

論 究

高分子의 轉移

白 南 哲

序 論	二次轉移
Glass 轉移	Glass 轉移 및 glass 溫度가 Creep 에 미치는 影響
Glass 轉移와의 關係	結 論
共重合體의 Glass 轉移	
可塑化된 系의 Glass 轉移	

1. 序 論

고무란 무엇이나? 라고 물었을 때에 勿論 여러가지의 答辯이 나올 수가 있다. 그 答辯中의 하나로서 다음과같이 말할 수가 있다. 即, 「고무란 第2次轉移點(Tg)이 室溫보다 낮은 物質이다. 이렇게되면 우리가 常識的으로 생각하고있는 所謂 고무보다도 훨씬 많은 數의 새로운 고무(Rubberlike)가 생기게 된다. Polyethylene, $(-CH_2-CH_2-)_n$, (Tg: $-120^{\circ}C$), Polypropylene, $(-CH_2-\overset{CH_3}{|}CH-)_n$, (Tg: $-10, -18$), Polyvinylidene chloride $(-CH_2-Cl-)_n$, (Tg: $-17^{\circ}C$) Polyvinylidene fluoride, $(-CH_2-CF_2-)_n$, (Tg: $-35^{\circ}C$)등 이 외에도 여러가지를 들 수가 있다. 그렇다면 이 第2次轉移點이란 무엇인 가를 알 必要가 있다. 이를 위하여는 高分子의 力學的 性質을 理解하여야한다.

高分子의 轉移에는 結晶의 融解(Crystal melting), 結晶의 第1次轉移(First order crystalline transition), Glass 轉移(Glass transition)

및 第2次 Glass 轉移(Secondary glass transition)가 있다.

高分子의 모든 力學的 性質은 主로 이들 轉移 및 이것이 일어나는 溫度에 依하여 決定된다.

高分子物質에는 種類가 大端히 많다. 크게 나누어서 天然高分子와 合成高分子가 있고 前者中에는 纖維, 蛋白質, 고무, 樹脂, 澱粉, 木材, 皮革等이 있으며 後者에 屬하는 것은 PVC, PE, PP 등 그 數를 헤아릴 수 없을 만큼 많다. 이들 高分子物質을 그의 分子量, 溫度 및 狀態의 三者가 서로 關聯되는 하나의 圖面으로 나타내면 다음과 같다.

그림에서 왼쪽의 分子量이 적은 低分子의 領域에서는 溫度가 낮을 때에는 大體로 結晶을 形成하고 있다. 여기서 溫度를 높이면 各各의 物質이 特有的 溫度에서 녹아서(融點) 可動液體가 된다. 또한 分子量이 클수록 融點이 크다. 이 理由는 結晶狀態에서는 結晶을 構成하고있는 粒子(그것이 이온이던 分子이던 間에 粒子라고 보자)가 서로 여러가지의 힘으로 結束되어 있다고 본다. 그런데

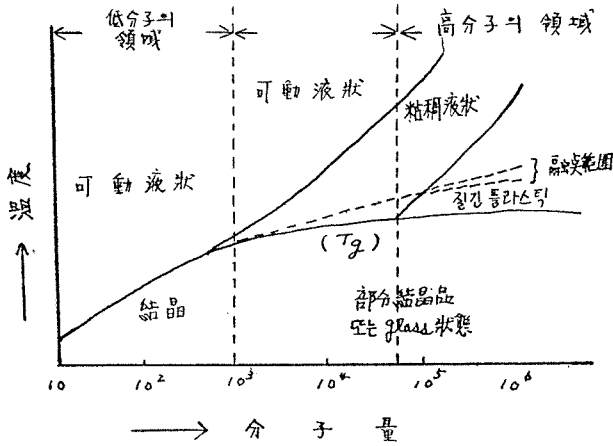


그림 1

외부에서 熱을 加하면 各粒子는 熱에너지에 依하여 漸次 甚하게 움직이게 된다. 이것이 더 甚하면 粒子間의 引力以上으로 振動하여 드디어는 結晶을 破壞하여 粒子는 自由自在로 뛰놀게 된다. 다시말하면 粒子가 自己位置에서 자리를 떠서 粒子相互間의 引力圈外로 나갈 때의 溫度가 融點인 것이다. 그런데 이 粒子를 分子로 생각할 때에는 分子가 클수록 分子間의 引力이 크기 때문에 融點이 높아지는 것이다. 即, 分子量이 클수록 融點이 높아진다는 理由의 쉬운 說明인 것이다.

그런데 高分子物質에 있어서는 이와같은 說明이 不充分하게 된다. 왜냐하면 高分子物質(특히 合成高分子)은 多分子性(Polymolecularity)임으로 分子量이 큰 것과 적은 것이 混合되어 있어 有機低分子單一物質과같은 一定한 融點을 가지지 않는다. 또한 結晶融點(Tm)에 到達하기 以前에 第2次轉移點(Tg)을 지나야 한다. 그러면 第2次轉移點이란 무엇인가를 定義하여보자. 「第2次轉移點(Tg)이란 한 高分子物質을 하나의 集團으로 생각하였을 때에 이 集團을 構成하는 單位가 集團속에서 自己의 相對的 位置를 變化시키지 않고 움직이기 始作하는 溫度이다」. 딱 抽象的인 이야기같은데 여기서 말한 構成單位란 Segment 이다.

고무를 例로들면 物體로서의 고무는 分子의 集團이며, 또한 하나의 運動單位로서의 Segment의 集團인 것이다. 이 Segment란 그의 크기는 不分明하나, 熱的 또는 Energy的 行動을 할 때의 하나의 單位이다. 그래서 이 Segment의 相對的 位置가 定하여져있고 溫度가 올라감에 따라서 이 Segment가 점점 움직이기 始作한다. 이때의 溫度가 바로 第2次轉移點인 것이다. 이와는 反對로 高分子物質을 熔融狀態에서 또는 고무狀態에서 冷却하여가면 Glass 狀으로 固化한다. 그리고 어느 溫度附近에서 여러특성(熱膨脹係數, 比熱, 比容積등)의 급격한 變化를 보인다. 이 點을 第2次轉移點 또는 Glass 轉移點(溫度)(Second order 또는 Glass transition point)이라고 한다. 이 溫度를 境界로하여 그 以下의 溫度에서 可撓性, 彈性을 잃고 Glass 상태로 移行하는 것이다.

이에 對하여 結晶性高分子에 있어서는 그 結晶領域의 結晶格子(Lattice)가 없어지는 溫度를 結晶融點(Crystalline melting point)이라고 Tm로 나타낸다. 結晶部의 消滅과 關聯있는 轉移가 第1次轉移(First order transition)인 것이다. 高分子溶液에서 高分子物質을 얻을 때 또는 高分子熔融狀態에서 固化할 때 이와같이 結晶領域과 非結晶領域의 二相을 含有하는 結晶性高分子以外的 非結晶高分子에서는 Tm은 인정할 수 없으나 Tg로 特徵지워진다.

2. Glass 轉移

Glass 轉移溫度는 여러 方法으로 測定할 수가 있다. 一般的으로는 Glass 狀物質의 容積을 溫度의 函數로하여 測定 決定하였다.

Glass 轉移溫度에 있어서 容積—溫度曲線의 勾配가 急激하게 變化한다. 다음의 (그림 2)에서의 上部의 曲線은 無定形高分子에서 볼 수 있는 典型的인 結果를 나타내고있다. Tg 보

다 높은 溫度에서의 膨脹率은 T_g 以下の 溫度에서의 값보다 크다. 熱含量 또는 屈折率을 溫度에 對하여 Plot 하여도 同一한 結果를 얻을 수가 있다. 熱含量, 擴散係數 및 彈性率의 모든 것은 Glass 溫度를 通過할 때에 急激히 增大 또는 低下한다.

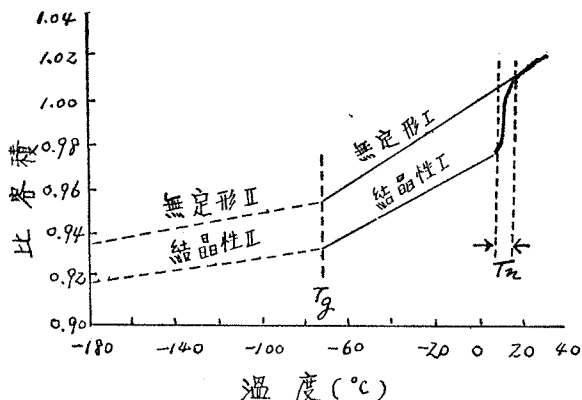


그림 2. 高分子의 容積—溫度特性. 上部의 曲線은 無定形高分子, 下部는 結晶性高分子이다. T_g 는 -71°C , T_m 는 約 11°C 이다.

分子量이 比較的 낮으면 高分子物質은 Glass 溫度以上에서 粘性液體가 되고 分子量이 極히 높던가 分子가 若干 架橋되어 있으면 高分子는 T_g 以上에서 고무로 行勢한다. 굳은 Glass 에서 液狀의 溶融物 또는 고무로 變化할 때에 Young's modulus 및 Shear modulus (剪斷彈性率)이 $\frac{1}{1000}$ 로 低下한다.

고무와 굳은 Plastics 와의 差異點의 主는 고무가 室溫以下の Glass 轉移를 가지는데 反하여 Plastics 는 室溫以上の Glass 轉移를 가지고 있다는 것이다. 이 事實은 極 重要한 일이다. 다시말하면 굳은 無定形高分子는 Glass 轉移領域에서 軟化하여 고무狀物質 또는 粘性液體가 된다.

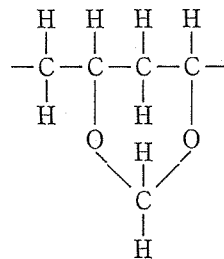
Glass 轉移溫度, T_g 以下에 있어서는 分子運動이 凍結된다. T_g 에 있어서 高分子는 分子運動을 開始하기에 充分한 Free volume 을 가질 수있을 程度로 膨脹한다. 이 溫度에서 分子 Segment 는 한 位置에서 다른 位置로

Jump 하기에 充分한 空間을 갖게된다.

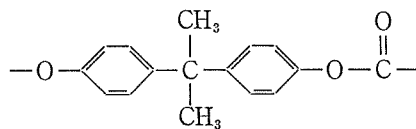
3. Glass 轉移와 構造와의 關係

여러 高分子의 Glass 轉移溫度, T_g 를 다음 <表 1>에 表示한다. 여기서보면 T_g 의 값은 Silicone 의 -123°C 에서 Polyvinyl carbazole 의 208°C 까지 變化한다.

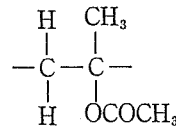
T_g 의 값을 決定하는데 있어서 가장 重要한 要因은 高分子鎖의 可撓性이다. $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 라던가 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$ 등으로된 分子鎖와 같이 可撓性이 큰 分子鎖의 轉移는 낮은 溫度領域에 存在한다. Polyvinyl formal, Polycarbonate, Polymethylmethacrylate 와 같은 굳은 高分子鎖는 높은 轉移溫度를 가지고있다.



Polyvinyl formal



Polycarbonate

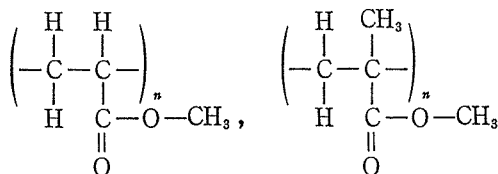
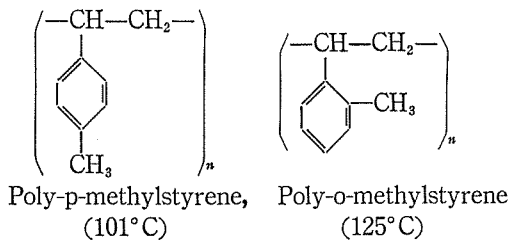


Polymethyl methacrylate

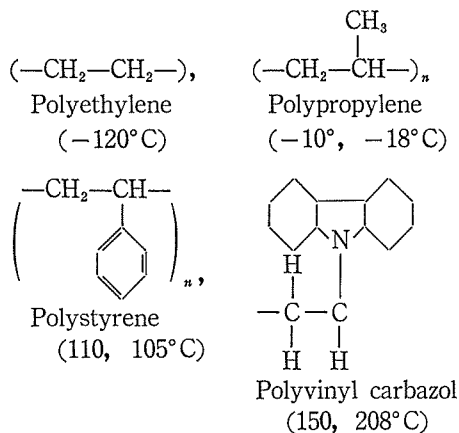
Glass 轉移에 미치는 影響이라는 點에서 鎖의 可撓성과 區分하기 容易한 要因은, 主鎖에 붙어있는 側鎖의 立體障害와 부피(bulkiness) 이다. 立體障害가 있으면 T_g 는 높아진다.

이 事實은 Poly-p-methylstyrene(101°C)와 Poly-o-methylstyrene(125°C)의 T_g 의 差를 例로 들 수가 있다. Ortho 位置의 Methyl 은 Benzene 核의 運動을 抑制한다. Polymethyl

acrylate 와 Polymethyl methacrylate 와의 差異는 Methyl 基의 立體効果에 크게 基因한다고 생각된다.



側鎖의 부피는 Tg 를 높인다. 이 事實은 Polyethylene, Polypropylene, Polystyrene 및 Polyvinyl carbazol 의 Tg 를 比較하면 알 수가 있다.

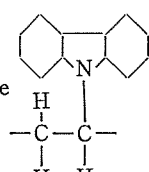


이 系列의 化合物에 있어서는 側鎖가 다음의 順序로 變하며 Tg 는 -120°C 에서 +208°C 까지 높아진다. 그러나 Tg 는 側鎖의 크기뿐만 아니고 그들의 可撓性과도 關係가 있다. 例를들면 Polymethyl acrylate, Polyethyl acrylate, Polybutyl acrylate 의 系列에 있어서는 側鎖가 커짐에 따라서 Tg 가 낮아진다. 이것은 側鎖의 增加以上으로 可撓

性이 影響을 주었기 때문이다.

表 1 高分子의 Glass 轉移溫度

高分子	反復單位	Tg(°C)
Polyethylene	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{---C---C---} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	-120
Polypropylene	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{---C---C---} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	-10, -18
Polyisobutylene	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{---C---C---} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	-70, -60
Polyisoprene	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{CH}_3 \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad = \quad \quad \\ \text{---C---C---C---C---} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \end{array}$	-73
Polybutadiene	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad = \quad \quad \\ \text{---C---C---C---C---} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \end{array}$	-90
Poly-2-isopropyl-1,3-butadiene	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \quad \text{H} \\ \quad \quad = \quad \quad \\ \text{---C---C---C---C---} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \end{array}$	-47
Poly-2-tert.butyl-1,3-butadiene	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{C}(\text{CH}_3)_3 \quad \text{H} \\ \quad \quad = \quad \quad \\ \text{---C---C---C---C---} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \end{array}$	+20
Poly-2-n-heptyl-1,3-butadiene	$\begin{array}{c} \text{H} \quad (\text{CH}_2)_6\text{CH}_3 \quad \text{H} \\ \quad \quad = \quad \quad \\ \text{---C---C---C---C---} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \end{array}$	-83
Poly-2-n-decyl-1,3-butadiene	$\begin{array}{c} \text{H} \quad (\text{CH}_2)_9\text{CH}_3 \quad \text{H} \\ \quad \quad = \quad \quad \\ \text{---C---C---C---C---} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \end{array}$	-53
Poly-1-butene	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{C}_4\text{H}_9 \\ \quad \\ \text{---C---C---} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	-25
Poly-1-pentene	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{C}_5\text{H}_7 \\ \quad \\ \text{---C---C---} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	-40, -24

Poly-1-hexene	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{C}_4\text{H}_9 \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	-50	Polyvinyl chloride	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{Cl} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	87
Poly-1-octene	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{C}_6\text{H}_{13} \end{array}$	-65	Polyvinylidene fluoride	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{F} \\ \quad \\ -\text{C}=\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{F} \end{array}$	-35
Poly-1-dodecene	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{C}_{10}\text{H}_{21} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	-25(?)	Polyvinylidene chloride	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{Cl} \\ \quad \\ -\text{C}=\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{Cl} \end{array}$	-17
Poly-4-methyl pentene-1	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	+18(cryst.) 29(amorph.)	Polyperfluoropropylene	$\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{CF}_3 \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array}$	11
Polyoxymethylene	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -\text{C}-\text{O}- \\ \\ \text{H} \end{array}$	-50(-85)	Polychloroprene	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{Cl} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \\ -\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}- \\ \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \end{array}$	-50
Polyvinyl methyl ether	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O}-\text{CH}_3 \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	-20, -10	Polychlorotrifluoroethylene	$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{F} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array}$	45
Polyvinyl ethyl ether	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O}-\text{C}_2\text{H}_5 \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	-25	Polytetrafluoroethylene	$\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array}$	126
Polyvinyl-n-butyl ether	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O}-\text{C}_4\text{H}_9 \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	-52	Polyacrylonitrile	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{CN} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	104, 130
Polyvinyl isobutyl ether	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	-5, -18	Polymethacrylonitrile	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{CN} \end{array}$	120
Polyvinyl tert. butyl ether	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3 \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	+88	Polyvinyl acetate	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O}-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	29
Polydimethyl siloxane	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{Si}-\text{O}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-123	Polyvinyl carbazole		150, 208
Polyvinyl fluoride	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{F} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	-20			

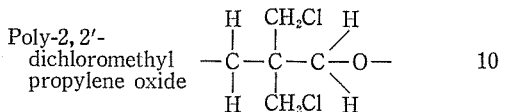
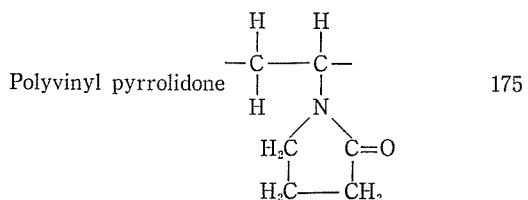
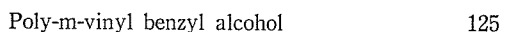
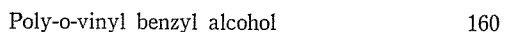
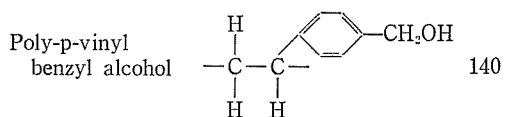
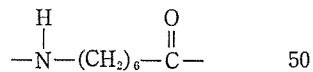
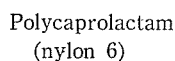
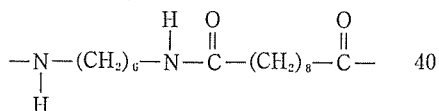
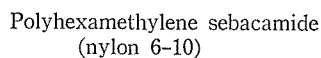
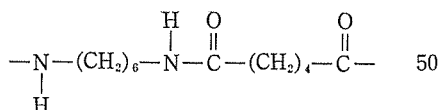
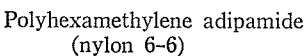
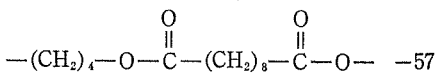
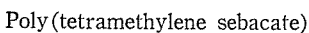
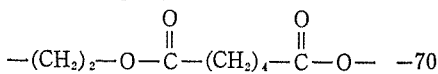
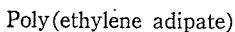
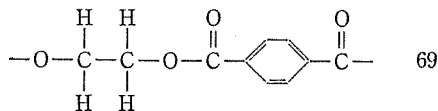
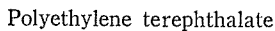
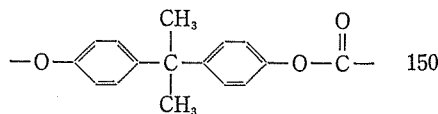
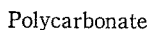
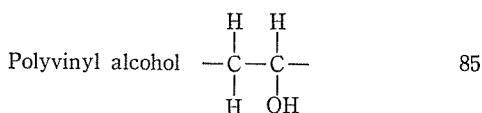
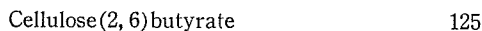
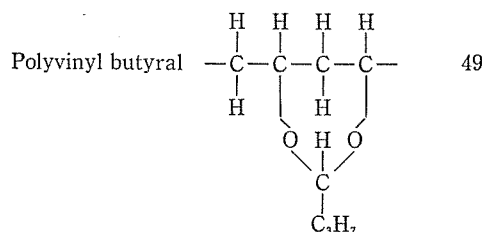
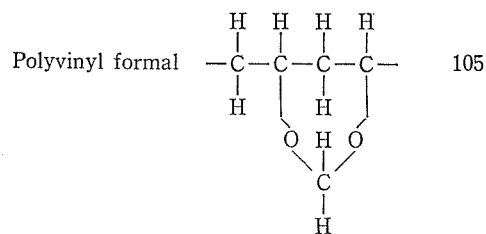
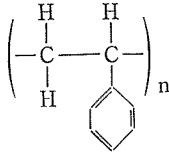


表 2 Polyacrylates 및 Polymethacrylates의
Glass 轉移溫度

R =	Acrylate	Methacrylate
	$\left(\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{C}-\text{O}-\text{R} \\ \\ \text{O} \end{array} \right)_n$	$\left(\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{C}-\text{O}-\text{R} \\ \\ \text{O} \end{array} \right)_n$
	Acrylate 的 Tg(°C)	Methacrylate 的 Tg(°C)
Methyl	+3	+105, 120 (Syndiotactic) +45 (Isotactic)
Ethyl	-22	+65
n-Propyl	-44	+35
n-Butyl	-56	+21
n-Hexyl	—	-5
n-Octyl	—	-20
n-Dodecyl	—	-65
n-Octadecyl	—	-100

表 3 Polystyrene 誘導體의 glass 轉移溫度

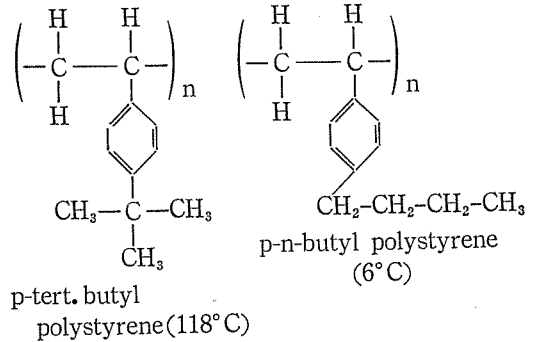
Polymer	Tg(°C)
Polystyrene 	100, 105
o-Methyl	115, 125
m-Methyl	72, 82
p-Methyl	101
p-Ethyl	27, 78
p-n-Butyl	6
p-n-Hexyl	-27
p-n-Octyl	-45
p-n-Nonyl	-53
p-n-Decyl	-65
p-n-Dodecyl	-52(?)
p-n-C ₁₄ H ₂₉	-36(?)
p-n-C ₁₆ H ₃₃	+4.5(?)

對稱性도 Glass 轉移溫度에 影響을 준다. 對稱性이 增加하면 Tg 는 낮아진다. PVC(87°C)와 Polyvinylidene chloride(-17°C), Polypropylene (-10°C)과 Polyisobutylene(-65°C)등이 그 例이다.

極性 또는 凝集 Energy 密度가 增大하면 Glass 溫度는 높아지는 傾向을 나타내나 그 效果는 既述한 要因에 比하면 적다. 無極性的 Polypropylene 이 -10°C 의 Tg 를 가지며 中間程度의 極性인 PVC 가 87°C 를 가진다. 極性이 強한 Polyacrylonitrile 가 103°C 의 Tg 를 갖는다. 이와 마찬가지로 Polyisoprene 의 methyl 基가 有極性인 鹽素로 置換되어서 Polychloroprene 이되면 Tg 는 約 25°C 만큼 높아진다.

Polystyrene 에 對한 研究結果를 보면 上述한 바의 原理와 一致하고있다. Polystyrene 의 Benzene 核의 Ortho 位置에 置換된 原子團은 立體障害때문에 Tg 를 많이 높이고 原子團이 클수록 이 效果는 크다. Para 位置의 置換은 比較的 적은 效果를 나타내는데 反하여 Meta 位置의 原子團은 Para 化合物에 比하여

낮은 Tg 를 갖는다. Methyl 基를 α 位置에 置換하면 主鎖는 完全히 굳어져서 Tg 가 80~90°C 높아진다. Cl 原子와 Methyl 基와는 크기가 비슷하나 Cl 原子가 相當히 Tg 를 높인다. 이 事實은 鹽素의 極性에 基因하여 分子間의 相互作用이 增大하는 까닭으로 高分子의 Free volume 이 減少한다고 생각된다. 側鎖自身이 굳으면 그의 크기가 增大됨에 따라서 Tg 도 높아지나 側鎖가 可撓性이면 Tg 는 낮아진다. 이 事實은 P-tert-butyl polystyrene (Tg=118°C)와 P-n-butyl polystyrene(Tg=6°C) 를 比較하면 알 수가 있다.



一般的으로 긴 알킬鎖(Long alkyl chain)가 高分子에 붙으면 Tg 는 낮아진다. 이들 Alkyl chain 의 可撓성과 弱한 分子間引力이 Tg 의 低下를 助長하고 있다.

〈表 2〉에서 보는 바와같이 Acrylate 의 重合體에 있어서 脂肪核原子團이 軟化作用을 하여 Tg 를 低下시킨다는 것을 明白히 알 수가 있다. 強한 水素結合을 한 Acryl 酸(CH₂=CHCOOH) 은 Tg 가 +106°C이며 이 溫度는 餘他的 Acrylates 보다 훨씬 높아 原子間의 힘이 Tg 에 影響을 미치고 있다고 본다. Acrylate polymer 의 鹽類는 極히 높은 Tg 를 가진다. 이온結合은 Tg 를 높이는데 特히 效果的이다. Fluoroacrylate 는 이와對應하는 Alkyl acrylate 보다 若干 높은 轉移溫度를 갖는다. 알킬鎖가 긴 것은 結晶化할 수 있음으로 融點이

Tg 와 混同될 可能性이 있다. 重合體中의 各 CH₂ 單位는 Tg 의 低下에 對하여 決定的인 寄與를 한다.

4. 共重合體의 Glass 轉移

共重合體의 Glass 轉移는 純粹한 單獨重合體의 Glass 轉移溫度의 中間溫度에서 일어난다. Glass 溫度와 共重合體組成과의 關係는 一般的으로 다음 2 個組織의 하나로 算出된다. 即

$$T_g = v_1 T_{g1} + v_2 T_{g2} \quad (1)$$

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_1}{T_{g1}} + \frac{W_2}{T_{g2}} \quad (2)$$

여기서 T_{g1} 및 T_{g2} 는 各各 純粹한 單獨重合體(Homopolymer) 1 및 2 의 Glass 溫度를 絕對溫度로 表示한 것이다. 成分 1 및 2 에 相當하는 容積分率は v₁ 및 v₂ 이며 重量分率은 W₁ 및 W₂ 이다. 이보다 더 複雜한 關係에 對하여도 詳細하게 研究되어 있다.

5. 可塑化된 原의 Glass 轉移

可塑劑(Plasticizer)란 一般的으로 Plastics 또는 고무를 軟化시키기 위하여 添加되는 沸點이 높은 液體이다. 可塑劑는 高分子中에 溶解하여 그의 Glass 轉移溫度를 低下시킴으로써 軟化作用을 한다. 이 外의 目的에도 有用하다. 即, 物質의 融解粘度(Melt viscosity)를 낮게하고 低溫에서도 손쉽게 製造 또는 加工할 수있게 한다. 實用的인 面에서 可塑劑는 比較的 不揮發性이어야하며 大概 分子等이 數百의 粘性液體에 限하게 되며 glass 轉移溫度가 -50°C 에서 -150°C 까지이다.

可塑劑의 轉移溫度가 낮을수록 高分子—可塑劑混合物의 Tg 를 低下시키는 效果가 커진다. 보다 效果的인 可塑劑는 一般的으로 粘度가 낮고 粘度의 溫度係數도 낮다. 이 事實은 Free volume 의 概念을 基礎로 하여 Tg 의 理論으로 豫想할 수있는 일이다. 왜냐하

면 Free volume 과 粘度와는 서로 關聯性을 가지고 있기 때문이다.

可塑劑에 依한 Tg 의 低下는 共重合體의 式 (1) 및 (2)의 關係에 따른다. 可塑劑는 Tg 가 낮은 成分의 代身役割을 한다. 大多數의 高分子—可塑劑系의 Glass 溫度는 2 組成分의 容積分率의 1 次函數가 된다. 어떠한 系에 있어서는 可塑劑의 溶解性에 限界가 있어 可塑劑의 濃도가 커지면 第2의 分散相으로 分離되는 수가 있다. 이 溶解性限界를 넘으면 過剩으로 添加된 可塑劑는 Tg 를 低下시키는데 그 以上效果가 없다. 可塑劑는 溶液狀態로 存在할 時만 效果가 發生한다.

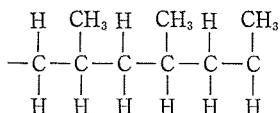
6. 2 次轉移(Secundary transitions)

여러 重合體는 只今까지 記述한 Glass 轉移 外에 2 次 Glass 轉移를 가지고 있다. 이들의 2 次轉移는 容積—溫度의 測定, 力學的 減退의 研究, 核磁氣共鳴의 測定, 溫度 또는 周波數를 變化시켜서 測定한 電氣의 損失, 即, 力率등에 依하여 發見할 수가 있다.

主되는 Glass 轉移는 重合體主鎖의 Segment 가 自由로 움직일 수있게되는 溫度領域에서 일어나며 2 次轉移는 重合體主鎖에 붙어 있는 側鎖 또는 Sub-group 이 自由로 運動 또는 振動할 수있게되는 溫度에서 잘 일어난다. 따라서 2 次轉移는 主 Glass 轉移보다 낮은 溫度에서 일어난다.

Polymethylmethacrylate 의 Glass 轉移는 約 115°C 에서 일어난다. 이 重合體는

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2 \end{array}$$
로 된 側鎖를 가지나 이것이 室溫에서 2 次轉移를 發生시키는 運動型式을 가지고 있다. Polypropylene 는 主鎖의 炭素原子하나 건너끔씩 Methyl group 을 가지고 있다. 이 Methyl group 에 依한 2 次轉移는



-260°C 라고 報告되어 있다. 主轉移는 -10°C 이다.

半結晶性重合體는 때때로 無定形相에 있어서 2次轉移를 갖게되나 이들에 對한 正確한 本性은 아직 充分히 究明되어있지 않다. 이들 轉移는 無定形相에서 일어나지만 無定形相이 結晶相에서 받는 束縛에 影響을 받고 있을 것으로 생각하고 있다.

線狀의 無定形은 Polyethylene 는 -120°C의 Tg를 가지나 半結晶性 Polyethylene 의 無定形相에는 따로 約 -25°C에 轉移가 存在한다. 2次轉移는 또한 結晶相에서도 일어날 수가 있다. 例를들면 Polytetrafluoroethylene 는 室溫附近에서 1次轉移를 가지며 이 溫度에서 하나의 結晶形에서 다른 結晶形으로 變化한다. Polybutene-1 도 2個의 結晶形을 가지고 있다. 그中 하나의 轉移는 어떠한 重合體의 結晶相과 關聯되어있다. 例를들면 Polyethylene 의 力學的 減退에는 重合體의 種類와 熱處理如何에 따라서 달라지나 0° 와 110°C 사이에서 轉移를 볼 수있다. 이 轉移가 일어나는 溫度는 重合體中의 微結晶의 크기와 關聯되어있고 結晶이 적으면 적을 수록 轉移溫度는 낮다. 이 轉移는 最近發見된 結晶中의 重合體鎖의 Folding(折疊)과 關聯되어있는 것 같다. Fold 間의 重合體의 길이는 熱處理에 依하여 變하며 Fold length 의 平衡길이는 結晶化溫度가 높을 수록 길어진다. 이 轉移는 再結晶化가 測定可能한 速度에서 일어나는 溫度에 있어서 일어난다.

7. Glass 移轉 및 Glass 溫度가 Creep 에 미치는 影響

고무 或은 플라스틱의 物理的 性質을 究

明하는데 흔히 Creep 試驗을 하여 物體의 荷重에 依한 內部構造變化를 알아낸다. 그런데 高分子의 Creep 特性은 溫度에 依하여 大端히 크게 變化한다. Glass 轉移溫度보다 훨씬 낮은 溫度에 있어서는 高分子는 높은 彈性率, 即, 낮은 Compliance 를 가지고있어 매우 굳다. 이와같은 狀態에 있어서의 引張 Compliance 는 보통 3×10^{-11} cm²/dyne (2×10^{-6} in²/lb)이다. 萬一 溫度가 아주 낮아서 高分子鎖의 Segment 運動이 일어날 수없게 되면 時間을 오래하여도 Creep 는 거의 일어나지않는다. 溫度가 높아지면 Segment 의 分子運動이 일어날 수있으므로 Compliance(即, 伸張)가 增大될 뿐아니라 Creep 速度도 增大된다. 高分子鎖 Segment 가 一定한 位置에 凍結되어있는 限 이에 作用하고 있는 應力은 緩和되지 않는다. 그러나 應力이 걸려있는 分子鎖는 可能하기만하면 언제나 運動하여 應力을 緩和한다. 하나의 Segment 에서 除去된 應力은 다른 Segment 에 加하여져서 그것을 좀 더 잡아당기게 된다. 또한 이들 分子鎖의 Segment 가 機會있을 때마다 움직여서 때때로 應力을 緩和시키는 것이다. 그 結果, 試驗片의 길이가 時間과함께 徐徐히 增大된다. 高分子鎖 Segment 에 걸려있는 應力은 鎖가 그 隣接分子에 對하여 미끄러질(Slide)수 있을 때에는 緩和된다. 이 種類의 運動은 粘性流動에 恰似하다. 分子鎖가 破壞될 때에도 應力은 高分子鎖에서 除去된다. 이와같은 現象은 Creep 試驗中에 酸化와같은 化學反應이 일어날 때의 現象인 것이다.

Glass 轉移領域에 있어서는 Creep 特性은 極端的으로 溫度에 依存한다. 代表的인 Tensile compliance 의 값은 10^{-9} cm/dyne 程度이다. 따라서 轉移領域에 있어서의 特定荷重은 훨씬 낮은 溫度에서의 同一한 荷重에 比하여 大

端히 크게 늘어난다. 그러나 이것보다 더 顯著的 點은 轉移領域에서의 伸長이 時間과 함께 크게 變化한다는 事實이다. 여러 高分子에 있어서는 Creep 速度가 Glass 溫度附近에서 極大值를 通過한다. 特히 若干 架橋된 高分子, 若干 結晶性인 高分子 또는 大端히 높은 分子量을 가지는 高分子의 경우에 그러하다. Glass 溫度보다 充分히 높은 溫度에 있어서는 伸張은 꽤 크게 일어나지만 Creep 速度는 보통 低下한다. Tg 보다 훨씬 높은 溫度에서의 代表的인 Compliance 의 값은 $10^{-6} \sim 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{dyne}$ 이다.

Glass 轉移領域 및 그 前後에서의 可塑性 Polyvinyl chloride 의 Creep 舉動을 다음 그림에 나타내었다. 이 結果는 $\log J$ 를 $\log t$ 에 對하여 Plot 한 것이다. 보다 簡單한 式은

$$\epsilon = K\sigma t^n \quad (3)$$

$$\text{또는 } \log \epsilon = \log K + \log \sigma + n \log t \quad (4)$$

여기서 K 및 n 는 定數이다. 定數 n 는 0 과 1 사이에서 變한다. $n=0$ 일 때에는 物質은 完全히 彈性的이고, 反對로 $n=1$ 이면 物質은 粘性液體로 作用한다. 이와같이 n 는 Creep 舉動에 對한 彈性 및 粘性의 寄與의 相對的인 重要度를 나타내는 尺度이다.

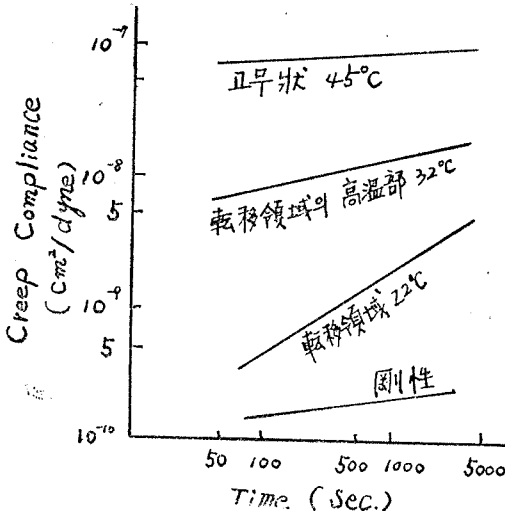


그림 3. 可塑性 PVC 의 여러溫度에 있어서의 Creep

上記式에 適用되는 物質들을 伸張 (또는 Compliance)의 對數를 時間의 對數에 依하여 Plot 할 때에 直線을 付與하며, 그 勾配가 크면 클 수록 Creep 速度는 크다. 그림에서 보면 溫度가 轉移領域을 通하여 높아짐에 따라서, 軟化, 即 Compliance 가 增大되는 것을 알 수가 있다. 이들 線은 또한 轉移領域에서 Creep 速度가 最大로되는 것을 나타내고 있다. 이들의 結果는 여러 高分子에 있어서 典型的인 것이다.

8. 結 論

지금까지 高分子의 轉移, 特히 Glass 轉移 [一般的으로 Glass 轉移를 第2次轉移(Second order transition)라고 말하며 本稿 6의 2次轉移(Secundary transition)와는 그 뜻이 若干 다름]에 對하여 記述하였고 이것이 Creep 에 미치는 影響에 對하여도 簡單히 考察하였다.

고무加黃體에 있어서 Glass 轉移溫度에 影響을 주는 要素는 加黃度, 可塑性劑, 充填劑 등이 있다. 可塑性劑는 一般的으로 Glass 轉移溫度를 降下시켜서 低溫性能을 良好하게하나 結晶化에는 오히려 增加傾向을 나타내게 한다. 例를들면 SBR 의 Glass 轉移溫度를 低下시키는 Ester 可塑性劑의 能力은 高分子物質에 對한 그의 膨潤能力의 大小에 依存한다는 것을 나타내고 있다. 또한 石油系可塑性劑는 全然反對의 現象을 나타내어 轉移溫度를 若干 上昇시켰다.

(筆者: 國立工業研究所工業研究官)

參 考 文 獻

1. Mechanical Properties of Polymers, Lawrence E. Nielsen Reinhold Publishing Corp., New York
2. Rheology 入門, 井本立也著, 高分子化學刊行會發行(日本)
3. 化學工業概論, 安東赫編
4. 고무試驗法, 日本 고무協會編