



용융 폴리우레탄의 비 뉴턴 유동 메카니즘과 유변학적인 성질

김 남 정

삼육대학교 화학과

(2009년 8월 11일 접수, 2009년 8월 27일 1차 수정, 2009년 9월 28일 수정 및 채택)

The Non Newtonian Flow Mechanism and Rheological Properties of Polyurethane Melts

Nam Jeong Kim

Department of Chemistry, Sahmyook University, Seoul 139-742, Korea

(Received August 11, 2009, Revised August 27, 2009, Revised & Accepted September 28, 2009)

요약 : 용융 폴리우레탄의 비 뉴턴 유동곡선을 Physica cone-plate 레오메타를 사용하여 여러 온도에서 구하였다. 이러한 유동 곡선을 이론적인 비 뉴턴 유동식에 적용하여 유동과라메타를 얻었다. 유동곡선에서 전단 속도를 증가시켰다가 감소시킬 때 hysteresis loop가 나타나며, 틱소트로피 유동 현상을 보인다. 용융 폴리우레탄은 전단 흐름에서는 강한 젤 현상을 보이거나, 항복응력 이상에서는 비선형 점탄성 성질을 나타낸다. 전단속도를 감소시킬 때 구조변형이 일어나서 전단응력이 전단 속도 증가시보다 작은 값을 보이게 된다.

ABSTRACT : The non-Newtonian flow curves of polyurethane melts were obtained by using a Physica cone-plate rheometer at various temperatures. The rheological parameters were obtained by applying non-Newtonian flow equation to the flow curves for polyurethane samples. When the polyurethane samples are under increasing-decreasing shear rate modes, the hysteresis loop and thixotropic behavior were shown. Polyurethane melts behave as strong gels when they are subjected to shear flow, but when the applied stress surpasses the yield stress, they exhibit non-linear viscoelasticity. Upon decreasing shear rate, its shear stress remains smaller than the values measured in the increasing shear rate mode, because of broken of its structure.

Keywords : rheological properties, non-Newtonian flow phenomena, hysteresis loop, thixotropic behavior, non-linear viscoelasticity

I. 서 론

폴리우레탄은 탄성성질을 가지고 있는 고분자 물질로 가장 많이 쓰이는 플라스틱 중 하나이다. 물성이 우수하고, 내화학적 성, 내마모도, 접착력을 가지고 있으며, 가공이 용이한 점 때문에 폴리우레탄은 필름뿐 아니라 엔지니어링 재료, 코팅제, 접착제 등으로 거의 모든 산업 분야에 사용되고 있다.^{1,4} 온도를 Tg점 가까이 올렸을 때 용융 상태로 되며, 틱소트로피 유변학적인 성질을 나타낸다. Kim⁵은 이러한 용융 폴리우레탄의 완화 스펙트럼에 의한 미시적인 유동단위의 자체확산 분포를 결정하여 유변성질을 통계적으로 고찰하였다. Bang 등⁶은 Ree-Eyring 이론에 근거하여 유도한 다일레턴시 유동 방정식을 제시하였고, 그것을 전분-물 서스펜션 계에 적용하였으며 전단에 따라 다일레턴시로 부터 틱소트로피로의 유동 전환이 일어나는 것을 연구, 조사하여 실험적 결과와 이론적인 해석

을 고찰하였다.

일반적으로 비 뉴턴 유동현상은 전단 속도가 증가함에 따라 유동단위들의 구조가 형성되며 점도가 증가되는 다일레턴시 현상과 구조가 깨져 점도가 감소하는 틱소트로피 현상으로 나눌 수 있는데, 콜로이드계의 유동단위들이 두 현상을 복합적으로 나타낸다.⁶ 이들 두 현상이 전단 속도 증가에 따라 틱소트로피로 반전되는 물질이 있으며 이러한 현상들을 이론적으로 규명하는 것은 수식적 매우 어려운 비 뉴턴 현상이다.

틱소트로피 현상⁷은 페인트, 화장품, 플라스틱 뿐 아니라 의약품,⁸ 세라믹,⁹ 프린팅 잉크,¹⁰ 식료품¹¹ 등에서도 많은 연구가 진행되고 있으며, 이러한 물질에서 나타나는 시간 의존성 전단 박화 현상이다. 틱소트로피 현상에 대한 연구는 처음에는 비탄성 유동계에서 시작하였지만 지금은 고분자 용액과 같은 점탄성 유동계 뿐 아니라 점탄성 고체의 변형과 연관되어 연구가 발전되어 가고 있다. Eyring의 절대반응속도의 활성화 이론을 불균일한 유동계에 적용시킨 일반화 된 점도식을 제안하여, 이로부터 Bang등⁶은 틱소트로피 물질에 대한 유동

† 대표저자 E-mail: Kimnj@syu.ac.kr

메카니즘을 제안하여 텍소트로피 이론식을 유도한 바 있다. 또한 Kim¹²은 이러한 이론식을 합성조건에 따른 폴리아크릴아미드 수화젤의 텍소트로피 성질에 적용하여 유동단위의 특성과 유동 분절사이의 상호관계를 규명하였다.

본 연구에서는 세 종류의 용융 폴리우레탄이 전단 속도가 증가함에 따라 텍소트로피 현상이 나타내는 것을 텍소트로피 유동 방정식을 이용하여 유변학적인 파라메타를 구하였다. 이러한 유변학적인 파라메타로부터 용융 폴리우레탄의 유동현상을 완화시간과 구조적인 요인, 모듈러스 등으로 규명하였으며, 이 값으로부터 자체 확산 계수 D와 홀 부피 V_h를 구할 수 있다. 텍소트로피 이론적인 유동 곡선은 유변학적인 파라메타를 다시 텍소트로피 유동 방정식에 대입함으로써 얻는다. 또한 hysteresis loop 면적을 세 가지 폴리우레탄에서 여러 온도 조건에서 구하여 유동 후 구조적인 변화에 의한 에너지 손실을 고찰하였다.

II. 이 론

1. 비 뉴턴 유동방정식

Eyring의 방정식에 따르면 전단 속도는

$$\dot{S} = \left(\frac{\lambda}{\lambda_1} \right)_i 2k_i' \sinh(\alpha_i f_i) \quad (1)$$

이다. 여기서, k_i'은 유동단위중의 i번째 군에 속하는 한 개의 단위의 유동과정에 대한 속도 상수이고, α_i = (λ λ₂ λ₃)_i / 2kT이다. 또한, λ₁, λ₂, λ₃ 및 λ는 비슷한 분자 파라메타이며, 파라메타와 삼입구 밖의 첨자 i는 그 값들이 i번째 군의 유동단위에 속함을 의미하는 것이다.

i번째 군에 속한 유동단위에 작용하는 힘은 X_if_i이며, 따라서 전체 응력 f는

$$f = \sum_{i=1}^N X_i f_i \quad (2)$$

으로 나타내어지는데, 여기서 X_i는 i번째 군의 몰분율이 된다. 이때, (2)식에 대해 (1)식으로부터 정리한 f_i를 대입하면, 다음의 식이 얻어진다.

$$f = \sum_{i=1}^N \left(\frac{X_i}{a_i} \right) \sinh^{-1}(\beta_i \dot{S}) \quad (3)$$

여기서, β_i = 1 / {(λ / λ₁)_i 2k_i'}이 되는데, 그것은 N번째 군의 완화 시간을 의미하는 것이다.

2. 뉴턴 유동단위

(3)식을 다시 써보면 다음과 같다.

$$f = \sum_{i=1}^N \frac{X_i \beta_i \dot{S}}{a_i} \frac{\sinh^{-1}(\beta_i \dot{S})}{\beta_i \dot{S}} \quad (4)$$

(4)식 중 함수 (sinh⁻¹X)/X는 다음과 같은 성질이 있다.

$$\lim_{\beta_i \dot{S} \rightarrow 0} \frac{\sinh^{-1}(\beta_i \dot{S})}{\beta_i \dot{S}} = 1 \quad (5)$$

이 특성으로 인하여 β_iḠ ≪ 1인 조건에 대한 유동단위 1은 뉴턴 유동단위로서 역할을 한다. 때문에 뉴턴 유동단위의 응력인 f₁은 다음 식과 같다.

$$f_1 = \left(\frac{X_1 \beta_1}{a_1} \right) \dot{S} \quad (6)$$

3. 비 뉴턴 유동단위

전단 속도가 증가함에 따라 내부의 구조적 변화가 존재함이 가정될 수 있다. 그러한 구조적 변화가 일어난다면, 전단에 의해 일(work)이 행해지는 것이다. 그 구조적 변화를 위해 필요한 일은 변형 에너지로서 W로 나타내지며, 그 변형 에너지는 다음 식으로 계산된다.

$$W = \int_0^S f dS = \int_0^S G S dS = G \frac{(\dot{S})^2}{2k_f'^2} = C \dot{S}^2 \quad (7)$$

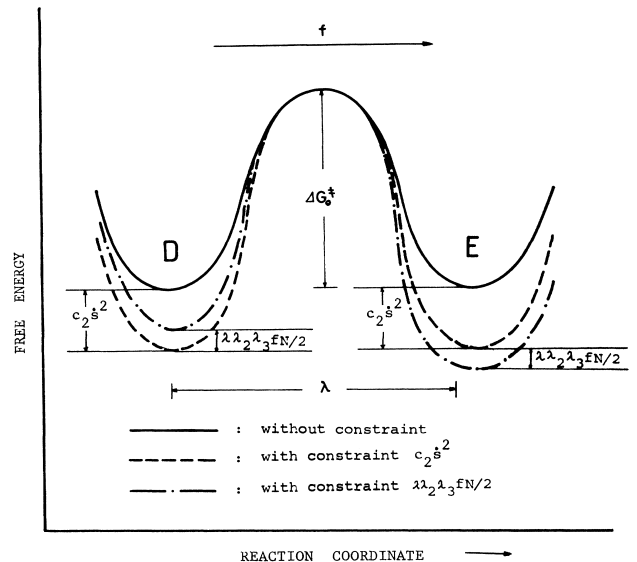


Figure 1. The activation free energy curves of flow unit 2⁶.

여기서, G 는 spring constant이고, S 는 구조적 변화가 일어나는 molecular displacement로서, $S = \gamma \dot{S}/k_f$ '으로 표현되며, 이때의 γ 는 비례상수이다. 그런데 그 때의 S 에 대한 식은 전단 응력에 의해 행해진 단위 시간당 molecular 또는 granular displacement가 전단 속도에 직접적으로 비례한다는 가정으로부터 얻어진 것이다. 변형 에너지는 activation free energy에 대한 조건에서 disentanglement (앞으로는 D 로 약칭)와 entanglement(앞으로는 E 로 약칭)사이의 구조적 변화 과정에 따라 달라진다.

$D \rightarrow E$ 라는 구조적 변화를 수반하는 유동과정을 거치는 유동단위 2에 대해서, 유동의 활성화자유에너지는 구조 형성에 기인하는 변형 에너지 ($C_2\dot{S}^2$)만큼 증가하게 된다. 따라서 유동단위 2에 관한 속도상수 k_2' 은

$$\begin{aligned} k_2' &= \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger + C_2\dot{S}^2}{RT}\right) \\ &= k_0 \exp\left(\frac{-C_2\dot{S}^2}{RT}\right) \end{aligned} \quad (8)$$

으로 나타내지는데 여기서, k_0 는 constraint가 전혀 없을 때의 유동단위에 대한 속도상수이며, k 는 Boltzmann 상수이고, h 는 Planck 상수, C_2 는 structure factor 파라메타이다.

그에 관해서 free energy diagram은 jumping process에 대하여 가정된 것으로서 activation energy가 constraint가 전혀 없을 때의 것에 비하여 $C_2\dot{S}^2$ 만큼 증가되었음을 보여준다.

그러므로 완화 시간 β_2 는

$$\beta_2 = (\beta_2)_0 \exp\left(\frac{C_2\dot{S}^2}{RT}\right) \quad (9)$$

가 되고 여기서,

$$(\beta_2)_0 = \frac{1}{2} \left(\frac{\lambda_1}{\lambda}\right)_2 \frac{1}{k_0} = \frac{1}{2} \left(\frac{\lambda_1}{\lambda}\right)_2 \frac{h}{kT} \exp\left(\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right) \quad (10)$$

이고, λ_1 은 유동단위의 길이, λ 는 홀의 길이이다. 유동단위 2에 대해서 (3)식을 다시 써보면, $D \rightarrow E$ 와 같은 구조적 변화에 관한 전단 응력 f_2 는 다음과 같이 나타내진다. 이 식이 비 뉴턴 틱소트로피 유동식으로 실험 유동곡선을 적용하여 유동 파라메타를 얻을 수 있다.

$$f_2 = \frac{X_2}{a_2} \sinh^{-1} \left[(\beta_2)_0 \dot{S}^2 \exp\left(\frac{C_2\dot{S}^2}{RT}\right) \right] \quad (11)$$

III. 실험

1. 시 료

실험에 사용된 고분자 물질은 모두 3종류의 서로 다른 분자량을 가진 폴리우레탄이다. 폴리우레탄 탄성체가 hydrolysis에 대한 저항력에 한계가 있으므로 Ester type, PCL(poly- ϵ -carolactone) type 그리고 PCL Dyed type의 폴리우레탄이 선택되었는데 Polyester는 adipic acid와 ethylene glycol 또는 diethylene glycol의 축합반응으로 합성되었고, PCL은 일반적인 고리 열림 중합반응을 이용하여 합성한 물질을 사용하였다.

2. 실험방법 및 실험장치

시료의 유변학적 성질은 physica rheometer를 이용한 dynamic mechanical test와 rotation test를 통하여 결정되었다. physica rheometer는 power, electric measuring, temperature, computer control system으로 구성되어 있다. 선택된 진동수 범위와 변형 범위 그리고 기하학적 각도 등이 컴퓨터에 입력되고 나면 실험은 자동으로 진행된다. 샘플은 cone과 plate 사이에 위치하게 된다. 온도는 아래쪽의 plate에서 측정된다. 이렇게 측정되어진 유변학적 데이터는 RS-100과 OS-200 software로 분석되었다. plate에는 여과된 공기가 순환하며 원하는 온도를 유지하게끔 해준다. 본 연구에서는 두 가지 종류의 실험이 수행되었다. 첫째는 dynamic test(oscillation test)인데 cone과 plate 사이의 각도는 2° 이고 cone의 반경은 25 mm 이다. 230°C , 240°C , 250°C 의 서로 다른 온도에서 각각 측정되었다. maximum strain은 0.5였고, 주기는 0.2 ~ 15.915 Hz였다. 이들 데이터로부터 storage modulus G' 과 loss modulus G'' 가 얻어졌다. 두 번째로 rotation test인데 cone의 직경은 12.5 mm이고, cone과 plate 사이의 각도는 2° 이다. constant shear rate는 분당 0부터 130(1/sec)이 적용되었다. 각각의 샘플은 230°C , 240°C , 250°C 온도에서 측정되었다. 각 온도에서 각각의 시료에 대하여 0에서 130(1/sec)까지의 전단 속도로 올렸다가 다시 내리는 실험을 연속 3회 씩 실행하여 전단응력에 대한 hysteresis loop를 얻었으며, 각 loop의 면적을 계산하였다.

IV. 결과 및 고찰

1. 틱소트로피 전단 응력 곡선과 점도곡선

Physica사의 레오메타로부터 얻은 유동 곡선은 일정한 변형율로 전단 속도가 증가함에 따라 전단 응력값이 변하는 정도를 보여주는 up-curve로 나타내었다. Figures 2-4에 각 온도에서의 세 물질들에 대한 유동곡선을 비교하여 나타내었으며, 그림에서 보인 것과 같이 폴리우레탄의 유동곡선은 틱소트로

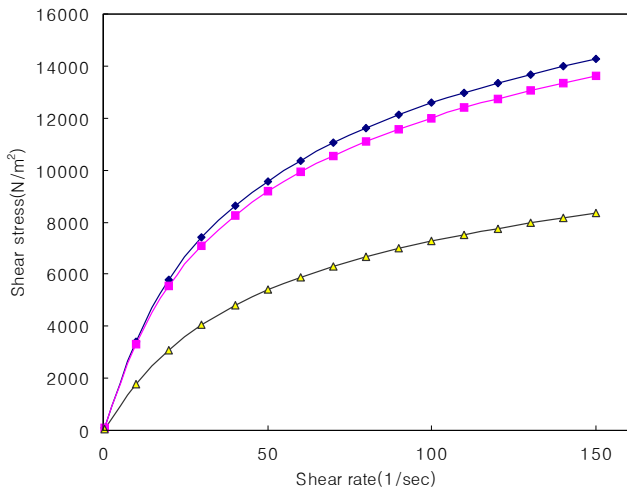


Figure 2. The first run of flow curves for ester(◆), PCL(■), PCL dyed(▲) type polyurethanes at 230°C.

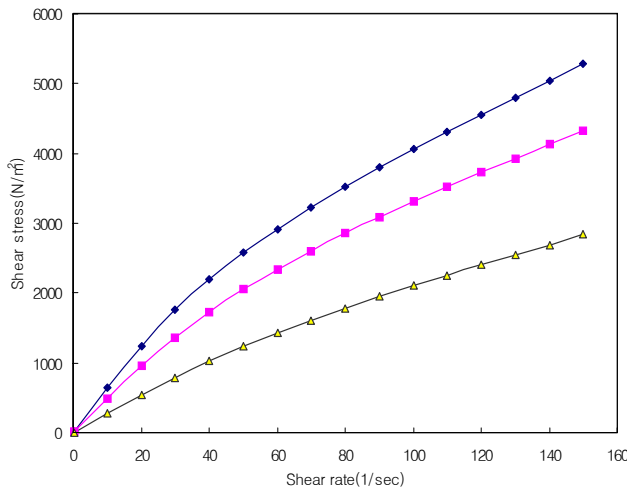


Figure 3. The first run of flow curves for ester(◆), PCL(■), PCL dyed(▲) type polyurethanes at 240°C.

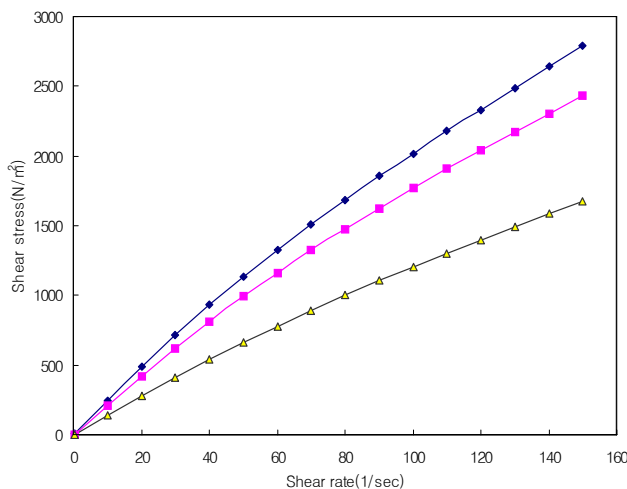


Figure 4. The first run of flow curves for ester(◆), PCL(■), PCL dyed(▲) type polyurethanes at 250°C.

Table 1. The values of thixotropy hysteresis areas for ester, PCL and PCL dyed type polyurethane melts at various temperatures

Temp (°C)	Samples		Ester (Pa.s/cm ³)	PCL (Pa.s/cm ³)	PCL Dyed (Pa.s/cm ³)
	Run number				
230 °C	(run 1) x 10 ⁻⁵		48.335	52.652	22.808
	(run 2) x 10 ⁻⁵		3.736	4.339	3.767
	(run 3) x 10 ⁻⁵		1.624	1.055	0.437
240 °C	(run 1) x 10 ⁻⁵		11.296	15.211	6.275
	(run 2) x 10 ⁻⁵		0.273	0.675	0.268
	(run 3) x 10 ⁻⁵		-0.194	0.068	-0.531
250 °C	(run 1) x 10 ⁻⁵		5.399	10.792	3.539
	(run 2) x 10 ⁻⁵		0.168	0.375	0.230
	(run 3) x 10 ⁻⁵		0.033	-0.143	0.275

피 현상과 hysteresis loop를 보이며 면적은 유동 중 에너지 감소량이다. 세 가지 폴리우레탄 물질의 틱소트로피 hysteresis loop 면적을 구하여 Table 1에 나타내었다. 낮은 온도인 230 °C에서 가장 큰 hysteresis loop 면적을 가지며 그 이유는 낮은 온도에서는 온도에 의한 구조변형이 일어나기 전이어서 전단 속도에 의한 에너지 손실률이 커지기 때문이며, 또한 세 물질 중 PCL type이 가장 큰 hysteresis loop 면적을 가지며 유동 중 에너지 손실률이 가장 큰 것으로 나타났다. up-curve에 대한 값만을 취하여 고찰하여 실험에 의해 얻은 값에 근거하여 유동 파라미터 값을 구한 후, Ree-Eyring 유동방정식에 대입함으로써 이론적인 유동곡선을 구하였다. 같은 실험 재료에 여러 차례에 걸쳐 전단 속도를 증가시키면 횡수가 증가할수록 전단 응력이 급격히 작아지며 hysteresis loop 면적이 작아지는 것은 유동에 의하여 구조가 에너지 손실이 생겨서 유동에 대한 활성화 자유에너지를 작게 한다는 것으로 고찰할 수 있으며 결과로 보아 높은 온도에서 더 큰 증가를 나타내는 것을 알 수 있다. 또한 Figures 5-7에 각 온도에서의 세 물질들에 대한 점도 곡선을 비교하여 나타내었으며, 전단 속도가 증가함에 따라 전단 점도가 감소하는 현상을 보아 틱소트로피 유동현상을 알 수 있다. 낮은 온도에서 전단속도 증가에 따른 점도 감소가 더 크게 나타나고 있다.

2. 유연학적 파라메타

Table 2에는 틱소트로피 유동곡선에 이론적인 틱소트로피 유동식을 적용시켜 유동 파라메타 (β_2), C 및 X_2/α_2 의 값을 구하여 수치로 나타냈다. C는 structure factor를 나타내고, α 와 β 값은 유동에 크게 영향을 미치는 점성 파라메타이다. α 는 고분자 내부구조에 밀접한 관계를 갖는 구조 인자로 고려 할 수 있으며 이 값으로부터 유동의 절대적인 factor인 홀 부피

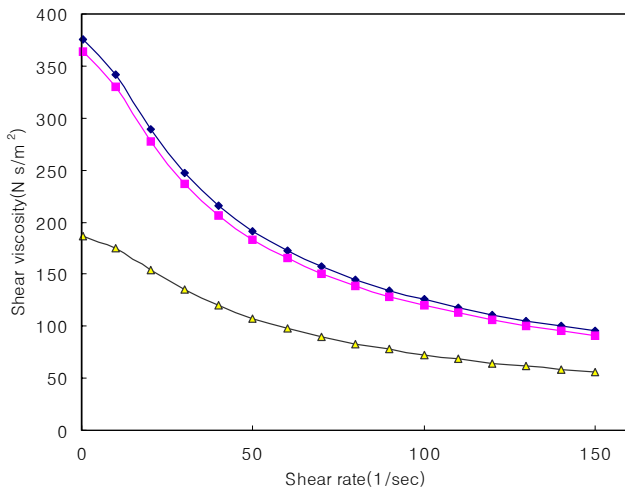


Figure 5. The shear viscosity-shear rate curves for ester(◆), PCL (■), PCL dyed(▲) type polyurethanes at 230 °C.

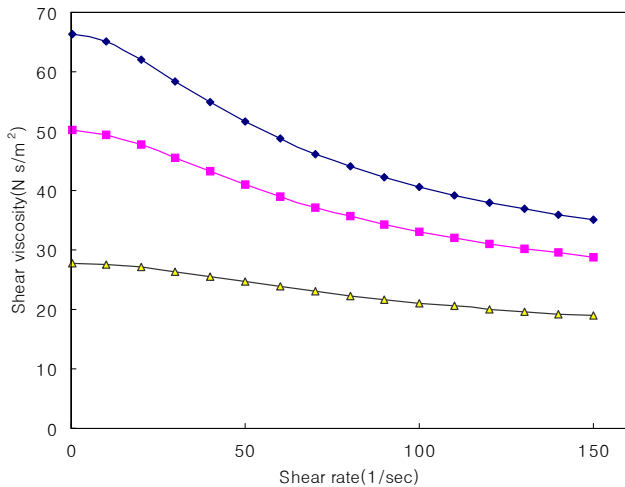


Figure 6. The shear viscosity-shear rate curves for ester(◆), PCL (■), PCL dyed(▲) type polyurethanes at 240 °C.

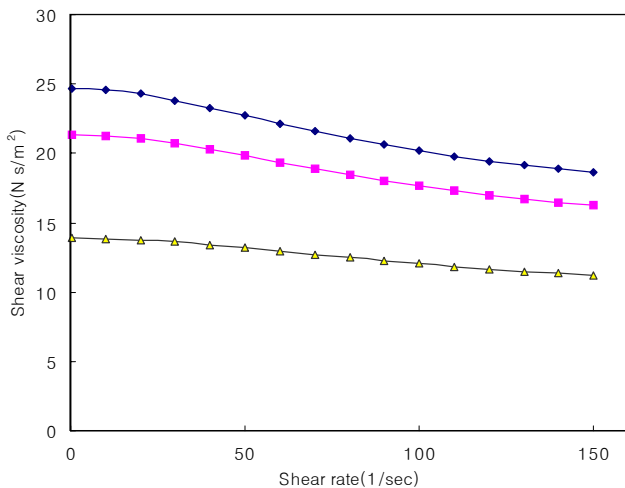


Figure 7. The shear viscosity-shear rate curves for ester(◆), PCL (■), PCL dyed(▲) type polyurethanes at 250 °C.

Table 2. The values of relaxation time $(\beta_2)_0$, shear modulus X_2/α_2 and structure factor C for ester, PCL and PCL dyed type polyurethane melts at various temperatures

Temp (°C)	Samples			
	Parameters			
230 °C	$(\beta_2)_0 \times 10^2$	8.358	8.558	6.572
	X_2/α_2	4494	42536	2836
	$C \times 10^2$	0.225	0.196	0.173
240 °C	$(\beta_2)_0 \times 10^2$	3.581	3.304	4.036
	X_2/α_2	1852	1648	1236
	$C \times 10^2$	2.139	1.856	1.704
250 °C	$(\beta_2)_0 \times 10^2$	1.942	1.804	1.504
	X_2/α_2	1271	1185	924
	$C \times 10^2$	1.949	1.621	1.306

$(\beta_2)_0$: sec, C_2 : cal · sec²/mol, X_2/α_2 : N/m²

V_h 를 얻을 수 있다. α 가 크면 홀의 크기도 커져 molecular segment의 유동이 잘 일어날 것이다. 온도가 클수록 modulus 파라메타 값이 작아진다. 완화 시간 β 는 유동현상이 클수록 작아지며 이 값으로 유동현상을 정량적으로 고찰 할 수 있다. 250 °C에서 structure factor C 값이 음의 값을 보이는 것으로 보아 높은 온도에서 구조 변형이 일어나 다일레턴시 유동현상을 보이고 있으며, PCL dyed type을 제외하고 240 °C에서부터 이러한 현상을 파라메타 값으로부터 알 수 있다.

V. 결 론

세 종류의 용융 폴리우레탄이 전단 속도가 증가함에 따라 전단 응력의 변화를 나타내는 T_g 점에 가까운 세 온도에서의 유동곡선을 레오메타 실험으로부터 얻었다. 일반적으로 유동곡선은 틱소트로피 현상을 나타내며, 이러한 유동곡선을 Ree-Eyring 유동식으로 부터 유도한 이론적인 틱소트로피 유동 방정식에 적용하여 유변학적인 파라메타 $(\beta_2)_0$, C 및 X_2/α_2 의 값을 구하였다. 이러한 유변학적인 파라메타로부터 용융 폴리우레탄의 유동현상을 완화시간과 구조적인 요인, 모듈러스 등으로 규명하였으며, 이 값으로부터 구조적인 변형, 역학적인 성질, 응력완화 등의 현상을 메카니즘적으로 설명할 수 있으며, 또한 자체 확산 계수 D와 홀 부피 V_h 를 구할 수 있다는 것이 이 논문의 주요 포인트이다. 이론적인 유동 곡선은 유변학적인 파라메타를 다시 틱소트로피 유동 방정식에 대입함으로써 얻는다. 또한 hysteresis loop 면적을 세 가지 폴리우레탄에서 여러 온도 조건에서 구하여 유동 후 구조적인 변화에 의한 에너지 손실률을 고찰하였다.

참 고 문 헌

1. X. D. Wang, X. Luo, and X. F. Wang, "Study on blends of thermoplastic polyurethane and aliphatic polyester: morphology, rheology, and properties as moisture vapor permeable films", *Polym. Test.*, **24**, 18 (2005).
2. K. F. Grythe, F. K. Hansen, and H. Walderhaug, "NMR self-diffusion and viscosity of polyurethane formulation for rocket propellants", *J. Phys. Chem. B*, **108**, 12404 (2004).
3. K. Palanivelu, P. Sivaraman, and M.D. Reddy, "Studies on thermoplastic polyurethane toughened poly(butylene terephthalate) blends", *Polym. Test.*, **21**, 345 (2002).
4. Q. W. Lu, M.E. Hernandez-Hernandez, and C.W. Macosko, "Explaining the abnormally high flow activation energy of thermoplastic polyurethanes", *Polymer*, **44**, 3309 (2003).
5. N. J. Kim, "Determination of Self Diffusion Distributions of Molten Polyurethanes by Relaxation Spectra", *Journal of the Korean Chemical Society*, **50**, 196 (2006).
6. J. H. Bang, N. J. Kim S. W. Choi, E. R. Kim, and S. J. Hahn, "The equilibrium between dilatant and thixotropic flow units", *Bull. Korean Chem. Soc.*, **17**, 262 (1996).
7. I. Wagstaff and C.E. Chaffey, "Shear thinning and thickening rheology : I. Concentrated acrylic dispersions", *J. Colloid and Interface Sci.*, **59**, 53 (1977).
8. C. H. Lee, V. Moturi, and Y. Lee, "Thixotropic property in pharmaceutical formulations", *Journal of Controlled Release*, **136**, 88 (2009).
9. J. Lin, Z. Wen, Y. Liu, X. Xu, S. Song, and N. Li, "Rheological behavior of aqueous polymer-plasticized γ -LiAlO₂ pastes for plastic forming", *Ceramics International*, **35**, 2289 (2009).
10. R. Durairaj, S. Ramesh, S. Mallik, A. Seman, and N. Ekere, "Rheological characterisation and printing performance of Sn/Ag/Cu solder pastes", *Materials & Design*, **30**, 3812 (2009).
11. B. S. Ghotra, T. Vasanthan, and F. Temelli, "Rheological properties of aqueous blends of high purity barley β -glucan with high purity commercial food gums", *Food Chemistry*, **117**, 417 (2009).
12. N. J. Kim, "Thixotropic properties of polyacrylamide hydrogels with various synthetic conditions", *Journal of the Korean Chemical Society*, **50**, 447 (2006).