단분산 선형 고분자의 선형점탄성에 대한 현상학적 모델

조광수, 김우식, 이동호, 박이순, 민경은, 서관호, 강인규, 권영돈*

경북대학교 고분자공학과
성균관대학교 텍스타일 시스템공학과*

A Phenomenological Model for Linear Viscoelasticity of Monodisperse Linear Polymer Melts

Kwang Soo Cho, Woo Sik Kim, Dong-ho Lee, Lee Soon Park, Kyung Eun Min, Kwan Ho Seo, Inn-kyu Kang, and Youngdon Kwon*

서론

Reptation motion을 고려한 Doi-Edward Model이 단분상 고분자의 선형 점탄성 거동을 이해하는데 많은 기여를 하였으나 Plateau 영역의 일부와 말단 영역에 해당하는 긴 시간 범위나 낮은 주파수 범위에서는 현상을 잘 기술하지만 더 넓은 영역에 대해서는 실험 결과와 상당한 편차를 보인다. 이를 보완하기 위하여 Lin (1984), Benallal et al. (1993), Milner and McLeish (1998)등이 Constraint Release, Rouse Mode 등을 포함한 개선된 Reptation Model 들을 제안한 바 있다. 최근에는 Pattamaprom, Larson 과 Van Dyke (2000)이 Constraint Release를 포함하는 개선된 Diffusion Equation을 수치적으로 계산하여 여러 고분자에 대해서 정량적으로 그 거동을 기술한 바 있다. 하지만 이러한 분자 이론들은 분자량이 Entangle Molecular Weight M_e의 10여배 이상 되어 Plateau Modulus가 명확히 보이는 경우에만 기술이 가능한 것이었다. 또한 이러한 모델들은 실험 데이터와의 오차가 유변학적 Data로부터 분자량 및 분포를 예측하는데 사용하기에는 다소 미흡한 것으로 보인다. 이에 본 연구에서는 분자모델 및 널리 받아들여지는 현상학적 또는 실험적 결과들을 극한경우로 하는 현상학적 접근으로 모델을 개발하였다.

본론

Reptation Model의 개선을 이용한 분자모델들이 분자량이 M_e에 수배에 해당하는 정도의 분자량인 경우 실험결과를 예측하기 어려운 이유는 Scale Factor로

사용하는 Plateau Modulus $G_N^{(0)}$를 정의하기 어렵기 때문이다. 즉 $M < 10M_e$인 경우엔 Rouse mode와 Reptation Mode의 시간 규모가 매우 가까워 Rubbery Plateau가 명확하지 않기 때문이다. Doi-Edward Model을 근간으로 하여 개발된 모델들이기 때문에 Zero-Shear Viscosity와 분자량에 무관한 Plateau Modulus간에

$$\eta_o \approx G_N^{(0)} t_d \tag{1}$$

인 관계를 사용하는데 Rubbery Plateau가 매우 짧은 경우

$$\eta_o = \int_0^\infty G(t)dt \approx G_N^{(0)} \tau_d \tag{2}$$

가 성립되기 어렵다. 왜냐하면 식 (2)의 적분에서 Rouse Mode의 기여가 Reptation Mode의 기여에 필적하거나 그 이상일 수 있기 때문이다.

여기서의 현상학적 이론은 다음과 같은 Boltzmann Superposition Principle로부터 얻는 명확한 선형점탄성 이론으로부터 Doi-Edward 분자이론의 Disentanglement time τ_d에 해당하는 시간 규모 t_d를 정의하고 고분자 용융체가 응력완화를 시작하는 시간규모 t_o를 가정함으로부터 시작한다.

$$\eta_o = \int_0^\infty G(t)dt, \quad A_G \equiv J_S^{(0)} \eta_o^2 = \int_0^\infty tG(t)dt \tag{3}$$

또한 동적탄성률은 매우 낮은 주파수에서

$$G'(\omega) \approx A_G \omega^2, \;\; G''(\omega) \approx \eta_o \omega \tag{4}$$

와 같은 근사가 성립된다. 따라서 낮은 주파수에서는

$$g'(\omega) \equiv \frac{G'(\omega)}{\omega^2}, \;\; g''(\omega) \equiv \frac{G''(\omega)}{\omega} \tag{5}$$

로 정의되는 두 함수는 일정한 값을 가지다가 주파수가 증가함에 따라 멱함수적으로 감소하게 되는데 이러한 전이점을 t_d로 정의할 수 있을 것이다. 그러면

$$\eta_o = G_N'' t_d \tag{6}$$

가 되는 G_N''을 동적탄성률의 Scale Factor로 사용할 수 있을 것이다. 또한 A_G로부터는

$$G_N' \equiv \frac{1}{J_S^{(0)}} = \frac{\eta_o^2}{A_G} \tag{7}$$

로 정의되는 Scale Factor를 생각할 수 있을 것이다. 그런데 실험 결과는 두 Normalization Modulus가 같은 값을 보이지 않지만 대략적으로 다음과 같은 관계가 성립될 것이다.

$$G_N' > G_N'', \quad G_N'' = \alpha G_N' \tag{8}$$

t_d 의 정의를 구체화하기 위하여 다음과 같은 모델을 가정한다.

$$G'(\omega) = G'_N \frac{(t_d\omega)^2}{(1+t_d\omega)^p} + G_g \frac{(t_o\omega)^m}{1+(t_o\omega)^m} \tag{9}$$

$$G''(\omega) = G''_N \frac{t_d\omega}{(1+t_d\omega)^q} + G_g \frac{(t_o\omega)^n}{1+(t_o\omega)^m} \tag{10}$$

여기서 t_o 는 매우 작은 값이기 때문에 식 (9a)와 (9b)의 두 번째 항은 동적탄성률의 Terminal Behavior에 영향을 주지 못하면 Glass 영역에 해당하는 매우 높은 주파수에서의 거동을 기술하는 항이 될 것이다. G'_N, G''_N 과 G_g 는 분자량의 함수로 가정한다. G'_N 과 G''_N 의 분자량에 대한 관계는 일반적인 동적 점탄성 실험 결과로부터 구해 낼 수 있지만 Glass 영역을 대표하는 G_g 의 경우는 마땅한 실험결과를 찾기 위 다음과 같이 가정한다.

$$G_g = \frac{G_\infty}{1+M_C/M} \tag{11}$$

여기서 G_∞ 는 무한대의 분자량에 대한 탄성률이고 M_C 는 η_o 가 $\eta_o \propto M$ 에서 $\eta_o \propto M^{3.4\pm0.1}$ 로 전이되는 Critical Molecular Weight이다. Polystyrene에 대해서 $M_C = 32000$g/mole 을 사용하였다. 실험 데이터를 보면 G'_N 과 G''_N 은 다음과 같은 경험식으로 잘 기술되어질 것으로 보인다.

$$G'_N = C_0 + \frac{C_1}{(1+M/M_C)^\mu} \qquad G''_N = \alpha G'_N \tag{12}$$

완화시간규모를 대표하는 t_d 는 다음과 같은 분자량 의존도를 가진다고 가정한다.

$$t_d(M) = \kappa M^\nu \tag{13}$$

여기서 ν 는 G'_N 이 분자량에 의존하기 때문에 3.4와는 다소 다른 값을 가질 수 있다.

감사의 글: 이 연구는 BK21 사업단의 지원 하에 이루어졌음을 감사드립니다.

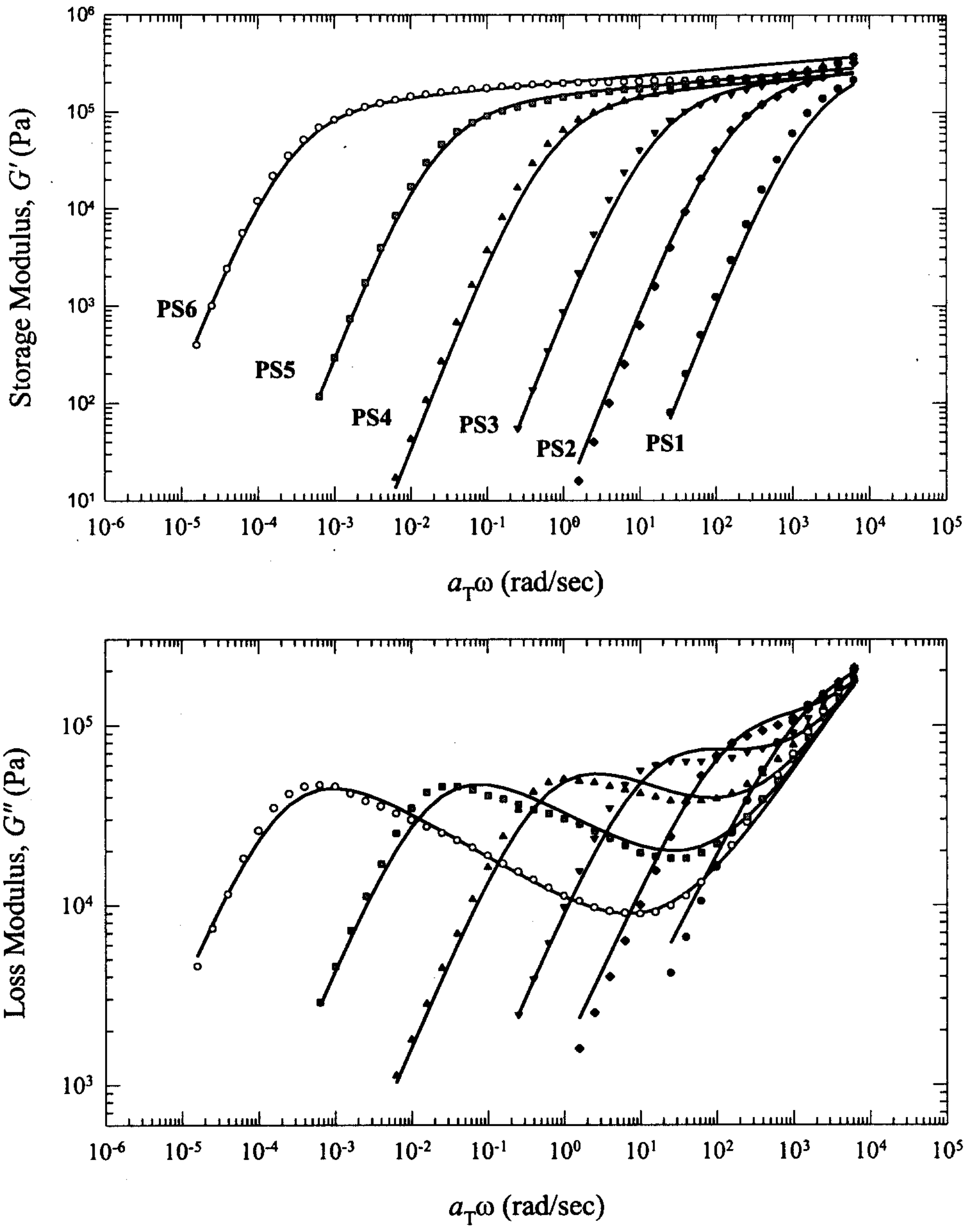

Fig. 1 Comparison of the model and the experimental data of Schausberger et al. (1985). The molecular weight and the polydispersity of the samples is PS1: $M_w = 34{,}000$, $M_w/M_n = 1.05$; PS2: $M_w = 65{,}000$, $M_w/M_n = 1.02$; PS3: $M_w = 125{,}000$, $M_w/M_n = 1.05$; PS4: $M_w = 292{,}000$, $M_w/M_n = 1.09$; PS5: $M_w = 757{,}000$, $M_w/M_n = 1.09$; PS6: $M_w = 2{,}540{,}000$, $M_w/M_n = 1.13$