

## 폴리에틸렌옥사이드 수용액의 동적 점탄성

송기원<sup>†</sup> · 배준용 · 장갑식 · 노동현 · 박영훈\* · 이치호\*\*

부산대학교 공과대학, \*순천대학교 공과대학, \*\*부산대학교 약학대학  
(1999년 8월 17일 접수)

## Dynamic Viscoelastic Properties of Aqueous Poly(Ethylene Oxide) Solutions

Ki-Won Song<sup>†</sup>, Jun-Woong Bae, Gap-Shik Chang, Dong-Hyun Noh,  
Yung-Hoon Park\* and Chi-Ho Lee\*\*

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

\*College of Engineering, Suncheon National University, Chonnam 540-742, Korea

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

(Received August 17, 1999)

**ABSTRACT**—Using a Rheometrics Fluids Spectrometer (RFS II), the dynamic viscoelastic properties of aqueous poly(ethylene oxide) (PEO) solutions in small amplitude oscillatory shear flow fields have been measured over a wide range of angular frequencies. The angular frequency dependence of the storage and loss moduli at various molecular weights and concentrations was reported in detail, and the result was interpreted using the concept of a Deborah number  $De$ . In addition, the experimentally determined critical angular frequency at which the storage and loss moduli become equivalent was compared with the calculated characteristic time (or its inverse value), and their physical significance in analyzing the dynamic viscoelastic behavior was discussed. Finally, the relationship between steady shear flow and dynamic viscoelastic properties was examined by evaluating the applicability of some proposed models that describe the correlations between steady flow viscosity and dynamic viscosity, dynamic fluidity, and complex viscosity. Main results obtained from this study can be summarized as follows: (1) At lower angular frequencies where  $De < 1$ , the loss modulus is larger than the storage modulus. However, such a relation between the two moduli is reversed at higher angular frequencies where  $De > 1$ , indicating that the elastic behavior becomes dominant to the viscous behavior at frequency range higher than a critical angular frequency. (2) A critical angular frequency is decreased as an increase in concentration and/or molecular weight. Both the viscous and elastic properties show a stronger dependence on the molecular weight than on the concentration. (3) A characteristic time is increased with increasing concentration and/or molecular weight. The power-law relationship holds between the inverse value of a characteristic time and a critical angular frequency. (4) Among the previously proposed models, the Cox-Merz rule implying the equivalence between the steady flow viscosity and the magnitude of the complex viscosity has the best validity. The Osaki relation can be regarded to some extent as a suitable model. However, the DeWitt, Pao and Huseby-Blyler models are not applicable to describe the correlations between steady shear flow and dynamic viscoelastic properties.

**Keywords**—Aqueous PEO solutions, Dynamic viscoelastic properties, Steady shear flow properties, Deborah number, Critical angular frequency, Characteristic time, Cox-Merz rule

생명체내에 존재하는 점액(mucus)은 다량의 수분을 함유하고 있어 점막(mucoous membrane)의 건조를 방지하는 역할을 하는 물질로서 그 종류로는 타액, 콧물, 땀, 기관지 점액, 관절 점액 등이 있다. 이러한 점액은 높은 점성을 가지며 겔상으로 존재한다. 또한 단순히 고점성을 나타낼 뿐만 아니라 응력을 제거하면 본래의 형태로 되돌아가려고 하는 형태회복성 즉 탄성적 성질을 공유한 점탄성 물질(viscoelastic material)이다. 이와 같은 특성으로 인해 기관지 점액은 섬모

(cilia)에 대해 부드러운 고체처럼 거동하여 가래의 형태로 반출될 수 있고, 관절 점액은 운동속도에 따라 액체 또는 고무상 탄성체와 같은 특성을 보이며 관절들의 부드럽고 섬세한 운동과 충격 흡수제의 역할을 훌륭히 해낼 수 있다.

제약산업에서 농화제, 응집제, 현탁화제, 지속화제, 점착제, 약물전달제 등의 용도로 널리 이용되는 폴리에틸렌 옥사이드[poly(ethylene oxide) : 이하 PEO로 약기함]는 이러한 점액상으로 주로 사용되고 있다.<sup>1,2)</sup> PEO는 올리고머(oligomer)에서 분자량이  $8 \times 10^6$  정도의 초고중합체에 이르기까지 공업적 제도가 가능한 대표적인 수용성 선형 고분자(water-soluble linear polymer)로서 물 이외에도 여러 종류의 유

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

기용매에 용해되며 높은 겔화능력 및 낮은 독성을 갖고 있고 오랜 기간에 걸쳐 부패하지 않으므로 의약품, 화장품, 식품, 제지, 섬유공업 등에서 기능첨가제의 역할로 광범위하게 이용되고 있다.<sup>3)</sup>

이와 같이 PEO는 독특한 성질 및 광범위한 응용성을 갖고 있기 때문에 과거부터 여러 연구자들에 의해 그 유변학적 특성(rheological properties) 또는 점탄성적 성질(viscoelastic properties)이 연구되어 왔으며,<sup>4,16)</sup> 용액 상태의 PEO를 대상으로 한 기존의 대표적 연구내용에 대해서는 전보<sup>17)</sup>에서 그 개요를 정리한 바 있다.

PEO가 제약산업에 이용되는 대표적인 실례로서 비강(nasal cavity)으로 약물을 투여하는 경우 약물전달제로 사용된다. 이때 비강을 통한 약물의 흡수는 구강으로 복용할 때보다 흡수성 및 생체이용률(bioavailability)이 우수하지만 점액내정화계(mucociliary clearance system)의 존재로 인한 약물의 비강내 잔류시간(intranasal residence time)이 짧아지므로 이 문제를 해결하기 위한 노력이 계속되고 있다. 비강 내부의 점액정화는 10~20 Hz 정도의 각주파수로 계속적으로 타격을 가하는 섬모와 그 주위를 둘러싸고 있는 점탄성 점액층의 상호작용으로 일어난다. 이러한 이유로 점액의 정화속도는 유체의 에너지 변화를 다룬 역학적 특성과 유체 유동 및 변형의 관계를 나타내는 유변학적 특성에 대한 복합적인 상호작용과 밀접한 관련이 있다. 따라서 PEO의 유변학적 성질은 점액정화의 주된 결정요소가 되므로 비강으로 사용되는 약제의 효과적인 사용을 위해서는 이에 대한 이해가 필수적이라고 할 수 있다.

이와 같은 물질의 유변학적 특성을 평가하기 위하여 크게 정상유동특성(steady shear flow properties) 및 동적 점탄성(dynamic viscoelastic properties)을 측정하는 방법이 시도되고 있다.

정상유동특성은 정상전단유동장(steady shear flow fields)에서 나타나는 물질의 정상류점도 또는 전단응력의 전단속도 의존성을 의미한다. 의약품의 제조·가공공정에 있어서 주약물은 큰 크기와 빠른 속도의 변형을 받게 되므로 높은 전단속도 영역에서의 유동거동은 공정특성을 이해함에 있어서 대단히 중요하다.<sup>18)</sup> 그러나 정상전단유동이 주어질 경우 높은 전단속도하에서는 측정되는 물질의 구조파괴가 불가피하여 측정장비의 특성치로부터 복잡한 물질의 순수한 유변학적 성질을 유도해 내지 못하는 경우에 종종 직면하게 된다.<sup>19)</sup> 또한 전단속도가 높은 경우 내부구조의 파괴뿐만 아니라 시료의 전단발열(shear heating) 또는 열화(degradation)로 인하여 정상유동특성의 파악이 불가능한 경우도 발생한다.<sup>20)</sup>

한편 동적 점탄성은 내부구조를 파괴시키지 않을 정도의

작은 진폭의 주기적 진동전단유동장(oscillatory shear flow fields)에서 발생하는 물질의 선형 점탄성 거동(linear viscoelastic behavior)을 각주파수의 변화에 대해 조사하는 것이다. 이로부터 반고형 제제의 입자응집구조 분쇄, 겔의 망상구조 파괴, 고분자의 얽힘구조 붕괴 등과 같은 물질의 내부구조 파괴를 일으키지 않을 정도로 작은 크기의 변형하에서 발생하는 유동특성을 해석할 수 있다.<sup>21-30)</sup> 예를 들어 응고된 혈액의 동적 점탄성을 측정하면 일반적인 정상유동특성만으로는 알아낼 수 없는 점성적 성질과 탄성적 성질을 동시에 파악할 수 있다. 무릎관절 점액의 동적 점탄성을 조사해 보면 비교적 높은 각주파수 영역에서는 액체로 취급할 수 없는 연한 탄성체적 특성이 나타나며, 이로부터 무릎관절 점액이 충격 흡수제의 역할을 하게 되는 메커니즘을 이해할 수 있다. 또한 경관(cervix) 점액의 동적 점탄성 실험을 통해 경관 점액의 구조, 분자량 및 완화기구 등을 파악할 수 있다.

이와 같이 동적 점탄성 측정은 정상유동특성만으로는 파악할 수 없는 물질의 유동특성을 평가할 수 있는 장점이 있다. 나아가서 이들 양자간의 상관성이 파악되면 정상유동특성 파악이 불가능한 경우 작은 크기의 진폭범위에서 측정되는 동적 점탄성(선형 거동)으로부터 정상유동특성(비선형 거동)을 예측할 수 있는 방법을 제시할 수도 있다.

본 연구의 목적은 PEO 수용액의 동적 점탄성 거동을 체계적으로 규명함과 동시에 정상유동특성과의 상관관계를 파악함에 있다. 이를 위해 점탄성 유체 전용의 회전형 레오메트리 시스템을 사용하여 여러 가지 분자량과 농도를 갖는 PEO 수용액에 대해 소진폭 전단유동장에서 동적 점탄성적 성질을 광범위한 각주파수 영역에서 측정하였다. 본 논문에서는 이들 측정결과로부터 농도와 분자량에 따른 저장탄성률 및 손실탄성률의 각주파수 의존성을 상세히 보고하고, 점탄성 물질의 특성시간과 측정시간의 비로서 정의되는 Deborah Number의 개념을 도입하여 그 결과를 설명하였다. 그리고 저장탄성률과 손실탄성률이 서로 일치하는 임계 각주파수와 계산에 의해 구해진 특성시간(또는 그 역수)을 상호 비교하고, 이들이 동적 점탄성 거동 해석에 있어서 지니는 물리적 의미에 대해 고찰하였다. 나아가서 정상류점도와 동적점도, 동적 유동성 또는 복소점도와 상관관계를 제시한 몇 가지 모델을 채택하여 이들 모델의 적용성을 비교·검증함으로써 정상유동특성과 동적 점탄성간의 상관관계에 대해 검토하였다.

## 동적 점탄성 이론<sup>31-33)</sup>

선형 거동을 나타내는 소진폭 전단유동장(small amplitude

oscillatory shear flow fields)에서의 동적 점탄성 측정시 물질에 부여되는 스트레인  $\gamma(t)$ 는 다음과 같이 시간에 대한 정현적 진동함수(sinusoidal oscillatory function)의 형태로 표기될 수 있다.

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t) \tag{1}$$

여기서  $\gamma_0$ 는 스트레인 진폭(strain amplitude),  $\omega$ 는 각주파수(angular frequency),  $t$ 는 시간이다.

전단속도  $\dot{\gamma}(t)$ 는 (1)식을 시간에 대해 미분하면 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\dot{\gamma}(t) = \gamma_0 \omega \cos(\omega t) = \dot{\gamma}_0 \cos(\omega t) \tag{2}$$

여기서  $\dot{\gamma}_0$ 는 전단속도의 진폭(shear rate amplitude)이다.

물질에 부여되는 스트레인 진폭  $\gamma_0$ 가 매우 작은 경우 전단응력  $\sigma(t)$ 은 다음과 같은 Boltzmann의 중첩원리(superposition principle)를 만족한다.

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^t G(t-t') \dot{\gamma}(t') dt' \tag{3}$$

여기서  $G(t-t')$ 은 응력완화 탄성률(shear stress relaxation modulus)이다.

따라서 (2)식을 (3)식에 대입함으로써 다음과 같은 관계식을 얻을 수 있다.

$$\sigma(t) = \gamma_0 [G'(\omega) \sin(\omega t) + G''(\omega) \cos(\omega t)] \tag{4}$$

여기서  $G'(\omega)$ 는 저장탄성률(storage modulus),  $G''(\omega)$ 는 손실탄성률(loss modulus)이라고 한다.

점탄성체의 경우 전단응력은 물질에 가해지는 스트레인에 대해 위상각의 차이를 갖게 되며 이는 다음과 같이 기술할 수 있다.

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) = \sigma_0 \cos \delta \sin \omega t + \sigma_0 \sin \delta \cos \omega t \tag{5}$$

여기서  $\sigma_0$ 는 응력의 진폭(shear stress amplitude),  $\delta$ 는 스트레인과 응력 사이의 위상각(phase angle)이다.

(4)식과 (5)식을 비교하면 저장탄성률  $G'(\omega)$  및 손실탄성률  $G''(\omega)$ 은 각각 다음과 같이 스트레인과 응력의 진폭비  $\sigma_0/\gamma_0$ 와 위상각  $\delta$ 를 사용하여 나타낼 수 있다.

$$G'(\omega) = (\sigma_0/\gamma_0) \cos \delta \tag{6}$$

$$G''(\omega) = (\sigma_0/\gamma_0) \sin \delta \tag{7}$$

이때 외부로부터 부여된 에너지를 물질내에 완전하게 저장하는 순수 탄성체의 경우 위상각은  $\delta=0^\circ$ 이며, 반면에 완전히 열로 소산되어 에너지의 손실이 발생하는 순수 점성체의 경우 위상각은  $\delta=90^\circ$ 가 된다. 따라서 점탄성 물질은  $0^\circ < \delta < 90^\circ$  사이의 위상각을 갖게 되며, 이로부터  $G'(\omega)$  및  $G''(\omega)$ 을 각각 저장탄성률 및 손실탄성률이라고 명명한 이유를 이해할 수 있다.

한편 수학적 취급상의 편의를 도모하기 위하여 저장탄성률 및 손실탄성률을 다음과 같이 정의되는 복소탄성률  $G^*(\omega)$ 의 실수부(real component)와 허수부(imaginary component)로 분리하여 기술할 수 있다.

$$G^*(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega) \tag{8}$$

이 경우 복소탄성률의 크기(절대치)  $|G^*(\omega)|$ 는 다음 관계식에 의해 구해질 수 있다.

$$|G^*(\omega)| = \sigma_0/\gamma_0 = \sqrt{[G'(\omega)]^2 + [G''(\omega)]^2} \tag{9}$$

소진폭 전단유동장에서의 동적 점탄성을 나타내는 또 다른 물리량으로는 점도의 단위를 갖는 물질함수인 동적점도(dynamic viscosity)  $\eta'(\omega)$  및 out-of-phase점도  $\eta''(\omega)$ 가 있으며 이들 함수는 다음과 같은 관계식을 만족한다.

$$\sigma(t) = \dot{\gamma}_0 [\eta'(\omega) \cos(\omega t) + \eta''(\omega) \sin(\omega t)] \tag{10}$$

여기서 동적점도와 out-of-phase점도는 각각 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\eta'(\omega) = (\sigma_0/\dot{\gamma}_0) \sin \delta = G''(\omega)/\omega \tag{11}$$

$$\eta''(\omega) = (\sigma_0/\dot{\gamma}_0) \cos \delta = G'(\omega)/\omega \tag{12}$$

또한 이 경우 복소 점도  $\eta^*(\omega)$  및 그 크기(절대치)  $|\eta^*(\omega)|$ 는 다음과 같다.

$$\eta^*(\omega) = \eta'(\omega) - i\eta''(\omega) \tag{13}$$

$$|\eta^*(\omega)| = \sigma_0/\dot{\gamma}_0 = \sqrt{[\eta'(\omega)]^2 + [\eta''(\omega)]^2} = |G^*(\omega)|/\omega \tag{14}$$

## 정상유동특성과 동적 점탄성의 상관관계 모델

비선형 거동을 나타내는 정상유동특성의 전단속도 의존성과 선형 거동을 나타내는 동적 점탄성의 각주파수 의존성 간에 유사성이 존재함을 최초로 시사한 것은 Padden과 DeWitt<sup>34)</sup> 및 Philippoff<sup>35)</sup>의 연구로부터 비롯된다. 이들은 대카린을 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 Padden과 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  $\omega J''(\omega)$ 의 관계 및 제1차 범선응력차  $N_1(\dot{\gamma})$  또는 그 계수  $\Psi_1(\dot{\gamma})$ 에 대한 저장탄성을  $G'(\omega)$ 의 관계로 대별할 수 있다.

DeWitt<sup>36)</sup>는 자극이 주어진 유체의 스트레인과 변형속도에 의한 효과들의 중첩이라는 고전적인 Maxwell 모델의 가정을 기본으로 하여 Weissenberg 효과<sup>37)</sup>를 이론적으로 접근하는 과정에서 다음과 같은 관계식을 유도하였다.

$$\eta(\dot{\gamma}) = \eta'(\omega) \quad \text{at } \dot{\gamma} = \omega \quad (15)$$

(15)식은 전단속도와 각주파수의 등가성을 인정할 때 동적점도는 정상류점도와 일치함을 의미한다.

Pao<sup>38,39)</sup>는 동시회전성 좌표계(corotational coordinate system)에서 변형회복(recoverable strain)과 응력은 선형적인 텐서관계에 있고, 또한 응력의 ij성분이 고정된 수직계(fixed orthonormal system)에서의 변형회복의 kl성분에 무관하다는 가정하에서 다음과 같은 관계식을 이론적으로 유도하였다.

$$\eta(\dot{\gamma}) = 1/\omega J''(\omega) = \eta'(\omega)[1 + \cos^2 \delta] \quad \text{at } \dot{\gamma} = \omega \quad (16)$$

여기서  $J''(\omega)$ 는 손실 컴플라이언스(loss compliance)이며,  $\cot \delta = G'(\omega)/G''(\omega)$ 을 나타낸다. 이러한 Pao의 이론식은 전단속도와 각주파수를 등가로 두었을 때 동적유동성  $\omega J''(\omega)$ 의 역수가 정상류점도와 서로 일치함을 의미한다.

또한 Huseby와 Blyler<sup>40)</sup>는 Pao의 이론을 바탕으로 하여 선형 폴리에틸렌 용융물의 세관내 유동 실험 결과로부터 더

음과 같은 수정된 관계식을 제시하였다.

$$\eta(\dot{\gamma}) = \eta'(\omega)[1 + 2\cot^2 \delta] \quad \text{at } \dot{\gamma} = \omega \quad (17)$$

한편 Osaki 등<sup>41,42)</sup>은 다양한 분자량과 농도의 폴리스티렌 용액에 대한 정상유동거동 및 정상유동 정지후의 응력감소 거동 관찰결과로부터 Pao의 이론식을 수정하여 다음과 같은 관계식을 제시하였다.

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

Cox와 Merz<sup>43)</sup>는 두 종류의 폴리스티렌 용융물에 대해 정상류점도는 모세관 압출레오메터로, 동적점도는 동심 실린더 기구로 측정하여 Markovitz 식에 의해 복소점도를 구하여 다음과 같은 경험식을 제시하였다.

$$\eta(\dot{\gamma}) = |\eta^*(\omega)| \quad \text{at } \dot{\gamma} = \omega \quad (19)$$

(19)식은 전단속도와 각주파수의 등가성을 인정할 때 정상류점도는 복소점도의 절대치와 일치함을 의미한다. 이후 Cox-Merz 관계식은 여러 연구자들<sup>44-47)</sup>에 의해 그 적용성이 인정되어 오늘날 Cox-Merz 법칙으로 발전하였다.

본 연구에서는 PEO 수용액의 정상유동특성(비선형 거동)과 동적 점탄성(선형 거동)간의 상관관계를 검토하기 위하여 본 장에서 설명한 DeWitt의 이론식 [(15)식], Pao의 이론식 [(16)식], Huseby-Blyler 관계식 [(17)식], Osaki 등의 관계식 [(18)식] 및 Cox-Merz 법칙 [(19)식]을 모두 채택하였다. 그리고 정상유동특성 및 동적 점탄성 측정 결과로부터 정상류 점도와 동적점도, 동적 유동성 또는 복소점도간의 상관관계를 제시한 이들 다섯 가지 관계식의 적용성을 비교·검증하였다. 이때 정상유동특성 데이터로는 이전에 보고한 논문<sup>17)</sup>에서 얻어진 결과를 사용하였다.

## 실험방법

### 시료(PEO 수용액)

실험에 사용한 고분자 시료는 Aldrich Chemical Co. (USA)에서 시판되는 중량평균분자량  $M_w = 9 \times 10^5, 2 \times 10^6, 4 \times 10^6$  및  $5 \times 10^6$ 의 PEO를 선정하였다. PEO는 구조적으로 유동성이 있는 선형 분자쇄를 갖고 있으므로 고분자 액체 특유의 유동특성과 분자구조와의 관계를 설명하기 위한 단순모델로서의 취급이 가능하다.<sup>48)</sup> 본 연구에서는 증류수를 용매로 사용하여 농후용액을 제조하였으며, Table I은 실험에 사용한

**Table I** — Preparation of Aqueous PEO Solutions

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

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 기간은 4주 정도이므로<sup>12)</sup> 이 기간 이내에 모든 실험을 완료하였다.

PEO의 분자량과 용액농도의 곱에 대한 영전단점도(zero-shear viscosity)의 기울기는 3.9 정도의 값을 나타내었다.<sup>17)</sup> 따라서 본 연구에서 사용한 PEO 수용액은 용액내 분자쇄간의 얽힘(entanglement)이 존재하는 농후용액으로 취급할 수 있다.

**측정 시스템**

PEO 수용액의 동적 점탄성 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 토오크 측정치로부터 검출해 냄으로서 정상유동 특성 및 동적 점탄성을 평가하는 측정장비(토오크 측정범위 : 0.002~100 gf·cm)로서 그 기능 및 특징에 관해서는 별도의 문헌<sup>13)</sup>에서 상세히 설명하였다.

**측정방법 및 실험조건**

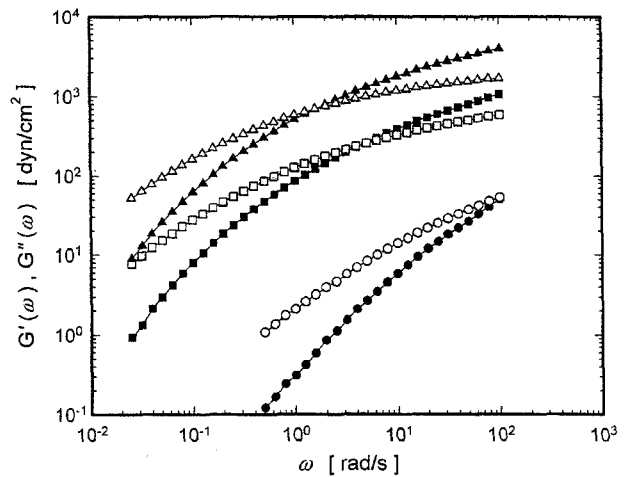
동적 점탄성의 각주파수 의존성을 파악하기 위해 일정한 스트레인 진폭  $\gamma_0$ 을 유지하면서 시간 t에 따라 각주파수가  $\omega = \omega(t)$ 로 점차 증가하는  $\gamma = \gamma_0 \sin \omega t$ 의 정현적 진동 전단변형을 시료에 부가하여 그 응답을 측정하였다. 이 때 각주파수는  $\omega = 0.025 \sim 100$  rad/s의 범위에서 대수 스케일(logarithmic scale)에 따라 단계적으로 증가시켰으며, 진동 전단변형의 크기는 PEO 수용액의 선형거동이 인정되는 작은 크기의 스트레인 진폭  $\gamma_0 = 20\%$ 를 부여하였다.

레오메트리 시스템 측정부의 기하학적 형상으로는 반경 R=25 mm, 원추각  $\beta = 0.04$  rad의 원추원판형(cone-and-plate type)을 사용하였으며, 측정시 원추와 원판과의 간격은 0.05 mm로 일정하게 유지하였다. 측정 온도는 모든 실험조건에서 20°C로 설정하였으며 시료가 온도 평형상태에 도달하였음을 확인한 후 측정을 개시하였다.

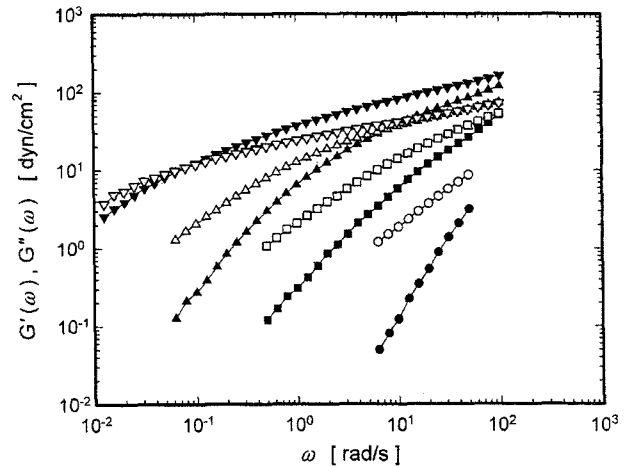
**결과 및 고찰**

**동적 점탄성의 각주파수 의존성**

Figure 1 및 Figure 2는 각각 여러 농도와 분자량의



**Figure 1**—Storage and loss moduli vs. angular frequency for aqueous PEO solutions (Mw=2×10<sup>6</sup> with different concentrations). Key : ● ; G'(ω) 1 wt%, ○ ; G''(ω) 1 wt%, ■ ; G'(ω) 3 wt%, □ ; G''(ω) 3 wt%, ▲ ; G'(ω) 5 wt%, △ ; G''(ω) 5 wt%.



**Figure 2**—Storage and loss moduli vs. angular frequency for 1 wt% aqueous PEO solutions with different molecular weights. Key : ● ; G'(ω) Mw=9×10<sup>5</sup>, ○ ; G''(ω) Mw=9×10<sup>5</sup>, ■ ; G'(ω) Mw=2×10<sup>6</sup>, □ ; G''(ω) Mw=2×10<sup>6</sup>, ▲ ; G'(ω) Mw=4×10<sup>6</sup>, △ ; G''(ω) Mw=4×10<sup>6</sup>, ▼ ; G'(ω) Mw=5×10<sup>6</sup>, ▽ ; G''(ω) Mw=5×10<sup>6</sup>.

PEO 수용액에 대해 선형성을 인정할 수 있는 작은 크기의 스트레인 진폭  $\gamma_0=20\%$ 를 부여하였을 경우 각주파수  $\omega$ 에 따른 저장탄성률  $G'(\omega)$  및 손실탄성률  $G''(\omega)$ 의 변화를 나타낸 것이다. 낮은 각주파수 영역에서는 손실탄성률이 저장탄성률보다 크게 나타나며, 각주파수가 증가할수록 이들은 점차로 증가한다. 각주파수에 따른 증가폭은 손실탄성률에 비해 저장탄성률이 보다 크게 나타나며, 높은 각주파수 영역에서는 저장탄성률이 손실탄성률보다 큰 값을 갖는다. 또한 두 그림을 비교해 보면 농도가 증가할수록 각주파수에 따른 저장탄성률과 손실탄성률의 증가거동은 서로 유사한 경향을 나타내나(Figure 1), 분자량이 증가하면 각주파수에 따른 양자의 증가거동은 그 기울기가 점차로 완만해지고 있다(Figure 2). 이로부터 각주파수에 따른 저장탄성률과 손실탄성률의 증가거동은 농도보다는 분자량의 영향을 더욱 크게 받는다는 것을 알 수 있다. 그리고 농도 또는 분자량이 증가할수록 저장탄성률과 손실탄성률이 서로 동일한 값을 갖는 임계 각주파수는 점차 낮은 각주파수 영역으로 이동한다.

저장탄성률은 외부로부터 부여된 에너지가 고분자 용액의 분자쇄내에 저장되는 정도에 비례하며 손실탄성률은 열로 소산되는 정도에 비례하므로 전자는 탄성적 성질, 후자는 점성적 성질을 각각 나타낸다. 따라서 각주파수에 따른 저장탄성률의 증가폭이 손실탄성률의 증가폭보다 큰 경우에는 각주파수가 증가할수록 고분자 용액의 탄성적 성질이 차지하는 비중이 점차로 증가함을 의미한다. 즉 Figure 1 및 Figure 2의 결과로부터 임계 각주파수 이하의 낮은 각주파수 영역에서는 점성적 성질이 우세하지만, 임계 각주파수 이상의 높은 각주파수 영역에서는 탄성적 성질이 지배적으로 작용함을 알 수 있다.

각주파수에 따른 점성 및 탄성적 성질의 변화를 보다 명확히 파악하기 위하여 저장탄성률에 대한 손실탄성률의 비로서 정의되는 손실정점(loss tangent)  $\tan \delta=G''(\omega)/G'(\omega)$ 을 조사해 보았다. Figure 3 및 Figure 4는 각각 Figure 1 및 Figure 2와 동일한 조건의 PEO 수용액에 대해 각주파수에 따른  $\tan \delta$ 의 변화를 도시한 것이다. 각 그림에서 점선으로 표시된 기준선은  $\tan \delta=1$ 에 해당되는 부분을 나타낸 것이다.  $\tan \delta=1$ 인 경우에는 저장탄성률과 손실탄성률이 서로 동일한 값을 갖게 되며 이때에는 고분자 액체의 점성적 성질과 탄성적 성질이 서로 균등하게 나타난다. 그리고  $\tan \delta>1$ 이면 점성적 성질이 우세하며, 반대로  $\tan \delta<1$ 이면 탄성적 성질이 우세하게 작용한다. 각 그림에서 보는 바와 같이 모든 PEO 수용액에 있어서 각주파수가 낮은 경우에는  $\tan \delta>1$ 로서 점성적 성질이 크게 나타나지만, 높은 각주파수 영역에서는  $\tan \delta<1$ 로서 탄성적 성질이 보다 크게 나타나고 있다. 즉 각

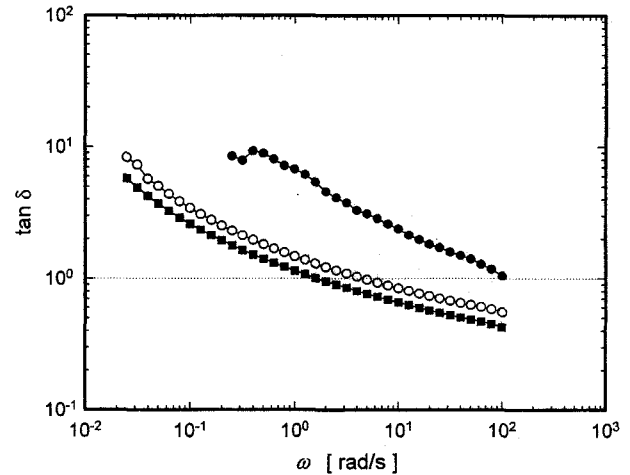


Figure 3—Loss tangent as a function of angular frequency for aqueous PEO solutions ( $M_w=2 \times 10^6$ ) with different concentrations. Key : ● ; 1 wt%, ○ ; 3 wt%, ■ ; 5 wt%.

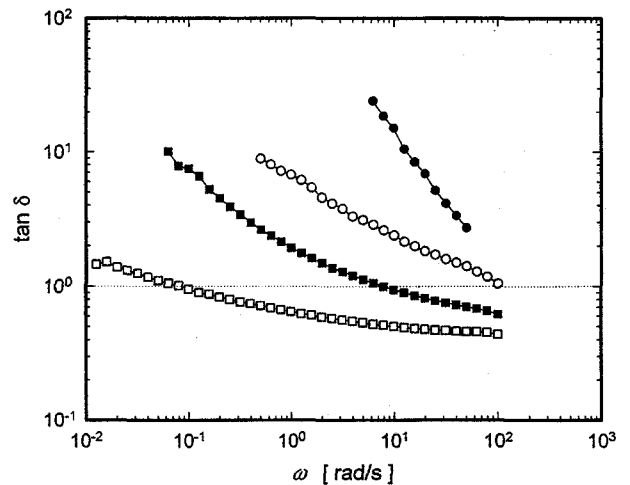


Figure 4—Loss tangent as a function of angular frequency for 1 wt% aqueous PEO solutions with different molecular weights. Key : ● ;  $M_w=9 \times 10^5$ , ○ ;  $M_w=2 \times 10^6$ , ■ ;  $M_w=4 \times 10^6$ , □ ;  $M_w=5 \times 10^6$ .

주파수가 증가할수록  $\tan \delta$ 는 점차적으로 감소하며, PEO 수용액은 탄성적 성질이 점성적 성질에 비해 보다 우세하게 작용하게 됨을 알 수 있다.

이러한 각주파수에 따른  $\tan \delta$ 의 값은 농도 또는 분자량이 증가할수록 감소하고 있지만 그 감소거동은 서로 다른 경향을 보여주고 있다. 즉 Figure 3에서와 같이 농도가 증가하는 경우에는 동일한 각주파수에서  $\tan \delta$ 의 값은 감소하지만 각주파수 증가에 따른 감소거동은 유사하게 나타난다. 그러나 Figure 4에서와 같이 분자량이 증가하는 경우에는 농도의 영향과는 달리 각주파수 증가에 따른  $\tan \delta$ 의 감소거동이 점차로 완만해지고 있다. 환언하면 비교적 낮은 분자량의 PEO 수용액은 각주파수 증가에 따라  $\tan \delta$ 가 급격히 감소하지만,

분자량이 높은 경우에는 각주파수 증가에 따른 감소거동이 완만히 진행되고 있다. 이로부터 각주파수 증가에 따른 PEO 수용액의 점탄성적 성질의 변화는 농도에 비해 분자량의 영향을 더욱 크게 받는다는 사실을 확인할 수 있다.

각주파수가 증가할수록 PEO 수용액의 탄성적 성질이 증가하는 결과는 다음과 같이 물질에 주어지는 측정시간에 대한 그 물질의 고유한 특성시간(characteristic time)의 비로서 정의되는 Deborah Number<sup>49,50)</sup>의 개념을 도입하여 설명할 수 있다.

$$De = \tau/T \quad (20)$$

여기서 T는 물질에 가해진 변형에 대한 측정시간이며,  $\tau$ 는 물질의 고유한 특성시간이다.

일반적으로 특성시간은 그 물질이 갖는 최장완화시간(the longest relaxation time)과 유사하다.<sup>51)</sup> 그러므로 완전 탄성체의 경우 특성시간은  $\tau = \infty$ 이며, 반대로 완전 점성체의 경우 특성시간은  $\tau = 0$ 이다. 따라서 Deborah Number가  $De \rightarrow \infty$ 이 될수록 물질은 탄성적 거동을 크게 나타내며, 반대로  $De \rightarrow 0$ 이 될수록 점성적 거동이 우세하게 된다. 그런데 물질의 고유한 특성시간은 일정하므로 Deborah Number는 측정시간의 영향을 받게 된다. 즉 물질의 점탄성적 특성은 변형에 대한 측정시간에 따라 달라질 수 있다는 것을 Deborah Number의 개념으로부터 알 수 있다.

PEO 수용액의 특성시간보다 측정시간이 긴 경우( $\tau < T$ ) Deborah Number는 1보다 작으므로 점성적 성질이 크게 나타나게 된다. 이때에는 고분자 용액내의 모든 분자쇄는 가해진 변형에 대해 평형 상태로 완전한 완화가 일어나게 되며 고분자쇄는 용매와의 마찰에 의해서만 전체 응력에 기여한다. 그러나 특성시간보다 측정시간이 짧은 경우( $\tau > T$ )에는 고분자 용액내의 분자쇄가 완전한 평형상태를 유지하기 전에 계속적인 변형을 외부로부터 받게 되므로 잔류변형을 고분자쇄 내에 저장하게 된다. 즉 Deborah Number는 1보다 크며 물질은 탄성적 성질이 우세하게 나타나게 된다. 따라서 측정시간이 단축될수록 또는 측정시간의 역수에 해당하는 각주파수가 증가할수록 고분자 용액의 탄성적 성질을 나타내는 저장탄성률은 점차로 증가하게 된다. 또한 저장탄성률과 손실탄성률이 서로 일치하는 임계 각주파수 이상의 높은 각주파수 영역에서는 점성적 성질에 비해 탄성적 성질이 보다 지배적으로 작용하게 된다.

### 특성시간 및 임계 각주파수

전절에서 보고한 바와 같이 낮은 각주파수 영역에서는 손

실탄성률이 저장탄성률보다 크게 나타나지만, 각주파수가 증가할수록 이들 관계는 역전되어 높은 각주파수 영역에서는 저장탄성률이 손실탄성률보다 큰 값을 갖는다. 즉 각주파수가 증가할수록 저장탄성률과 손실탄성률이 서로 일치하는 교차점(cross-over point 또는 cross-over angular frequency)이 발생하게 된다.

이러한 교차점에서는  $\tan \delta = 1$ 로서 물질의 점성적 성질과 탄성적 성질이 서로 균등하게 나타나며, 교차점을 기준으로 점탄성적 특성의 우위가 서로 상반되게 된다. 이는 물질의 특성시간이 일정할 때 측정시간에 따라 그 물질의 점탄성적 성질이 변화하는 사실과 유사한 경향을 나타내는 것이다. 따라서 저장탄성률 및 손실탄성률이 서로 일치하는 교차점에 해당되는 임계 각주파수(critical angular frequency)와 고분자 액체의 특성시간의 역수에 해당되는 각주파수간에는 어떠한 상관성이 존재할 것이라고 생각된다.

일반적으로 고분자 물질의 특성시간은 그 물질의 최장완화시간과 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.<sup>52)</sup> 그러나 일반화된 맥스웰 모델의 파라미터 수가 증가할수록 최장완화시간은 증가하여 물질의 고유한 특성시간을 결정하기에는 문제점이 뒤따를 우려가 있다. 따라서 본 연구에서는 FENE (finitely extensible nonlinear elastic) dumbell 모델로부터 유도된 다음 관계식<sup>53)</sup>을 사용하여 PEO 수용액의 특성시간  $\lambda_E$ 를 계산하였다.

$$\lambda_E = \frac{\eta_0 - \eta_s}{\rho c} \cdot \frac{Mw}{R\Theta} \quad (21)$$

여기서  $\eta_0$ 는 고분자 용액의 영전단점도,  $\eta_s$ 는 용매의 점도,  $\rho$ 는 고분자 용액의 밀도,  $c$ 는 농도,  $Mw$ 는 중량평균 분자량,  $R$ 은 기체상수, 그리고  $\Theta$ 는 절대온도이다.

이때  $\eta_0$ 는 다음과 같은 Carreau-Yasuda 모델<sup>54)</sup>로부터 계산된 값을 사용하였다.

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{\eta_0}{[1 + (t_1 \dot{\gamma})^x]^{(1-n)/x}} \quad (22)$$

여기서  $\eta(\dot{\gamma})$ 는 고분자 용액의 정상류점도이며  $t_1$ ,  $n$  및  $x$ 는 물질상수(material constants)이다.

Table II는 (21)식으로부터 구한 분자량  $Mw = 2 \times 10^6$ ,  $4 \times 10^6$  및  $5 \times 10^6$ 의 PEO 수용액의 특성시간  $\lambda_E$  및 그 역수  $1/\lambda_E$ 와 교차점에 해당되는 임계 각주파수  $\omega_c$ 를 수록한 것이다. 이때 임계 각주파수에서는 저장탄성률과 손실탄성률이 서로

**Table II** — Calculated Characteristic time, the Inverse Value of the Characteristic Time and the Critical Angular Frequency for Aqueous PEO Solutions

Mw (g/mol)	Conc. (wt%)	$\lambda_E$ (s)	$1/\lambda_E$ (1/s)	$\omega_c$ (rad/s)
$2 \times 10^6$	1	0.0192	52.0833	108.0654
	3	0.7771	1.2868	4.5780
	5	2.9025	0.3445	1.6483
$4 \times 10^6$	1	0.4407	2.2691	7.9000
	2	6.9753	0.1434	0.9580
	3	11.7918	0.0848	0.6300
$5 \times 10^6$	1.0	4.6251	0.2162	0.0833
	1.5	14.2362	0.0702	0.0350
	2.0	31.5225	0.0317	0.0103

일치하므로  $\tan \delta=1$ 이 되는 값을 선형보간법(linear interpolation method)에 의해 계산하여 이를 임계 각주파수로 결정하였다.

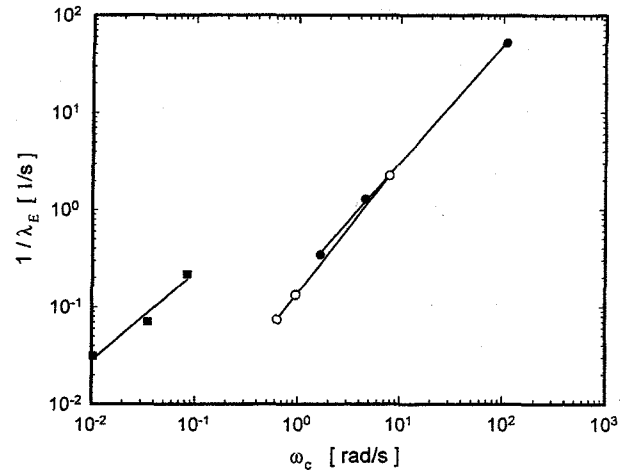
특성시간은 PEO의 분자량 및 수용액의 농도에 따라 약  $\lambda_E \approx 0.02 \sim 32s$  정도의 광범위한 시간영역에서 나타나고 있으며, 농도 또는 분자량이 증가할수록 특성시간은 증가하고 있다. 이는 농도 또는 분자량이 증가할수록 분자쇄들이 서로 뒤엎히는 망상구조(network structure)가 더욱 복잡하게 형성되기 때문이다. 즉 망상구조가 복잡해질수록 고분자쇄가 외부 자극에 의해 이동하는데 많은 공간적인 제약(spatial constraint)을 받게 되며 따라서 최장완화시간과 유사한 특성시간은 점차 증가하게 된다. 각 PEO 수용액에 대한 특성시간의 역수와 임계 각주파수는 농도 또는 분자량이 증가할수록 점차적으로 감소하는 경향을 보여주고 있다. 또한 분자량이 매우 높은  $Mw=5 \times 10^6$ 을 제외한 다른 모든 PEO 수용액에 있어서는 임계 각주파수가 특성시간의 역수보다 높게 나타나고 있다.

한편 특성시간의 역수  $1/\lambda_E$ 와 임계 각주파수  $\omega_c$ 와의 관계를 보다 자세히 검토하기 위해 이들 양자간의 관계를 Figure 5에 도시하였다. 그림에서 보는 바와 같이 임계 각주파수가 증가할수록 특성시간의 역수는 선형적으로 증가하고 있다. 따라서 특성시간의 역수와 임계 각주파수간에는 다음과 같은 지수함수의 관계가 성립함을 알 수 있다.

$$1/\lambda_E = k\omega_c^m \tag{23}$$

여기서 k 및 m은 물질상수로서, m은 특성시간의 역수와 임계 각주파수간의 기울기를 나타낸다.

본 연구에서 사용한 PEO 수용액의 경우 양자간의 기울기는 분자량에 따라  $m \approx 0.9 \sim 1.4$  사이의 값을 갖는다. 이와

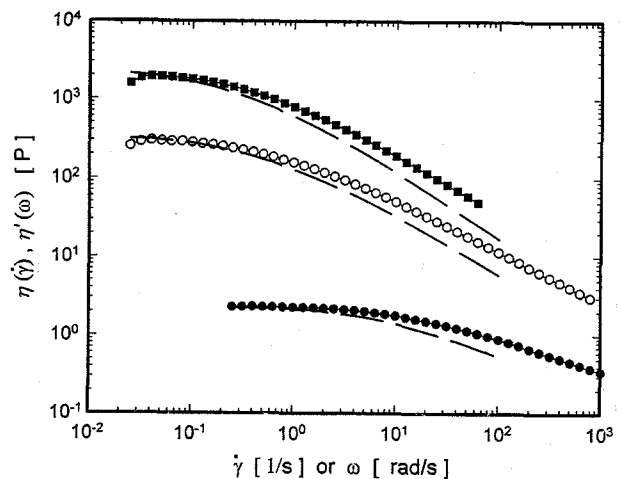


**Figure 5**—Relation between the inverse value of the characteristic time and the critical angular frequency for aqueous PEO solutions. Key : ● ;  $Mw=2 \times 10^6$ , ○ ;  $Mw=4 \times 10^6$ , ■ ;  $Mw=5 \times 10^6$ .

같이 특성시간의 역수와 임계 각주파수간의 관계가 보다 명확히 파악되면 저장탄성률과 손실탄성률이 서로 일치하는 임계 각주파수를 측정함으로써 물질의 고유한 특성시간을 예측할 수 있는 유용한 방법을 제시해 줄 수 있다.

**정상유동특성과 동적 점탄성의 상관관계 모델의 적용성**

Figure 6은 분자량  $Mw=2 \times 10^6$ 의 PEO 수용액에 대해 DeWitt의 이론식[(15)식]을 적용한 결과를 나타낸 것이다. 그림으로부터 낮은 전단속도 또는 각주파수 영역에서 정상류 점도와 동적점도는 서로 잘 일치하는 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과를 Coleman과 Markovitz<sup>55)</sup>는 낮은 전단속도 또는 각주파수가 주어질 때 점차적으로 희미해지는 기억 (감



**Figure 6**—Comparison of steady flow viscosity with dynamic viscosity for aqueous PEO solutions ( $Mw=2 \times 10^6$ ) with different concentrations. Key : ● ; 1 wt%, ○ ; 3 wt%, ■ ; 5 wt%, — ; DeWitt theory.



쇠기억 : 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.

$$\lim_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} \eta(\dot{\gamma}) = \lim_{\omega \rightarrow 0} \eta(\omega) \quad \text{at } \dot{\gamma} = \omega \quad (24)$$

이러한 관계는 분자론 및 현상론적 관점에서 이론적으로도 잘 성립함이 입증되었다.<sup>56,57</sup> 즉 낮은 전단속도 또는 각주파수 영역에 있어서 DeWitt의 이론식은 잘 적용됨을 알 수 있다. 그러나 Figure 6에서 보는 바와 같이 전단속도 또는 각주파수가 증가할수록 이들 사이에는 편차가 발생하며, 동적점도의 각주파수 의존성이 정상류점도의 전단속도 의존성에 비해 보다 크게 나타나고 있다.

Figure 7 및 Figure 8는 각각 분자량  $M_w=2 \times 10^6$  및  $M_w=4 \times 10^6$ 의 3 wt% PEO 수용액에 대해 Pao의 이론식 [(16)식] 및 그 수정된 관계식들[Huseby-Blyler 관계식 (17)식 및 Osaki 등의 관계식 (18)식]의 적용성을 비교하여 나타낸 것이다. 각 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 상대적으로 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.

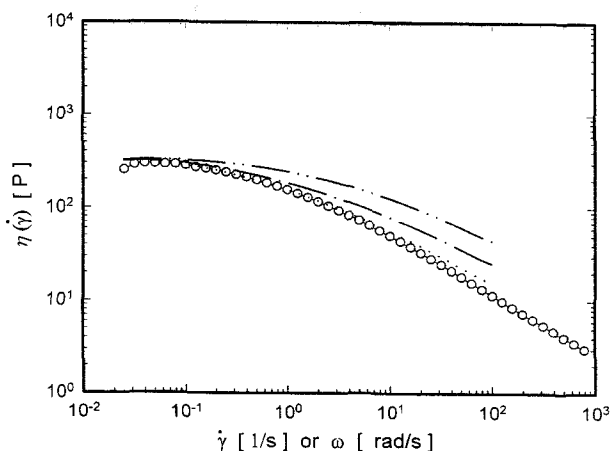


Figure 7—Comparison of steady flow viscosity with some proposed models for 3 wt% aqueous PEO solution ( $M_w=2 \times 10^6$ ). Key : - - - - ; Pao theory, - · - · - ; Huseby-Blyler relation, ·····; Osaki *et al.*'s relation.

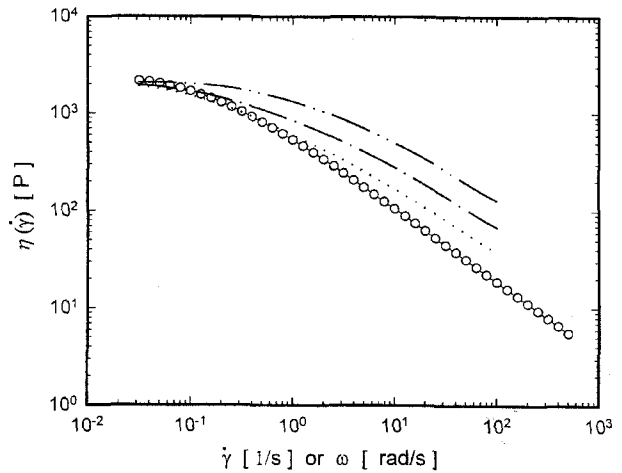
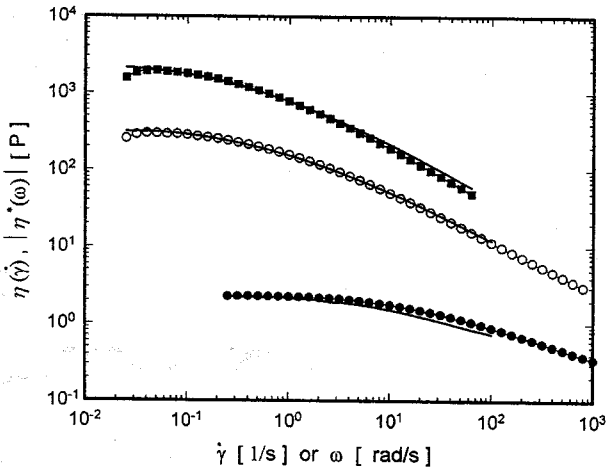


Figure 8—Comparison of steady flow viscosity with some proposed models for 3 wt% aqueous PEO solution ( $M_w=4 \times 10^6$ ). Key : - - - - ; Pao theory, - · - · - ; Huseby-Blyler relation, ·····; Osaki *et al.*'s relation.

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

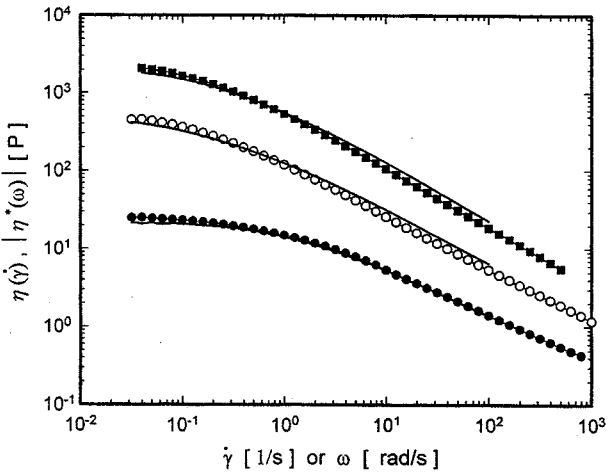
Figure 9 및 Figure 10은 각각 분자량  $M_w=2 \times 10^6$  및  $M_w=4 \times 10^6$ 의 PEO 수용액에 대해 Cox-Merz 법칙[(19)식]을 적용한 결과를 나타낸 것이다. 각 그림에서 보는 바와 같이 농도 및 분자량에 따라 다소간의 차이는 있으나 광범위한 전단속도 또는 각주파수 영역에서 정상류점도와 복소점도의 절대치는 오차 범위내에서 서로 잘 일치하고 있다. 특히 분자량  $M_w=2 \times 10^6$ 의 3 wt% PEO 수용액 및  $M_w=4 \times 10^6$ 의 1 wt% PEO 수용액의 경우에는 전 측정범위에서 Cox-Merz 법칙을 완벽하게 만족시키고 있다.

이로부터 Cox-Merz 법칙은 PEO 수용액의 정상유동특성과 동적 점탄성간의 상관관계를 평가함에 있어서 대단히 우수한 적용성을 갖고 있다고 할 수 있다. 또한 이러한 결과는 물 이외의 다른 용매(글리세린, 프로필렌 글리콜 등)를 사용한 PEO 농후용액의 유변학적 성질을 연구한 Ortiz 등<sup>9)</sup>



**Figure 9**—Comparison of steady flow viscosity with complex viscosity for aqueous PEO solutions ( $M_w=2 \times 10^6$ ) with different concentrations.

Key : ● ; 1 wt%, ○ ; 3 wt%, ■ ; 5 wt%, — ; Cox-Merz rule.



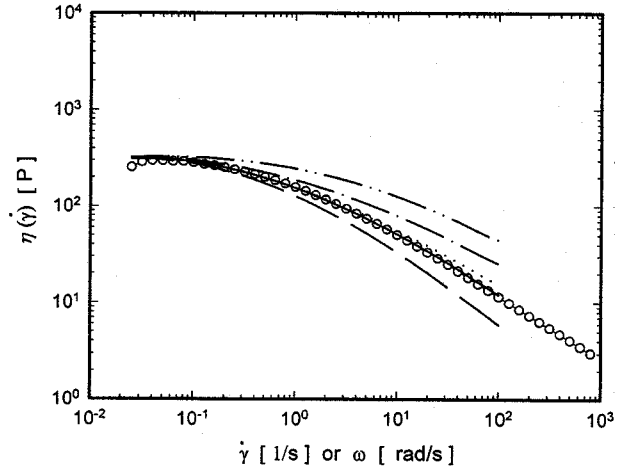
**Figure 10**—Comparison of steady flow viscosity with complex viscosity for aqueous PEO solutions ( $M_w=4 \times 10^6$ ) with different concentrations.

Key : ● ; 1 wt%, ○ ; 2 wt%, ■ ; 3 wt%, — ; Cox-Merz rule.

및 Yu 등<sup>10)</sup>의 보고와도 일치한다.

끝으로 Figure 11은 분자량  $M_w=2 \times 10^6$ 의 3 wt% PEO 수용액에 대해 정상유동특성과 동적 점탄성간의 상관관계를 기술하는 각종 모델들의 적용성을 종합적으로 비교하기 위하여 DeWitt의 이론식, Pao의 이론식, Huseby-Blyler 관계식, Osaki 등의 관계식 및 Cox-Merz 법칙을 모두 중첩시켜 도시한 것이다.

낮은 전단속도 또는 각주파수 영역에서는 모든 관계식들이 정상류점도에 대해 서로 잘 일치하지만, 전단속도 또는 각주파수가 증가할수록 이들은 서로 상이한 거동을 보이고 있다. 즉 DeWitt의 이론식은 전단속도 또는 각주파수가 증



**Figure 11**—Comparison of steady flow viscosity with various models for 3 wt% aqueous PEO solution ( $M_w=2 \times 10^6$ ).

Key : — — — ; DeWitt theory, - · - · - ; Pao theory, · · · · · ; Huseby-Blyler relation, - - - - - ; Osaki *et al.*'s relation, — — — ; Cox-Merz rule.

가할수록 동적점도가 정상류점도에 비해 보다 낮게 나타나고 있다. 또한 Pao의 이론식 및 그 수정된 관계식들에서의 위상각을 포함하는 동적 성질들은 Osaki 등의 관계식→Pao의 이론식→Huseby-Blyler 관계식 순으로 정상류점도에 비해 높게 나타난다.

이와는 달리 Cox-Merz 법칙은 광범위한 전단속도 또는 각주파수 영역에서 정상류점도와 복소점도의 절대치가 서로 잘 일치하고 있다. 또한 이러한 경향은 본 논문에서는 그 결과를 전부 제시하지 않았지만 다른 분자량과 농도의 PEO 수용액의 경우에 있어서도 동일하게 나타나고 있다. 이상의 결과로부터 본 연구에서 채택한 다섯 가지 모델들 중에서도 PEO 수용액의 정상유동특성과 동적 점탄성간의 상관관계를 평가함에 있어서 Cox-Merz 법칙의 적용성이 가장 우수함을 확인할 수 있다.

그러나 Cox-Merz 법칙은 이론적 전개가 불충분하며, 점성적 성질을 나타내는 정상류점도와 점성 및 탄성적 성질을 공유한 복소점도의 절대치간의 등가성을 인정하는 관계식이므로 논리적으로 여러 의문점이 제기되고 있다.<sup>58)</sup> 또한 그 적용성의 한계를 나타내는 실험결과가 제시되고 있어 현재 논란의 대상이 되고 있다. 이러한 이유로 Cox-Merz 법칙의 적용성을 재검증하기 위한 여러 가지 실험적·이론적 연구가 진행되고 있으며 최근 이에 관한 주목할만한 결과들이 보고되고 있다.<sup>59,60)</sup>

## 결 론

본 연구에서는 PEO 수용액의 동적 점탄성 거동을 체계적

으로 규명함과 동시에 정상유동특성과의 상관관계를 파악하기 위해 Rheometrics Fluids Spectrometer (RFS II)를 사용하여 여러 가지 분자량과 농도를 갖는 PEO 수용액에 대해 소진폭 전단유동장에서의 동적 점탄성적 성질을 광범위한 각주파수 영역에서 측정하였다. 본 논문에서는 이들 측정결과로부터 농도와 분자량에 따른 저장탄성률 및 손실탄성률의 각주파수 의존성을 상세히 보고하고, 점탄성 물질의 특성시간과 측정시간의 비로서 정의되는 Deborah Number의 개념을 도입하여 그 결과를 설명하였다. 그리고 저장탄성률과 손실탄성률이 서로 일치하는 임계각주파수와 계산에 의해 구해진 특성시간(또는 그 역수)을 상호 비교하고, 이들이 동적 점탄성 거동 해석에 있어서 지니는 물리적 의미에 대해 고찰하였다. 나아가서 정상류점도와 동적점도, 동적 유동성 또는 복소점도와 상관관계를 제시한 몇 가지 모델을 채택하여 이들 모델의 적용성을 비교·검증함으로써 정상유동특성과 동적 점탄성간의 상관관계에 대해 검토하였다. 이상의 연구를 통해 얻어진 주요결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 낮은 각주파수 영역 (특성시간보다 측정시간이 긴 경우,  $De < 1$ )에서는 손실탄성률이 저장탄성률보다 크게 나타난다. 그러나 각주파수가 증가할수록 양자의 관계는 역전되어 높은 각주파수 영역 (특성시간보다 측정시간이 짧은 경우,  $De > 1$ )에서는 저장탄성률이 손실탄성률보다 큰 값을 갖는다. 즉 임계 각주파수 이상의 높은 각주파수 영역에서는 탄성적 성질이 점성적 성질에 비해 보다 우세하게 작용한다.

2. 농도 또는 분자량이 증가할수록 저장탄성률과 손실탄성률이 서로 일치하는 임계 각주파수는 점차적으로 감소한다. 한편 각주파수에 따른 PEO 수용액의 점탄성적 성질의 변화는 농도에 비해 분자량의 영향을 더욱 크게 받는다.

3. 농도 또는 분자량이 증가할수록 특성시간은 증가한다. 또한 특성시간의 역수와 임계 각주파수간에는 치수함수의 관계가 성립한다.

4. 정상유동특성과 동적 점탄성간의 상관관계를 제시한 여러 모델들 중에서 정상류점도와 복소점도 절대치간의 등가관계를 나타내는 Cox-Merz 법칙이 가장 우수한 적용성을 갖는다. 그 다음으로는 Osaki 등의 관계식의 적용성을 어느 정도 인정할 수 있다. 그러나 DeWitt의 이론식, Huseby-Blyler 관계식 및 Pao의 이론식은 양자간의 상관관계 평가에 적용할 수 없다.

### 감사의 말씀

본 논문은 보건복지부의 보건의료기술 연구개발사업 및 순천대학교 지역협력연구센터(자동차 부품 및 소재 연구·

개발센터)의 지원에 의해 수행된 연구결과를 정리한 것으로서 연구비를 지원해 주신 관계 기관에 감사의 뜻을 전하는 바입니다.

### 문헌

- 1) 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).
- 2) 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).
- 3) 中村赤夫, 水溶性高分子, 化學工業社, 東京, 日本, pp. 117-131 (1987).
- 4) M. Baijal and L. Blanchard, Molecular heterogeneity characterization in polyglycols, *J. Appl. Polym. Sci.*, **12**, 169-174 (1968).
- 5) R.L. Powell and W.H. Schwarz, Rheological properties of poly(ethylene oxide) solutions, *Rheol. Acta*, **14**, 729-740 (1975).
- 6) R.L. Powell and W.H. Schwarz, Non-dynamic viscoelasticity, *J. Rheol.*, **23**, 323-352 (1979).
- 7) 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).
- 8) 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).
- 9) M. Ortiz, D. De Kee and P.J. Carreau, Rheology of concentrated poly(ethylene oxide) solutions, *J. Rheol.*, **38**, 519-539 (1994).
- 10) 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).
- 11) 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).
- 12) V. Gauri and K.W. Koelling, Extensional rheology of concentrated poly(ethylene oxide) solutions, *Rheol. Acta*, **36**, 555-567 (1997).
- 13) 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).
- 14) 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).

- 15) 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).
- 16) 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).
- 17) K.W. Song, T.H. Kim, G.S. Chang, S.K. An., J.O. Lee and C.H. Lee, Steady shear flow properties of aqueous poly(ethylene oxide) solutions, *J. Korean Pharm. Sci.*, **29**, 193-203 (1999).
- 18) B.W. Barry, Rheology of pharmaceutical and cosmetic semisolids : In *Advances in Pharmaceutical Sciences, Vol. IV*, H.S. Bean, A.H. Beckett and J.E. Charless (Eds.), Academic Press, New York, U.S.A., pp. 1-72 (1974).
- 19) M. Bohdanecky and J. Kovar, *Viscosity of Polymer Solutions*, Elsevier, Amsterdam, Netherlands, pp. 220-264 (1982).
- 20) H.A. Barnes, J.F. Hutton and K. Walters, *An Introduction to Rheology*, Elsevier, Amsterdam, Netherlands, pp. 11-35 (1989).
- 21) S.S. Davis, Viscoelastic properties of pharmaceutical semisolids I : Ointment bases, *J. Pharm. Sci.*, **58**, 412-418 (1969).
- 22) S.S. Davis, Viscoelastic properties of pharmaceutical semisolids II : Creams, *J. Pharm. Sci.*, **58**, 418-421 (1969).
- 23) S.S. Davis, Viscoelastic properties of pharmaceutical semisolids III : Nondestructive oscillatory testing, *J. Pharm. Sci.*, **60**, 1351-1355 (1971).
- 24) G.B. Thurston and A. Martin, Rheology of pharmaceutical systems : Oscillatory and steady shear of non-Newtonian viscoelastic liquids, *J. Pharm. Sci.*, **67**, 1499-1506 (1978).
- 25) G.W. Radebaugh and A.P. Simonelli, Phenomenological viscoelasticity of a heterogeneous pharmaceutical semisolid, *J. Pharm. Sci.*, **72**, 415-422 (1983).
- 26) G.W. Radebaugh and A.P. Simonelli, Application of dynamic mechanical testing to characterize the viscoelastic properties of powder-filled semisolids, *J. Pharm. Sci.*, **73**, 590-594 (1984).
- 27) G.W. Radebaugh and A.P. Simonelli, Relationship between powder surface characteristics and viscoelastic properties of powder-filled semisolids, *J. Pharm. Sci.*, **74**, 3-10 (1985).
- 28) S. Ishikawa, M. Kobayashi and M. Samejima, Evaluation of the rheological properties of various kinds of carboxyvinyl polymer gels, *Chem. Pharm. Bull.*, **36**, 2118-2127 (1988).
- 29) S. Ishikawa, M. Kobayashi and M. Samejima, Powder-filled semisolids : Influence of powder addition to vaseline on the rheological properties, *Chem. Pharm. Bull.*, **37**, 1355-1361 (1989).
- 30) S. Ishikawa and M. Kobayashi, Effect of powder addition to carboxyvinyl polymer hydrogel on viscoelasticity, *Chem. Pharm. Bull.*, **40**, 1897-1901 (1992).
- 31) J.D. Ferry, *Viscoelastic Properties of Polymers*, 3rd ed., John Wiley & Sons., New York, U.S.A., pp. 1-32 (1980).
- 32) N.W. Tschoegl, *The Phenomenological Theory of Linear Viscoelastic Behavior*, Springer-Verlag, Berlin, Germany, pp. 35-68 (1989).
- 33) C.W. Macosko, *Rheology : Principles, Measurements and Applications*, VCH Publishers, New York, U.S.A., pp. 109-133 (1994).
- 34) F.J. Padden and T.W. DeWitt, Some rheological properties of concentrated polyisobutylene solutions, *J. Appl. Phys.*, **25**, 1086-1091 (1954).
- 35) W. Philippoff, Further dynamic investigations on polymers, *J. Appl. Phys.*, **25**, 1102-1107 (1954).
- 36) T.W. DeWitt, A rheological equation of state which predicts non-Newtonian viscosity, normal stresses, and dynamic moduli, *J. Appl. Phys.*, **26**, 889-894 (1955).
- 37) K. Weissenberg, A continuum theory of rheological phenomena, *Nature*, **159**, 310-311 (1947).
- 38) Y.H. Pao, Hydrodynamic theory for the flow of a viscoelastic fluid, *J. Appl. Phys.*, **28**, 591-598 (1957).
- 39) Y.H. Pao, Theories for the flow of dilute solutions of polymers and nondiluted liquid polymers, *J. Polym. Sci.*, **61**, 413-448 (1962).
- 40) T.W. Huseby and L.L. Blyler, Jr., Steady flow and dynamic oscillatory experiments on polymer melts, *Trans. Soc. Rheol.*, **11**, 77-94 (1967).
- 41) K. Osaki, M. Fukuda, S.I. Ohta, B.S. Kim and M. Kurata, Nonlinear viscoelasticity of polystyrene solutions. II. non-Newtonian viscosity, *J. Polym. Sci. : Polym. Phys. Ed.*, **13**, 1577-1589 (1975).
- 42) K. Osaki, On the Pao theory for non-Newtonian viscosity, *J. Soc. Rheol. Japan*, **3**, 42-43 (1975).
- 43) W.P. Cox and E.H. Merz, Correlation of dynamic and steady flow viscosities, *J. Polym. Sci.*, **28**, 619-622 (1958).
- 44) S. Onogi, T. Masuda and T. Ibaragi, Rheological properties of polymethyl methacrylate and polyvinyl acetate in the molten state, *Kolloid Z.*, **222**, 110-124 (1968).
- 45) J.S. Wang, J.R. Knox and R.S. Porter, Steady-state and dynamic rheology of poly(1-olefin) melts, *J. Polym. Sci. : Polym. Phys. Ed.*, **16**, 1709-1719 (1978).
- 46) S. Venkatraman, M. Okano and A. Nixon, A comparison of torsional and capillary rheometry for polymer melts : the Cox-Merz rule revisited, *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 308-313 (1990).
- 47) K. Khalil, A. Tougui and D. Sigli, Relation between some rheological properties of polyisobutylene solutions and their mode of preparation, *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, **52**, 375-386 (1994).
- 48) F.E. Bailey, Jr. and J.V. Koleske, *Poly(ethylene oxide)*, Academic Press, New York, U.S.A. pp. 29-86 (1976).
- 49) D.V. Boger and K. Walters, *Rheological Phenomena in Focus*, Elsevier, Amsterdam, Netherlands, pp. 7-10 (1993).
- 50) P.J. Carreau, D. De Kee and R.P. Chhabra, *Rheology of Polymeric Systems : Principles and Applications*, Carl Hanser Verlag, München, Germany, pp. 112-161 (1997).
- 51) R.B. Bird, R.C. Armstrong and O. Hassager, *Dynamics of Polymeric Liquids, Vol. 1 : Fluid Mechanics*, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, U.S.A., pp. 255-291 (1987).
- 52) N. Orbey and J.M. Dealy, Determination of the relaxation

- spectrum from oscillatory shear data, *J. Rheol.*, **35**, 1035-1049 (1991).
- 53) 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).
- 54) 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).
- 55) B.D. Coleman and M. Markovitz, Normal stress effects in second-order fluids, *J. Appl. Phys.*, **35**, 1-9 (1964).
- 56) B.D. Coleman and W. Noll, Foundations of linear viscoelasticity, *Rev. Modern Phys.*, **33**, 239-249 (1961).
- 57) M.C. Williams and R.B. Bird, Three-constant Oldroyd model for viscoelastic fluids, *Phys. Fluids*, **5**, 1126-1128 (1962).
- 58) J.M. Dealy and K.F. Wissbrun, *Melt Rheology and Its Role in Plastics Processing : Theory and Applications*, Van Nostrand Reinhold, New York, U.S.A., pp. 173-175 (1990).
- 59) K.W. Song and G.S. Chang, Comparison of steady-state and oscillatory shear flow properties for concentrated polymer solutions, *Proceedings of the 4th Asian Textile Conference, Vol. 1*, Taipei, Taiwan, 136-142 (1997).
- 60) K.W. Song, D.S. Kim and G.S. Chang, Relationship between steady flow and dynamic rheological properties for viscoelastic polymer solutions : Examination of the Cox-Merz rule using a nonlinear strain measure, *Korean J. Rheol.*, **10**, 234-246 (1998).