

POLYETHYLENE OXIDE 수용액의 유변학적 성질 (I)
- 선형 점탄성 응답한계 및 비선형 거동 -

송기원, 김철범, 이장우*, 백종승**

부산대학교 섬유공학과, *부산대학교 고분자공학과,
**한국표준과학연구원 유체유동연구그룹

고분자 액체 (용액 또는 용융체)에 작은 크기의 변형을 부가하면 자극과 응답 간에 선형관계가 성립하므로 그 거동은 이미 이론적으로 체계화된 선형 점탄성 이론에 의해 기술할 수 있다. 선형 점탄성 이론은 물질의 구조와 역학적 거동과의 관계를 설명할 수 있는 유일한 이론체계이므로 오늘날의 유변학 발전에 있어서 가장 중요한 밑거름이 되어 왔음은 주지의 사실이다

그러나 고분자 액체를 원액으로 사용하는 실제 가공공정에서는 물질이 대변형하에서 취급되는 경우가 대부분이다. 따라서 대진폭 변형 조건에서의 고분자 액체의 유변학적 거동은 공학적인 관점에서 볼 때 반드시 해명되어야 할 중요한 과제라고 할 수 있다. 그런데 고분자 액체가 이러한 변형조건에 놓여지면 정현적 진동에 의해 주어진 자극(스트레인)에 대해 응답(응력)은 비정현적 파형으로 관측된다. 이 경우 물질은 비선형 점탄성 거동을 나타내므로 기존의 선형 점탄성 이론으로는 그 해석이 불가능하게 된다. 이러한 이유로 인하여 비선형 점탄성 거동에 관한 연구는 기피의 대상이 되어 왔으나 공업적인 필요성에 의하여 장래에는 유변학 연구의 중심테마중의 하나가 될 것으로 생각된다.

저자들의 문헌조사에 의하면 고분자 액체의 동적 점탄성에 있어서 비선형 영역이 존재할 수 있음을 최초로 시사한 것은 Philippoff 의 연구[1]로 부터 비롯된다. 그 후 1960년대에는 스트레인의 진폭이 약 100% 정도까지는 선형 점탄성 영역으로 인정할 수 있다고 믿어져 왔다[2]. 그러나 Macdonald 등[3] 및 Gross 와 Maxwell[4] 에 의해 선형 점탄성이론은 스트레인 진폭 30 ~ 50 % 이하의 영역에서만 적용될 수 있다는 결과가 제시되었다. 한편 Jongschaap 등[5] 및 Pearson과 Rochefort[6]는 선형 응답 한계 스트레인에는 주파수의 영향이 관여된다고 보고하고 있다. 이와 병행하여 비선형점탄성 거동을 기술하기 위한 구성방정식에 관한 연구도 연속체 역학적 관점[7,8] 및 분자론적 입장[9,10] 에서 진행되고 있으나 완성된 체계화가 이루어지려면 아직도 많은 연구가 계속되어야 할 것으로 생각된다.

이상과 같은 배경에 입각하여 본 논문에서는 다음과 같은 목적하에 수행된 연구결과를 보고하기로 한다. : (i) 고분자 액체의 정확한 선형 점탄성 응답한계 결정, (ii) 이에 미치는 각주파수의 영향 검토, (iii) 비선형 영역에서의 탄성적 거동 및 점성적 거동의 비교, (iv) 비선형 거동에 미치는 각주파수의 영향 파악

이를 위한 실험의 유체시료로는 중량평균 분자량 약 4×10^6 및 5×10^6 의 polyethylene oxide(PEO)를 고분자로 선정하여 각각 1, 2, 3 wt % 농도의 비교적 농후한 수용액을 제조하였다. 대진폭 전단변형하에서의 동적 점탄성 측정에는 Rheometrics Inc. (USA)의 유체전용 레오메터인 Fluids Spectrometer (모델명 : RFS II)를 사용하였으며 측정부의 기하학적 형상으로는 반경 $r=25$ mm, 원추 각 $\beta = 0.04$ rad 의 원추원판형을 채택하였다. 측정조건은 온도 $T = 20, 40, 60$ °C, 각주파수 $\omega = 0.05, 0.1, 0.5, 1, 5, 10, 50$ rad/s, 스트레인 진폭 $\gamma_0 = 0.25 \sim 1000\%$ 범위에서 실시하였다.

이상의 연구를 통해 PEO 수용액의 탄성적 성질의 선형응답 한계치 γ_{NL} 은 점성적 성질의 한계치 γ_{VL} 에 비해 작으며 ω 의 낮은 범위에서는 γ_{NL} 및 γ_{VL} 이 각주파수에 의존함이 밝혀졌다. 또한 비선형영역에서의 탄성적 거동은 점성적 거동에 비해 더욱 현저한 스트레인의존성을 나타내며 이들 거동 역시 낮은 ω 범위에서는 각주파수에 의존함이 확인되었다.

참 고 문 헌

- [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] D. S. Pearson and W. E. Rochefort, J. Polym. Sci. : Polym. Phys. Ed., 20, 83(1982).
- [7] R. I. Tanner, "Engineering Rheology", Oxford University Press, Oxford, 1985.
- [8] R. Larson, "Constitutive Equations for Polymer Melts and Solution", Butterworths, Boston, 1988.
- [9] M. Doi and S. F. Edwards, "The Theory of Polymer Dynamics", Oxford University Press, Oxford, 1986.
- [10] R. B. Bird, O. Hassager, R. C. Armstrong and C. F. Curtiss, "Dynamics of Polymeric Liquids", Vol. 2 : Kinetic Theory, Second Ed., John Wiley & Sons, NY, 1987.