

# 폴리에틸렌옥사이드 수용액의 유변학적 특성 평가 - 크리프 및 크리프 회복 -

장갑식, 김태훈, 박영훈\*, 송기원

부산대학교 섬유공학과, \*순천대학교 고분자공학과

## Rheological Characterization of Aqueous Poly(Ethylene Oxide) Solutions - Creep and Creep Recovery -

Gap-Shik Chang, Tae-Hoon Kim, Yung-Hoon Park\*, and Ki-Won Song

*Department of Textile Engineering, Pusan National University, Pusan, Korea*

*\*Department of Polymer Science & Engineering, Suncheon National University, Suncheon, Korea*

### 1. 서론

일반적으로 점탄성 거동을 나타내는 고분자 액체의 전단유동특성(shear flow properties)을 평가하기 위하여 정상전단(steady shear), 동적전단(dynamic shear), 응력완화(stress relaxation) 그리고 크리프(creep) 및 크리프 회복(creep recovery) 실험 등이 활용되고 있다[1]. 이때 영전단점도(zero shear viscosity)와 정상상태 회복 컴플라이언스(steady-state recoverable compliance)는 정상상태(steady state)에서 얻어지는 물리량으로, 각 실험방법으로부터 직접적 또는 간접적으로 측정이 가능하다.

그러나 분자량분포가 넓은 상용고분자를 사용하는 경우에는 정상상태에 도달하기 위해 매우 긴 완화시간이 필요하므로 정상전단 및 동적전단 실험시 이러한 물리량을 구하기에는 많은 어려움이 뒤따른다. 반면에 크리프 및 크리프 회복 실험은 정상상태에 도달하는 시간이 다른 실험방법들에 비해 상대적으로 빠르기 때문에 영전단점도 및 정상상태 회복 컴플라이언스 등과 같은 물리량을 결정하기 위해 매우 효과적이라고 할 수 있다[2,3]

본 연구에서는 poly(ethylene oxide) 농후용액의 크리프와 크리프 회복거동을 다양한 크기의 전단응력하에서 조사하였다. 이로부터 크리프 및 크리프 회복 거동이 선형성을 나타내는 임계응력을 결정하는 방법을 검토하였다. 또한 선형 및 비선형 거동을 보이는 크리프 및 크리프 회복 컴플라이언스를 평가하였다. 나아가서 크리프 컴플라이언스로부터 계산된 지연시간 스펙트럼(retardation spectrum)으로부터 저장탄성률 및 손실탄성률을 예측하는 방법을 살펴보았다.

## 2. 이론적 배경

크리프 실험은 시간  $t = 0$ 에서 일정한 전단응력  $\sigma = \sigma_0$  를 시료에 부가하여 시간  $t$ 의 경과에 따른 전단변형  $\gamma$ 의 변화를 파악하는 것이다. 또한 크리프 회복 실험의 경우 크리프 시간  $t_0$ 에서 응력을  $\sigma = 0$ 로 고정하면 크리프 회복의 변형  $\gamma_r$ 은 회복시간  $t'$ 의 함수로 측정된다. 따라서 시간의존성 크리프 및 크리프 회복 컴플라이언스는 각각 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$J(t) = \frac{\gamma(t)}{\sigma_0}, \quad J_r(t', t_0) = \frac{\gamma_r(t', t_0)}{\sigma_0} \quad (1)$$

한편 선형 점탄성 이론에 따르면 크리프 및 크리프 회복 컴플라이언스는 다음과 같이 기술할 수 있다.

$$J(t) = J_0 + \phi(t) + \frac{t}{\eta_0}, \quad J_r(t', t_0) = J_0 + \phi(t', t_0) \quad (2)$$

여기서  $J_0$ 는 컴플라이언스의 일시적인 탄성부분을 나타내고  $\eta_0$ 는 영전단점도, 그리고  $\phi(t)$ 는 물질의 점탄성을 나타내는 크리프함수이다. 크리프 컴플라이언스가 충분히 안정화된 이후 크리프 시간  $t_0$ 를 부여하면 크리프 회복 컴플라이언스는 크리프 시간  $t_0$ 의 영향을 받지 않는다[4].

## 3. 실험

### 3.1 시료 및 측정장비

고분자로는 Aldrich Chemical Co.(USA)에서 시판되는 중량 평균 분자량  $M_w = 4 \times 10^6$ 의 poly(ethylene oxide) [이하 PEO로 표기함]를 선정하였다. 본 연구에서는 증류수를 용매로 사용하여 1, 2, 3, 4 wt%의 농후용액을 제조하였다.

PEO 수용액의 크리프 및 크리프 회복 거동을 평가하기 위하여 본 연구에서는 응력제어 레오메터(stress controlled rheometer)인 TA Instruments (U.K.)의 Rheolyst Rheometer (모델명 : AR 1000)를 사용하였다. 레오메트리 시스템 측정부의 기하학적 형상으로는 반경  $R = 30$  mm, 원추각  $\beta = 2^\circ$ 의 원추원판형을 채용하였다.

### 3.2 실험방법

크리프 측정을 위해 일정한 응력  $\sigma_0$ 를 유지하면서 시간  $t$ 에 따라 증가하는 변형량  $\gamma(t)$ 와 크리프 컴플라이언스  $J(t)$ 를 600 초간 측정하였다. 이때 응력  $\sigma_0$ 는 1, 5, 10, 20, 50, 100, 200, 500 dyne/cm<sup>2</sup>을 각각 가해서 응력 의존성을 조사하였다. 그리고 크리프 실험 후 응력  $\sigma_0$ 를 0으로 고정하여 시간  $t'$ 에 따라 회복하는 변형량  $\gamma_r(t)$ 와 크리프 회복 컴플라이언스  $J_r(t)$ 를 600 초간 측정하였다. 측정온도는 모든 실험조건에서  $T = 20$  °C로 설정하였으며 시료가 온도평형상태에 도달하였음을 확인한 후 측정을 실시하였다.

#### 4. 결과 및 고찰

##### 4.1 크리프 컴플라이언스

Figure 1은 분자량  $M_w = 4 \times 10^6$ 의 2wt% PEO 수용액에 대해 8가지 크기의 응력 하에서 시간  $t$ 의 경과에 따른 크리프 컴플라이언스  $J(t)$ 를 나타낸 것이다. 부가한 응력이 작은 경우( $\sigma \leq 10 \text{ dyne/cm}^2$ ) 크리프 컴플라이언스는 주어진 응력의 크기에 상관없이 일정한 값을 가지는 선형 크리프 거동을 보인다. 그러나 부가한 응력이 선형 크리프 임계응력보다 커지면 크리프 컴플라이언스는 선형 크리프 컴플라이언스 곡선과 비교하여 점차적으로 증가하는 비선형 크리프 거동을 보인다.

응력이 증가할수록 현저해지는 비선형 크리프 거동을 보다 자세히 살펴보기 위하여 시간에 대한 전단속도의 변화를 검토하였다. Figure 2는 Figure 1의 크리프 컴플라이언스로부터 전단속도를 계산한 것이다. 비선형 크리프 거동이 발생하게 되면 안정화되는 전단속도가 임의의 시간 영역에서 증가하였다가 다시 안정화됨을 알 수 있다.

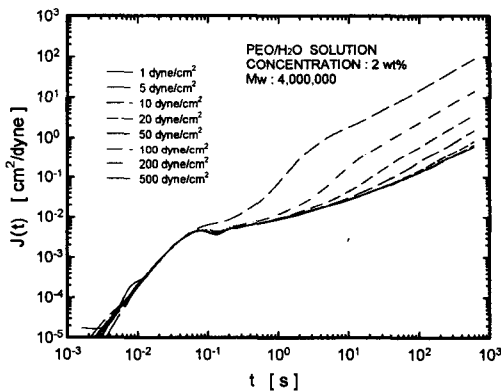


Figure 1. Creep compliance for 2wt% aqueous PEO solution ( $M_w=4 \times 10^6$ ) at various stresses.

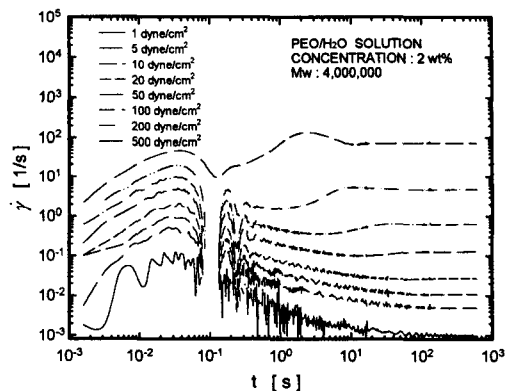


Figure 2. Shear rate for 2wt% aqueous PEO solution ( $M_w=4 \times 10^6$ ) at various stresses.

##### 4.2 크리프 회복 컴플라이언스

크리프 회복 컴플라이언스는 점성유동에 의한 변형의 효과를 배제할 수 있기 때문에 유동영역에서의 분자쇄 배향에 대한 정보를 파악하는데 보다 효과적이다[5].

Figure 3은 분자량  $M_w = 4 \times 10^6$ 의 1wt% PEO 수용액에 대해 시간  $t'$ 의 경과에 따른 크리프 회복 컴플라이언스  $J_r(t')$ 를 나타낸 것이다. 크리프 실험시 부여한 응력이 임계응력보다 큰 경우에는 정상상태 회복 컴플라이언스가 점차 감소하는 비선형 크리프 회복 거동을 보인다. 한편 응력  $\sigma = 50, 100 \text{ dyne/cm}^2$ 인 경우 크리프 회복 초기부분에 크리프 회복 컴플라이언스가 음의 값을 가지는 것은 얽힘구조에 의해 발생하는 탄성 회복력보다 크리프 거동시에 발생한 점성 유동에 의한 관성력이 초기에는 다소 크게 작용하기 때문으로 생각된다. 특히  $\sigma = 200, 500 \text{ dyne/cm}^2$ 의 경우와 같이 크리프 회복 컴플라이언스가 전 측정영역에서 음의 값을 가지며 안정화되는 것은 부

가한 응력이 분자쇄내의 얽힘의 역학적 한계보다 매우 커서 크리프 회복시 탄성회복은 발생하지 않으며 점성변형만 남아있기 때문으로 판단된다.

### 4.3 지연스펙트럼

N개의 요소를 가진 일반화된 Voigt 모델을 적용하여 크리프 컴플라이언스로부터 지연스펙트럼(retardation spectrum)을 구하여[6] 이로부터 저장탄성률 및 손실탄성률을 계산하였다. Figure 4는  $M_w = 4 \times 10^6$ 의 4 wt% PEO 수용액의 지연스펙트럼으로부터 계산된 저장탄성률 및 손실탄성률을 실험적으로 측정된 결과와 서로 비교한 것이다. 크리프 컴플라이언스로부터 계산되어진 저장탄성률 및 손실탄성률은 실험적으로 측정된 동적탄성률보다 훨씬 낮은 각주파수 영역까지 표현하고 있으며, 로그스케일에서 그 기울기가 각각 2와 1로 유동영역(terminal zone)의 거동을 나타내고 있다. 이상으로부터 크리프 컴플라이언스로부터 동적점탄성 거동을 예측하는 것은 유동영역을 파악하는데 매우 효과적임을 알 수 있다.

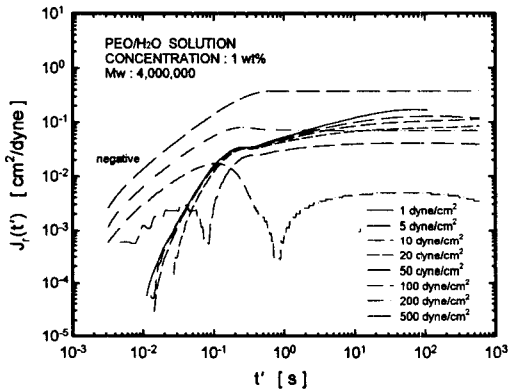


Figure 3. Creep recovery compliance for 1wt% aqueous PEO solution ( $M_w=4 \times 10^6$ ) at various stresses.

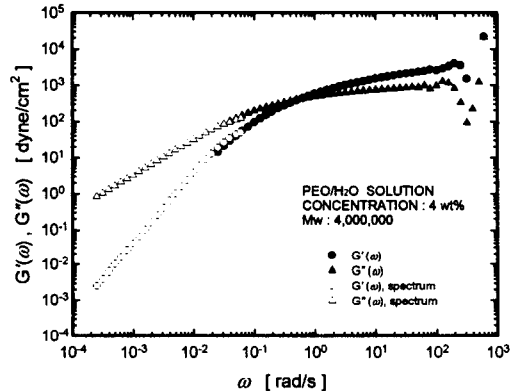


Figure 4. Comparison between the measured dynamic moduli and the moduli calculated from the retardation spectrum of 4wt% aqueous PEO solution ( $M_w=4 \times 10^6$ ).

## 5. 참고문헌

- [1] A. A. Collyer, "Techniques in Rheological Measurement", Chapman & Hall, London, 1993.
- [2] J. D. Ferry, "Viscoelastic Properties of Polymers", John Wiley & Sons, N. Y., 1980.
- [3] C. Gabriel and J. Kaschta, *Rheol. Acta*, **37**, 358 (1998).
- [4] C. Gabriel, J. Kaschta, and H. Münstedt, *Rheol. Acta*, **37**, 7 (1998).
- [5] D. J. Plazek and Z. N. Frund, *J. Rheol.*, **44**, 929 (2000).
- [6] M. Ringhofer, C. J. Brabec, R. Sobczak, D. Mead, and J. Driscoll, *Rheol. Acta*, **36**, 657 (1997).