

점탄성유체의 Capillary Breakup 가시화 및 신장유변물성 측정

전현우* · 최찬혁** · 김병훈** · 박진수[†]

Capillary Breakup of Viscoelastic Fluid and its Extensional Rheology

Hyun Woo Jeon^{*}, Chan Hyuck Choi^{**}, Byung Hoon Kim^{**}, Jinsoo Park[†]

Abstract Extensional flow of viscoelastic fluids is widely utilized in various industrial processes such as electrospinning, 3D printing and plastic injection molding. Extensional rheological properties, such as apparent viscosity and relaxation time, play an important role in the design and evaluation of the viscoelastic fluid-involved processes. In this work, we propose a lab-built capillary breakup extensional rheometer (CaBER) based on flow image processing to investigate the capillary breakup of polyethylene oxide (PEO) solution and its extensional rheological properties. We found that the apparent extensional viscosity and extensional relaxation time of the PEO solution are independent of the strike time. The proposed CaBER is expected to be applied to characterization of the extensional rheological properties of viscoelastic fluids at low cost with high precision.

Key Words : Capillary breakup (모세관 분열), Viscoelastic fluid (점탄성유체), Extensional rheology (신장유변)

1. 서론

점탄성유체의 신장 흐름(extensional flow)은 전기방사, 3D 프린팅, 플라스틱 성형 등 다양한 분야에서 관찰되며, 그 중요성이 점점 증대되고 있다. 대부분의 고분자 용액은 비뉴턴 유체이며 비선형 거동을 보인다. 이는 고분자 용액의 전단점도 또는 신장점도가 전단속도와 신장속도에 따라 일정하지 않아 유체의 운

동 방정식인 나비에-스토크스 방정식의 점성 항을 해석하는 것이 어렵다는 것을 의미한다. 따라서 고분자 용액의 점도 및 유변 특성을 측정하는 것은 이러한 유체의 거동을 정확히 예측하는 데 매우 중요하다.

신장유변 특성을 측정하는 장치로서 filament stretching extensional rheometry (FiSER)⁽¹⁾, sentmanat extensional rheometry (SER)⁽²⁾ 등 다양한 장치와 기법들이 개발되어왔다. 하지만 FiSER와 SER는 작동 유체에 외력을 인가해야 하므로 저점도 유체의 점성 측정에 적합하지 않다. Capillary breakup extensional rheometry (CaBER)는 다른 신장 유변 측정 장치와 달리 외력을 가하지 않고 유체 자체적으로 선택되는 특성들에 의해 유변 특성을 측정할 수 있으며, 저점도의 유체에도 적용 가능하다는 장점을 지닌다. 이러한 CaBER를 기반으로 polyethylene

[†] School of Mechanical Engineering, Chonnam National University, Gwangju 61186, Korea, Assistant Professor

E-mail: jinsoopark@jnu.ac.kr

^{*} School of Mechanical Engineering, Chonnam National University, Graduate student

^{**} School of Mechanical Engineering, Chonnam National University, Undergraduate student

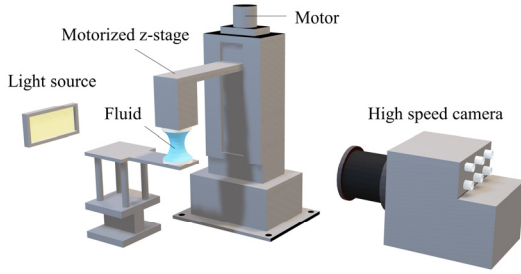


Fig. 1. Schematic of the capillary breakup extensional rheometry system. The motorized z-stage allows the formation of a fluid filament, and the high-speed camera is used to capture the images.

oxide (PEO) 등과 같은 점탄성 유체의 유변 물성 연구가 활발히 진행되고 있다.⁽³⁻⁵⁾

레이저 마이크로미터 기반의 기존 CaBER의 작동 원리와 이를 이용한 유변 특성 측정 방법은 매우 간단하지만, 고비용 시스템으로 그 활용이 제한적인 한계를 지닌다. 본 연구에서는 Fig. 1과 같이 고속카메라 기반 CaBER 시스템을 개발하고, 이를 기반으로 PEO/water 점탄성 용액을 이용해 신장완시간(extensional relaxation time, λ_E)과 겉보기신장점도(apparent extensional viscosity, $\eta_{e,app}$)과 같은 유변 특성을 평가한다. 개발된 CaBER 시스템은 기존의 CaBER (HAAKE CaBER 1, Thermo Fisher, USA)에 비해 유사한 정확도를 지니면서도 저비용으로 비교적 쉽게 구축 가능한 시스템이라는 장점을 지닌다.

CaBER를 이용한 신장 유변 특성 측정 방법들은 초기 종횡비(initial aspect ratio $\Lambda_o = h_o/D_p$), 최종 종횡비(final aspect ratio $\Lambda_f = h_f/D_o$)⁽³⁾, step-strech⁽⁶⁾ 등 다양한 조건에서 평가되었다. 그러나 상단 플레이트가 최종 높이에 도달하기까지의 시간인 strike time (t_s)에 대한 연구가 부족한 실정이다. 따라서 본 연구는 넓은 범위의 t_s 에 따른 PEO 용액의 신장 유변 특성을 분석한다.

2. 실험이론 및 방법

CaBER는 다른 extensional rheometer와 달리 신장속도가 표면장력과 다른 힘 사이의 균형을 통해

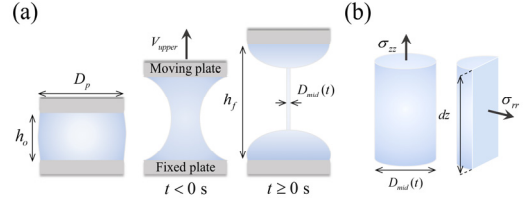


Fig. 2. (a) Working principle of the capillary breakup extensional rheometry. (b) The midpoint filament geometry at $t \geq 0$ with normal stress σ_{rr} and σ_{zz} .

자체적으로 선택된다. Fig. 2(b)는 CaBER에서의 유체 필라멘트의 운동을 묘사한다. 필라멘트가 형성될 때 유체에 작용하는 응력을 다음과 같이 제한할 수 있다.⁽⁷⁾ 필라멘트가 원기둥이라고 가정할 경우, z 방향으로의 힘 평형은 식 (1)과 같이 주어진다.

$$\frac{\pi}{4} \sigma_{zz} D_{mid}^2(t) + \pi \gamma D_{mid}(t) = F \quad (1)$$

σ_{zz} 는 z 방향으로의 수직 응력, $D_{mid}(t)$ 는 시간에 따른 필라멘트의 중간지점 직경, γ 는 유체의 표면장력, F 는 유체에 가해지는 외력이다. r 방향으로의 힘 평형식은 식 (2)와 같이 주어진다.

$$\sigma_{rr} D_{mid}(t) dz + 2\gamma dz = 0 \quad (2)$$

σ_{rr} 는 r 방향으로의 수직 응력이다. 선행 연구에서는 시간에 따른 필라멘트 직경 변화를 이용하여 신장속도(extension $\dot{\epsilon}$)에 대한 관계를 제안하였다.⁽⁸⁾

$$\dot{\epsilon} = \frac{-2}{D_{mid}(t)} \left(\frac{dD_{mid}(t)}{dt} \right) \quad (3)$$

신장점도는 z , r 방향으로 수직응력의 차이와 $\dot{\epsilon}$ 의 비로 주어진다. 식 (1), (2), (3)을 대입하면 식 (4)와 같다.

$$\eta_e = \frac{\sigma_{zz} - \sigma_{rr}}{\dot{\epsilon}} = \frac{\gamma}{dD/dt} - \frac{2F}{\pi D_{mid}(t) dD/dt} \quad (4)$$

η_e 는 신장점도를 의미한다. CaBER 실험에서 외력 F 를 계산할 수 있는 장치가 없고, 필라멘트 직경 $D_{mid}(t)$ 는 상단 플레이트가 멈췄을 때 측정되므로 $\sigma_z = 0$ 의 가정을 통해 겉보기 신장 점도(apparent extensional viscosity, $\eta_{e,app}$)가 측정된다.^(7,8)

$$\eta_{e,app} = -\frac{\gamma}{dD/dt} \quad (5)$$

필라멘트의 직경변화는 관성력, 점성력, 탄성력, 중력, 표면장력과 같은 힘들의 우세에 의해 결정된다. 뉴턴 유체와 점탄성 유체(viscoelastic fluids)에 대하여 지배적인 힘이 다르기 때문에 필라멘트의 변화 양상은 다르게 나타난다. 뉴턴언 유체의 필라멘트 변화는 점성력과 표면장력의 균형에 의해 나타난다.⁽⁵⁾

$$D_{mid}(t) = 0.142 \frac{\gamma}{\eta} (t_b - t) \quad (6)$$

η_b 는 전단점도, t_b 는 유체가 끊어지는 시간이다. 이에 반해 점탄성 유체의 거동은 탄성력과 표면장력에 의해 나타난다.⁽⁹⁾

$$D_{mid}(t) = D_o \left(\frac{GD_o}{4\gamma} \right)^{1/3} \exp[-t/3\lambda_E] \quad (7)$$

G 는 탄성 계수, D_o 는 $t = 0$ 에서의 필라멘트 직경이다. 식 (7)에서 고분자의 중요한 유변 특성인 λ_E 를 얻을 수 있다. λ_E 은 일정한 시간 차원의 값을 가지면서 점탄성 응력 성장과 관련이 있다. 스프레이(spraying), 몰드 필링(mould-filling), 제팅(jetting)과 같은 광범위한 산업적 측면에서 중요한 유체의 특성이다.⁽³⁾ 식 (3)과 (7)을 이용하면 신장속도와 신장 이완 시간 사이의 관계식을 얻을 수 있다.

$$\dot{\epsilon} = \frac{2}{3\lambda_E} \quad (8)$$

식 (8)은 점탄성 거동 영역에서 신장속도가 일정하고, 유체 자체적으로 선택되어진다는 것을 의미한다.⁽¹⁰⁾

점탄성 유체의 거동은 다양한 힘들에 의해 복잡하게 나타난다. 따라서 무차원 변수들을 통해 유체의 거동을 해석하는 것이 용이하다. Bond number ($Bo = \rho g D_o^2 / 4\gamma$)는 중력과 표면장력의 비로서, ρ 는 유체의 밀도, g 는 중력 가속도이다. $Bo < 0.2$ 인 경우 중력은 표면장력에 대하여 무시 가능하다.⁽¹¹⁾ 관성력에 대한 점성력과 탄성력의 비는 두 무차원 변수 Ohnesorge number ($Oh = \eta_o / \sqrt{\rho R_o \gamma}$)와 Deborah number ($De = \lambda_E / \sqrt{\rho R_o^3 / \gamma}$)로 나타낼 수 있다. η_o 는 영 전단점도(zero shear viscosity)이다. Elasto-capillary number ($Ec = De / Oh = \lambda_E \gamma / \eta_o R_o$)는 Deborah number와 Ohnesorge number의 비로 나타나며, 점성력에 대한 탄성력과 표면장력의 비를 나타낸다.⁽⁸⁾ Ec 를 통해 점탄성 유체의 elasto-capillary regime을 설명할 수 있으며, filament profile을 해석하기 용이하다. 이들 무차원 변수들을 통해 점탄성 유체의 복잡한 신장 거동을 설명할 수 있다.

본 연구에 사용된 CaBER 장치는 직경(D_p) 6.3 mm 렌즈(Edmund optics, USA)와 저진공 펌프(Rocker 300, Taiwan)를 이용하여 상, 하단의 플레이트에 고정시켰다. 모터와 연결된 z 축 방향 전동 스테이지가 상단 플레이트를 위로 움직여 액체 브릿지(liquid bridge)를 생성한다. 액체 브릿지는 초고속 카메라(Miro C110, Phantom, USA)와 렌즈(Nikon 60 mm f/2.8, Japan)를 결합하여 광원(Luxpad K22H, Korea)을 이용해 촬영되었다. 고속 이동 이미지는 900 frames/second, 노출시간 20 μ s 으로 기록되었다. 이미지는 1280×1080 pixels², 8.6 μ m/pixel의 해상도를 가진다. 시간에 따른 필라멘트 중간 직경은 python의 OpenCV 라이브러리를 이용해 자체 개발된 영상처리 소프트웨어를 통해 측정되었다.

초기 상단 플레이트의 높이는 capillary length $l_{cap} = \sqrt{\gamma / \rho g}$ 가 중력에 의한 처짐에 대하여 계면력이 유체의 원기둥 모양을 지지 할 수 있도록 h ,

Table 1. Properties of PEO/water solutions with $M_w = 1 \times 10^6$ g/mol. All properties was measured at room temperature $T = 20$ °C. λ_E was extracted at $t_s = 65$ ms. For the error in λ_E , standard deviation was applied with data from at least 5 experiments. Ec_i is calculated at $t = 0$.

c [%]	γ [mN/m]	ρ [kg/m ³]	λ_E [ms]	Ec_i
1	61	1002	12.9±0.2	16.89
2	62.5	1001	17.3±0.4	3.03
3	53.5	1003	30.8±0.3	0.53

$\leq l_{cap}$ 를 고려하여야 한다.⁽³⁾ 또한 최종 높이는 beads-on-a-string 발달에 기인하므로 균일한 필라멘트를 형성하기 위해 고려되어야 한다.⁽³⁾ 본 연구에서의 최종 높이는 10.5 mm으로 설정되었으며 렌즈 직경 6.3 mm에 대하여 $\Lambda_0 = 0.5$, $\Lambda_f = 1.67$ 으로 설정되었다. 용액의 부피는 약 100 μ l를 사용했다. 실험의 t_s 는 65–975 ms의 넓은 범위에서 측정되었다. 본 연구에 사용된 용액은 분자량 1×10^6 g/mol의 PEO (Sigma Aldrich, Korea)와 DI-water (Sigma Aldrich, Korea)를 1–3 wt%로 24시간 이상 자석 교반기를 이용해 제작되었으며, 제작된 용액은 24시간 이내에 실험에 사용됐다.

분자량 1×10^6 g/mol의 PEO에 대하여 overlap concentration $c^* = 0.41\%$, entangled concentration $c_e = 2.48\%$ 로 보고 되어있다.⁽⁴⁾ 본 연구에 사용된 PEO 용액의 농도는 semi-dilute polymer solution ($c^* < c < c_e$)과 entangled polymer solution ($c_e < c$)을 사용하였다. 1–3 wt% PEO/water 용액에 대한 물성치는 Table 1에 정리 되어있다. 표면장력과 밀도는 각각 20°C에서 표면장력계(Theta lite, Biolin Scientific, Sweden)와 밀도계(DMA 35 basic, Anton Paar, Austria)를 이용하여 측정하였다. 전단 변형에 의한 유변학적 물성(terminal relaxation time λ , zero shear viscosity η_0)은 참고문헌의 값을 이용했다.⁽⁴⁾

3. 결과 및 고찰

Fig. 3은 시간에 따른 필라멘트 중간 직경 감소를 나타내며, 이 결과를 바탕으로 식(7)을 통해 λ_E

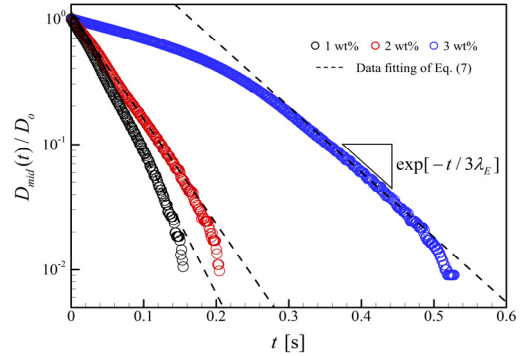


Fig. 3. Non-dimensional filament diameter with respect to time in the CaBER experiments. All the diameter values were measured after the upper plate reached the final aspect ratio Λ_f .

을 도출할 수 있다. Elasto-capillary regime에 대한 명확한 구분은 정확한 λ_E 을 추출할 수 있기 때문에 중요하다. Visco-capillary regime에 대한 식(6)과 elasto-capillary regime에 대한 식(7)의 시간에 대한 1차 미분을 통해 critical elasto-capillary number $Ec_{crit} = 4.7015$ 를 얻을 수 있다.⁽¹¹⁾ 이를 통해 식(7)의 data fitting이 이뤄져야하는 지점을 구분 할 수 있다. 그러나 본 연구에서는 선행연구에서 제시한 local elasto-capillary number $Ec^* = \lambda\gamma / \eta_0 R(t)$ 의 terminal relaxation time $\lambda = \lim_{\omega \rightarrow 0} G' / (G''\omega)$ 보다 λ_E 을 대입하는 것이 필라멘트 형상과 비교하여 적합했다. 본 연구에서는 필라멘트의 형상과 Ec^* 를 비교하며 elasto-capillary regime을 정의하고 식(7)을 이용해 λ_E 을 추출하였다. 필라멘트가 끊어지기 직전 발생하는 data fitting의 오차는 beads-on-a-string의 발달과 카메라 해상도에 의한 오차이다.

Fig. 4,5에 따르면 strike time 이 짧을수록 visco-capillary regime이 강하게 나타난다. 대조적으로 strike time이 커질수록 필라멘트의 초기 직경은 작아지며 elasto-capillary regime만 나타난다. $t_s = 975$ ms의 초기 Ec^* 는 Ec_{crit} 보다 크므로 상단 플레이트가 최종 높이 도달전에 필라멘트가 형성되는 것을 볼 수 있다. Fig. 5는 elasto-capillary regime에서 시간에 따른 필라멘트 직경 변화율이 strike time에

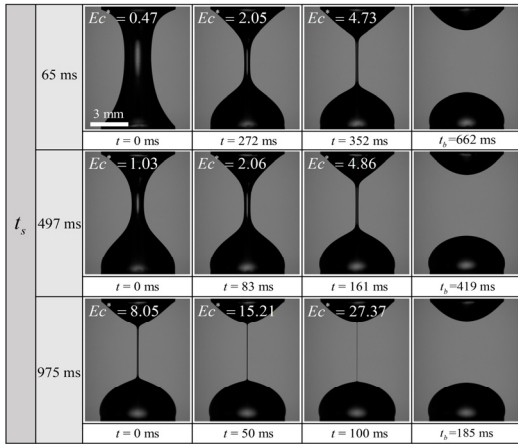


Fig. 4. Filament profiles with varying strike time of 3 wt% PEO/water solution. t_b is the break-up time when the filament breaks.

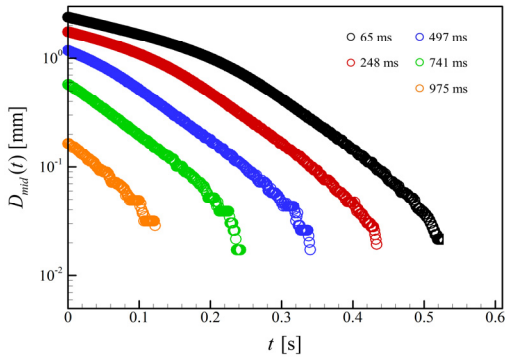


Fig. 5. Filament diameter of 3 wt% PEO/water solution at variable strike time 65–975 ms.

무관하다는 결과를 나타낸다. 이는 Fig. 6에서 확인할 수 있듯이 strike time이 변하더라도 필라멘트의 초기 직경에 영향을 줄 뿐 신장이완시간의 변화는 없다는 것을 의미한다. 그러나 strike time이 증가하면서 D_0 가 작아짐에 따라 실험을 통해 얻을 수 있는 데이터의 양이 줄어들며, 고속카메라의 제한된 해상도로 인해 데이터의 질이 저하된다. 이는 개발된 CaBER로 측정된 신장이완시간의 오차를 높이는 요인이다.

PEO 용액의 전단 점도는 shear rate의 증가에 따라 점도가 감소하는 shear thinning 유체이다.⁽⁴⁾ 그러나 Fig. 7에 따르면 $\dot{\epsilon}$ 의 증가에 따라 점도가 증가

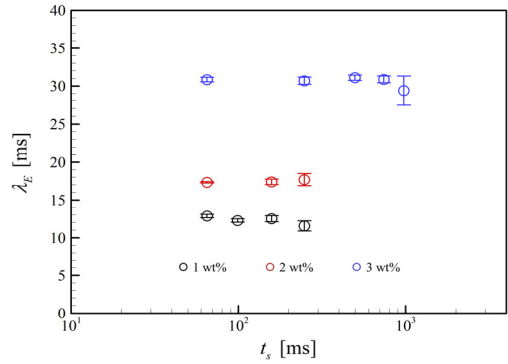


Fig. 6. Change of the extensional relaxation time according to strike time 65–975 ms. Low concentration about 1–2 wt% was not conducted at high strike time 497–975 ms because the filaments were broken before the upper plate reached the final height. The error bar is the standard deviation of the mean.

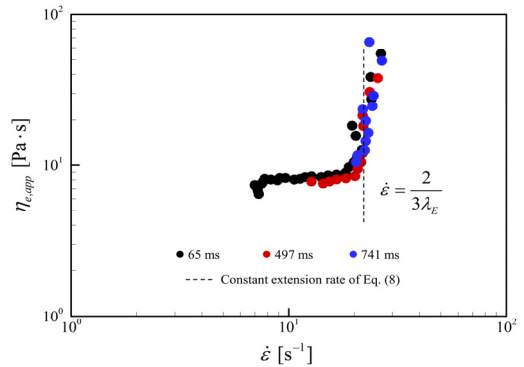


Fig. 7. Apparent extensional viscosity according to extension rate of 3 wt% PEO/water solution. Extension rate of dash line is 20.4–24.5 s⁻¹. A smaller number of data is expressed than the actual data.

하는 것을 볼 수 있다. 이는 고분자 사슬을 가로막고 있는 물 분자들이 신장 흐름에 의해 소산되며 고분자 사이의 약한 결정화(crystallization)가 일어나기 때문이다.⁽¹²⁾ Fig. 7에서 $\dot{\epsilon}$ 이 일정함에도 불구하고 $\eta_{e,app}$ 가 증가하는 부분을 볼 수 있다. 본 연구에서 수행된 실험에서 $\dot{\epsilon} = 20.4\text{--}24.5\text{ s}^{-1}$ 로 측정되었으며, 식(8)에 의해 $\lambda_E = 27.2\text{--}32.7\text{ ms}$ 로 계산

되어진다. 이는 무차원 변수 Ec^* 와 필라멘트 형상을 고려하여 식(7)의 data fitting을 통해 추출한 $\lambda_E = 30.8 \pm 0.3$ ms 값과 비교하여 이론과 실험 결과가 부합함을 보여준다. 이는 자체 제작한 고속카메라 기반 저비용 CaBER 시스템이 기존 레이저 기반 CaBER와 유사한 수준의 신뢰성을 가짐을 의미한다.

Strike time과 무관하게 $\dot{\epsilon}$ 에 따른 $\eta_{e,app}$ 는 동일하게 얻을 수 있다. 이는 Fig. 6의 결과와 더불어 strike time은 유체의 필라멘트 초기 직경에만 영향을 미칠 뿐 thinning profile의 변화는 주지 않는다는 것을 의미한다. 그러나 비뉴턴 유체는 $\dot{\epsilon}$ 에 따른 점도가 일정하지 않기 때문에 넓은 범위의 $\dot{\epsilon}$ 에서 점도가 측정되어야 할 필요가 있다. 따라서 $\eta_{e,app}$ 의 관점에서 strike time이 길어짐에 따라 추출할 수 있는 데이터가 줄어들고 한정적인 $\dot{\epsilon}$ 에서의 $\eta_{e,app}$ 를 얻게 된다. 이는 비뉴턴 유체의 점도측정에 적합하지 않다. 넓은 범위의 $\dot{\epsilon}$ 에서 $\eta_{e,app}$ 를 측정하기 위해서는 짧은 strike time을 고려하여야 한다. 따라서 상단 스테이지를 움직이는 고출력의 모터가 필수적이지는 않지만 정확한 데이터를 추출하기 위해 필요하다는 것을 알 수 있다.

4. 결론

본 연구는 고속카메라 기반 저비용 CaBER 시스템을 개발하고, 이를 이용하여 1×10^6 g/mol PEO 용액의 신장유변 특성을 분석하였다. 종래의 상용화된 고비용 CaBER 장비 없이도 점탄성 유체의 신장유변 특성을 측정할 수 있다는 것을 확인하였다. 개발된 CaBER를 이용한 신장유변물성 측정 실험을 통해 PEO 용액의 신장이완시간과 걸보기신장점도가 strike time에 무관함을 확인하였다. 이는 CaBER 시스템 구축 시 저출력의 모터를 사용해도 유변물성 측정이 가능함을 시사한다. 본 연구에서 수행된 strike time 변화에 따른 신장유변특성 변화 보고는 대표적인 점탄성 유체인 PEO 용액에 대하여 유효하며, wormlike micelle, cellulose, biopolymer 용액 등 다양한 점탄성 유체에 대해서는 추가적인 연구가 필요하나, CaBER 기반 신장유변 물성 측정 원리에서 thinning profile은 유체특성에 의해 자

체적으로 선택되기 때문에 다른 점탄성 유체에 대해서도 본 연구에서 확인한 점탄성유체의 신장유변 특성이 유효할 것으로 판단된다.

후 기

이 연구는 전남대학교 교내연구비, 산업통상자원부, 한국산업기술진흥원의 산학융합지구조성사업 (No.P0011931)과 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단-현장맞춤형 이공계 인재양성 지원사업의 지원을 받아 수행된 연구임 (No. 2019H1D8A1109673).

REFERENCE

- 1) Bhardwaj, A., Richter, D., Chellamuthu, M. and Rothstein, J. P., 2007, "The effect of pre-shear on the extensional rheology of wormlike micelle solutions", *Rheol. Acta*, Vol. 46, pp. 861-875.
- 2) Sentmanat, M., Wang, B. N. and McKinley, G. H., 2005, "Measuring the transient extensional rheology of polyethylene melts using the SER universal testing platform", *Journal of Rheology*, Vol. 49, pp. 585-606.
- 3) Rodd, L. E., Scott, T. P., Cooper-White, J. J. and McKinley, G. H., 2005, "Capillary Break-up Rheometry of Low-Viscosity Elastic Fluids", *Applied Rheology*, Vol. 15, pp. 12-27.
- 4) Arnolds, O., Buggisch, H., Sachsenheimer, D. and Willenbacher, N., 2010, "Capillary breakup extensional rheometry (CaBER) on semi-dilute and concentrated polyethyleneoxide (PEO) solutions", *Rheol. Acta*, Vol. 49, pp. 1207-1217.
- 5) McKinley, G. H. and Tripathi, A., 2000, "How to extract the Newtonian viscosity from capillary breakup measurements in a filament rheometer", *Journal of Rheology*, Vol. 44, pp. 653-670.
- 6) Miller, E., Clasen, C. and Rothstein, J. P., 2009, "The effect of step-stretch parameters on capillary breakup extensional rheology (CaBER) measurements", *Rheol. Acta*, Vol. 48, pp. 625-639.

- 7) Sachsenheimer, D., Hochstein, B., Buggisch, H. and Willenbacher, N., 2012, "Determination of axial forces during the capillary breakup of liquid filaments - the tilted CaBER method", *Rheol. Acta*, Vol. 51, pp. 909-923.
- 8) Anna, S. L. and McKinley, G. H., 2001, "Elasto-capillary thinning and breakup of model elastic liquids", *Journal of Rheology*, Vol. 45, pp. 115-138.
- 9) Entov, V. M. and Hinch, E. J., 1997, "Effect of a spectrum of relaxation times on the capillary thinning of a filament of elastic liquid", *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, Vol. 72, pp. 31-53.
- 10) Vadodaria, S. S. and English, R. J., 2016, "Extensional rheometry of cellulose ether solutions: flow instability", *Cellulose*, Vol. 23, pp. 339-355.
- 11) Clasen, C., 2010, "Capillary breakup extensional rheometry of semi-dilute polymer solutions", *Korea-Australia rheology journal*, The Korean Society of Rheology, Vol. 22, pp. 331-338.
- 12) Dunderdale, G. J., Davidson, S. J., Ryan, A. J. and Mykhaylyk, O. O., 2020, "Flow-induced crystallisation of polymers from aqueous solution", *Nature Communications*, Vol. 11, pp. 3372.