제 1 장

서론

1.1 유변학이란?

유변학(rheology): *물질의 유동과 변형에 대한 학문*

--> 미국 인디애나주 Lafayette 대학의 Bingham 교수가 고안한 용어
미국유변학회가 창립되었던 해인 1929년에 정식으로 인정

초기: 아스팔트, 윤활유, 페인트, 플라스틱, 고무 등의 성질과 거동에 대해 발표
오늘날: 생체유변학, 고분자 유변학, 현탁액 유변학 등의 분야로 확장
화학공정과 연계된 산업에서도 유변학의 중요성에 대해 인식함.

유변학회 보유국 및 회원수 현황(회원수 기준 상위 15개국, 2004년 6월 기준):
미국(1700명), 일본(1093명), 중국(1046명), 대한민국(540명), 영국(454명), 프랑스(230명), 독일(198명), 이태리(159명), 러시아(147명), 포르투갈(130명), 스위스(108명), 캐나다(101명), 네덜란드(90명), 스페인(90명), 호주(76명)의 순

1.2 역사적 배경

Robert Hooke(1678년): "*탄성에 대한 실제 이론*"을 개발
"스프링의 힘은 그 스프링의 장력에 비례한다"고 제안
즉, *장력을 두 배 늘이면 신장이 두 배로 된다*는 것
--> 고전적(무한소의 변형에 기초하는) 탄성 이론의 배경이 되는 기본 전제

Isaac Newton(1687년, "*Principia*"): 정상 면찰 흐름에 대한 가설(그림 1.1)

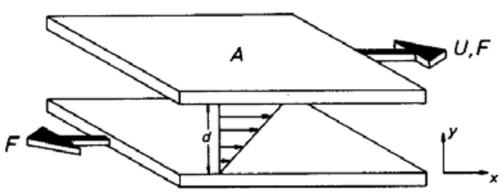

Fig. 1.1 Showing two parallel planes, each of area A, at $y = 0$ and $y = d$, the intervening space being filled with sheared liquid. The upper plane moves with relative velocity U and the lengths of the arrows between the planes are proportional to the local velocity v_x in the liquid.

"국부 액체의 미끄러짐의 부족으로 일어나는 저항은 다른 것이 동일할 경우 서로 떨어져 있는 국부 액체 사이의 상대 속도에 비례한다."

점도(viscosity): 미끄러짐의 부족, 내부 저항, 즉, “흐름에 대한 저항”의 척도

움직임을 유발시키는 단위 면적당 힘: F/A --> σ 로 표시

‘속도 기울기’ (혹은 ‘면찰 속도’) U/d 에 비례

즉, 힘을 두 배로 하면 속도 기울기가 두 배로 됨.

비례 상수 η --> 점도 계수. 즉,

$$\sigma = \eta U/d \tag{1.1}$$

(일반적으로 면찰 속도 U/d 을 $\dot{\gamma}$ 로 표시함)

글리세린과 물은 뉴튼의 가설을 따르는 대표적인 액체

글리세린에 있어서는 SI 단위계의 점도는 1 Pa·s 정도의 차수를 가짐.

물의 경우는 1/1000 정도 점도가 약한 1 mPa·s 정도임.

Navier-Stokes(19세기): 유체에 대한 지배 방정식인 Navier-Stokes 방정식 개발

Navier와 Stokes가 독립적으로 뉴튼 점성 유체로 불리는 3차원 이론 확립

단순 면찰 흐름(그림 1.1)에 있어서 ‘면찰 응력’ σ 가 ‘흐름’을 유발

뉴튼 액체의 경우에 있어서 응력이 작용하는 한 흐름은 유지됨.

Hooke 고체의 경우는 표면 $y = d$ 에 작용한 면찰 응력 σ 이 순간적인 변형을 발생

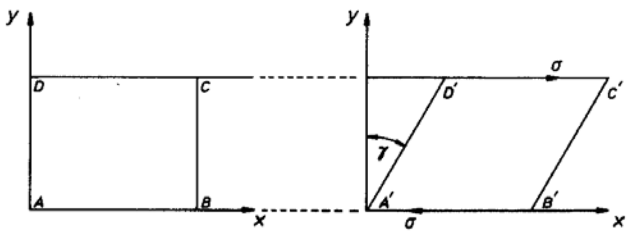

Fig. 1.2 The result of the application of a shear stress σ to a block of Hookean solid (shown in section). On the application of the stress the material section ABCD is deformed and becomes A′B′C′D′.

변형된 상태에 도달하면 움직임은 없지만 응력이 작용하는 한 변형된 상태 유지

각도 γ : ‘변형률’. 이것에 연관된 ‘구성 방정식’은

$$\sigma = G\gamma \tag{1.2}$$

여기서 G : ‘강성 탄성률(rigidity modulus)’

약 3백년 전에는 모든 물질을 단순히 Hooke과 Newton으로 구분지움.
그후 2백년간 고체에 대한 Hooke의 법칙과 액체에 대한 Newton의 법칙으로 만족

Wilhelm Weber(1835년)의 견사(silk thread) 실험:
Hooke의 법칙만으로는 설명할 수 없는 거동을 보여 줌.
"길이 방향의 부하는 즉각적인 신장을 유발시켰다. 이것은 시간이 경과함에 따라 더욱 신장이 일어났다. 부하를 제거하면 즉각적인 수축이 일어난 후 원래의 길이에 도달할 때까지 점차적으로 수축이 일어났다."고 기술
--> 액체와 같은 응답에 연계된 흐름의 요소가 있음.

James Clerk Maxwell(1867년): 탄성을 갖는 유체에 대한 수학적인 모델을 제시
"*기체의 동력학적 이론에 관하여*"라고 이름 붙여진 논문을 게재

유변학의 취급 범위: Weber의 견사와 Maxwell의 탄성유체와 같은 두 고전적 극단 사이의 물질이 유변학의 관심사
Hookean 고체와 Newtonian 점성 유체의 고전적인 두 극단적 부류는 제외
(즉, Navier-Stokes 방정식에 기초하는 *뉴튼 유체역학* 및 고전적 탄성론은 제외)

제 2차 세계 대전 이후:
화염방사기에 쓰이는 물질이 점탄성 물질임이 밝혀짐.
합성 섬유, 플라스틱 가공 산업의 출현 뿐만 아니라 액체 세제, 다급 오일, 흘러내리지 않는 페인트, 접착제 등의 등장과 함께 유변학에 대한 관심이 증폭됨.
의약품과 식품 산업, 생명에 관련된 분야에서도 중요한 위치 차지함.

1.3 비선형성의 중요성

선형 법칙: 응력과 변형률, 또는 응력과 변형률 속도 사이에 직접적인 비례관계 가정
넓은 범위의 유변학적 거동이 적용 가능하지만 제한적임.
선형적으로 거동하기 위한 응력의 범위는 한계가 있으며 그 값이 매우 작음.

'면찰 담화': 비선형성의 대표적인 보기
--> 정상 흐름에 있어서 면찰 속도가 증가할수록 점도가 감소하는 것
예) 치약(칫솔 위에 움직이지 않고 있는 치약은 치약 튜브에서 쉽게 압착)
흘러내리지 않는 페인트(점도 회복이 느리게 일어남)
'씩소트로피(thixotropy)': 시간에 의존하는 면찰 담화와 회복에 대한 특별한 용어

비선형성의 중요함에 대한 인식 없이는 유변학에 대한 이해에 어려움이 많음.

1.4 고체와 액체

실제 물질: 점성이나 탄성 혹은 두 가지가 동시에 결합된 성질을 보여줌.

어떤 성질이 지배적인가 하는 것은 응력이나 응력이 부과된 기간에 의존
중력에 의한 응력과 시간의 크기에 대한 응답으로서 고체 혹은 액체를 인식함.
유변학적 장치를 이용하여 시간이나 주파수의 넓은 범위의 스펙트럼에 대해 넓은 범위의 응력을 적용시키면 고체들 중에서 액체와 같은 성질 또는 액체들 중에서 고체와 같은 성질을 발견할 수 있음.

"Bouncing Putty"

매우 점성이 높지만 용기 속에 집어넣고 충분한 시간이 경과하면 궁극적으로는 용기 속에 채워져 일정한 위치를 유지함(액체의 거동).
하지만 이 공을 마루바닥에 떨어뜨리면 되튀김(고체의 특성).
==> 물질은 변형과정의 시간적 크기에 따라 고체 혹은 액체와 같이 거동 가능

'Deborah 수'(유변학에 있어서 시간의 크기) <-- Marcus Reiner 교수에 의해 정의

구약 성서의 사사기 5장에서 Deborah는 "산들도 신 앞에서는 흘렀다..."고 말함
이러한 자료에 기초하여 무차원수를 Deborah 수 D_e 로 명명
충분히 긴 시간 동안 기다리면 모든 것은, 심지어 산이라 할지라도, *흐른다!*

$$D_{\mathrm{e}} = \tau / T \tag{1.3}$$

여기서 T : 관찰되어지는 변형 과정에 대한 특성 시간
τ : 물질에 대한 특성 시간

시간 τ는 Hookean 탄성 고체에 대해서는 무한대
Newtonian 점성 유체에 대해서는 0
액체 상태에 있는 물에 대해서는 τ는 보통 10^{-12}
기어의 맞물린 톱니쌍 사이의 높은 압력을 통과하는 윤활유는 10^{-6} 의 차수
고온의 고분자 용융체에 대해서는 τ는 몇 초 정도의 큰 값을 가질 수 있음.

Deborah 수가 큼: 고체와 같은 거동을 나타냄.
" 작음: 액체와 같은 거동을 나타냄.

작은 특성 시간을 가진 흐름이 좋은 액체일지라도 매우 빠른 변형 과정에서는 탄성 고체와 같은 거동을 보여 줄 수 있음. (윤활유가 기어 사이를 통과할 경우 때때로 발생)

고체: *어떤 응력이 주어질 때 그 형태를 연속적으로 바꿀 수 없는 물질*,
즉 주어진 응력에 대해 최종 변형이 고정되어 있는 것, 응력을 가했을 때 순간적으로 변형이 일어나거나 일어나지 않는 물질로 정의
액체: *주어진 응력하에서 그 응력의 대소에 관계없이 연속적으로 형태를 바꾸는(즉 흐르는) 물질*로 정의

'점탄성': Hookean 탄성 응답과 Newtonian 점성 거동 사이의 거동
'점탄성 고체': 점탄성을 가진 고체 물질
'탄성 액체': 점탄성적 성질을 나타내는 액체
('점탄성 액체', '탄성-점성 액체', '기억 유체'로도 부름)

'비뉴튼 유체': 거동이 Navier-Stokes 방정식에 기초하여 묘사할 수 없는 액체
==> 모든 점탄성 액체는 비뉴튼 액체이지만 그 역은 참이 아님.
즉, 비뉴튼 유체가 모두 점탄성인 것은 아님.

1.5 유변학은 어려운 과목

유변학은 여러 과목들이 연계를 맺고 있는 과목
--> 물리화학, 통계 역학, 수학에 대해 어느 정도의 지식이 요구됨.

* 인용 기호에 대한 정의

변형하는 매체 속에 그려진 면적 Δs 를 지닌 작은 평면을 고려 대상

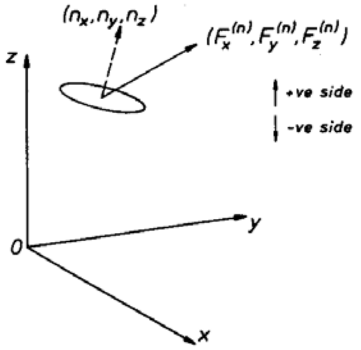

Fig. 1.3 The mutually perpendicular axes $0x$, $0y$, $0z$ are used to define the position and orientation of the small area Δs and the force on it.

n_x, n_y, n_z : x, y, z 방향에서의 표면에 대한 단위 수직 벡터의 성분
(수직 방향은 양의 방향)

표면의 양의 방향에 있는 물체는 음의 방향 물체에 대해 $F_x^{(n)}\Delta s$, $F_y^{(n)}\Delta s$, $F_z^{(n)}\Delta s$ 성분의 힘을 발휘함.

면적 Δs 는 작아서 '응력' 성분 $F_x^{(n)}$, $F_y^{(n)}$, $F_z^{(n)}$를 Δs 에 대해 상수로 가정
--> 이러한 성분을 응력 성분 σ_{nx}, σ_{ny}, σ_{nz}로 대체
(첫번째 첨자는 평면의 *배향*을, 두번째 첨자는 응력의 *방향*을 나타냄)
즉, 장력 방향을 양의 σ_{zz} (σ_{yy} 와 σ_{xx}도 마찬가지)로 함.

성분 σ_{xx}, σ_{yy}, σ_{zz}를 '수직 응력', σ_{zx}, σ_{zy} 등을 '면찰 응력' 이라 부름.
일반적으로 $\sigma_{xy}=\sigma_{yx}$, $\sigma_{xz}=\sigma_{zx}$, $\sigma_{yz}=\sigma_{zy}$로 표시할 수 있음.

연속체의 부분을 이루는 작은 체적의 표면에 대한 응력 성분(그림 1.4).

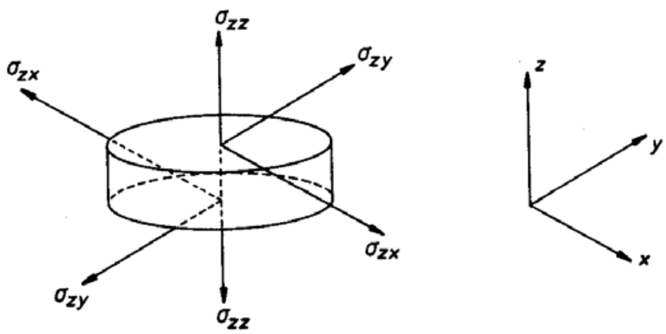

Fig. 1.4 The components of stress on the plane surfaces of a volume element of a deforming medium.

정상 상태하의 단순 면찰 흐름(그림 1.1)에 대한 수학적인 표현:

$$v_x=\dot{\gamma}y,\quad v_y=v_z=0, \tag{1.4}$$

여기서 v_x, v_y, v_z : 각각 x, y, z 방향의 속도 성분, $\dot{\gamma}$: 면찰 속도

뉴튼 액체의 경우 이러한 흐름에 대한 응력 분포는 다음의 형태로 표현됨.

$$\sigma_{yx}=\eta\dot{r},\quad \sigma_{xz}=\sigma_{yz}=0,\quad \sigma_{xx}-\sigma_{yy}=0,\quad \sigma_{yy}-\sigma_{zz}=0 \tag{1.5}$$

==> 식 (1.1)에서 σ 로 표시한 면찰 응력 σ_{yx} 이외의 성분은 고려할 필요 없음.

일반적으로 수직 응력은 비압축성 유체에 있어서 부과된 등방성 압력의 크기에 상당하므로 수직 응력 그 자체보다도 수직 응력 차이의 항으로 나타내는 것이 보통임.

식 (1.5)를 수직 응력의 항으로 나타내 보면,

$$\left.\begin{array}{l}\sigma_{yx}=\eta\dot{\gamma},\quad \sigma_{xz}=\sigma_{yz}=0,\\ \sigma_{xx}=-p,\quad \sigma_{yy}=-p,\quad \sigma_{zz}=-p,\end{array}\right\} \tag{1.6}$$

여기서 p : 임의의 등방성 압력
식 (1.6)보다 식 (1.5)는 압력 p 를 표시할 필요가 없게 되므로 이점이 있음.

탄성 액체에 경우 응력 분포가 복잡하여 다음의 형태로 표현됨:

$$\left.\begin{array}{l}\sigma_{yx}=\eta\dot{\gamma},\ \sigma_{xz}=\sigma_{yz}=0,\\ \sigma_{xx}-\sigma_{yy}=N_1(\dot{\gamma}),\ \ \sigma_{yy}-\sigma_{zz}=N_2(\dot{\gamma}),\end{array}\right\} \tag{1.7}$$

이 식에서는 점도를 면찰 속도에 따라 변화하는 수학적으로 함수 $\eta(\dot{\gamma})$의 꼴로,

면찰 응력을 0 이 아닌 $\dot{\gamma}$ 의 함수로 표현할 필요가 있음.

수직 응력 차이 N_1과 N_2는 매우 중요(첨자를 이용한 인용 기호 사용은 필수)

1.6 유변학적 연구를 위한 요소

유변학은 대학과 산업체 연구원 모두에게 필요
유변학적 연구를 위해 필요한 몇 가지 소분야
- (i) 유변물성측정법
- (ii) 구성 방정식
- (iii) 복잡한 구조물 속의 흐름에 대한 거동의 측정
- (iv) 복잡한 흐름에 대한 거동의 계산

1.6.1 유변물성측정법(Rheometry)

'유변물성측정법'에서 주로 다루는 흐름:
- 정상 단순 면찰 흐름과 같은 단순 흐름(이미 다룸)
- 소진폭 진동 면찰 흐름(3.5절)
- 신장 흐름(5장)

유변물성측정법은 품질 제어 및 공정 제어에 있어서 잠재적인 중요성을 지님.
시험 물질에 대한 (분자론적 개념이건 연속체론적 개념이건 간에) 구성 방정식의 유용성 평가시도 잠재적인 중요성을 지님.

유변물성측정법에 대해 다룬 교재:
- Walters(1975)와 Whorlow(1980)의 "How to" 책
- Walters(1980)와 Dealy(1982)의 "Why?" 책
- Lodge(1964, 1974), Bird 등(1987(a)와 (b)), Schowalter(1978), Tanner(1985), Janeschitz-Kriegl(1983) 등

1.6.2 구성 방정식(Constitutive equations)

구성 방정식(혹은 유변 상태 방정식):
- 적절히 정의된 응력과 변형에 관한 변수들을 연관시키는 방정식
- (식 (1.1)은 뉴튼 점성 유체에 대한 적절한 구성 방정식에 대한 간단한 예)

구성 방정식은 미시유변학적 관점으로부터 유도될 수도 있음 .

<-- 이 경우 분자 구조가 명백히 고려되어져야 함.

연속체(거시적)론적 관점으로 유도될 수도 있음.

<-- 이 경우 고분자 용액은 동질 연속체로 취급

1.6.3 탄성 액체의 복잡한 흐름

유변물성측정법에 사용된 흐름은 일반적으로 *단순한(simple)* 것으로 간주

그 이외의 모든 흐름은 *복잡한(complex)* 것으로 생각

역설적으로 복잡한 흐름은 때때로 단순한 구조의 배열에 의해서 일어날 수 있음.

(예: 5.4.6절의 급격한 수축을 지나는 흐름)

보통 면찰과 신장 성분의 공존에 의해서 발생(때때로 관성 성분이 부가되어)

==> 복잡한 흐름은 다양한 수치적 기법과 컴퓨터를 이용하여 해결

복잡한 흐름에 있어서 탄성 액체의 거동에 대한 실험적, 이론적 연구:

Boger(1987)와 Walters(1985)에 의한 최근에 출간된 총설 논문 참조

비뉴튼 유체에 대한 *수치모사*라는 중요한 분야:

Crochet, Davies, Walters(1984)의 책 참조