

Fourier Transform 해석을 통한 점탄성 액체의 대진폭 전단유동거동 평가

장갑식 · 송기원
부산대학교 공과대학 섬유공학과

Large Amplitude Oscillatory Shear Flow Behavior of Viscoelastic Liquids : Fourier Transform Analysis

Gap-Shik Chang and Ki-Won Song
Dept. of Textile Eng., Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

서론

일반적으로 고분자 물질에 부여되는 변형의 크기가 증가하면 선형 점탄성 거동과는 달리 변형량과 응력간의 선형성이 사라지며, 변형량에 대한 응력비가 시간 및 가해진 변형의 크기에 의존하는 비선형 점탄성 거동(nonlinear viscoelastic behavior)이 발생하게 된다. 또한 정현적 진동으로 주어지는 변형에 대한 응력파형이 일정한 주기를 갖는 비정현파로 나타나며, 변형과 응력간의 Lissajous 곡선은 완전 타원체로부터 벗어난 형태를 갖게 된다.

이러한 비선형 점탄성 거동에 대한 연구는 1954년 Philippoff[1]에 의해 최초로 보고되었으며, 초기의 연구는 고분자 액체의 저장탄성률 및 동적점도의 변형량 의존성을 파악하는 것이었다[2,3]. 그러나 이러한 방법은 변형과 응력간의 Lissajous 곡선을 타원체로 취급하여 응력의 진폭과 평균위상각으로부터 비선형 거동을 근사적으로 해석하는 것이기 때문에 고분자 액체의 비선형 점탄성 거동을 정확히 평가할 수는 없었다.

1970년대 이후부터는 응력의 비정현파를 Fourier 급수로 전개시켜 얻어진 비선형 점탄성 함수로부터 비선형 거동을 정량적으로 평가하기 위한 방법이 사용되어 왔다[4,5]. Onogi 등[6]에 의해 제시된 이러한 Fourier transform 해석방법은 대변형하에서 발생하는 비선형 점탄성 거동을 평가하기에 유용한 수단으로 인정되고 있다. 특히 최근에는 다양한 변형량 및 각주파수 영역에서 고분자 액체의 비선형 점탄성 거동을 측정하여 3차원적인 관점에서 해석을 시도하고 있다[7,8].

전술한 방법들 외에 1990년대 부터는 구성방정식으로부터 비선형 점탄성 거동을 예측하려는 시도가 이루어지고 있다[9,10]. 구성방정식은 주로 Doi-Edward 모델 및 Wagner 모델이 사용되고 있으며 최근에는 Giacomini 등[11,12]에 의해 Kinetic Network 모델의 적용성이 활발히 검토되고 있다.

본 연구에서는 구성방정식으로부터 고분자 액체의 비선형 점탄성 거동을 예측하기 위한 전단계로서, 대진폭 진동 전단변형하에서 발생하는 비선형 점탄성 거동을 응력파형의 Fourier transform 해석을 통해 파악하였다. 특히 다양한 변형량과 각주파수 영역에서 얻어진 응력파형으로부터 3차원 mesh 그래프를 획득하여 비선형 점탄성 거동을 보다 정확하게 검토하였다. 또한 선형 및 비선형 점탄성 거동의 경계영역을 Pipkin diagram으로 도시하여 이들에 미치는 고분자의 분자량 및 용액농도의 영향을 함께 조사하였다.

이론적 배경

Onogi 등[6]은 연속체 역학적 개념을 도입한 Green-Rivlin의 구성방정식으로부터 비선형성을 나타내는 응력파형을 분석하였다. 시료에 $\gamma(t) = \gamma_0 \sin \omega t$ 의 진동 전단변형이 부가될 경우 Green-Rivlin 구성방정식은 다음과 같이 간단히 기술된다.

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

여기서 γ_0 는 변형의 진폭, G_1', G_1'', G_3', G_3'' 은 비선형 점탄성 함수이다. 이때 G_1' 와 G_1'' 은 각각 1차 저장탄성률 및 손실탄성률, G_3' 와 G_3'' 은 각각 3차 저장탄성률 및 손실탄성률이라고 한다.

한편 액체의 관성력을 무시할 수 있는 경우 응력은 다음과 같이 Fourier 급수로 전개될 수 있다[5].

$$\sigma(t) = \sigma_1 \sin(\omega t + \delta_1) + \sigma_3 \sin(3\omega t + \delta_3) + \dots \quad (2)$$

여기서 σ_1, σ_3 는 각각 1차 및 3차 응력진폭을 나타내며 δ_1, δ_3 는 각각 1차 및 3차 위상각을 나타낸다.

(1)식과 (2)식을 비교하면 비선형 점탄성 함수는 다음과 같이 구해진다.

$$G_1' = \frac{\sigma_1}{\gamma_0} \cos \delta_1 \quad G_1'' = \frac{\sigma_1}{\gamma_0} \sin \delta_1 \quad (3)$$

$$G_3' = \frac{\sigma_3}{\gamma_0^3} \cos \delta_3 \quad G_3'' = \frac{\sigma_3}{\gamma_0^3} \sin \delta_3 \quad (4)$$

실제 실험적으로 검출된 응력파형으로부터 Fourier transform 해석을 이용하여 비선형 점탄성 함수를 계산할 경우 다음과 같은 수학적 문제점이 발생한다. 즉 Fourier 변환은 주기함수에 대해 적용될 수 있으므로 샘플링된 응력파형의 양 끝 점은 서로 동일한 값을 가져야 하며, 계산속도의 향상을 위한 FFT(Fast Fourier Transform)를 적용시키기 위해서는 샘플링된 데이터 수가 2의 지수승이 되어야 한다. 그러나 실제 실험으로부터 구한 시간에 따른 응력파형의 데이터는 위의 조건을 잘 만족하지 않는다.

따라서 본 연구에서는 실험으로부터 구한 응력파형을 FFT시키기 위해 먼저 응력파형의 샘플링된 데이터 수가 2의 지수승이 되도록 하기 위해 실제 데이터 수에서 가장 가까운 2의 지수승이 될 때까지 데이터의 끝부분에 0을 추가하였다. 그리고 응력파형의 양 끝점을 일치시키기 위해 위와 같이 새로 샘플링된 응력파형에 특정한 모양과 길이를 갖는 window를 곱하여 주었다. 이러한 목적으로 사용되는 window는 양쪽 끝 부분은 0에 가까운 값이 되고 가운데 부분은 적당한 가중치(weighting)가 있는 모양을 갖는다.

일반적으로 시간간격 Δt 인 N개의 샘플로 이루어진 응력파형의 FFT는 다음과 같이 주어진다[13].

$$\sigma(k\Delta\omega) = \frac{1}{N} \sum_{n=0}^{N-1} \sigma(n\Delta t) \exp\left[-j\frac{2\pi nk}{N}\right] \quad k=0, 1, 2, \dots, N-1 \quad (5)$$

여기서 $\Delta\omega$ 는 시간간격 Δt 인 응력파형을 FFT시켜 얻어진 Fourier 스펙트럼의 주파수 간격을 나타내는 것으로서 $\Delta\omega = 2\pi/N\Delta t$ rad/s이다. 따라서 고분자 액체의 시간에 따른 응력파형을 (5)식과 같이 FFT시켜 얻어진 Fourier 스펙트럼과 (3) 및 (4)식을 서로 비교함으로써 비선형 점탄성 함수를 계산할 수 있다.

실험

고분자로 Aldrich Chemical Co.(USA)에서 시판되는 중량 평균 분자량 $M_w=2 \times 10^6, 4 \times 10^6$ 의 poly(ethylene oxide)[이하 PEO로 표기함]를 선정하였다. PEO의 용매로는 증류수를 사용하였으며 농후용액을 제조하였다. 응력파형의 검출에는 Advanced Rheometric Expansion System(모델명 : ARES-200FRTN1-BATH-STD)을 사용하였다. 측정부의 기하학적 형상으로는 반경 $R=25$ mm, 원추각 $\beta=0.04$ rad/s의 원추원판형을 사용하였으며 측정시 원추와 원판사이의 간격은 $d=0.05$ mm로 일정하게 유지하였다.

응력파형의 Fourier transform으로부터 비선형 점탄성 함수를 구하기 위해 각 주파수 ω 와 스트레인 진폭 γ_0 를 일정하게 유지하면서 $\gamma = \gamma_0 \sin \omega t$ 의 정현적 진동 전단변형을 시료에 부가하여 시간 t 에 따른 응력파형을 검출하였다. 이때 각 주파수는 $\omega=0.025, 0.05, 0.1, 0.25, 0.5, 1, 2.5, 5, 10$ rad/s에서 측정하였으며 스트레인 진폭은 선형 및 비선형 거동을 아울러 평가할 수 있도록 $\gamma_0=0.1, 0.25, 0.5, 0.75, 1, 2.5, 5, 7.5, 10$ 와 같이 다양한 범위의 크기를 부여하여 실시하였다.

결과 및 고찰

Fig. 1은 분자량 $M_w=4 \times 10^6$ 의 3wt% PEO 수용액에 대해 각각 스트레인 진폭 $\gamma_0=0.1$ 및 $\gamma_0=10$ 에서의 Lissajous 곡선을 나타낸 것이다(각주파수는 양자 모두 $\omega=1$ rad/s). 작은 크기의 변형하에서는 응력-변형속도 간의 Lissajous 곡선이 타원의 형태를 갖는 선형 점탄성 거동을 보이지만[Fig. 1 (a)] 대진폭 변형하에서는 선형 거동에서의 특성과는 현저히 다른 형태의 Lissajous 곡선을 나타내고 있다[Fig. 1 (b)].

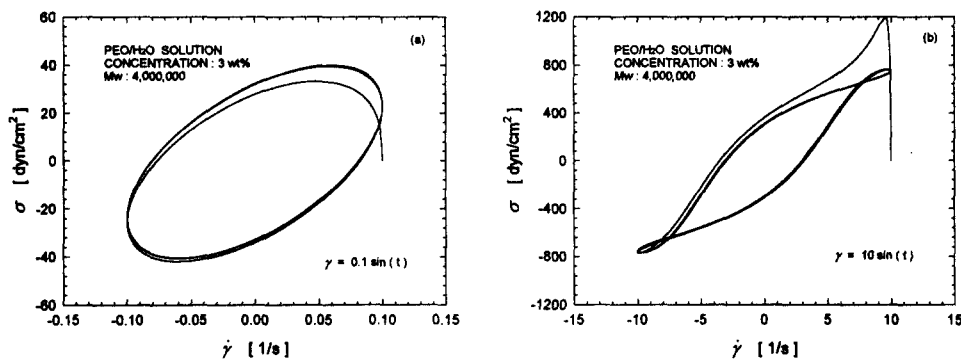


Fig. 1. Lissajous curves for 3wt% aqueous PEO solution ($M_w=4 \times 10^6$) at strain amplitudes of (a) 0.1 and (b) 10.

Fig. 2는 분자량 $M_w=2 \times 10^6$ 의 3wt% PEO 수용액에 대해 각주파수가 $\omega=10$ rad/s인 경우 시간에 따른 응력파형의 FFT 결과를 3차원 mesh 그래프로 작성한 것이다. 변형량이 작은 경우에는 가해 준 각주파수와 동일한 $\omega=10$ rad/s 부근에서 가장 큰 응력진폭을 보이며, 다른 각주파수 영역에서의 응력진폭은 나타나지 않는다. 그러나 변형량이 증가할수록 가해 준 각주파수의 3ω 및 5ω 에 해당되는 영역에서도 응력진폭이 점차적으로 증가하고 있음을 알 수 있다.

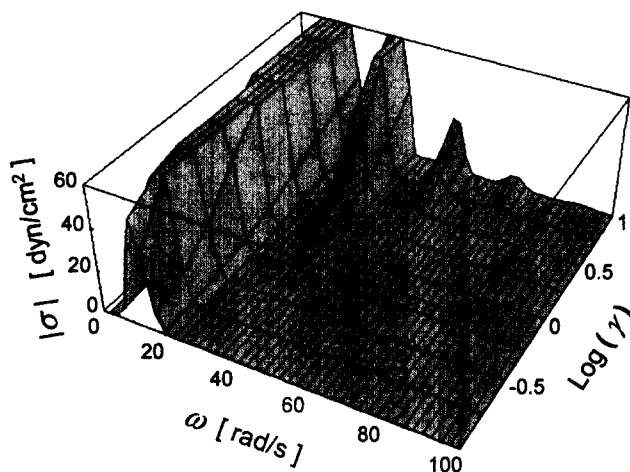


Fig. 2. Effect of strain amplitude on shear stress amplitude spectrum for 3wt% aqueous PEO solution ($M_w=2 \times 10^6$) at angular frequency of 10 rad/s.

참고문헌

- [1] W.Philippoff, *J.Appl.Phys.*, **25**, 1102 (1954).
- [2] I.F.MacDonald, B.D.Marsh, and E.Ashare, *Chem.Eng.Sci.*, **24**, 1615 (1969).
- [3] R.J.J.Jongschaap, K.H.Knapper, and J.S.Lopulissa, *Polym.Eng.Sci.*, **18**, 788 (1978).
- [4] W.C.MacSporran and R.P.Spiers, *Rheol.Acta*, **21**, 184, 193 (1982); **23**, 90 (1984).
- [5] D.R.Gamota, A.S.Wineman, and F.E.Filisko, *J.Rheol.*, **37**, 919 (1993).
- [6] S.Onogi, T.Masuda, and T.Matsumoto, *Trans.Soc.Rheol.*, **14**, 275 (1970).
- [7] A.J.Giacomin, R.S.Jeyaseelan, and K.O.Stanfill, *Polym.Eng.Sci.*, **34**, 888 (1994).
- [8] M.J.Reimers and J.M.Dealy, *J.Rheol.*, **40**, 167 (1996).
- [9] A.J.Giacomin, R.S.Jeyaseelan, T.Samurkas, and J.M.Dealy, *J.Rheol.*, **37**, 811 (1993).
- [10] M.J.Reimers and J.M.Dealy, *J.Rheol.*, **42**, 527 (1998).
- [11] R.S.Jeyaseelan, A.J.Giacomin, and J.G.Oakley, *AIChE J.*, **39**, 846 (1993).
- [12] A.J.Giacomin, R.S.Jeyaseelan, *Polym.Eng.Sci.*, **35**, 768 (1995).
- [13] A.J.Giacomin and J.M.Dealy, "Techniques in Rheological Measurement", ed., by A.A.Collyer, Chapman & Hall, Cambridge, 1993.