

LINEAR AND NONLINEAR VISCOELASTIC BEHAVIOR OF POLYISOBUTYLENE SOLUTIONS

송기원, 장갑식
부산대학교 섬유공학과

1. 서 론

고분자 액체에 가해지는 변형량이 충분히 작은 경우 변형과 응력간의 관계는 선형성을 유지하며 그 거동은 이론적으로 체계화된 선형 점탄성 이론으로 설명될 수 있다. 이때 변형에 대한 응력의 비는 가해지는 스트레인의 진폭에 의존하지 않으며 단지 시간의 함수로만 주어진다. 그러나 변형의 크기 또는 변형속도가 증가하게 되면 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 polyisobutylene 용액에 있어서 전단변형량이 증가함에 따라 저장탄성율이 25 % 정도 감소한다는 사실을 실험적으로 보고하였다. 이후 여러 연구자들[2-6]에 의해 고분자 용액 및 용융체 등에 대한 비선형 점탄성 거동이 다양하게 연구되어 왔으며, 고분자 액체(농후용액 및 용융체)의 경우 선형성이 인정될 수 있는 선형 점탄성 응답한계는 전단 스트레인 진폭 30~50 % 정도의 범위가 제시되고 있다[5,6]. 이와 병행하여 선형 점탄성 응답한계에 미치는 각주파수의 영향에 관한 연구가 이론적·실험적으로 수행되어 왔다[5-9].

한편, 고분자 액체의 유변학적 특성을 파악하기 위한 실험적 방법으로는 정상 전단 유동에 의한 정상유동특성 측정 및 주기적 진동 전단 유동에 의한 동적 점탄성 측정을 들 수 있다. 그런데 비선형 거동을 나타내는 정상유동특성의 전단속도 의존성과 선형거동을 나타내는 동적 점탄성의 각주파수 의존성간에는 서로 유사성이 존재한다는 사실이 1954년 Philippoff[1] 및 Padden과 DeWitt[10]에 의해 최초로 보고되었다. 그후 이들 양자간의 관계를 규명하기 위한 여러 가지 이론적 연구 및 실험적 고찰이 이루어 졌으며[11-21], 그 해석 방법은 크게 정상류점도 $\eta(\dot{\gamma})$ 에 대한 동적점도 $\eta^*(\omega)$, 복소점도의 절대치 $|\eta^*(\omega)|$, 동적유동성 $\omega J''(\omega)$ 의 관계 및 1차 범선응력차 $N_1(\dot{\gamma})$ 에 대한 저장탄성율 $G'(\omega)$ 의 관계로 대별할 수 있다.

본 연구에서는 Rheometrics Fluids Spectrometer(모델명:RFSII) 및 Advanced Rheometric Expansion System(모델명:ARES-200FRTN1-BATH-STD)을 사용하여 대진폭 진동 전단 변형하에서 발생하는 polyisobutylene 용액의 비선형 점탄성 거동을 저장탄성율과 동적점도의 변형량 의존성으로부터 고찰하였다. 그리고 전단속도에 의존하는 정상유동특성 및 선형거동이 인정되는 작은 크기의 변형하에서 발생하는 동적 점탄성을 조사하여 이들 양자간의 상관관계를 검토하였다.

2. 실험

실험에 사용한 고분자 시료로는 Aldrich Chemical Co.(USA)에서 시판되는 중량평균분자량 $M_w = 4.7 \times 10^6$ 의 polyisobutylene(PIB)을 선정하였다. 용매로는 Decalin, Toluene 및 Cyclohexane을 사용하였으며 농후용액으로 제조하였다. 측정에 사용한 RFSII 및 ARES 측정부의 기하학적 형상으로는 원추원판형 및 평행원판형을 사용하였다.

실험조건은 먼저 비선형 점탄성 거동을 해석하기 위해 각주파수 $\omega = 0.05, 0.1, 0.5, 1, 5, 10, 50, 100$ rad/s에서 스트레인 진폭을 $\gamma = 0.025 \sim 1000$ %까지 단계적으로 증가시키면서 동적점도 및 저장탄성율의 변형량 의존성을 관찰하였다. 그리고 정상유동특성 및 동적 점탄성간의 상관성을 파악하기 위해 정상유동특성의 경우 전단속도 $\dot{\gamma} = 0.025 \sim 1000$ 1/s, 동적 점탄성의 경우 각주파수 $\omega = 0.01 \sim 100$ rad/s 범위에서 실시하였다. 이때 동적 점탄성은 선형성이 인정되는 작은 크기의 변형하에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 선형 점탄성 응답한계

Fig. 1 및 Fig. 2는 각각 1 wt.% PIB/Decalin 용액에 있어서 저장탄성율 $G'(\omega, \gamma_0)$ 및 동적점도 $\eta'(\omega, \gamma_0)$ 의 변형량 의존성을 나타낸 것이다. 작은 크기의 전단 변형하에서 저장탄성율 및 동적점도는 변형량에 의존하지 않는 선형성을 나타내고 있다. 그러나 임계 변형량 이상에서는 변형량이 증가함에 따라 저장탄성율 및 동적점도는 점차 감소하는 비선형 거동이 발생한다. 또한 대변형하에서의 비선형 점탄성 거동은 저장탄성율이 동적점도에 비해 보다 낮은 스트레인 영역에서 나타나며, 변형량 의존성도 더욱 현저함을 알 수 있다. 이상과 같은 비선형 거동은 다른 연구자들의 결과[2,5-7]와 동일한 경향을 보인다.

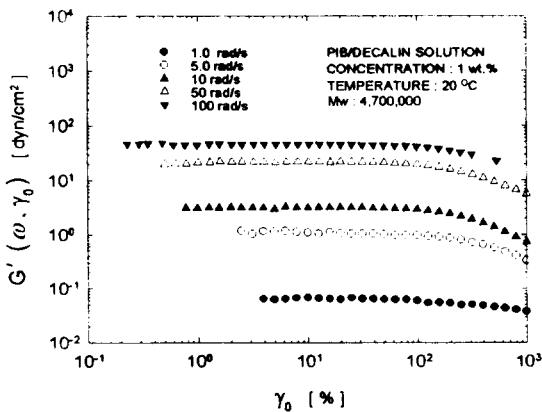


Fig. 1 Strain dependence of storage modulus for 1 wt.% PIB/Decalin solution at various angular frequencies.

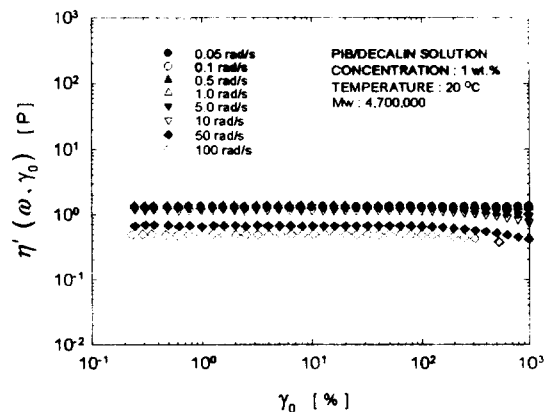


Fig. 2 Strain dependence of dynamic viscosity for 1 wt.% PIB/Decalin solution at various angular frequencies.

이러한 스트레인 진폭 증가에 따른 저장탄성율 및 동적점도의 감소 거동으로부터 동적 점탄성의 선형성이 인정될 수 있는 임계 변형량인 선형 점탄성 응답한계를 구하였다. 이를 위해 먼저 명백한 선형성이 인정되는 작은 변형하에서의 저장탄성율 및 동적점도의 평균치 [$G'(\omega)$ 및 $\eta'(\omega)$]에 대한 동적 점탄성의 비 [$G'(\omega, \gamma_0)/G'(\omega)$ 및 $\eta'(\omega, \gamma_0)/\eta'(\omega)$]를 계산하였다. 이때 저장탄성율과 동적점도의 감소비가 5% 이내의 범위를 선형 점탄성으로 인정하며, 선형보간법(linear interpolation method)을 활용하여 저장탄성율의 선형 응답한계 γ_{EL} 및 동적점도의 선형 응답한계 γ_{VL} 를 결정하고 이들에 미치는 각주파수의 영향을 검토하였다. 그 결과 높은 각주파수 영역에서는 선형 점탄성 응답한계가 각주파수에 의존하지 않고 일정한 값을 갖지만, 낮은 각주파수 영역에서는 각주파수가 감소함에 따라 선형 점탄성 응답한계가 점차 증가하는 경향을 나타내었다[8,9].

3.2 비선형 점탄성 거동

변형의 크기가 증가할수록 정현파로 주어지는 자극에 대해 그 응력파형이 비정현파로 나타나는 비선형 거동이 발생한다. Onogi 등[4]은 연속체 역학적 개념으로부터 점탄성 물질의 이러한 비선형 거동을 해석하였다. 이에 의하면 시료에 진동 전단변형 $\gamma(t) = \gamma_0 \sin \omega t$ 가 부가될 경우 응력은 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$\begin{aligned} \sigma(t) &= (G_{11}' + G_{13}' \gamma_0^2) \gamma_0 \sin \omega t + (G_{11}'' + G_{13}'' \gamma_0^2) \gamma_0 \cos \omega t \\ &\quad + G_{33}' \gamma_0^3 \sin 3\omega t + G_{33}'' \gamma_0^3 \cos 3\omega t + \dots \\ &= G_1' \gamma_0 \sin \omega t + G_1'' \gamma_0 \cos \omega t \\ &\quad + G_3' \gamma_0^3 \sin 3\omega t + G_3'' \gamma_0^3 \cos 3\omega t + \dots \end{aligned} \quad (1)$$

여기서 γ_0 는 변형의 진폭, G_1', G_1'', G_3', G_3'' 는 비선형 점탄성 함수이다. 이때 G_1' 와 G_1'' 는 각각 1차 조화(first-harmonic) 저장탄성율 및 손실탄성율, G_3' 와 G_3'' 는 각각 3차 조화(third-harmonic) 저장탄성율 및 손실탄성율이며 G_{11}' 및 G_{11}'' 는 각각 선형 점탄성 영역에서의 저장탄성율 및 손실탄성율을 의미한다. 실험결과 선형 점탄성 응답한계 이상의 대변형하에서는 3차 비선형 점탄성 함수(G_3' 및 G_3'') 이상의 고차항의 영향이 크게 작용하며 이로 인해 정현적 진동으로 주어지는 변형에 대해 응력파형이 일정한 주기를 갖는 비정현파로 나타나게 된다.

3.3 정상유동특성 및 동적 점탄성간의 상관성

Fig. 3은 1, 3, 5 wt.% PIB/Decaline 용액의 정상류점도 $\eta(\dot{\gamma})$ 와 동적점도 $\eta'(\omega)$ 간의 상관성을 비교한 것이다. 낮은 전단속도 또는 각주파수에서는 다음과 같은 DeWitt[11]의 이론식이 실험결과와 잘 일치하나 전단속도 또는 각주파수가 증가할수록 정상류점도와 동적점도는 서로 편차를 나타내며, 동적점도가 정상류점도에 비해 더욱 큰 감소율을 나타낸다[12-17].

$$\eta(\dot{\gamma}) = \eta'(\omega) \quad \text{at} \quad \dot{\gamma} = \omega \quad (2)$$

한편 높은 전단속도 및 각주파수 영역에서 이들 양자간의 관계를 설명하기 위해 다음과 같은 환산계수 c 가 도입되기도 한다.

$$\eta(\dot{\gamma}) = \eta'(c\omega) \quad \text{at} \quad \dot{\gamma} = c\omega \quad (3)$$

이러한 환산계수 c 는 여러 연구자들[12,13]에 의해 각주파수에 의존하지 않는 일정치를 갖는다고 알려져 왔다. 그러나 Wales와 den Otter[14], Osaki 등[15] 및 Onogi 등[16]은 전단속도 또는 각주파수가 증가할수록 양자간의 편차 정도가 점차 증가하여 단순히 일정치를 갖는 환산계수 c 로는 양자간의 등가성을 나타내지 못하며, 환산계수 c 는 각주파수의 증가에 따른 증가함수의 성격을 갖는다고 보고하였다. 본 연구에서는 선형보간법을 활용하여 정상류점도와 동적점도가 서로 일치할 때의 각주파수에 대한 전단속도의 비로부터 환산계수 c 를 계산한 결과 각주파수가 증가할수록 환산계수 c 는 점차로 증가하는 특성을 나타내었다.

Cox와 Merz[17]는 정상류점도와 복소점도의 절대치간의 관계를 실험적으로 조사하여 다음과 같은 경험식을 제시하였다.

$$\eta(\dot{\gamma}) = |\eta^*(\omega)| \quad \text{at} \quad \dot{\gamma} = \omega \quad (4)$$

이후 Cox-Merz의 경험식은 여러 연구자들[18,19]에 의해 많은 고분자계에 대한 적용성이 인정되어 오늘날 Cox-Merz 법칙으로 발전하였다. 그러나 Cox-Merz의 관계식은 이론적 전개가 불충분하며 또한 그 적용성에 의문을 제기하는 여러 실험결과[20,21]가 보고되고 있어 현재까지 논란의 대상이 되고 있다.

Fig. 4는 Cox-Merz 법칙의 적용성을 살펴보기 위해 1, 3, 5 wt.% PIB/Decalin 용액의 정상류점도 $\eta(\dot{\gamma})$ 의 전단속도 의존성과 복소점도의 절대치 $|\eta^*(\omega)|$ 의 각주파수 의존성을 비교하여 나타낸 것이다. 3 wt.% 경우에는 전단속도 및 각주파수의 전 측정범위에서 정상류점도와 복소점도는 서로 일치하며 Cox-Merz 법칙이 잘 성립됨을 보여준다. 그러나 높은 전단속도 또는 각주파수 영역에서 1 wt.% 경우 $\eta(\dot{\gamma}) > |\eta^*(\omega)|$, 5 wt.% 경우 $\eta(\dot{\gamma}) < |\eta^*(\omega)|$ 로 이들 양자간의 관계는 고분자 용액의 농도에 의존함을 알 수 있다.

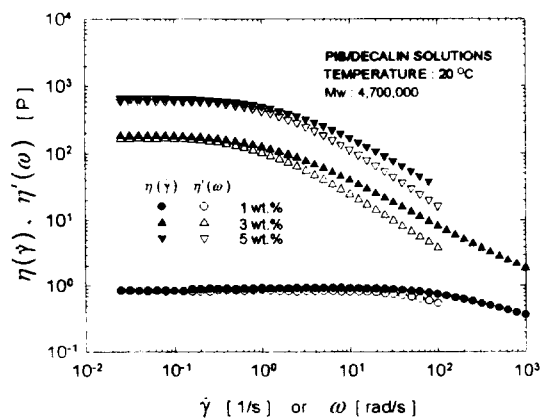


Fig. 3 Comparison of steady flow viscosity with dynamic viscosity for PIB/Decalin solutions

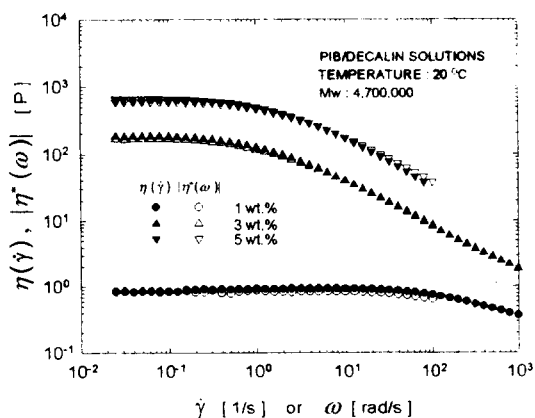


Fig. 4 Comparison of steady flow viscosity with complex viscosity for PIB/Decalin solutions

4. 참고문헌

- [1] W.Philippoff, J.Appl.Phys., 25, 1102 (1954).
- [2] H.C.Yen and L.V.McIntire, Trans.Soc.Rheol., 16, 711 (1972).
- [3] A.J.Giacomin and R.S.Jeyaseelan, J.Rheol., 37, 811 (1993).
- [4] S.Onogi, T.Masuda and T.Matsumoto, Trans.Soc.Rheol., 14, 275 (1970).
- [5] I.F.MacDonald, B.D.Marsh and E.Ashare, Chem.Eng.Sci., 24, 1615 (1969).
- [6] L.H.Gross and B.Maxwell, Trans.Soc.Rheol., 16, 577 (1972).
- [7] D.S.Pearson and W.E.Rochefort, J.Polym.Sci.:Polym.Phys.Ed., 20, 83 (1982).
- [8] R.J.J.Jongschaap, K.H.Knapper and J.S.Lopulissa, Polym.Eng.Sci., 18, 788 (1978).
- [9] G.Astrarita and R.J.J.Jongschaap, J.Non-Newt.Fluid Mech., 3, 281 (1977/1978).
- [10] F.J.Padden and T.W.DeWitt, J.Appl.Phys., 25, 1086 (1954).
- [11] T.W.DeWitt, J.Appl.Phys., 26, 889 (1955).
- [12] D.R.Saini and A.V.Shenoy, Polym.Eng.Sci., 24, 1215 (1984).
- [13] M.C.Williams and R.B.Bird, Phys.Fluids, 5, 1126 (1962).
- [14] J.L.S.Wales and J.L.den Otter, Rheol.Acta, 9, 115 (1970).
- [15] K.Osaki, M.Fukuda, S.I.Ohta, B.S.Kim and M.Kurata, J.Polym.Sci.:Polym.Phys.Ed., 13, 1577 (1975).
- [16] S.Onogi, T.Fujii, H.Kato and S.Ogihara, J.Phys.Chem., 68, 1598 (1964).
- [17] W.P.Cox and E.H.Merz, J.Polym.Sci., 28, 619 (1958).
- [18] K.Yasuda, R.C.Armstrong and K.E.Cohen, Rheol.Acta, 20, 163 (1981).
- [19] J.S.Wang, J.R.Knox and R.S.Porter, J.Polym.Sci.:Polym.Phys.Ed., 16, 1709 (1978).
- [20] W.M.Kulicke and R.S.Porter, Rheol.Acta, 19, 601 (1980).
- [21] Y.P.Khanna, Polym.Eng.Sci., 31, 440 (1991).