first-harmonic storage modulus for PIB solutions at strain amplitude of 1000 %.

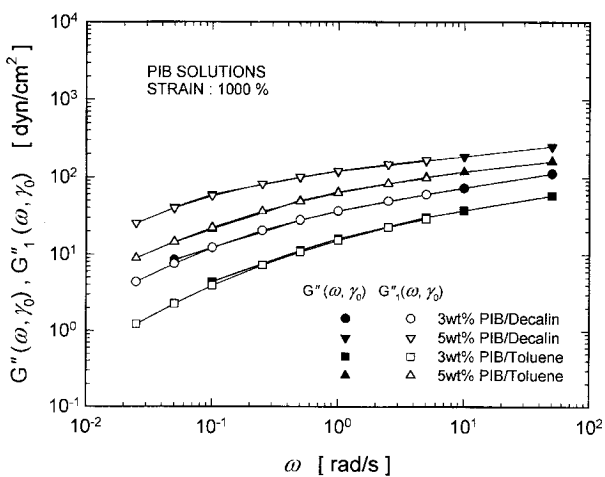


Fig. 10. Comparison of the experimentally measured loss modulus with the calculated first-harmonic loss modulus for PIB solutions at strain amplitude of 1000 %.

다. 각 경우에 있어서 저장탄성율을 나타내는  $G'(\omega, \gamma_0)$ 과  $G'_1(\omega, \gamma_0)$  그리고 손실탄성율을 나타내는  $G''(\omega, \gamma_0)$ 과  $G''_1(\omega, \gamma_0)$ 은 서로 잘 일치하고 있다. 즉 스트레인 진폭을 단계적으로 증가시키면서 측정된 저장탄성율 및 동적점도의 변형량 의존성의 결과는 1차 비선형 점탄성 함수의 변형량 의존성을 그대로 나타내고 있다고 할 수 있다. 이는 비선형 점탄성 거동을 변형량 의존성으로 파악하는 방법은 변형량과 응력간의 Lissajous 곡선을 타원체로 취급하여 응력의 진폭과 평균위상각으로부터 비선형 거동을 근사적으로 해석하는 것이기 때문에 1차 비선형 점탄성 함수와 동등한 값을 갖는다고 생각된다.

4.4. 비선형 거동 지수

이미 살펴본 바와 같이 선형 응답한계 이상의 대변형이 고분자 용액에 가해질 경우 비선형 점탄성 거동이 발생한다. 이러한 비선형 거동의 정도를 서로 비교하기 위해서는 정량적 표현이 필요하며 본 논문에서는 이를 비선형 거동 지수(nonlinear behavior index)로 정의하기로 한다.

제2장에서 설명한 비선형 점탄성 함수 중 변형의 크기가 작은 경우에는 1차 비선형 점탄성 함수  $G'_1$  및  $G''_1$ 은 각각 선형 점탄성에서의 저장탄성율 및 손실탄성율로 간주할 수 있다. 반면에 3차 비선형 점탄성 함수  $G'_3$  및  $G''_3$ 은 비선형 거동을 나타내는 물리량으로 사용될 수 있다. Kotaka와 Watanabe[8]는 대변형하에서 발생하는 고분자 용액의 비선형 점탄성 거동의 정도를 1차 비선형 점탄성 함수에 대한 3차 및 5차 비선형 점탄성 함수의 비로서 정량적으로 평가하였다. 그런데 작은 크기의 변형하에서 3차 비선형 점탄성 함수의 영향은 그다지 크게 작용하지 않지만 그 크기는 비교적 큰 값을 나타낸다. 또한 비선형 점탄성 거동은 1차 및 3차 이상의 고차항의 비선형 점탄성 함수와의 관계로부터 설명될 수 있으므로 이와 같은 물리량을 그대로 비선형 거동의 정도를 나타내는 지표로 사용하기에는 문제점이 있다.

한편 대변형하에서 비선형 점탄성 거동이 발생할 경우 저장탄성율 및 동적점도는 변형량의 증가에 따라 점차 감소하며 또한 3차 이상의 고차항의 영향으로 인해 시간에 따른 응력파형이 비정현파로 나타나게 된다(4.2 참조). 따라서 본 논문에서는 고분자 액체의 비선형 거동의 정도를 이상과 같은 두가지 관점으로 분류하여 정량적으로 평가하였다.

먼저 비선형 영역에서 나타나는 저장탄성율 및 동적점도의 변형량 의존성을 (11)식 및 (12)식에 대수를 취하여 선형 회귀분석에 의해 구한 기울기의 값으로부터 비선형 거동의 정도를 표현하였다.

$$G'(\omega, \gamma_0) = K_E \gamma_0^{-N_E} \tag{11}$$

$$\eta'(\omega, \gamma_0) = K_V \gamma_0^{-N_V} \tag{12}$$

여기서  $K_E$  및  $K_V$ 는 상수이며,  $N_E$  및  $N_V$ 는 각각 탄성적 성



질 및 점성적 성질의 비선형 거동 지수를 나타낸다. 이때  $N_E=0, N_V=0$ 인 경우에는 선형 점탄성 거동에 해당하며  $N_E > 0, N_V > 0$ 인 경우에 비선형 점탄성 거동이 발생한다. 또한 비선형 거동 지수  $N_E$  및  $N_V$ 의 값이 증가할수록 저장탄성을 및 동적점도의 변형량 의존성은 더욱 크게 나타남을 의미한다. 전절에서 확인된 바와같이 변형량에 의존하는 저장탄성을 및 동적점도는 1차 비선형 점탄성 함수와 같다고 볼 수 있으므로 비선형 거동 지수  $N_E$  및  $N_V$ 는 1차 비선형 점탄성 함수의 감소 정도를 나타내는 물리량으로 취급할 수 있다.

또한 대변형하에서 3차 이상의 고차항의 영향이 증가하는 특성으로부터 비선형 거동의 정도를 평가하기 위하여, 비선형 영역에서 발생하는 실제 비정현 응력파형  $\sigma_{obs}$ 와 1차 비선형 점탄성 함수의 영향으로 나타나는 기본 응력파형  $\sigma_{1st}$ 와의 관계로부터 다음과 같이 비선형 점탄성 거동 지수  $D_{nl}$ 를 도입하였다[9].

$$D_{nl} = \left( \int_0^{2\pi} |\sigma_{obs} - \sigma_{1st}| d\theta \right) / \left( \int_0^{2\pi} |\sigma_{obs}| d\theta \right) \quad (13)$$

여기서  $\sigma_{obs}$ 와  $\sigma_{1st}$ 간의 차이는 3차 이상의 고차항의 영향에 의해 나타난다. 따라서 비선형 거동 지수  $D_{nl}=0$ 인 경우에는 선형 점탄성 거동을 나타내며,  $D_{nl}$ 이 증가할수록 3차 이상의 고차항의 영향이 증가하여 비정현 응력파형의 특성이 보다 크게 나타나는 비선형 거동이 발생하게 된다.

Fig. 11은 각주파수에 따른 3 wt% PIB/Decalin 용액의 비선형 거동 지수  $N_E$  및  $N_V$ 의 변화를 나타낸 것이다. 양자 모두 특정한 각주파수( $\omega=2$  rad/s 정도)에서 최대치를 나타내고 있다. 그리고  $N_E$ 는  $N_V$ 에 비해 각주파수의 전 영역에서 큰 값을 가지며, 또한 더욱 큰 각주파수 의존성을 나타내고 있다. 이와 같은 경향은 본 논문에는 그 결과를 제시하지 않았으나 다른 PIB 용액의 경우에도 동일하게 관찰되고 있다.

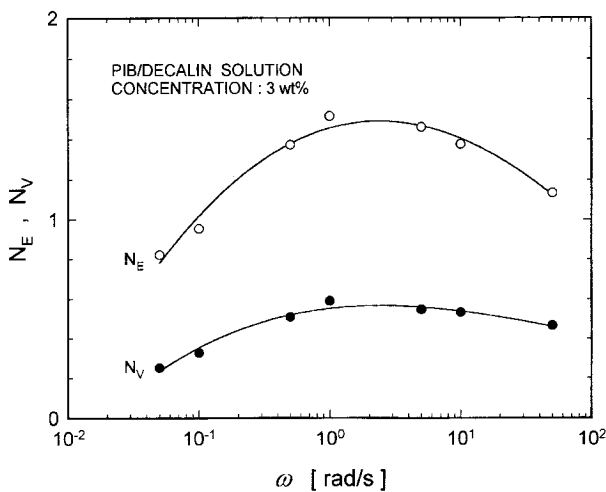


Fig. 11. Nonlinear behavior indices,  $N_E$  and  $N_V$ , against angular frequency for 3 wt% PIB/Decalin solution.

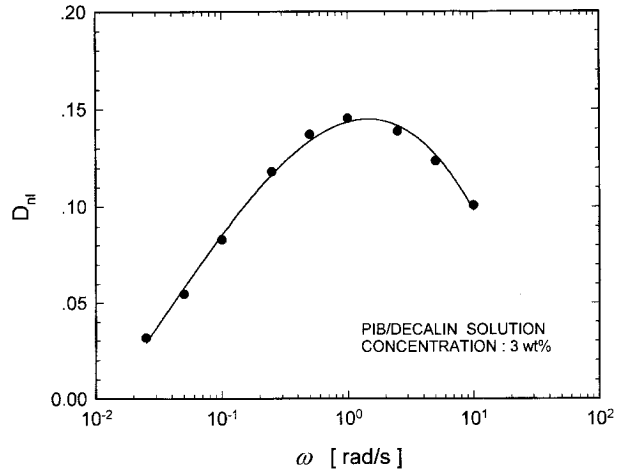


Fig. 12. Nonlinear behavior index  $D_{nl}$  against angular frequency for 3 wt% PIB/Decalin solution.

Yen과 McIntire[31]는 BKZ 모델[32]을 이용하여 선형 영역과 비선형 영역에서의 동적 점탄성 거동을 설명하였다. 이들은 동일한 변형하에서 저장탄성을 및 동적점도의 감소거동이 특성시간의 역수가 되는 각주파수( $\omega=1/\lambda_e$ )에서 가장 크게 나타난다고 예측하였다. 즉 각주파수가 증가함에 따라 비선형 거동 지수가 증가하다가 특성시간의 역수가 되는 각주파수 이상의 영역에서는 비선형 거동 지수가 감소한다는 것으로서, 각주파수에 따른 비선형 거동 지수의 이러한 경향은 본 연구의 결과와 일치하지만 비선형 거동 지수가 최대치를 나타내는 특정 각주파수는 특성시간의 역수보다 다소 높게 나타나고 있다.

한편 Fig. 12는 3 wt% PIB/Decalin 용액에 대해 스트레인 진폭  $\gamma_0=1000\%$ 에서 비선형 거동 지수  $D_{nl}$ 의 각주파수 의존성을 나타낸 것이다. 동일한 시료에 대한 비선형 거동 지수  $N_E$  및  $N_V$ 의 각주파수 의존성을 나타낸 Fig. 11의 경우와 마찬가지로 특정한 각주파수에서 최대치를 갖는다. 또한  $D_{nl}$ 이 최대치를 갖는 각주파수도  $\omega=2$  rad/s 정도로 Fig. 11에서의 결과와 일치한다. 이로부터 대변형하에서 비선형 거동이 발생할 때 저장탄성을 및 동적점도(1차 비선형 점탄성 함수)의 변형량 증가에 따른 감소 거동과 3차 이상의 고차항의 영향이 증가하는 경향은 각주파수에 대해서 유사하게 변화함을 알 수 있다. 따라서 본 절에서 제시한 두가지 방법중 하나의 방법만으로도 비선형 거동의 정도를 충분히 평가할 수 있을 것으로 판단된다. 그러나 비선형 거동 지수  $N_E$  및  $N_V$ 를 사용한 비선형 거동 평가 방법이 탄성적 성질과 점성적 성질의 비선형 특성을 동시에 파악할 수 있으므로  $D_{nl}$ 에 의한 비선형 거동 평가 방법에 비해 더욱 유용하다고 할 수 있다.

## 5. 결 론

본 연구에서는 Advanced Rheometric Expansion

System(ARES)을 사용하여 대진폭 진동 전단 변형하에서 발생하는 폴리이소부틸렌(PIB) 농후 용액의 비선형 점탄성 거동을 저장탄성율과 동적점도의 변형량 의존성 및 응력파형의 Fourier transform 해석을 통해 파악하였다. 동적 점탄성의 감소비가 5% 이내의 범위를 선형 점탄성으로 인정하여 저장탄성율 및 동적점도의 선형 응답한계를 결정하고 이들에 미치는 각주파수의 영향을 조사하였다. 그리고 응력파형의 Fourier 전개로부터 유도되는 비선형 점탄성 함수를 사용하여 비선형 거동을 설명하였다. 끝으로 비선형 점탄성 거동의 정도를 나타내는 비선형 거동 지수를 정의하고 이들에 미치는 각주파수의 영향에 대해 검토하였다. 이상의 연구를 통해 얻어진 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 동적 점탄성의 선형 응답한계는 PIB 용액의 특성시간의 역수보다 높은 각주파수 범위에서는 일정한 값을 유지하지만, 특성시간의 역수보다 낮은 각주파수 영역에서는 각주파수가 감소할수록 증가한다.

2. 선형 응답한계 이하의 작은 크기의 변형하에서는 1차 비선형 점탄성 함수의 영향이 지배적으로 나타나지만, 선형 응답한계 이상의 대변형하에서는 3차 비선형 점탄성 함수 이상의 고차항의 영향이 크게 작용하며 이로 인해 비선형 거동이 발생한다.

3. 스트레인 진폭을 단계적으로 증가시키면서 측정된 저장탄성율 및 동적점도의 변형량 의존성은 응력파형의 Fourier transform으로부터 유도된 1차 비선형 점탄성 함수의 변형량 의존성을 나타낸다.

4. 대진폭 변형하에서 비선형 거동이 발생할 때 저장탄성율 및 동적점도의 변형량 증가에 따른 감소 거동과 3차 이상의 고차항의 영향이 증가하는 경향은 각주파수에 대해서 유사하게 변화한다. 특히 변형량 의존성으로부터 유도된 비선형 거동지수는 탄성적 성질과 점성적 성질에 대한 비선형 특성을 평가하기 위한 유용한 방법으로 인정된다.

5. 비선형 점탄성 거동의 정도를 나타내는 비선형 거동 지수는 특정한 각주파수에서 최대치를 갖는다. 그리고 탄성적 거동이 점성적 거동에 비해 보다 현저한 비선형 특성을 보이며 또한 각주파수 의존성도 더욱 크게 나타난다.

## 감사의 글

본 논문은 한국과학재단의 1996년도 핵심전문연구과제 (No. 961-1101-005-1) 수행을 통해 얻어진 결과를 정리한 것으로서 연구비를 지원해 주신 동 재단에 감사의 뜻을 전하는 바입니다.

## 기 호

c : concentration of polymer solution  
 $D_{nl}$  : nonlinear viscoelastic behavior index

$G_1, G_2, G_3$  : stress relaxation moduli  
 $G'(\omega)$  : storage modulus  
 $G'(\omega, \gamma_0)$  : nonlinear storage modulus  
 $G_1', G_3'$  : 1st and 3rd harmonic storage moduli  
 $G_1'', G_3''$  : 1st and 3rd harmonic loss moduli  
 $M$  : molecular weight  
 $N_E$  : nonlinear elastic behavior index  
 $N_V$  : nonlinear viscous behavior index  
 $R$  : gas constant  
 $T$  : absolute temperature  
 $t$  : time

## 그리스 문자

$\gamma$  : shear strain  
 $\gamma_0$  : strain amplitude  
 $\gamma_{EL}$  : elastic strain limit of linear viscoelastic response  
 $\gamma_{VL}$  : viscous strain limit of linear viscoelastic response  
 $\dot{\gamma}$  : shear strain rate  
 $\delta_1, \delta_3$  : 1st and 3rd harmonic phase angles  
 $[\eta]$  : intrinsic viscosity of polymer solution  
 $\eta_0$  : zero-shear viscosity of polymer solution  
 $\eta_s$  : viscosity of solvent  
 $\eta'(\omega)$  : dynamic viscosity  
 $\eta'(\omega, \gamma_0)$  : nonlinear dynamic viscosity  
 $\lambda_E$  : characteristic time  
 $\rho$  : density of polymer solution  
 $\sigma$  : shear stress  
 $\sigma_1, \sigma_3$  : 1st and 3rd harmonic stress amplitudes  
 $\sigma_{obs}$  : observed stress wave  
 $\sigma_{1st}$  : fundamental(1st) stress wave  
 $\omega$  : angular frequency

## 참고문헌

1. W. Philippoff, *J. Appl. Phys.*, **25**, 1102 (1954).
2. W. Philippoff, *Trans. Soc. Rheol.*, **10**, 317 (1966).
3. I.F. MacDonald, B.D. Marsh, and E. Ashare, *Chem. Eng. Sci.*, **24**, 1615 (1969).
4. L.H. Gross and B. Maxwell, *Trans. Soc. Rheol.*, **16**, 577 (1972).
5. R.J.J. Jongschaap, K.H. Knapper, and J.S. Lopulissa, *Polym. Eng. Sci.*, **18**, 788 (1978).
6. G. Astarita and R.J.J. Jongschaap, *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, **3**, 281 (1977/1978).
7. S. Onogi, T. Masuda, and T. Matsumoto, *Trans. Soc. Rheol.*, **14**, 275 (1970).
8. T. Kotaka and H. Watanabe, *J. Soc. Rheol. Japan*, **10**, 24 (1982).
9. M. Kobayashi, S. Ishikawa, and M. Samejima, *Chem. Pharm. Bull.*, **30**, 4468 (1982).
10. S. Onogi and T. Matsumoto, *Polym. Eng. Rev.*, **1**, 45 (1981).

11. W.C. MacSporran and R.P. Spiers, *Rheol. Acta*, **21**, 184, 193 (1982); **23**, 90 (1984).
12. S.N. Ganeriwala and C.A. Rotz, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 165 (1987).
13. D.R. Gamota, A.S. Wineman, and F.E. Filisko, *J. Rheol.*, **37**, 919 (1993).
14. D.S. Pearson and W.E. Rochefort, *J. Polym. Sci. : Polym. Phys. Ed.*, **20**, 83 (1982).
15. J.S. Vrentas, D.C. Venerus, and C.M. Vrentas, *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, **40**, 1 (1991).
16. J.A. Yosick, A.J. Giacomin, and P. Moldenaers, *J. Non-Newt. Fluids Mech.*, **70**, 103 (1997).
17. A.E. Green and R.S. Rivlin, *Arch. Rat. Mech. Anal.*, **1**, 1 (1957); **3**, 82 (1959); **4**, 387 (1960).
18. A.V. Oppenheim and R.W. Schafer, "Discrete-Time Signal Processing", Prentice-Hall, New Jersey, 1989, Chap. 8.
19. A.J. Giacomin and J.M. Dealy, "Techniques in Rheological Measurement", ed., by A.A. Collyer, Chapman & Hall, Cambridge, 1993, Chap. 4.
20. W.H. Press, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling, and B.P. Flannery, "Numerical Recipes in C", 2nd Ed., Cambridge University Press, Cambridge, 1992, Chap. 12.
21. K.W. Song, G.S. Chang, C.B. Kim, J.O. Lee, and J.S. Paik, *J. Korean Fiber Soc.*, **33**, 1083 (1996).
22. K.W. Song and G.S. Chang, *Theories and Applications of Rheology*, **1**, 85 (1997).
23. K.W. Song and G.S. Chang, Proc. 4th Asian Text. Conf., Vol 1, Taipei, Taiwan, 1997, p. 80.
24. R.I. Tanner, *AIChE J.*, **15**, 177 (1969).
25. B.D. Coleman and W. Noll, *Rev. Mod. Phys.*, **33**, 239 (1961).
26. N. Orbey and J.M. Dealy, *J. Rheol.*, **35**, 1035 (1991).
27. R.B. Bird, C.F. Curtiss, R.C. Armstrong, and O. Hassager, "Dynamics of Polymeric Liquids", Vol. 2: Kinetic Theory, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, 1987. Chap. 13.
28. K. Yasuda, R.C. Armstrong, and K.E. Cohen, *Rheol. Acta*, **20**, 163 (1981).
29. J.M. Dealy and K.F. Wissbrun, "Melt Rheology and Its Role in Plastics Processing: Theory and Application", Van Nostrand Reinhold, New York, 1990, Chap. 5.
30. T.T. Tee and J.M. Dealy, *Trans. Soc. Rheol.*, **19**, 595 (1975).
31. H.C. Yen and L.V. McIntire, *Trans. Soc. Rheol.*, **16**, 711 (1972).
32. B. Bernstein, E.A. Kearsley, and L.J. Zapas, *Trans. Soc. Rheol.*, **7**, 391 (1963).