

폴리에틸렌옥사이드 수용액의 정상유동 특성

송기원[†] · 김태훈 · 장갑식 · 안승국 · 이장우 · 이치호*

부산대학교 공과대학, *부산대학교 약학대학
(1999년 5월 17일 접수)

Steady Shear Flow Properties of Aqueous Poly(Ethylene Oxide) Solutions

Ki-Won Song[†], Tae-Hoon Kim, Gap-Shik Chang, Seung-Kook An,
Jang-Oo Lee and Chi-Ho Lee*

College of Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

*College of Pharmacy, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

(Received May 17, 1999)

ABSTRACT—In order to investigate systematically the steady shear flow properties of aqueous poly(ethylene oxide) (PEO) solutions having various molecular weights and concentrations, the steady flow viscosity has been measured with a Rheometrics Fluids Spectrometer (RFS II) over a wide range of shear rates. The effects of shear rate, concentration, and molecular weight on the steady shear flow properties were reported in detail from the experimentally measured data, and then the results were interpreted using the concept of a material characteristic time. In addition, some flow models describing the non-Newtonian behavior (shear-thinning characteristics) of polymeric liquids were employed to make a quantitative evaluation of the steady flow behavior, and the applicability of these models was examined by calculating the various material parameters. Main results obtained from this study can be summarized as follows : (1) At low shear rates, aqueous PEO solutions show a Newtonian viscous behavior which is independent of shear rate. At shear rate region higher than a critical shear rate, however, they exhibit a shear-thinning behavior, demonstrating a decrease in steady flow viscosity with increasing shear rate. (2) As an increase in concentration and/or molecular weight, the zero-shear viscosity is increased while the Newtonian viscous region becomes narrower. Moreover, the critical shear rate at which the transition from the Newtonian to shear-thinning behavior occurs is decreased, and the shear-thinning nature becomes more remarkable. (3) Aqueous PEO solutions show a Newtonian viscous behavior at shear rate range lower than the inverse value of a characteristic time $1/\lambda_E$, while they exhibit a shear-thinning behavior at shear rate range higher than $1/\lambda_E$. For aqueous PEO solutions having a broad molecular weight distribution, the inverse value of a characteristic time is not quantitatively equivalent to the critical shear rate, but the power-law relationship holds between the two quantities. (4) The Cross, Carreau, and Carreau-Yasuda models are all applicable to describe the steady flow behavior of aqueous PEO solutions. Among these models, the Carreau-Yasuda model has the best validity.

Keywords—Aqueous PEO solutions, Steady shear flow properties, Non-Newtonian behavior (Shear-thinning characteristics), Characteristic time, Critical shear rate, Flow models

고분자 액체(용융물 또는 농후용액)는 그 거대한 분자크기와 구조의 복잡성으로 인하여 일반적인 저분자 액체와는 달리 전단속도가 증가함에 따라 점도가 감소하는 비뉴턴 점성거동(non-Newtonian viscous behavior)을 나타낸다.¹⁾ 또한 고분자 액체에 일정한 크기의 변형을 부여하면 시간이 경과함에 따라 응력이 점차로 감소하는 응력완화거동(stress relaxation behavior)이 발생한다.²⁾ 더욱이 고분자 액체에서 특이하게 나타나는 Weissenberg 효과 또는 Barus 효과 등의

현상³⁾은 변형에 대한 법선응력차(normal stress difference)의 영향에 기인한 것으로서,⁴⁾ 이는 고분자 액체가 비뉴턴 점성뿐만 아니라 탄성적 성질까지 공유하고 있는 점탄성 유체(viscoelastic fluids)임을 의미한다. 이처럼 고분자 액체는 과거의 유체역학에 의한 지식만으로는 도저히 설명할 수 없는 복잡한 유동현상을 나타내므로 이들의 유동거동 메커니즘 규명은 유변학적 관점(rheological aspect)에서의 접근방법을 통해서만 가능하다.⁵⁾

고분자 액체의 유변학적 특성(rheological properties)을 평가하기 위한 측정수단들중에서 가장 많이 이용되는 방법은 정상유동특성(steady shear flow properties)[정상전단유동장에

[†]본 논문에 관한 문의는 이 저자에게로
Tel : 051)510-2449, E-mail : kwsong@hyowon.pusan.ac.kr

서 정상류점도 또는 전단응력의 전단속도 의존성]을 파악하는 것이다. 그런데 정상유동특성은 전단속도 이외에도 고분자의 분자량, 분자량분포, 고분자 용액의 농도 및 온도 등과 밀접한 관계가 있다.^{6,8)} 따라서 이러한 여러 가지 요인이 정상유동특성에 미치는 영향을 조사함으로써 고분자 액체의 가공정중의 가열, 냉각, 혼합, 교반 및 수송 등의 조작에 따른 물성의 변화를 예측할 수 있다.

폴리에틸렌 옥사이드[poly(ethylene oxide): 이하 PEO로 약기함]는 올리고머(oligomer)에서 분자량이 8×10^6 정도의 초고중합체에 이르기까지 공업적 제조가 가능한 대표적인 수용성 선형 고분자(water-soluble linear polymer)로서⁹⁾ 분자쇄의 높은 유연성(flexibility)에 기인하는 독특한 유변학적 특성을 나타낸다고 보고되고 있다.¹⁰⁻¹³⁾ 또한 PEO는 물 이외에도 여러 종류의 유기용매에 용해되며 높은 겔화 능력 및 낮은 독성을 갖고 있고 오랜 기간에 걸쳐 부패하지 않으므로 의약품, 화장품, 식품, 제지 및 섬유공업 등에서 기능첨가제의 역할로 광범위하게 이용되고 있다.¹⁴⁾ 특히 제약산업에 있어서 PEO는 농화제(thickening agent), 응집제(flocculating agent), 현탁화제(suspending agent), 지속화제(sustained release agent), 점착제(mucoadhesive agent) 및 약물전달제(carrier) 등의 용도로서 많이 사용되고 있다.^{15,16)} 한편 각종 화학공업에서의 유체수송공정중에서 난류억제 또는 마찰저항 감소의 기능을 부여하기 위한 첨가제로도 사용되고 있다.¹⁷⁾

이와 같이 PEO는 독특한 성질 및 광범위한 응용성을 갖고 있기 때문에 과거부터 여러 연구자들에 의해 그 유변학적 특성(또는 점탄성적 성질)이 연구되어 왔으며, 용액상태의 PEO를 대상으로 한 대표적인 연구내용을 정리하면 다음과 같다.

Powell과 Schwarz^{18,19)}는 Weissenberg Rheogoniometer를 사용하여 높은 분자량을 갖는 PEO 수용액의 유변학적 성질을 조사한 결과, 정상류점도(steady flow viscosity)와 복소점도(complex viscosity) 절대치간의 등가관계를 나타내는 Cox-Merz 경험법칙²⁰⁾이 광범위한 전단속도 또는 각주파수 영역에서 성립한다고 보고하였다. 또한 이와 동일한 결과는 그 후 Kulicke 등²¹⁾의 연구에 의해서도 확인되었다.

Ortiz 등²²⁾은 증류수 및 증류수/글리세린 혼합물을 용매로 사용한 PEO 농후용액의 정상유동특성과 동적 점탄성을 측정하고, 영전단점도(zero-shear viscosity)와 특성시간상수(characteristic time constant)를 사용하여 정상류점도 및 제1 범선응력차 데이터를 해석하였다. 이들 역시 광범위한 전단속도 또는 각주파수 영역에서 Cox-Merz 경험법칙이 잘 적용됨을 보고하고, 구조텐서(conformation tensor)를 기초로

한 유변학적 모델을 제시하여 PEO 농후용액의 정상유동거동을 예측하였다.

Yu 등²³⁾은 프로필렌 글리콜, 글리세롤 및 증류수를 섞은 혼합용매를 사용한 PEO 용액에 대해 소진폭 진동전단변형(small amplitude oscillatory shear deformation) 하에서의 선형 점탄성을 측정하고, 이에 미치는 PEO의 분자량, 용액 농도, 용매조성 및 NaCl 염의 영향을 고찰하였다. 그 결과 낮은 분자량의 PEO 용액은 점성액체와 유사한(liquid-like) 유동거동을 나타내는 반면, 높은 분자량의 PEO 용액의 경우는 분자간 얽힘(entanglement)에 의해 형성된 망상구조(network structure)의 존재로 인해 탄성적 성질이 점성적 성질에 비해 보다 우세하게 나타난다고 보고하였다. 또한 용액 농도 및 혼합용매계중의 물의 함량이 증가할수록 저장탄성률(storage modulus)과 손실탄성률(loss modulus)은 양자 모두 증가한다고 하였다. 그러나 NaCl 염의 첨가는 PEO 용액의 점탄성 거동에 거의 영향을 미치지 않는다고 보고하였다.

한편 Lance-Gomez²⁴⁾는 응력완화실험으로부터 PEO 희박 용액의 점탄성 거동을 정확히 예측할 수 있다고 하였으며, 응력완화거동에 미치는 염과 계면활성제의 영향을 고찰하였다. 또한 정상류점도의 전단속도, 분자량 및 농도의존성에 대해서도 기술하였다.

고분자량 PEO 용액의 다분산성(polydispersity)에 관한 평가는 Bajjal과 Blanchard²⁵⁾에 의해 시도되었으며, Molyneaux²⁶⁾는 여러 종류의 용매를 사용한 PEO 용액의 유동특성에 대한 광범위한 조사결과를 정리하였다.

끝으로 최근의 연구로서 Briscoe 등²⁷⁾은 무기염을 함유한 경우와 함유하지 않은 PEO 수용액에 있어서 압력 및 온도의 영향에 따른 유변학적 특성의 변화를 검토하였다. 또한 PEO 농후용액의 신장유동거동(extensional flow behavior)에 대해서는 Gauri와 Koelling²⁸⁾에 의한 연구결과가 발표되어 있다.

본 연구의 목적은 PEO 수용액의 정상유동특성을 체계적으로 파악함에 있다. 이를 위해 점탄성 유체전용의 회전형 레오메트리 시스템을 사용하여 여러 가지 분자량과 농도를 갖는 PEO 수용액의 정상류점도를 광범위한 전단속도 영역에서 측정하였다. 본 논문에서는 이들 측정결과로부터 정상유동특성의 전단속도, 농도 및 분자량 의존성을 상세히 보고하고, 점탄성 물질의 특성시간의 개념을 도입하여 그 결과를 설명하였다. 나아가서 고분자 액체의 비뉴턴 점성거동(shear-thinning 거동)을 기술할 수 있는 몇 가지 유동모델을 채택하여 각종 물질 파라미터 값들을 계산함으로써 정상유동거동을 정량적으로 평가하고, 이들 모델의 적용성을 비교·검증하였다.

실험방법

시약

실험에 사용한 고분자 시료는 Aldrich Chemical Co. (USA)에서 시판되는 중량평균분자량 $M_w=9 \times 10^5$, 2×10^6 , 4×10^6 및 5×10^6 의 PEO를 선정하였다. PEO는 구조적으로 유동성이 있는 선형 분자쇄를 갖고 있으므로 고분자 액체 특유의 유동특성과 분자구조와의 관계를 설명하기 위한 단순 모델로서의 취급이 가능하다.⁹⁾ 본 연구에서는 증류수를 용매로 사용하여 농후용액을 제조하였으며, Table I은 실험에 사용한 PEO 수용액의 제조조건을 정리한 것이다.

PEO 시료는 30°C의 진공 건조기 내에 1주일 정도 놓아 두어 수분을 제거한 후 사용하였다. PEO 수용액은 실온에서 프로펠러형 교반기를 이용하여 증류수에 분말상의 PEO를 서서히 첨가시키면서 제조하였다. 이 때 교반중에 발생하는 용매의 증발을 방지하기 위하여 밀폐된 유리 용기 속에서 교반하였다. 시간에 따라 PEO 수용액의 점도를 계속 측정하여, 점도가 3일 동안 1% 이내의 변화를 유지할 때 완전 용해되었다고 판단하였다. 또한 제조한 PEO 수용액의 열화(degradation) 기간은 4주 정도이므로²⁸⁾ 이 기간 이내에 모든 실험을 완료하였다.

PEO의 분자량과 용액농도의 곱에 대한 영전단점도의 기울기는 3.9 정도의 값을 나타내었다. 따라서 본 연구에서 사용한 PEO 수용액은 용액내 분자쇄간의 얽힘이 존재하는 농후용액으로 취급할 수 있다.

측정 시스템

PEO 수용액의 정상유동특성 측정에는 Rheometrics Inc. (USA)의 점탄성 유체전용 레오메트리 시스템인 Fluids Spectrometer(모델명 : RFS II)를 사용하였다. RFS II는 시료에 정상전단변형 또는 진동전단변형을 부여하여 이때 발생하는 전단응력을 토크 측정치로부터 검출해냄으로서 정상유동특성 및 동적 점탄성을 평가하는 측정장비(토크 측정범위 : 0.002~100 gf·cm)로서 그 기능 및 특징에 관해서는 별도의 문헌¹⁰⁾에서 상세히 설명하였다.

Table I—Preparation of Aqueous PEO Solutions

Polymer	Solvent	Mw (g/mol)	Conc. (wt%)
Poly (ethylene oxide) (PEO)	Distilled Water	9×10^5	1, 3, 5, 7, 9
		2×10^6	1, 3, 5
		4×10^6	1, 2, 3
		5×10^6	0.5, 1.0, 1.5, 2.0

측정방법 및 실험조건

정상유동특성의 전단속도 의존성을 조사하기 위해 시간 t 에 따라 전단속도를 $\dot{\gamma} = 0.025 \sim 1000$ 1/s의 범위에서 대수 스케일(logarithmic scale)에 따라 단계적으로 증가시키면서 이에 대한 응력 및 점도를 측정하였다. 레오메트리 시스템 측정부의 기하학적 형상으로는 Figure 1과 같은 반경 $R=25$ mm, 원추각 $\beta=0.04$ rad의 원추원판형을 사용하였으며, 측정시 원추와 원판과의 간격은 $d=0.05$ mm로 일정하게 유지하였다. 측정온도는 모든 실험조건에서 $T=20$ °C로 설정하였으며 시료가 온도평형상태에 도달하였음을 확인한 후 측정을 개시하였다.

계산식

RFS II에 의한 정상유동특성은 레오메트리 시스템의 측정부 간격에 시료를 충전시킨 뒤 측정부의 한쪽 부위에 일정 방향의 회전(정상전단유동)을 인가시켜 이 때 시료가 나타내는 응답(응력)으로부터 계산되며, 응력은 트랜스듀서에 의한 토크 측정치로부터 구해진다. 그리고 정상전단유동에서의 시료의 정상류점도 $\eta(\dot{\gamma})[P]$ 는 다음과 같은 관계식에 의해 계산된다.

$$\eta(\dot{\gamma}) = K \times M / \dot{\gamma} \tag{1}$$

여기서 M 은 토크 측정치(gf·cm), $\dot{\gamma}$ 은 전단속도(1/s), K 는 장치정수이다.

측정부의 기하학적 형상이 원추원판형의 경우 장치정수 K 및 전단속도 $\dot{\gamma}$ 는 다음과 같이 주어진다.

$$K = \frac{3 \times 980.7}{2\pi(R/10)^3} \tag{2}$$

$$\dot{\gamma} = \Omega / \beta \tag{3}$$

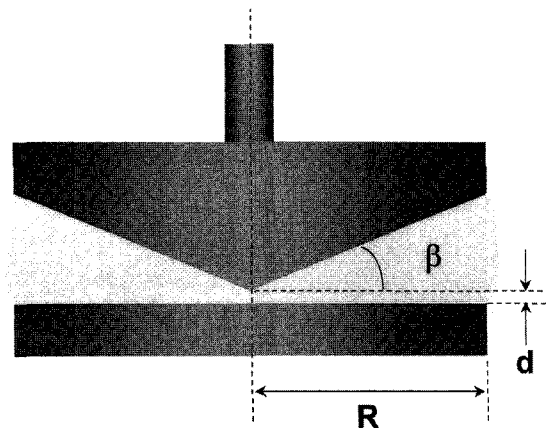


Figure 1—Schematic description of a cone-plate type measuring device.

여기서 R 은 원판의 반경(mm), Ω 은 원판의 회전속도(rad/s), β 는 원추각(rad)이다.

비뉴턴 점성모델

본 연구에서는 비뉴턴 점성거동을 나타내는 고분자 액체의 정상유동특성을 정량적으로 평가하기 위하여 다음과 같은 power-law 모델[(4)식],^{29,30} Cross 모델[(5)식],³¹ Carreau 모델[(6)식]³² 및 Carreau-Yasuda 모델[(7)식]³³을 선정하였다. 그리고 PEO 수용액의 전단속도에 따른 정상류점도의 측정 데이터에 이들 모델을 적용시킴으로서 각종 물질 파라미터 값들을 계산하였다. 이때 각 모델의 물질 파라미터값들을 결정하기 위하여 power-law 모델은 선형 회귀분석법을 사용하였으며, 나머지 모델들은 Levenberg-Marquardt 방법에 의한 비선형 회귀분석법을 이용하였다.

○ Power-law 모델 : $\eta(\dot{\gamma}) = k\dot{\gamma}^{n-1}$ (4)

○ Cross 모델 : $\eta(\dot{\gamma}) = \frac{\eta_0}{1 + (\lambda\dot{\gamma})^{1-n}}$ (5)

○ Carreau 모델 : $\eta(\dot{\gamma}) = \frac{\eta_0}{[1 + (\lambda\dot{\gamma})^2]^{(1-n)/2}}$ (6)

○ Carreau-Yasuda 모델 : $\eta(\dot{\gamma}) = \frac{\eta_0}{[1 + (\lambda\dot{\gamma})^a]^{(1-n)/a}}$ (7)

여기서 $\eta(\dot{\gamma})$ 는 정상류점도(steady flow viscosity), η_0 는 전단속도 $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ 일 때의 영전단점도(zero-shear viscosity), k 는 점조도지수(consistency index), n 은 유동지수(flow behavior index), 그리고 λ 및 a 는 물질상수(material constants)이다.

다른 모델들과 달리 power-law 모델은 영전단점도의 항을 갖고 있지 않기 때문에 낮은 전단속도 영역에서 정상류점도가 전단속도에 의존하지 않는 뉴턴점성거동을 기술할 수 없는 단점이 있다. 그러나 전단속도가 증가함에 따라 정상류점도가 감소하는 비뉴턴 거동(shear-thinning 특성)을 간단한 지수함수의 형태로 표현할 수 있으므로 공학적으로 많이 이용되고 있다. 한편 Carreau-Yasuda 모델은 전단속도에 따른 정상류점도의 변화를 나타내는 상기 모델들 중에서 가장 일반적인 함수의 형태로서 네개의 물질 파라미터를 포함하고 있다. 또한 $a=1$ -인 경우에는 Cross 모델, $a=2$ 인 경우에는 Carreau 모델과 일치하게 된다. 따라서 Carreau-Yasuda 모델은 Cross 모델, Carreau 모델과 함께 고분자 액체가 나타내는 비뉴턴 점성거동의 정량적 평가에 많이 적용되고 있다.³⁴

본 연구에서는 각 모델에 포함된 물질 파라미터들의 물리적 의미를 파악하기 위하여 가장 일반적인 함수의 형태를 갖는 Carreau-Yasuda 모델에서 하나의 인자를 변화시킴으로서

그 인자의 영향을 평가하는 수치해석적인 방법을 채택하였다.

Figure 2는 다른 물질 파라미터들에는 임의로 일정한 값을 지정하고($\eta_0=100$ P, $\lambda=0.1$ s, $a=0.5$) 유동지수 n 의 값을 변화시킴으로서 정상류점도의 전단속도 의존성에 대한 n 의 영향을 도시한 것이다. 유동지수의 값이 $n=1$ 인 경우는 전단속도에 무관하게 정상류점도가 일정한 값을 갖는 뉴턴 점성거동을 보이고 있다. 그러나 유동지수의 값이 감소할수록 정상류점도의 전단속도 의존성이 증가하는 shear-thinning 특성이 크게 나타난다. 따라서 유동지수 n 은 물질의 shear-thinning 특성의 정도를 정량적으로 나타내는 무차원 파라미터로 간주할 수 있다. 또한 $n \rightarrow 0$ 일수록 현저한 shear-thinning 거동을 나타내며, 반면에 $n \rightarrow 1$ 일수록 뉴턴점성거동으로 이행됨을 의미한다.

한편 Figure 3은 다른 물질 파라미터들에는 임의로 일정한 값을 지정하고($\eta_0=100$ P, $\lambda=0.1$ s, $n=0.25$) 물질상수 a 의 값을 변화시킴으로서 유동거동에 대한 a 의 영향을 조사한 것이다. 물질상수 a 의 값이 $a=0.5$ 인 경우 정상류점도는 낮은 전단속도 영역에서 뉴턴점성거동을 보이지만 전단속도가 증가할수록 점차적으로 감소하여 일정한 기울기를 갖게 된다. 즉 뉴턴점성영역에서 shear-thinning 영역으로의 전이가 완만하게 진행된다. 그러나 a 의 값이 증가하면 뉴턴점성영역에서 shear-thinning 영역으로의 전이가 급격히 이루어진다. 따라서 a 는 이러한 전이 영역에서의 유동특성을 나타내는 무차원 파라미터임을 알 수 있다.

끝으로 Figure 4는 다른 물질 파라미터들에는 임의로 일정한 값을 지정하고($\eta_0=100$ P, $n=0.25$, $a=2.0$) 물질상수 λ 의 값을 변화시킴으로서 유동거동에 대한 λ 의 영향을 조사한 것이다. $\lambda=0.1$ 일 때 뉴턴점성영역에서 shear-thinning 영

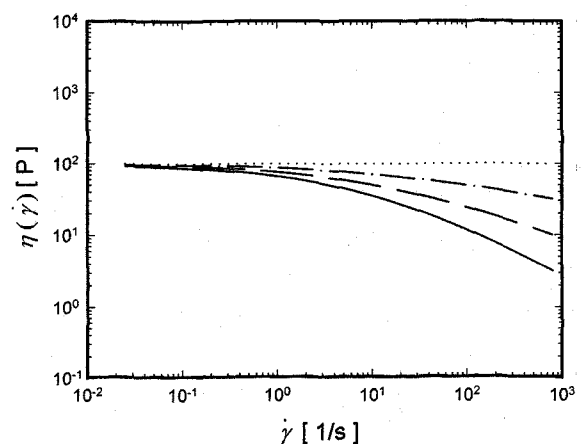


Figure 2—Effect of flow behavior index n on the non-Newtonian flow behavior when the other model parameters are kept constant ($\eta_0 = 100$ P, $\lambda = 0.1$ s and $a = 0.5$). Key : — ; $n = 0.25$, --- ; $n = 0.5$, -.-.- ; $n = 0.75$, ; $n = 1.0$.

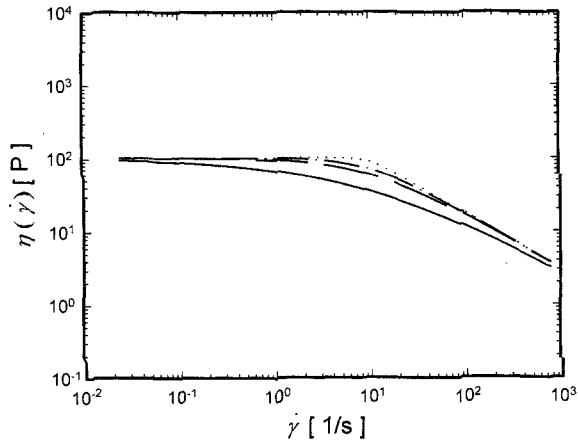


Figure 3—Effect of material constant a on the non-Newtonian flow behavior when the other model parameters are kept constant ($\eta_0 = 100$ P, $\lambda = 0.1$ s and $n = 0.25$). Key: —; $a = 0.5$, ---; $a = 1.0$, ···; $a = 1.5$, - · - ·; $a = 5.0$.

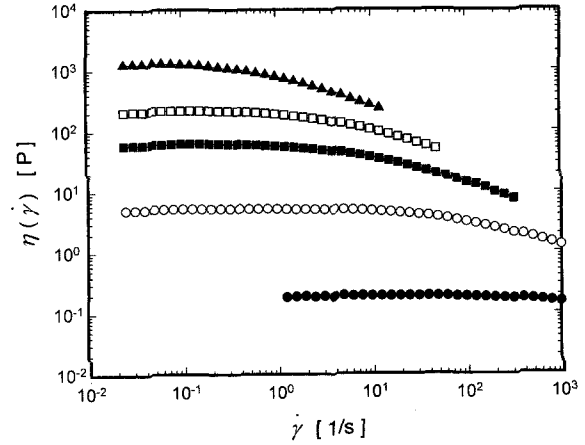


Figure 5—Steady flow viscosity vs. shear rate for aqueous PEO solutions ($M_w = 9 \times 10^5$) with different concentrations. Key: ●; 1 wt%, ○; 3 wt%, ■; 5 wt%, □; 7 wt%, ▲; 9 wt%.

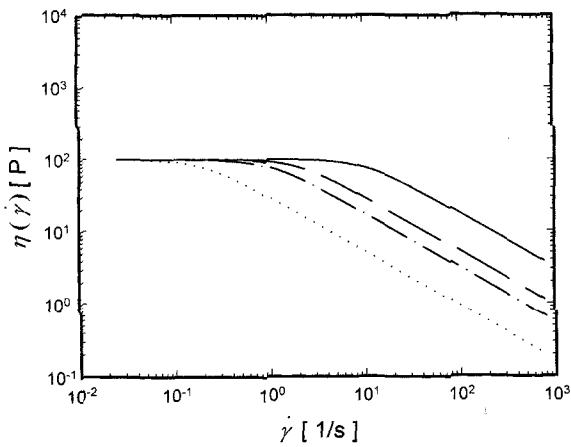


Figure 4—Effect of material constant λ on the non-Newtonian flow behavior when the other model parameters are kept constant ($\eta_0 = 100$ P, $n = 0.25$ and $a = 2.0$). Key: —; $\lambda = 0.1$ s, ---; $\lambda = 0.5$ s, ···; $\lambda = 1.0$ s, - · - ·; $\lambda = 5.0$ s.

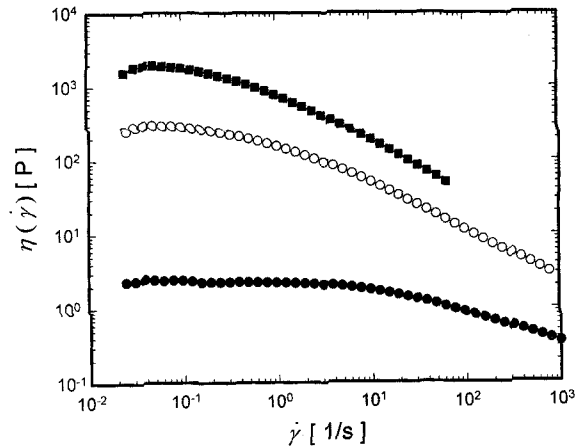


Figure 6—Steady flow viscosity vs. shear rate for aqueous PEO solutions ($M_w = 2 \times 10^6$) with different concentrations. Key: ●; 1 wt%, ○; 3 wt%, ■; 5 wt%.

역으로의 전이는 전단속도 $\dot{\gamma} = 10$ 1/s 부근에서 나타난다. 즉 이러한 전이가 발생하는 전단속도는 $1/\lambda$ 의 값과 유사하며, 이러한 경향은 $\lambda = 0.5$ s, $\lambda = 1.0$ s 및 $\lambda = 5.0$ s인 경우에도 동일하게 관찰되고 있다. 그러므로 λ 의 역수는 뉴턴점성영역에서 shear-thinning 영역으로의 전이가 시작되는 임계전단속도(뉴턴점성영역과 shear-thinning 영역에서의 두 접선이 교차하는 부분의 전단속도)와 밀접한 관계가 있다고 할 수 있다.

결과 및 고찰

정상유동특성의 전단속도 및 농도 의존성

Figure 5 및 Figure 6은 각각 분자량 $M_w = 9 \times 10^5$ 및 $M_w = 2 \times 10^6$ 의 여러 농도의 PEO 수용액에 대한 점도곡선

[전단속도에 따른 정상류점도의 변화] $\eta(\dot{\gamma})$ 을 나타낸 것이다. 분자량과 농도가 가장 낮은 $M_w = 9 \times 10^5$ 의 1 wt% PEO 수용액의 경우는 측정된 전단속도의 전 범위에서 정상류점도가 전단속도에 무관한 뉴턴점성거동을 나타낸다. 그러나 이를 제외한 일반적인 경향으로는 전단속도가 낮은 영역에서는 정상류점도가 전단속도에 의존하지 않는 뉴턴점성거동을 보이지만, 어느 임계전단속도 이상의 영역에서는 전단속도가 증가할수록 정상류점도가 감소하는 shear-thinning 거동을 나타낸다. 또한 농도가 증가할수록 영전단점도는 증가하며 뉴턴점성영역은 점차로 축소된다. 그리고 농도가 증가할수록 shear-thinning 거동이 시작되는 임계전단속도는 점차 감소하며 shear-thinning 특성의 정도는 더욱 현저해 진다. 이러한 경향은 본 논문에서는 그 결과를 전부 제시하지 않았으나 분

자량 $M_w=4 \times 10^6$ 및 $M_w=5 \times 10^6$ 의 PEO 수용액에 있어서도 동일하게 나타나고 있다.

고분자 농후용액 또는 용융물의 경우 분자쇄들은 열운동에 의해 주위의 분자쇄들과 뒤엎히는 망상구조(network structure)를 형성하며, 이러한 구조는 고무에서와 같이 강한 화학적 가교결합에 의한 영구적인 형태가 아니고 물리적인 접합(physical junction)에 의한 일시적인 구조이다.³⁵⁻³⁷ 따라서 외부로부터 자극이 주어지면 망상구조는 파괴되며 시간 경과에 따라 구조의 재배치가 이루어지게 된다. Figure 5 및 Figure 6에서 볼 수 있는 PEO 수용액의 비뉴턴 거동은 이와 같은 분자쇄간의 얽힘(entanglement)에 의해 형성된 망상구조의 변화에 대한 특성시간(characteristic time)의 영향으로 설명될 수 있다.

일반적으로 고분자 물질의 특성시간은 그 물질의 최장완화시간(the longest relaxation time)과 거의 같으므로 선형 영역에서의 동적 점탄성[저장탄성률 $G'(\omega)$ 및 동적점도 $\eta'(\omega)$]을 일반화된 맥스웰 모델(generalized Maxwell model)로 비선형회귀시켜 계산한 최장완화시간을 특성시간으로 간주할 수 있다.³⁸ 그러나 일반화된 맥스웰 모델의 파라미터 수가 증가할수록 최장완화시간은 증가하여 물질의 고유한 특성시간을 결정하기에는 문제점이 뒤따라 우려가 있다. 따라서 본 연구에서는 FENE(finitely extensible nonlinear elastic) dumbbell 모델로부터 유도된 다음 관계식³⁹을 사용하여 PEO 수용액의 특성시간 λ_E 를 계산하였다.

$$\lambda_E = \frac{\eta_0 - \eta_s}{\rho c} \cdot \frac{M_w}{RT} \quad (8)$$

여기서 η_0 는 고분자 용액의 영전단점도, η_s 는 용매의 점도, ρ 는 고분자 용액의 밀도, c 는 농도, M_w 는 중량평균분자량, R 은 기체상수, 그리고 T 는 절대온도이다. 이때 η_0 는 Carreau-Yasuda 모델로부터 구한 값을 사용하였다.

Table II는 (8)식으로부터 계산된 각 PEO 수용액의 특성시간 λ_E 및 그 역수 $1/\lambda_E$ 를 수록한 것이다. 특성시간은 PEO의 분자량 및 수용액의 농도에 따라 약 $\lambda_E \approx 0.007 \sim 32$ s 정도의 매우 광범위한 시간영역에서 나타나고 있으며 농도 및 분자량이 증가할수록 특성시간은 증가한다.

일반적으로 고분자 용액의 특성시간의 역수보다 낮은 전단속도 범위에서는 측정시간이 특성시간보다 충분히 길기 때문에 망상구조의 파괴와 재배치가 일정한 균형을 유지할 수 있으며, 그 결과 정상류점도가 전단속도에 의존하지 않는 뉴턴점성거동을 나타낸다. 그러나 특성시간의 역수보다 높은 전단속도 범위에서는 구조의 재배치에 필요한 특성시간보다 자극을 주는 측정시간이 짧기 때문에 분자쇄들의 전단방향

Table II—Calculated Characteristic Time and the Inverse Value of the Characteristic Time for Aqueous PEO Solutions

$M_w(\text{g/mol})$	Conc.(wt%)	$\lambda_E(\text{s})$	$1/\lambda_E(1/\text{s})$
9×10^5	1	0.0007	1518.7436
	3	0.0062	160.8386
	5	0.0432	23.1471
	7	0.1058	9.4517
	9	0.4900	2.0409
2×10^6	1	0.0192	52.1042
	3	0.7772	1.2868
	5	2.9025	0.3445
4×10^6	1	0.4407	2.2689
	2	7.5066	0.1332
	3	11.7918	0.0848
5×10^6	0.5	0.6131	1.6310
	1.0	4.6251	0.2162
	1.5	14.2362	0.0702
	2.0	31.5225	0.0317

으로의 미끄러짐에 의한 구조의 파괴속도가 증가하게 된다. 따라서 고분자 용액은 그 특성시간의 역수에 해당되는 전단속도 부근에서 shear-thinning 거동을 나타내기 시작하며, 전단속도가 증가할수록 shear-thinning 특성의 정도는 더욱 현저해 진다.

그러나 Figure 5 및 Figure 6의 점도곡선과 Table II의 결과를 비교해 보면 정상류점도가 감소하기 시작하는 임계전단속도는 FENE dumbbell 모델로부터 계산된 특성시간의 역수보다 다소 작은 값을 나타냄을 알 수 있다. 그 이유는 본 연구에서 사용된 PEO 시료가 넓은 분자량 분포를 갖고 있으므로 뉴턴점성거동에서 shear-thinning 거동으로 전이되는 명확한 전이점을 나타내지 못하고 넓은 전이영역대를 갖기 때문이라고 생각된다.

한편 특성시간의 역수 $1/\lambda_E$ 와 임계전단속도 $\dot{\gamma}_c$ 간의 관계를 보다 자세히 검토하기 위해 이들 양자간의 관계를 Figure 7에 도시하였다. 여기서 임계전단속도는 비뉴턴 점성 모델로부터 계산된 물질상수 λ 의 역수에 해당되는 전단속도가 된다. 특성시간의 역수가 증가할수록 임계전단속도는 선형적으로 증가하고 있으며, 이로부터 특성시간의 역수와 임계전단속도간에는 지수관계가 성립함을 알 수 있다. 본 연구에서 사용한 PEO 수용액의 경우 양자간의 기울기는 분자량 및 농도에 상관없이 약 0.8 정도의 값을 갖는다. 이와 같이 양자간의 관계가 명확히 파악되면 뉴턴점성거동에서 shear-thinning 거동으로 전이되는 임계전단속도로부터 물질의 고유한 특성시간을 예측할 수 있는 유용한 방법을 제시해 줄 수 있다.

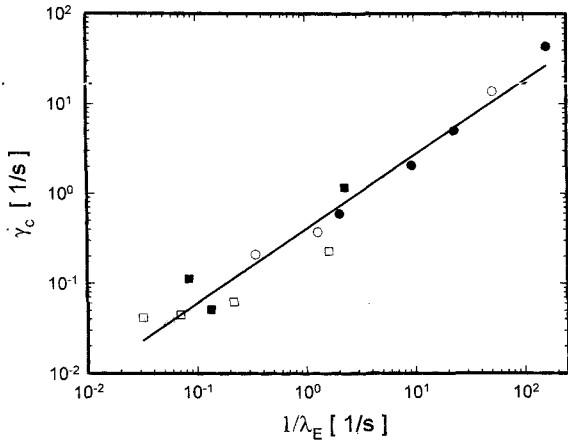


Figure 7—Relation between the critical shear rate and the inverse value of the characteristic time for aqueous PEO solutions. Key : ●; Mw = 9 × 10⁵, ○; Mw = 2 × 10⁶, ■; Mw = 4 × 10⁶, □; Mw = 5 × 10⁶.

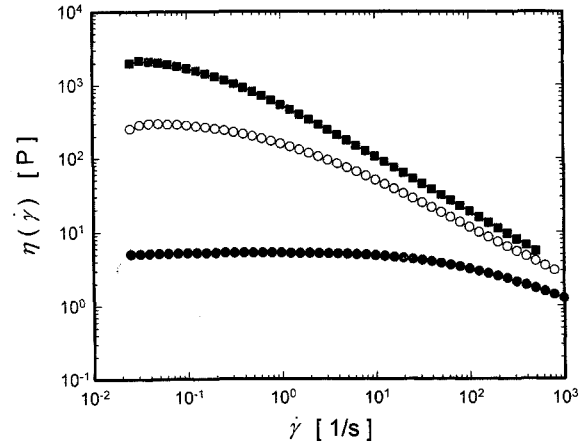


Figure 9—Steady flow viscosity vs. shear rate for 3 wt% aqueous PEO solutions with different molecular weights. Key : ●; Mw = 9 × 10⁵, ○; Mw = 2 × 10⁶, ■; Mw = 4 × 10⁶.

정상유동특성의 분자량 의존성

Figure 8 및 Figure 9은 각각 여러 분자량의 1 wt% 및 3 wt% PEO 수용액에 대한 점도곡선[전단속도에 따른 정상류 점도의 변화] η(γ)을 나타낸 것이다. 분자량이 증가할수록 영 전단점도는 증가하며 정상류점도가 전단속도에 무관하게 일정한 값을 갖는 뉴턴점성영역이 점차로 축소되고 있다. 또한 분자량이 증가할수록 뉴턴점성영역에서 shear-thinning 영역으로의 전이가 시작되는 임계전단속도는 보다 낮은 전단속도로 이동함을 알 수 있다. 그리고 전단속도의 증가에 따라 정상류점도가 감소하는 shear-thinning 특성은 분자량이 증가할수록 더욱 현저하게 나타난다.

정상유동특성과 분자량의 관계를 보다 명확히 검토하기 위하여 여러 분자량의 3 wt% PEO 수용액에 대해 여섯 가지

의 일정 전단속도(γ̇ = 0, 5, 10, 50, 100, 500 1/s)에서 분자량 Mw에 따른 정상류점도의 변화 η(Mw)를 Figure 10에 도시하였다. 낮은 분자량에 비해 높은 분자량을 갖는 PEO 수용액의 경우 전단속도가 증가할수록 정상류점도의 감소가 더욱 급격히 발생한다. 이는 분자량이 증가할수록 shear-thinning 특성이 더욱 현저해지는 Figure 8 및 Figure 9에서의 결과와 동일한 경향을 나타내는 것이다. 또한 전단속도가 γ̇ → 0 1/s와 같이 매우 낮은 경우에는 분자량이 증가할수록 정상류점도는 급격히 증가한다. 그러나 전단속도가 증가함에 따라 분자량 증가에 따른 점도의 증가폭은 점차로 둔화되고 있다. 즉 높은 전단속도 범위에서는 분자량에 따른 점도의 변화가 그다지 크게 나타나지 않음을 의미한다. 이는 Figure 8 및

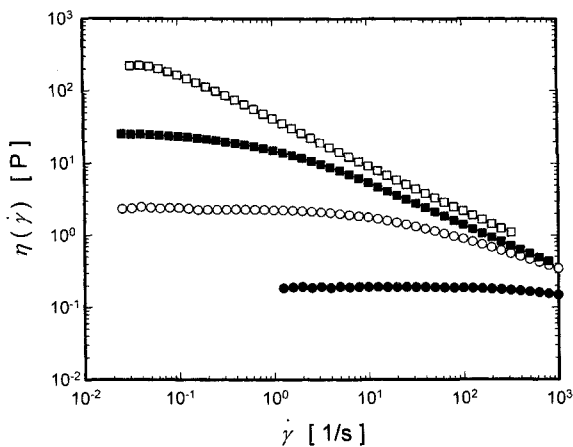


Figure 8—Steady flow viscosity vs. shear rate for 1 wt% aqueous PEO solutions with different molecular weights. Key : ●; Mw = 9 × 10⁵, ○; Mw = 2 × 10⁶, ■; Mw = 4 × 10⁶, □; Mw = 5 × 10⁶.

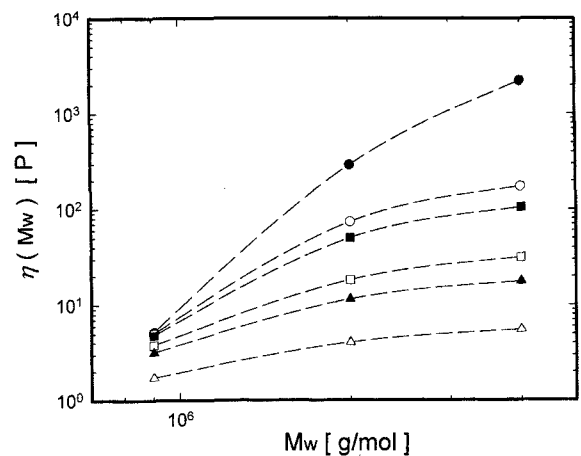


Figure 10—Effect of molecular weight on the steady flow viscosity for 3 wt% aqueous PEO solutions at various shear rates. Key : ●; γ̇ = 0 1/s, ○; γ̇ = 5 1/s, ■; γ̇ = 10 1/s, □; γ̇ = 50 1/s, ▲; γ̇ = 100 1/s, △; γ̇ = 500 1/s.

Figure 9에서 보는 바와 같이 분자량이 높은 고분자 용액이 초기의 낮은 전단속도 범위에서는 정상류점도가 상대적으로 높게 나타나지만, 비뉴턴 거동을 보이는 높은 전단속도 범위에서는 낮은 분자량의 고분자 용액에 비해 shear-thinning 특성이 더욱 크게 나타나기 때문이다.

한편 Figure 11은 영전단점도와 분자량의 관계를 파악하기 위하여 PEO의 분자량과 용액농도의 곱 cMw에 대한 영전단점도 η_0 의 변화를 도시한 것이다. 여기서 분자량과 용액농도의 곱을 횡축으로 취한 이유는 농도에 무관한 하나의 합성곡선(master curve)을 얻기 위함이다. 그림으로부터 분자량이 증가할수록 영전단점도는 직선적으로 증가함을 알 수 있다. 일반적으로 이들간의 기울기가 1 정도이면 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.⁴⁰⁾ 그리고 기울기가 1과 3.4 사이의 값을 나타내면 준희박용액 또는 준농후용액으로 볼 수 있다. 본 연구에서 사용한 PEO 수용액은 그 기울기가 3.9 정도로서 농후용액으로 간주할 수 있다. 한편 기울기가 고분자 농후용액의 통상치인 3.4 보다 큰 값을 나타내는 이유는 본 실험에서 분자량 분포가 넓은 PEO 시료를 사용하였기 때문이라고 생각된다.

이하에서는 정상유동특성의 분자량 의존성을 특성시간과 분자량의 관계로부터 고찰해 보기로 한다. Figure 12는 1 wt% 및 3 wt% PEO 수용액에 대한 특성시간 λ_E 와 분자량 Mw의 관계를 나타낸 것이다. 농도에 상관없이 분자량이 증가할수록 PEO 수용액의 고유한 특성시간은 직선적으로 증가하고 있다. 또한 전절에서 설명한 바와 같이 고분자 용액의

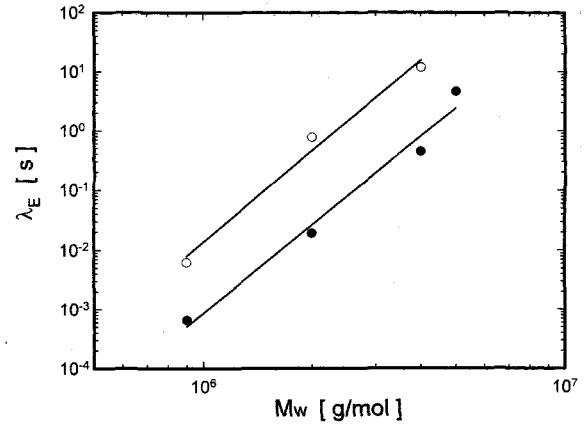


Figure 12—Relation between characteristic time and molecular weight for aqueous PEO solutions. Key : ●; 1 wt%, ○; 3 wt%.

shear-thinning 거동은 특성시간의 역수에 해당되는 전단속도 부근에서 시작되므로 분자량이 증가할수록 임계전단속도는 보다 낮은 전단속도로 이동하게 된다. 그런데 기존 연구결과에 의하면 고분자용액의 영전단점도는 특성시간과 비례적인 관계가 성립함이 입증되어 있다.⁴⁰⁾ 따라서 Figure 12에서 보는 바와 같이 특성시간이 분자량에 대해 일정한 기울기를 갖고 증가하는 사실로부터 영전단점도는 분자량이 증가함에 따라 선형적으로 증가함을 예측할 수 있으며 이는 Figure 11에서의 결과와 일치한다.

한편 분자량이 증가하면 분자쇄내의 얽힘의 정도도 점차적으로 증가하게 된다. 이로 인해 높은 분자량을 갖는 고분자 용액은 전단속도에 의한 내부구조의 파괴가 더욱 활발하게 진행된다. 따라서 Figure 8 및 Figure 9의 결과와 같이 분자량이 증가할수록 shear-thinning 특성은 더욱 현저하게 나타나게 된다.

비뉴턴 점성모델의 적용성

Table III은 본 연구에서 사용한 네 가지 유동모델들의 적용성을 비교·평가하기 위하여 각 모델의 물질 파라미터 값 및 결정계수(determination coefficient) r^2 을 수록한 결과이다. 여기서 power-law 모델^{29,30)}은 shear-thinning 영역의 데이터만을 취하여 선형회귀시켰으며, Cross 모델,³¹⁾ Carreau 모델³²⁾ 및 Carreau-Yasuda 모델³³⁾은 측정된 모든 데이터를 비선형 회귀시켜 각각의 물질 파라미터 값들을 결정하였다.

우선 각 시료의 shear-thinning 특성은 유동지수 n의 값으로부터 판단할 수 있으며, 그 값이 0에 접근할수록 shear-thinning 특성은 현저해진다(Figure 2참조). Table III에서 보는 바와 같이 각 모델로부터 결정된 n의 값은 용액농도 및 분자량이 증가할수록 점차 감소하는 경향을 보이며, 이는 전절에서 보고한 정상유동특성의 농도 및 분자량 의존성과 동

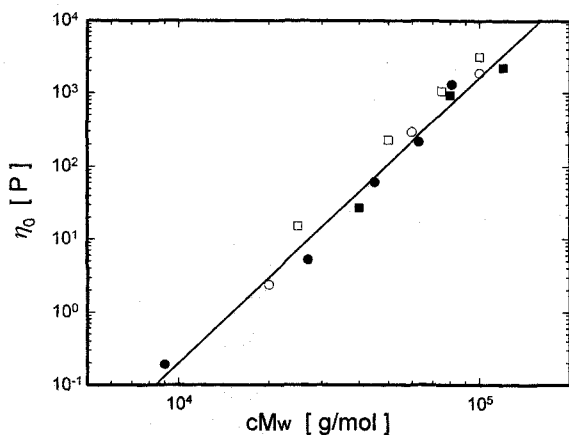


Figure 11—Zero-shear viscosity as a function of the product of molecular weight and concentration for aqueous PEO solutions. Key : ●; Mw = 9×10⁵, ○; Mw = 2×10⁶, ■; Mw = 4×10⁶, □; Mw = 5×10⁶.

Table III—Calculated Material Parameters of Non-Newtonian Viscosity Models for Aqueous PEO Solutions

Model	Material parameter	Mw (g/mol) and Conc. (wt%)														
		Mw = 9 × 10 ⁵					Mw = 2 × 10 ⁶			Mw = 4 × 10 ⁶			Mw = 5 × 10 ⁶			
		1wt%	3wt%	5wt%	7wt%	9wt%	1wt%	3wt%	5wt%	1wt%	2wt%	3wt%	0.5wt%	1.0wt%	1.5wt%	2.0wt%
Power-law	k ($P \cdot s^{n-1}$)	0.383	25.412	146.836	355.694	897.253	5.935	212.924	1050.187	20.364	162.609	592.202	5.394	39.176	116.706	260.162
	$n(-)$	0.864	0.568	0.494	0.503	0.466	0.588	0.363	0.264	0.420	0.313	0.250	0.503	0.372	0.305	0.246
	r^2	0.998	1.0	0.991	0.999	0.999	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.999	1.0	1.0	1.0
Cross	$\eta_0(P)$	—	5.269	62.66	219.4	1346	2.414	312.8	2011	27.32	1446	2508	15.88	327.0	2064	7204
	$\lambda(s)$	—	0.005	0.054	0.103	0.636	0.022	0.918	1.519	0.7526	16.73	4.514	3.014	10.35	26.73	37.56
	$n(-)$	—	0.239	0.252	0.194	0.194	0.350	0.221	0.093	0.314	0.2449	0.136	0.383	0.165	0.112	0.039
	r^2	—	0.996	0.996	0.994	0.998	0.997	0.995	0.989	1.000	0.999	0.998	0.999	0.997	0.997	0.996
Carreau	$\eta_0(P)$	—	5.167	60.39	212.3	1258	2.310	285.6	1859	24.33	966.6	2144	12.69	245.1	1316	4324
	$\lambda(s)$	—	0.051	0.387	0.738	3.096	0.203	3.527	4.687	3.173	19.65	10.17	8.834	15.39	24.99	30.12
	$n(-)$	—	0.677	0.624	0.637	0.573	0.674	0.513	0.426	0.565	0.380	0.389	0.573	0.341	0.225	0.127
	r^2	—	0.994	0.995	0.996	0.997	0.993	0.996	0.993	0.995	1.0	0.999	0.997	0.999	0.998	0.997
Carreau-Yasuda	$\eta_0(P)$	—	5.221	61.40	214.5	1301	2.371	292.5	1856	27.12	932.6	2219	15.02	227.6	1056	3133
	$\lambda(s)$	—	0.023	0.201	0.487	1.685	0.073	2.674	4.752	0.857	19.52	8.916	4.378	16.06	22.31	24.17
	$a(-)$	—	1.058	1.101	1.332	1.124	0.870	1.353	2.052	0.713	2.389	1.519	0.737	3.591	9.181	15.47
	r^2	—	0.998	0.998	0.998	0.999	0.998	0.996	0.993	1.000	1.0	0.999	1.000	1.000	1.000	1.000

일한 결과를 나타내는 것이다.

다음으로 Carreau-Yasuda 모델에 포함된 물질 파라미터 a 는 일반적으로 농도가 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타내고 있다. 이로부터 용액의 농도가 증가할수록 뉴턴점성영역에서 shear-thinning 영역으로의 전이가 더욱 급격히 이루어짐을 알 수 있다.

한편 Cross 모델, Carreau 모델 및 Carreau-Yasuda 모델로부터 계산된 물질상수 λ 의 값을 비교해 보면 농도 및 분자량이 증가할수록 λ 의 값은 증가하고 있다. 따라서 Figure 4에서 설명한 λ 의 특성으로부터 shear-thinning 거동이 시작되는 임계전단속도는 농도 및 분자량이 증가할수록 감소하게 된다. 이러한 λ 의 특성은 고분자 물질의 특성시간 λ_e 가 유동특성에 미치는 영향과 유사하다고 할 수 있다. 이는 각 모델의 회귀결과 얻어진 λ 의 값을 Table II에 수록된 각 PEO 수용액의 특성시간과 비교해 보면 양자의 값은 차이가 있지만 그 경향은 동일하게 나타나는 사실로부터도 확인할 수 있다.

끝으로 각 유동모델로부터 계산된 영전단점도는 Cross 모델이 가장 크고 Carreau 모델이 가장 작으며 Carreau-Yasuda 모델은 그 중간정도의 값을 갖는다. 또한 결정계수의 값을 고려하여 각 모델의 적용성을 비교해 보면 이 세 가지 모델은 모두 PEO 수용액의 정상유동특성을 정량적으로 평가하

기 위한 유용한 관계식이라고 인정할 수 있으나, 이들중에서도 Carreau-Yasuda 모델이 다른 두 모델에 비해 다소 우월한 적용성을 갖고 있다고 할 수 있다. 그러나 일반적으로 실제 실험 데이터와 회귀시킨 결과를 비교해 보면 서로 다른 유동모델에 있어서 유사한 결정계수의 값을 갖더라도 그 적용성에는 다소 차이가 나타날 수 있다.

Figure 13 및 Figure 14는 이러한 사실을 확인해 보기 위하여 각각 분자량 $M_w=2 \times 10^6$ 및 $M_w=4 \times 10^6$ 의 1 wt% PEO 수용액에 대해 각 유동모델을 적용한 결과를 비교·도시한 것이다. Power-law 모델은 shear-thinning 영역에서의 적용성이 매우 우수하지만 다른 모델들과는 달리 뉴턴점성 영역에서의 유동거동은 설명하지 못한다. 이에 반해 Cross 모델, Carreau 모델 및 Carreau-Yasuda 모델은 모두 낮은 전단속도 영역에서의 뉴턴점성거동은 잘 표현하고 있지만, shear-thinning 거동을 나타내는 높은 전단속도 범위에서는 서로 다른 특징을 보여주고 있다. 즉 shear-thinning 영역에서 Cross 모델은 실제 측정된 데이터보다 다소 낮게 나타나며, 반면에 Carreau 모델은 높게 나타난다. 한편 Carreau-Yasuda 모델은 측정된 전단속도의 전 범위에서 실험 데이터와 가장 잘 일치한다. 이러한 경향은 본 논문에서는 그 결과를 전부 제시하지 않았지만 다른 PEO 수용액의 경우에 있어서도 동일하게 나타나고 있다. 이로부터 본 연구에서 채택한 네 가

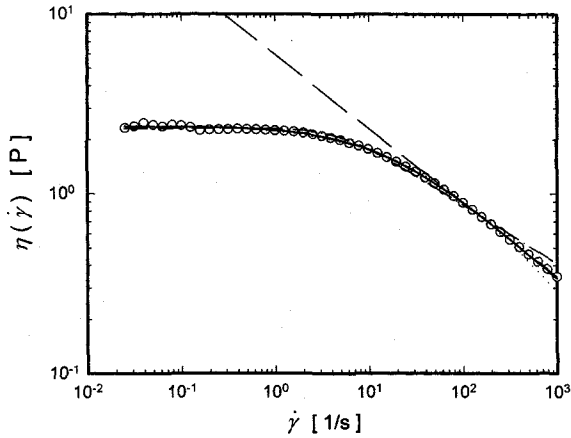


Figure 13—Comparison of experimentally measured steady flow viscosity with non-Newtonian viscosity models for 1 wt% aqueous PEO solution ($M_w = 2 \times 10^6$). Key : --- ; Power-law model, ; Cross model, -.-.- ; Carreau model, — ; Carreau-Yasuda model.

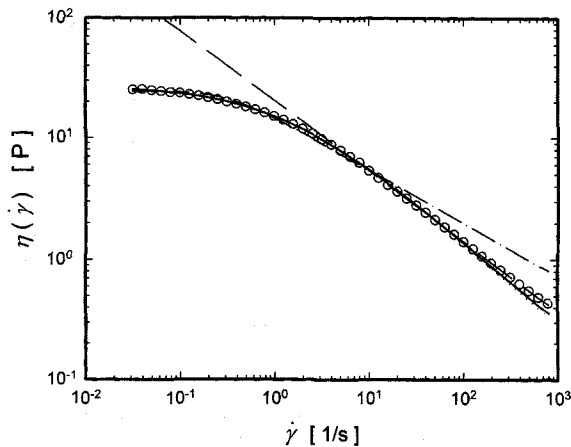


Figure 14—Comparison of experimentally measured steady flow viscosity with non-Newtonian viscosity models for 1 wt% aqueous PEO solution ($M_w = 4 \times 10^6$). Key : --- ; Power-law model, ; Cross model, -.-.- ; Carreau model, — ; Carreau-Yasuda model.

지 유동모델들 중에서 Carreau-Yasuda 모델이 전단속도에 따른 PEO 수용액의 정상유동특성을 정량적으로 평가하기에 가장 유용한 모델이라고 인정할 수 있다.

결 론

본 연구에서는 PEO 수용액의 정상유동특성을 체계적으로 파악하기 위해 Rheometrics Fluids Spectrometer(RFS II)를 사용하여 여러 가지 분자량과 농도를 갖는 PEO 수용액의 정상류점도를 광범위한 전단속도 영역에서 측정하였다. 본 논문에서는 이들 측정결과로부터 정상유동특성에 미치는 전단속도, 농도 및 분자량의 영향을 상세히 보고하고, 점탄성 물질의 특성시간의 개념을 도입하여 그 결과를 설명하였다. 나

아가서 고분자 액체의 비뉴턴 점성거동(shear-thinning 거동)을 기술할 수 있는 몇 가지 유동모델을 채택하여 각종 물질 파라미터 값들을 계산함으로써 정상유동거동을 정량적으로 평가하고, 이들 모델의 적용성을 비교·검증하였다. 이상의 연구를 통해 얻어진 주요결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 낮은 전단속도 영역에서는 정상류점도가 전단속도에 의존하지 않는 뉴턴점성 거동을 나타낸다. 그러나 임계전단속도 이상의 영역에서는 전단속도가 증가함에 따라 정상류점도가 감소하는 shear-thinning 거동을 나타낸다.

2. 농도 또는 분자량이 증가할수록 영전단점도는 증가하며 뉴턴점성영역은 점차로 축소된다. 또한 뉴턴점성거동에서 shear-thinning 거동으로 전이되는 임계전단속도는 점차로 감소하며 shear-thinning 특성은 더욱 현저해 진다.

3. 특성시간의 역수보다 낮은 전단속도 범위에서는 뉴턴 점성거동을 나타내지만, 이 보다 높은 전단속도 범위에서는 shear-thinning 거동을 나타낸다. 그러나 넓은 분자량분포를 갖는 PEO 수용액의 경우 특성시간의 역수와 임계전단속도는 정량적으로 일치하지 않고 양자간에는 지수관계가 성립한다.

4. Cross 모델, Carreau 모델 및 Carreau-Yasuda 모델은 모두 PEO 수용액의 정상유동거동을 정량적으로 잘 기술할 수 있다. 이들중에서도 Carreau-Yasuda 모델이 가장 우수한 적용성을 갖는다.

감사의 말씀

본 논문은 보건복지부의 1995년도 보건의료기술 연구개발사업과제 수행을 통해 얻어진 연구 결과의 일부를 정리한 것으로서 연구비를 지원해 주신 관계 당국에 감사의 뜻을 전하는 바입니다.

문 헌

- 1) M. Bohdanecky and J. Kovar, *Viscosity of Polymer Solutions*, Elsevier, Amsterdam, Netherlands, pp. 220-264 (1982).
- 2) S. Matsuoka, *Relaxation Phenomena in Polymers*, Carl Hanser Verlag, München, Germany, pp. 143-197 (1992).
- 3) D.V. Boger and K. Walters, *Rheological Phenomena in Focus*, Elsevier, Amsterdam, Netherlands, pp. 11-34 (1993).
- 4) H.A. Barnes, J.F. Hutton and K. Walters, *An Introduction to Rheology*, Elsevier, Amsterdam, Netherlands, pp. 55-73 (1989).
- 5) R. Darby, *Viscoelastic Fluids-An Introduction to Their Properties and Behavior*, Marcel Dekker, New York, U.S.A. (1976).
- 6) M. Sakai, T. Fujimoto and M. Nagasawa, Steady flow pro-

- erties of monodisperse polymer solutions-molecular weight and polymer concentration dependence of steady shear compliance at zero and finite shear rates, *Macromolecules*, **5**, 786-792 (1972).
- 7) W.M. Kulicke and R. Kniewske, The shear viscosity dependence on concentration, molecular weight and shear rate of polystyrene solutions, *Rheol. Acta*, **23**, 75-83 (1984).
 - 8) K.C. Tam and C. Tiu, Steady and dynamic shear properties of aqueous polymer solutions, *J. Rheol.*, **33**, 257-280 (1989).
 - 9) F.E. Bailey, Jr. and J.V. Koleske, *Poly(ethylene oxide)*, Academic Press, New York, U.S.A. (1976).
 - 10) K.W. Song, G.S. Chang, C.B. Kim, J.O. Lee and J.S. Paik, Rheological characterization of aqueous poly(ethylene oxide) solutions (part I) - Limits of linear viscoelastic response and nonlinear behavior with large amplitude oscillatory shear deformation, *J. Korean Fiber Soc.*, **33**, 1083-1093 (1996).
 - 11) K.W. Song, G.S. Chang, C.B. Kim, J.O. Lee and J.S. Paik, Rheological characterization of aqueous poly(ethylene oxide) solutions (part II) - Comparison of steady flow viscosity with dynamic and complex viscosities, *J. Korean Fiber Soc.*, **35**, 480-489 (1998).
 - 12) K.W. Song, D.H. Noh and G.S. Chang, Rheological characterization of aqueous poly(ethylene oxide) solutions (part III) - Determination of discrete relaxation spectrum and relaxation modulus from linear viscoelastic functions, *J. Korean Fiber Soc.*, **35**, 550-561 (1998).
 - 13) K.W. Song, S.H. Ye and G.S. Chang, Rheological characterization of aqueous poly(ethylene oxide) solutions (part IV) - Nonlinear stress relaxation in single-step large shear deformations, *J. Korean Fiber Soc.*, **36**, 383-395 (1999).
 - 14) 中村赤夫, 水溶性高分子, 化学工業社, 東京, 日本, pp. 117-131 (1987).
 - 15) F.G. Hutchinson, Medical and pharmaceutical applications of water-soluble polymers : In *Chemistry and Technology of Water-Soluble Polymers*, C.A. Finch (Ed.), Plenum Press, New York, U.S.A., pp. 267-285 (1983).
 - 16) N.B. Graham, Poly(ethylene oxide) and related hydrogels : In *Hydrogels in Medicine and Pharmacy, Vol II*, N.A. Peppas (Ed.), CRC Press, Boca Raton, U.S.A., pp. 95-113 (1987).
 - 17) W.M. Kulicke, M. Kötter and H. Gräger, Drag reduction phenomenon with special emphasis on homogeneous polymer solutions, *Adv. Polym. Sci.*, **89**, 1-68 (1989).
 - 18) R.L. Powell and W.H. Schwarz, Rheological properties of poly(ethylene oxide) solutions, *Rheol. Acta*, **14**, 729-740 (1975).
 - 19) R.L. Powell and W.H. Schwarz, Non-dynamic viscoelasticity, *J. Rheol.*, **23**, 323-352 (1979).
 - 20) W. Cox and E. Merz, Correlation of dynamic and steady flow viscosities, *J. Polym. Sci.*, **28**, 619-622 (1958).
 - 21) W.M. Kulicke, M. Elsabee, C.D. Eisenbach and M. Peusher, Effect of molecular weight and molecular weight distribution on the rheological properties of aqueous poly(ethylene oxide) solutions, *Polym. Bull.*, **9**, 190-197 (1983).
 - 22) M. Ortiz, D. De Kee and P.J. Carreau, Rheology of concentrated poly(ethylene oxide) solutions, *J. Rheol.*, **38**, 519-539 (1994).
 - 23) D.M. Yu, G.L. Amidon, N.D. Weiner and A.H. Goldberg, Viscoelastic properties of poly(ethylene oxide) solution, *J. Pharm. Sci.*, **83**, 1443-1449 (1994).
 - 24) E.T. Lance-Gomez, Viscoelastic character of poly(ethylene oxide) in aqueous solutions-Effect of shear rate, concentration, salt and anionic surfactant, *J. Appl. Polym. Sci.*, **31**, 333-340 (1986).
 - 25) M. Baijal and L. Blanchard, Molecular heterogeneity characterization in polyglycols, *J. Appl. Polym. Sci.*, **12**, 169-174 (1968).
 - 26) P.J. Molyneaux, *Water-Soluble Synthetic Polymers-Properties and Behavior, Vol. 1*, Chemical Rubber, Boca Raton, U.S.A. (1982).
 - 27) B. Briscoe, P. Luckham and S. Zhu, Rheological study of poly(ethylene oxide) in aqueous salt solutions at high temperature and pressure, *Macromolecules*, **29**, 6208-6211 (1996).
 - 28) V. Gauri and K.W. Koelling, Extensional rheology of concentrated poly(ethylene oxide) solutions, *Rheol. Acta*, **36**, 555-567 (1997).
 - 29) W. Ostwald, Ueber die geschwindigkeitsfunktion der viskosität disperser systeme (I), *Kolloid-Z*, **36**, 99-117 (1925).
 - 30) A. De Waele, Viscometry and plastometry, *J. Oil & Colour Chem. Assoc.*, **6**, 33-88 (1923).
 - 31) M.M. Cross, Rheology of non-Newtonian fluids-A new flow equation for pseudo-plastic systems, *J. Colloid Sci.*, **20**, 417-437 (1965).
 - 32) P.J. Carreau, Rheological equations from molecular network theories, *Trans. Soc. Rheol.*, **16**, 99-127 (1972).
 - 33) K. Yasuda, R.C. Armstrong and R.E. Cohen, Shear flow properties of concentrated solutions of linear and star branched polystyrenes, *Rheol. Acta*, **20**, 163-178 (1981).
 - 34) P.J. Carreau, D. De Kee and R.P. Chhabra, *Rheology of Polymeric Systems-Principles and Applications*, Carl Hanser Verlag, München, Germany, pp. 18-60 (1997).
 - 35) P.G. de Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell University Press, Ithaca, U.S.A. (1979).
 - 36) M. Doi and S.F. Edwards, *The Theory of Polymer Dynamics*, Oxford University Press, Oxford, England (1986).
 - 37) W.W. Graessley, Viscoelasticity and flow in polymer melts and concentrated solutions : In *Physical Properties of Polymers*, 2nd ed., American Chemical Society, Washington, U.S.A., pp. 97-153 (1984).
 - 38) N. Orbey and J.M. Dealy, Determination of the relaxation spectrum from oscillatory shear data, *J. Rheol.*, **35**, 1035-1049 (1991).
 - 39) R.B. Bird, C.F. Curtiss, R.C. Armstrong and O. Hassager, *Dynamics of Polymeric Liquids, Vol. 2-Kinetic Theory*, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, U.S.A., pp. 55-109 (1987).
 - 40) W.W. Graessley, The entanglement concept in polymer rheology, *Adv. Polym. Sci.*, **16**, 1-179 (1974).