

<연구논문>

## 점탄성 고분자 용액의 정상유동특성과 동적 유변학적 성질의 상관관계 - 비선형 스트레인 척도를 사용한 Cox-Merz 법칙의 검증 -

송기원 · 김대성 · 장갑식  
부산대학교 공과대학 섬유공학과  
(1998년 10월 12일)

### Relationship between Steady Flow and Dynamic Rheological Properties for Viscoelastic Polymer Solutions

- Examination of the Cox-Merz Rule Using a Nonlinear Strain Measure -

Ki-Won Song, Dae-Seong Kim and Gap-Shik Chang

Department of Textile Engineering, Pusan National University,  
Pusan 609-735, Korea  
(Received October 12, 1998)

#### 요 약

본 연구의 목적은 고분자 농후용액의 정상유동특성(비선형 거동)과 소진폭 전단변형하에서의 동적 점탄성(선형 거동) 간에 존재하는 상관관계를 파악함에 있다. 이를 위해 Advanced Rheometric Expansion System(ARES)과 Rheometrics Fluids Spectrometer(RFS II)를 사용하여 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리이소부틸렌 및 폴리아크릴 아마이드 농후용액의 정상류점도 및 동적 선형 점탄성을 광범위한 전단속도와 각주파수 영역에서 측정하였다. 이들 측정결과로부터 정상류점도와 동적점도 또는 동적 유동성간의 상관관계를 제시한 몇 가지 관계식의 적용성을 비교·검토하였다. 그리고 정상류점도와 복소점도의 절대치를 비교하여 양자간의 등가관계를 나타내는 Cox-Merz 법칙의 적용성에 대한 농도의 영향을 실험적으로 검증하였다. 나아가서 대변형하에서의 비선형성의 정도를 나타내는 비선형 스트레인 척도의 개념을 도입하여 Cox-Merz 법칙의 적용성에 미치는 영향을 이론적 관점에서 고찰하였다. 이상의 연구를 통해 얻어진 결과를 요약하면 다음과 같다. (1) 정상류점도의 전단속도 의존성과 동적 점탄성의 각주파수 의존성간에 제시된 여러 관계식들 중에서 정상류점도와 복소점도 절대치간의 등가관계를 나타내는 Cox-Merz 법칙이 가장 우수한 적용성을 갖는다. (2) 높은 전단속도 또는 각주파수 영역에서는 정상류점도와 복소점도의 관계가 용액 농도에 따라 서로 상이하게 나타난다. 즉 낮은 농도의 용액에서는 정상류점도가 복소점도에 비해 다소 큰 값을 나타내며, 농도가 증가할수록 이러한 경향은 역전되어 높은 농도의 용액에서는 복소점도가 정상류점도에 비해 큰 값을 갖는다. (3) 비선형 스트레인 척도는 작은 크기의 변형량에서는 직선적으로 증가하다가 점차적으로 그 증가율이 감소하여 최대치에 도달한 후 그 이상의 변형량 영역에서는 변형량이 증가함에 따라 점차 감소하는 거동을 나타낸다. 이러한 거동은 스트레인 증가에 따라 진폭이 점차로 감소하는 감쇠진동함수의 형태를 갖는 이론적 예측과는 상당한 차이를 나타낸다. (4) 대변형하에서 비선형 스트레인 척도의 기울기 (고분자 용액의 비선형성의 정도)는 Cox-Merz 법칙의 적용성에 영향을 미치며, 이 값이 감소할수록 Cox-Merz 법칙은 더욱 잘 성립한다.

**Abstract**—The objective of this study is to investigate the correlation between steady shear flow (nonlinear behavior) and dynamic viscoelastic (linear behavior) properties for concentrated polymer solutions. Using both an Advanced Rheometric Expansion System (ARES) and a Rheometrics Fluids Spectrometer (RFS II), the steady shear flow viscosity and the dynamic viscoelastic properties of concentrated poly(ethylene oxide)(PEO), polyisobutylene(PIB), and polyacrylamide(PAAm) solutions have been measured over a wide range of shear rates and angular frequencies. The validity of some previously proposed relationships was compared with experimentally measured data. In addition, the effect of solution concentration on the applicability of the Cox-Merz rule was examined by comparing the steady flow viscosity and the magnitude of the complex viscosity. Finally, the applicability of the Cox-Merz rule was theoretically discussed by introducing a nonlinear strain measure. Main results obtained from this study can be summarized as follows: (1) Among the previously proposed relationships dealt with in this study, the Cox-Merz rule implying the equivalence between the steady flow viscosity and the magnitude of the complex viscosity has the best validity. (2) For polymer solutions with relatively lower concentration, the steady flow viscosity is higher than the complex viscosity. However, such a relation between the two viscosities is reversed for highly concentrated polymer solutions. (3) A nonlinear strain measure is decreased with increasing strain magnitude, after reaching the maximum value in small strain range. This behavior is different from the theoretical prediction demonstrating the shape of a damped oscillatory function. (4) The applicability of the Cox-Merz rule is influenced by the  $\beta$  value, which indicates the slope of a nonlinear strain measure (namely, the degree of nonlinearity) at large shear deformations. The Cox-Merz rule shows better applicability as the  $\beta$  value becomes smaller.

**Keywords:** Steady shear flow viscosity, Complex viscosity, Dynamic viscoelastic properties, Concentrated polymer solutions, Cox-Merz rule, Nonlinear strain measure

## 1. 서 론

합성섬유, 플라스틱, 필름산업 등과 같은 고분자 가공공정에 있어서 가공원액은 큰 크기와 빠른 속도의 변형을 받게 되므로, 높은 전단속도 영역에서의 고분자 액체의 점탄성 거동은 공정특성을 이해함에 있어서 대단히 중요하다. 이 때 높은 전단속도하에서 발생하는 전단발열(shear heating) 또는 고분자 열화(polymer degradation)로 인하여 정상유동특성 파악이 불가능한 경우 동적 점탄성에 관한 정보는 매우 중요한 의미를 갖게 된다. 그리고 생산중인 제품의 물성을 파악하기 위해서는 단시간의 측정으로 분자구조나 제품의 품질을 예측할 수 있는 방법이 필요한데, 이러한 목적에 동적 점탄성 측정은 정상유동특성 측정에 비해 보다 용이하며 또한 경우에 따라서는 그 측정시간을 훨씬 단축시킬 수 있는 장점이 있다. 나아가서 정상유동특성과 동적 점탄성간의 상관성이 파악되면 작은 크기의 변형하에서 측정되는 선형점탄성 거동으로부터 고분자 액체의 비선형 점탄성 거동을 예측할 수 있는 방법을 제시할 수도 있다. 그러므로 이들 양자간의 상관성을 파악하는 것은 실제 공정과 관련된 공학적인 관점 및 학술적인 관점에서 볼 때 큰 의미를 갖는다고 할 수 있다.

본 연구의 목적은 고분자 농후용액의 정상유동특성(비선형 거동)과 소진폭 전단변형하에서의 동적 점탄성(선형 거동) 간에 존재하는 상관관계를 파악함에 있다. 이를 위해 두 종류의 유체전용 레오메트리 시스템을 사용하여 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리이소부틸렌 및 폴리아크릴 아마이드 농후용액의 정상류점도 및 동적 선형점탄성을 광범위한 전단속도와 각주파수 영역에서 측정하였다. 본 논문에서는 이들 측정결과로부터 정상류점도와 동적점도 또는 동적 유동성간의 상관관계를 제시한 몇 가지 관계식의 적용성을 비교·검토하였다. 그리고 정상류점도와 복소점도의 절대치를 비교하여 양자간의 등가관계를 나타내는 Cox-Merz 법칙의 적용성에 대한 농도의 영향을 실험적으로 검증하였다. 나아가서 대변형하에서의 비선형성의 정도를 나타내는 비선형 스트레인 척도의 개념을 도입하여 Cox-Merz 법칙의 적용성에 미치는 영향을 이론적 관점에서 고찰하였다.

## 2. 이전 연구의 개요

비선형 거동을 나타내는 정상유동특성의 전단속도 의존성과 선형 거동을 나타내는 동적 점탄성의 각주파수 의존성 간에 유사성이 존재함을 최초로 시사한 것은 Pad-den과 DeWitt[1] 및 Philippoff[2]의 연구로부터 비롯된다. 이들은 데카린을 용매로 사용한 폴리이소부틸렌 농후 용액의 정상류점도  $\eta(\dot{\gamma})$ 와 동적점도  $\eta'(\omega)$  간의 상관관계를 실험적으로 보고하였다. 그러나 동일한 고분자 용액에 있어서 전단속도  $\dot{\gamma}$ 와 각주파수  $\omega$ 를 등가로 두었을 때 Pad-

den과 DeWitt의 실험에서는  $\eta(\dot{\gamma})$ 와  $\eta'(\omega)$ 가 서로 잘 일치하였지만, Philippoff는  $\eta(\dot{\gamma})$ 와  $\eta'(\omega)$ 를 서로 일치시키기 위해서는 이동인자(shift factor)의 도입이 필요하다는 서로 다른 결과를 제시하였다.

그 후 정상유동특성과 동적 점탄성간의 상관성을 규명하기 위한 여러 가지 이론적 연구 및 실험적 고찰이 수행되어 왔으며, 그 해석방법은 크게 정상류점도  $\eta(\dot{\gamma})$ 에 대한 동적점도  $\eta'(\omega)$ , 복소점도의 절대치  $|\eta^*(\omega)|$ , 동적 유동성  $\omega''(\omega)$ 의 관계 및 제1차 법선응력차  $N_1(\dot{\gamma})$  또는 그 계수  $\Psi_1(\dot{\gamma})$ 에 대한 저장탄성을  $G'(\omega)$ 의 관계로 대별할 수 있다.

DeWitt[3]는 전단속도와 각주파수의 등가성을 인정할 때 동적점도는 정상류점도와 일치한다는 이론식을 유도하였다. 그러나 그 후의 연구에 의해 낮은 전단속도 또는 각주파수 영역에서는 DeWitt의 관계식이 잘 적용되지만 전단속도 또는 각주파수가 증가할수록 이들 사이에는 편차가 발생하며 동적점도의 각주파수 의존성이 정상류점도의 전단속도 의존성에 비해 크게 나타남이 밝혀졌다[4,5].

Paol[6-8]는 정상류점도와 위상각을 포함하는 동적 유동성간의 상관관계를 나타내는 관계식을 이론적으로 유도하였다. 또한 Huseby와 Blyler[9] 및 Osaki 등[10]은 Pao의 이론식을 실험적으로 검증하여 수정된 형태의 관계식을 제시하였다(이들 관계식의 적용성을 비교·검토한 결과는 본 논문의 5.1절에서 보고함).

한편 Cox와 Merz[11]는 폴리스티렌 용융물에 대한 실험결과를 바탕으로 전단속도와 각주파수의 등가성을 인정할 때 정상류점도는 복소점도의 절대치와 일치한다는 경험식을 제시하였다. 이 후 Cox-Merz 관계식은 여러 연구자들[12-16]에 의해 그 적용성이 인정되어 오늘날 Cox-Merz 법칙으로 발전하였다. 그러나 Cox-Merz 법칙은 이론적 전개가 불충분하며, 점성적 성질을 나타내는 정상류점도와 점성 및 탄성적 성질을 공유한 복소점도의 절대치간의 등가성을 인정하는 관계식이므로 논리적으로 많은 의문점이 제기되고 있다. 또한 그 적용성의 한계를 나타내는 실험결과가 제시되고 있어 현재까지 논란의 대상이 되고 있다.

특히 Kulicke와 Porter[17]는 증류수와 포름아마이드를 용매로 사용한 폴리아크릴 아마이드(PAAm) 용액에 대한 실험 결과로부터 PAAm/formamide 용액은 광범위한 전단속도와 각주파수 영역에서 Cox-Merz 법칙이 잘 적용되지 않지만, PAAm 수용액의 경우는 높은 전단속도와 각주파수 영역에서 Cox-Merz 법칙이 성립되지 않으며,  $\eta(\dot{\gamma}) < |\eta^*(\omega)|$ 의 관계가 나타남을 보고하였다. 그들은 정상전단변형에 의해 PAAm 수용액 중에 형성된 분자간 및 분자내 수소결합이 절단되기 때문에 정상류점도와 복소점도 사이에 편차가 발생한다고 설명하였다. 높은 전단속도 또는 각주파수 영역에서 PAAm 수용액의 정상류점도가 복소점도보다 낮게 나타나는 실험 결과는 Tam과 Tiu[18]의 연구에서도 확인할 수 있다. 그러나 이와는 달리 고분자 용액 내에

강한 수소결합을 형성하는 폴리에틸렌 옥사이드 수용액에 있어서는 정상류점도와 복소점도 양자간에 Cox-Merz 법칙이 잘 적용된다는 연구결과가 보고되었다[19,20]. 따라서 고분자 액체의 정상류점도와 복소점도 양자간의 차이를 분자내 및 분자간 수소결합의 절단만으로 설명하기에는 부족하다고 할 수 있다.

Schulken 등[21]은 폴리에스테르, 폴리스티렌 등의 용융물에 대해 정상유동특성과 동적 점탄성을 측정된 결과 분자쇄의 유동성이 이들 양자간의 상관성에 영향을 미치며, 분자쇄의 유동성이 증가할수록 Cox-Merz 법칙이 잘 성립된다고 보고하였다.

Osaki 등[10]은 좁은 분자량 분포를 갖는 폴리스티렌 용액의 유변학적 특성을 다양한 분자량과 농도에서 검토하였다. 이들은 대변형하에서 발생하는 비선형 응력완화 거동으로부터 Cox-Merz 법칙의 적용성을 평가하는 방법을 제시하였다. 즉 비선형 응력완화 탄성을  $G(t, \gamma)$ 이 대변형하에서 Doi-Edwards 이론[22]으로부터 예측된 바와 같은 분자쇄의 수축(retraction) 과정에 의한 완화 거동을 나타내는 경우 Cox-Merz 법칙은 성립되지 않으며, 높은 전단속도와 각주파수 영역에서 정상류점도에 비해 복소점도가 보다 큰 값을 갖는다고 보고하였다. 또한 이들은 이와 같은 특수한 완화 거동을 Type II 거동이라고 명명하였으며, 용액 농도  $c$ 와 분자량  $M$ 의 곱이  $cM > 10^6$ 의 경우 이러한 거동이 발생한다고 하였다.

Utracki와 Gendron[23]은 폴리에틸렌에 대한 압출유동 실험결과로부터 분자쇄간에 형성된 얽힘(entanglement)의 정도가 Cox-Merz 법칙의 적용성에 영향을 미친다고 추측하였다. 이들의 결과는 용액농도와 분자량의 곱으로 Cox-Merz 법칙의 적용성을 평가할 수 있다는 Osaki 등[10]의 주장과 개념적으로 동일한 것이다. 또한 최근 저자들[24, 25]은 이러한 개념을 확장시켜 분자쇄간 얽힘의 정도를 나타내는 coil overlap 파라미터  $c[\eta]$  (여기서,  $c$ : 농도,  $[\eta]$ : 고유점도)를 도입하여 Cox-Merz 법칙의 적용성을 실험적으로 검증하였다. 그 결과로서 분자량 분포를 고려한 coil overlap 파라미터의 이용은 고분자의 종류와 분자량에 상관없이 선형 분자쇄를 갖는 고분자 용액에 대해 Cox-Merz 법칙의 적용성을 평가하기 위한 유효수단임을 보고하였다.

한편 Booij 등[26]은 일반적인 비선형 점탄성 구성방정식으로부터 정상류점도와 복소점도를 유도하여, 비선형 스트레인 함수가 제0차 제1종 Bessel 함수의 적분형으로 주어지면 Cox-Merz 법칙이 적용될 수 있음을 이론적으로 제시하였다. 이외에도 최근에는 Doi-Edwards 모델[22], Giesekus 모델[27] 등을 이용하여 Cox-Merz 법칙을 이론적으로 설명하기 위한 연구가 수행되고 있으나 완전한 이론적 입증은 아직 미흡한 실정이다[28-30].

Cox-Merz 법칙이 적용되지 않는다고 보고된 지금까지의 연구결과를 정리해 보면, 분자량과 농도가 큰 경우[10,

31], 분자쇄내의 분지(branch) 정도가 높은 경우 또는 분자량 분포가 넓은 경우[31], 물리적 가교가 형성된 경우[32], 블렌드 고분자용액[33], 방향족 고분자 용액[34], 고분자 액체가 전기적 성질을 갖는 경우[35], 고분자 액체중에 고상입자나 콜로이드 입자가 분산되어 있는 경우[36,37], 블록 공중합체[37], 용매와 고분자쇄간에 수소결합을 형성하는 폴리아크릴 아마이드 수용액[17,18], 디에틸 프탈레이트를 용매로 사용한 폴리비닐 아세테이트 용액[38], 몇 가지 폴리이소부틸렌 용액[39,40], 그리고 반죽상 고분자 물질[41] 등에서 찾아볼 수 있다.

### 3. 이론적 배경

#### 3.1. 비선형 스트레인 척도

Lodge[42,43]는 하나의 완화 시간으로 구성된 Green-Tobolsky 모델 또는 일시 망상 모델(temporary network model)[44]을 다중 완화 기구(multiple relaxation process)로 확장시켜 다음과 같은 구성방정식(Lodge의 망상 모델)을 제시하였다.

$$\tau_{ij}(t) = \int_{-\infty}^t m(t-t') B_{ij}(t, t') dt' \tag{1}$$

여기서  $m(t-t')$ 은 기억 함수(memory function)로서 시간에 대한 완화 탄성율의 미분항이며,  $B_{ij}(t, t')$ 는 Finger 텐서이다.

이러한 Lodge의 망상 모델은 비선형 점탄성 거동을 기술하기 위한 가장 기본적인 구성방정식으로 인식되고 있다. 그러나 대변형하에서의 기억함수는 시간 및 가해진 변형의 크기에 의존하므로 시간에만 의존하는 기억함수를 갖는 Lodge의 망상 모델은 선형 점탄성 거동을 잘 설명할 수는 있지만 비선형 점탄성 거동을 정확히 예측할 수는 없다. 따라서 Lodge의 망상 모델을 일반적인 비선형 점탄성 거동에 적용시키기 위해 Finger 텐서 대신에 비선형 스트레인 척도(nonlinear strain measure)  $S_{ij}(t, t')$ 를 도입하면 다음과 같은 구성방정식이 유도된다.

$$\begin{aligned} \tau_{ij}(t) &= \int_{-\infty}^t m(t-t') S_{ij}(t, t') dt' \\ &= \int_{-\infty}^t \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{H(\lambda)}{\lambda} \exp\left[-\frac{(t-t')}{\lambda}\right] S_{ij}(t, t') d \ln \lambda dt' \end{aligned} \tag{2}$$

여기서  $\lambda$ 는 완화시간(relaxation time)이며,  $H(\lambda)$ 는 연속완화스펙트럼(continuous relaxation spectrum)을 나타낸다.

(2)식을 바탕으로 Cox-Merz 법칙이 성립하기 위한 조건을 이론적으로 검토하면 다음과 같다. 먼저 동적 선형점탄성 측정으로부터 구한 복소 탄성을  $G^*(\omega)=[G'(\omega)+iG''(\omega)]$ 의 절대치는 다음과 같이 표기될 수 있다.

$$|G^*(\omega)| = \left[ \left( \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{H(\lambda) \omega^2 \lambda^2}{1 + \omega^2 \lambda^2} d \ln \lambda \right)^2 + \left( \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{H(\lambda) \omega \lambda}{1 + \omega^2 \lambda^2} d \ln \lambda \right)^2 \right]^{1/2}$$

$$\approx \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{H(\lambda) \omega \lambda}{(1 + \omega^2 \lambda^2)^{1/2}} d \ln \lambda \quad (3)$$

한편 단순 전단 변형이 주어질 경우 전단응력  $\sigma_{12}(\dot{\gamma})$ 는 (2)식으로부터 다음과 같이 단순화 된다.

$$\sigma_{12}(\dot{\gamma}) = \int_{-\infty}^{+\infty} H(\lambda) \int_0^{\infty} \frac{\exp(-s/\lambda)}{\lambda} S_{12}(\dot{\gamma}s) ds d \ln \lambda \quad (4)$$

여기서  $s=t-t'$  이고,  $S_{12}(\dot{\gamma}s)$ 는 전단유동의 경우 시간 간격  $s$ 에서의 비선형 스트레인 척도를 나타낸다.

따라서 Cox-Merz 법칙을 만족시키기 위해서는 (3)식과 (4)식이 등가를 이루어야 하므로 위의 두 식으로부터 다음과 같은 관계가 성립하여야 한다.

$$\int_0^{\infty} \exp(-\frac{s}{\lambda}) S_{12}(\dot{\gamma}s) ds = \frac{\dot{\gamma} \lambda^2}{(1 + \dot{\gamma}^2 \lambda^2)^{1/2}} \quad (5)$$

(5)식을 Laplace 역변환(reverse transform)을 이용하여 계산하면 비선형 스트레인 척도  $S_{12}(\dot{\gamma}s)$ 에 대한 관계식이 얻어지며 그 결과는 다음과 같다.

$$S_{12}(\dot{\gamma}s) = \int_0^{\dot{\gamma}s} J_0(v) dv \quad (6)$$

여기서  $J_0(v)$ 은 제0차 제1종 Bessel 함수로서  $J_0(v) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-1)^m v^{2m}}{2^{2m} (m!)^2}$  이며,  $\dot{\gamma}s$ 는 시간 간격  $s$ 에서의 총 스트레인이다.

Fig. 1은 스트레인에 대한 비선형 스트레인 척도  $S_{12}(\dot{\gamma}s)$ 의 특성을 나타낸 것으로서 비선형 스트레인 척도는 스트레인이 증가함에 따라 진폭이 점차 감소하는 감쇠진동함수의 형태를 보인다. 이로부터 비선형 스트레인 척도가 (6)식과 같은 특별한 형태를 만족하면 Cox-Merz 법칙이 성립함을 알 수 있다.

한편 Lodge의 망상 모델을 기초로하여 여러 가지 비선형 점탄성 거동을 예측하기 위해 전술한 바와 같은 비선형

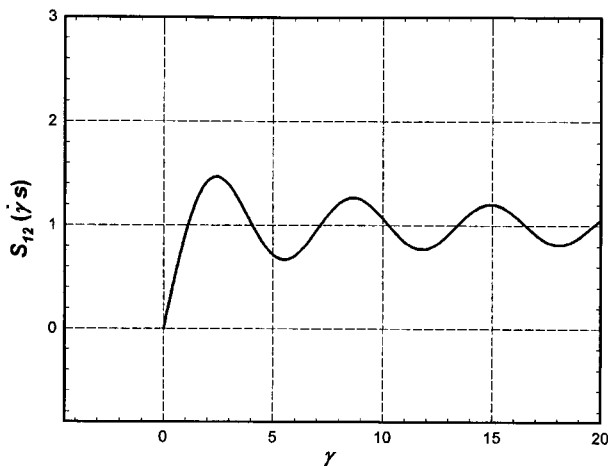


Fig. 1. Theoretical nonlinear strain measure.

형 스트레인 척도의 개념을 도입하는 방법 외에 기억함수를 시간 및 가해진 변형의 크기에 의존한다고 가정하여 접근하는 경우도 있다. Wagner[45]는 이러한 기억함수를 다음과 같이 변형량에 무관한 시간의 함수와 시간에 무관한 변형량의 함수의 곱으로 나타내었다.

$$M[(t-t'), I_1(B_{ij}), I_2(B_{ij})] = m(t-t') h(I_1, I_2) \quad (7)$$

여기서  $I_1(B_{ij})$  및  $I_2(B_{ij})$ 는 각각 Finger 텐서의 1차 및 2차 스칼라 불변량(scalar invariants),  $m(t-t')$ 는 선형 점탄성 거동에서의 기억함수,  $h(I_1, I_2)$ 는 댐핑 함수(damping function)이다. 댐핑 함수는 점탄성 액체의 비선형 거동의 정도를 나타내는 척도의 하나로서 0과 1사이의 값을 갖는다. 즉 댐핑 함수가 1인 경우 고분자 액체는 선형 점탄성 거동을 나타내며, 그 값이 1보다 작아질수록 비선형 거동이 현저하게 나타남을 의미한다.

Wagner가 제시한 기억함수를 Lodge의 망상모델에 적용하면 (1)식은 다음과 같이 기술되며, 이를 Wagner 방정식이라고 한다.

$$\tau_{ij}(t) = \int_{-\infty}^t m(t-t') h(I_1, I_2) B_{ij}(t, t') dt' \quad (8)$$

결과적으로 (2)식과 (8)식을 비교하면 비선형 스트레인 척도  $S_{ij}(t, t')$ 는 다음과 같이 댐핑 함수와 Finger 텐서의 곱으로 나타낼 수 있다.

$$S_{ij}(t, t') = h(I_1, I_2) B_{ij}(t, t') \quad (9)$$

단순 전단 변형이 주어질 경우 비선형 스트레인 척도는 (10)식과 같이 단순화된다. 또한 단순전단의 경우 Finger 텐서  $B_{12}(t)$ 는 스트레인  $\gamma$ 와 등가의 관계가 성립한다.

$$S_{12}(\dot{\gamma}s) = h(\gamma) B_{12}(t) = h(\gamma) \gamma \quad (10)$$

따라서 실험적으로 구한 댐핑 함수로부터 계산된 비선형 스트레인 척도가 Fig. 1과 같이 스트레인 증가에 따라 진폭이 점차 감소하는 감쇠진동함수의 형태를 보이면 Cox-Merz 법칙이 성립된다고 할 수 있다.

### 3.2. 댐핑 함수의 결정

단순 전단 변형이 주어질 경우 Finger 텐서의 1, 2차 불변량  $I_1(B_{ij}), I_2(B_{ij})$  및 Finger 텐서  $B_{ij}(t, t')$ 는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$I_1(B_{ij}) = I_2(B_{ij}) = [\gamma(t) - \gamma(t')]^2 + 3 \quad (11)$$

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

따라서 이 경우 Wagner 방정식[(8)식]은 다음과 같이 간단히 기술된다.

$$\sigma_{12}(t) = \gamma \int_{-\infty}^t m(t-t') h(\gamma) dt' \quad (13)$$

(13)식으로부터 변형의 크기에 의존하는 비선형 거동의 경우 완화 탄성을  $G(t, \gamma)$ 은 다음과 같이 변형량 의존함수  $h(\gamma)$ 와 시간 의존함수  $G(t)$ 로 분리가능하게 된다.

$$G(t, \gamma) = \frac{\sigma_{12}(t)}{\gamma} = h(\gamma) \int_{-\infty}^t m(t-t') dt' = h(\gamma)G(t) \quad (14)$$

여기서  $h(\gamma)$ 는 댐핑함수,  $G(t)$ 는 선형 점탄성 거동에서의 완화 탄성을 나타낸다.

그러므로 댐핑 함수는 (15)식과 같이 선형 거동에서의 완화 탄성을  $G(t)$ 에 대한 비선형 거동에서의 완화 탄성을  $G(t, \gamma)$ 의 비로 표기할 수 있으며 이는 실험적으로 결정할 수 있다.

$$h(\gamma) = \frac{G(t, \gamma)}{G(t)} \quad (15)$$

### 4. 실험

#### 4.1. 시료(고분자 용액)

고분자로는 Aldrich Chemical Co.(USA)에서 시판되는 중량평균분자량  $M_w=2 \times 10^6, 4 \times 10^6, 8 \times 10^6$ 의 폴리에틸렌 옥사이드 [poly(ethylene oxide)][PEO],  $M_w=4.7 \times 10^6$ 의 폴리이소부틸렌 (polyisobutylene)[PIB] 및  $M_w=5 \times 10^6$ 의 폴리아크릴 아마이드(polyacrylamide)[PAAm]를 선정하였다. 이들은 모두 구조적으로 유동성이 있는 선형 분자쇄를 갖고 있으므로 고분자 액체 특유의 유동특성과 분자구조와의 관계를 설명하기 위한 단순모델로서의 취급이 가능하다. 고분자 시료의 용매로는 PEO와 PAAm에는 증류수 (distilled water), PIB에는 데카린(decalin)을 사용하였으며, Table 1은 실험에 사용한 고분자 용액의 제조조건을 정리한 것이다.

고분자 시료는 30°C의 진공 건조기 내에 1주일 정도 놓아 두어 수분을 제거한 후 사용하였다. 고분자 용액은 실온에서 프로펠러형 교반기를 이용하여 각각의 용매에 분말상의 PEO와 PAAm, 그리고 미세하게 절단한 고무상의 PIB를 서서히 첨가시키면서 제조하였다. 이 때 교반중에 발생하는 용매의 증발을 방지하기 위하여 밀폐된 유리 용기 속에서 교반하였다. 시간에 따라 고분자 용액의 점도를 계속 측정하여, 점도가 3일 동안 1% 이내의 변화를 유지

Table 1. Preparation of the polymer solutions used in this study

Polymer	Mw (g/mol)	Solvent	Conc. (wt%)
Poly(ethylene oxide) (PEO)	$2 \times 10^6$	Distilled Water (H <sub>2</sub> O)	1, 3, 5
	$4 \times 10^6$		1, 2, 3, 4
	$8 \times 10^6$		1, 3
Polyisobutylene (PIB)	$4.7 \times 10^6$	Decalin	1, 3, 5
Polyacrylamide (PAAm)	$5 \times 10^6$	Distilled Water (H <sub>2</sub> O)	1, 3, 5

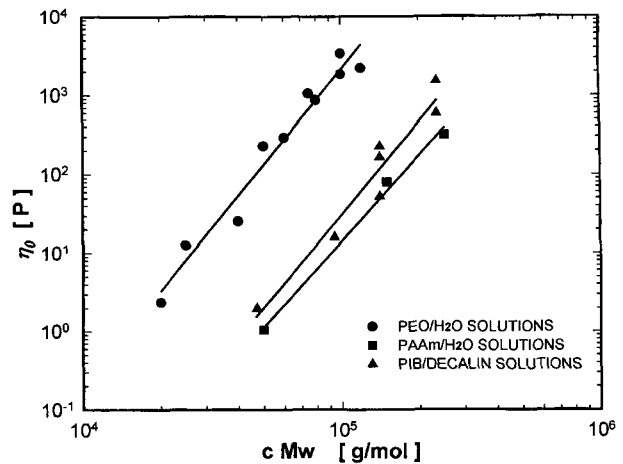


Fig. 2. Zero-shear viscosity vs. the product of molecular weight and solution concentration for polymer solutions used in this study.

할 때 완전 용해되었다고 판단하였다.

Fig. 2는 본 연구에서 사용한 각 고분자 용액의 분자량과 용액농도의 곱  $cM_w$ 에 대한 영전단점도(zero-shear viscosity)  $\eta_0$ 의 관계를 나타낸 것이다. 이들 간의 기울기가 1정도이면 고분자 용액은 분자쇄간의 영향을 무시할 수 있는 희박용액(dilute solution)으로 취급이 가능하며, 기울기가 3.4 정도이면 분자쇄간의 얽힘이 존재하는 농후용액(concentrated solution)으로 판단할 수 있다. 그리고 기울기가 1에서 3.4사이의 값을 가지면 준희박용액(semidilute solution)으로 볼 수 있다. 본 연구에서 사용한 고분자 용액은 그 기울기가 3.6 정도로서 모두 농후용액으로 간주할 수 있다.

#### 4.2. 유변학적 성질 측정

고분자 용액의 유변학적 성질 측정에는 Rheometric Scientific(USA)의 Advanced Rheometric Expansion System(모델명 : ARES-200FRTN1-BATH- STD) 및 Rheometrics Fluids Spectrometer(모델명 : RFS II)의 두 종류의 레오메트리 시스템을 사용하였다. ARES와 RFS II의 기능 및 특징에 관해서는 별도의 문헌[46,47]에서 자세히 설명하였으므로 본 논문에서는 생략하기로 한다.

먼저 정상유동특성의 전단속도 의존성을 조사하기 위해 시간  $t$ 에 따라 전단속도를  $\dot{\gamma}=0.025 \sim 1000$  1/s의 범위에서 단계적으로 증가시키면서 이에 대한 응력 및 점도를 측정하였다.

또한 일정한 스트레인 진폭  $\gamma_0$ 를 유지하면서 시간  $t$ 에 따라 각주파수가  $\omega=\omega(t)$ 로 점차 증가하는  $\dot{\gamma}=\gamma_0 \sin \omega t$ 의 정현적 진동 전단변형을 시료에 부가하여 그 응답을 측정하여 동적 점탄성의 각주파수 의존성을 파악하였다. 이때 각주파수는  $\omega=0.025 \sim 100$  rad/s의 범위에서 단계적으로 증가시켰으며, 진동 전단변형의 크기는 본 연구에서 사용

한 모든 고분자 용액의 선형거동이 인정되는[46,47] 작은 크기의 스트레인 진폭  $\gamma_0=0.2$ 를 부여하였다.

한편 고분자 용액의 응력완화거동을 파악하기 위해 정지 상태의 시료에 11가지 크기의 일정 전단 변형량( $\gamma=0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 3, 4, 6, 8, 10, 12$ )을 시간  $t=0$ 에서 갑자기 부가하여 그 변형량을 유지하면서 시간  $t$ 의 경과에 따른 응력완화탄성을  $G(t, \gamma)$ 를 측정하였다. 그리고 이 결과로부터 댐핑 함수  $h(\gamma)$ 를 결정하여 비선형 스트레인 척도  $S_{1/2}(\gamma)$ 를 계산하였다.

이상의 실험에서 ARES와 RFS II 측정부의 기하학적 형상으로는 반경  $R=25$  mm, 원추각  $\beta=0.04$  rad의 원추원판형(cone and plate geometry)을 사용하였으며, 측정시 원추와 원판과의 간격은  $d=0.05$  mm로 일정하게 유지하였다. 측정온도는 모든 실험 조건에서  $T=20^\circ\text{C}$ 로 설정하였으며, 시료가 온도 평형상태에 도달하였음을 확인한 후 측정을 실시하였다.

### 5. 결과 및 고찰

#### 5.1. 각종 관계식의 적용성 비교

DeWitt[3]는 자국이 주어진 유체의 스트레인과 변형속도에 의한 효과들의 중첩이라는 고전적인 Maxwell 모델의 가정을 기본으로 하여 Weissenberg 효과[48]를 이론적으로 접근해 가는 과정에서 다음과 같은 관계식을 유도하였다.

$$\eta(\dot{\gamma}) = \eta'(\omega) \quad \text{at} \quad \dot{\gamma} = \omega \quad (16)$$

(16)식은 전단 속도와 각주파수의 등가성을 인정할 때 동적점도는 정상류점도와 일치함을 의미한다.

Fig. 3은 분자량  $M_w=4.7 \times 10^6$ 의 PIB/Decalin 용액에 대해 정상류점도의 전단속도 의존성  $\eta(\dot{\gamma})$ 와 동적점도의 각주파수 의존성  $\eta'(\omega)$ 을 비교하여 나타낸 것으로서, 낮은 전단속도 또는 각주파수 영역에서 정상류점도와 동적점도는 서로 잘 일치하는 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과를 Coleman과 Markovitz[49]는 낮은 전단속도 또는 각주파수가 주어질 때 점차적으로 회피해지는 기억(감쇠기억: fading memory)[즉 과거에 발생한 변형은 최근에 발생한 변형보다 현재의 응력값에 영향을 작게 미치게 된다는 개념]을 갖는 단순유체이론(simple fluid theory)을 바탕으로 설명하였으며 이로부터 다음과 같은 관계식을 제시하였다.

$$\lim_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} \eta(\dot{\gamma}) = \lim_{\omega \rightarrow 0} \eta'(\omega) \quad \text{at} \quad \dot{\gamma} = \omega \quad (17)$$

이러한 관계는 분자론[50] 및 현상론적[51,52] 관점에서 이론적으로도 잘 성립함이 입증되었다. 즉 낮은 전단속도 또는 각주파수 영역에 있어서 DeWitt 관계식은 잘 적용됨을 알 수 있다. 그러나 Fig. 3에서 보는 바와 같이 전단속도 또는 각주파수가 증가할수록 이들 사이에는 편차가 발생하며, 동적점도의 각주파수 의존성이 정상류점도의 전

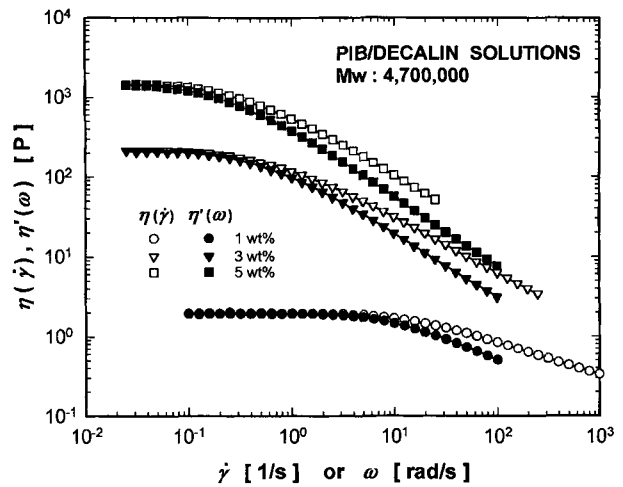


Fig. 3. Comparison of steady flow viscosity with dynamic viscosity for PIB/Decalin solutions ( $M_w=4.7 \times 10^6$ ).

단속도 의존성에 비해 보다 크게 나타나고 있다.

한편 높은 전단속도 및 각주파수 영역에서 이들 양자간의 관계를 기술하기 위해 환산계수를 도입한 관계식이 여러 연구자들[5,10,51-54]에 의해 보고되었다. 이러한 환산계수는 각주파수에 의존하지 않는 일정치를 갖는다는 결과[5,51-53]와 각주파수의 증가에 따른 증가함수의 성격을 갖는다[10,54]는 서로 다른 견해가 제시되고 있다. 그러나 환산계수를 도입하여 정상류점도와 동적점도의 상관성을 파악하는 것은 고분자 액체의 경우마다 환산계수의 값이 서로 다르게 나타나기 때문에 그다지 유용한 방법이라고 할 수는 없다[24,25].

Pao[6-8]는 동시회전성 좌표계(corotational coordinate system)에서 변형회복(recoverable strain)과 응력은 선형적인 텐서관계에 있고, 또한 응력의  $ij$  성분이 고정된 수직계(fixed orthonormal system)에서의 변형회복의  $kl$  성분에 무관하다는 두 가지 가정하에서 다음과 같은 관계식을 이론적으로 유도하였다.

$$\eta(\dot{\gamma}) = 1/\omega J''(\omega) = \eta'(\omega)[1 + \cot^2 \delta] \quad \text{at} \quad \dot{\gamma} = \omega \quad (18)$$

여기서  $J''(\omega)$ 는 손실 컴플라이언스(loss compliance)이며,  $\cot^2 \delta = G'(\omega)/G''(\omega)$ 을 나타낸다. 이러한 Pao의 이론식은 전단속도와 각주파수를 등가로 두었을 때, 동적유동성  $\omega J''(\omega)$ 의 역수가 정상류점도와 서로 일치함을 의미하며, 동적전단유동에서 발생하는 점성 및 탄성적 성질을 공유한 물리량과 정상전단유동하에서 발생하는 점성적 물리량과의 등가성을 나타내는 Cox-Merz 법칙과 유사한 형태를 갖는다.

또한 Huseby와 Blyler[9]는 Pao의 이론을 바탕으로 하여 선형 폴리에틸렌 용융물의 세관내 유동 실험 결과로부터 다음과 같은 수정된 관계식을 제시하였다.

$$\eta(\dot{\gamma}) = \eta'(\omega)[1 + 2\cot^2 \delta] \quad \text{at} \quad \dot{\gamma} = \omega \quad (19)$$

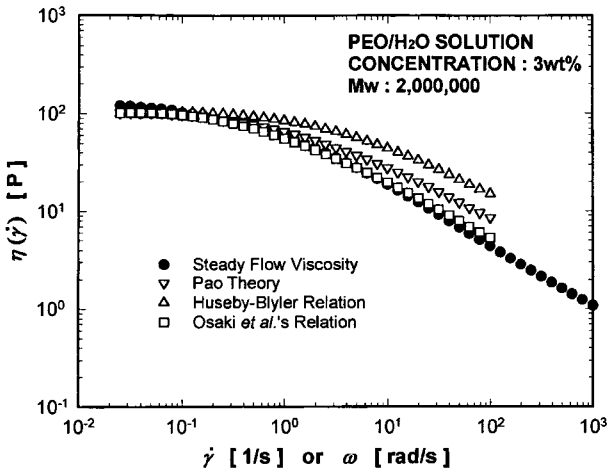


Fig. 4. Comparison of measured steady flow viscosity with other proposed relations for 3wt% PEO/H<sub>2</sub>O solution (Mw=2×10<sup>6</sup>).

한편 Osaki 등[10]은 다양한 분자량과 농도의 폴리스티렌 용액에 대한 정상유동거동 및 정상유동 정지후의 응력 감소거동 관찰결과로부터 Pao의 이론식을 수정하여 다음과 같은 관계식을 제시하였다.

$$\eta(\dot{\gamma}) = \eta(\omega)[1 + (\cot^2 \delta / 2)] \quad \text{at} \quad \dot{\gamma} = \omega \quad (20)$$

Fig. 4는 분자량 Mw=2×10<sup>6</sup>의 3wt% PEO/H<sub>2</sub>O 용액에 대해 전술한 Pao의 이론식[(18)식] 및 그 수정된 관계식들 [(19),(20)식]의 적용성을 비교하여 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 낮은 전단속도 또는 각주파수 영역에서는 이들간의 관계가 서로 잘 일치하지만, 전단속도 또는 각주파수가 증가할수록 Pao의 이론식 및 그 수정된 관계식들에서의 위상각을 포함하는 동적 성질들은 정상류점도에 비해 높게 나타나고 있다. 이들 중에서 Osaki 등의 관계식은 그 편차가 가장 작으므로 어느 정도 적용성을 인정할 수 있으나, Pao의 이론식 및 Huseby-Blyler 관계식은 측정결과와 큰 편차를 나타내므로 정상류점도와 동적 성질간의 상관관계에 적용하기는 무리라고 할 수 있다.

높은 전단속도 또는 각주파수 영역에서 Pao의 이론식이 측정결과와 편차를 나타내는 원인은 방정식 유도시 도입된 가정의 비합리성에 기인한다고 생각된다. 즉 Pao의 두번째 가정은 낮은 전단속도 범위와 같은 선형조건하에서의 등방성 물질의 경우에만 유효하다. 그러나 전단속도가 증가함에 따라 이러한 선형성은 사라지며 고분자 용액은 이방성을 나타내게 되므로 Pao의 두번째 가정은 현실성을 잃게 되어 동적 유동성의 역수가 정상류점도에 비해 큰 값을 갖게 된다. 한편 Osaki 등의 관계식이 측정결과와 근사적으로 일치하는 것은 Pao의 두번째 가정을 회복변형의 크기가 정상전단유동에서 전단응력에 대한 제1차 법선응력차의 비의 1/2이 된다는 보다 실제상황에 근접한 내용으로 대체하였기 때문이다.

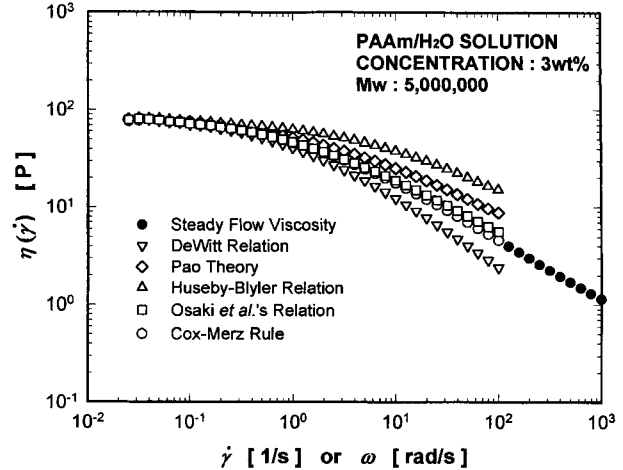


Fig. 5. Comparison of measured steady flow viscosity with various relations for 3wt% PAAm/H<sub>2</sub>O solution (Mw=5×10<sup>6</sup>).

Cox와 Merz[11]는 두 종류의 폴리스티렌 용융물에 대해 정상류점도는 모세관 압출레오메터로, 동적점도는 동심 실린더 기구로 측정하여 Markovitz 식[55]에 의해 복소점도를 구하여 다음과 같은 경험식을 제시하였다.

$$\eta(\dot{\gamma}) = |\eta^*(\omega)| \quad \text{at} \quad \dot{\gamma} = \omega \quad (21)$$

(21)식은 전단속도와 각주파수의 등가성을 인정할 때 정상류점도는 복소점도의 절대치와 일치함을 의미한다. 이후 Cox-Merz 관계식은 여러 연구자들[12-16]에 의해 그 적용성이 인정되어 오늘날 Cox-Merz 법칙으로 발전하였다.

Fig. 5는 분자량 Mw=5×10<sup>6</sup>의 3wt% PAAm/H<sub>2</sub>O 용액에 대해 정상유동특성과 동적 점탄성간의 각종 관계식들의 적용성을 비교하기 위해 DeWitt의 이론식[(16)식], Pao의 이론식[(18)식], Huseby-Blyler의 관계식[(19)식], Osaki 등의 관계식[(20)식] 및 Cox-Merz 법칙[(21)식]을 중첩시켜 도시한 것이다. 그림으로부터 여러 가지 관계식들 중에서도 Cox-Merz 법칙의 적용성이 가장 우수함을 알 수 있다. 따라서 본 논문에서는 정상류점도와 복소점도의 등가관계를 나타내는 Cox-Merz 법칙의 적용성에 대한 농도의 영향을 실험적으로 검증한 후(5.2절), 제3장에서 설명한 비선형 스트레인 척도의 개념을 도입하여 Cox-Merz 법칙의 적용성에 미치는 영향을 이론적 관점에서 중점적으로 고찰하기로 한다(5.3절).

### 5.2. Cox-Merz 법칙의 적용성에 미치는 농도의 영향

Fig. 6은 분자량 Mw=2×10<sup>6</sup>의 PEO/H<sub>2</sub>O 용액에 대한 정상류점도의 전단속도 의존성  $\eta(\dot{\gamma})$ 과 복소점도의 각주파수 의존성  $|\eta^*(\omega)|$ 을 비교하여 나타낸 것이다. 낮은 전단속도 또는 각주파수 범위에서는 용액농도에 무관하게 정상류점도와 복소점도의 절대치는 서로 잘 일치한다. 특히 3wt% PEO/H<sub>2</sub>O 용액의 경우에는 전 측정범위에서 Cox-Merz 법칙을 거의 완벽하게 만족시켜 주고 있다. 그러나

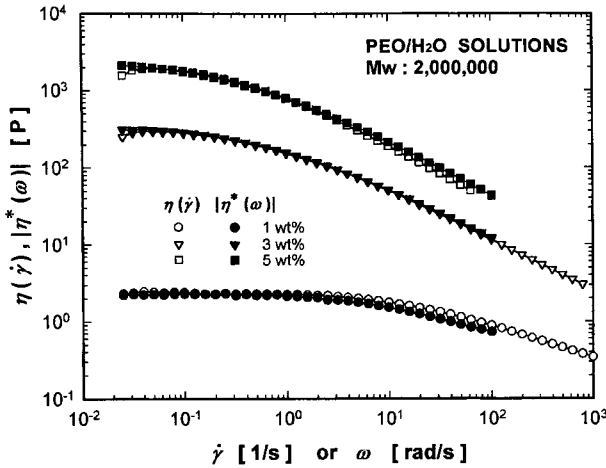


Fig. 6. Comparison of steady flow viscosity with complex viscosity for PEO/H<sub>2</sub>O solutions ( $M_w=2 \times 10^6$ ).

1wt% PEO/H<sub>2</sub>O 용액에 있어서는 전단속도 또는 각주파수가 증가할수록 정상류점도의 전단속도 의존성에 비해 복소점도의 각주파수 의존성이 다소 크게 나타난다. 이와는 반대로 5wt% PEO/H<sub>2</sub>O 용액에서는 높은 전단속도 또는 각주파수 영역에서 정상류점도의 전단속도 의존성이 복소점도의 각주파수 의존성보다 크게 나타난다. 즉 낮은 농도의 용액에서는 정상류점도가 복소점도에 비해 다소 큰 값을 가지며, 농도가 증가함에 따라 이러한 경향은 역전되어 높은 농도의 용액에서는 복소점도가 정상류점도에 비해 보다 큰 값을 갖는다.

Fig. 7 및 Fig. 8은 각각 분자량  $M_w=5 \times 10^6$ 의 PAAm/H<sub>2</sub>O 용액 및  $M_w=4.7 \times 10^6$ 의 PIB/Decalin 용액에 대한 정상류점도의 전단속도 의존성  $\eta(\dot{\gamma})$ 와 복소점도의 각주파수 의존성  $|\eta^*(\omega)|$ 을 비교하여 나타낸 것이다. 측정오차 범위 내에서 Cox-Merz 법칙의 적용성은 인정되지만, 전반적인 경향은 Fig. 6과 마찬가지로 용액 농도가 증가할수록

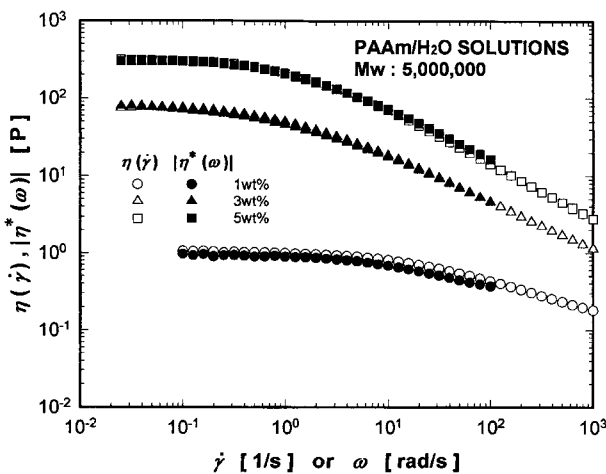


Fig. 7. Comparison of steady flow viscosity with complex viscosity for PAAm/H<sub>2</sub>O solutions ( $M_w=5 \times 10^6$ ).

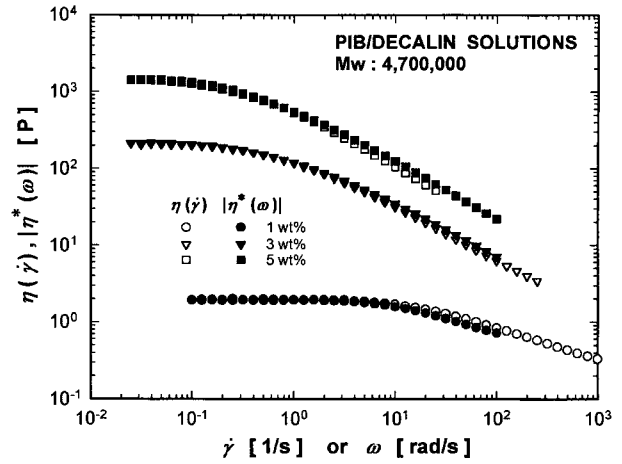


Fig. 8. Comparison of steady flow viscosity with complex viscosity for PIB/Decalin solutions ( $M_w=4.7 \times 10^6$ ).

복소점도가 정상류점도에 비해 다소 크게 나타나고 있다. 이상의 결과로부터 고분자의 종류에 따른 분자량 및 용액의 농도는 정상류점도와 복소점도간의 상관관계에 중요한 요인으로 작용하고 있음을 알 수 있다. 이것은 고분자 용액에 대해 Cox-Merz 법칙을 적용함에 있어서 대단히 중요한 결과로서 이에 관해서는 별도의 논문[25]에서 분자쇄간 얽힘의 정도를 나타내는 coil overlap 파라미터의 개념을 도입하여 실험적으로 자세히 검증하였다. 본 논문에서는 다음 절에서 대변형하에서의 비선형성의 정도를 나타내는 비선형 스트레인 척도의 개념을 도입하여 이론적으로 상세히 고찰하기로 한다.

### 5.3. 비선형 스트레인 척도에 의한 Cox-Merz 법칙의 검증

우선 Cox-Merz 법칙에서 정상류점도와 복소점도의 절대값간의 편차를 정량적으로 평가하기 위하여 다음과 같은 관계식을 활용하였다.

$$\alpha = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{|\eta^*_i(\omega)|}{\eta_i(\dot{\gamma})}}{n} \quad (22)$$

여기서 n은 전단속도  $\dot{\gamma}$  또는 각주파수  $\omega$ 범위에서 얻어진 데이터의 수이며,  $\alpha$ 는  $\dot{\gamma}=\omega$ 에서의 정상류점도  $\eta(\dot{\gamma})$ 에 대한 복소점도의 절대치  $|\eta^*(\omega)|$ 의 비의 평균을 나타낸다. 즉  $\alpha=1$ 인 경우에는 Cox-Merz 법칙이 잘 성립함을 의미한다. 그리고  $\alpha < 1$ 이면 정상류점도에 비해 복소점도의 절대치가 작은 경우, 반대로  $\alpha > 1$ 이면 정상류점도에 비해 복소점도의 절대치가 큰 경우를 나타낸다.

낮은 전단속도 또는 각주파수 영역에서는 정상류점도에 대한 복소점도의 절대치의 비가 1이므로, 이러한 값들이 전체  $\alpha$  값에 미치는 영향을 방지하기 위해서 양자의 오차범위가  $\pm 5\%$  이내에 들어가는 정상류점도와 복소점도 데이터는 제거한 후  $\alpha$  값을 결정하였다.

Table 2는 이러한 방법으로 계산된 각 고분자 용액의



Table 2. List of  $\alpha$  values

Polymer solution	Mw (g/mol)	Conc. (wt%)	$\alpha$ value
PEO/H <sub>2</sub> O	$2 \times 10^6$	1	0.92
		3	0.96
		5	1.12
	$4 \times 10^6$	1	0.89
		2	0.92
		3	1.09
$8 \times 10^6$	1	0.98	
	3	1.24	
PIB/Decalin	$4.7 \times 10^6$	1	0.92
		3	1.06
		5	1.10
PAAm/H <sub>2</sub> O	$5 \times 10^6$	1	0.90
		3	0.94
		5	1.26

$\alpha$  값을 수록한 것이다. 이로부터 모든 고분자 용액에 있어서 낮은 농도의 용액에서는  $\alpha < 1$ 로서 정상류점도가 복소점도에 비해 다소 큰 값을 가지며, 농도가 증가할수록 이러한 경향은 역전되어 높은 농도의 용액에서는  $\alpha > 1$ 로서 복소점도가 정상류점도에 비해 큰 값을 갖는 사실(5.2절 참조)을 확인할 수 있다.

단순전단유동이 시료에 주어질 경우 비선형 스트레인 척도는 3.1절에서 설명한 바와 같이 댐핑 함수와 Finger 텐서의 곱[(10)식 참조]으로 나타낼 수 있다. 따라서 비선형 스트레인 척도를 결정하기 위해서는 변형량에 의존하는 비선형 완화탄성율로부터 댐핑 함수를 구하여야 한다.

Fig. 9는 분자량  $M_w = 4 \times 10^6$ 인 3wt% PEO/H<sub>2</sub>O 용액의 비선형 완화탄성율  $G(t, \gamma)$ 을 도시한 것이다. 변형량이 작은 경우( $\gamma < 0.5$ )에는 부가된 변형의 크기에 상관없이 일정한 완화탄성율(선형 완화탄성율)  $G(t)$ 을 나타내지만 변형

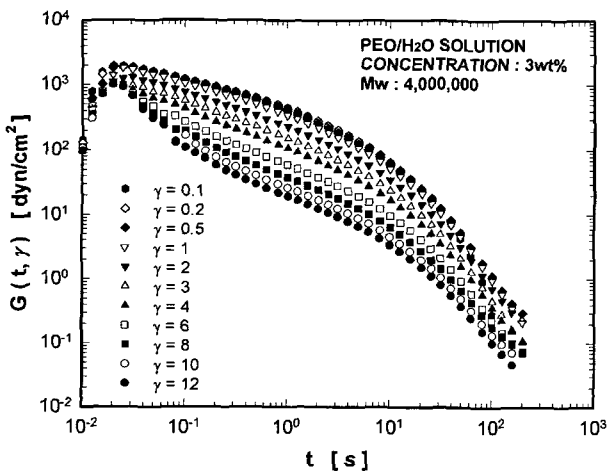


Fig. 9. Nonlinear relaxation moduli for 3wt% PEO/H<sub>2</sub>O solution ( $M_w = 4 \times 10^6$ ).

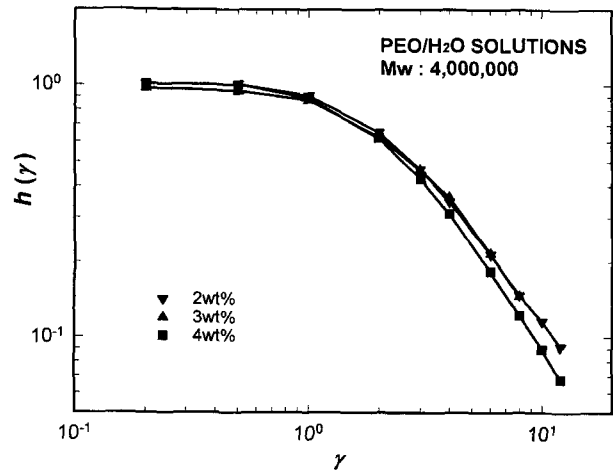


Fig. 10. Damping functions for PEO/H<sub>2</sub>O solutions ( $M_w = 4 \times 10^6$ ).

량이 증가할수록 완화탄성율이 감소하는 비선형 완화거동을 보인다. 이때 선형 완화탄성율로는  $\gamma = 0.2$ 에서의  $G(t)$ 를 채택하였다. 한편 그림에서 보는 바와 같이 매우 짧은 시간 영역에서 완화탄성율은 불안정한 형태를 나타내는데 이것은 측정 시스템의 제어특성에 기인하는 기동 시간(rise time)의 영향에 의한 것으로서, 이에 대해서는 대 변형하에서 고분자 농후용액의 비선형 응력완화거동을 취급한 별도의 문헌[56]에서 자세히 검토하였다. 본 연구에서 사용한 고분자 용액들의 기동 시간은  $\Delta t = 0.1 \sim 0.2$  s 범위 내에 존재하므로 본 논문에서는  $t = 0.2$  s 이후에 얻어진 완화탄성율을 유효 데이터로 채택하여 (15)식으로부터 변형량에 따른 댐핑 함수를 계산하였다.

Fig. 10은 분자량  $M_w = 4 \times 10^6$ 의 PEO/H<sub>2</sub>O 용액에 대해 이상과 같은 방법에 의해 결정된 댐핑함수  $h(\gamma)$ 를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 변형량이 작은 경우( $\gamma < 0.5$ )에는  $h(\gamma) = 1$ 의 값을 갖는 선형 완화거동을 나타낸다. 그러나 변형량이 증가함에 따라 댐핑 함수의 값은 1보다 작아지며 완화탄성율이 점차로 감소하는 비선형성을 나타낸다. 또한 용액농도가 증가할수록 변형량에 따른 댐핑 함수의 기울기가 급격해지며 따라서 비선형성의 정도는 현저해짐을 알 수 있다.

Fig. 11 및 Fig. 12는 각각 분자량  $M_w = 4.7 \times 10^6$ 의 5wt% PIB/Decalin 용액과  $M_w = 5 \times 10^6$ 의 5wt% PAAm/H<sub>2</sub>O 용액의 비선형 스트레인 척도  $S_{12}(\gamma_s)$ 를 나타낸 것이다. 비선형 스트레인 척도는 작은 크기의 변형량 영역에서는 직선적으로 증가하다가 점차적으로 그 증가율이 감소하여 최대치에 도달한 후 그 이상의 큰 변형량 영역에서는 변형량이 증가함에 따라 점차 감소하는 거동을 나타낸다. 한편 비선형 스트레인 척도는 댐핑 함수와 스트레인의 곱으로 표기할 수 있으므로[(10)식 참조] 비선형 스트레인 척도의 비선형성은 댐핑 함수의 형태에 의해 좌우된다. 따라서 작은 변형량 범위에서의 직선적인 거동은 완화탄성율의 선형성에 기인함을 알 수 있다.

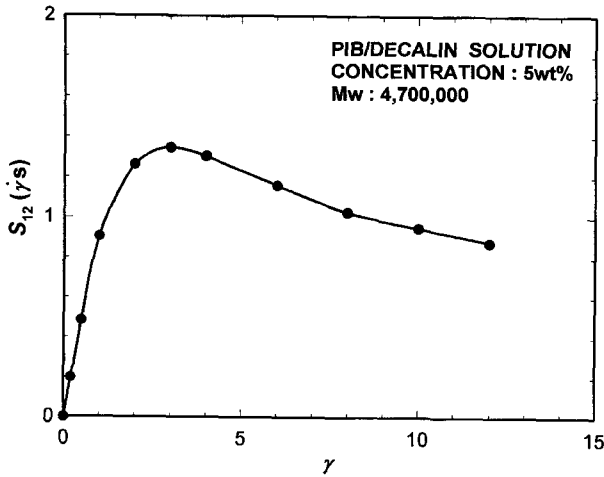


Fig. 11. Nonlinear strain measure for 5wt% PIB/Decalin solution ( $M_w=4.7 \times 10^6$ ).

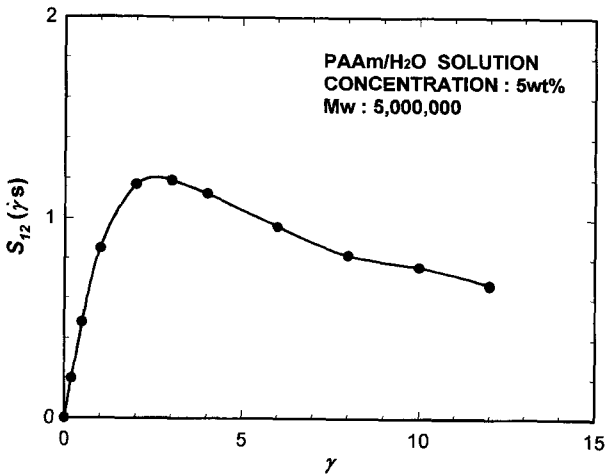


Fig. 12. Nonlinear strain measure for 5wt% PAAm/H<sub>2</sub>O solution ( $M_w=5 \times 10^6$ ).

본 연구에서 사용한 모든 고분자 용액은 측정오차 범위 내에서 근사적으로 Cox-Merz 법칙을 만족한다(5.2절 참조). 따라서 제 3장에서 설명한 바와 같이 비선형 스트레인 척도  $S_{12}(\dot{\gamma}s)$ 는 스트레인이 증가함에 따라 진폭이 점차로 감소하는 감쇠진동함수의 형태를 나타내야 한다(Fig. 1 참조). 그러나 Fig. 11 및 Fig. 12에서 보는 바와 같이 본 연구를 통해서 얻어진 비선형 스트레인 척도는 이론적 예측과는 상당한 차이를 보이고 있다. 결과적으로 Fig. 1과 같은 비선형 스트레인 척도의 형태로서 Cox-Merz 법칙의 적용성을 평가하기는 불가능함을 알 수 있다.

이와 같은 비선형 스트레인 척도의 거동은 다른 여러 연구자들의 보고와도 일치하는 것으로서 Table 3은 이들이 사용한 각종 고분자 시료에 대한 비선형 스트레인 척도를 정리하여 수록한 것이다[57-62]. 또한 Fig. 13은 Table 3에서 제시한 비선형 스트레인 척도를 중첩시켜 도시한 것이다. Fig. 11 및 Fig. 12에서의 결과와 마찬가지로

Table 3. Collection of some published nonlinear strain measures

Author(s)	Nonlinear strain measure $S_{12}(\dot{\gamma}s)$	Sample
Zapas[57]	$\frac{\gamma}{1+(2/9)\gamma^2}$	PIB solution
Phillips[58]	$\gamma \exp(-0.133 \gamma)$	LDPE melt
Phillips[59]	$\frac{\gamma}{1+(0.188 \gamma)^3}$	PIB solution
Osaki <i>et al.</i> [60]	$\gamma[0.913 \exp(-0.368 \gamma)+0.087 \exp(-0.084 \gamma)]$	PS solution
Wagner and Laun[61]	$\gamma[0.57 \exp(-0.31 \gamma)+0.43 \exp(-0.106 \gamma)]$	LDPE melt
Booij and Palmen[62]	$\gamma[0.88 \exp(-0.7 \gamma)+0.12 \exp(-0.15 \gamma)]$	ABS melt

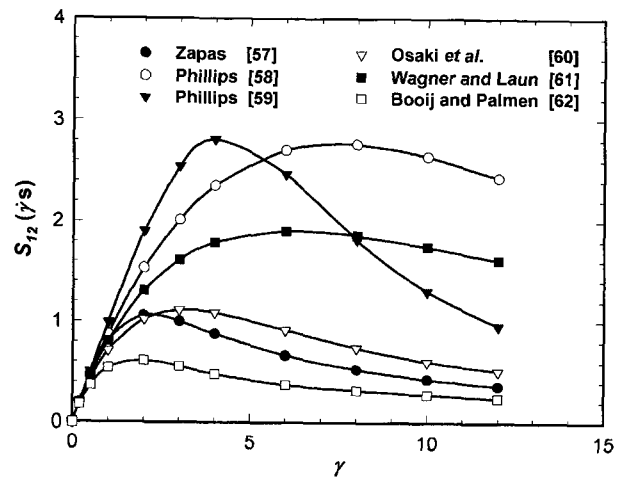


Fig. 13. Nonlinear strain measures for various relations suggested in Table 3.

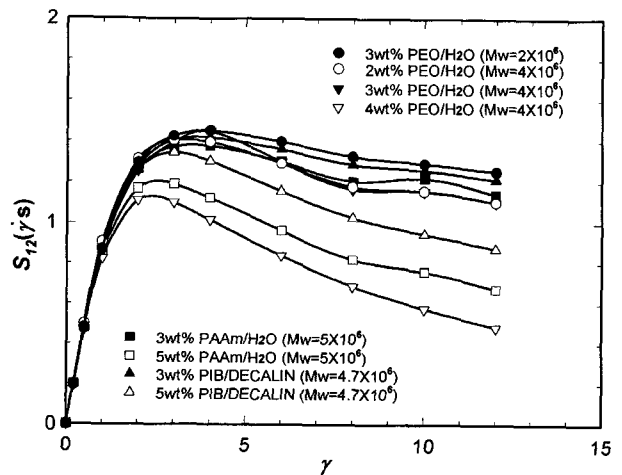


Fig. 14. Nonlinear strain measures for polymer solutions used in this study.

비선형 스트레인 척도는 변형량이 증가함에 따라 최대치를 가진 후 급격한 기울기의 감소를 나타내고 있음을 확인할 수 있다.

Table 4. List of  $\beta$  values

Polymer solution	Mw (g/mol)	Conc. (wt%)	$\beta$ value
PEO/H <sub>2</sub> O	2 × 10 <sup>6</sup>	3	0.02
		2	0.04
	4 × 10 <sup>6</sup>	3	0.04
		4	0.07
8 × 10 <sup>6</sup>	3	0.05	
	4.7 × 10 <sup>6</sup>	3	0.03
PIB/Decalin		5	0.05
	PAAm/H <sub>2</sub> O	3	0.03
5		0.06	

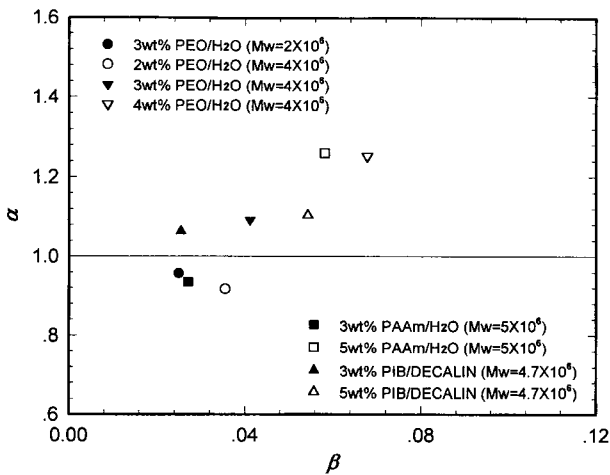


Fig. 15.  $\alpha$  vs.  $\beta$  for polymer solutions used in this study.

Fig. 14는 본 연구에서 사용한 각종 고분자 용액에 대한 비선형 스트레인 척도  $S_{12}(\dot{\gamma}_s)$ 를 나타낸 것이다. 그림에서 비선형 스트레인 척도가 최대치 이후에 변형량이 증가함에 따라 완만하게 감소하는 경우는 비선형성이 작으며, 반면에 급격하게 감소하는 경우는 비선형성이 크게 나타난다고 볼 수 있다. 따라서 이하에서는 대변형하에서 변형량에 따른 비선형 스트레인 척도의 기울기(즉 비선형성의 정도)로부터 Cox-Merz 법칙의 적용성을 평가해 보고자 한다.

먼저 대변형하에서 나타나는 고분자 용액의 비선형성을 정량화하기 위해 본 연구에서는 비선형 스트레인 척도가 최대치를 나타내는 이후의 데이터를 1차함수로 선형 회귀시켜 그 기울기의 절대치를  $\beta$ 값이라고 명명하였다. 이러한  $\beta$ 값이 커질수록 비선형성은 증가하게 된다. Table 4는 이와 같은 방법에 의해 계산된 각 고분자 용액의  $\beta$  값을 수록한 것으로서, 용액 농도가 증가할수록  $\beta$  값이 증가하며 비선형성이 현저해짐을 알 수 있다.

Fig. 15는 각 고분자 용액에 대해 정상류점도  $\eta(\dot{\gamma})$ 와 복소점도의 절대치  $|\eta^*(\omega)|$ 간의 일치성을 정량적으로 평가한  $\alpha$ 값과 상술한  $\beta$ 값의 관계를 나타낸 것이다. 이로부터  $\beta$ 값이 감소할수록 정상류점도와 복소점도의 절대치는 서

로 잘 일치하며 Cox-Merz 법칙이 만족됨을 알 수 있다. 또한  $\beta$ 값이 증가할수록 복소점도의 절대치가 정상류점도에 비해 증가하고 있다. 따라서 비선형 스트레인 척도의 기울기 즉 고분자 용액의 비선형성의 정도는 Cox-Merz 법칙의 적용성에 영향을 미치며, 비선형성이 감소할수록 Cox-Merz 법칙은 더욱 잘 성립한다고 할 수 있다.

## 6. 결 론

본 연구에서는 고분자 농후용액의 정상유동특성(비선형 거동)과 동적 점탄성(선형 거동)간의 상관관계를 파악하기 위하여 Advanced Rheometric Expansion System (ARES)과 Rheometrics Fluids Spectrometer(RFS II)를 사용하여 폴리에틸렌 옥사이드(PEO), 폴리이소부틸렌(PIB) 및 폴리아크릴 아마이드(PAAm) 농후용액의 정상류점도 및 동적 선형점탄성을 광범위한 전단속도와 각주파수 영역에서 측정하였다. 이들 측정 결과로부터 정상류점도와 동적 점도 또는 동적 유동성간의 상관관계를 제시한 몇 가지 관계식의 적용성을 비교·검토하였다. 그리고 정상류점도와 복소점도의 절대치를 비교하여 양자간의 등가관계를 나타내는 Cox-Merz 법칙의 적용성에 대한 농도의 영향을 실험적으로 검증하였다. 나아가서 대변형하에서의 비선형성의 정도를 나타내는 비선형 스트레인 척도의 개념을 도입하여 Cox-Merz 법칙의 적용성에 미치는 영향을 이론적 관점에서 고찰하였다. 이상의 연구를 통해 얻어진 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 정상류점도의 전단속도 의존성과 동적 점탄성의 각주파수 의존성간에 제시된 여러 관계식들 중에서 정상류점도와 복소점도 절대치간의 등가관계를 나타내는 Cox-Merz 법칙이 가장 우수한 적용성을 갖는다. 그 다음으로는 Osaki 등의 관계식의 적용성을 인정할 수 있으며, Pao의 이론식, Huseby-Blyler의 관계식 및 DeWitt의 이론식은 양자간의 상관관계에 적용할 수 없다.

2. 낮은 전단속도 또는 각주파수 범위에서는 용액 농도에 무관하게 정상류점도와 복소점도는 서로 잘 일치한다. 그러나 높은 전단속도 또는 각주파수 영역에서는 정상류점도와 복소점도의 관계가 용액 농도에 따라 서로 상이하게 나타난다. 즉 낮은 농도의 용액에서는 정상류점도가 복소점도에 비해 다소 큰 값을 나타내며, 농도가 증가할수록 이러한 경향은 역전되어 높은 농도의 용액에서는 복소점도가 정상류점도에 비해 큰 값을 갖는다.

3. 비선형 스트레인 척도는 작은 크기의 변형량에서는 직선적으로 증가하다가 점차적으로 그 증가율이 감소하여 최대치에 도달한 후 그 이상의 변형량 영역에서는 변형량이 증가함에 따라 점차 감소하는 거동을 나타낸다. 이러한 거동은 스트레인 증가에 따라 진폭이 점차로 감소하는 감쇠진동함수의 형태를 갖는 이론적 예측과는 상당한 차이를 나타낸다.

4. 선형분자쇄를 갖는 고분자 용액에 있어서 대변형하에서의 비선형 스트레인 척도의 기울기(비선형성의 정도)는 Cox-Merz 법칙의 적용성에 영향을 미치며, 이 값이 감소할수록 Cox-Merz 법칙은 더욱 잘 성립한다.

**감사의 글**

본 논문은 한국과학재단의 1997년도 핵심전문연구과제(No. 971-1101-001-1) 수행을 통해 얻어진 결과를 정리한 것으로서 연구비를 지원해 주신 동 재단에 감사의 뜻을 전하는 바입니다.

**기 호**

- $B_{ij}(t, t')$  : Finger tensor
- $c$  : concentration of polymer solution
- $G(t)$  : linear relaxation modulus
- $G(t, \gamma)$  : nonlinear relaxation modulus
- $G'(\omega)$  : storage modulus
- $G''(\omega)$  : loss modulus
- $G^*(\omega)$  : complex modulus
- $h(I_1, I_2)$  : damping function
- $h(\gamma)$  : damping function in steady shear
- $H(\lambda)$  : continuous relaxation spectrum
- $I_1(B_{ij}), I_2(B_{ij})$  : scalar invariants of the Finger tensor
- $J_0(\nu)$  : Bessel function of the first kind of order zero
- $J''(\omega)$  : loss compliance
- $m(t-t')$  : linear memory function
- $M[(t-t'), I_1, I_2]$  : nonlinear memory function
- $M$  : molecular weight
- $s$  : time interval
- $S_{ij}(t, t')$  : nonlinear strain measure
- $S_{12}(\dot{\gamma}s)$  : nonlinear strain measure in steady shear
- $t$  : time

**그리스 문자**

- $\alpha$  : deviation from the Cox-Merz rule
- $\beta$  : absolute value of the slope of nonlinear strain measure (=degree of nonlinearity)
- $\gamma$  : strain magnitude
- $\gamma_0$  : strain amplitude in oscillatory shear
- $\dot{\gamma}$  : shear rate
- $\delta$  : phase angle
- $\eta_0$  : zero-shear viscosity
- $[\eta]$  : intrinsic viscosity
- $\eta(\dot{\gamma})$  : steady shear flow viscosity
- $\eta'(\omega)$  : dynamic viscosity

- $\eta^*(\omega)$  : complex viscosity
- $\lambda$  : relaxation time
- $\sigma_{12}(t)$  : shear stress
- $\tau_{ij}(t)$  : extra stress tensor
- $\omega$  : angular frequency

**참고문헌**

1. F.J. Padden and T.W. DeWitt, *J. Appl. Phys.*, **25**, 1086 (1954).
2. W. Philippoff, *J. Appl. Phys.*, **25**, 1102 (1954).
3. T.W. DeWitt, *J. Appl. Phys.*, **26**, 889 (1955).
4. W. Philippoff, *J. Appl. Phys.*, **36**, 3033-3038 (1965).
5. D.R. Saini and A.V. Shenoy, *Polym. Eng. Sci.*, **24**, 1215 (1984).
6. Y.H. Pao, *J. Appl. Phys.*, **28**, 591 (1957).
7. Y.H. Pao, *J. Polym. Sci.*, **61**, 413 (1962).
8. Y.H. Pao, *Polymer Letters*, **2**, 437 (1964).
9. T.W. Huseby and L.L. Blyler, Jr., *Trans. Soc. Rheol.*, **11**, 77 (1967).
10. K. Osaki, M. Fukuda, S.I. Ohta, B.S. Kim, and M. Kurata, *J. Polym. Sci. : Polym. Phys. Ed.*, **13**, 1577 (1975).
11. W.P. Cox and E.H. Merz, *J. Polym. Sci.*, **28**, 619 (1958).
12. S. Onogi, T. Masuda, and T. Ibaragi, *Kolloid Z.*, **222**, 110 (1968).
13. J.S. Wang, J.R. Knox, and R.S. Porter, *J. Polym. Sci. : Polym. Phys. Ed.*, **16**, 1709 (1978).
14. S. Venkatraman, M. Okana, and A. Nixon, *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 308 (1990).
15. N.E. Hudson and J. Ferguson, *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, **52**, 105 (1994).
16. K. Khalil, A. Tougui, and D. Sigli, *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, **52**, 375 (1994).
17. W.M. Kulicke and R.S. Porter, *Rheol. Acta*, **19**, 601 (1980).
18. K.C. Tam and C. Tiu, *J. Rheol.*, **33**, 257 (1989).
19. M. Ortiz, D. DeKee, and P.J. Carreau, *J. Rheol.*, **38**, 519 (1994).
20. D.M. Yu, G.L. Amidon, N.D. Weiner, and A.H. Goldberg, *J. Pharm. Sci.*, **83**, 1443 (1994).
21. R.M. Schulken, R.H. Cox, and L.A. Minnick, *J. Appl. Polym. Sci.*, **25**, 1341 (1980).
22. M. Doi and S.F. Edwards, "The Theory of Polymer Dynamics", Oxford University Press, Oxford, 1986.
23. L.A. Utracki and R. Gendron, *J. Rheol.*, **28**, 601 (1984).
24. K.W. Song and G.S. Chang, *Proc. 4th Asian Text. Conf., Vol. I, Taipei, Taiwan, 1997*, p.136.
25. K.W. Song, G.S. Chang, C.B. Kim, J.O. Lee, and J.S. Paik, *J. Korean Fiber Soc.*, **35**, 480 (1998).
26. H.C. Booij, P. Leblans, J. Palmen, and G.T. Thoone, *J. Polym. Sci. : Polym. Phys. Ed.*, **21**, 1703 (1983).
27. H. Giesekus, *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, **11**, 69 (1982).
28. G. Marrucci, *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, **62**, 279 (1996).
29. M. Renardy, *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, **68**, 133 (1997).
30. P. Fischer and H. Rehage, *Rheol. Acta*, **36**, 13 (1997).
31. K. Yasuda, R.C. Armstrong, and K.E. Cohen, *Rheol. Acta*, **20**, 163 (1981).
32. F. Tanaka and S.F. Edwards, *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, **43**, 273 (1992).
33. S. Li, P.K. Jarvela and P.A. Jarvela, *Polym. Eng. Sci.*, **37**, 18 (1997).
34. S.S. Kim and C.D. Han, *Polymer*, **35**, 93 (1994).
35. W.E. Rochefort and S. Middleman, *J. Rheol.*, **31**, 337 (1987).

36. T.S.R. Al-Hadithi, H.A. Barnes, and K. Walters, *Coll. Polym. Sci.*, **270**, 40 (1992).
37. J.H. Han, D. Feng, C.F. Chin, and C.D. Han, *Polymer*, **36**, 155 (1995).
38. S.H. Agarwal and R.S. Porter, *J. Rheol.*, **25**, 171 (1981).
39. J. Ferguson and N.E. Hudson, *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, **52**, 121 (1994).
40. D.M. Binding, J. Maia, and K. Walters, *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, **52**, 137 (1994).
41. N. Phan-Thien, M. Safari-Ardi, and A. Morales-Patino, *Rheol. Acta*, **36**, 38 (1997).
42. A.S. Lodge, *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 120 (1956).
43. A.S. Lodge, "Elastic Liquids", Academic Press, New York, 1964.
44. M.S. Green and A.V. Tobolsky, *J. Chem. Phys.*, **14**, 80 (1946).
45. M.H. Wagner, *Rheol. Acta*, **15**, 136 (1976).
46. K.W. Song, G.S. Chang, C.B. Kim, J.O. Lee, and J.S. Paik, *J. Korean Fiber Soc.*, **33**, 1083 (1996).
47. K.W. Song and G.S. Chang, *Korean J. Rheol.*, **10**, 173 (1998).
48. K. Weissenberg, *Nature*, **159**, 310 (1947).
49. B.D. Coleman and H. Markovitz, *J. Appl. Phys.*, **35**, 1 (1964).
50. F. Bueche, "Physical Properties of Polymers", Intersc. Publ., New York, 1962.
51. B.D. Coleman and W. Noll, *Rev. Modern Phys.*, **33**, 239 (1961).
52. M.C. Williams and R.B. Bird, *Phys. Fluids*, **5**, 1126 (1962).
53. T. Arai, *Chem. High Polym.*, **18**, 292 (1961).
54. S. Onogi, T. Fujii, H. Kato, and S. Ogihara, *J. Phys. Chem.*, **68**, 1598 (1964).
55. H. Markovitz, *J. Appl. Phys.*, **23**, 1070 (1952).
56. K.W. Song, S.H. Ye, and G.S. Chang, submitted to *J. Korean Fiber Soc.*
57. L.J. Zapas, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **70A**, 525 (1966).
58. M.C. Phillips, *Trans. Soc. Rheol.*, **20**, 185 (1976).
59. M.C. Phillips, *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, **2**, 109 (1977).
60. K. Osaki, S. Ohta, M. Fukuda, and M. Kurata, *J. Polym. Sci. : Polym. Phys. Ed.*, **14**, 1701 (1976).
61. M.H. Wagner and H.M. Laun, *Rheol. Acta*, **17**, 138 (1978).
62. H.C. Booij and H.M. Palmen, Proc. VIII. Intern. Congr. Rheol., Vol.II, G. Astarita, G. Marrucci, and L. Nicolais(eds.), Plenum Press, New York, 1980, p.501.