

<연구논문>

엉켜 있는 2성분 선형 고분자의 제약완화 및 관 재형성 효과

김성병 · 김광만 · 정인재*

한국과학기술원 화학공학과

(1991년 10월 10일 접수)

Effects of Constraint Release and Tube Renewal on the Binary Blends of Entangled Linear Polymers

Sung Byung Kim, Kwang Man Kim and In Jae Chung*

Department of Chemical Engineering, Korea Advanced Institute of Science and
Technology, 371-1 Kusung, Yusung, Taejon 305-701, Korea

(Received October 10, 1991)

요 약

동일화확종이면서 분자량이 다른 두 단분산 고분자를 혼합한 2성분 다분산 농축계에 equivalent primitive chain model을 적용하여 사슬주위의 제약완화에 따른 관의 재형성 효과를 각 사슬의 특성완화시간으로 산정하여 나타내었다. Polystyrene 시료에 대하여 동력학적 실험을 실시한 결과를 이용하여 사동모델에 따른 각 사슬의 최장완화시간은 복소수 점도의 허수부분(η'') 대 주파수(ω)의 관계, 관의 재형성 시간은 ω 변화에 따른 storage modulus(G')로부터 각각 도출하였다. 이러한 작업을 통하여 특성완화시간들의 분자량 및 각 성분 농도에의 의존성을 더욱 상세히 파악할 수 있었다.

Abstract—The equivalent primitive chain model, adequate to explain the relaxation behavior of entangled polymers in a binary blend system, was used to examine the characteristic relaxation times for the tube renewal process occurred by constraint release. From the dynamic shear measurements for some polystyrene samples, terminal relaxation times for each reptating chain were obtained from the plot of imaginary part (η'') of complex viscosity vs. frequency (ω) and tube renewal times from the plot of $d(\log G')/d(\log \omega)$ vs. ω where G' means storage modulus. Throughout this work, the dependence of characteristic relaxation times on the molecular weight and the concentration of each component could be described more precisely.

Keywords: Constraint release, Tube renewal, Equivalent primitive chain model, Binary blends, Entangled linear polymers.

1. 서 론

고분자 농축계에서의 사슬 운동은 주변사슬에 의해 가상적으로 형성되는 고정된 관형영역(tubelike

region)내에서 사슬의 윤택선을 따라 움직이는 1차원적인 운동, 즉 사동(蛇動; reptation)에 가장 크게 지배받는 것으로 알려져 있다[1, 2]. 이 관형모델 이론은 단분산계(monodisperse system)에는 비교적 잘 적용되나 실제로 흔히 다루는 다분산계(poly-

*To whom correspondence should be addressed

disperse system) 고분자에서는 관형영역에 대한 수정이 요구된다. 즉 사슬의 길이가 모두 일정한 단분산계와는 달리 다양한 길이의 사슬이 혼합되어 있는 다분산계에서는 모델사슬(model chain) 뿐만 아니라 주변사슬들의 완화과정까지 고려하여야 하기 때문이다. 다분산계의 한 예로서 동일 화학종이면서 분자량이 각기 다른 두 단분산 고분자(분자량이 작은 사슬을 1-chain, 큰 사슬을 2-chain, 분자량은 각기 M_1 과 M_2 로 표기한다)이 혼합된 2성분 농축계를 대상으로 하면, 주변사슬이 엉킴에서 풀려나갈 때 모델사슬에 대한 제약조건이 국부적으로 해제(constraint release)되면서 관형영역이 더 이상 고정되지 못하고 팽창 또는 재형성되는(tube dilation or tube renewal) 과정을 겪게 된다[3, 4].

관형모델 이론에 의하면 이러한 제약완화 기구가 유변학적 성질에 미치는 분자량 및 분자량 분포의 영향을 잘 설명할 수 있다고 하였다[5-7]. 또한 제약완화에 의한 관의 재형성 효과가 일어나는 기준을 그 특성완화시간으로 나타내는 방법이 함께 제시되었다[8]. 즉 순전한 2-chain의 사동 및 사슬 윤곽선 요동(contour length fluctuation)에 대한 완화시간 T_{d2}^0 와 1-chain이 완화된 후 2-chain의 운동을 제한하고 있는 관이 재형성 되는 시간 T_0 에 있어서, $T_{d2}^0 < T_0$ 이면 완화과정은 거의 사동의 지배를 받으며 $w_2 (=M_2/(M_1+M_2))$ 에 무관한 반면에 $T_{d2}^0 > T_0$ 이면 1-chain이 엉킴에서 풀려나간 후 2-chain은 관경의 확장에 의한 재평형상태에 도달하고 그 상태에서 완화시간 T_{d2} 에 이를 때까지 사동으로 관을 빠져나오게 된다. 여기에서는 주로 후자의 경우를 대상으로 하여 각 사슬이 전체 완화거동에 미치는 영향을 알아보려고 한다.

이전에 발표된 여러 이론에서도 짧은 사슬과 긴 사슬에 대한 혼합법칙을 다루고 있는데 초기의 Doi-Edwards의 관형모델 이론[9]에서는 각 성분의 영향을 중량기준의 단순한 합으로 나타내었고 그 외에 볼 기준의 단순한 합[10] 또는 매개변수의 보정[11]을 통한 혼합법칙이 제시되었다. 최근 Watanabe 등[6]이 제시한 혼합법칙에 이르러서야 제약완화 및 관 재형성기구를 반영하고 있으나 완화 스펙트럼으로부터 특성완화시간을 결정하는 방법이 명확하지 않은 단점이 있다.

제약완화 및 관 재형성 효과를 구체적으로 포함시킨 형태의 혼합법칙이 Kim과 Chung[12-14]의 equivalent primitive chain model(EPCM)로 소개된 바 있으며 이에 따른 완화 스펙트럼과 유변학적 성질로의 검증[14-16]까지 연구되었다. 이 이론에서는 사슬의 최종완화시간을 순수한 2-chain의 최종완화시간 T_{d2}^0 와 중량분율 w_2 의 함수로 나타내고 있다. 그리고 긴 사슬간의 엉킴, 즉 2-2 chain interaction은 1-chain이 완전히 완화되어도 가교점처럼 거동하므로 이에 대한 관 재형성시간은 w_2 가 증가할수록 짧아져야 한다. 따라서 관 재형성 기구는 2-2 사슬간의 작용에 대해서만 한정시킬 수 있다고 하였다[14]. 한편 이 EPCM에서 다루고 있는 특성완화시간들에 대한 정성 및 정량적인 분석을 통하여 분자적 사슬구조와의 의존성을 알아보는 연구가 Choi 등[17-20]에 의해 행해진 바 있는데 완화시간 및 유변학적 성질들에 대한 혼합율 w_2 및 분자량비 $R(=M_1/M_2)$ 에의 의존성에 있어서 실험결과와 이론치간에 만족할 만한 일치를 이루고 있다.

본 연구에서는 위의 EPCM과 같은 분자이론적 해석에 기초하여 각 사슬의 최종완화시간 및 관 재형성시간을 산정함에 있어서 2성분 혼합계의 동적실험(dynamic test)을 통해 얻는 자료를 해석하는 몇 가지 새로운 방법을 제시하고자 한다. 또한 실험적으로 결정된 완화시간들이 분자량 및 각 성분의 농도에 의존하는 경향을 정성 및 정량적으로 고찰, 완화기구에 의한 분자론적 연구의 기반을 제공하고 자 한다.

2. 이론적 배경

2.1. Equivalent primitive chain model

분자량이 각기 M_1 과 $M_2(M_2 > M_1 > M_c ; M_c$ 는 엉킴점 간의 평균 분자량)인 두 단분산 고분자가 혼합된 2성분 다분산 농축계에 있어서 제약완화 기구에 의한 1-chain과 2-chain의 분자간 작용(inter-molecular interaction)을 해석하는 것이 본 연구의 대상이다. 우선 각 사슬의 순수한 상태만으로는 사동 및 사슬 윤곽선 요동에 의해서만 완화(relaxation)가 일어나며 제약완화는 고려되지 않는 것으로 가정한다. 그러면 1-chain은 최종완화시간 T_{d1} 에 이르기까

지 그 순수한 상태의 완화과정과 동일한 사동으로 완화하지만 2-chain은 w_2 및 R 에 의존하면서 사동한다[14].

모델사슬을 2-chain으로 고려하고 주변사슬은 1- 및 2-chain이 함께 혼합되어 있는 경우 주변의 1-chain이 제약완화를 일으키는 시간 T_{c1} 에 이르기까지 관의 형태는 변하지 않고 모델사슬인 2-chain은 초기의 관경 a 의 내부 영역에서 사동만으로 완화된다. $T_{c1}(\approx T_{d1}^v)$ 에 이르면 주변 1-chain의 모델사슬에 대한 영킴이 완전히 풀리게 되므로 제약완화가 일어난다. 따라서 T_{c1} 이후부터 2-chain은 사동 뿐만 아니라 국부적 제약완화에 의해서도 conformation의 변화를 겪는데 실제 관 재형성 과정 동안의 사동 효과는 무시할 수 있을 만큼 미약한 것으로 알려져 있다[3, 4]. 이러한 관 재형성은 2-2 사슬간 영킴에서 국부적으로 관의 일부가 Rouse 거동을 함으로써 이루어진다[2, 4, 7, 21]. 따라서 관 재형성 기간 중의 영킴간 평균 분자량은[2]

$$M_{e2}(t) = M_e(t/T_{c1})^{1/2} \quad (t > T_{c1}) \quad (1)$$

이 된다. 관의 재형성이 완료된 후에 1-chain은 전체 완화과정에는 관계 없는 용매분자로 간주될 수 있으며 따라서 영킴간 평균 거리가 증가하고 영킴간 평균 분자량은 감소한다. 이 영향은 고분자 용액의 농도 c 와 영킴 분자량과의 관계식 $c^d M_e = \text{constant}$ 로부터 재형성된 관에서의 영킴간 평균 분자량이 [14]

$$M_{e2}' = M_e w_2^{-d} \quad (2)$$

으로 설정될 수 있다. 여기에서 농도 c 는 중량분율 기준이며 지수 d 는 대략 $(1-R)$ 에 일치하는 값이다

[5]. 따라서 재형성된 관의 평균 직경 a_2' 은 초기의 관경 a 보다 증가하여

$$a_2' = a w_2^{-d/2} \quad (3)$$

이 될 수 있다.

한편 식 (1)에 있어서 관의 재형성이 완료되었을 때 즉 T_o 에 이르게 되면 $M_{e2}(T_o) = M_{e2}'$ 가 성립하므로 식 (2)와 비교하여 관 재형성시간 T_o 를 결정할 수 있다.

$$T_o = T_{c1}/w_2^{2d} \quad (4)$$

그리고 T_o 이후의 영역에서는 2-chain이 재형성된 관경내에서 사동하여 최종완화시간 T_{d2} 에 이르게 된다. 동시에 이 시간은 영킴부분의 갯수 $N' (= N_2 w_2^d)$, 영킴간 평균직경 a_2' , 영킴간 평균분자량 M_{e2}' 을 가지는 사슬의 최종완화시간과 동일하므로[14]

$$T_{d2} = T_{d2}^v M_e / M_{e2}' = T_{d2}^v w_2^d \quad (5)$$

의 관계를 얻을 수 있다. 이상과 같은 2-chain에 대한 완화시간별 매개변수들의 변화를 Table 1에 정리하였다.

2.2. 특성완화시간의 결정

고분자 사슬의 동적 실험법에는 크게 확산계수의 측정법[22-25]과 선형점탄성 영역에서의 동적전단 측정법(dynamic shear measurement)[5-7, 12-20]의 두가지 방법이 있다. 일반적으로 확산계수법은 고분자 사슬의 특정한 부위에 추적자(tracer)를 labeling시켜 그 확산되는 정도를 알아보는 방법으로 2 성분 혼합계에서는 긴 사슬간의 영킴이 복합적으로 구성되어 있어서 그 적용에 한계가 있다. 반면에 동

Table 1. The evaluation of chain parameters for equivalent 2-chain

Parameters	Time region		
	$t < T_{c1}$	$T_{c1} < t < T_o$	$t > T_o$
Molecular weight	M_2	M_2	M_2
Entanglement step length	a	$a_2(t) \propto [M_{e2}(t)]^{1/2}$	$a_2' = a w_2^{-d/2}$
Entanglement molecular weight	M_e	$M_{e2}(t)$	$M_{e2}' = M_e w_2^{-d}$
Square end-to-end distance	$N_2 a^2$	$N_2 a^2$	$N_2 a^2$
Number of entanglement steps	$N_2 = M_2 / M_e$	$N_2 M_e / M_{e2}(t)$	$N_2 M_e / M_{e2}'$
Longest relaxation time	$T_{d2}^v \propto M_2^3 / M_e$	$T_{d2}(t) = T_{d2}^v M_e / M_{e2}(t)$	$T_{d2}(t) = T_{d2}^v M_e / M_{e2}'$

적전단 측정법은 사슬의 완화거동에 미치는 각 성분의 영향을 주파수 ω 에 따른 동적탄성율 $G^*(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega)$ 를 통해 직접 관찰할 수 있다는 점에서 매우 유리하다.

2성분 혼합계에 대한 동적 탄성율 중 loss modulus $G''(\omega)$ 에는 두 가지의 특징적인 peak가 나타난다. 이때 저주파수 영역에서 나타나는 peak G''_2 는 2-chain, 고주파수 영역의 peak G''_1 는 1-chain에 각각 대응되며 peak가 나타나는 각 주파수의 역수는 각 성분의 완화시간에 관련된다. Struglinski와 Graessley[7]는 이 사실에 착안하여 polybutadiene의 2성분 혼합계에 대한 G''_1 및 G''_2 에 따르는 각 성분의 완화시간을 계산하고 이를 혼합율 w_2 와 혼합비 R의 함수로 나타낸 바 있다. 한편 동적 탄성율 중 storage modulus $G'(\omega)$ 는 $G''(\omega)$ 가 peak를 나타내는 두 주파수 사이의 영역에서 굴곡(inflexion)을 나타내는 특징이 있다. 이 굴곡점에 해당하는 주파수는 2성분 혼합계의 완화거동에서 관의 재형성에 대한 완화시간과 관련이 있는 것으로 알려져 있으며[17, 18] 본 연구에서도 이에 대해 자세히 고찰한다.

동적전단 측정법을 이용하는 다른 한 가지 방법으로 Montfort 등[5, 26]이 행한 Cole-Cole plot법, 즉 복소수점도의 허수부분 $\eta''(\omega)$ 대 실수부분 $\eta'(\omega)$ 과의 관계를 이용하여 각 성분에 대한 완화시간을 결정하는 방법이 있다. 이 plot에서 최대값을 나타내는 주파수의 역수가 단분산 고분자 사슬의 평균완화시간을 나타낸다. 따라서 2성분 혼합계에서는 저주파수 영역과 고주파수 영역에 나타나는 극대에 해당하는 두 주파수의 역수가 각각 2-chain과 1-chain의 최종완화시간이 된다. 이러한 Cole-Cole plot에 근거하여 본 연구에서는 주로 분자량이 큰 성분(2-chain)의 특성완화시간을 명확히 산정하기 위한 방법으로서 복소수점도의 허수부분 즉 $\eta''(\omega)$ 대 ω 의 plot를 선택하여 완화시간에 미치는 분자량 및 분자량 분포의 영향을 알아본다.

3. 실험

음이온 중합법으로 제조되어 거의 일정한 중합도를 가지고 있는 polystyrene 표준시료(Pressure Chemical Co.)를 사용하였다. 단분산계 표준시료 및 2성분

Table 2. Molecular characteristics of polystyrene samples at 180°C

Sample ^a	M_w ^b	M_w/M_n ^c
M90	96,200	1.04
M170	172,500	1.06
M300	287,000	1.05
M400	410,000	1.02
M900	945,000	1.06
B900/90-0.02	113,200	1.27
B900/90-0.2	266,000	1.52
B900/90-0.4	435,700	1.86
B900/90-0.6	605,600	2.03
B900/170-0.02	188,000	1.23
B900/170-0.2	327,000	1.45
B900/170-0.4	482,000	1.75
B900/170-0.6	636,000	1.98

^aSample notation: Mx means mono-component (M) with molecular weight 1000x and By/z-w₂ binary blend (B) with long chain of molecular weight 1000y short chain of 1000z, and composition w₂ of long chain.

^bWeight-average molecular weight.

^cPolydispersity index measured by size exclusion chromatography (for monodisperse fractions) and gel permeation chromatography (for binary blends).

혼합시료는, 각 성분의 양을 조절하면서 과량의 벤젠을 사용하여 약 0.02 g/cm³의 농도로 유지시킨 후 상온의 진공오븐내에서 0.1~0.2 mmHg의 조건으로 동결건조시켜 용매를 제거하는 과정을 거쳤다. 또한 시료에 잔존할 가능성 있는 벤젠 성분을 최대한 제거하기 위하여 진공오븐 내에서 약 48시간 동안 60°C에서 방치, 건조시켰다. 건조된 시료는 160~170°C에서 hot press로 성형시켜 직경 25 mm, 두께 2 mm의 시편으로 만들었다. Table 2에 시료들의 분자량 특성치를 정리하였다.

또한 동적전단 측정은 평행판 점도계(Rheometrics Inc.의 RDS-7700)로 행하였는데, 측정시의 온도범위는140~280°C이었다. 동적탄성율의 master curve는 기준온도 180°C에서 구하였다. 동적탄성율의 측정시에는 여러 주파수에서의 strain-sweep 시험을 거쳐 확인된 선형적 변형 영역(linear deformation regime)인 0.1~500 rad/s의 범위에서 strain

amplitude를 0.15로 유지시켜 행하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. Master Curves

사용된 모든 polystyrene 시료에 대해 160~280 °C의 영역에서 동적전단 탄성율을 측정, 이를 시간의 함수로 전환시키는 작업을 선행하였다. 시간-온도 중첩원리에 따라 기준온도 180°C에서의 수평이동인자(horizontal shifting factor) a_T 를 측정온도별로 결정하여 WLF식으로 regression하였다. 수평이동인자는 실험적으로 $\log a_T = -6.04 - 708/[T(^{\circ}\text{K}) - 50]$ 로 결정되었으며 Fig. 1에 이를 나타내었다. 여기에서 보면 단분산 시료와 2성분 혼합시료 모두 넓은 온도영역에 걸쳐 동일한 a_T 값을 나타내고 있음을 알 수 있다.

2성분 혼합계의 각 성분의 분자량이 $M_2 > M_1 > M_c$ 일 때 사슬과 긴 사슬간의 엉킴, 즉 2-chain과 1-chain 사이의 사슬간 엉킴이 고분자 점탄성에 매우 중요한 역할을 한다. 대표적으로 B900/90 시료에

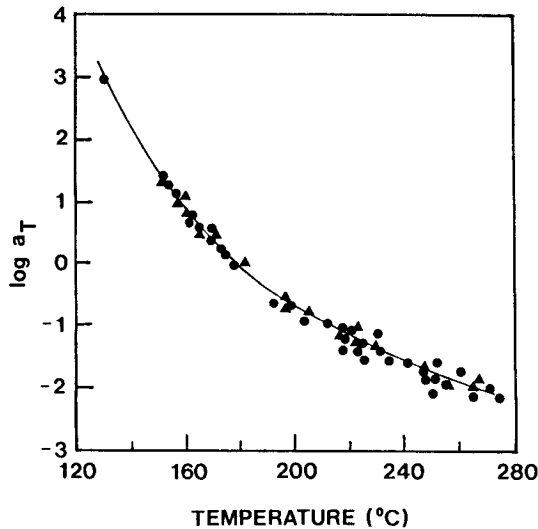


Fig. 1. Temperature dependence of the horizontal shifting factor a_T . Symbols represent a_T values for master curves of monodisperse polystyrene fractions (triangles) and binary blends (circles). Solid curve denotes the empirical WLF equation with the reference temperature 180°C.

대한 동적전단 측정결과를 주파수 ω 영역에서의 storage modulus $G'(\omega)$ 와 loss modulus $G''(\omega)$ 로서 Fig. 2에 나타내었다. 일반적으로 고분자 농축계에서 나타나는 현상과 동일하게 Fig. 2에서도 저주파수 영역에서 $G'(\omega) \propto \omega^2$ 과 $G''(\omega) \propto \omega$ 의 관계를 보이고 있다. 두 성분이 혼합된 시료의 경우에는 G' 및 G'' 모두에서 2단계 완화(two-step relaxation)가 일어남을 보이고 있는데 polystyrene의 2성분 혼합계에서의 이러한 거동은 Watanabe 등[6]의 결과와 유사하다.

특히 G' 에서는 2-chain의 비율 즉 w_2 가 증가할수록 두번째 평탄영역(second plateau; 고주파수 영역에서 나타나는 전이부분)의 높이가 증가하고 있다. 이와 같이 일정한 w_2 에서 나타나는 탄성율의 수직적

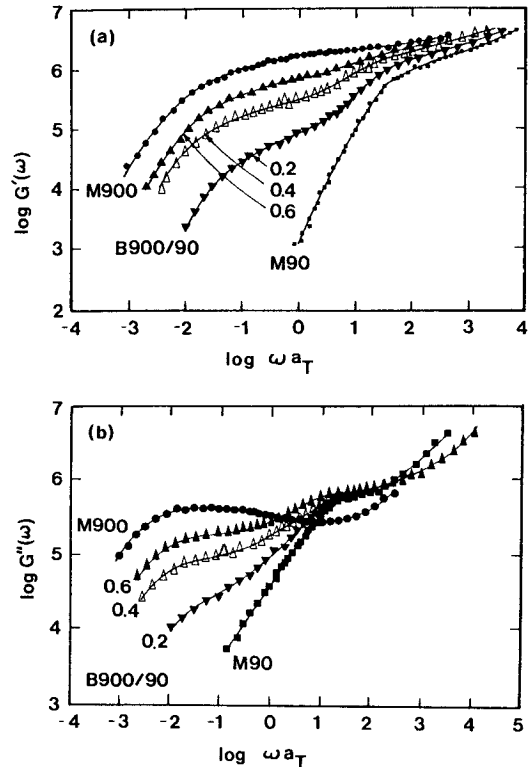


Fig. 2. Result of dynamic shear measurement for B900/90 blend: (a) storage modulus $G'(\omega)$ (dyne/cm²) and (b) loss modulus $G''(\omega)$ (dyne/cm²). Symbols denote superposed data reduced at 180°C. Numbers 0.2, 0.4, and 0.6 represent the weight fraction of 2-chain (w_2) in the blend.

중첩 가능성은 혼합계 중의 1-chain이 단지 용매와 같은(solventlike) 역할을 한다는 사실을 뒷받침하는 것이다. 용매 분자가 존재하는 고분자 농축계에서 평탄탄성율(plateau modulus) G_N^0 이 농도에 따라 의존하는 경향은 여러 연구자들[27-29]에 의해 밝혀진 바 있다: $G_N^0 \propto c^{1+\alpha}$ ($1.0 \leq \alpha \leq 1.25$). 이 관계는 $M_1/M_2 \rightarrow 0$ 인 경우에 있어서 두번째 평탄탄성율 G_N^0 의 w_2 에 대한 의존성에 대응시킬 수 있다. Raju 등 [29]은 특히 1-chain의 분자량이 엉킴간 분자량보다 작을 때 ($M_2 \gg M_e > M_1$), $G_N^0 \propto w_2^2$ 의 관계가 성립된다고 실험적으로 증명하였다. 한편 혼합비 M_2/M_1 이 증가함에 따라 두번째 평탄탄성율은 증가하여 $M_1 \rightarrow M_2$ 에 이르면 G_N^0 에 접근한다. 따라서 아래와 같이 G_N^0 은 M_2/M_1 혹은 w_2 의 함수가 되는데 이는 Choi [14]의 연구에 의해 증명된 바 있다.

$$G_N^0 = G_N^0 w_2^{1+d} \quad (6)$$

한편 G'' 에서는 각 성분이 완화거동에 미치는 기여도가 두개의 peak로 나타나는데 저주파수 영역의 peak는 w_2 증가에 따라 탄성율이 증가하는데 비하여 고주파수 영역에서는 약간씩 감소하는 경향을 보인다. Polybutadiene의 2성분 혼합계[7]에서는 이 현상을 확연히 관찰할 수 있다. 또한 w_2 가 증가할수록 전 주파수 영역에서 나타나는 shoulder 형태가 낮은 주파수쪽으로 이동하고 있다. 자세히 보면 두 peak 사이의 변곡점을 중심으로 이러한 이동이 이루어지고 있는데 Watanabe 등[6]의 주장과는 달리 이 변곡점의 위치도 w_2 변화에 영향 받고 있음을 알 수 있다. 따라서 변곡점에 해당하는 주파수까지 w_2 의 함수로 고려하고 있는 EPCM이나 Choi[17]의 연구결과가 더욱 타당성 있다.

4.2. 최종완화시간

Fig. 2에 나타난 바와 같이 G' 와 G'' 의 두번째 평탄영역이 w_2 가 증가함에 따라 저주파수 영역으로 이동하는 현상을 분자적 관점에서 고려하면 1-chain의 최종완화시간에 대한 정보를 얻을 수 있다. 혼합상태에 있는 1-chain의 최종완화시간 T_{d1} 은 그 순수한 상태의 시간 T_{d1}^0 보다 긴 영역에 있는데 w_2 에 연관시켜[7]

$$T_{d1} = [b(w_2 - w_c)/(1 - w_c) + 1]T_{d1}^0 \quad (w_2 > w_c) \quad (7)$$

$$T_{d1} = T_{d1}^0 \quad (w_2 < w_c) \quad (8)$$

로 표현된다. 여기에서 w_c 는 w_2 의 임계치, b 는 순수한 사슬이 혼합계에서 고립되어 있을 때의 완화시간 증가분에 해당하는 상수이다. 이 식에서 보면, 관을 형성하고 있는 주변 사슬이 1-chain에 대해 더욱 견고한 장애물로 작용함에 따라 1-chain의 최종완화시간은 그 순수한 상태일 때의 시간으로 접근하게 된다.

2-chain의 최종완화시간을 산정하기 위해 위에서와 같은 방법으로 G' 또는 G'' 을 이용하거나[7] 복소수점도의 실수부 $\eta'(\omega)$ 와 허수부 $\eta''(\omega)$ 에 의한 Cole-Cole plot를 이용하는 방법[5, 26] 등이 연구되었다. 특히 Cole-Cole plot법에서는 최대값을 나타낼 때의 주파수 값(ω_c^0)을 산정하여 그 역수($1/\omega_c^0$)를 단분산계의 평균 완화시간으로 고려할 수 있다. 이를 2성분 혼합계로 확장하면 각 성분의 영향이 두 극대점을 지나는 곡선으로 나타나는데 각 극대에 해당하는 주파수의 역수를 1-chain 및 2-chain의 완화시간으로 산정할 수 있다. 그러나 이 방법은 w_2 가 1 또는 0으로 접근하는 경우에 각 성분의 완화시간이 중첩되어 나타나므로 완화주파수를 명확하게 결정하기 어려우며 극대 주파수 값의 산정시에도 Cole-Cole plot 자체가 아니라 주파수의 함수로 구성되어 있는 master curve를 이용해 하는 단점이 있다.

한편 복소수점도의 허수부분에 해당하는 $\eta''(\omega)$ 를 주파수 ω 에 대하여 나타내면 2-chain에 대한 특성 완화시간을 Cole-Cole plot에서보다 더욱 간편하게 산정할 수 있다. Fig. 3과 Fig. 4에 단분산 시료 및 2성분 혼합계 B900/90에 대한 $\eta''(\omega)$ 대 ω 의 결과를 나타내었다. Fig. 3에서 각 단분산 시료가 최대값을 나타내는 주파수의 역수를 취하여 평균완화시간을 계산하면 0.01(M90), 2.5(M170), 20.0(M300), 50.1(M400), 그리고 Kim[30]의 결과로부터 M900에 대한 완화시간은 309.0 sec로 결정되었다. 이 단분산계의 평균완화시간 τ 를 분자량의 함수로 계산한 결과 관형모델 이론[9]이나 실험적인 3.4승법칙에 잘 부합되는 $\tau \propto M^{3-3.4}$ 의 관계를 만족하는 것으로 나타났다. 따라서 이 평균완화시간 τ 는 단분산 사

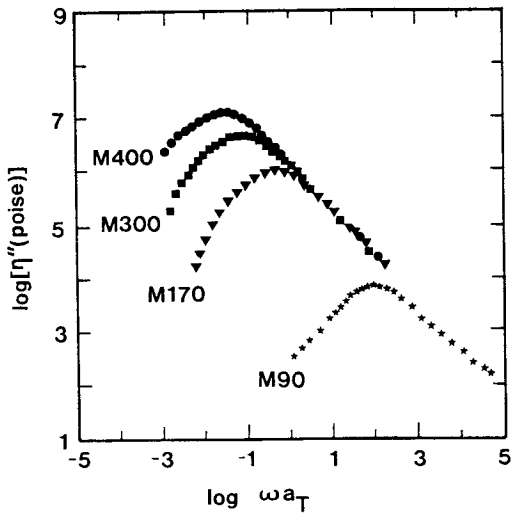


Fig. 3. Imaginary part $\eta''(\omega)$ of complex viscosity for some monodisperse polystyrene fractions.

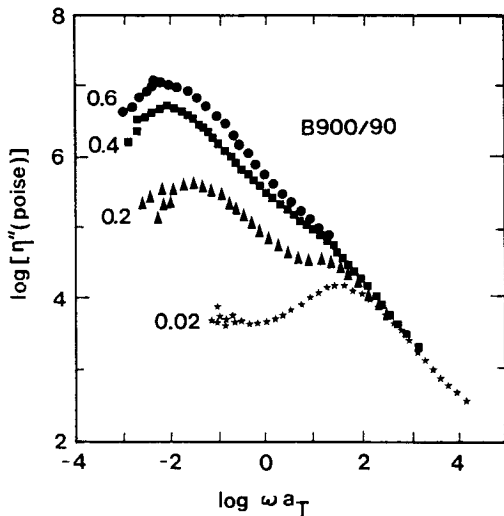


Fig. 4. Imaginary part $\eta''(\omega)$ of complex viscosity for B900/90 blends with the long chain fractions of 0.02, 0.2, 0.4 and 0.6.

슬의 최종완화시간 또는 관형모델 이론에서의 disengagement time T_g^0 에 해당되는 값이라 할 수 있다.

Fig. 4에서는 2성분 혼합계의 특성이 두 영역으로 나누어지는데 낮은 주파수 영역에서 나타나는 극대가 2-chain의 완화거동에 대응된다. 또한 w_2 증가에 따라 저주파수 영역의 극대는 그 폭이 넓어지는데 반하여 고주파수 영역에서는 좁아지는 경향을 보인

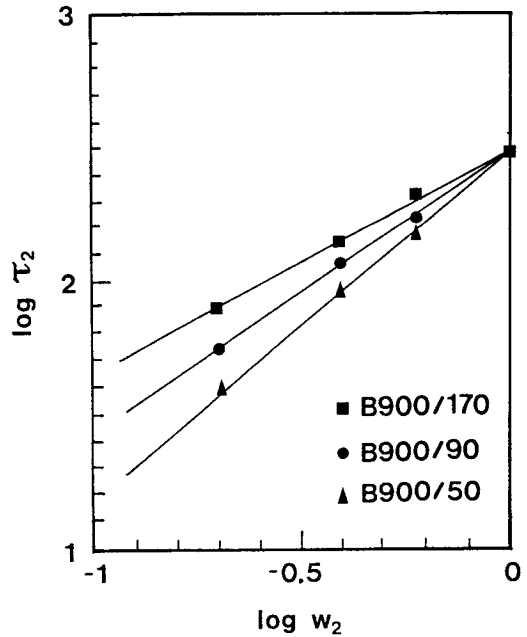


Fig. 5. Variations of terminal relaxation times of 2-chain as a function of w_2 . Data for B900/50 are from Kim[30].

다. 따라서 2-chain의 완화거동은 w_2 에 크게 영향 받지만 1-chain의 경우에는 거의 영향을 받지 않는다고 할 수 있다. 이런 경우에는 전체 완화거동에 있어서 관의 재형성에 의한 2-chain의 완화가 거의 지배적인 기구가 되며 그 특성완화시간 τ_2 는 식 (5)에서와 같이

$$\tau_2 = T_{d2} = \begin{cases} w_2^d T_{d2}^0 & (w_2 > w_c) \\ w_c^d T_{d2}^0 & (w_2 \leq w_c) \end{cases} \quad (9)$$

를 만족한다(Fig. 5 참조). Fig. 5에서 보면 임계혼합물 w_c 이상에서는 w_2 가 증가할수록 2-chain의 완화시간이 증가하는데 이 사실은 2-chain의 농도증가에 따르는 관의 팽창도와 밀접한 연관성이 있다. 즉 w_2 증가에 따라 2-2 사슬간 영킴의 수가 증가하고 2-chain에 대한 제약완화는 적게 일어나므로 그 완화시간은 순수한 2-chain 자체의 완화시간에 접근하게 된다. 한편 혼합비 M_2/M_1 의 증가에 대해서는 직선의 기울기가 증가하는데 이는 Fig. 5에서 M_1 의 증가에 따라 지수 d 가 0.9, 1.1, 1.3의 값을 갖는 점과 연관된다. 따라서 식 (9)에서의 임계혼합물 w_c 는 EPCM에 의해 $(M_1/M_2)^{1/d}$ 로 제시되는 바 B900/90의

경우 $w_c \approx 0.13$ 의 값을 가지므로 Fig. 4에 나타난 $w_2 = 0.02$ 의 곡선에 대한 완화시간은 Fig. 5의 w_2 의존성에 포함시킬 필요가 없다.

4.3. 관의 재형성 시간

동적 탄성율 $G'(\omega)$ 곡선으로부터 관의 재형성 시간을 산정하는 방법에 있어서 주된 관점은 두 평탄영역 사이에 존재하는 굴곡점의 해석에 집중된

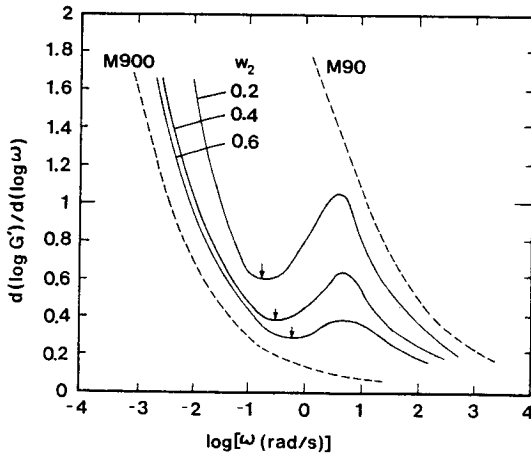


Fig. 6. Variations of $d(\log G')/d(\log \omega)$ with frequency for B900/90 blend. The inflection frequencies in G' versus ω are determined by the arrows.

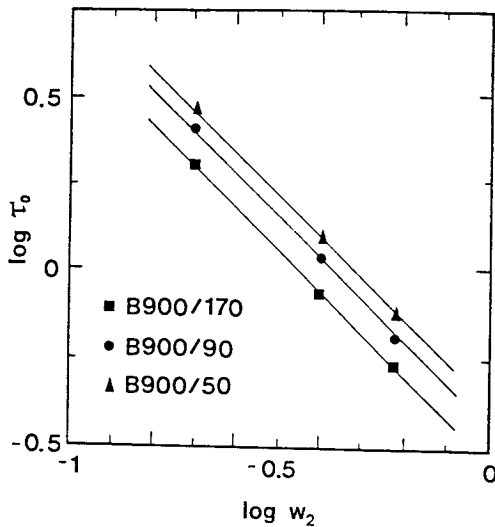


Fig. 7. Weight fraction w_2 dependences of the reciprocal inflection frequency ($1/\omega_p$) for some binary blends. Data for B900/50 are from Kim [30].

다. Fig. 6과 같이 주파수 변화에 대한 동적탄성율의 변화를 도시하면 G' 에서의 굴곡점이 극소값으로 나타난다(Fig. 6의 화살표 부분). 굴곡점에 해당하는 주파수의 역수($1/\omega_p$)를 국부적관 재형성시간 τ_0 으로 고려[17]하여 2성분 혼합계에 있어서의 w_2 의존성을 Fig. 7에 나타내었다. 이 결과에 대해서는 EPCM[12-14]에서의 관 재형성시간과 비교하여 설명할 수 있다. 즉 모델 사슬로서 2-chain을 고려할 때 T_{d1} 까지는 2-chain이 고정된 장애물 역할을 하다가 그 이후에는 제약완화가 일어나면서 엉킴점간의 거리가 변화한다. 관의 재형성이 완료되는 시간을 T_0 이라 하면 $T_0 - T_{d1}$ 은 2-2 엉킴점간의 Rouse 사슬의 부속단위가 완화되는 최종시간과 동일하게 되므로

$$T_0 - T_{d1} = k \left[\frac{M_2/M_c}{(M_2/M_c - 1)w_2 + 1} \right]^2 T_{d1} \quad (10)$$

이 된다. 여기서 k 는 비례상수이다. 한편 식 (7)에서 T_{d1} 은 $w_2 > w_c$ 범위에서 w_2 에 비례하므로 이를 식 (10)에서 적용하면 $T_0 \propto w_2^{-1}$ 의 결과를 얻는다. 이에 부합하는 예의 하나로 분자량 96700과 528000이 단분산 polystyrene 시료를 혼합한 경우[17]에는 $\tau_0 \propto w_2^{-0.85}$ 의 관계를 나타내고 있어서 EPCM의 $w_2 > w_c$ 범위를 만족한다. 즉 이 경우에는 1-chain의 제약완화로 인해 w_2 가 증가할수록 2-2 사슬간 엉킴의 갯수가 증가하고 새로운 관으로 형성되는 Rouse 단위가 감소한다는 해석이 타당성을 갖는다.

이러한 결과와 동일하게 Fig. 7로부터 산정한 관 재형성시간 τ_0 도 혼합비 R에 관계없이 거의 w_2^{-1} 에 비례하고 있다. 따라서 본 연구에서 다루는 polystyrene 2성분 혼합시료의 경우에도 2-1 사슬간의 엉킴이 해제되면서 제약완화 및 관 재형성이 일어나는 기구가 위의 결과와 마찬가지로 EPCM에서의 해석과 거의 일치함을 확인할 수 있다. 그러나 관 재형성시간은 비록 Choi 등[17]의 결과에서와 같은 w_2 의존성을 나타내고 있으나 더욱 자세한 단계의 분자론적 해석의 관점에서는 1-chain 및 2-chain의 분자량 M_1 과 M_2 , 혼합율 w_2 , 혼합비 R 등을 관 재형성에 따르는 관의 팽창(완화기구론적인 면에서는 자유팽창(free dilation)과 제한적 팽창(restricted dilation)이라는 두 가지 기구[31, 32]가 제안되어 있다)에 대한 특성완화시간에 관련시켜 고려하는

것이 타당하다. 현재까지는 이러한 관팽창 기구에 매우 정성적인 해석이나 매개변수들의 scaling 연구가 진행 중이어서 본 연구의 결과를 이에 관련시키기에는 아직 어렵다.

5. 결 론

이상과 같이 2성분 혼합계의 완화거동을 설명하는데 있어서 주로 사동, 제약완화, 관의 재생성에 대한 완화시간을 분자론적인 관점에서 평가하였다. 분자론적인 모델로서 Doi-Edwards의 관형모델 이론을 수정한 EPCM을 적용하여 1-chain에 대해서는 Rouse 단위의 완화와 그 최종완화시간을, 2-chain에 대해서는 2-1 사슬간 엉킴이 풀리는데 따른 관의 재형성시간 등을 polystyrene 2성분 혼합계의 동적전단 측정결과로부터 산정하였다. 본 연구에서는 특히 2성분 혼합계에서 각 사슬이 나타내는 완화거동에 대한 특성완화시간을 결정하는 방법으로서 복소수점도의 허수부분에 관한 master curve를 이용하는 방법과 동적탄성율의 변화율을 재구성하는 방법 등을 사용하여 각 사슬의 특성완화시간을 더욱 정확히 결정할 수 있었다. 또한 실험적으로 결정된 각 완화시간들을 혼합물 및 분자량의 함수로서 해석하여 EPCM과 같은 분자론적 이론과의 비교를 통해 잘 일치하는 결과를 얻었다. 특히 2-chain의 분자량이 어느 정도 큰 경우에도 관의 재형성 시간이 w_2 에 대해서 -1승에 비례하는 실험적 결과가 EPCM에 일치함을 확인할 수 있었다.

참고문헌

1. P.G. de Gennes, *J. Chem. Phys.*, **55**, 572 (1971).
2. M. Doi and S.F. Edwards, "The Theory of Polymer Dynamics", Clarendon Press, Oxford (1986).
3. J. Klein, *Macromolecules*, **11**, 852 (1978).
4. W.W. Graessley, *Adv. Polym. Sci.* **47**, 67 (1982).
5. J.P. Monfort, G. Marin and Ph. Monge, *Macromolecules*, **17**, 1551 (1984); **19**, 1979 (1986).
6. H. Watanabe and T. Kotaka, *Macromolecules*, **17**, 2316 (1984); H. Watanabe, T. Sakamoto and T. Kotaka, *Macromolecules*, **18**, 1008 (1985).
7. M.J. Struglinski and W.W. Graessley, *Macromolecules*, **18**, 2630, 2643 (1985).
8. M. Daoud and P.G. de Gennes, *J. Polym. Sci., Po-*

- lym. Phys. Ed.*, **17**, 1971 (1979).
9. M. Doi and S.F. Edwards, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II*, **74**, 1789, 1802, 1818 (1978).
10. A. Schausberger, G. Schindlauer and H. Janeschitz-Kriegl, *Rheol. Acta*, **22**, 550 (1983).
11. M. Kurata, *Macromolecules*, **17**, 895 (1984).
12. H.Y. Kim and I.J. Chung, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **25**, 2039 (1987).
13. H.Y. Kim and I.J. Chung, *Polymer (Korea)*, **11**, 34 (1987).
14. H. Y. Kim, Ph. D. Thesis, KAIST, Seoul, Korea (1987).
15. S.J. Yoon, K.M. Kim, S.I. Woo and I.J. Chung, *Korean J. Chem. Eng.* **5**, 101 (1988).
16. H.Y. Kim, K.S. Choi, and I.J. Chung, *Polymer (Korea)*, **13**, 392 (1989).
17. K.S. Choi, I.J. Chung and H.Y. Kim, *Macromolecules*, **21**, 3171 (1988).
18. K.S. Choi, Ph. D. Thesis, KAIST, Seoul, Korea (1989).
19. K.S. Choi and I.J. Chung, *Korean J. Chem. Eng.*, **6**, 206 (1989).
20. K.S. Choi, H.Y. Kim and I.J. Chung, *Korean J. Rheol.*, **2**(2), 45 (1990).
21. J. Klein, *Macromolecules*, **19**, 105 (1986).
22. J. Klein, *Nature*, **274**, 143 (1978); *Phil. Mag. A.*, **43**, 771 (1981).
23. P.J. Mills, P.F. Green, C.J. Palmstrøm, J.W. Mayer and E.J. Kramer, *J. Appl. Phys. Lett.*, **45**, 957 (1984); *Phys. Rev. Lett.*, **53**, 2143 (1984).
24. P.F. Green, C.J. Palmstrøm, J.W. Mayer and E.J. Kramer, *Macromolecules*, **18**, 501 (1985).
25. P.F. Green, and E.J. Kramer, *Macromolecules*, **19**, 1108 (1986).
26. J.P. Montfort, *Polymer*, **17**, 1054 (1976); J.P. Montfort, G. Marin, J. Arman and Ph. Monge, *Polymer*, **19**, 277 (1978).
27. N. Nemoto, T. Ogawa, H. Odani and M. Kurata, *Macromolecules*, **5**, 641 (1972).
28. T. Masuda, N. Toda, Y. Aota and S. Onogi, *Polymer J.*, **3**, 315 (1972).
29. V.R. Raju, E.V. Menezes, G. Marin and W.W. Graessley, *Macromolecules*, **14**, 1668 (1981).
30. S.B. Kim, MS Thesis, KAIST, Seoul, Korea (1989).
31. M. Doi, W.W. Graessley, E. Helfand and D.S. Pearson, *Macromolecules*, **20**, 1900 (1987).
32. J.L. Viovy, M. Rubinstein and R.H. Colby, *Macromolecules*, **24**, 3587 (1991).