

# Rheological Characterization of Aqueous Poly(Ethylene Oxide) Solutions : Prediction of Stress Relaxation Behavior from Linear Viscoelastic Data

송 기 원, 노 동 현, 장 갑 식

부산대학교 섬유공학과

## 1. 서론

다양한 변형 양식에 대한 고분자 물질의 응답특성을 예측하기 위해서는 완화 스펙트럼  $H(\lambda)$  또는 선형 완화 탄성을  $G(t)$ 를 결정하여야 한다. 완화 스펙트럼은 연속 완화 스펙트럼과 불연속 완화 스펙트럼(혹은 이산 완화 스펙트럼)으로 구분되며, 완화 스펙트럼과 완화 탄성을 동적 점탄성으로부터 계산할 수 있는 여러 가지 방법들이 많은 연구자들에 의해 수행되어 왔다.

Ferry[1]는 측정된 점탄성 데이터로부터 미분의 형태로써 근사적으로 연속 완화 스펙트럼  $H(\lambda)$ 을 계산하는 방법을 Williams와 Ferry의 방법, Schwarzl과 Staverman의 방법, Tschoegl의 방법, Ninomiya와 Ferry의 방법으로 분류·고찰하였다. 실용적인 면에 있어서는 일반화된 Maxwell 모델에서 유추되는 이산 완화 스펙트럼(discrete relaxation spectrum : DRS)이 유용하며 Laun[2], Honerkamp와 Weese[3] 및 Baumgaertel과 Winter[4]는 동적 점탄성으로부터 각각 선형 회귀, regularization을 이용한 선형회귀 및 비선형 회귀의 방법을 사용하여 이산 완화 스펙트럼을 계산하는 방법을 제시하였다. 그러나 스펙트럼 매개 변수, 즉 완화 강도  $G_i$  및 완화시간  $\lambda_i$ 의 계산과정은 특이값을 가지고  $G_i$  값이 음이 되는 ill-posed 문제를 유발하기 때문에 완화 시간의 수를 제한 받게 된다. 이와 같은 방법으로 완화 스펙트럼이 결정되면 완화 탄성은 다중 완화 기구를 지닌 일반화된 Maxwell 모델에 의해 계산될 수 있다. 한편, Kamath와 Mackley[5]는 Fourier 변환을 이용하여 동적 점탄성의 각주파수 영역을 시간 영역으로 변환시켜 완화 스펙트럼을 구하지 않고 직접적으로 완화 탄성을 계산하는 방법을 제시하였다.

본 연구에서는 위에서 설명한 세가지 회귀방법을 이용하여 이산 완화 스펙트럼을 구하여  $G(t)$ 를 계산하였다. 또한 Fourier 변환을 이용하여  $G(t)$ 를 구한 값과 실험에 의한 직접 측정치를 서로 비교하고 분자량, 농도에 따른 완화 거동을 검토하였다.

## 2. 이론적 배경

완화 스펙트럼을 계산하기 위한 가장 간단한 방법으로 Laun[2]은 선형 회귀 방법을 사용하였다. 즉  $N$ 개의 매개변수  $(G_i, \lambda_i)$ 를 결정하기 위해  $M$ 개의  $[G'(\omega), G''(\omega)]$  데이터를

사용하여, 먼저 측정된 각주파수 범위의 로그 시간 스케일에서 균등하게 N개의  $\lambda_i$  값을 설정한다. 그리고 다음과 같이 일반화된 Maxwell 모델로부터 계산되는 저장탄성을  $G'(\omega)$  및 손실탄성을  $G''(\omega)$ 과 실제 실험으로 구한  $G'(\omega)$  및  $G''(\omega)$ 의 차이가 최소가 되도록 최소자승법(least-squares method)에 의해 선형 회귀시켜 N개의  $G_i$  값을 획득한다.

$$\sum_{j=1}^M \left[ \left\{ \sum_{i=1}^N \frac{1}{G'(\omega_j)} G_i \frac{(\omega_j \lambda_i)^2}{1 + (\omega_j \lambda_i)^2} - 1 \right\}^2 + \left\{ \sum_{i=1}^N \frac{1}{G''(\omega_j)} G_i \frac{\omega_j \lambda_i}{1 + (\omega_j \lambda_i)^2} - 1 \right\}^2 \right] = \min \quad (1)$$

그러나 Laun의 방법은 완화 시간의 수의 큰 제약으로 인하여 완화 스펙트럼을 잘 보여주지 못한다. 이들을 해결하기 위하여 Honerkamp와 Weese[3]는 Tikhonov의 regularization 방법[6]을 사용하여 선형 회귀시에 추가적인 regularization 매개변수  $\lambda^*$ 를 도입하여 다음과 같은 관계식이 최소값이 되도록 선형 회귀시키는 방법을 도입하였다.

$$\sum_{j=1}^M \left[ \left\{ \sum_{i=1}^N \frac{1}{G'(\omega_j)} G_i \frac{(\omega_j \lambda_i)^2}{1 + (\omega_j \lambda_i)^2} - 1 \right\}^2 + \left\{ \sum_{i=1}^N \frac{1}{G''(\omega_j)} G_i \frac{\omega_j \lambda_i}{1 + (\omega_j \lambda_i)^2} - 1 \right\}^2 \right] + \lambda^* \sum_{i=1}^N G_i^2 = \min \quad (2)$$

이 방법은 regularization 매개변수  $\lambda^*$  항의 추가로 인해 평균 분산이 (1)식에 비해 더 크게 나타난다. 그러나 그 값들이 실험 데이터의 오차 범위에 있는 한 위의 방법으로 구한 완화 스펙트럼은 유효하다. Honerkamp와 Weese[3]는 Mallows 방법[7]을 사용하여  $\lambda^*$ 를 계산하였다.

이상의 선형 회귀 방법은 완화 시간  $\lambda_i$ 를 미리 설정하고 선형 회귀시켜  $G_i$ 를 결정하는 방법이다. 이와는 달리 Baumgaertel과 Winter[4]는  $G_i$  뿐만 아니라  $\lambda_i$ 도 변수로 두고 완화 스펙트럼을 결정하는 비선형 회귀 방법을 사용하였다. 이들은 완화 시간의 수를 적게 설정함으로써 ill-posed 문제를 극복할 수 있었다.

한편, 일반적으로 복소 탄성을  $G^*(\omega)$ 는 다음과 같이 표현된다.

$$G^*(\omega) = i\omega \int_{-\infty}^{\infty} G(t) \exp(-i\omega t) dt \quad (3)$$

(3) 식을 역 Fourier 변환시키면 연속 완화 탄성율이 얻어지며, Kamath와 Mackley[5]는 이를 다음과 같이 이산 완화 탄성율로 근사시켜  $G(t)$ 를 계산하였다.

$$G(t) = \frac{1}{\pi} \frac{\omega_{\max}}{N} \sum_{m=0}^{N-1} \frac{G^*(\omega)}{i\omega} \exp(i2\pi mk/N) \quad (4)$$

### 3. 실험

유변학적 성질의 측정은 Rheometrics Fluids Spectrometer(RFS II)와 Advanced Rheometer Expansion System(ARES)을 사용하였다. 측정부의 기하학적 형상은 원추원판형과 공축원통형을 채택하였다. 동적 점탄성은 선형 점탄성을 나타내는 작은 크기의 일정한 변형량  $\gamma=20\%$ 에서 각주파수  $\omega=0.025\sim 100\text{rad/s}$  범위에서 측정하였다. 응력완화 실험은 변형량  $\gamma=20\%$ 를 일정하게 유지하면서 시간에 따른 응력의 변화를 관찰하였다. 모든 측정은  $20^\circ\text{C}$ 에서 실시하였다.

고분자로는 Aldrich Chemical Co.(USA)에서 시판되는 poly(ethylene oxide)(PEO)를 사용하였으며 증류수를 용매로 하여 농후용액으로 제조하였다. 분자량의 영향을 조사하기 위하여 분자량  $M_w=2\times 10^6$ ,  $4\times 10^6$  및  $8\times 10^6$ 의 PEO 수용액을 각각 3wt%로 제조하였고 농도의 영향을 검토하기 위하여  $M_w=4\times 10^6$ 의 1, 2, 3, 4wt%,  $M_w=8\times 10^6$ 의 1, 3wt% PEO 수용액을 제조하였다.

### 4. 결과 및 고찰

실험적으로 측정된 각주파수에 대한 동적 점탄성의 데이터로부터 특이값 분리(singular value decomposition : SVD)법을 이용한 선형회귀[3]와 regularization 방법을 이용한 선형회귀, 그리고 비선형 회귀방법에 의해 이산 완화 스펙트럼을 구하고 이로부터 일반화된 Maxwell 모델의 (5)식을 이용하여 완화 탄성을  $G(t)$ 를 계산하였다. 또한 동적 점탄성 데이터로부터 Fourier 변환을 이용하여 완화스펙트럼을 구하지 않고 직접  $G(t)$ 를 구하였다.

$$G(t) = \sum_{i=1}^N G_i \exp[-t/\lambda_i] \quad (5)$$

#### 4.1. DRS를 계산하는 세가지 방법의 비교

Figure 1은 이산 완화 스펙트럼을 구하는 세가지 방법에 의한 결과를 서로 비교한 것이다. 각 방법에 의한 완화탄성을 강도  $G_i$ 를 동일한 완화시간  $\lambda_i$ 에 대해 비교할 때, 세가지 방법들은 서로 잘 일치한다.

그러나 회귀과정에서 세가지 방법은 모두 완화시간의 수가 대략 4이하로 너무 적어지면 그 데이터의 회귀는 의미 없이 되어 버리고 어느 한계 이상으로 커지면  $G_i$ 의 값이 음이 되는 ill-posed 문제가 발생한다. 완화시간의 수는 분자량과 농도에 따라 다르다. 선형회귀와 비선형 회귀 방법의 경우, 완화시간의 수는 분자량 및 농도에 따라 큰 차이 없이 대략 5에서 10사이이다. 그러나 regularization 방법을 이용한 선형회귀 방법에 있어서는 분자량 및 농도가 증가함에 따라 상대적으로 큰 완화시간의 수를 사용하는 것이 가능하다.

이산 완화 스펙트럼은 짧은 시간영역에서는 완화시간에 따라 완만하게 감소하지만 긴 시간의 영역에서는 급속히 감소하며, 분자량이 증가할수록 이러한 경향은 더욱 크게 나타나고 좀 더 긴 시간영역에서 감소한다. 완화 스펙트럼의 농도에 대한 의존성은 짧은 시간 영역에서는 크게 나타나지 않지만 긴 시간 영역에서는 농도가 클수록 완화 스펙트럼이 좀 더 긴 시간대에서 감소하며 그 완화 강도도 크게 나타난다.

## 4.2. 실험적으로 구한 $G(t)$ 와 계산방법에 의한 $G(t)$ 의 비교

시간의 함수로 주어지는 완화 탄성율  $G(t)$ 는 짧은 시간 영역에서 시간에 따라 서서히 완만하게 감소하지만 긴 시간 영역에서는 급격히 감소하는 경향을 나타낸다. 이 때 분자량이 증가할수록 완화 탄성율의 급격한 감소가 일어나기 시작하는 시간 영역이 짧아진다. 시간에 따라 거의 선형적으로 감소하는 저농도(1wt%) PEO 수용액( $Mw=4 \times 10^6$ )을 제외하면 농도에 따른 완화 곡선의 형태는 거의 비슷하다.

Figure 2는 이산 완화 스펙트럼으로부터 구한 완화 탄성율과 Fourier 변환을 이용하여 동적 점탄성으로부터 직접 구한 완화 탄성율, 그리고 실험으로부터 구한 완화 탄성율을 서로 비교하여 보여주고 있다. 이들 모든 방법들은 직접 측정된 데이터와 대체로 잘 일치함을 볼 수 있는데 농도와 분자량이 클수록 거의 완벽하게 일치한다. 이산 완화 스펙트럼을 구하여  $G(t)$ 를 구하는 경우 완화시간의 수  $N$ 이 대략 4이하이면 실험 결과와 큰 편차를 나타낸다. 그리고 아주 짧은 시간대의 실험 데이터와의 편차는 측정 시스템 자체에 기인하는 rise time에 의한 것으로 생각된다.

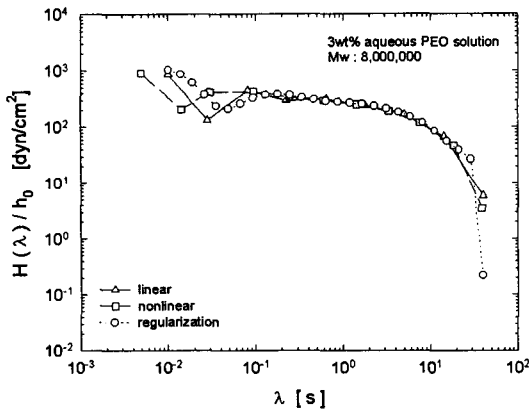


Figure 1. Comparison of three methods to calculate DRS for 3wt% aqueous PEO solution ( $Mw=8 \times 10^6$ ).

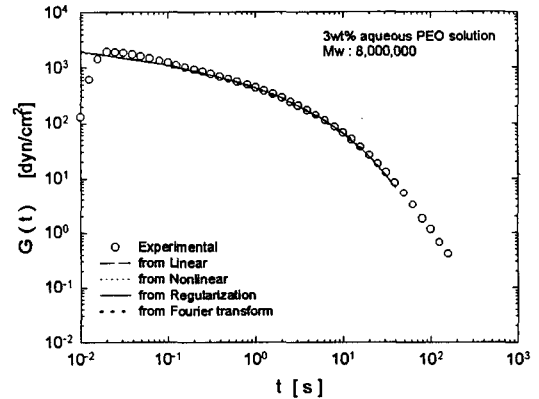


Figure 2. The experimentally measured  $G(t)$  is compared with the results obtained from several calculation methods for 3wt% aqueous PEO solution ( $Mw=8 \times 10^6$ ).

## 5. 참고문헌

- [1] J. D. Ferry, "Viscoelastic Properties of Polymers", John Wiley & Sons, N. Y., 1980.
- [2] H. M. Laun, *Rheol. Acta*, **17**, 1(1978).
- [3] J. Honerkamp and J. Weese, *Macromolecules*, **22**, 4372(1989).
- [4] M. Baumgaertel and H. H. Winter, *Rheol. Acta*, **28**, 511(1989).
- [5] V. M. Kamath and M. R. Mackley, *J. Non-Newton Fluid Mech.*, **32**, 119(1989).
- [6] C. W. Groetsch, "The Theory of Tikhnov Regularization for Fredholm Equations of the First Kind", Pitman, London, 1984.
- [7] C. L. Mallows, *Technometrics*, **15**, 661(1973).