

단분산 선형고분자의 점탄성에 있어서의 보편성과 임계분자량

조광수

경북대학교 고분자공학과

The Universality of Linear Viscoelasticity of Linear Monodisperse Polymers and the Critical Molecular Weight서론

본 연구에서는 단분산 고분자의 선형점탄성을 분자량, 온도, 고분자의 종류에 관계없이 하나의 곡선으로 기술하는 작도법, 그로부터 임계분자량을 구하는 새로운 방법 및 분자모델에서 사용되는 매개변수를 구하는 새로운 방법을 제안하므로써 기존의 분자모델에서의 시간중첩원리의 적용에 대한 이론적인 모호성을 해결하고자 한다.

이론적 배경**1. 분자이론과 시간-온도 중첩원리**

지금까지 개발되어온 단분산 선형고분자의 선형점탄성에 대한 이론은 Doi-Edwards이후는 Tube모델의 정량적인 개선이라고 할 수 있는데 이러한 이론들의 공통점은 선형점탄성이 Plateau Modulus G_N^0 와 Entanglement Molecular Weight M_e , Monomeric Friction Coefficient ζ , Tube Diameter a 만으로 기술되어진다는 것인데 이러한 이론의 Formal Expression은 다음과 같다.

$$\begin{aligned} G'(\omega, T, M) &= G_N^0 \Gamma'(\tau_d \omega, \tau_R \omega, \tau_e \omega) \\ G''(\omega, T, M) &= G_N^0 \Gamma''(\tau_d \omega, \tau_R \omega, \tau_e \omega) \end{aligned} \quad (1)$$

여기서 Γ' 과 Γ'' 은 무차원 함수이며

$$\begin{aligned} \tau_d &= \frac{b^4}{\pi^2 a^2} \frac{\zeta(T)}{k_B T} \left(\frac{M}{m_0} \right)^3 \\ \tau_R &= \frac{b^4}{6\pi^2 a^2} \frac{\zeta(T)}{k_B T} \frac{M_e}{m_0} \left(\frac{M}{m_0} \right)^2 \\ \tau_e &= \frac{b^4}{3\pi^2 a^2} \frac{\zeta(T)}{k_B T} \left(\frac{M_e}{m_0} \right)^3 \end{aligned} \quad (2)$$

식 (1)과 (2)에서 알 수 있듯이 만약 M_e 가 온도의 함수이면 분자이론에서 특성 완화시간 τ_d , τ_R , τ_e 들은 공통된 온도의존성을 갖지 못하게 되어 시간-온도중첩원리가 적용되지 못한다. 그러나 기존의 M_e 와 G_N^0 의 결정방법에 의한 실험 Data들과 방법론은 M_e 가 상수가 아닌 결과들을 보여준다. 따라서 M_e 와 G_N^0 중 하나는 Fitting Parameter로 사용되게 되는데 본 연구에서는 온도에 무관하게 분자이론에서 사용되는 M_e 를 구하는 방법을 제안하게된다.

2. Universal Curve

단분산 고분자의 Terminal Behavior는 다음과 같이 기술되는데

$$G'(\omega, T, M) \approx A_G(T, M)\omega^2 \quad G''(\omega, T, M) \approx \eta_0(T, M)\omega \quad (3)$$

여기서

$$A_G = \int_0^{\infty} tG(t, T, M)dt \quad \eta_0 = \int_0^{\infty} G(t, T, M)dt \quad (4)$$

로 시간-온도 중첩원리를 적용하면

$$A_G(T, M) = a_T^2 \tilde{A}_G(M) \quad \eta_0(T, M) = a_T \tilde{\eta}_0(M) \quad (5)$$

이 된다. 따라서 다음과 같은 무차원 함수를 정의한다.

$$g'(\omega, T, M) \equiv \frac{G'(\omega, T, M)}{A_G(T, M)\omega^2} = g'(a_T\omega, M) \quad (6)$$

$$g''(\omega, T, M) \equiv \frac{G''(\omega, T, M)}{\eta_0(T, M)\omega} = g''(a_T\omega, M)$$

이렇게 정의된 무차원 함수 $g''(\omega)$ 에 대해 $g'(\omega)$ 를 그리면 식 (6)과 같은 관계에 의해 $\log G''(\omega) - \log G'(\omega)$ 도법과 같이 온도에 무관한 곡선이 얻어진다. 그런데 두 무차원 함수에 의한 Plot은 식 (6)에 의해 Terminal Zone의 거동은 하나의 점 $(g', g'') = (1, 1)$ 로 집중되고 두 무차원 함수의 주파수에 대한 단조성에 의해서 $\log G''(\omega) - \log G'(\omega)$ plot보다 더 간단하며 분자량이 달라도 형태가 일관적인 모양을 갖게 된다. 이 두 무차원 함수간의 관계는 Terminal Zone뿐만 아니라 Rouse Regime까지 포함하는 넓은 주파수 영역에 대하여 다음과 같은 실험식을 따른다.

$$g'(\omega) = \left(\frac{\Lambda}{\Lambda + 1} \right)^{m-n} [g''(\omega)]^n \left[1 + \frac{g''(\omega)}{\Lambda} \right]^{m-n} \quad (7)$$

그리고 $M > 2M_c$ 에 대해서 $\Lambda \ll 1$ 이기 때문에 식 (7)은 다음과 같이 근사된다.

$$\Lambda^{-m} g'(\omega) = \left[\frac{g''(\omega)}{\Lambda} \right]^n \left[1 + \frac{g''(\omega)}{\Lambda} \right]^{m-n} \quad (8)$$

따라서 $\log(\Lambda^{-1}g') - \log(\Lambda^{-m}g'')$ plot은 분자량 및 온도에 무관하게 된다. 뿐만 아니라 놀랍게도 고분자의 종류에 관계없이 하나의 곡선을 이루게 된다. 이러한 결과가 나오게 된 이유는 저장 탄성계수와 손실탄성계수가 주파수에 대하여 국부적으로 멱함수의 거동을 보이며 그 지수가 분자량 뿐만 아니라 고분자의 종류에 따라 크게 변동되지 않기 때문인 것으로 보인다. 단분산 고분자의 동적탄성율은 국부적인 주파수의 멱함수와 같은 거동을 보이므로 다음과 같이 근사할 수 있을 것이다.

$$G'(\omega) = A_G \omega^2 \frac{(1+t_e\omega)^r}{(1+t_d\omega)^p} \quad G''(\omega) = \eta_0 \omega \frac{(1+t_m\omega)^s}{(1+t_d\omega)^q} \quad (9)$$

여기서 t_d , t_m , t_e 는 각각 손실탄성계수의 극대와 극소 및 저장탄성계수가 Plateau Region에서 Rouse Region으로 넘어가는 주파수에 대한 현상학적인 특성 완화시간으로

$$t_d = a_T t_d^{(0)} \left(\frac{M}{M_0} \right)^{\mu_d} \quad t_m = a_T t_m^{(0)} \left(\frac{M}{M_0} \right)^{\mu_m} \quad t_e = a_T t_e^{(0)} \left(\frac{M}{M_0} \right)^{\mu_e} \quad (10)$$

의 온도와 분자량의 함수이다. 여기서 M_0 는 차원을 맞추기 위한 분자량의 단위를 가지는 상수이다.

식 (9)는 점탄성 거동을 주파수에 따라서 다음과 같이 구분할 경우

$$\begin{aligned} \text{Zone I} & \quad \omega < t_d^{-1} \\ \text{Zone II} & \quad t_d^{-1} < \omega < t_m^{-1} \\ \text{Zone III} & \quad t_m^{-1} < \omega < t_e^{-1} \\ \text{Zone IV} & \quad t_e^{-1} < \omega \end{aligned} \quad (11)$$

$\log \omega - \log G'$ 이나 $\log \omega - \log G''$ 평면에서 동적탄성계수가 직선적인 경향을 보이는 것을 잘 기술하는데 Zone I은 Terminal Zone을 Zone II와 Zone III는 Plateau Region에 해당하며 Zone IV는 Rouse Dynamics가 우세한 영역을 나타낸다. 따라서 $M > 2M_e$ 인 경우 4개의 주파수 영역이 모두 나타나지만 $M < 2M_e$ 인 경우엔 Zone I과 Zone IV만이 나타날 것이다. 따라서 사슬 엉킴효과가 사라지는 조건을 구하기 위하여 식 (9)를 무차원 함수 g' 과 g'' 에 대해서 비교하여 보면

$$g'(\omega) = K [g''(\omega)]^{n_2} \left[1 + \frac{g''(\omega)}{\Lambda_2} \right]^{n_1 - n_2} \left[1 + \frac{g''(\omega)}{\Lambda_1} \right]^{m - n_1} \quad (12)$$

여기서

$$K = \left(\frac{\Lambda_2}{\Lambda_2 + 1} \right)^{n_1 - n_2} \left(\frac{\Lambda_1}{\Lambda_1 + 1} \right)^{m - n_1} \quad (13)$$

$$m = \frac{p}{q} \quad n_1 = \frac{p}{s} \quad n_2 = \frac{r}{s} \quad (14)$$

$$\Lambda_1 = \lambda_1 \left(\frac{M}{M_0} \right)^{v_1} \quad \Lambda_2 = \lambda_2 \left(\frac{M}{M_0} \right)^{v_2} \quad (15)$$

$$\lambda_1 = \left[\frac{t_m^{(0)}}{t_d^{(0)}} \right]^q \quad \lambda_2 = \lambda_1 \left[\frac{t_e^{(0)}}{t_m^{(0)}} \right]^s \quad (16)$$

$$v_1 = -q(\mu_d - \mu_m) \quad v_2 = v_1 - s(\mu_m - \mu_e) \quad (17)$$

이 된다. 분자량이 감소함에 따라서 사슬엉킴 효과에 해당되는 Zone II와 Zone III가 사라지기 위한 조건으로

$$\Lambda_1(M_C^*) = \Lambda_2(M_C^*) = 1 \quad (18)$$

을 고려할 수 있다. 또 실험 데이터가 식 (12)보다는 식 (7)과 같이 나타나는 이유는 $n_1 \approx n_2 \approx n$, $\Lambda_1 = \Lambda$ 이기 때문으로 보인다. 식 (18)을 만족하는 분자량은 Pattamaprom et al.이 분자이론에 사용한 M_e 의 2배에 아주 가까운 결과를 얻었다. 식 (10)의 M_0 를 M_C^* 로 바꾸어주면 식 (18)로부터

$$t_d^{(0)} = t_m^{(0)} = t_e^{(0)} \equiv \lambda_e \quad (19)$$

의 결과가 나온다. 그런데 이렇게 정한 λ_e 는 Pattamaprom et al.이 M_e , a , ζ 등을 이용하여 결정된 τ_e 와 거의 같은 값을 가진다. 또한 τ_e 와 t_e 의 물리적 의미를 같게 보면 $\mu_e = 0$ 이 얻어진다.

참고문헌

- [1] Pattamaprom, C.; Larson, R. G.; Van Dyke, T. J. *Rheol. Acta* **2000**, 39, 517.
- [2] Schausberger, A.; Schindlauer, G.; Janeschitz-Kriegl, H. *Rheol. Acta* **1985**, 24, 220
- [3] Fuchs, K.; Friedrich, C.; Weese, J. *Macromolecules*, **1996**, 29, 5893
- [4] Baungaertel, M.; de Rosa, M. E.; Machado, J.; Masse, M.; Winter, H. H. *Rheol. Acta*, **1992**, 31, 75

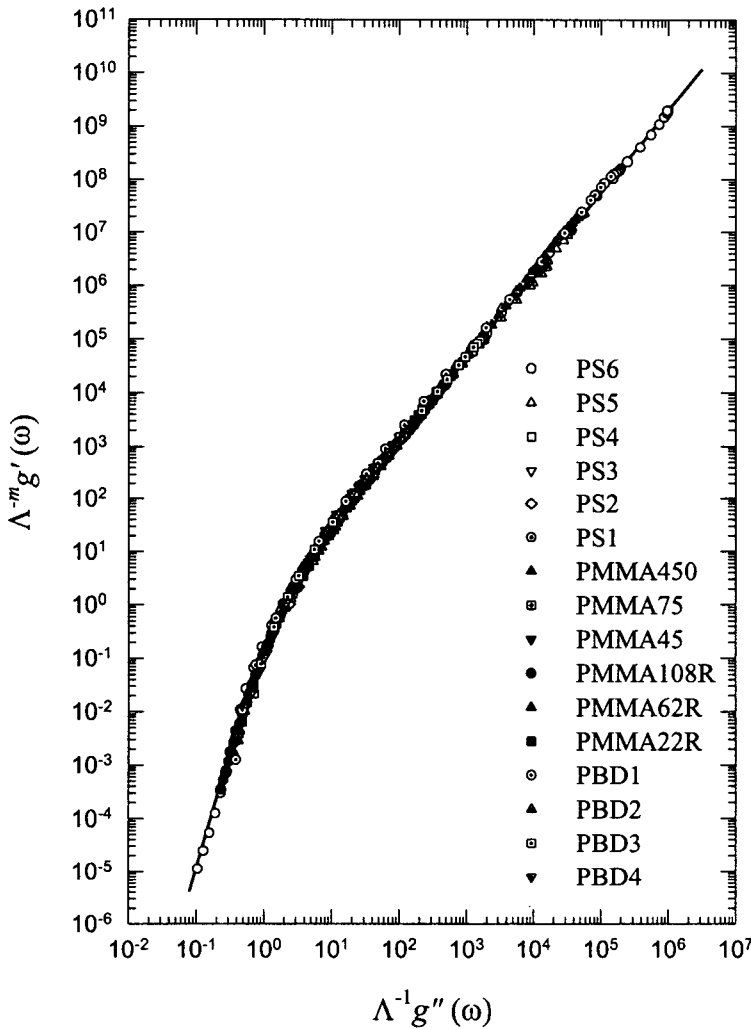


Fig.1 The universal plot. Data of polystyrene, Poly(methyl methacrylates), and polybutadiene are obtained, respectively, from ref. [2], [3], and [4].