

RHEOLOGICAL PROPERTIES OF POLYACRYLAMIDF SOLUTIONS

송기원, 옥현영, 장갑식, 이장우*, 백종승**

부산대학교 섬유공학과, *부산대학교 고분자공학과, **한국표준과학연구원 역학연구부

1. 서론

일반적으로 고분자 용액 혹은 용융물은 전단속도가 증가함에 따라 점도가 감소하는 비뉴턴거동(non-Newtonian behavior)을 나타낸다. 또한 각종 고분자 공정에서 가공 원액에 부여되는 변형량 및 변형속도는 선형 영역을 벗어나는 크기의 자극이 주어지기 때문에 이때 고분자 액체가 나타내는 거동은 기존의 선형 점탄성 이론만으로는 해석이 불가능하게 된다. 더욱이 고분자 액체는 점성뿐만 아니라 탄성적 성질까지 공유하고 있는 점탄성 유체로서 과거의 점성 유체역학에 의한 지식만으로는 도저히 설명할 수 없는 복잡한 유동현상을 나타내므로 이들의 유동현상을 규명하기 위해서는 유변학적인 관점에서 접근해야 할 필요성이 있다. 이러한 유변학적인 접근은 점탄성 유체의 정상전단흐름에서의 정상유동 특성(steady shear flow properties) 및 주기적 진동 전단흐름에서의 동적점탄성(dynamic viscoelastic properties)에 관한 기초적 연구를 통해서 가능하다.

한편 정상유동특성의 전단속도 의존성과 동적점탄성의 각주파수 의존성간에는 유사성이 존재한다는 사실이 보고된 이후[1,2] 이를 규명하기 위한 여러 가지 이론적 실험적 연구가 진행되어 오고 있다. 특히 Cox와 Merz[3]는 정상류점도의 전단속도 의존성과 복소점도의 각주파수 의존성은 서로 일치한다는 실험식을 제시하였다. 이들의 관계식에 따르면 동적점탄성 측정이 불가능할 경우 정상유동 특성만으로도 고분자 용액(혹은 용융체)의 동적거동을 예측할 수 있으며 그 반대의 경우도 예측가능하게 된다. 이러한 의미에서 이들 양자간의 유사성 혹은 등가성에 대한 규명은 학술적 관점에서 중요한 의미를 갖는다.

본 연구에서는 Rheometrics Fluids Spectrometer를 사용하여 서로 다른 용매계에서의 polyacrylamide 용액의 각종 유변학적 성질(정상 유동특성 및 동적점탄성)을 측정하였다. 이들 결과로부터 우선 정상유동거동의 전단속도 의존성을 파악하고 몇 가지 대표적인 구성방정식의 적용성을 검토하였다. 그리고 저장탄성율과 손실탄성율의 각주파수 의존성을 비교하였다. 나아가서 정상류점도의 전단속도 의존성과 동적점도의 각주파수 의존성간의 유사성, 정상류점도의 전단속도 의존성과 복소점도의 각주파수 의존성간의 등가관계에 대해서도 조사하였다.

2. 실험

고분자 시료로는 Aldrich Chemical Co.(USA)에서 시판되는 중량평균분자량 $M_w = 5 \times 10^6$ 의 polyacrylamide(이하 PAAm으로 표기함)를 선정하였다. 용매로는 증류수(distilled

water ; H₂O) 및 ethylenglycol(EG)을 사용하였다. 각 용액(이하 PAAm/H₂O 용액 및 PAAm/EG 용액으로 표기함)은 각각 2, 3, 4, 5 wt%의 농도로 제조하였다. 정상유동특성 및 동적점탄성 측정에는 Rheometrics Inc.(USA)의 Fluids Spectrometer(모델명 : RFS II)를 사용하였다.

측정온도는 T = 20°C로 설정하였으며 시료가 온도 평형상태에 도달했음을 확인한 후 측정을 개시하였다. 실험 조건으로는 정상유동특성의 경우 전단속도 $\dot{\gamma} = 0.025 \sim 1000$ 1/s, 동적점탄성의 경우 스트레인 진폭 10 %에서 각주파수 $\omega = 0.025 \sim 100$ rad/s 범위에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 정상유동 특성 및 구성방정식의 적용성

Fig. 1과 2는 PAAm/H₂O 및 PAAm/EG 용액의 유동곡선을 나타낸 것으로서 전단속도가 낮은 영역에서는 점도가 전단속도에 의존하지 않는 뉴턴거동을 보이지만 임계전단속도 이상에서는 전단속도가 증가할수록 점도가 점차 감소하는 비뉴턴 거동을 나타내고 있다. 또한 농도가 증가할수록 용액의 점도는 증가하고, Newtonian 영역도 더 짧아지는 거동을 보인다. Shear-thinning 거동을 살펴보면 농도증가에 따라 윽힘이 증가하게 되어 윽힘분자의 재배열에 더 긴 시간이 필요하게 되므로 더 낮은 전단속도(long-time)영역에서부터 shear-thinning 거동이 시작되게 된다.

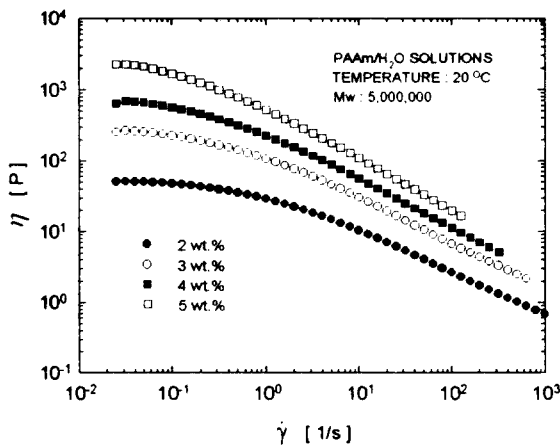


Fig. 1. Shear rate dependence of viscosity for PAAm/H₂O solutions

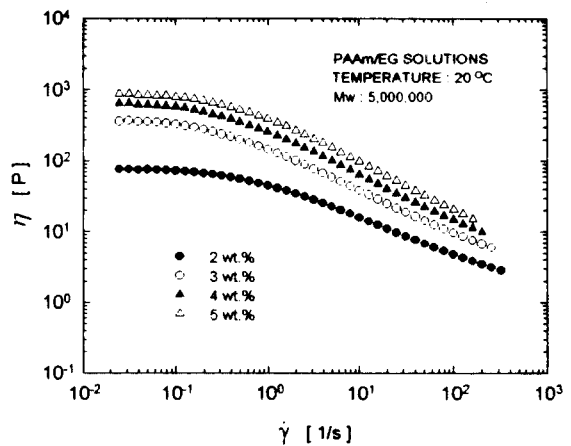


Fig. 2. Shear rate dependence of viscosity for PAAm/EG solutions

점도의 비선형적인 전단속도 의존성에 관한 간단한 구성식의 대표적인 것으로는 Power-law Model[4,5], Cross Model[6], Carreau Model[7], Carreau-Yasuda Model[8] 등을 들 수가 있다. Fig. 3과 4는 2wt% PAAm/H₂O 용액 및 5 wt% PAAm/EG 용액의 경우 점도의

전단속도 의존성에 대해 전술한 구성방정식의 적용성을 살펴 본 결과이다. Cross Model이나 Carreau Model은 다음과 같은 식으로 표현되는 Carreau-Yasuda Model의 특별한 경우가 된다.

$$\text{Carreau-Yasuda Model : } \eta = \frac{\eta_0}{[1 + (\lambda \dot{\gamma})^a]^{\frac{1-n}{a}}}$$

여기서, $a = 1 - n$ 이면 Cross Model, $a = 2$ 이면 Carreau Model에 해당된다. Shear-thinning 영역에서의 기울기는 n 값, Newtonian 영역에서 non-Newtonian 영역으로의 전이 폭은 a 값에 의해서 결정된다.

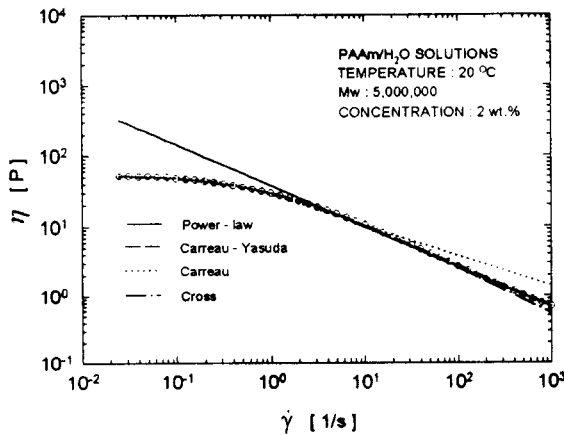


Fig. 3. Validity of some flow models for PAAm/H₂O solutions

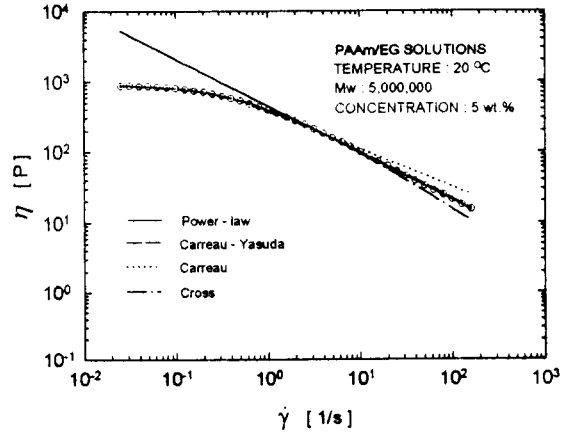


Fig. 4. Validity of some flow models for PAAm/EG solutions

3.2. 동적점탄성의 각주파수 의존성

Fig. 5와 6은 각주파수에 따른 저장탄성을 $G'(\omega)$ 와 손실탄성을 $G''(\omega)$ 의 변화를 나타낸 것으로 각주파수의 증가에 따라 저장탄성을 및 손실탄성은 점차로 증가한다. 저장탄성은 외부로부터 부여된 에너지가 고분자 용액의 분자쇄 내에 저장되는 정도에 비례하며 손실탄성은 열로 소산되는 정도에 비례하므로 저장탄성은 탄성적 성질, 손실탄성은 점성적 성질을 각각 나타낸다. 그러므로 Fig. 5와 6에서와 같이 각주파수에 대한 저장탄성의 증가폭이 손실탄성보다 더 높은 각주파수 의존성을 보임에 따라 각주파수가 증가함에 따라 손실탄성보다 저장탄성이 더 커지는 경향을 보이므로, 각주파수가 증가할수록 고분자 용액의 탄성이 점성보다 더 큰 비중을 차지한다는 것을 의미한다. PAAm/H₂O 용액의 경우 농도가 증가함에 따라 저장탄성과 손실탄성의 교차점이 낮은 각주파수 영역으로 이동됨을 보이는 반면 PAAm/EG 용액의 경우 3, 4, 5, wt%가 동일한 각주파수에서 교차됨을 알 수 있다. PAAm/EG 용액의 경우 낮은 각주파수에서 농도가 증가할수록 저장탄성의 각주파수 의존성은 증가한다.

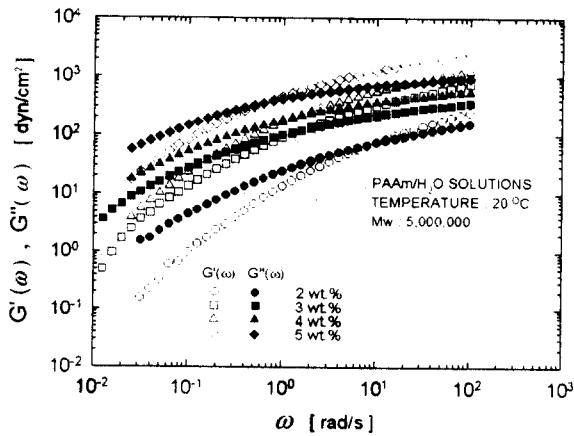


Fig. 5. Storage and loss moduli vs. angular frequency for PAAm/H₂O solutions

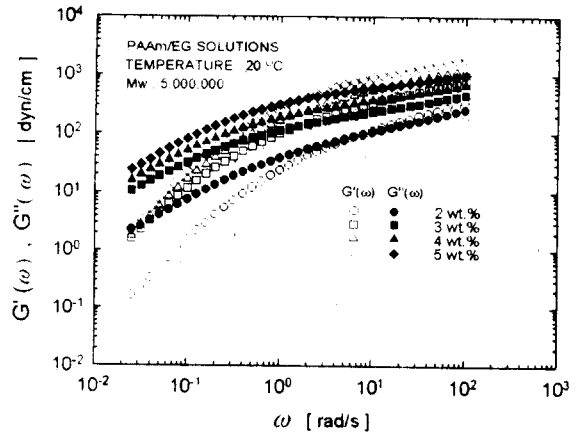


Fig. 6. Storage and loss moduli vs. angular frequency for PAAm/EG solutions

3.3 정상류점도와 동적점도의 상관관계

정상류점도의 전단속도 의존성과 동적점도의 각주파수 의존성간의 유사성은 인정되지만 일치하지는 않는다. 즉, 전단속도 또는 각주파수가 증가할수록 동적점도의 감소거동이 더 급속히 진행되기 때문에 양자간의 편차가 발생하며 동일한 전단속도 및 각주파수에서 정상류점도가 동적점도보다 큰 값을 가진다. 높은 전단속도 및 각주파수 영역에서의 정상류점도와 동적점도간의 관계를 설명하기 위하여 환산계수를 도입한 고찰이 진행되고 있다.

3.4 정상류점도와 복소점도의 상관관계

Fig. 7과 8은 정상류점도의 전단속도 의존성과 복소점도 절대치의 각주파수 의존성을 비교한 것이다. PAAm/EG 용액의 경우 양자의 관계는 용액농도에 무관하게 잘 일치하고 있다. 그러나, PAAm/H₂O 용액의 경우 2 wt%의 경우에는 이들의 등가성을 인정할 수 있지만, 3, 4, 5 wt%의 경우에는 각주파수 또는 전단속도가 증가할수록 그 편차가 점점 증가하여 높은 전단속도 혹은 각주파수에서는 정상류점도가 복소점도보다 더 낮은 값을 가진다. 그러므로 PAAm/H₂O 용액의 경우 정상류점도와 복소점도 절대치간의 등가성을 만족한다고 볼 수 없다. 이처럼 Cox-Merz 법칙이 적용되지 않는다고 보고된 경우는 분자쇄 내의 분지정도가 높은 경우, 분자량과 농도가 큰 경우, 분자량 분포가 넓은 경우, 물리적 가교가 형성된 경우, 고분자 액체가 전기적 성질을 가지는 경우, 고분자 액체중에 고상입자 또는 콜로이드입자가 분산되어 있는 경우 등을 들 수가 있다[8,9~12].

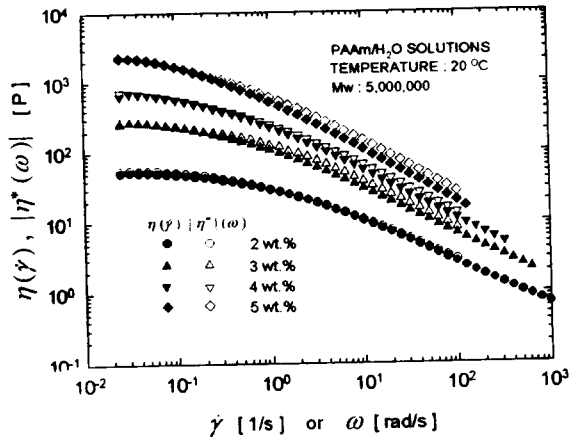


Fig. 7. Comparison of steady flow viscosity with complex viscosity for PAAm/H₂O solutions

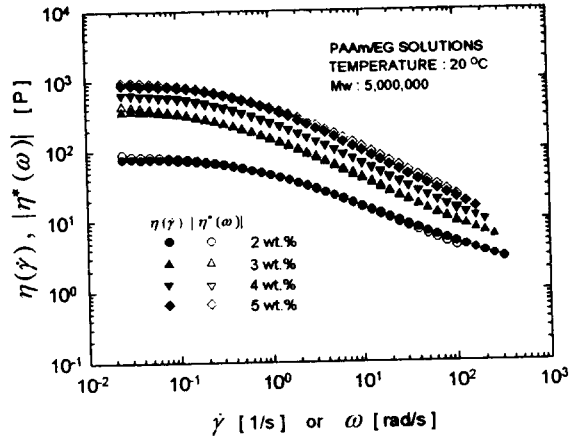


Fig. 8. Comparison of steady flow viscosity with complex viscosity for PAAm/EG solutions

4. 참고문헌

- [1] F. J. Padden and T. W. DeWitt, J. Appl. Phys., 25, 1086 (1954).
- [2] T. W. DeWitt, J. Appl. Phys., 26, 889 (1955).
- [3] W. P. Cox and E. H. Merz, J. Polym. Sci., 28, 619 (1958).
- [4] W. Ostwald, Kolloid-Z., 36, 99 (1925).
- [5] A. de Waele, Oil Color Chem. Assoc. J., 6, 33 (1923).
- [6] M. M. Cross, J. Colloid Sci., 20, 417 (1965).
- [7] P. J. Carreau, Trans. Soc. Rheol., 16, 99 (1972).
- [8] K. Yasuda, R. C. Armstrong and R. E. Cohen, Rheol. Acta, 20, 163 (1981).
- [9] K. P. Osaki, M. Fukuda, s. I. Ohta, B. S. Kim and m. Kurata, J. Polym. Sci.:Polym. Phys. Ed., 13, 1577 (1975).
- [10] F. Tanaka and S. F. Edward, J. Non-Newt. Fluid Mech., 43, 273 (1992).
- [11] S. H. Agarwal and R. S. Porter, J. Rheol., 25, 171 (1881).
- [12] T. Kitano, T. Nishimura, T. Kataoka and T. Sakai, Rheol. Acta, 19, 671 (1980).