유변학의 개요

1. Introduction

- 유변학의 대상에 따른 분류

  - 고분자유변학 (Polymer rheology)
  - 현탁액 및 유탁액 유변학 (Suspension and Emulsion rheology)
  - 전기 및 자기 유변학 (Electro- and Magneto- rheology)
  - 식품유변학 (Food rheology)
  - 생체유변학 (Biorheology)
  - 화학유변학 (Chemorheology)
  - 윤활유변학 (Lubricant rheology)

고분자 용융체의 유동특성

- Shear thinning viscosity, $\eta(\dot{\gamma})$
- Normal stresses in shear, $T_{11} - T_{22} > 0$
- Time dependent relaxation modulus, *G(t)*: 점탄성
- Extensional thickening viscosity, $\eta_E(\dot{\varepsilon})$

Rotational rheometry는 drag flow를 이용하여 전단장하에서 이와 같은 유체의 점성, 수직응력 및 점탄성을 측정하는 기술이다

Rotational rheometry에서는 일반적으로 cone and plate형, parallel-plates형 및 concentric cylinder형의 기하학적인 구조를 갖는 측정장치를 이용하여 유변학적 물성을 측정한다.

2. 응력, 변형률, 구성방정식

- 유체에 작용하는 힘은 크게 body force와 surface force로 나뉜다.

  - Body force란 중력과 같이 물체의 질량에 작용하는 힘으로서 고르게 작용되므로 직접적으로 물체를 변형시키지는 않는다.

  - Surface force란 어떤 면에 작용하는 힘이다. Surface force는 물체의 변형(deformation)을 유도하는 힘으로서 shear stress나 pressure가 이에 해당된다.

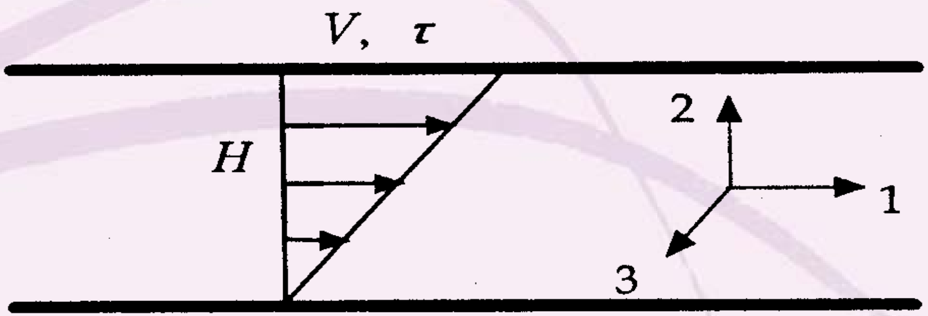
- 독립적인 3방향의 면에 작용하는 각각 3성분, 즉 9성분의 힘 (stress tensor)을 알면 임의의 방향에 작용하는 힘을 계산할 수가 있다.

$$\sigma = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{bmatrix} \quad (1)$$

- Material element에 작용하는 stress와 변형률과의 관계를 구성방정식 (constitutive equation)이라 한다. 구성방정식은 물체의 유동에 있어서 열역학에서의 온도-압력-부피간의 상태 방정식과 같은 역할을 하므로 유변학적인 상태방정식 (rheological equation of state)이라 부르기도 한다.

3. 전단유동에서의 유변물성

3.1 정상단순 전단유동에서의 유변물성



$$v_1 = \dot{\gamma} x_2$$

$$v_2 = v_3 = 0$$

V : 윗 평판 속도 v_i : i 방향 유체속도

그림 1. Schematic of steady simple shear flow.

- 점도 계수 (viscosity coefficient)

$$\eta = \tau_{12} / \dot{\gamma} \qquad (2)$$

- 제 1수직응력차 계수 **(first normal stress difference coefficient)**

$$\Psi_1 = (\tau_{11} - \tau_{22}) / \dot{\gamma}^2 \qquad (3)$$

- 제 2수직응력차 계수 **(second normal stress difference coefficient)**

$$\Psi_2 = (\tau_{22} - \tau_{33}) / \dot{\gamma}^2 \qquad (4)$$

3.2 뉴튼 유체

- 점도가 전단속도에 관계없이 일정
- 단순전단 유동장에서 수직응력이 나타나지 않음

$$\text{Shear strain} : \gamma = L/h \tag{5}$$

$$\text{Shear rate} : \dot{\gamma} = d\gamma/dt \tag{6}$$

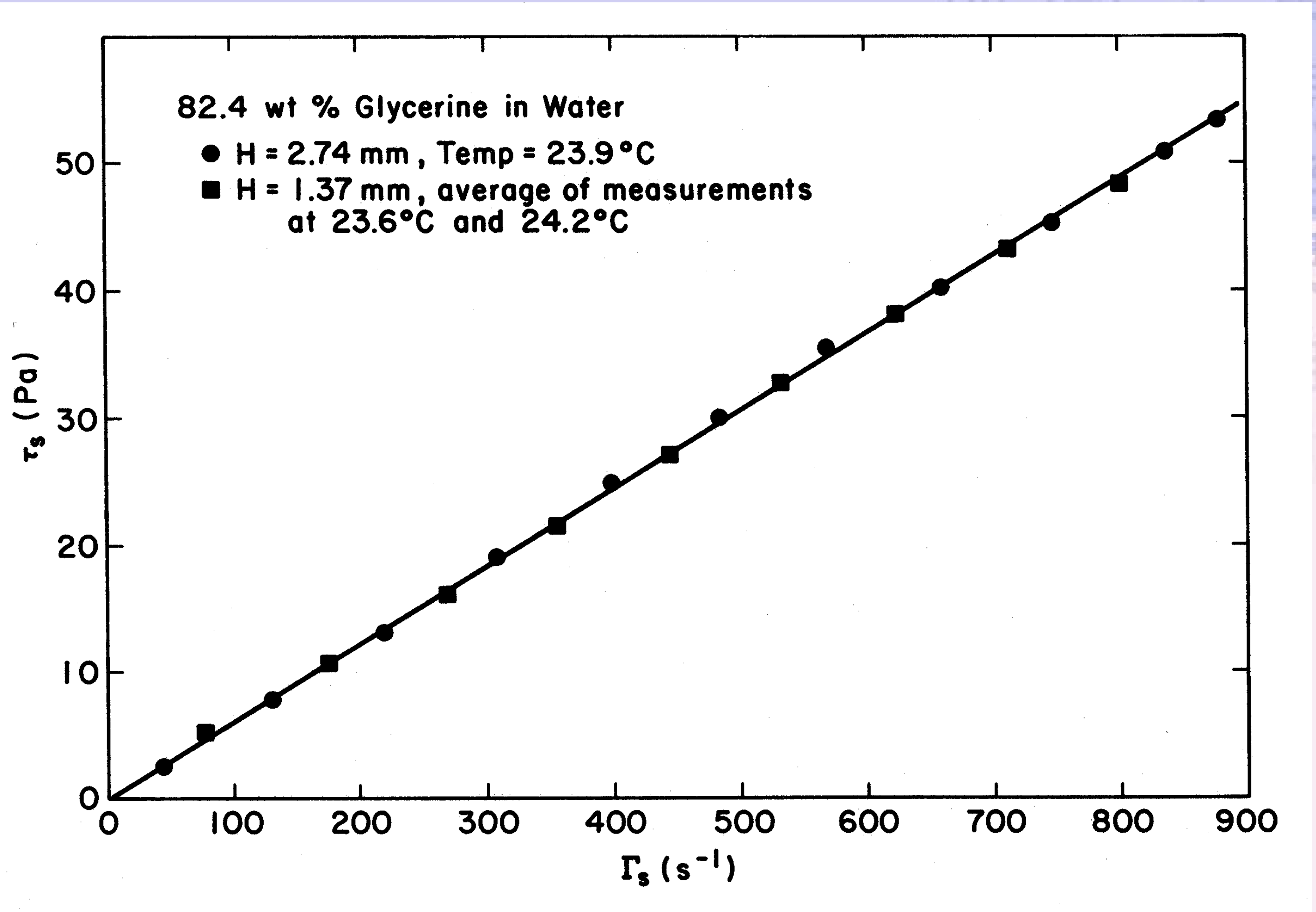


그림 2. 뉴튼 유체의 전단응력과 전단속도와의 관계(Denn, 1980).

3.3 비뉴튼 유체

1) 전단박화 (shear thinning) 유체

전단속도가 증가함에 따라 전단점도가 감소하는 유체

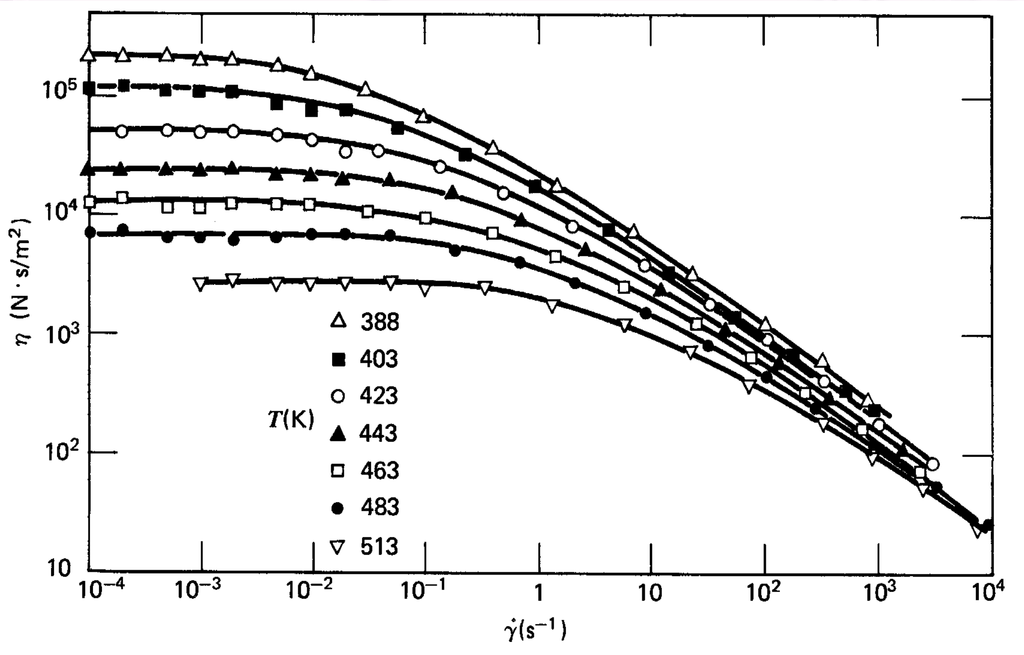


그림 3. LDPE의 서로 다른 온도에서의 점도(Bird *et al.*, 1987).

- 점도와 전단속도와의 관계

Cross equation:

$$\frac{\eta-\eta_\infty}{\eta_0-\eta_\infty}=\frac{1}{(1+(K\dot{\gamma})^m)} \quad (7)$$

Carreau model:

$$\frac{\eta-\eta_\infty}{\eta_0-\eta_\infty}=\frac{1}{(1+(K_1\dot{\gamma})^2)^{m_1/2}} \quad (8)$$

Power-law model:

$$\eta = K_2\dot{\gamma}^{n-1} \quad (9)$$

2) 전단후화 (shear thickening) 유체

전단속도가 증가함에 따라 전단점도가 함께 증가하는 유체

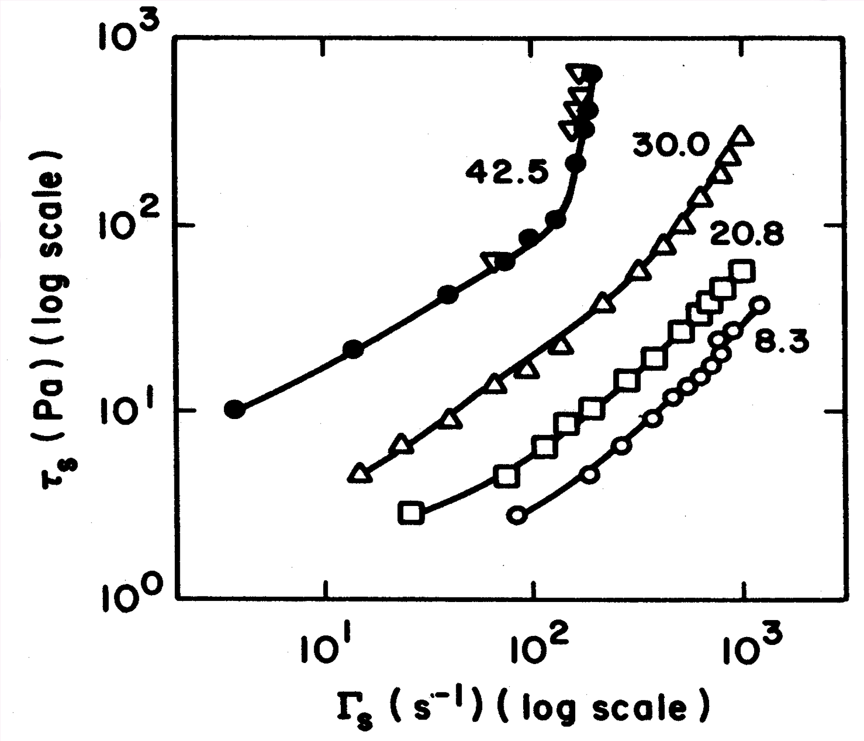


그림 4. 47.1% 설탕수용액에 titanium oxide를 첨가한 현탁액의 전단 응력과 전단속도와의 관계(Denn, 1980).

3) Bingham plastic 유체

유동이 일어나기 위하여 극복하여야 할 항복응력 (yield stress)을 지니고 있는 유체

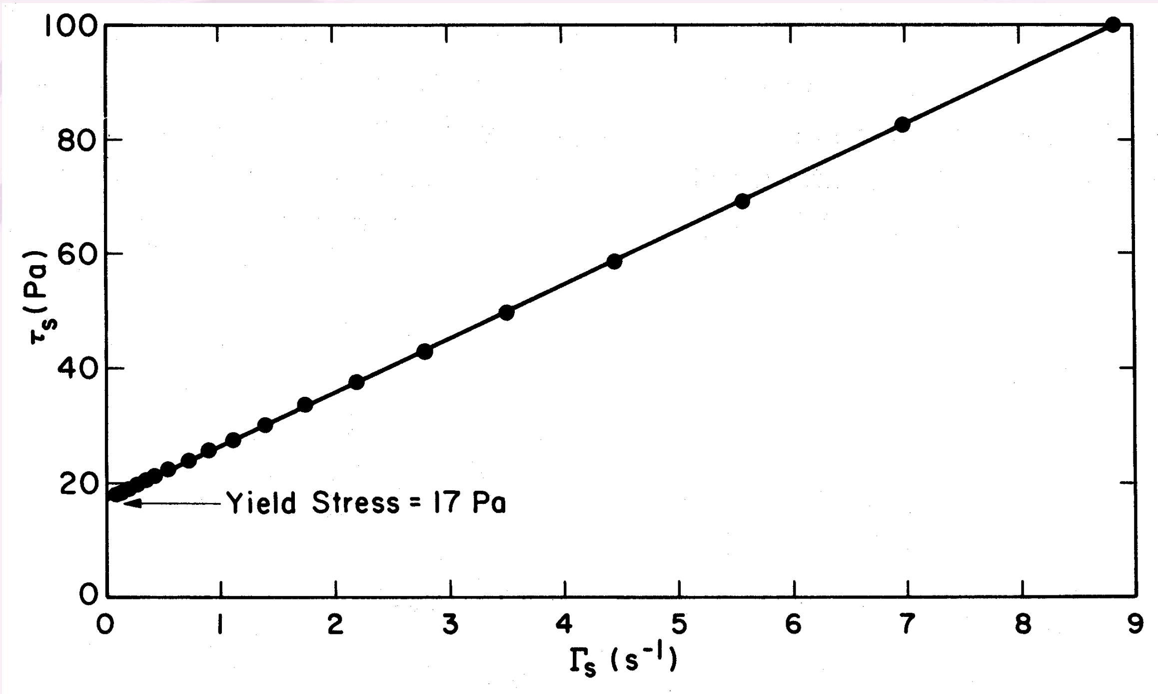


그림 5. 쇠고기 추출물의 전단응력과 전단속도와의 관계(Denn,1980).

4) 점탄성 (viscoelastic) 유체

점성과 탄성을 같이 나타나는 유체를 말하며, 대부분의 고분자 유체가 해당.
단순전단유동에서 전단응력 이외에 수직응력을 나타냄.

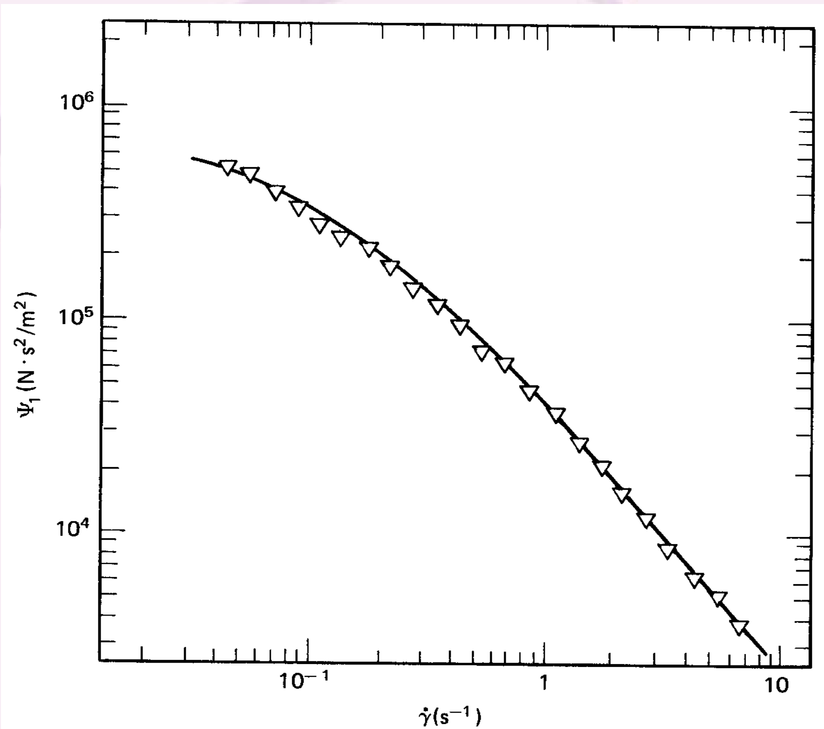


그림 6. LDPE의 first normal stress difference coefficient(Bird *et al.*, 1987).

5) 온도 영향

- 온도에 따라 고분자 용융체의 점도는 매우 민감
- 다른 온도에서의 점도와 shear rate의 관계
  → log-log graph 상에서 평행이동 (master curve) 가능

$$a_T = \frac{\eta_0(T)\,T_0\rho_0}{\eta_0(T_0)\,T\rho} \quad (10)$$

$$\eta_r = \eta(\dot{\gamma}, T)\frac{\eta_0(T_0)}{\eta_0(T)} \approx \frac{\eta(\dot{\gamma}, T)T_0}{a_T T} \quad (11)$$

$$\Psi_{1,r}(\dot{\gamma}, T_0) = \Psi_1 \frac{T_0}{a_T^2 T} \quad (12)$$

$$\dot{\gamma}_r = a_T \dot{\gamma} \quad (13)$$

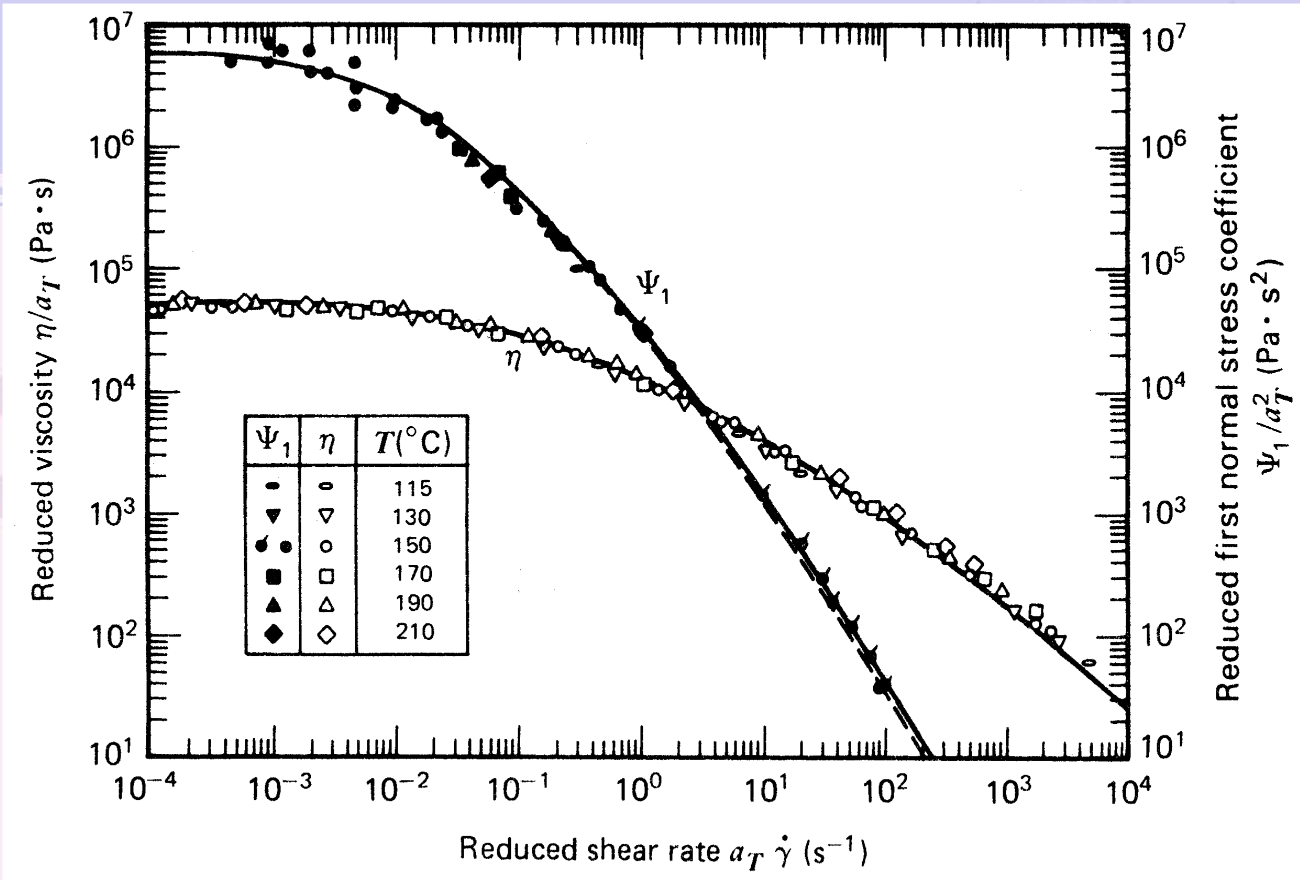


그림 7. LDPE의 점도와 제1차법선응력계수에 대한 master curve(Bird *et al.*, 1987).

3.5 비정상상태 전단유동에서의 유변물성

- stress growth on inception of steady shear flow

  어느 순간 (t=0)에 일정한 전단속도의 전단유동이 갑자기 시작되었을 때, 전단응력 및 수직응력이 시간에 따라 서서히 증가하여 정상상태 값에 도달하는 과정을 측정.

- stress relaxation after cessation of steady shear flow

  어느 순간 (t=0)에 정상상태의 전단유동을 갑자기 멈추었을때, 응력이 시간에 따라 어떻게 0으로 감소하여 이완하는가를 측정. 전단점도 및 제1수직응력계수의 시간에 따른 이완함수가 정의되어 사용. (Table.1)

Table 1. Material Fnctions in simple shear flow

Flow	Material Function	Defining Equation
1. Steady shear flow $\dot{\gamma} =$ constant	$\eta(\dot{\gamma})$ $\Psi_1(\dot{\gamma})$ $\Psi_2(\dot{\gamma})$	$\tau_{12} = \eta\dot{\gamma}$ $\tau_{11} - \tau_{22} = \Psi_1\dot{\gamma}^2$ $\tau_{22} - \tau_{33} = \Psi_2\dot{\gamma}^2$
2. Small amplitude oscillatory shear $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}^0 \cos \omega t$ $= \gamma^0 \omega \cos \omega t$	$\eta'(\omega)$ $\eta''(\omega)$ $G'(\omega) = \eta''\omega$ $G''(\omega) = \eta'\omega$	$\tau_{12} = \eta'\dot{\gamma}^0 \cos \omega t + \eta''\dot{\gamma}^0 \sin \omega t$ $\tau_{12} = G'\gamma^0 \sin \omega t + G''\gamma^0 \cos \omega t$
3. Stress growth upon inception of steady shear $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_0 \delta(t)$	$\eta^+(t, \dot{\gamma}_0)$ $\Psi_1^+(t, \dot{\gamma}_0)$ $\Psi_2^+(t, \dot{\gamma}_0)$	$\tau_{12} = \eta^+\dot{\gamma}_0$ $\tau_{11} - \tau_{22} = \Psi_1^+\dot{\gamma}_0^2$ $\tau_{22} - \tau_{33} = \Psi_2^+\dot{\gamma}_0^2$
4. Stress relaxation after cessation of steady shear $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_0[1 - \delta(t)]$	$\eta^-(t, \dot{\gamma}_0)$ $\Psi_1^-(t, \dot{\gamma}_0)$ $\Psi_2^-(t, \dot{\gamma}_0)$	$\tau_{12} = \eta^-\dot{\gamma}_0$ $\tau_{11} - \tau_{22} = \Psi_1^-\dot{\gamma}_0^2$ $\tau_{22} - \tau_{33} = \Psi_2^-\dot{\gamma}_0^2$
5. Stress relaxation after a sudden shearing displacement $\gamma = \gamma_0 \delta(t)$	$G(t, \gamma_0)$ $G_{\Psi_1}(t, \gamma_0)$	$\tau_{12} = G\gamma_0$ $\tau_{11} - \tau_{22} = G_{\Psi_1}\gamma_0^2$
6. Creep $\tau_{12} = \tau_0 \delta(t)$	$J(t, \tau_0)$	$\gamma(0, t) = J\tau_0$
7. Constrained recoil after steady shear flow $\tau_{12} = \tau_0[1 - \delta(t)]$	$\gamma_r(0, t, \tau_0)$ $\gamma_\infty(\tau_0)$ $J_e^0(\tau_0)$	$\gamma_r = \int_0^t \dot{\gamma}(t')dt'$ $\gamma_\infty = \lim_{t\to\infty} \gamma_r$ $\gamma_\infty = J_e^0(\tau_0)\tau_0$

* Adopted from Ref. 4.

- small amplitude oscillatory shear flow

속도장이 시간에 따라 주기적으로 변함

$$\begin{aligned}\tau_{12} &= \tau_0 \sin(\omega t + \delta) \\ &= G'\gamma_0 \sin \omega t + G''\gamma_0 \cos \omega t \\ &= \eta' \dot{\gamma}_0 \cos \omega t + \eta'' \dot{\gamma}_0 \sin \omega t\end{aligned} \quad (14)$$

$$G' = \omega\eta'' \;, \quad G'' = \omega\eta' \;, \quad \tan\delta = G''/G' \quad (15)$$

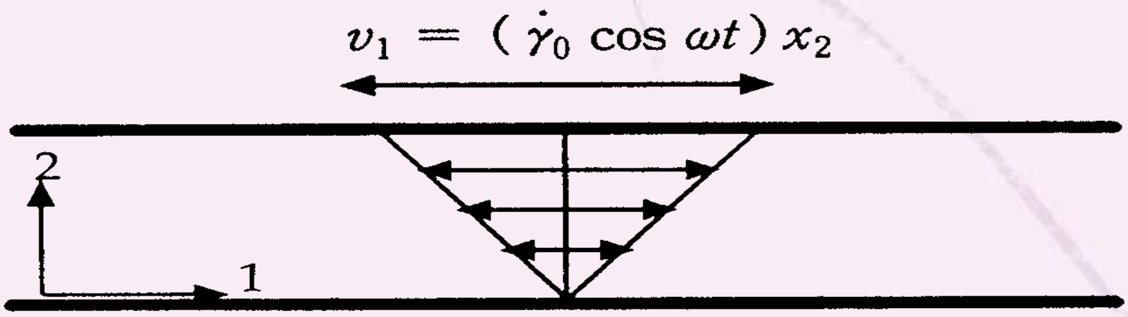


그림 8. Schematic of small amplitude oscillatory shear flow

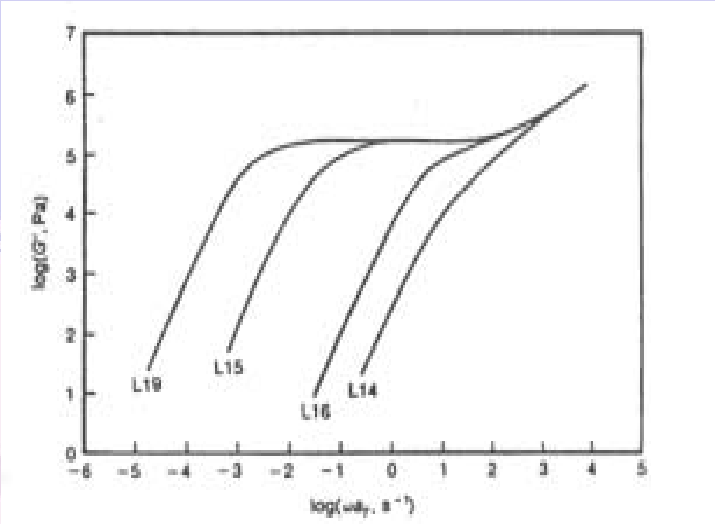


그림 9. Storage modulus versus reduced frequency for 4 narrow molecular weight distribtion polystyrenes having M_w Values of: L14, 2.89 X 10^4, L16, 5.87 X 10^4, L15, 2.15 X 10^5, L19, 5.13 X 10^5. The reference temperature is 160°C.

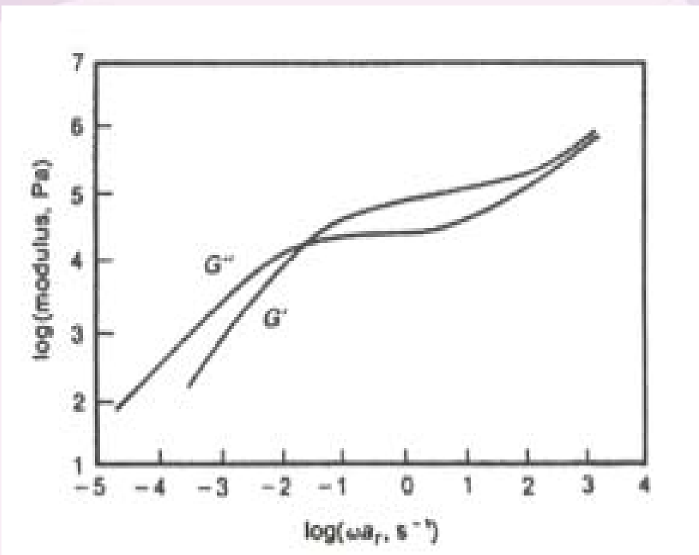


그림 10. Storage and loss moduli for a polystyrene sample having M_w = 3.13 X 10^5 and M_w/M_n = 1.8.

3.6 유변물성 사이의 실험적 관계식

Cox-Merz rule:

$$\eta(\dot{\gamma}) = |\eta^*(\omega)|_{\omega=\dot{\gamma}} \qquad (16)$$

Laun's rule:

$$\Psi_1(\dot{\gamma}) = \frac{2\eta''(\omega)}{\omega}\left[1+\left(\frac{\eta''}{\eta'}\right)^2\right]^{0.7}\Bigg|_{\omega=\dot{\gamma}} \qquad (17)$$

Gleissel's mirror rule:

$$\eta(\dot{\gamma}) = |\eta^+(t)|_{t=1/\dot{\gamma}} \qquad (18)$$

$$\Psi_1(\dot{\gamma}) = |\Psi_1^+(t)|_{t=k/\dot{\gamma}}, \quad 2.5 \le k \le 3 \qquad (19)$$