

제 5 장

신장 점도

5.1 서론

1960년대 중반까지는 면찰 흐름이 유변학의 주된 관심사였음.

‘신장’(‘extensional’ 혹은 ‘elongational’) 흐름 ~ 실제 상황에서 중요한 역할을 함.

신장 점도 ~ 유동성이 좋은지 좋지 않은지를 구분하는 또 다른 기준을 제시함.

이 분야에 대한 일반적인 서술: Petrie (1979)의 “신장 흐름(*Elongational Flows*)”

신장 유동장의 세가지 유형(그림 5.1)

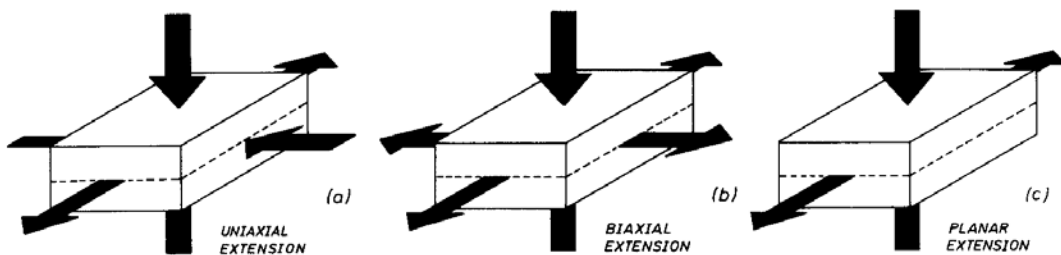


Fig. 5.1 The three different types of extensional flow fields are shown by the arrows: (a) Uniaxial; (b) Biaxial; (c) Planar.

* 1축(uniaxial) 신장 흐름(그림 5.1(a))

속도장:

$$v_x = \dot{\epsilon}x, \quad v_y = -\dot{\epsilon}y/2, \quad v_z = -\dot{\epsilon}z/2 \quad (5.1)$$

여기서 $\dot{\epsilon}$: 신장 변형률 속도. 응력 분포는 다음과 같은 형태로 나타남.

$$\begin{aligned} \sigma_{xx} - \sigma_{yy} &= \sigma_{xx} - \sigma_{zz} = \dot{\epsilon}\eta_E(\dot{\epsilon}) \\ \sigma_{xy} &= \sigma_{xz} = \sigma_{yz} = 0 \end{aligned} \quad (5.2)$$

여기서 η_E : (1축) 신장 점도

일반적으로 신장 점도는 신장 변형률 속도 $\dot{\epsilon}$ 의 함수

신장 점도 함수의 거동은 대부분 면찰 점도의 거동과는 정량적으로 다름.

(예: 면찰 담화를 보여주는 고탄성 고분자 용액이 때때로 변형을 속도에서 급격히 증가하는 신장 점도를 보여주기도 함)

‘장력 농화’ 유체: $\dot{\epsilon}$ 가 증가함에 따라 η_E 가 증가하는 유체

‘장력 담화’ 유체: $\dot{\epsilon}$ 가 증가함에 따라 η_E 가 감소하는 유체

실험적으로 정상 상태에 도달하는 것은 매우 어려움

==> 과도 신장 점도 $\overline{\eta_E(t, \dot{\epsilon})}$ 를 정의하는 것이 편리($\dot{\epsilon}$ 와 t 의 함수)

$\overline{\eta_E(t, \dot{\epsilon})}$ 에 대한 연구 ~ 비뉴턴 액체의 유변학적인 응답에 좋은 길잡이를 제공
(실제 상황하의 액체도 제한된 시간 동안 신장 유동장에 노출되어 있으므로 유용)

* 2축 신장(*biaxial* extension) 흐름(그림 5.1(b))

$$v_x = \dot{\epsilon}x, \quad v_y = \dot{\epsilon}y, \quad v_z = -2\dot{\epsilon}z \quad (5.3)$$

==> 얇은 쉬트형의 물질을 두 직교 방향으로 늘이고, 두께 방향으로 감소시키는 흐름
(예: 원형 자유 젯(circular free jet)을 평평한 판 위에 분사시킬 때,
원형 자유 젯을 윤활된 압착휠름(lubricated squeeze-film) 흐름 속에 분사시킬 때,
풍선을 팽창시킬 때)

응력장은 다음의 형태가 됨.

$$\begin{aligned} \sigma_{zz} - \sigma_{xx} = \sigma_{zz} - \sigma_{yy} &= -\dot{\epsilon}\eta_{EB}(\dot{\epsilon}) \\ \sigma_{xy} = \sigma_{xz} = \sigma_{yz} &= 0 \end{aligned} \quad (5.4)$$

여기서 η_{EB} 는 2축 신장 점도인데 다음의 관계를 가짐.

$$\eta_{EB}(\dot{\epsilon}) = 2\eta_E(-2\dot{\epsilon}) \quad (5.5)$$

* 2 차원 평판 신장 흐름(*planar* extensional flow) (그림 5.1(c))

$$v_x = \dot{\epsilon}x, \quad v_y = -\dot{\epsilon}y, \quad v_z = 0 \quad (5.6)$$

평판 신장 점도 η_{EP} 는 다음과 같이 정의함.

$$\sigma_{xx} - \sigma_{yy} = \dot{\epsilon}\eta_{EP}(\dot{\epsilon}) \quad (5.7)$$

==> 얇고 평평한 쉬트 형의 물질을 한 방향(x 방향)으로만 늘어 당기고 수축은 두께 방향(y 방향)으로만 일어나고 폭 방향으로는 어떠한 변화도 없는 형태의 흐름

평판 신장 흐름은 “순수 면찰(pure shear)”로 알려진 흐름과 동일한 흐름

본 책에서의 관심사: 1축 신장 점도 η_E 와 이와 동등한 면찰 점도와의 비교

5.2 신장 흐름의 중요성

고분자 가공(6.11.1절) ~ 신장 흐름의 특성을 상당히 포함
신장 점도 측정 ~ 생산량을 보다 더 증가시키고자 하는 경우 중요

급작 수축 구조 또는 오리취스를 통과하는 흐름에서도 신장 성분의 흐름 발생

물질의 신장 흐름뿐 아니라 가능하면 장력 담화 및 장력 농화 현상을 알아야 함.

고분자 액체의 ‘가방성(spinnability)’ ~ 신장 점도의 거동에 많이 의존

예: 섬유 방사 공정(그림 5.2) ~ 신장 흐름에 의해 지배되는 공정
(방사된 섬유의 안정성이 중요)

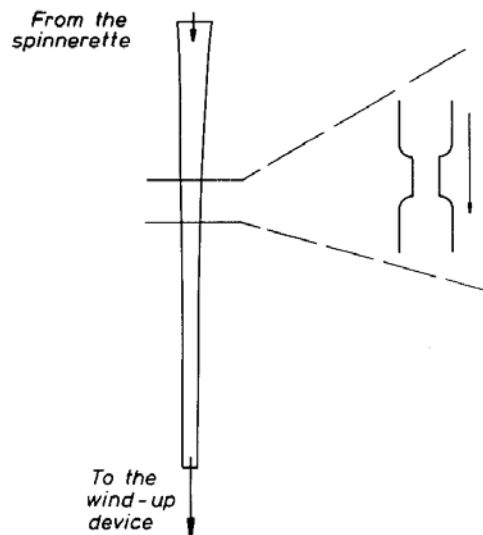


Fig. 5.2 The filament-necking imperfection in fibre spinning.

직경에 변화가 일어나는 경우:

필라멘트의 좁은 부분이 나머지 부분보다 빨리 움직임(신장 변형을 속도가 큼).

장력 담화 현상을 보이는 고분자 액체 --> 점점 가늘어져 결국에는 끊어짐.
 장력 농화 현상을 보이는 고분자 액체 --> 좁은 부분에서 저항 증가
 --> 흐름이 느려짐 --> 반지름 증가 --> 흐름이 안정화됨.

고분자 공정에서 같은 면찰 거동을 보여주는 액체들이 다른 신장 응답을 보일 수 있음.

연질 고분자의 아주 묽은 용액 ==> 아주 높은 신장 정도를 보여줄 수 있음.
 (“항력 감소(drag reduction)”에 활용)

예: “향상된 오일 회수(enhanced oil recovery)” (EOR)에 있어서 고분자 분출(polymer flooding)시의 압력 손실에 상당한 영향을 끼칠 수 있음(6.11.3절).

수 ppm정도의 고분자 물질을 물과 같은 뉴튼 용매에 첨가하면 난류 흐름인 경우 종종 상당한 항력 감소를 유발시킴(폭우시 소량의 고분자 물질을 배수구에 넣어 범람을 막을 수 있음).

항력 감소 현상 ~ 높은 신장 점도에 의해 부층(sublayer)에서의 roll-wave motion과 소용돌이 늘임(vortex stretching)의 억제와 관련이 있는 것으로 추정

캘린더링, 종이코팅 공정에서 신장 점도의 잠재적인 중요성(4-롤 분쇄 실험; 그림 5.3)

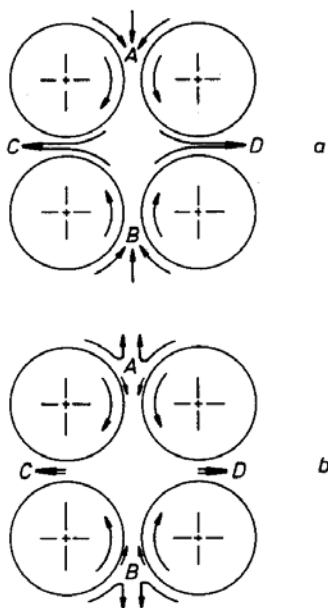


Fig. 5.3 The 4-roll mill experiment. Schematic representation of the fluid velocities for: (a) A Newtonian liquid; (b) A highly elastic liquid, for which high extensional stresses at A and B reduce the inflow.

4-롤 분쇄기가 뉴튼 액체 속에 잠겨 있을 경우(그림 5.3(a))

“ 묽은 고분자 용액에 잠겨 있을 경우(5.3(b)):

로울러에 의해 발생된 면찰 응력이 신장 응력을 극복할만큼 강력하지 못해 A와 B에서 반대방향의 흐름이 생김.

신장 흐름 실험은 제안된 구성 방정식에 대한 테스트 제공의 기능도 있음.

5.3 이론적 고찰

신장 점도와 면찰 점도 사이에 성립하는 극한에서의 관계식

$$\eta_E(\dot{\epsilon}) \Big|_{\dot{\epsilon} \rightarrow 0} = 3\eta(\dot{\gamma}) \Big|_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} \quad (5.8)$$

$$\eta_{EP}(\dot{\epsilon}) \Big|_{\dot{\epsilon} \rightarrow 0} = 4\eta(\dot{\gamma}) \Big|_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} \quad (5.9)$$

==> 뉴턴 액체의 경우 모든 값의 $\dot{\epsilon}$ 와 $\dot{\gamma}$ 에 대해 성립함(1906년 Trouton)

$$\eta_E = 3\eta \quad (5.10)$$

‘Trouton 비’ T_R :

$$T_R = \frac{\eta_E(\dot{\epsilon})}{\eta(\dot{\gamma})} \quad (5.11)$$

--> 탄성 액체는 큰 값의 Trouton 비를 가짐.

--> $\dot{\epsilon}$ 와 $\dot{\gamma}$ 모두의 함수이기 때문에 다소 모호한 면이 있음.

Jones 등(1987)이 제안한 정의식:

$$T_R(\dot{\epsilon}) = \frac{\eta_E(\dot{\epsilon})}{\eta(\sqrt{3}\dot{\epsilon})} \quad (5.12)$$

흐름이 비탄성이라면, T_R 은 어떠한 $\dot{\epsilon}$ 값에 대해서도 3이라는 것을 보임.

수치 3에서 벗어나는 것은 점탄성과 연관됨.

만일 점탄성 효과를 무시할 수 있거나 아주 작은 경우, 유체가 면찰 흐름에 대해 면찰 담화를 보이면 신장에 있어서도 장력 담화인 것을 예측해줌.

수직 응력 계수 Ψ_1 , Ψ_2 와 신장 점도 η_E 사이의 극한에서의 관계식

2차 모델(매우 느린 흐름에서 비뉴턴 거동을 묘사하는 모델)에서는 다음으로 표현됨:

$$-\frac{d\eta_E}{d\dot{\epsilon}} \Big|_{\dot{\epsilon} \rightarrow 0} = -\frac{3}{2}(\Psi_1 + 2\Psi_2) \Big|_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} \quad (5.13)$$

면찰 흐름 유변물성측정법(4.2절 참고)에서 얻은 실험적 증거:

$$\left. \begin{array}{l} \Psi_1 \geq 0, \quad \Psi_2 \leq 0 \\ 0 \leq |\Psi_2| < 0.2\Psi_1 \end{array} \right\} \quad (5.14)$$

==> 비뉴턴 탄성 액체의 경우 다음을 예측할 수 있음.

$$-\frac{d\eta_E}{d\dot{\epsilon}} \Big|_{\dot{\epsilon} \rightarrow 0} > 0 \quad (5.15)$$

의미: 신장 점도 η_E 는 매우 작은 $\dot{\epsilon}$ 에 있어서 $\dot{\epsilon}$ 에 대해 증가하는 함수이어야 함.
모든 탄성 액체에 대해 처음에는 장력 농화가 예상되어야 함을 지적

대부분의 η_E 예측 분자 모델

~ 유한한 신장 변형률 속도에 대해 무한대의 신장 점도를 예측하고 있음.

==> 이 문제를 해결하기 위해 Phan Thien과 Tanner(1977)는 η_E 를 무한한 값을 따르
기보다 최대치를 지나도록 하는 모델을 제안함.

PTT 모델을 이용하여 계산한 η_E 와 η_{EP} 곡선(그림 5.4)

==> η_E 와 η_{EP} 의 초기치는 식 (5.8)과 (5.9)에 주어진 것처럼 낮은 면찰 속도에서는 다
르지만 높은 면찰 속도에서는 그 값을 구별할 수 없음.

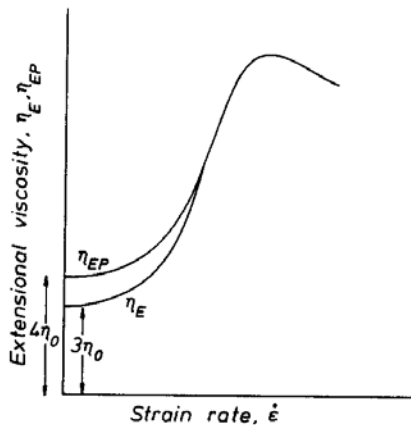


Fig. 5.4 Showing how the planar, η_{EP} , and uniaxial, η_E , extensinal viscosities vary with strain rate $\dot{\epsilon}$ for the Phan-Thien-Tanner (PTT) model.

가느다란 입자로 이루어진 현탁액의 경우에도 신장 점도는 입자의 종횡비에 의존하면서
아주 클 수 있음(Batchelor(1970, 1971))

5.4 실험 방법

5.4.1 일반적인 고려사항

신장 점도 측정은 면찰 점도 측정보다 훨씬 어려움.

본질적인 문제

~ (조절된 변형률 속도 실험에서) 충분한 시간 동안 응력 혹은 (조절된 응력 실험에서) 변형률 속도를 정상 상태에 도달시켜 정상 신장 점도 η_E 를 측정할 수 있는가?

IUPAC A로 명명된 LDPE 시료로 수행한 실험 결과(예: 그림 5.12):

Hencky 변형률(Hencky 변형률 ϵ 은 $\ln(L/L_0)$ 로 정의, L_0 : 시편의 최초 길이,

L : 시편의 최종 길이) 5, 6 정도에 오버슈트의 η_E 존재, 그 이후에는 값이 떨어짐.

==> 의미있는 신장 점도의 존재 여부에 의문

==> 하지만 실제적인 응용에선 과도 함수 $\overline{\eta}_E(t, \dot{\epsilon})$ 에 대한 지식만으로도 충분함.

Meissner의 실험에서 도달된 7 정도의 Hencky 변형률은 시료물질이 최초 길이에 비해 1100배 정도 늘어난 것에 해당됨.

유동성이 좋은 탄성 액체의 경우 신장 점도가 매우 큼.

신장 유변물성 측정기의 출현에 의해 높은 신장 점도 측정 가능

(측정시 주안점: 측정된 “점도”의 정밀성 및 일관성)

5.4.2 균일 신장법(homogeneous stretching method)

신장 점도를 측정하기 위하여 사용된 최초의 방법(그림 5.5)

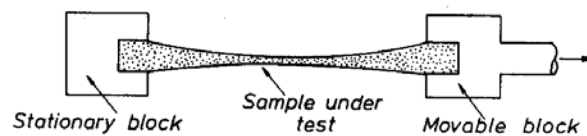


Fig. 5.5 Schematic diagram of the homogeneous stretching method.

단점: 시료를 일정한 신장 변형률 속도로 유지시키기 위하여 이동 블록(movable block)을 시간에 따라 지수 함수적으로 변화시켜야 하는 점

시료 전체를 변형시키는데도 제약이 있음.

Meissner의 장치(그림 5.6)

일정한 각속도를 가지고 회전하는 두 쌍의 톱니바퀴로 일정한 신장을 부여
응력은 한 쌍의 로울러에 연결된 스프링 F의 편차(deflection)에 의해 측정

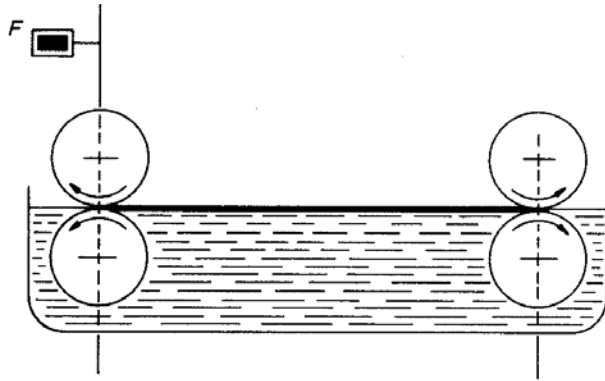


Fig. 5.6 Schematic diagram of the Meissner apparatus for attaining high strains (see, for example, Meissner 1972). Note that the stretched specimen is supported by a suitable liquid.

고분자 용융체를 대상으로 Hencky 변형을 7 정도까지 도달 가능

이 방법으로 다른 (다축) 신장 변형 양식에도 부여 가능

균일 신장법은 고점도의 물질계에만 사용이 제한됨.

5.4.3 일정 응력 장치

늘어나는 시료의 단면적에 비례하여 힘을 감소시켜 일정한 응력을 유지하면서 신장 흐름을 관찰하는 방법

Cogswell(1968)에 의해 소개된 후 Münstedt(1975, 1979)에 의해 개발
그림 5.5에 있는 이동 블록에 힘을 부과시켜 측정

Cogswell은 시료의 길이를 시간의 함수로 측정하는 간편한 방법을 개발
부하를 프로그래밍화시켜 부과하도록 캠(cam)을 사용하여 이 방법에 적용함.

일정 응력 부과 장치는 일정 변형을 속도 부과 장치보다 전체 변형률이 작은 곳에서 정상 속도의 신장 흐름 영역에 도달함.

(예: LDPE 용융체에 대한 일정 응력 실험에서는 변형을 3.5에서 평형에 도달하는 반면 일정 변형률 속도 실험에서는 4.5의 변형률이 요구되었음)

일정 응력 장치 또한 고점도의 물질계에만 사용이 제한됨.

5.4.4 방사

섬유 방사 ~ 상당한 신장 흐름 성분을 수반하고 있음.

섬유 방사의 데이터를 식 (5.2)의 신장 점도 η_E 의 항으로 해석하는 것은 어려움.

Euler적 관점에서 흐름이 정상 상태일지라도(섬유사(threadline) 아래의 고정된 위치에서

속도는 시간에 따라 변하지 않는다는 점에서), Lagrange적 의미에서는 정상 상태가 아닐 수 있음(유체 요소가 겪는 변형률 속도는 섬유사를 따라서 움직이면서 변화하므로).

변형률 속도가 섬유사의 일부분에 걸쳐 일정한 값을 가지는(유체 요소가 제한된 시간 동안에 일정 변형률 속도에 있는) 경우에서도, 고탄성 액체의 경우 저장통에서 겪은 조건들을 “기억”할 수도 있음.

==> 섬유 방사 실험(그림 5.7)시 신장 점도 측정은 대단히 어려움.

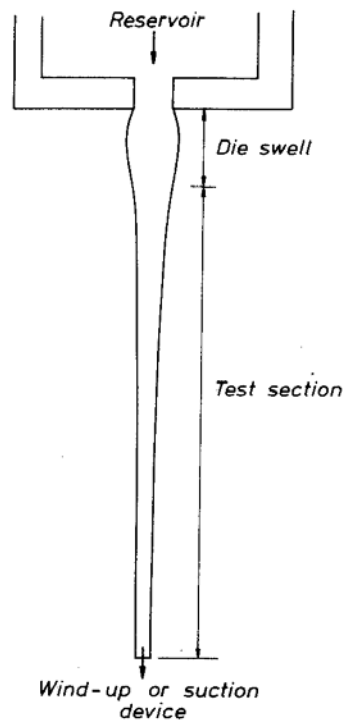


Fig. 5.7 Schematic diagram of the spin-line rheometer.

운동학(kinematics)은 쉽게 결정 가능.

저장통이나 권취(take-up) 장치에 대한 힘을 측정하여 응력 변수를 구할 수 있음.

하지만 신장 점도 η_E 의 향으로 데이터를 정량적인 해석을 하는 것은 어려움.

측정한 응력을 변형률 속도의 평균치로 나누어 신장 점도를 정의할 수는 있음.

방사 기법은 고분자 용융체 혹은 점도가 낮은 액체에 대해 사용 가능

==> spin-line 유변물성측정기

용융체용 유변물성측정기에서는 회전하는 드럼을 권취 장치로 사용함.

아주 유동성이 좋은 액체를 대상으로는 흡입 장치(suction device)를 사용함.

5.4.5 윤활된 흐름(lubricated flows)

윤활된 다이(lubricated-die) 유변물성측정기(그림 5.8)

유체가 벽에서 *완전한 미끄러짐*을 갖는다면 정상 신장 흐름과 동일 미끄러짐을 촉진시키기 위해서 저점도의 뉴턴 액체가 윤활유로 사용 벽에 부착된 측정장치로 압력을 측정하여 응력의 입력을 제공함.

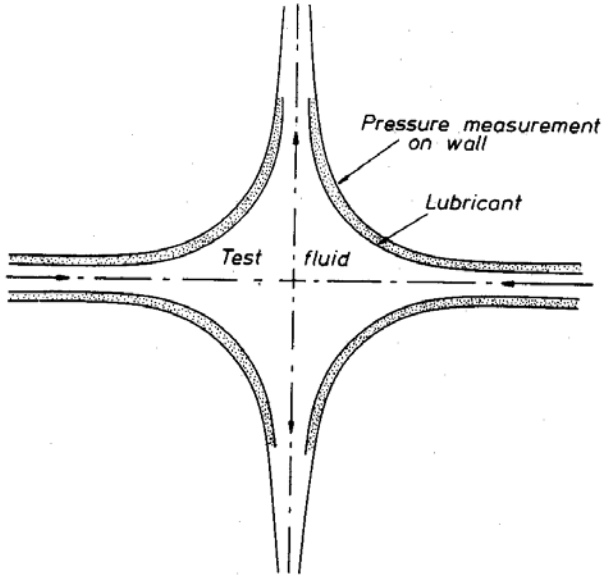


Fig. 5.8 Schematic diagram of the lubricated-converging-flow rheometer; the shape of the channel walls is chosen such that the flow is equivalent to a pure extensional flow if the low-viscosity lubricant streams are able to bring about "perfect slip" at the walls.

문제점: 시료와 윤활유 사이의 계면 경계 조건은 시료의 유변학적 성질에 의존

2축 신장 점도 측정 장치(Soskey와 Winter 1985):

균일 두께의 원반형 시료가 두 평행 원판 사이에 놓임.

--> 저점도의 윤활유로 코팅된 두 판이 함께 압착

--> 부하와 압착 속도 사이의 관계로 2축 신장 점도 η_{EB} 해석

(데이터 해석 어려우며 이 방법 자체만으로는 사용이 쉽지 않음)

5.4.6 수축 흐름

수축 흐름 방법 ~ 고분자 용융체 뿐만 아니라 묽은 고분자 용액에도 적용 가능

Bagley 보정은 용융체에 대한 신장 점도 정보를 산출하도록 이용되어질 수 있음.

(Bagley 보정: 모세관 유변물성측정기로부터 면찰 점도를 정확히 해석하기 위한 보정)

모세관 유변물성측정기에서 몸통(barrel) 속의 압력은 모세관 직경 D 를 고정시키고 길이 L 을 변화시키면서 구할 수 있음.

고정된 유량에서 L/D 의 함수로 압력에 대한 그래프로 면찰 점도 결정 가능

주어진 길이의 모세관을 따른 *완전 발달* Poiseuille 흐름에 대한 압력 강하 결정 가능

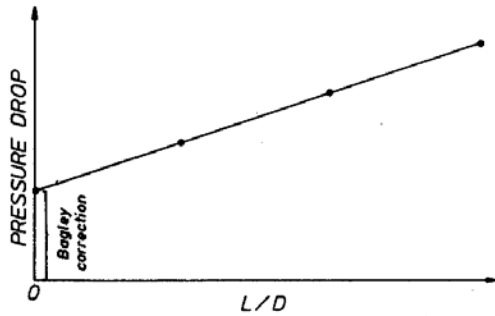


Fig. 5.9 The Bagley correction. The pressure drop (for a fixed flow rate and fixed capillary diameter) is measured for various values of capillary length.

모세관 유변물성측정기에서 수행되는 두 가지 실험:

적당한 길이($L/D \geq 20$)를 가진 모세관에 대한 실험

오리취스 흐름(즉 $L=0$)에 대한 실험(신장 점도 특성을 결정시 중요)

수축 구조 ~ 다른 직경을 가진 모세관 사이에 급격한 수축이 이루어지는 단순한 구조

수축 흐름 ~ 내부 중심(core) 부분과 소용돌이(vortex) 부분으로 구성(그림 5.10)

운동학은 내부 중심 부분의 유량과 형태에 의해 결정

응력은 시험 유체가 수축부 통과시 요구되는 압력 강하로부터 구해짐.

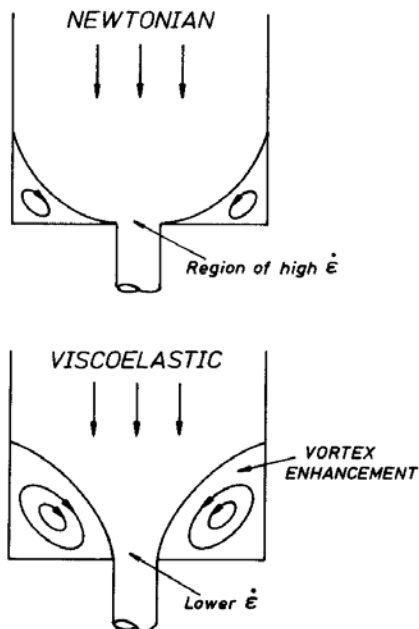


Fig. 5.10 Contraction flow. In the case of highly elastic liquids, vortex enhancement usually occurs.

수축 흐름 문제에 대한 근사적인 해석(Binding의 해석):

이 유동장이 최소의 저항을 갖는 것 중의 하나라는 가정에 기초

유동장을 공식화하는데 면찰과 신장 모두를 포함시킴.
 축대칭 수축 흐름에서의 소용돌이 증강(vortex enhancement)을 예측
 신장 점도를 추정하는 방법을 제시함.

5.4.7 개방된 사이펀 방법(open-syphon method)

개방된 사이펀 기법의 모식도(그림 5.11)

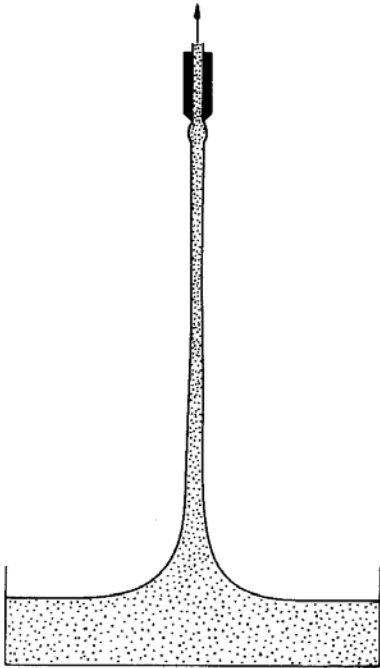


Fig. 5.11 The open-syphon technique for studying extensional flow. Liquid is sucked up from the reservoir into a tube, and the downward pull on the tube is measured.

개방된 사이펀 효과:

용기로부터 유체가 진공 펌프에 의해 노즐을 통해 끌어 올려진 후, 노즐을 액면 위쪽으로 올릴 때 윗방향으로의 흐름이 계속해서 일어나는 현상

유량과 유체 기동의 치수에 의해 운동학적(kinematical) 정보를 얻음.

응력은 액체 기동의 꼭대기에서 힘을 측정함으로써 얻음.

개방된 사이펀 방법은 젤과 같은 구조화된 물질의 경우에는 이점이 있음.

(방사 실험에서 시료의 구조는 파이프 속을 지날 때의 면찰에 의해 바뀔 수 있음)

개방된 사이펀 방법에서는 물질이 신장에 노출되기 전까지는 정지 상태에 있으므로 젤 원래 상태의 신장 성질 측정이 가능함.

5.4.8 그 밖의 기법

유동성이 좋은 탄성 액체에 대한 신장 거동을 연구하기 위하여 제안된 기법

Triple-jet 기법(Oliver와 Bragg 1974)

액적(droplet) 기법(Schümmer와 Tebel(1983), Jones와 Rees(1982))

회전하는 드럼 위로의 반지름 방향 휘라멘트 신장(Jones 등 1986)

Opposing-jet 기법 같은 정체점(stagnation-point) 장치

(Odell 등(1985), Keller와 Odell(1985), Fuller 등(1987)) 등