03C11

Rheological Characterization of Aqueous Poly(Ethylene Oxide) Solutions : Stress Relaxation in Single-Step Large Shear Deformations

송기원 · 예상호 · 장갑식

부산대학교 공과대학 섬유공학과

1. 서 론

대부분의 고분자 가공공정에 있어서 가공원액(고분자 액체 또는 용융물)은 선형영역을 벗어나는 큰 크기의 변형을 받으므로 기존의 선형 점탄성 이론으로는 그 공정해석이 불가능하다. 그러므로 대변형하에서 고분자 물질의 비선형 거동 해석은 실제 공정과 관련된 공학적인 관점에서 볼 때 매우 중요한 과제라고 할 수 있다. 특히 응력완화 실험은 점탄성 액체의 비선형 완화 거동을 고찰하고 지금까지 제시된 각종 구성방정식을 평가하는데 유용하다.

Wagner[1]는 대변형하에서의 기억함수(memory function)를 다음과 같이 변형에 의존하지 않는 시간의 함수와 변형의 함수의 곱으로 나타내었다.

$$M[(t-t'),\gamma_0] = m(t-t')h(\gamma_0) \tag{1}$$

여기서 $m(t-t')$는 선형 점탄성 거동에서의 기억 함수이고, $h(\gamma_0)$는 damping 함수이다. 단순 전단 유동이 주어질 경우 (1)식을 Lodge[2]에 의해 제시된 단일 적분 구성방정식으로부터 유도된 관계식에 적용하면 전단응력은 다음과 같이 표기될 수 있다.

$$\sigma_{12}(t) = \gamma_0 \int_{-\infty}^{t} m(t-t')h(\gamma_0)dt' \tag{2}$$

따라서, 변형의 크기에 의존하는 비선형 거동에 대한 완화 탄성율 $G(\gamma_0,t)$는 변형의존항과 시간의존항의 곱의 형태로 표현될 수 있다.

$$G(t,\gamma_0) = \frac{\sigma_{12}(t,\gamma_0)}{\gamma} = h(\gamma_0)\int_{-\infty}^{t} m(t-t')dt' = h(\gamma_0)\ G(t) \tag{3}$$

여기서 $G(t)$는 시간에만 의존하는 선형 완화 탄성율이다. Fukuda 등[3]은 다양한 분자량과 농도에서 polystyrene용액의 $G(t,\gamma_0)$ 곡선을 비교하였다. 또한 많은 연구자들[4-10]은 비선형 완화 탄성율 $G(t,\gamma_0)$의 $G(t)$와 $h(\gamma_0)$으로의 분리가능성(separability or factorablilty)에 대해 검토하였으며, 고분자 시료에 따른 특정 시간(λ_k) 이후에는 분리가능하다고 보고하였다[4,10].

Osaki 등[5,6]은 비선형 완화 거동의 형태에 따라 고분자 용액을 두가지 유형으로 분류하여, 분자량과 농도의 곱(cM)이 높을 경우($cM > 10^6$) $G(t)$ 와 $h(\gamma_0)$의 분리는 불가능하다고 보고하였다.

한편, 변형에 의존하는 Damping 함수를 표현하기 위하여 Wagner[1]는 단순 지수 함수, Osaki[11]는 두 가지 지수함수의 합으로 나타낸 식을 제시하였다. 또한 Laun[12]은 Wagner와 Osaki가 제시한 두식을 실험 데이터와 각각 비교하였으며, Zapas[13] 및 Soskey와 Winter[14]은 또 다른 형태의 Damping 함수식을 제안하였다.

본 연구에서는 대변형하에서 고분자 용액의 비선형 완화 거동을 평가하기 위해 다양한 분자량과 농도의 poly(ethylene oxide) 수용액의 응력 완화 탄성율 $G(t,\gamma_0)$를 측정하였다. 이들 결과로부터 변형량의 크기와, 분자량과 농도에 따른 $G(t,\gamma_0)$곡선의 형태를 고찰하고, $G(t)$ 와 $h(\gamma_0)$의 분리가능성을 검토하였으며, 실험적으로 얻은 damping함수 값을 이전의 연구자들이 제시한 식과 비교하였다.

2. 실 험

고분자 시료는 Aldrich Chemical Co.(USA)에서 시판되는 중량 평균 분자량 $Mw=2\times10^6$, 4×10^6 및 8×10^6의 poly(ethylene oxide)[이하 PEO로 표기함]를 사용하였으며, 증류수를 용매로 하여 2, 3, 4, 5 wt%의 농후용액을 제조하였다. 측정에 사용된 장비는 Rheomertics Fluids Spectrometer(모델명: RFS Ⅱ)이며, 측정부의 기하학적 형상은 반경 r = 25 mm, 원추각 β = 0.04 rad/s의 원추원판형을 사용하였다. 측정시 원추와 원판사이의 간격은 0.05 mm로 일정하게 유지하였다.

PEO 수용액의 응력 완화 거동을 살펴보기 위해 초기 변형량을 γ_0 = 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 3, 4, 6, 8, 10, 12 로 일정하게 부여한 후 시간 t 에 따른 $G(t,\gamma_0)$를 측정하였다. 측정온도는 모든 실험조건에서 20℃로 일정하게 유지하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 비선형 응력 완화 탄성율

Figure 1과 *Figure* 2는 일정 변형하에서 시간 t 에 따른 완화 탄성율 $G(t,\gamma_0)$의 변화를 나타낸 것이다. 초기 변형이 부여된 후 실제적으로 시료에 부과되는 변형이 일정하게 안정화되는 시간(t>0.15 s) 이후의 유효한 데이터를 취하였으며, 장치의 최소 토오크 측정 범위(0.02 gf · cm)까지를 최대 관찰시간으로 설정하였다. 실선은 저장 탄성율 $G'(\omega)$와 손실 탄성율 $G''(\omega)$ 데이터로부터 계산된 완화 강도 G_i 과 완화시간 λ_i 의 이산 완화 스펙트럼(discrete relaxation spectrum)을 다음식에 대입하여 구한 선형 완화 탄성율 $G(t)$을 나타낸다.

$$G(t) = \sum_{i=1}^{N} G_i \exp(-t/\lambda_i) \qquad (4)$$

변형량이 작은경우(γ_0 = 0.1, 0.2, 0.5) $G(t,\gamma_0)$는 변형량과 상관없이 일정한 값을 가지는 선형 점탄성 거동을 보인다. 그러나 변형량이 증가할수록 선형 거동에서 점차적으로 벗어나는 비선형 거동을 보이며, 이러한 비선형 거동은 변형량이 매우 클 때(γ_0>8), 그리고 분자량과 농도가 증가할수록 두드러지게 나타난다.

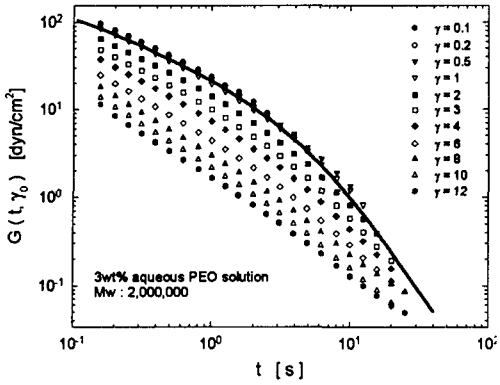

Figure 1. Relaxation modulus for 3wt% aqueous PEO solution at various strain magnitudes(Mw=2×10^6).

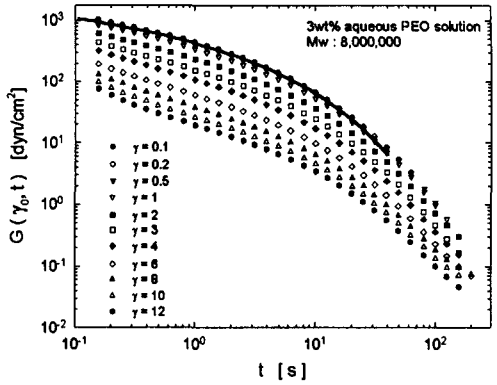

Figure 2. Relaxation modulus for 3wt% aqueous PEO solution at various strain magnitudes(Mw=2×10^6).

3.2 G(t)와 $h(\gamma_0)$의 분리 가능성

Figure 3은 선형 완화 탄성율 $G(t)$ 곡선에 대해 비선형 완화 탄성율 $G(t,\gamma_0)$곡선을 선형 회귀로 구한 이동인자(shift factor)를 이용하여 이동시킨 중첩곡선을 나타낸 것이다. 분자량 2×10^{6}인 3wt% PEO수용액의 경우 λ_k > 1 s 이후에 완화 탄성율이 변형량에 대해 독립적으로 되며, 비선형 완화 탄성율 $G(t,\gamma_0)$는 (3)식과 같이 선형 완화 탄성율 $G(t)$과 damping함수 $h(\gamma_0)$로 분리 가능함을 알 수 있다.

3.3. Damping 함수

(3)식에서 Damping 함수는 선형 점탄성 거동에서의 완화 탄성율에 대한 비선형 거동에서의 완화 탄성율의 비로 표시할 수 있으며 이는 실험적으로 계산된다.

$$h(\gamma_0) = \frac{G(t,\gamma_0)}{G(t)} \tag{5}$$

여기서 선형 완화 탄성율 $G(t)$는 선형영역 $\gamma_0 \leq$ 0.5 에서의 완화 탄성율로 설정하고, 각 변형에 대한 비선형 지수인 $h(\gamma_0)$는 $G(t,\gamma_0)$곡선을 선형회귀시켜 구하였다.

Figure 4는 실험적으로 구한 damping 함수 $h(\gamma_0)$와 이전의 여러 연구자들[1,11,13,14]이 제시한 damping 함수식을 회귀한 결과이며, 표 1은 각각의 damping 함수식에 설정된 상수값들이다. 분자량 2×10^{6}인 3wt% PEO수용액의 경우 Zapas[13] 및 Sosky와 Winter[14]가 제시한 관계식이 가장 잘 일치함을 알 수 있다.

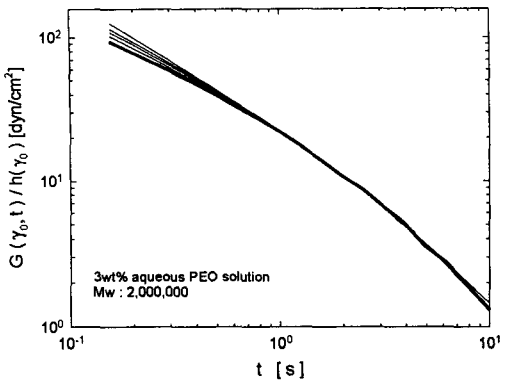

Figure 3. Nonlinear relaxation modulus divided by the damping function for 3wt% PEO solution(Mw=2×10^6).

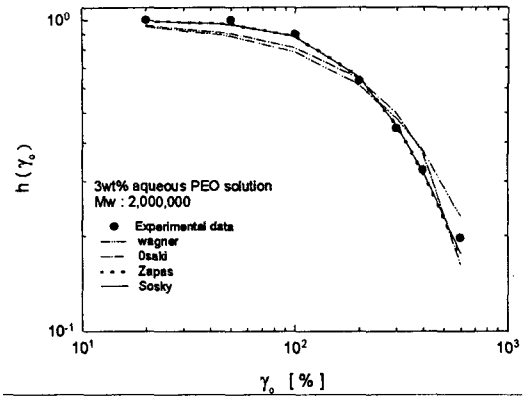

Figure 4. Damping function for 3wt% aqueous PEO solution compared with the several empirical equations(Mw=2×10^6).

Table 1. Damping functons and the values of their parameters.

Damping function	Researcher	n_1	n_2	a	b
$\exp(-n_1\gamma)$	Wagner	2.44×10^{-1}	-	-	-
$a\,[\exp(-n_1\gamma)]$ $+(1-a)\exp(-n_2\gamma)$	Osaki	1.214×10^{-1}	2.174×10^{-2}	1.812	-
$\frac{1}{1+a\gamma^2}$	Zapas	-	-	1.324×10^{-1}	-
$\frac{1}{1+a\gamma^b}$	Soskey & Winter	-	-	1.357×10^{-1}	1.976

4. 참고문헌

[1] M. H. Wagner, *Rheol.Acta*, **15**, 136(1976).
[2] A. S. Lodge, *Trans.Faraday Soc.*, **52**, 120(1956).
[3] M. Fukuda, K. Osaki, and M. Kurata, *J.Polym.Sci.*, **13**, 1563(1975).
[4] M. Kurata, *Polmer J.*, **17**. 227(1985).
[5] K. Osaki, K. Nishizaqa, and M. Kurata, *Macromolecules*, **15**, 1065(1982).
[6] Y. K. Osaki, E. Takatori, and M. Kurata, *Macromolecules*, **20**, 1681(1987).
[7] K. Osaki and M. Kurata, *Macromolecules*, **13**, 671(1980).
[8] Y. H. Lin, *J.Rheol.*, **28**, 1(1984).
[9] D. C. Venerus, C. M. Vrentas, and J. S. Verentas, *J.Rheol.*, **34**, 657(1990).
[10] D. C. Venerus and H. Kahvand, *J.Polm.Sci. Part B:Polm.Phys.*, **32**, 1531(1994).
[11] K. Osaki, *Proc.VIIth Intern.Congr.Rheol.*, Gothenburg, 104(1976).
[12] H. M. Laun, *Rheol.Acta*, **17**, 1(1978).
[13] L. J. Zapas, *J.Res.Nat.Bur.Stds.*, **70A**, 525(1966).
[14] P. R. Soskey and H. H. Winter, *J.Rheol.*, **28**, 625(1984).