

점탄성 액체의 대진폭 진동유동거동에 대한 변수분리형 BKZ 모델
(Wagner 구성방정식)의 적용성 평가

잠갑식 · 송기원
부산대학교 공과대학 섬유공학과

Large Amplitude Oscillatory Shear Flow Behavior of Viscoelastic Liquids :
Application of a Separable BKZ Model (Wagner Constitutive Equation)

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

서론

일반적으로 고분자 물질에 부여하는 자극이 증가하면 선형 점탄성 거동과는 달리 비선형 점탄성 거동이 발생하게 된다. 이러한 비선형 점탄성 거동을 평가하는 방법 중에서 대진폭 진동전단변형을 시료에 부가하여 그 응력파형을 분석하는 것은 Weissenberg number($We = \lambda \dot{\gamma} \omega$)와 Deborah number($De = \lambda \omega$)를 독립적으로 변화시킬 수 있기 때문에 비선형 점탄성 거동에 대한 변형량과 시간의 영향을 분리하여 파악할 수 있는 장점이 있다.

대진폭 진동전단변형으로부터 얻어지는 비선형 응력파형은 일정한 주기를 갖는 비정현파로 나타나며, 변형과 응력간의 Lissajous 곡선은 완전 타원체로부터 벗어난 형태를 갖게 된다[1]. Giacomini와 Jeyaseelan[2]은 변수분리형 BKZ 모델을 사용하여 이러한 비선형 응력파형을 예측하였으며, 계산된 결과가 실제 응력파형보다 다소 높게 나타난다고 보고하였다. 또한 이들은 댐핑함수(damping function)의 매개변수를 대진폭 하에서 얻어진 비선형 응력파형으로부터 회귀(regression)한 경우에는 그 적용성이 향상된다고 보고하였다.

Reimers와 Dealy[3,4]는 응력파형의 Fourier 변환을 통해 구해진 비선형 점탄성 함수(nonlinear viscoelastic functions)를 변수분리형 BKZ 모델 및 Doi-Edwards 모델을 이용하여 3차원적인 관점에서 해석하였다.

그리고 Giacomini 등[5,6]은 최근에 동력학적 망상이론(kinetic network theory)에 근거한 Marrucci 모델, Mewis-Denn 모델, Liu 모델 등의 적용성에 대해 활발히 검토하고 있다.

이전의 연구[7]에서는 대진폭 진동전단변형 하에서 발생하는 비선형 점탄성 거동을 응력파형의 Fourier transform 해석을 통해 파악하였으며, 다양한 변형량과 각주파수 영역에서 얻어진 응력파형으로부터 3차원 mesh 그래프를 획득하여 비선형 점탄성 거동을 보다 정확하게 검토하였다. 본 연구에서는 이러한 연구내용을 바탕으로 변수분리형 BKZ 모델(Wagner 구성방정식)을 사용하여 대변형 하에서 발생하는 고분자 액체의 비선형 점탄성 거동을 예측하였으며 그 적용성에 대해 검증하였다. 그리고 동적점탄성의 선형성이 인정될 수 있는 임계 변형량인 선형 점탄성 응답한계를 이론적으로 결정하여 실험결과와 비교·검토하였다. 나아가서 여러종류의 댐핑함수를 사용하여 변수분리형 BKZ 모델의 예측 결과를 평가하였다.

이론적 배경

선형 점탄성 거동을 기술할 수 있는 Lodge의 망상 모델을 확장시켜 비선형 점탄성 거동을 예측하기 위하여 기억함수(memory function)는 시간 및 가해진 변형의 크기에 의존한다고 가정한다.

Wanger[8]는 이러한 기억함수를 다음과 같이 시간의 함수(선형 기억함수)와 변형량의 함수(댐핑 함수)의 곱으로 분리하여 나타내었다.

$$M[(t-t'), I_1(B_{ij}), I_2(B_{ij})] = m(t-t') h(I_1, I_2) \quad (1)$$

여기서 $m(t-t')$ 는 선형 점탄성 거동에서의 기억함수이고 $h(I_1, I_2)$ 는 댐핑 함수이다. 댐핑 함수는 고분자 액체의 비선형 거동을 나타내는 함수로서 0과 1사이의 값을 가진다. 즉 댐핑 함수가 1일 때 고분자 액체는 선형 점탄성 거동을 나타내며 1보다 작아질수록 비선형 거동이 크게 나타남을 의미한다. 결과적으로 비선형 점탄성 거동을 나타내는 구성방정식은 아래와 같이 표현되며 이를 변수분리형 BKZ 모델 또는 Wagner 구성방정식이라고 한다.

$$\tau_{ij}(t) = \int_{-\infty}^t m(t-t') h(I_1, I_2) B_{ij}(t, t') dt' \quad (2)$$

여기서 $B_{ij}(t, t')$ 는 Finger 텐서이며 I_1, I_2 는 Finger 텐서의 1차 및 2차 불변량(invariants)이다.

단순 전단 변형(simple shear deformation)의 경우 Finger 텐서 및 그 1, 2차 불변량은 각각 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$B_{12}(t, t') = \gamma(t) - \gamma(t') \quad (3)$$

$$I_1(B_{ij}) = I_2(B_{ij}) = [\gamma(t) - \gamma(t')]^2 + 3 \quad (4)$$

따라서 이 경우 변수분리형 BKZ 모델은 다음과 같이 간단히 기술될 수 있다.

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^t m(t-t') h(|\gamma(t, t')|) \gamma(t, t') dt' \quad (5)$$

동적점탄성을 평가하기 위하여 $\gamma = \gamma_0 \sin \omega t$ 의 진동전단변형을 시료에 부여하면 $\gamma(t, t')$ 는 다음과 같이 주어진다.

$$\gamma(t, t') = \gamma(t) - \gamma(t') = \gamma_0 [\sin \omega t - \sin \omega t'] \quad (6)$$

한편, 선형 점탄성 거동에서의 기억함수는 시간에 대한 완화 탄성률의 미분항으로 표기할 수 있으므로, 일반화된 Maxwell 모델로부터 유도된 완화 탄성률을 이용하면 기억함수는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$m(t-t') = \sum_{i=1}^N \frac{G_i}{\lambda_i} \exp\left[-\frac{(t-t')}{\lambda_i}\right] \quad (7)$$

즉 선형 점탄성 거동으로부터 고분자 액체의 완화 스펙트럼이 얻어지면 (7)식으로부터 간단하게 기억함수를 결정할 수 있다.

Wagner의 가정에 의하면 변형의 크기에 의존하는 비선형 완화탄성률 $G(t, \gamma)$ 은 다음과 같이 선형 완화탄성률 $G(t)$ 과 댐핑함수 $h(\gamma)$ 의 곱으로 나타낼 수 있다.

$$G(t, \gamma) = h(\gamma) G(t) \quad (8)$$

그러므로 (8)식으로부터 댐핑함수는 실험적으로 측정된 선형 거동에서의 완화 탄성률에 대한 비선형 거동에서의 완화 탄성률의 비로 구할 수 있다. 이러한 댐핑함수를 Wagner[8], Osaki[9], Zapas[10], Soskey와 Winter[11]가 제시한 네가지 경험식과 비교하여 각 댐핑함수에 필요한 파라미터를 결정하면 된다.

위에서 설명한 바와 같이 실험으로부터 결정된 (6), (7), (8)식을 (5)식에 대입하여 적분하면 대진폭 진동전단변형 하에서 시간에 대한 응력파형을 예측할 수 있다. 이때 적분은 일반적인 방법으로는 계산할 수 없으므로 Gauss-Kronrod 방법을 사용하여 수치적분을 실시하였다.

실 험

고분자로는 Aldrich Chemical Co.(USA)에서 시판되는 중량 평균 분자량 $M_w=2 \times 10^6$, 4×10^6 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, 원추 각 $\beta=0.04$ rad/s의 원추원판형을 사용하였으며 측정시 원추와 원판사이의 간격은 $d=0.05$ mm로 일정하게 유지하였다.

대진폭 진동전단변형 하에서 변수분리형 BKZ 모델의 적용성을 평가하기 위해 각주파수 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 스트레인 진폭은 선형 및 비선형 거동을 모두 평가할 수 있도록 다양한 범위의 크기를 부여하여 실시하였다.

또한 변수분리형 BKZ 모델 적용시에 필요한 완화스펙트럼을 결정하기 위해 선형성을 나타내는 작은 스트레인 진폭 하에서 저장탄성률 및 손실탄성률의 각 주파수 의존성을 파악하였다. 마지막으로 시료에 다양한 크기의 전단변형량을 부여하여 선형 및 비선형 완화탄성률을 측정하고, 이로부터 댐핑함수를 결정하였다. 측정온도는 모든 실험조건에서 20 °C로 일정하게 유지하였다.

결과 및 고찰

Fig. 1은 분자량 $M_w=4 \times 10^6$ 의 2wt% PEO 수용액의 경우 선형 완화탄성률 곡선에 대해 비선형 완화탄성률 곡선을 단순 수직 이동시켜 구한 중첩곡선을 나타낸 것이다. 약 10 s 이후에 완화탄성률이 변형량에 대해 독립적이기 때문에 비선형 완화탄성률은 선형 완화탄성률과 댐핑함수로 분리가능함을 알 수 있다.

Fig. 2는 Fig. 1에서 실험적으로 구한 댐핑함수를 여러 연구자들[8-11]이 제시한 댐핑함수 관계식에 회귀시킨 결과이다. Soskey와 Winter가 제시한 관계식이 가장 잘 일치함을 알 수 있다. 본 연구에서는 변수분리형 BKZ 모델의 예측 결과를 평가하기 위하여 이러한 네가지 댐핑함수를 모두 사용하였다.

Fig. 3은 분자량 $M_w=2 \times 10^6$ 의 3wt% PEO 수용액에 대해 각각 스트레인 진폭 $\gamma_0=0.1$ 및 $\gamma_0=10$ 에서 측정된 Lissajous 곡선과 변수분리형 BKZ 모델로부터 예측된 결과를 비교하여 나타낸 것이다(각주파수는 양자 모두 $\omega=5$ rad/s). 변수분리형 BKZ 모델로부터 계산된 값이 실험치보다 다소 높게 나타나고 있지만 선형 점탄성 거동을 보이는 작은 변형에서와 마찬가지로[Fig. 1 (a)] 비선형 거동을 보이고 있는 대변형 하에서도[Fig. 1 (b)] 높은 일치성을 보여주고 있다.

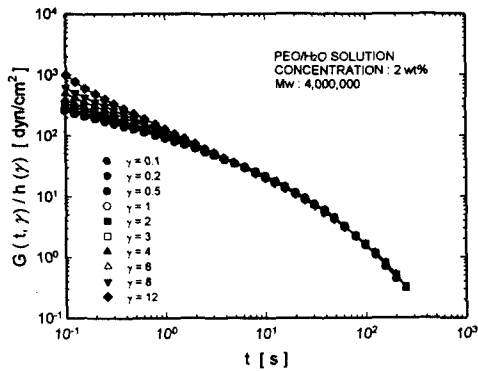


Fig. 1. Reduced relaxation modulus for 2wt% aqueous PEO solution ($M_w=4 \times 10^6$).

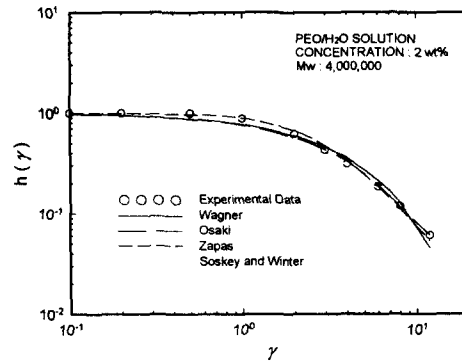


Fig. 2. Experimentally measured damping function compared with some empirical equations for 2wt% aqueous PEO solution ($M_w=4 \times 10^6$).

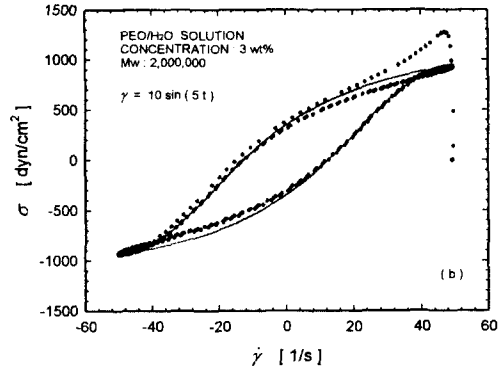
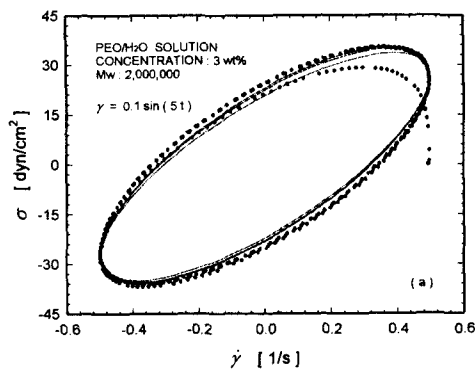


Fig. 3. Experimentally measured Lissajous curves (closed circles) for 3wt% aqueous PEO solution ($M_w=2 \times 10^6$) compared with the predictions (solid curves) using a separable BKZ model at strain amplitudes of (a) 0.1 and (b) 10.

참고문헌

- [1] K.W. Song and G.S. Chang, *Korean J. Rheol.*, **10**, 173 (1998).
- [2] A.J. Giacomin and R.S. Jeyaseelan, *J. Rheol.*, **37**, 811 (1993).
- [3] M.J. Reimers and J.M. Dealy, *J. Rheol.*, **40**, 167 (1996).
- [4] M.J. Reimers and J.M. Dealy, *J. Rheol.*, **42**, 527 (1998).
- [5] R.J. Jeyaseelan, A.J. Giacomin, and J.G. Oakley, *AIChE J.*, **39**, 846 (1993).
- [6] A.J. Giacomin and R.S. Jeyaseelan, *Polym. Eng. Sci.*, **35**, 768 (1995).
- [7] G.S. Chang and K.W. Song, *Theories and Applications of Rheology*, **4**, 62 (2000).
- [8] M.H. Wagner, *Rheol. Acta*, **15**, 136 (1976).
- [9] K. Osaki, *Proc. VIIIth Intern. Congr. Rheol.*, Gothenburg, pp.104 (1976).
- [10] L.J. Zapas, *J. Res. Nat. Bur. Stds.*, **70A**, 525 (1966).
- [11] P.R. Soskey and H.H. Winter, *J. Rheol.*, **28**, 625 (1984).