

Eyring-Halsey 모델의 유동파라메타로부터 열역학 성질과 자체 확산

김남정*

삼육대학교 화학과

(접수 2013. 7. 25; 게재확정 2014. 3. 12)

Thermodynamic Properties and Self Diffusions from Rheological Parameters of Eyring-Halsey Model

Nam Jeong Kim*

Department of Chemistry, Sahmyook University, Hwarangro 815, Nowon-gu, Seoul 139-742, Korea

*E-mail: kimnj@syu.ac.kr

(Received July 25, 2013; Accepted March 12, 2014)

요약. Poly(methyl acrylate)-poly(acrylonitrile) 공중합체의 응력완화 실험은 용매기를 부착한 인장 시험기를 사용하여 여러 온도의 공기 중, 증류수 용액에서 실행하였다. Eyring-Halsey 모델의 이론적인 응력완화식에 응력완화 실험 결과를 적용하여 여러 가지 유동 파라메타를 계산하였다. 비결정성 영역에서의 유동단위의 고찰을 위하여 유동 파라메타와 결정크기로부터 섬 유고분자 물질의 자체확산, 홀 부피, 점성, 열역학파라메타 등을 계산하였다. 이들 시료의 유동 파라메타는 유동 단위의 홀 부피, 자체확산, 유동 열역학 파라메타와 직접적인 연관을 갖는 것으로 규명되었다.

주제어: 자체확산, 홀부피, 열역학파라메타, 응력완화, 유동파라메타

ABSTRACT. The stress relaxation of poly(methyl acrylate)-poly(acrylonitrile) copolymer samples were carried out in air and distilled water at various temperatures using the tensile tester with the solvent chamber. The rheological parameters were obtained by applying the experimental stress relaxation curves to the theoretical equation of the Eyring-Halsey non-Newtonian model. The self diffusion, hole volume, viscosities, and thermodynamic parameters of copolymer samples were calculated from rheological parameters and crystallite size in order to study of flow segments in amorphous region. It was observed that the rheological parameters of these copolymer samples are directly related to the self diffusion, hole volume, viscosities, and thermodynamic parameters of flow segments.

Key words: Self diffusion, Hole volume, Thermodynamic parameters, Stress relaxation, Rheological parameters

서 론

합성 고분자의 발달과 함께 Eyring¹은 현상론적으로 고분자의 변형과 유동과정을 속도론으로 다루었으며, 유동계에서의 분자운동은 홀 이론을 따른다고 제안하였다. 고분자 물질의 역학적 성질은 금속 결정의 변형과 콜로이드의 비뉴턴 점성 현상 등과 함께 유변학의 중요 연구 과제가 되었다. 물질의 역학적인 성질과 유동적인 성질을 규명하기 위하여 일정한 변형에서의 응력완화 현상에 대한 연구가 많이 이루어졌다. 역학적인 응력완화에 대한 이론적인 모델로 완화 현상을 분자 파라메타로 규명하려는 시도에서 응력완화에 대한 미세 역학분석에 비 결정 PMMA², 섬유강화 고분자³를 적용하여 연구되었다.

섬유의 역학적 성질을 규명하기 위하여 섬유의 재질이나 형태가 다양하므로 그 결과를 설명하는 많은 이론이 제시

되었다. 그 이론들 중에서 대부분이 고분자의 역학적 거동을 여러 이론적 요소의 합으로 설명하려는 해석적 이론이 있다. 이것은 산업적인 면에서 실질적 응용이 가능하고, 다른 역학적 성질을 예측해 볼 수 있는 장점이 있다. 그래서 고전적 선형 모델의 뉴턴 점성 요소를 비 뉴턴 점성요소로 개선한 모델들이 제시되었다. Chase⁴의 비선형 3요소 모델, Gupta^{5,6}의 비선형 3요소 점탄성 모델 등이 등장하였다.

Eyring의 홀이론을 바탕으로 유도한 비선형 점성식을 점탄성 모델의 dashpot에 적용하여 비선형 점탄성 유동 파라메타를 구할 수 있다. 고분자에서 한 유동 분자가 홀로 이동하면 이에 따라 홀의 위치도 바뀌어 고분자 사슬은 작은 단위체가 이어져 있는 형태로서 함께 움직이는 운동을 하기 때문에 같은 지역에 여러 개의 홀이 존재해야 한다. 이와 같이 고분자 유동단위가 본래의 위치에서 이웃의 위치로 움직이려면 유동단위가 유동하기에 앞서 임계 틈새

부피가 먼저 존재해야 한다. 중요한 점은 자체 확산 현상이 일어나려면 분자 내에 홀이 있어야 하며 이러한 홀의 집합이 자유 부피이다.

고분자의 유동 열역학적인 성질은 고분자의 가공과정에서 중요한 역할을 하는 동시에 그 열역학적 상태를 결정하는 중요한 지표가 된다. 열역학적인 양인 고분자의 유동 활성화 엔탈피, 엔트로피, 자유에너지는 고분자의 유동 성질과 자체확산과 밀접한 상관관계를 갖는다. 고분자의 모든 물성은 그 구조에 의하여 결정되며 또 온도에 의존하게 된다. 구조는 온도에 따라 변하고 물성은 구조의 변화를 반영하기 때문이다.

Cangialos⁷은 PMMA 나노 복합체의 열역학적인 물리적인 노화 현상을 자유홀 확산 모델로 설명하였다. Muralidharan⁸은 자유 부피 이론을 응용한 실험을 통하여 자체 확산 계수는 온도와 농도에 의존한다는 것을 연구하였으며 Vrentas^{9,10}은 고분자-용매 계에 자유 부피 이론을 적용한 실험을 통하여 용매 입자의 크기가 자체 확산에 미치는 영향을 고찰하였다. Demco¹¹은 상이한 가교 밀도를 갖는 천연 고무 시료에서의 탄화수소 용매의 자체확산을 pulsed-gradient spin-echo ¹H NMR을 이용하여 얻었으며, 자유 부피에 기초한 확산에 대한 미시적인 이론을 변형비에 대한 확산 의존성을 예견하는데 적용하였다. Losch¹²은 공중합체 고분자의 자체 확산 계수를 핵반응 분석법을 이용하여 고찰하였으며, Clarke¹³도 폴리스티렌 고분자의 자체 확산 계수를 핵반응 분석법을 이용하여 구하였고 유변학적인 방법으로 점도와 동적 모듈러스를 얻었다. Neuhsler¹⁴은 동적 광산란을 이용하여 자체 확산 계수가 농도에 의존한다는 것을 연구하였으며, Gell¹⁵은 entangled asymmetric star 고분자와 entangled 선형 고분자의 점탄성과 자체 확산을 분광학적인 방법으로 고찰하였다. Berend¹⁶은 고농도의 고분자 콜로이드 서스펜션에서 농도와 이온의 세기가 자체 확산과 유변학적 성질에 미치는 영향을 고찰하였다.

고분자와 같은 물질의 역학적인 반응은 시간과 변형속도에 의존적이다. 일정변형에서 응력완화가 일어나는 점탄성 고분자 물질인 경우 시간의존성 물질의 대표적인 예이다. 온도와 점탄성의 관계를 규명해주는 열역학적 구조적인 모델^{17,18}에 대한 연구가 최근 큰 관심을 받고 있다. Darabi¹⁹ 등은 열 점탄성 모델을 제안하였고, Abu Al-Rub²⁰ 등은 시간과 속도 의존 물질에 대한 구조적인 모델을 열역학적으로 체계화하고자 하였다.

본 연구에서는 자체 확산 계수와 유동열역학 파라미터를 Eyring-Halsey 3요소 모델의 비선형 점탄성 유동파라미터로 계산하였다. 유변학적인 성질을 측정하기 위하여 용매기와 항온조를 부착한 인장시험기를 가지고 여러 온도의 물과 공기 중에서 poly(acrylonitrile) poly(methyl acrylate) 공

중합체 섬유에 대한 응력완화 곡선을 얻어 유변학적인 거동을 고찰하였다.²¹ 이러한 고체섬유의 응력완화 실험 결과를 Eyring-Halsey 3요소 모델로부터 유도한 이론적인 응력완화식에 적용하여, 유동파라미터 α , β , G_1 , G_2 의 값을 얻었다. Halsey 등에 의하여 제시된 3요소 비뉴턴 모델은 Maxwell모델의 dashpot에 Eyring의 hyperbolic sine법칙이 적용된 비뉴턴 점탄성 요소와 hookean spring이 병렬 연결된 모델이다. 유동 파라미터 α 는 고분자 내부구조에 밀접한 관계를 갖는 구조인자로서 비 결정성 영역의 유동 요인인 홀부피와 직접적인 연관을 갖는다. 이 유동파라미터 α 값으로 홀부피 V_h 를 구하고, 유동 파라미터 α 와 β 값으로부터 자체 확산 계수 D 와 점도 η 를 계산하였다. 또한 완화 시간 β 의 온도 의존성으로부터 유동 열역학 파라미터 ΔG^\ddagger , ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger 를 구하여 섬유의 유동현상을 열역학적으로 고찰하였다. 이들 시료의 유동 파라미터는 유동 단위의 홀 부피, 자체확산, 유동 열역학 파라미터와 직접적인 연관을 갖는 것으로 규명되었다.

실 험

공중합체 재료 분석

denier측정은 일정 길이의 시료를 취하여 5 gf의 pretension을 준 후 6회 측정 평균 무게를 9,000 m에 대하여 환산함으로써 이루어졌으며, 공중합체 섬유의 denier는 350이다. 시료의 FT-IR 스펙트럼에서 nitrile기의 $\nu(C\equiv N)$ 는 2245.7 cm^{-1} 에서 확인할 수 있으며, acrylate기의 $\nu(C-H)$ 와 $\nu(C=O)$ 는 각각 2943.0 cm^{-1} 과 1723.4 cm^{-1} 에서 확인할 수 있다. Methyl기의 $\delta(CH_3)$ 는 1354.2 cm^{-1} 에서 peak를 보인다. 이들 스펙트럼의 값은 기준치와 일치하는 경향을 보이며, 이 결과로 고분자 사슬과 side group이 배향하고 있으며 수소결합을 하고 있음을 알 수 있다. TGA 실험 결과에서 10.46%의 중량 감소의 온도는 $343.75\text{ }^\circ\text{C}$ 로 나타났으며, $480.77\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 38.04%의 중량 감소를 보인다. 중량 감소 속도는 $430.29\text{ }^\circ\text{C}$ 와 $319.71\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 각각 0.305%/°C와 0.231%/°C로 큰 값을 보였다. $283.65\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 $480.77\text{ }^\circ\text{C}$ 사이의 온도에서 높은 중량 감소가 나타났다. DSC 실험 결과에서는 $296.36\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 59.64 J/g의 발열로 결정화가 크게 일어나는 것으로 나타났다.

응력완화 실험

비 뉴턴 점탄성적인 특성을 갖는 시료 공중합체의 응력완화 곡선을 용매기와 항온조를 부착시킨 소형 인장 시험기를 사용하여 실험적으로 얻었다. 합성 섬유의 인장 성질을 측정하기 위해 사용하는 인장시험기는 두 가지 형태로 분류 된다. 하나는 CRL type으로서, 시료에 일정 load를 작용시켜 그에 따라 늘어나는 시료의 길이를 측정하는 것으로

creep 실험에 사용된다. 본 연구실에서는 응력완화 실험을 위하여 CRE-type를 채택하였고, 특히 시료에 대한 용매효과를 효율적으로 볼 수 있도록 항온 용매기를 부착하였다. 이 장치의 움직이는 부분인 cross head를 작동시키기 위한 모터는 Oriental motor(Japan)사의 vexta stepping 모터(model PH 266-02 GK)를 사용하였고 stepping 모터의 회전 운동을 상하 운동으로 바꿔주기 위한 standard ball screw는 THK (Japan)사의 model NO. BNFN 2005-5A를 사용했으며, 시료에 가해진 load를 측정하기 위하여 load cell은 shiukok NMB(Japan)사의 transducer type UK-1K model NO. K5Z0318을 이 장치의 상부에 설계하였다. 이 소형 인장시험기의 작동은 stepping 모터 조절기로 제어한다. 이때 인장 속도는 5단계 속도(5 mm/min, 10 mm/min, 20 mm/min, 60 mm/min, 120 mm/min)로 조절이 가능하다. 이 속도는 stepping 모터의 회전 속도와 ball screw의 회전 속도를 oscilloscope를 써서 두 속도가 엄밀히 일치함을 확인하였으며 stepping 모터 조절기에 나타나는 변위를 감정하였다. stepping 모터에는 감속기 (1:5)를 부착해서 인장속도가 느릴 때에도 stepping 모터는 적정 속도로 작동하도록 하였다. 온도와 용매 영향을 고찰하기 위해서 온도 조절이 용이하도록 특수 설계한 용매기를 실험 기기에 부착하였다. 용매기는 Julabo(Germany)사의 (Julabo model F 20) 항온수조를 이용하여 물을 순환시킴으로 용매기의 내부 온도를 오차범위 0.2 °C 이내로 조절할 수 있다.

공중합체 섬유를 FT-IR, TGA, DSC를 이용한 예비 실험으로 세부 실험 방법을 정한 후 인장 시험기를 사용하여 응력 완화 곡선을 공기와 물의 조건에서 온도 변화를 주며 측정하였다. 실험 재료의 표면에 부착된 유기물을 제거하기 위해서 petroleum ether로 3회 세척하고 자연 건조시킨 후에 물에 일정시간 담가 두었다가 충분히 섬유 내부에 흡수된 후에 인장 성질을 측정하였다. 또 실험 재료의 인장 성질 측정은 공기 중에서 산화를 방지하고 정확한 온도 조절을 목적으로 모두 3차 증류수를 사용하였다. 공기와 물 중에서의 실험 온도는 5 °C, 15 °C, 25 °C, 35 °C에서 측정하였다. 시료의 초기 길이는 모든 실험에서 동일하게 50 mm로 하였으며 인장속도는 60 mm/min으로 모든 실험에 동일하게 항상 유지하였다. 일정변형은 10 mm(20%)으로 일정하게 유지하여 3시간 동안의 응력완화 곡선을 얻었다.

결과 및 고찰

Eyring-Halsey 모델의 유동파라메타

Halsey 등에 의하여 제시된 3요소 비뉴톤 모델은 Maxwell 모델의 dashpot에 hyperbolic sine법칙이 적용된 비뉴톤 점탄성 요소와 hookean spring이 병렬 연결된 모델이다. 이

모델에서 변형속도는 (1)식과 같이 나타낼 수 있다. 여기서 G_1 은 Maxwell모델의 spring 상수를 나타내고, α 와 β 값은 유동에 크게 영향을 미치는 점성 파라메타이다.

$$\frac{dS}{dt} = \frac{1}{G_1} \frac{df_1}{dt} + \frac{1}{\beta} \sinh(\alpha f_2) \quad (1)$$

이러한 모델로부터 미시적인 점탄성 파라메타 α 와 β 를 분석할 수 있으며, Maxwell 모델에 병렬로 연결된 spring에 대한 변형속도는 다음 식과같이 주어지며, G_2 는 병렬로 연결된 spring 상수를 나타낸다.

$$\frac{dS}{dt} = \frac{1}{G_2} \frac{df_2}{dt} \quad (2)$$

전체 응력은 각 요소의 합이므로 다음 식과 같이 되고,

$$f_T = f_1 + f_2 \quad (3)$$

이 식을 시간에 대하여 미분하고 (1), (2) 식을 대입하면 다음식과 같이 주어진다.

$$\frac{df_T}{dt} = \frac{df_1}{dt} + \frac{df_2}{dt} = (G_1 + G_2) \frac{dS}{dt} - \frac{G_1}{\beta} \sinh(\alpha(f_T - G_2 S_c)) \quad (4)$$

여기서 S_c (constant strain)는 실험조건에서 주어지는 일정한 변형을 나타낸다. 일정 변형률 S_c 를 갖는 응력완화에서는 변형속도 값이 $dS/dt = 0$ 이므로, 식 (4)는

$$\frac{df_T}{dt} = -\frac{G_1}{\beta} \sinh \alpha(f_T - G_2 S_c) \quad (5)$$

이 되고, 이 식을 변형하면 다음과 같은 (6)식이 된다.

$$\frac{df_T}{\sinh \alpha(f_T - G_2 S_c)} = -\frac{G_1}{\beta} dt \quad (6)$$

이 식을 적분하면 다음 식으로 쓸 수 있다.

$$\ln \tanh \alpha \frac{(f_T - G_2 S_c)}{2} = -\frac{G_1}{\beta} t + C \quad (7)$$

$t=0$ 에서 초기 응력 $f_0 = (G_1 + G_2)S_c$ 와 $t = \infty$ 에서의 평형 응력 $f_e = G_2 S_c$ 의 경계조건으로부터 적분상수 C 를 구하면 다음 식이 된다.

$$C = \ln \tanh \alpha \left(\frac{f_0 - f_e}{e} \right) \quad (8)$$

이 식을 (7)식에 대입하여 정리하면, 다음과 같은 비 뉴톤 모델로부터 유도한 이론적인 비선형 응력완화식을 얻을 수 있다.

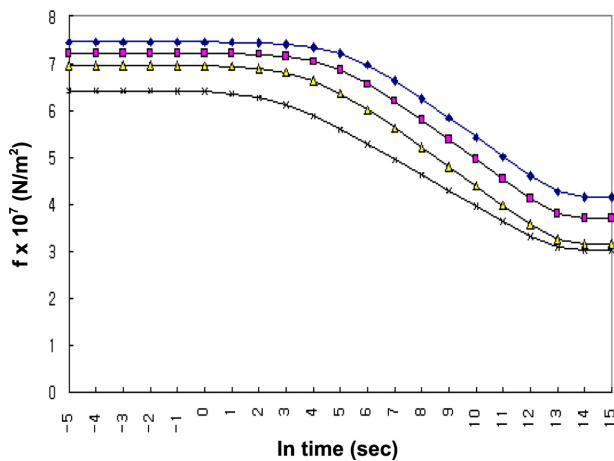


Figure 1. Stress relaxation curves of poly(methyl acrylate)-poly(acrylonitrile) copolymer filament fibers in air at 5 °C (◆), 15 °C (■), 25 °C (▲) and 35 °C (×).

$$f_t = f_e + \frac{2}{\alpha} \tanh^{-1} \left[\tanh \left\{ \frac{1}{2} \alpha (f_0 - f_e) \right\} \exp \left(-\frac{\alpha G_1}{\beta} t \right) \right] \quad (9)$$

이 이론적인 응력완화 식에 실험으로 얻은 응력완화 곡선을 적용하여, Eyring-Halsey 3요소 비 뉴톤 모델의 유동 파라메타 α , β , G_1 , G_2 를 얻는다. 파라메타 G_1 , G_2 값은 $t=0$ 에서 초기 응력 $f_0 = (G_1 + G_2)S_e$ 와 $t = \infty$ 에서의 평형 응력 $f_e = G_2 S_e$ 값으로부터 쉽게 얻어지며, α , β 값은 실험곡선을 이론곡선에 fitting하여 컴퓨터 프로그램을 이용한 최적의 값을 얻는다.

Fig. 1은 시료의 공기 중 여러 온도 구간 5 °C, 15 °C, 25 °C, 35 °C에서의 응력완화 곡선을 나타낸 것이다. 온도가 상승함에 따라 응력이 감소하는 현상을 보이며, 온도가 커질수록 완화시간 β 값이 작아지는 것으로 보아 고온에서 유동현상이 비례적으로 커지는 현상을 볼 수 있다. 이는 섬유가 연신 상태에서 연신온도 이상으로 올라가면 연신 이전 상태로 복원되려는 성질에 기인한 열수축 현상보다 온도에 의한 열흐름 현상이 이 온도구간에서 더 크게 작용하는 것을 알 수 있다. Fig. 2는 여러 온도 구간의 증류수 중에서 시료의 응력완화 곡선을 나타낸 것이다. 공기 중에서 보다 물중에서 전체적인 G_1 은 증가하고 G_2 는 감소됨을 볼 수 있으며, 특히 35 °C의 증류수 중에서는 응력이 현저히 줄어드는데 이것은 높은 온도에서 물의 팽윤현상으로 인한 응력의 감소로 고려된다.

Table 1에는 poly(acrylonitrile)-poly(methyl acrylate) 공중합체 섬유의 응력 완화 곡선을 이론적인 응력완화식에 적용하여 얻은 α , β , G_1 , G_2 의 값을 수치로 나타냈다. G_1 , G_2 는 spring 상수를 나타내고, α 와 β 값은 유동에 크게 영향을 미치는 점성 파라메타이다. α 는 고분자 내부구조에 밀접한 관계를 갖는 구조 인자로 고려할 수 있으며 이 값으로

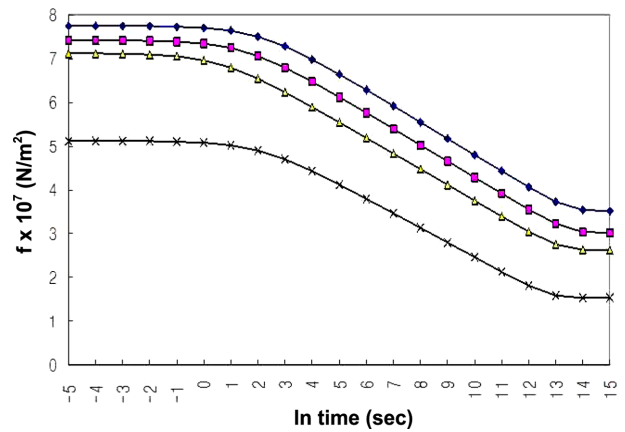


Figure 2. Stress relaxation curves of poly(methyl acrylate)-poly(acrylonitrile) copolymer filament fibers in distilled water at 5 °C (◆), 15 °C (■), 25 °C (▲) and 35 °C (×).

Table 1. The values of rheological parameters α and β of poly(acrylonitrile)-poly(methyl acrylate) copolymers filament fibers in air and water at various temperatures

Solvents	Parameters	Temperature (°C)			
		5	15	25	35
air	$\alpha \times 10^7$	2.355	2.362	2.393	3.027
	$\beta \times 10^{-5}$	2.243	2.142	2.112	1.903
distilled water	$\alpha \times 10^7$	2.682	2.707	2.786	2.977
	$\beta \times 10^{-5}$	3.410	3.403	2.609	1.753

α : m^2/N , β : sec

부터 유동의 절대적인 요인이 되는 홀부피 V_h 를 얻을 수 있다. 공기 중에서보다는 물 중에서 α 값이 조금 커지는 경향으로 보아 팽윤 현상에 의해 유동 홀부피가 커지는 것으로 고찰된다. 완화 시간 β 는 온도가 증가하면 그 값이 작아지며 물속일 때 보다 공기 중에서 더욱 작아져 유동현상이 커지는 경향을 보인다.

자체 확산 계수와 홀부피

고분자 물질의 변형은 유동단위의 유동을 수반하게 된다. 비록 외부의 힘이 작용하지 않을 지라도 열에너지 때문에 과정이 일어나는데 이것이 유동단위의 자체 확산 현상이다. 이러한 유동단위의 유동은 Fig. 3에서와 같이 고분자에 응력을 가했을 때 더 가속화되며, 유동현상은 에너지장벽 ΔG^\ddagger 를 넘어야만 한다. Eyring의 홀 이론에 의하면 분자의 모든 유동은 구조에 있어서 $\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3$ 로 나타내어진 유동 홀 부피가 있어야만 가능하며, 유동에 대한 속도이론에 근거한 비선형 점성이론을 따른다. 유동에 있어서 변형 속도는 다음 식과 같이 hyperbolic sine 법칙으로 주어진다.

$$\frac{dS}{dt} = \left(\frac{\lambda}{\lambda_{1i}} \right) 2k_i' \sinh \left(\frac{\lambda \lambda_2 \lambda_3 f}{2kT} \right) \quad (10)$$

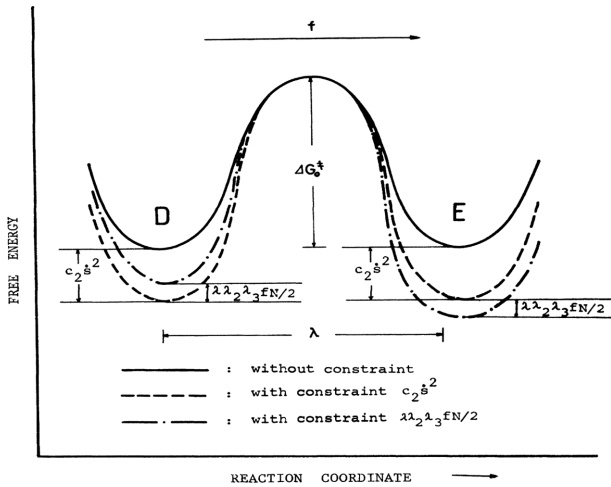


Figure 3. Potential energy barrier ΔG^\ddagger and hole length λ for flow of flow segments (—: without constraint and: with constraint f).

여기서 λ 는 유동에 의해서 채워지는 홀의 길이이며 λ_1 은 유동부분의 길이를 나타낸다. $\lambda_2\lambda_3$ 는 유동부분의 유효 단면적이고 f 는 응력이다. 속도상수 k' 는 Arrhenius식에 의하여 아래식과 같이 나타내진다.

$$k' = \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right) \quad (11)$$

(10)식에 점성상수 α , β 를 적용해서 (12)식과 같이 간단히 나타낼 수 있으며, 이 식을 3 요소 비뉴톤 모델의 dashpot에 적용하였다.

$$\frac{dS}{dt} = \frac{1}{\beta_i} \sinh(\alpha_i f_i) \quad (12)$$

(10)식과 (12)식에서 점성 모듈러스 α 와 유동 완화시간 β 는 다음과 같이 (13)와 (14)식으로 나타낸다.

$$\alpha = \frac{\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3}{2kT} \quad (13)$$

$$\beta = \frac{1}{2} \left(\frac{\lambda_1}{\lambda}\right) \frac{h}{kT} \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right) \quad (14)$$

그리고 (13)식과 (14)식으로 부터 점도는 다음 식과 같이 나타낼 수 있다.

$$\eta = \frac{\beta}{\alpha} = \frac{kT\lambda_1}{\lambda\lambda_2\lambda_3k'} \quad (15)$$

Eyring 등의 절대반응속도 이론으로부터 확산계수는

$$D = \lambda^2 k' \quad (16)$$

로 표현 된다. 또, (15)식과 (16)식으로 부터 확산계수에 대한 다음과 같은 식을 얻을 수 있다.

$$D = \frac{\lambda\lambda_1 f}{2\eta \sinh(\lambda\lambda_2\lambda_3/2kT)} \cong \frac{\lambda_1 kT\alpha}{\lambda_2\lambda_3\beta} \quad (17)$$

섬유 고분자의 결정성 영역의 λ_1 , λ_2 , λ_3 값은 X-ray분석에 의한 결정크기로 부터 얻을 수 있고, 점성 파라메타 α , β 는 응력완화 곡선으로 부터 얻을 수 있다. 또한, (13)식과 (17)식에 이들 값들을 대입하여 유동부분의 자체확산계수 D 와 홀 거리 λ 값을 얻을 수 있다. 홀 부피 V_h 는 유동 파라메타 α 값에 비례하는 값으로 다음과 같은 (18)식으로 계산할 수 있다.

$$V_h = \lambda\lambda_2\lambda_3 = 2\alpha kT \quad (18)$$

고분자의 유연화적인 성질을 유동 파라메타 α , β , G_1 , G_2 의 값으로부터 고찰할 수 있으며, 특히 α 는 고분자 내부구조에 밀접한 관계를 갖는 구조인자로서 비결정성 영역의 유동 요인인 홀 부피와 직접적인 연관을 갖는다. Table 2에는 이론적으로 계산된 자체 확산 계수를 나타내었다.

온도 상승에 따라 자체 확산 현상과 홀 부피가 증가하는 것으로부터 λ 는 온도에 민감하다는 것을 고찰할 수 있었다. 자체 확산 계수는 공기 중에서 더 크고 홀 부피는 물속에서 더 큰 결과를 얻었는데 이것은 물 분자가 고분자의 비결정성 영역에 확산되는 팽윤 현상에 의해 홀 부피는 증가하나 고분자 내부 구조와 수소결합을 이루어 자체 확산 현상은 감소하는 것으로 고찰된다.

유동 열역학 파라메타

유동 파라메타 β 값은 완화시간으로서 유동열역학 파라메타를 고찰할 수 있다. (14)식을 (19)식과 같이 정리하고,

$$\beta T = \left(\frac{\lambda_1}{2\lambda}\right) \left(\frac{h}{k}\right) \exp\left(\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right) \quad (19)$$

양변에 자연 로그를 취하면 (20)식과 같이 된다.

Table 2. The values of diffusion coefficients, hole volumes and viscosities of poly(acrylonitrile)-poly(methyl acrylate) copolymers filament fibers in air and water

Solvents	Parameters	Temperature (°C)			
		5	15	25	35
air	$D \times 10^6$	8.052	8.763	9.318	13.521
	V_h	1.806	1.877	1.968	2.573
	$\eta \times 10^7$	9.524	9.068	8.825	6.286
distilled water	$D \times 10^6$	6.035	6.341	8.781	14.438
	V_h	2.058	2.158	2.291	2.531
	$\eta \times 10^7$	12.714	12.571	9.365	5.888

diffusion coefficient D : nm^2/s , hole volume V_h : nm^3 , viscosity η : $\text{N sec}/\text{nm}^2$

$$\ln\beta T = \left(\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right) + \ln\left(\frac{\lambda_1}{2\lambda}\right)\left(\frac{h}{k}\right) = \left(\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}\right) - \left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) + \ln\left(\frac{\lambda_1}{2\lambda}\right)\left(\frac{h}{k}\right) \quad (20)$$

여러 온도 구간에서 응력 완화 실험으로 얻은 $\ln\beta T$ 와 $1/T$ 를 그래프로 그리고 최소 자승법으로 풀면 기울기와 절편으로부터 유동에 대한 열역학 파라메타 ΔG^\ddagger , ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger 를 구할 수 있다. Table 3에 공중합체의 공기 중과 물속에서의 유동 열역학 파라메타 ΔG^\ddagger , ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger 를 계산하여 나타내었다.

엔탈피 ΔH^\ddagger 가 물속에서 더 커지는 것으로부터 자체 확산이 증가함에 따라 더 많은 에너지가 외부로부터 유입되는 것을 알 수 있으며 엔트로피 ΔS^\ddagger 가 음의 값을 가지는 것으로부터 응력이 가해지면 결정화가 일어나는 것을 고찰할 수 있다. 이로부터 변형이 일어나면 엔트로피 감소로 자체 온도가 증가하며 음의 열팽창계수를 갖는 즉 열을 가하면 열수축에 의하여 길이가 줄어드는 엔트로피 탄성체임을 고찰할 수 있다. Gibbs 자유 에너지 ΔG^\ddagger 는 ΔH^\ddagger 가 물속에서 더 커지는 것에 따라 비례적으로 증가하게 되며, 이것으로 볼 때 물속에서 유동이 일어나려면 더 큰 에너지 장벽을 넘어야한다는 것을 고찰할 수 있다. 또한 공기 중보다 물속에서 ΔH^\ddagger 의 의존성이 더 커지는 것으로부터 물속에서는 결정성 영역이 증가하여 조금이나마 이상 탄성체에 접근하는 경향을 보이는 것으로 사료된다.

결 론

Eyring-Halsey 모델의 이론적인 응력 완화를 나타내는 식에 응력 완화 곡선을 적용시켜서 역학적인 성질과 유동학적인 성질을 제시하는 모델 유동 파라메타 α , β , G_1 , G_2 를 얻었다. 시료는 poly(methyl acrylate)-poly(acrylonitrile) 공중합체 섬유를 사용하였으며, 응력 완화 실험은 항온 용매기를 부착한 인장시험기를 이용하여 여러 온도의 공기와 물의 환경에서 측정하였다. 이러한 유동 파라메타 α , β 로부터 자체 확산 계수 D 와 홀부피 V_h 를 구하였다. 또한 완화 시간 β 의 온도 의존성으로부터 유동 열역학 파라메타 ΔG^\ddagger , ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger 를 구하여 유동에 있어서의 열역학적인 성질을 고찰하였다. 파라메타 α 는 고분자 내부구조에 밀접한 관계를 갖는 구조 인자로 공기 중에서 보다는 물 중에서 α 값이 조금 커지는 경향으로 보아 팽윤 현상에 의해 유

동 홀부피가 커지는 것으로 고찰된다. 완화 시간 β 는 온도가 증가하면 그 값이 작아져 유동현상이 커지는 경향을 보인다. 온도 상승에 따라 자체 확산 현상과 홀 부피가 증가하는 것으로부터 λ 는 온도에 민감하다는 것을 고찰할 수 있었다. 자체 확산 계수 D 는 공기 중에서 더 크고 홀부피 V_h 는 물속에서 더 큰 결과를 얻었는데 이것은 물분자가 고분자의 비결정성 영역에 확산되는 팽윤 현상에 의해 홀부피는 증가하나 고분자 내부 구조와 수소결합을 이루어 자체 확산 현상은 감소하는 것으로 고찰된다. 유동 엔탈피 ΔH^\ddagger 가 물속에서 더 커지는 것과 유동 엔트로피 ΔS^\ddagger 가 음의 값을 가지는 것으로부터 엔트로피 탄성체임을 고찰할 수 있으며, 또한 공기 중 보다 물속에서 ΔH^\ddagger 의 의존성이 더 커지는 것으로부터 물속에서는 결정성 영역이 증가하여 조금이나마 이상 탄성체에 접근하는 경향을 보이는 것으로 사료된다. 유동 Gibbs 자유 에너지 ΔG^\ddagger 는 물속에서 더 커지는 것으로 볼 때 물속에서 유동이 일어나려면 더 큰 에너지 장벽을 넘어야한다는 것을 고찰할 수 있다.

Acknowledgments. 본 연구는 2013년도 삼육대학교 교내학술연구비(RI자율2013040)의 지원에 의한 결과로서 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. Krausz, A. S.; Eyring, H. *Deformation Kinetics*; John Wiley and sons: New York, 1975.
2. Stachurski, Z. H. *Polymer* **2002**, *43*, 7419.
3. Abadi, M. T. *Composites Science and Technology* **2009**, *69*, 1286.
4. Chase, K. W.; Goldsmith, W. *Experimental Mechanics* **1974**, *17*, 10.
5. Gupta, V. B.; Kumar, S. *Text. Res. J.* **1977**, *47*, 647.
6. Kumar, S.; Gupta, V. B. *Text. Res. J.* **1978**, *48*, 429.
7. Cangialos, D.; Boucher, V. M.; Alegra, A.; Colmenero, J. *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 14901.
8. Muralidharan, V.; Tihminlioglu, A.; Antelmann, O.; Duda, J. L.; Danner, R. P.; Haan, A. D. *J. Polym. Sci.* **1998**, *36*, 1713.
9. Vrentas, J. S.; Vrentas, C. M. *Macromolecules* **1995**, *28*, 4740.
10. Vrentas, J. S.; Vrentas, C. M.; Faridi, N. *Macromolecules* **1996**, *29*, 3272.
11. Demco, D. E.; Rata, G.; Fehete, R.; Blmich, B. *Macromolecules* **2005**, *38*, 5647.
12. Losch, A.; Salomonovic, R.; Steiner, U.; Fetters, L. J.; Klein, J. *J. Polym. Sci.* **1995**, *33*, 1821.
13. Clarke, N.; Colley, F. R.; Collins, S. A.; Hutchings, L. R.; Thompson, R. L. *Macromolecules* **2006**, *39*, 1290.
14. Neuhausler, S.; Richtering, W. *Colloids Surf.* **1995**, *51*, 39.

Table 3. The thermodynamic parameters ΔG^\ddagger , ΔH^\ddagger and ΔS^\ddagger of poly(acrylonitrile)-poly(methyl acrylate) copolymers filament fibers in air and water at 25 °C

Solvents	Parameters		
	ΔH^\ddagger (kJ/mole)	ΔS^\ddagger (J/mole·K)	ΔG^\ddagger (kJ/mole)
air	0.275	-16.64	5.236
distilled water	3.222	-16.72	8.206

15. Gell, C. B.; Graessley, W. W.; Fetters, L. J. *J. Polym. Sci.* **1997**, *35*, 1933.
 16. Berend, K.; Richtering, W. *Colloids Surf.* **1995**, *119*, 101.
 17. Zhu, Q. Z.; Shao, J. F.; Mainguy, M. *International Journal of Plasticity* **2010**, *26*, 586.
 18. Berbenni, S.; Collard, C.; Favier, V.; Berveiller, M. *International Journal of Plasticity* **2010**, *26*, 310.
 19. Darabi, M. K.; Abu Al-Rub, R. K.; Masad, E. A.; Huang, C.-W.; Little, D. N. *International Journal of Solids and Structures* **2011**, *48*, 191.
 20. Abu Al-Rub, R. K.; Darabi, M. K. *International Journal of Plasticity* **2012**, *34*, 61.
 21. Kim, N. J. *Polymer(Korea)* **2013**, *37*, 135.
-