

다성분계 및 다상 고분자계의 미세 유변학

김 진 곤

1. 서 론

최근 고분자 얼로이 또는 고분자 복합체 등에 이용되고 있는 다성분 고분자계에서 미세한 불균일성(microheterogeneity) 등 미세 구조의 연구가 활발히 이루어지고 있다. ¹⁻⁷ 고분자 얼로이는 단일 고분자/단일 고분자 블랜드 시스템으로부터 블록 공중합체 혹은 랜덤 공중합체를 상용화제로 사용되는 경우가 대다수이며, ⁸ 고분자 복합체는 단일 공중합체에 액정 고분자를 포함하고 있는 다성분계이다. 단일 고분자/단일 고분자 블랜드에서 상용화 척도로 이용되고 있는 가장 손쉬운 것은 DSC등으로부터 유리전이온도(T_g)를 측정하여 하나의 T_g 가 나올때 블랜드 시스템이 상용성이 있다고 하며, 두개의 다른 T_g 가 나올 때는 비상용성계로 구분한다. ⁹ 문제는 블록 공중합체나 액정 고분자를 포함하는 다성분 고분자계에서는 이러한 정의가 모호해지는 경우가 있다. 예를 들면 지금까지 상용성계로 알려진 폴리스티렌(PS)/폴리 비닐메틸에테르(PVME)는 광산란 장치로 측정하여 구한 turbidity point보다 훨씬 낮은 온도에서도 미세한 불균일성이 존재하는 것은 electron spin resonance로 구할 수 있다. ¹⁰ 물론 이 블랜드 시스템은 하나의 T_g 를 보여주고 있다. 그러나, 하나의 T_g 를 보여 준다고 해도 열용량이 변하기 시작하는 온도(onset temperature)와 열용량 차이가 완전히 끝나는 온도(final temperature)의 차이가 단일 고분자인 경우 8~10°C인 것에 비해 PS/PVME 블랜드는 조성에 따라 40~60°C가 된다. ¹¹ 따라서, 이러한 조성의 블랜드에서는 하나의 T_g 만 나타났다고 해서 분자 level까지 상용성이 있다고 볼수 없고 오히려 미세한 불균일성의 존재 가능성이 높아진다. 또한 T_g 가 유사한 블랜드인 경우는 이러한 미세한 불균일성은 DSC로는 측정이 불가능한데 이 경우 물론 solid state nmr 등이 사용될 수 있지만 측정시간과 고가의 장비 때문에 많은 사람에

게 쉽게 이용될 수 없다. 따라서 본문에서는 유변학적인 성질을 이용한 고분자 블랜드, 블록 공중합체 및 액정 고분자계의 미세 구조에 관한 연구를 소개하기로 한다.

2. 본 론

2.1 단일 고분자계

2.1.1 시간-온도 중첩 원리(time-temperature superposition principle)

1950년 후반 Williams-Landel-Ferry(WLF)에 의해 단일 고분자 melt인 경우 시간과 온도 또는 주파수와 온도가 중첩되는 것을 발견하였다. ¹² 즉, 이것은 정상상태의 점도(η)를 전단율(shear rate)($\dot{\gamma}$)축으로 이동시키거나, 또는 저장탄성률(dynamic storage modulus, G') 또는 손실 탄성률(loss modulus, G'')을 주파수(ω)축으로 이동하여 온도에 무관한 "Master Curve"를 얻는 것을 뜻한다. 통상 기준 온도를 정하여 다른 온도에 해당하는 값을 shift factor인 a_T 로서 구하였다. a_T 는 실험적으로 zero-shear 점도



김진곤

1976~ 서울대학교 화학공학과(B.S.)
1980
1980~ KAIST 화학공학과(M.S.)
1982
1985~ Polytechnic Univ. (Ph.D)
1990
1990~ Post-Doc Fellow(Polytechnic Univ.)
1991
1982~ 제일합성 기술연구소
1985
1991~ 럭키고분자연구소
1993
1994~ 포항공과대학교 화학공학과
현재 조교수

Micro-Rheology in Multi-component/Multi-phase Polymer Systems

포항공과대학교 화학공학과 조교수(Jin Kon Kim, Department of Chemical Engineering, Pohang University of Science & Technology, Pohang 790-784, Kyungbuk, Korea)

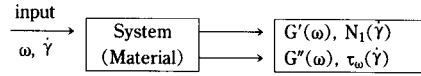
표 1. $\log G'(\omega)$ 과 $\log G''(\omega)$ plots과 $G_R'(\omega)$ [또는 $G_R''(\omega)$]과 $\omega \cdot a_T$ plots의 차이점

	$\log G'(\omega)$ 과 $\log G''(\omega)$	$G_R'(\omega)$ versus ωa_T $G_R''(\omega)$
실험 Data 사용	직접 사용	a_T 를 구해야 됨(다 성분 혹은 다상 고분자는 실험 없이 이론이나 경험식으로 a_T 를 구하지 못함)
온도 영향	온도에 거의 무관함	온도에 거의 무관함
분자량 영향 (분자량 \geq 엡킴분자량)	분자량 영향 없음	분자량에 따라 달라짐
plateau modulus (G_N^0) 측정	힘듦	쉬움
실험 Data의 중첩 판단	쉬움	어려움(data를 이동해야 함)
블록 공중합체나 액정 고분자의 상전이 온도 측정	쉬움	어려움

(η_0)와 밀도(ρ)가 구해지면 쉽게 구할 수 있다. ($a_T \equiv \eta_0(T) \rho_0 T_0 / \eta_0(T_0) \rho T$; 여기서 T_0 는 기준온도로 단위는 Kelvin임). 한편 단일 고분자에 있어서 a_T 는 WLF식에 의해 구해지는데 이 경우 기준온도를 통상 단일 고분자 물질의 T_g 로 두고 2개의 상수값, C_1 및 C_2 를 이용하면 되는데 C_1 과 C_2 는 고분자 물질에 따라 거의 변하지 않는 universal한 상수값이라는 것이 실험적으로 증명되었다.¹² 그러나, 시간-온도 중첩(또는 주파수-온도 중첩)원리는 고분자의 구조(morphology)가 측정하는 온도 범위에서 변하지 않는 영역에서만 적용되기 때문에 이러한 원리를 미세한 불균일성을 가지는 상용성 고분자 블렌드계, 미세 상분리가 되어 있는 블록 공중합체, 네마틱 구조를 가지는 열방성 액정 고분자에 적용하는 것이 불가능하다.¹³ 더욱이 이러한 다 성분(혹은 다상) 고분자계에서는 a_T 를 이론에 의해 구할 수 없기 때문에 단순히 G' (or G'')을 주파수(ω) 축으로 이동하여 구해야 되는 불편이 있다. 따라서, 이러한 다성분 혹은 다상계에서는 a_T 를 사용하지 않고 미세상 분리를 나타내는 전이점을 쉽게 구할 수 있는 $\log G'(\omega)$ 과 $\log G''(\omega)$ plots의 사용이 Han 등¹³⁻¹⁸에 의해서 주장되어 왔는데 $\log G'(\omega)$ 과 $\log G''(\omega)$ plots와 통상 시간-온도 중첩 원리에 사용되는 $G_R'(\omega) \equiv G'(\omega) \rho_0 T_0 / \rho T$ 또는 $G_R''(\omega) \equiv G''(\omega) \rho_0 T_0 / \rho T$ 과 $\omega \cdot a_T$ plots의 차이를 표 1에 간단히 소개하기로 한다.

2.1.2 $\log G'(\omega)$ 과 $\log G''(\omega)$ plots

표 1에서 소개한 $\log G'(\omega)$ 과 $\log G''(\omega)$ plots에 대하여 상세히 기술하고자 한다. G' 와 G'' 은 유변학적 성질을 나타내는 output 변수라고 볼 수 있고 전단율과 주파수는 input 변수라고 볼 수 있다.¹⁹



즉, 하나의 system(여기에서는 주어진 단일 고분자 물질)에 input변수로서 전단율, 주파수가 주어질때 output으로는 에너지가 저장되는 부분($G'(\omega)$, $N_1(\dot{\gamma})$)과 손실되는 부분($G''(\omega)$, $\tau_\omega(\dot{\gamma})$)로 나누어 질 수 있다. 여기에서 N_1 은 일차법선 응력차이(first normal stress difference)이고 τ_ω 는 전단응력(shear stress)이다. 만약 output 변수와 input 변수를 plot할 경우, 분명히 온도의 함수로 나타나게 된다. 예를 들면 온도가 높을 수록 일정한 주파수에서 $G'(\omega)$ 과 $G''(\omega)$ 값은 낮아지게 되는 것이다. 그러나, output 변수들만으로 plot할 경우 system(혹은 고분자 물질) 자체의 함수가 되지 온도의 영향을 받는다면, 그것은 엄밀한 의미로 각 온도에서 서로 다른 물성을 가진다고 밖에 볼 수 없으며 따라서 각각의 온도에서 서로 다른 미세 구조를 가진다고 밖에 볼 수 없다. 이러한 성질을 $\log G'$ versus $\log G''$ plots에 이용하면 미세구조를 가진 블록 공중합체¹⁶⁻¹⁸나 네마틱 구조를 가진 액정 고분자¹⁵의 전이온도(transition temperature)를 구할 수 있는 정성적인 설명이 된다. 보다 정량적인 설명을 하기 위하여 Han과 Jhon²⁰은 Doi-Edwards의 튜브이론(tube model)^{21,22}을 이용하여 terminal region[즉 주파수나 고분자 사슬의 완화시간(relaxation or disengagement time; τ_d)이 아주 작은 지역($\omega \tau_d \ll 1$)]에서는 다음과 같은 식을 구하였다.^{20,23}

$$\log G'(\omega) = 2 \log G''(\omega) + \log(6/5 G_N^0) \quad (1)$$

여기서 G_N^0 는 다음과 같이 주어진다.^{12,21,24}

$$G_N^0 = \rho RT / M_e \quad (2)$$

식 (2)에서 R 은 기체상수이고, M_e 는 엡킴분자량(entanglement molecular weight)이다. 식 (1)과 (2)는 고분자의 분자량이 엡킴분자량보다 커서 튜브이론에 따른 경우인데 만약 고분자의 분자량(M)이 엡킴 고분자보다 작은 Rouse영역에서는 다음과 같이 주어진다.²⁵

$$\log G'(\omega) = 2 \log G''(\omega) + \log(2M/5\rho RT) \quad (3)$$

식 (1)과 식 (3)을 보면 고분자가 엡킴 고분자량보다 커든지 혹은 작든지 $\log G'(\omega)$ 과 $\log G''(\omega)$ 을 plots을 하면 온도의 영향은 (ρT)에 달려 있게 된다. 통상 ρ 는 온도가 증가할 수록 줄어들고 또한 T 는 절대온도이기 때문에 (ρT)의 영향은 logarithm 좌표에서는 이 영향이 거의 무시된다. 이러한 현상을 보기 위하여 단분산상의 폴리스티렌(PS)(분자량=195,000, 분자량 분포도=1.07)을 160~230°C까지 변화시킬 때의 $\log G'$ versus $\log G''$ plots을 그림 1에 표시하였다.¹³

즉 이 경우 slope은 2이며 온도에 무관한 master curve

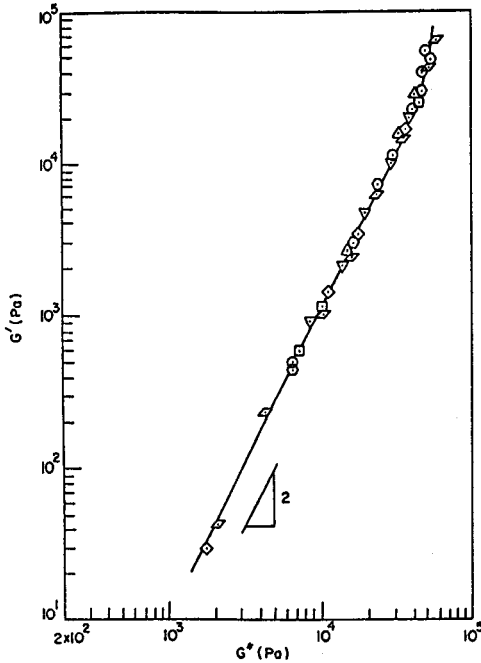


Fig. 1. Plots of $\log G'$ versus $\log G''$ for a nearly monodisperse polystyrene having $M_w = 1.95 \times 10^6$ and polydispersity of 1.07 at various temperatures ($^{\circ}\text{C}$): (\odot) 160, (\triangle) 170, (\square) 180, (∇) 200, (\diamond) 210, (\cdot) 220, (\diamond) 230.

를 보인 것을 알 수 있다. $\log G'$ versus $\log G''$ plots은 단분산상의 고분자인 경우 분자량이 영킴분자량 이상이면 분자량에 의한 효과는 무시되어 동일한 curve를 보여 주는데 대표적으로 1,4-polybutadien의 경우 $M_w = 40,000 \sim 160,000$ 까지 변한 경우의 plots을 그림 2에 첨가하였다.²⁶

그러나, 이 plots은 분산상 지수(polydispersity index)에 따라서는 차이가 많이 나타나기 때문에 이러한 plots을 다분산상의 지수를 얻는 데도 간접적으로 사용될 수 있다. 즉 분산상 지수가 증가할수록 주어진 G'' 값에서 G' 값은 증가하게 된다. 이러한 현상을 정량적으로 설명하기 위하여 Han과 Kim은 완화모듈러스를 조성의 3.4 power-law에 따른다고 가정하여 다음과 같은 식을 구했다.²⁷

$$\log G' = 2 \log G'' + \log(6/5G_N^0) + 3.4 \log(M_z/M_w) \quad (4)$$

여기서 M_z 와 M_w 는 z-평균, 중량평균 분자량이다. 식 (1)과 식 (4)를 비교하면 분산상 지수가 증가 할수록 3.4 $\log(M_z/M_w)$ 만큼 증가하게 된다. 식 (1)~식 (4)는 고분자가 terminal region(즉 온도가 아주 높거나 측정 주파수가 낮을 경우)일 때 적용되는데, 만약 고분자가 linear region($0 \ll \omega\tau_d \approx 1$; 즉 여전히 선형 점탄성 범칙(linear viscoelasticity)이 적용가능한 영역)에서는 식 (1)은 다음과

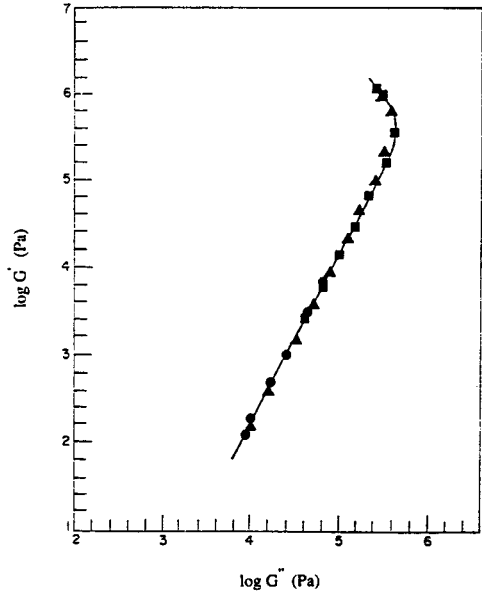


Fig. 2. Plots of $\log G'$ versus $\log G''$ for nearly monodisperse polybutadienes at 50°C : (\bullet) $M_w = 40,700$, (\blacktriangle) $M_w = 170,000$, (\blacksquare) $M_w = 435,000$.

같이 된다.²³

$$\log G' = x \log G'' + (1-x) \log(8G_N^0/\pi^2) \quad (5)$$

여기서 x 는 1과 2사이의 상수이며, 상수값($8/\pi^2$)은 relaxation spectrum중에서 제일 큰 eigen value($p=1$)만을 취한 경우이기 때문이다. 식 (1)~식 (5)까지를 종합하여 $\log G'$ versus $\log G''$ plots을 도식하면 그림 3과 같다.²³

여기서 $\log G'$ versus $\log G''$ plots은 Han과 Lem¹⁹이 1983년 점탄성 단일 물질에서 온도와 무관한 관계를 얻은 후 부터 최초로 사용되었다. 한편, 1984년 Harell과 Nakajima²⁸는 이것을 "modified Cole-Cole" plot이라고 부르고 있다. 물론 Cole-Cole plot²⁹은 복합 유전상수(complex dielectric constant)의 허수부분(ϵ'')을 실수부분(ϵ')으로 plot하였는데 온도에 따라 다른 circle이 얻어진다. 또한 Cole-Cole plot은 단지 실험적인 상관(empirical correlation) 함수이지만, $\log G'$ versus $\log G''$ plots은 앞서 소개한 식 (1)~(5)처럼 분자학적 유변학에 근거한 것으로 Cole-Cole plot와 아무런 관계가 없는 것을 볼 수 있다.

2.2 고분자 블렌드계

비상용성 고분자계의 유변학적인 성질은 각성분의 유변학적인 물성, 흐름의 세기, 계면장력 등에 따라서 달라지며 또한 가장 중요한 변수는 비상용성 고분자계의 구조(morphology)이다.³⁰ 이러한 계에 있어서 통상 시간-온도 중첩 또는 주파수-온도 중첩원리는 적용되지 못하는 것으로 알려져 있다. 그림 4는 폴리스티렌/폴리메틸메타아크릴레이트

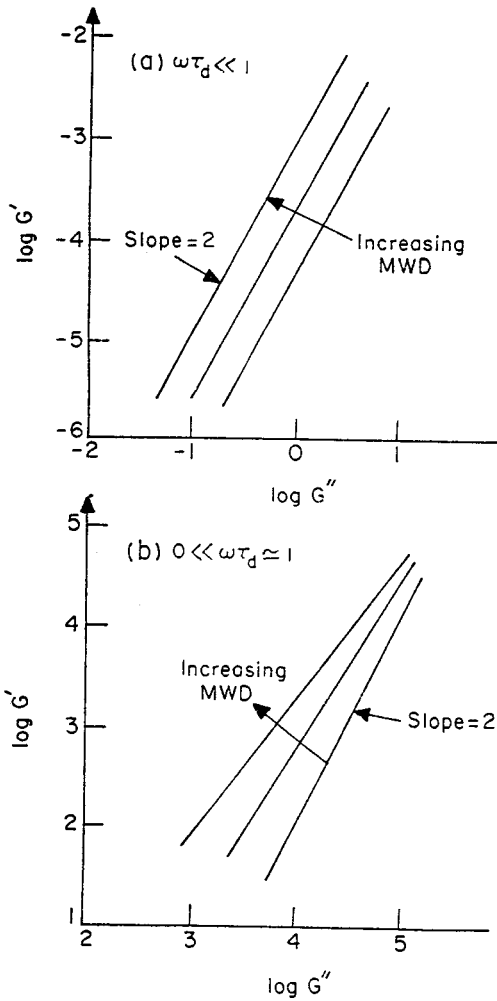


Fig. 3. Schematic representation of the dependence of $\log G'$ versus $\log G''$ on polydispersity : (a) in the terminal region, (b) in the linear region.

트(PS/PMMA)[무게 조성비=30/70] 블랜드에 대하여 210~230°C에서 측정된 유변학적인 물성을 $\log G'$ versus $\log G''$ plots로 나타냈다.¹³

특이하게도 그림 4에서는 온도의 영향을 거의 받지 않는 것으로 나타났다. 그러나, 이러한 현상은 측정온도인 210~230°C 사이에서 이 블랜드의 구조형태가 거의 변하지 않았기 때문이지 상용성 고분자 블랜드이기 때문은 아니었다. 왜냐하면 PS/PMMA 블랜드는 통상 UCST(Upper Critical Solution Temperature)를 나타내는데 이것의 임계온도(critical temperature)는 측정온도 보다 훨씬 높기 때문에 측정온도에서는 two-phase 구조가 온도에 의해 변하지 않기 때문이다. 중요한 점은 그림 4에 표시한 $\log G'$ versus $\log G''$ plots은 그림 1과는 달리 변곡점을 보여 주

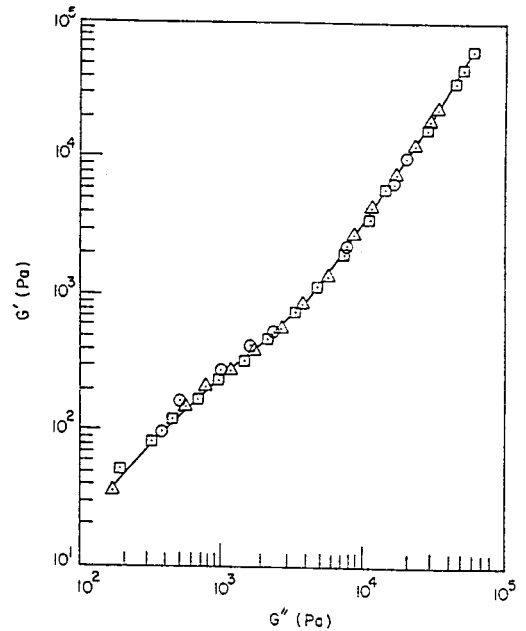


Fig. 4. Plots of $\log G'$ versus $\log G''$ for the 30/70 PS/PMMA at various temperatures(°C) : (○) 210, (△) 220, (□) 230.

고 있어 단일 고분자와는 상당히 다른 거동을 보여 주고 있다. 따라서, 그림 4에서 보는 것처럼 $\log G'$ versus $\log G''$ plots에서 온도 영향은 볼 수 없다고 해서 측정온도들에서 균일상을 가진다고 말할 수 없다. 왜냐하면 PS/PMMA 블랜드는 상분리가 일어난 2상의 mixture로 알려져 있기 때문이다.

이것과 비교하기 위하여 상용성 블랜드로 알려진 PMMA/PVDF(polyvinylidene fluoride)의 유변학적인 물성을 $\log G'$ versus $\log G''$ plot하여 그림 5에 표시하였다.¹⁴

그림 5에서는 그림 4와는 달리 변곡점이 없는 것을 볼 수 있다. 그러나 사용된 두 고분자는 다분산성 고분자($M_w/M_n \approx 2.1 \sim 2.3$)이기 때문에 이 기울기는 2보다 작아졌다.

다음으로는 microheterogeneity가 있다고 보고된 상용성계 블랜드의 유변학적인 성질을 살펴보기로 한다. 앞서 서론에서도 밝혔지만 상용성을 나타내는 척도로서 일반적으로 사용하는 single T_g 기준은 T_g 를 측정하는 측정장치의 분석능력에 의해 차이가 난다. 통상 DSC(Differential Scanning Calorimeter)는 약 20~50nm 이상의 분산상일 경우 detect하고 DMTA(Dynamic Mechanical Thermal Analyzer)는 DSC보다 조금 작은 size도 검출하는데 그러면 20~50nm 이하의 domain이 존재할 경우는 두개의 뚜렷한 peak를 나타내는 대신에 하나의 broad한 peak를 보여 주고 있다. 일례로 Schneider와 Wirbser¹¹에 의해 연구된 단분산상 PS($M_w=73,000$; $M_w/M_n=1.05$)과 다분산상

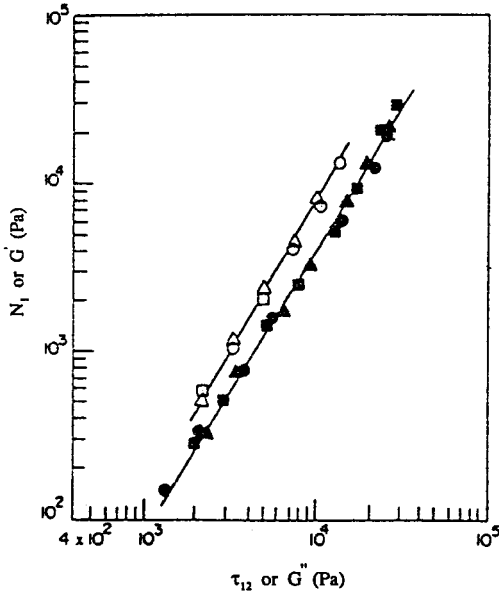


Fig. 5. Plots of $\log G'$ versus $\log G''$ (closed symbols) and plots of N_1 versus τ_{12} (open symbols) for 40/60 PVDF/PMMA at various temperatures ($^{\circ}\text{C}$): (\square , \blacksquare) 210, (\circ , \bullet) 220, (\triangle , \blacktriangle) 230.

PVME($M_w=97,500$; $M_w/M_n=2.06$)의 블랜드의 T_g 를 그림 6에 표시했다.

그림 6에서 보는 것처럼 블랜드의 T_g 의 transition은 아주 넓은 범위에서 일어나고 있다. 여기서 T_g 가 시작되는 온도를 "onset" 온도(T_{gi})라고 하고 T_g 가 끝나는 온도를 "final" 온도(T_{gf})라고 하며 통상의 T_g 는 열용량의 차이가 생기는 점의 중간점(mid point; T_{gm})을 취하는데 그림 6에서 구한 값을 표 2에 첨부하였다.

한편, Yang 등에 의해 PVME($M_w=99,000$; $M_w/M_n=2.13$)/PS($M_w=119,000$; $M_w/M_n=1.05$) 블랜드에서 구한 turbidity curve를 그림 7에 첨부하였다.³¹

그림 7에 표시된 turbidity curve를 얻기 위해 사용된 PS분자량은 Schneider와 Wirbser¹¹에 의해 연구된 PS 분자량보다 약간 높아 실제 블랜드 system인 경우의 turbidity curve는 그림 7에 표시한 것보다 약간 위로 올라가겠지만 큰 차이는 없으리라고 본다. 그림 7에서 "X" 표시는 그들의 유변학적인 물성을 측정된 온도인데 이 온도는 cloud point 측정에서 구한 turbidity를 기준으로 보면 균일상을 나타내는 온도라고 볼 수 있다. 특이한 것은 블랜드의 T_{gf} 와 T_{gi} 차이가 PS와 PVME의 그것보다 훨씬 컸으며, 따라서 이 값이 가장 큰 블랜드인 PS/PVME=50/50 및 75/25에 대한 $\log G'$ versus $\log G''$ plots을 그림 8과 그림 9에 표시하였다.

먼저 그림 8을 살펴보면 $\log G'$ versus $\log G''$ plots은 온도에 거의 무관하게 나왔다. 그렇지만 이 graph에서 기

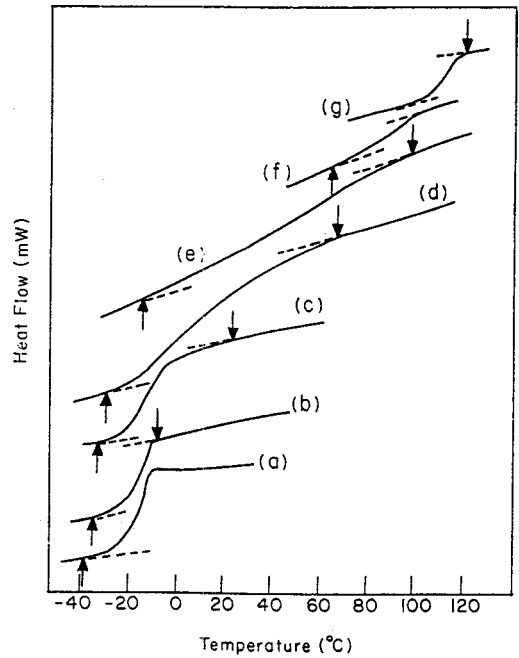


Fig. 6. Traces of DSC thermograms for PS/PVME blends: (a) PVME, (b) 90/10 PVME/PS blend, (c) 75/25 PVME/PS blend, (d) 50/50 PVME/PS blend, (e) 25/75 PVME/PS blend, (f) 10/90 PVME/PS blend, (g) PS.

울기는 2보다 훨씬 작으며 또한 이 graph에서 변곡점이 있는 것이 단일 고분자나 상용성이 좋은 PMMA/PVDF 블랜드계와는 틀리다는 것을 볼 수 있다. 한편, 그림 9에서 보면 PS/PVME=75/25 블랜드는 표 2에서 보는 것처럼 $T_{gf}-T_{gi}$ 가 약 75°C 인 것인데, 온도에 따라 단일 곡선으로 나타나지 않아 상용성 고분자라고 보기에는 힘들며 적어도 20~50nm 이하에서는 microheterogeneity가 존재한다는 것을 암시해 주고 있다.

최근에 Muller 등¹⁰에 의하면 PS/PVME 블랜드에 있어서 electron spin resonance(esp) 측정에 의하면 microheterogeneity는 광산란으로 구한 turbidity curve보다 70°C 정도 낮은 것으로 보고되어 있다. 만약 그림 7에서 turbidity curve를 약 70°C 정도 내리면 PS의 무게 조성이 75%인 블랜드에서는 측정온도가 거의 microheterogeneity 범위에 들어 가게 된다. 따라서 PS/PVME 블랜드에서는 하나의 T_g 가 있다고 해서 분자(molecule) level에서의 상용성을 가진다고는 판단할 수 없다.

따라서, 특정 고분자계에서 분자 level에서 상용성을 가진다고 주장하기 위해서는 하나의 T_g 를 나타내는 것 이외도 $\log G'$ versus $\log G''$ plots이 온도의 함수가 아니어야 되며 마지막으로 microheterogeneity도 존재하지 않아야 된다. 한편 microheterogeneity는 solid state NMR의 $T_{1\rho}$ 또는

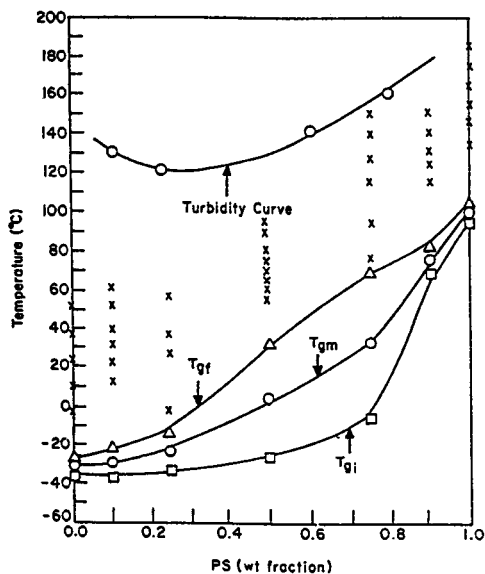


Fig. 7. Composition dependence of T_g for PS/PVME blends, in which x denotes the temperatures at which oscillatory shear experiments were performed. Turbidity curve is taken from reference 31.

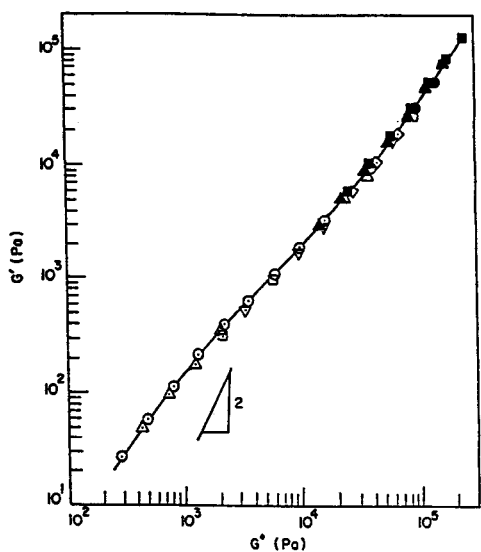


Fig. 8. Plots of $\log G'$ versus $\log G''$ for the 50/50 PVME/PS at various temperatures ($^{\circ}\text{C}$): (\odot) 95, (\triangle) 90, (\square) 80, (∇) 75, (\diamond) 70, (\bullet) 65, (\blacktriangle) 60, (\blacksquare) 55.

T_2 측정으로부터 실험적으로 구할 수 있다.

또하나 하나의 T_g 가 나타나지만 $T_{gf} - T_{gi}$ 가 큰 블랜드 system에서 유연학적 성질을 해석하기 힘든 것은 블랜드의 T_g 를 어디에 잡느냐에 따라 블랜드의 유연학적인 물성, 예

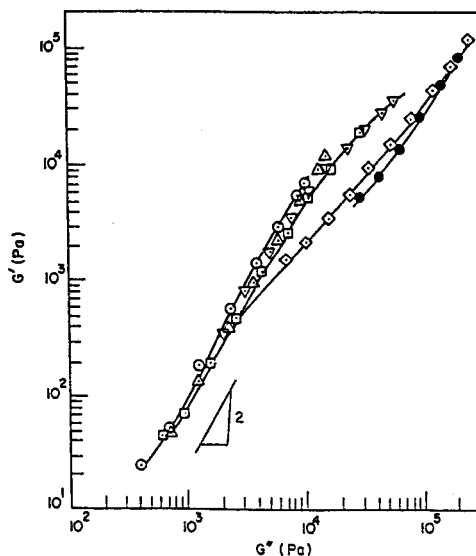


Fig. 9. Plots of $\log G'$ versus $\log G''$ for the 25/75 PVME/PS at various temperatures ($^{\circ}\text{C}$): (\odot) 150, (\triangle) 140, (\square) 127.2, (∇) 115.3, (\diamond) 90.1, (\bullet) 75.2.

Table 2. Glass Transition Temperature of the PVME/PS Blend System Investigated by Schneider and Wirbser

Polymer blend	T_{gi} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{gm} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{gf} ($^{\circ}\text{C}$)	ΔT_g ($^{\circ}\text{C}$)
PVME	-35	-31.0	-26	9
90/10 PVME/PS	-37.6	-33.6	-22	15.6
75/25 PVME/PS	-34	-30.4	-13	21
50/50 PVME/PS	-26	-3.0	33	59
25/75 PVME/PS	-6	34.0	69	75
10/90 PVME/PS	67	74.0	84	17
PS	93	98.0	105	12

* T_g data extrapolated for zero heating rate

를 들면 점도등이 조성비율에 따라 크게 달라지게 되기 때문이다. 즉 T_g 를 T_{gm} 으로 잡고, iso-free volume 조건(즉 $T - T_g$ 가 일정한 온도)에서 Schneider와 Wirbser가 연구한 PS/PVME 블랜드의 점도를 PS조성별로 구한 것을 그림 10에 표시하였다.³²

즉 $T - T_g = 90^{\circ}\text{C}$ 인 경우 블랜드의 점도는 구성성분의 점도 사이에 존재 하는데 비해, $T - T_g = 71^{\circ}\text{C}$ 및 48°C 인 경우는 PS의 조성이 75wt%인 블랜드에서 점도가 maximum 값을 보여 주고 있다. 그러나 만약 T_g 를 T_{gi} 로 잡을 경우와 T_{gf} 로 취할 경우 iso-free volume 상태에서 점도를 조성별로 그리면 그림 10과는 아주 틀리게 되리라고 본다. 일례로 Green 등³³에 의하면 PS/PVME 블랜드는 등은 조건에서 점도를 측정하여 log 값을 취해 이것을 PVME조성에 따라 plot하면 조성에 따라 약간 negative deviation을 보이지만

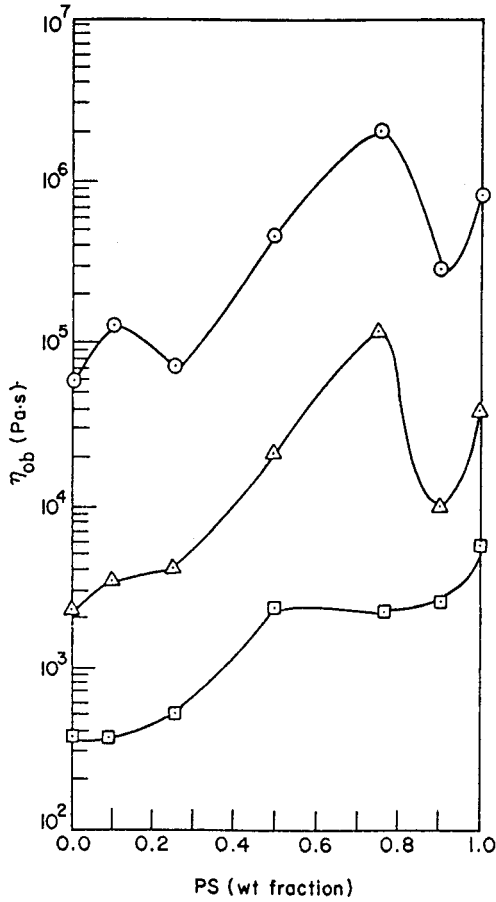


Fig. 10. Logarithmic viscosity versus blend composition for PVME/PS blends system at the iso-free volume condition using $T_g = T_{gm}$; (○) at $T_g + 48^\circ\text{C}$, (△) at $T_g + 71^\circ\text{C}$, (□) at $T_g + 90^\circ\text{C}$.

T_g 를 T_m 으로 잡고 iso-free volume 상태에서 점도를 조성별로 구하면 PS/PVME=60/40 블렌드의 점도는 pure PVME와 거의 동일하게 나타났다. Green 등은³³ PS/PVME 블렌드 조성을 하나 밖에 선정하지 않았고 또한 PS와 PVME의 T_g 의 차이가 약 120°C 로서 등은 조건에서 구하는 것이 어렵고 또한 PVME의 다분산상 지수가 1.3로 다분산상 효과를 전혀 배제할 수 없었다. 따라서 이러한 영향을 없애기 위해서 Kim 등³⁴은 다분산상의 PS와 PaMS를 선정하여 등은 조건과 iso-free volume 조건에서 유변학적인 물성을 측정하여 그림 11에 표시하였다.

그림 11에서 보면 T_g 를 어디에 잡느냐에 따라 조성에 따른 점도 거동이 판이하게 틀린 것을 볼 수 있다. 즉 등은 조건에서는 점도의 log값을 취하면 조성비에 대하여 직선 또는 약간 positive deviation을 갖지만, T_g 를 T_{gm} 으로 잡고 iso-free volume 조건을 잡으면 maximum값을 갖고 T_g 를 T_{gf} 로 잡을 경우 maximum값을 보여주지 않는 것을

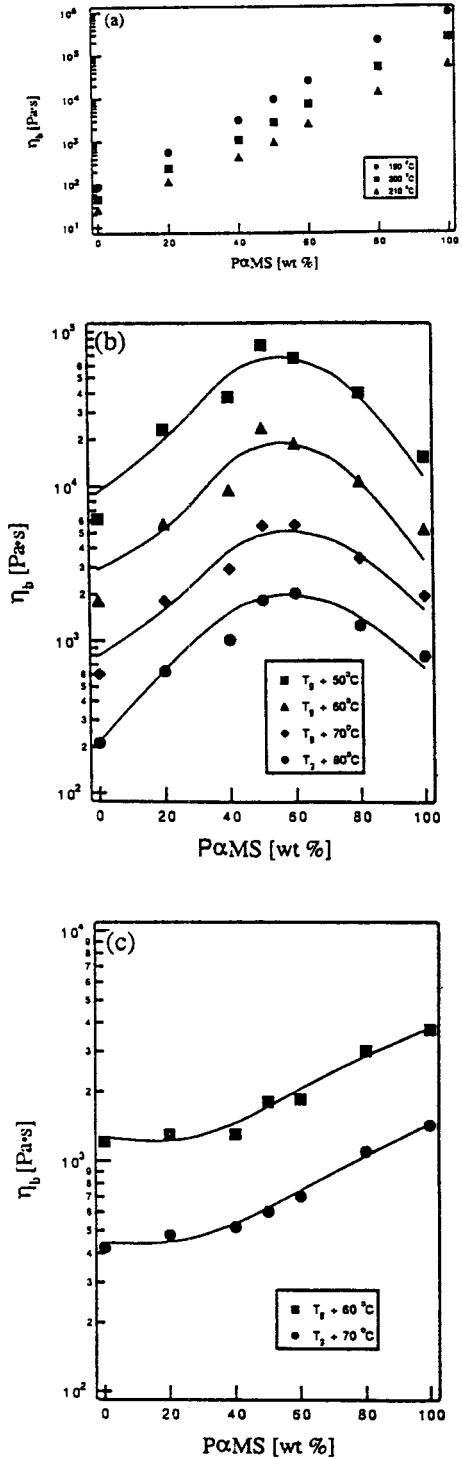


Fig. 11. Logarithmic viscosity versus blend composition for PS/PaMS blends system: (a) isothermal condition, (b) iso-free volume condition using $T_g = T_{gm}$, (c) iso-free volume condition using $T_g = T_{gf}$.

볼 수 있었다. 이것이 microheterogeneity에 의한 영향인지는 solid state nmr에 의해 밝혀져야 되리라고 본다.

마지막으로 상분리가 될때 상분리되는 온도와 균일상의 온도에서 측정된 $\log G' \text{ versus } \log G''$ plots이 온도의 함수이나 혹은 온도에 무관하는 것이 요즈음에 중요한 연구 과제로 되고 있다. 즉 Ajji 등³⁵에 의하면 turbidity curve 이상의 온도와 이하의 온도에서 $\log G_R' \text{ versus } \omega a_T$ plots이 온도에 따라 달라지는 것을 보고하였다. 즉, ωa_T 가 동일할 때 상분리가 일어나는 영역의 온도에서 얻은 $\log G_R'$ 값이 균일상 영역에서 구한 $\log G_R'$ 값보다 증가하는데 이것을 이용하여 turbidity curve를 정성적으로 구할 수 있다고 주장하였다. 그러나 Bates group³⁶에 의하면 균일상 영역의 온도와 상분리가 일어나는 온도에서 일주일 이상 아닐링을 한 후 ωa_T 가 동일한 경우 G_R' 값이 차이가 없다는 상반된 견해를 보여 주었다. 그러나, 중요한 것은 Ajji 등³⁵의 system은 PS/PVME인데 비해 Bates 등³⁸은 H-PEP (poly(ethylene-co-propylene)[이것은 1,4-polyisoprene을 수소 첨가한 물질])/D-PEP system(여기서 H는 수소, D는 중수소를 뜻함)이다. 물론 H-PEP와 D-PEP는 고분자량이기 때문에 상분리가 일어나지만 두물질의 유변학적

성질은 큰 차이가 없다고 판단된다. 그러나, PS와 PVME 블렌드는 각 물질의 friction coefficient 차이가 워낙 크기 때문에 단순히 위 두 블렌드 system을 비교하는 것은 어렵다고 본다.

2.3 블록 공중합체

블록 공중합체의 유변학적인 성질은 블록 공중합체의 미세상 전이온도(microphase separation transition temperature) T_r 에 의해 크게 좌우된다.³⁷ 블록 공중합체는 낮은 온도(통상 상온)에서는 각 블록 중의 한 성분의 부피 비율에 따라서 구형, 실린더형, 라멜라형태의 미세구조(microdomain structure)를 가진다.^{38,39} 여기서 미세상이라고 말하는 domain의 크기는 통상의 가시광선의 파장인 약 400~700nm 보다 훨씬 적은 10~100nm이기 때문에 블록 공중합체로 성형한 제품은 투명하게 된다. 앞서의 고분자 블렌드에 있어서의 상분리를 거대상(macrophase separation)이라고 부르는데 이 때의 domain크기는 가시 광선의 파장보다 훨씬 큰 μm 단위임으로 성형한 제품은 불투명하게 된다. 이러한 블록 공중합체는 일정한 온도 이상이 되면 완전히 없어져 균일한 상태(disordered phase 또는 homogeneous state)로 되는데 이 경우는 통상의 열가소성

표 3. Theories for Predicting T_r of Block Copolymers

이론	적용영역	기 본 내 용
Meier ^{50,51}	SSL	<ul style="list-style-type: none"> · 최초로 자유에너지를 각 미세구조에 적용하여 평형시에 가장 안정화 구조를 갖는 형태를 이론적으로 제시. · 고분자 물리에서 사용되는 비압축성을 만족하는 Mean-field나 self-consistent field항을 첨가하지 못함.
Helfand 및 Helfand-coworker ^{52~56}	SSL	<ul style="list-style-type: none"> · 블록 미세구조의 자유에너지를 계산할 때 mean-field 개념을 도입한 최초의 이론. · 계면의 농도분포 및 계면 두께를 정량적으로 예측. · 비압축성을 만족하기 위하여 ad-hoc basis로 압축상수를 영으로 취급해야 함. · 많은 parameter가 필요함.
Hong-Noolandi ^{57~61}	WSL	<ul style="list-style-type: none"> · Helfand 이론중 비압축성 조건을 Langrangian multiplier로 사용하여 ad-hoc 개념을 없앴. · Landau 이론에서 order parameter항을 4차까지만 사용하여 자유에너지를 구함. · 블록 공중합체와 단일 공중합체 블렌드의 상평형도를 최초로 구함. · 계면 두께 및 계면 농도를 정량적으로 구함. · System에서 solvent가 있어야 됨.(즉 mean field를 효과적으로 처리하기 위함.)
Leibler ⁶²	WSL	<ul style="list-style-type: none"> · Random Phase Approximation(RPA)을 최초로 블록 공중합체에 응용. · T_r 및 구형, 실린더형, 라멜라형태의 미세상에서 자유에너지를 계산. · Small Angle X-ray scattering(SAXS) 및 Neutron Scattering(SANS)으로 T_r을 구하는데 이론적인 basis가 됨. · T_r은 단지 (χN)의 함수로 주어지는데 이것은 단순히 부피분율에 달려 있음. · 블록 공중합체와 단일 공중합체 블렌드에서 RPA를 응용하는 기본적인 토대가 되며 이 분야에서 가장 많이 reference로 이용됨.
Ohta-Kawasaki ^{63,64}	SSL	<ul style="list-style-type: none"> · Leibler에 사용된 WSL을 SSL으로 적용하여 블록 공중합체의 미세구조에 대하여 실험과 아주 유사한 결과(즉 부피 비율에 따른 미세구조의 변화) 얻음.
Fredrickson-Helfand ⁶⁵	WSL	<ul style="list-style-type: none"> · Leibler에서 무시된 농도요동을 Hatree approximation에 의해 구함. · 적용 가능한 분자량이 상대적으로 높아야 되는 약점이 있음.
Whitmore-Vavasour ^{66,67}	SSL~WSL	<ul style="list-style-type: none"> · 자유에너지를 order parameter의 4차까지 구한 Hong-Noolandi 이론을 확장하여 self-consistent한 방법에 의해 자유에너지를 구하여 SSL영역까지 적용하였음. · 출발은 WSL에서 하였지만 이 결과로부터 부피에 따라 구형, 실린더형, 라멜라형태의 미세구조가 예측됨.
기타 Group ^{68~82}	WSL	<ul style="list-style-type: none"> · Leibler의 RPA이론을 블록 공중합체와 단일공중합체 블렌드, 블록/블록 공중합체 블렌드로 확장. · Polydispersity effect 첨가.

고분자처럼 행동한다. 한편 T_r 온도 이하에서는 보강제가 있는 고분자 복합체가 가황 고무처럼 행동하기 때문에 이 온도를 order-disorder 전이온도, T_{ODT} 라고도 부른다.

T_r 또는 T_{ODT} 는 실제의 가공조건에서 아주 중요한 역할을 한다. 예를 들면 T_r 은 열가소성 탄성체 혹은 pressure-sensitive나 hot-melt adhesive⁴⁰에 블록 공중합체가 사용될때 가공 조건을 결정하는데 만약 가공 온도가 T_r 이상이면 블록 공중합체가 균일상태가 되어 adhesive substrate의 계면 접착력을 줄이기 때문에 결합력이 좋게 되지만, 이 온도 이하에서 가공할 경우에는 높은 점도와 아울러 비뉴턴성 유체가 되기 때문에^{41~46} 가공이 어려울 뿐 아니라 결합력도 상대적으로 낮아진다. 한편 T_r 은 블록 공중합체의 부피비, 총 분자량및 블록을 이루는 물질사이의 상용성에 크게 영향을 받는다.

블록 공중합체는 1950년 후반 음이온 중합에 의해 가능성이 제시되어^{47,48} 1960년대에 Shell Chem.에서 "Kraton"이라는 상표로 시판된 후⁴⁹ 열가소성 탄성체(thermoplastic elastomer) 분야에서 가장 널리 사용되고 있다. 한편 블록 공중합체의 T_r (또는 T_{ODT})를 이론적으로나 실험적으로 구하는 것이 지난 30년간 주된 관심사로 되어 있고 현재에도 이 분야에서 많은 연구가 이루어지고 있다.

먼저 지금까지 블록 공중합체의 T_r 을 구하는 이론들을 간략하게 정리하여 표 3에 기술하였다.

여기서 SSL 및 WSL은 각각 strong segregation limit 및 weak segregation limit을 나타내고 SSL은 온도가 아주 낮은 영역(즉 $\chi N \gg 10$)에 적용되는데 주요 가정은 두 블록사이의 계면두께가 매우 작고 그곳의 농도가 계면에서 아주 급격히 변하는 영역인데 비해 WSL은 온도가 T_r 부근의 영역($\chi N \approx 10$)으로 농도의 요동(fluctuation)이 상대적으로 크고 아울러 두 블록사이의 계면도 매우 두꺼운 영역이다.^{83,84} 여기서 χ 는 Flory의 interaction parameter 이며 N 은 블록 총 중합도이다. 위의 짧은 이론중 SSL에서 대표로 Helfand 이론^{52~56}과 WSL에서 대표적인 Leibler의 이론⁶² 및 이것을 종합한 Whitmore와 Vavasour 이론^{66,67}을 그림 12에 표시하였다.

그림 12A는 SB 이종블록 공중합체(styrene-block-butadiene diblock)를 90°C로 기준한 것인데 U자 형태 안쪽은 미세상으로 이루어진 영역이며, U자 형태바깥쪽은 균일한 영역을 뜻하는 것이다.^{52,85} 그림 12A를 보면 블록 공중합체의 분자량이 증가할 수록 미세상의 구분은 부피(혹은 무게) 비율에 의해 결정된다. 한편, U형태의 곡선을(χN)이라고 부르는데 이것은 N 이 주어지면 χ 가 온도의 함수이므로 T_r 을 구할 수 있기 때문이다. 그러나, 그림 12B의 Leibler의 이론은 부피비율이 0.5를 제외하고는 일정한 조성에서 온도를 낮추어가면(혹은 χN 값을 증가시키면) 먼저 구형, 실린더 미세구조를 거쳐 lamellar형으로 변화되는 것을 보여준다. 물론 부피비율이 0.5에서는 균일한 상태에서 바

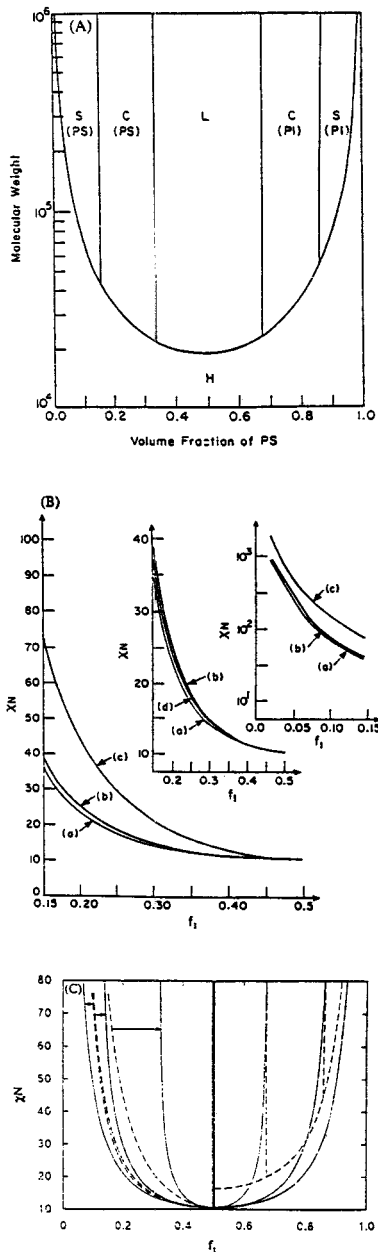


Fig. 12. Plots of microphase transition curve versus volume fraction of one block predicted by various theories; (A) Phase diagram of SI diblock copolymer at 90 °C predicted by Helfand theory. (B) (χN) versus f_1 plots for diblock copolymer predicted by Leibler theory curve (a) phase transition from the disordered phase to spherical microdomain structure; curve (b) phase transition from spherical to cylindrical microdomain structure; curve (c) phase transition from cylindrical to lamellar microdomain structure; curve (d) spinodal curve(χN_s) versus f_1 . (C) Solid curves are calculated by SCF theory based on Whitmore and Vavasour theory, dashed curves at the left side are calculated by Leibler theory, and dashed curves at the right side are calculated by Helfand theory.

로 lamellar형으로 변화될 수 있다. 한편 그림 12C는 Self-consistence field(SCF) 방법에 의해 구한 것으로 왼편에는 Leibler이론과 오른쪽에는 Helfand이론과 비교하였다. 먼저 Leibler이론과 비교해보면 $N \approx 10$ 및 $f \approx 0.5$ 부근에서는 큰 차이가 없지만, χN 값이 증가할수록 또는 f 가 대칭에서 비대칭(f 가 0.5에서 아주 벗어나는 영역)으로 진행됨에 따라 두 이론값은 크게 차이가 난다. 즉, $\chi N = 50$ 경우 라멜라-실린더 전이는 Leibler이론에서는 약 0.2에서 SCF방법에 의하면 0.33이 된다. 한편 Helfand이론과 비교하면 라멜라-실린더 전이는 χN 값이 약 50이상이면 SCF와 일하는데 비해 실린더-구형전이는 $\chi N \approx 80$ 이상에서 일치하게 된다. Leibler와 Helfand이론에 의하면 MST(microphase separation transition)은 $0.15 \leq f \leq 0.5$ 에서 Helfand이론이 Leibler이론에 비해 항상 높지만 $f < 0.1$ 이하에서는 Leibler이론에 의한 $(\chi N)_{t,L}$ 가 Helfand이론의 $(\chi N)_{t,H}$ 보다 높게 된다. 지금까지 상업적으로 시판되는 블록 공중합체는 상온에서 부피비율에 따라 미세구조가 결정되어 있기 때문에 Helfand 이론이 Leibler이론보다 타당하다고 보지만 Leibler이론, 즉 일정한 조성에서 온도를 변화시킬때의 미세구조가 변하는 것은 최근에 소각 X-ray산란법(SAXS)에 의하여 Sakurai 등에 의해 판명되었다.⁸⁶ 즉, SI 이중 블록 공중합체 (PS 블록분자량 = 13000 ; PI 블록분자량 = 69000 ; 다분산상지수 = 1.05)를 톨루엔 용매에 5wt%로 녹인 후 상온에서 용매를 제거시킨 후 150°C에서 30분간 아닐링(annealing)한 후 quenching한 sample을 TEM으로 미세구조를 관찰하면 Hexagonal lattice인 실린더 미세구조가 되었지만 200°C에서 60분간 아닐링한 경우는 fcc(face-centered-cubic)을 가지거나, 혹은 bcc(body-centered-cubic) symmetry를 가지는 구형의 미세구조를 나타내는 것을 보여⁸⁶ Leibler이론으로 설명할 수 있었다. 즉 그림 12B에서 PS블록의 부피비율이 $f = 0.15$ (부피비율은 무게 비율인 0.18보다 약간 낮음)일 때 $(\chi N)_{\text{Sphere-Cylinder}} = 38.94[\text{curve}(b)]$, $(\chi N)_{\text{Sphere-Disorder}} = (\chi N)_{\text{MST}} = 36.41[\text{curve}(a)]$, $(\chi N)_{\text{Spinodal}} = 38.04[\text{curve}(d)]$ 이며 그들이 구한 PS와 PI의 interaction parameter $\chi_{PS/PI} = -0.0258 + 27.9/T$ 를 이용하면 $(\chi N)_{150^\circ\text{C}} = 45.71$, $(\chi N)_{200^\circ\text{C}} = 37.78$ 이 되어 $(\chi N)_{200^\circ\text{C}}$ 는 $(\chi N)_{\text{Sphere-Disorder}}$ 혹은 $(\chi N)_{\text{MST}}$ 보다는 크지만 $(\chi N)_{\text{Sphere-Cylinder}}$ 보다는 작고 $(\chi N)_{150^\circ\text{C}}$ 는 $(\chi N)_{\text{Sphere-Cylinder}}$ 보다 크기 때문에 200°C에서는 구형의 미세구조가 예측되고 150°C에서는 실린더 형태의 미세구조가 예측되어 Leibler이론과 일치하게 된다. 물론 Leibler의 이론과 이 실험의 정량적인 비교는 구한 χ 값과 N 값에 따라 달라지기 때문에 많은 오차가 발생할 수 있지만 정성적으로는 낮은 온도에서는 실린더형의 미세구조를 나타내고 높은 온도에서는 구형의 미세구조를 나타내는 것을 확인하였다. 한편 라멜라 형태의 미세구조를 얻기 위해서는 아닐링 온도를 PS블록의^{87,88} T_g 이하로 낮추

어야하기 때문에 실험적으로는 불가능하리라고 본다. 물론 Bates group도 poly(ethylenepropylene-block-ethylene)[PEP-PEE : 이것은 1,4-polyisoprene-block-1,2-polybutadiene에 수소를 첨가한 것] 공중합체에서 온도에 따라 라멜라구조에서 확인되지 않는 미세구조(즉 실린더나 구형이 아닌 미세구조)로 변한다는 것을 보여주고 있다. 그러나, Bates의 실험^{87,88}은 비록 작으나마 전단력이 주어진 상태이며 Sakurai 경우와는 달리 symmetric한 부피조성에서 관찰한 것인데 비해 Sakurai⁸⁶는 $f = 0.15$ 로 highly asymmetric한 SI공중합체에서 온도에 따른 미세구조의 변화를 보여주었다.

한편, 실험적으로 T_r (또는 T_{ODT})를 구하는 방법과 사용된 이론을 간단하게 표 4에 표시 하였다.

여기서 두가지 방법, 즉 산란강도 측정법과 유변학적 방법은 서로 상호 보완적인데, 산란강도 측정법에서는 시편에 가해지는 전단력이 전혀 없기 때문에 평형상태에 도달할 가능성이 높은 장점과 온도 변화에 따르는 domain size를 측정할 수 있는 장점이 있는 반면 시간이 많이 소요되고 X-ray(또는 Synchrotron)을 source로 사용하기 때문에 고가장비를 필요로 하는 약점이 있다. 이에 비해 유변학적인 측정방법은 전단력을 아주 작게 하더라도 전단력의 영향으로 산란강도 측정법보다 평형에 가깝게 도달하기 어렵고 또한 샘플량도 상대적으로 많이 필요한 반면 온도에 따른 점도, 저장 및 손실 탄성률 등의 유변학적 성질을 동시에 구할 수 있고 상대적으로 시간이 적게드는 장점이 있다. 한편, Han 등은 SIS블록 공중합체에 대하여 산란강도 측정법과 유변학적 방법으로 T_r 를 측정하여 실험오차안(약 $\pm 10^\circ\text{C}$ 정도)에서 위의 두 방법이 일치하는 것을 보았다.¹¹⁰ 위의 3가지 방법에 의한 T_r 를 측정할 예를 간략하게 그림 13에 표시하였다.

산란방법을 간단히 소개하면 산란강도(I)와 온도와의 관계는 Leibler이론에 의해 균일상태에서는 다음과 같이 표시된다.⁶²

$$1/I \sim F(x)/N - 2\chi \quad (6)$$

여기서 x 는 산란각도(q)와 선회반경(R_g)(radius of gyration)의 곱으로 표시되며(즉 $x = q^2 R_g^2$) N 은 총중합도이다.

표 4. 실험적으로 T_r 를 구하는 방법과 적용된 기본 이론

방법	측정 항목	기본 이론
산란강도 측정법 ^{73,89~96} (SAXS, SANS)	1/I와 1/T Plot	Leibler ⁶²
유변학적 방법 ^{16~18,41~46,97~106}	G'와 온도 Plot	Fredrickson, ^{107~109} Fredrickson-Helfand ⁶⁵
	G'와 G'' Plot	Han-Jhon ²⁰

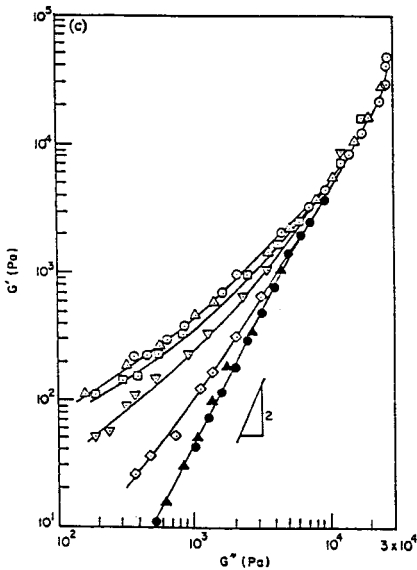
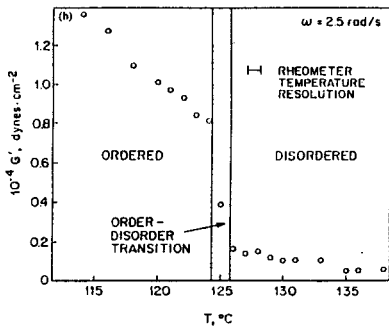
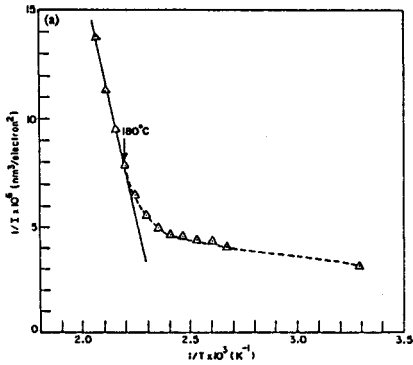


Fig. 13. Various experimental methods for obtaining microphase separation transition of a block copolymer : (a) Scattering method of $1/I$ versus $1/T$ plot (SIS block copolymer), (b) Rheological method of $\log G'$ versus T plots at lower frequencies (PEP-PEE-5 block copolymer), (c) Rheological method of $\log G'$ versus $\log G''$ plots (SI-X block copolymers at various temperatures ($^{\circ}\text{C}$): (\odot) 100, (\triangle) 105, (\square) 110, (∇) 115, (\diamond) 117, (\bullet) 120, (\blacktriangle) 125).

Interaction parameter(χ)는 절대온도의 역수와 비례하기 때문에($\chi=a+b/T$), 식 (6)는 다음과 같이 표시된다.

$$1/I \sim (F(x)/N - 2a) - 2b/T \quad (7)$$

여기서 $F(x)$ 는 x 만의 함수이고 온도와는 무관한 상수이기 때문에 $1/I$ 와 $1/T$ 를 plot하면 직선을 얻게 된다. 여기서 $1/I$ 가 0이되는 온도를 T_s (Spinodal decomposition temperature), 직선상을 벗어나는 온도를 T_I 이라고 한다. T_s 와 T_I 은 고분자 블랜드의 Spinodal과 binodal 전이 온도 개념으로 생각하면 되는데 T_s 는 열역학적인 측면에서 stability limit에 해당되는 점이다. 물론 실험에서는 $1/I$ 가 0로 가지는 못하는데 이것은 엄격한 의미로서 spinodal에 도달하지 못하기 때문이며 따라서 그림 13a와 같이 extrapolation하여 T_s 를 구하는 것이다. Hashimoto^{92, 111~113} 등에 의하면 $1/I$ 와 $1/T$ 의 plot과 아울러 domain size(D)와 $1/T$ 를 plot하여 domain size가 일정한 값에서 벗어나는 지점의 온도를 이용하여 T_I 을 구하고 있다. 그러나, $1/I$ 와 $1/T$ 가 직선상을 보여주는 것은 N 이 큰 블록 공중합체에서는 문제가 없지만 N 이 작은 블록 공중합체(예를 들면 SB 또는 SI공중합체)에서는 이러한 plot을 할 경우 T_I 부근에서는 직선보다는 곡선을 나타낸다.⁸⁵ 이것을 Fredrickson 등에 의하면 fluctuation 효과라고 하는데⁶⁵ 이것은 chain이 미세상에 있는 경우보다 더욱 stretching하기 때문에 생기는 현상이다.^{99, 100, 114~117} 최근에 Hashimoto 등¹¹⁸에 의하면 $1/I$ 와 $1/T$ plot에서 직선에서 벗어나 곡선을 가진 curve 뒤에 산란강도도 특정온도에서 갑자기 drop해지는 온도를 얻을 수 있었다. 따라서, Hashimoto 등은 직선상에서 벗어나는 지점을 T_{RPA} (Leibler의 랜덤상 이론에서 얻어지는 온도)라고 하고 $1/I$ 가 갑자기 떨어지는 온도를 T_{ODT} 라고 부르고 있다.¹¹⁹ 물론, 이러한 실험결과를 얻기 위해서는 SAXS 실험에서 온도를 1°C 이내에서 제어하여 이러한 좁은 범위에서 온도에 따른 SAXS의 산란강도를 구해야만 얻을 수 있었다. 그러나, 아직까지도 저분자량의 T_{ODT} 를 구하는데는 많은 논란이 있는 형편이다.

그림 13b에 관련된 이론을 간략히 소개하면 원래 이 이론은 물리의 critical phenomena에서 출발하였으며 critical point에서 많은 측정량이 diverge(발산)한다는 이론을 사용하였는데, blend의 경우에서 Kawasaki^{120, 121}에 의해 개발된 critical phenomena 개념을 Fredrickson 등이 블록 공중합체에 적용하였다.^{107, 109} 중요한 결론으로서 온도가 충분히 critical temperature(혹은 T_s)에 접근되었을 때 $G'(\omega)$ 및 $G''(\omega)$ 는 아래와 같이 표시된다.⁶⁵

$$G'(\omega) \approx \left(\frac{2}{3}\right)^{1/2} \frac{k_B T x^*(f)(\omega\tau)^2}{480\pi R^2 g^2 [1, x^*(f)] a^{2.5}} \quad (8)$$

$$G''(\omega) \approx \left(\frac{2}{3}\right)^{1/2} \frac{k_B T [x^*(f)]^2 \omega \tau}{120\pi R^3 g[1, x^*(f)] a^{1.5}} \quad (9)$$

여기서 a 는 $2(\chi N)_s - 2\chi N_i$ 이며 g 는 Debye function이다. 식 (8)와 식 (9)에서 살펴보면 $\omega \rightarrow 0$ 으로 갈 때 $G'(\omega) \sim \omega^2 a^{-2.5}$ 로 접근하며 $G''(\omega) \sim \omega a^{-1.5}$ 으로 접근한다. 물론 $a=0$ (즉 T_g)에서는 $G'(\omega)$ 및 $G''(\omega)$ 가 diverge한다. 그러나 실험 data에서는 $G'(\omega)$ 와 $G''(\omega)$ 값이 이 점(T_g)에서 diverge하지 못하는데 이것을 설명하기 위해 Fredrickson-Helfand⁸⁵는 Leibler 이론⁶²에서 무시된 finite molecule의 농도 요동을 Brazovskii¹²²에 의해 사용된 Hartree approximation을 도입하여 $\delta\eta/\eta$ 와 $\delta\psi_1/\psi_1$ 을 구하였다. 여기서 $\delta\eta$ 및 $\delta\psi_1$ 은 온도가 T_g 일 경우의 점도 및 제1법선 응력차이 계수의 변화를 나타내는데 아직까지도 어떠한 실험도 위의 이론에 의하여 정량적으로 해석되고 있지 않다.

마지막으로 그림 13c에 관련된 이론은 Doi-Edwards의 튜브이론^{21,22}으로 식 (1)과 (2)를 이용한 것이다. 즉, 블록 공중합체도 T_g 이상에서 완전히 균일한 상태가 되면 $\log G'$ versus $\log G''$ plots는 온도와 무관(virtually independent)해지며 T_g 이하에서는 온도에 따라 미세상의 크기가 변하므로 각 온도에서 다른 phase structure의 풀리머가 되어서 위의 plot이 계속 변한다.^{16~18} 따라서 이 경우는 $\log G'(\omega)$ 대 $\log G''(\omega)$ 를 온도별로 plot할때 curve가 더 이상 움직이지 않는 온도가 T_g 이 되며 이 경우 위의 plots의 기울기는 거의 2가 되어야 한다. 여기서 기울기가 2가 되기 위해서는 블록 고분자가 거의 단분산성이 되어야 한다. 주의할 점은 위 plots에서 기울기가 2보다 훨씬 작은 부분에서도 온도에 무관한 경우가 있는데 이 경우는 온도가 T_g 보다 훨씬 낮아 crosslinking 물질에서 보이는 것과 같은 현상으로 이때의 기울기는 1에 가까워진다. ($G' \sim \omega^{1/2}$, $G'' \sim \omega^{1/2}$ 가 됨.) 즉 이 경우는 통상의 고분자에서 높은 주파수 영역에 해당하는데 높은 주파수에서는 사슬 전체가 움직이는 Reptation motion보다는 엉킴고분자 내에서 움직이는 Rouse motion이 지배하기 때문이다.¹²

따라서, 블록 공중합체의 T_g 은 $\log G'$ 와 $\log G''$ plot에서 slope가 거의 2가 되며 특정 온도 이상에서는 온도에 따른 변화가 없을때의 온도가 된다.

한가지 문제는 균일상태에서는 식 (1)과 같은 단일고분자에 적용된 식이 블록 공중합체에도 적용 가능한가의 문제인데 특히 T_g 부근에서는 농도 요동때문에 식 (1)이 덜 정확하게 된다.

예를 들면 Bates 등에 의하면 온도가 T_g 이후에도 약 40~50°C 범위에서 $\log G'$ 과 $\log G''$ plots에서 온도에 따른 변화가 생기는데^{98,100} 이것은 Bates 등이 사용한 블록 공중합체인 1,4 PB-1,2 PB 혹은 PEP-PEE에서는 interaction parameter가 온도 변화에 극히 작은 반면 Han 등^{16~18}이 사용한 SIS나 SBS는 interaction parameter의

온도에 의한 변화가 PEP-PEE보다 약 20배 정도 높기 때문이다.

T_g 부근에서 농도요동은 χ 의 변화에 따르는데 동일한 χ 의 변화를 나타내기 위하여 PEP-PEE의 50°C에 해당하는 온도범위가 SIS나 SBS는 2~3°C밖에 되지 않아 SIS나 SBS의 경우 T_g 이후에는 $\log G'$ 과 $\log G''$ plots에서의 온도 변화를 거의 볼 수 없게 되고 그림 13c와 같은 형태가 된다.^{18,85}

유변학 측정을 통하여 T_g 을 그림 13c와 같이 구하기 위해서는 블록 공중합체의 균일상태와 미세상 영역에서 molecular dynamics에 근거하여 $G'(\omega)$ 및 $G''(\omega)$ 를 이론적으로 구하는 것이지만 현재까지는 이러한 이론이 존재하고 있지 않다.

마지막으로 블록 공중합체의 중요한 연구분야인 균일 상태에서 유변학적 성질을 해석하는 것은 지금까지 Rouse 운동에 근거한 Stockmayer-Kennedy이론¹²³을 Kim과 Han¹²⁴이 ad-hoc basis로 modify한 이론이 있지만 아직까지 블록 사이의 interaction potential등을 첨가하여 해결하지는 못하였다. 또한 미세상 영역에서 유변학적인 성질을 규명하는 이론이나 체계적인 실험을 행하는 연구그룹은 필자가 아는 아직까지도 전세계적으로도 거의 없는 형편이다.

향후의 블록 공중합체의 연구 방향은 보다 근본적으로 분자역학에 기초한 이론을 만들어내는 것이며 여기에서는 거의 다루지 않은 상용화제로서의 블록 공중합체의 역할에 대한 실험적인 연구^{125~134}와 아울러 이론개발^{61,135~142}이 현재 진행되고 있다. 또 하나 상용성계의 유변학적인 성질을 측정후 Oldroyd 등의 emulsion model을 사용하여 계면 장력을 구하는 연구^{143~147}가 진행되고 있지만 아직까지 분자 역학적인 측면에서 살펴보면 미흡하다고 본다. 물론 상용화제가 없는 뉴톤 유체로만 분산상과 연속상이 구성된 비상용성계에 대하여 전단력이 주어질때의 분산상이 더욱 작게 나누어지는 것은 Taylor이론에 의하여 설명할 수 있고 또한 Han 등에 의해서 비뉴톤성의 유체에 대하여 많은 실험이 행하여졌다.³⁰ 그러나, 상용화제가 있는 경우 전단력이 주어질때의 분산상의 변화 혹은 morphology변화를 예측하는 이론은 현재까지 존재하고 있지 않지만 향후의 주된 관심사가 되리라고 본다.

2.4 액정고분자

액정고분자의 유변학적인 성질은 등방성(isotropic)과 이방성(anisotropic) 상에 따라 크게 좌우된다. 액정고분자가 이방성 상태에 있으면 블록 공중합체가 미세상구조에 있는 것과 같이 유변학적인 성질은 아주 복잡하게 된다. 지금까지 액정고분자의 유변학적인 성질을 연구한 것은 주로 네마틱(nematic)구조를 가지는 유방성 액정고분자나 열방성 액정고분자에 거의 국한이 되었다. 유방성 액정고분자의 유변학적인 특성, 즉 농도가 증가하면서 점도가 상

승하다가 임계농도(Critical Concentration ; C^*) 이상이면 점도가 급격히 감소하는 성질은 Onsager¹⁴⁹나 Flory¹⁵⁰에 의하여 rigid rod의 excluded volume 때문에 생기는 potential을 이용하여 이론적으로 다루어져 왔다. 1970년 후반에는 분자량이 영킴 분자량보다 큰 rigid rod의 분자학적인 거동이 Doi-Edwards의 tube model에 의해 해석되었다.^{21, 151} 특이한 현상은 유방성 액정고분자가 nematic 영역에 있을 때는 전단율(shear rate)에 따라 전단응력은 항상 양의 값을 나타내지만 N_1 값은 전단율이 낮은 영역에서는 양의 값, 전단율이 중간크기의 영역에서는 음의 값, 그리고 전단율이 아주 클 경우는 다시 양의 값을 나타내는데, PBLG system인 경우를 그림 14에 표시하였다.¹⁵²

그림 14에서는 Doi의 이론¹⁵³을 Larson¹⁵⁴이 3차원의 harmonic함수로 표시하여 구한 것을 함께 표시하였는데, 이론과 실험이 정성적으로 일치하는 것을 볼 수 있다. Marrucci와 Maffetton¹⁵⁵에 의하면 Shearing flow에서 전단율이 작으면 director가 vorticity축에 대하여 "tumbling" 하지만 전단율이 증가할수록 "tumbling"이 "arrest" 되기 때문에 음수의 N_1 을 나타낸다고 설명하였다. 한편, Larson¹⁵⁴은 액정 고분자가 음수의 N_1 을 가지기 위해서는 전단율이 tumbling을 arrest할 만큼 충분히 커야 하지만 전단율이 너무 커서 shearing flow 효과가 excluded volume potential을 능가하는 영역보다는 작은 영역(즉, wagging 영역, 이것을 일명 "frustrated tumbling 영역"¹⁵⁶)에 존재해야 한다고 보고하였다. 음수의 N_1 을 가지는 것을 정성적으로 설명하면 전단율이 증가할 수록 액정 고분자 director의 평균 배향이 flow 방향으로 증가하지 않고 오히려 감소하기 때문이다.¹⁵⁵ 즉 이방성 상태에 있는 액정고분자를 제외하면 일반적인 고분자 유체 및 등방성 상태의 액정 고분자는 전단율에 따라 flow 방향으로 평균 배향 정도가 증가하며 따라서 양수의 N_1 을 나타낸다. 유방성 액정 고분자가 특정한 영역의 전단율에서 음수의 N_1 값을 나타내는데 비해,^{152, 157~163} 열방성 액정고분자가 음수의 N_1 값을 나타내는 것은 아직까지도 많은 이견이 있다.

문헌에 의하면 음수의 N_1 값을 나타내는 것은 Prasadarao 등에 의해 연구된 PET를 rigid unit로 치환한 공중합체¹⁶⁴와 Gotis와 Baird¹⁶⁵에 의해 연구된 HBA[p-hydroxybenzoic acid]80/PET20 공중합체인 경우 높은 전단율에서 나타났는데 이 경우는 전단율이 $10^2 - 10^3 s^{-1}$ 이므로 높은 전단율에서 생기는 edge문제 등으로 이러한 결론의 신빙성은 떨어진다고 볼 수 있다. 물론 이러한 액정 고분자는 steady shear 측정에서만 음수의 N_1 이 발견되지 oscillatory shear 측정에서는 N_1 과 대응하는 G' 값은 항상 양수를 나타낸다. 한편, Vectra A 930(73mol% HBA와 27mol% HNA[6-hydroxy-2-naphthanoic acid]의 공중합체)에 대해 Winter^{166, 167} 등에 의하면 음수의 N_1 값이, Cocchini¹⁶⁸에 의하면 양수의 N_1 값이 나왔는데 최근 Han 등^{169, 170}에 의해

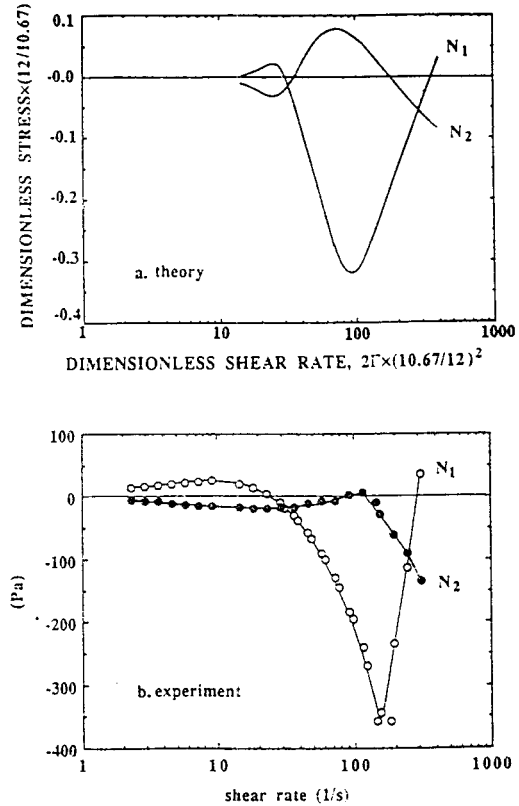


Fig. 14. Comparison of theoretical and experimental results for the first(N_1) and the second(N_2) normal stress differences. The theoretical results(upper part) have been calculated with $U=12.0$ in the Doi theory; experimental results(lower part) measured with the 14.0% PBLG solution.

레오메타에 샘플을 넣을 때 제거(relax)되지 않는 normal force를 고려하면 Vectra A 930는 네마틱 영역에서는 전단율의 크기와 상관 없이 양수의 N_1 를 나타내는 것을 보였다. 이상을 종합하여 유방성 및 열방성 액정 고분자의 특성인 음수의 N_1 값을 가지는 것과 낮은 전단율에서 pseudo-plastic을 나타내는 영역(즉 Region I)의 존재에 대하여 Baek 등¹⁶¹이 요약한 것을 표 5에 나타냈다.

그러면 왜 유방성 액정고분자인 경우 전단율이 중간 크기일 때 음수의 N_1 값을 나타내지만, 열방성 액정고분자에서는 이러한 현상이 나타나지 않는가 하는 문제다. 이것을 설명하기 위하여 Baek¹⁶⁰ 등은 HPC를 m-Cresol용액으로 만든 경우 전단율이 $0.086 s^{-1}$ 에서 Shear viscosity를 농도 별로 구한 것을 그림 15에 나타냈는데 점도가 약 22wt%일 때 최대값을 보였으며 약 27wt%일 때가 최소값을 나타냈다.

즉 Doi의 이론¹⁵³에 따르면 interaction potential(U)이 증가할 수록(또는 농도가 증가할수록) order parameter S 값은 증가하고 따라서 점도가 감소한다. 그러나, 실제적

표 5. 유방성 및 열방성 액정고분자의 레올로지 및 텍스처¹⁶¹

액정고분자 종류	N ₁ (음수)	Tumbling	Scaling*	Region I	Bands or Stripes**
PBG	yes	yes	yes	Sometimes	yes
HPC	yes	yes?	yes/no	Sometimes	yes
PHIC	??	yes	??	no	yes
PBT,PBO	yes/no?	yes	no?	yes	yes
PPTA,PBA, DABT	??	??	yes	yes	yes
열방성	no?	yes/no?	yes/no?	Sometimes	yes

PBG≡poly-γ-benzyl-glutamate, HPC≡hydroxypropylcellulose,

PHIC≡poly(n-hexylisocyanate),

PBT≡poly-p-phenylene-2,6-benzobisthiazole,

PBO≡poly-p-phenylene-2,6-benzobisoxazole,

PPTA≡poly-p-phenylene terephthalamide(Kevlar),

PBA≡poly-p-benzamide,

DABT≡poly-4,4'-benzanilidylene terephthalamide

*Scaling : 유변학적인 완화시간(τ)이 전단율과 반비례함[$\dot{\gamma}\tau \approx \text{Const.}$]

**Band or Stripes : 전단율이 주어질때 Band나 Stripe가 형성됨.

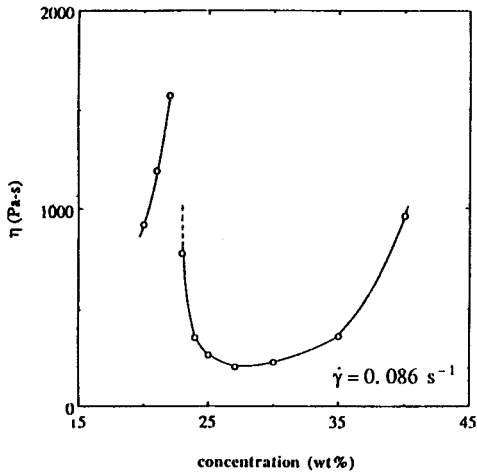


Fig. 15. Concentration dependence of the viscosity at fixed shear rate for the solutions of HPC in m-cresol.

으로 아주 진한 농도에서는 director가 fully align되기가 힘들기 때문에 이 영역에서는 농도에 따라 점도가 다시 상승하게 된다. 약 25wt% 일 때의 전단율에 따른 N₁값을 그림 16에 표시하였는데 전단율이 4-15s⁻¹일 때 음수가 나타난 것을 볼 수 있다.

그러나 그들의 실험에 의하면 약 55 wt%이상일 경우는 N₁값이 음수가 되지 않았다.¹⁷¹ 이러한 현상은 Doi의 이론으로 정성적으로 설명할 수 있다. 즉 네마틱에서 stress tensor는 크게 elastic항, viscous항 및 용매가 기여하는 항으로 주어진다.²¹

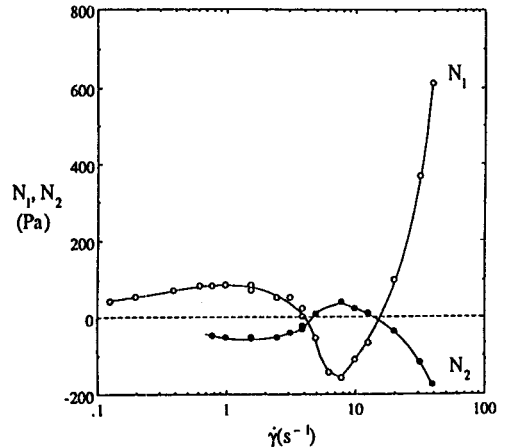


Fig. 16. Shear rate dependence of the first(N₁) and the second(N₂) normal stress differences for a 25wt % solution of HPC in m-cresol.

$$\sigma_{\alpha\beta} = 3vk_B T [S_{\alpha\beta} - v \langle (\mathbf{u}_\alpha \mathbf{R} U_{scf})_\alpha \mathbf{u}_\beta \rangle] + \frac{v}{2} \zeta_r \kappa_{\mu\nu} \langle \mathbf{u}_\alpha \mathbf{u}_\beta \mathbf{u}_\mu \mathbf{u}_\nu \rangle + \eta_s (\kappa_{\alpha\beta} + \kappa_{\beta\alpha}) \quad (10)$$

여기서 v는 고분자의 농도(unit volume당 고분자 갯수), S_{αβ}는 orientation tensor로서

$$S_{\alpha\beta} = \langle \mathbf{u}_\alpha \mathbf{u}_\beta - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} \rangle \quad (11)$$

한편 ζ_r은 rotational diffusion coefficient이며 κ_{αβ}는 전단율 tensor이다. 한편 R은 ux의 operator이며 u는 unit vector이며 x는 x전후의 vector product를 뜻한다. 마지막으로 U_{scf}는 mean field potential로 rigid rod사이의 excluded volume때문에 발생하는 potential항이며 이것은 Onsager¹⁴⁹나 Maier-Saupe 등¹⁷²에 의하면 정량적으로 주어진다. 통상 농도가 작은 경우(그러나, 농도는 네마틱 영역을 나타내는 범위)에서는 viscous항이 무시되며 Normal stress는 $(\mathbf{u}_\alpha \mathbf{R} U_{scf})_\alpha \mathbf{u}_\beta$ 에 의해 크게 지배를 받는데 potential이 강할수록 N₁값이 음수가 될 확률이 높아진다. 그러나, 농도가 클 경우는 elastic항 뿐만아니라 viscous항이 증가하여 이 항이 중요하게 된다. 따라서 항상 양의 값을 가지는 viscous항이 증가하면 음수의 N₁값을 가지게는 힘들어지기 때문이다.

지금까지의 열방성 액정고분자의 유변학 연구는 주로 상업적으로 시판되는 제품을 많이 사용하였는데 이러한 액정고분자는 통상의 가공온도에서 액정을 나타내기 때문에 점도의 감소를 나타내 실제적으로는 유용하지만 이러한 유변학적인 성질을 해석하는 것은 굉장히 힘들어진다. 왜냐하면 액정상태에서는 샘플의 열이력에 따라 점도나 N₁값이 변하기 때문에 reproducible한 data를 얻는 것이 힘들었으며, 또한 isotropization 온도 T_{Ni}(혹은 Clearing온도)를 유변

학적인 물성으로 구하는 것은 T_{Ni} 가 분해온도 이상이기 때문에 불가능하였다. 따라서, T_{Ni} 를 유연화적인 물성으로 구하기 위해서는 T_{Ni} 가 약 200°C 전후가 되어야 하고 가능한 한 T_{Ni} 와 T_m 이 차이가 많이 나타나야 좋은데 Han과 Kim¹⁵은 이러한 model 화합물로서 aromatic 폴리에스터의 일종인 PSHQ10 [poly[(phenylsulfonyl)-p-phenylene-1,10-decamethylene-bis(4-oxybenzoate)] 합성하여 isotropic 영역과 nematic영역에서 유연화적인 물성을 측정하였다. 이 액정고분자는 T_g 가 88°C, T_m =115°C, T_{Ni} 가 175°C로 T_{Ni} 이상과 이하의 온도에서 유연화적인 물성을 측정하였는데 $\dot{\gamma}=0.01s^{-1}$ 에서 얻은 점도를 온도에 따라 구한 것을 그림 17에 표시하였다.

그림 17은 그림 15와 아주 유사하며, 열방성 액정고분자인 경우 온도가 낮아질 수록 order parameter가 증가하기 때문이다. 즉 T_{Ni} 보다 훨씬 높은 온도 영역에서 온도를 감소시키면[유방성인 경우는 농도를 증가시키면] 점도가 증가한후 임계온도에서 점도가 급격히 감소하게 되며 온도를 더욱 내리면 Chain의 mobility가 감소되어 점도가 다시 상승하게 된다. 이 액정고분자의 $\dot{\gamma}$ 에 따른 N_1 값을 그림 18에 표시하였는데 130°C~150°C영역에서는 전단력이 0.1~2.0 s⁻¹일 때는 모두 positive한 N_1 값을 표시하였으며 N_1 과 $\dot{\gamma}$ 의 기울기는 약 0.7로 flexible 고분자의 2.0보다 훨씬 작았으며, Doi의 이론¹⁵³에 의한 $N_1 \sim \dot{\gamma}$ 에 거의 근접하여 이 영역의 온도가 또한 nematic영역인 것을 나타냈다.

또한 이 열방성 액정고분자도 음수의 N_1 값을 나타내지 않았는데 그 이유는 앞서 설명한 바와 같이 첫째 열방성인 액정고분자는 유방성 액정고분자 보다 점도가 높기 때문에 이것이 elastic항을 감소시키는 영향이 있으며 둘째 이 액정고분자가 HPC나 PBLG보다 훨씬 flexibility가 좋아 이러한 영역에서 order parameter S값이 1.0보다 훨씬 낮기 때문일 것으로 추정된다. 열방성 액정고분자의 N_1 값이 음수로 나타내기 위해서는 가능한 한 S값이 커야되도록 합성해야 하며(즉 rigidity가 좋아야 되며) 아울러 이러한 영역에서도 점도가 가능한 한 낮은 값을 가져 chain의 mobility가 감소되지 않는 액정 고분자를 합성하는 것이 바람직하다고 본다.¹⁷¹ 물론 이러한 고분자의 합성은 단순하지 않다고 본다. 그러나, 주의할 점은 S값이 증가할 수록 음수의 N_1 값을 가지기 위해서 필요한 전단율이 급격히 증가해야 된다. 즉 Baek 등¹⁶⁰에 의하면 m-cresol 용매에서 HPC의 농도가 25wt%에서 27wt%로 증가하면 음수의 N_1 값을 가지는 전단율이 4s⁻¹에서 15s⁻¹로 증가하였다.

한편 PSHQ10의 유연화적인 성질중 T_{Ni} 이상의 온도에서는 단일 고분자와 같이 주파수-온도 종합원리가 적용되는 것을 그림 19에 표시하였다. 물론 isotropic영역에서는 log G' versus log G'' plots도 온도에 무관한 형태로 나타났으며 이것을 그림 20에 표시하였는데 이것은 블록공중합체인 경우 T_{ODT} 이상의 균일상 영역에서도 똑같이 적용되는 현

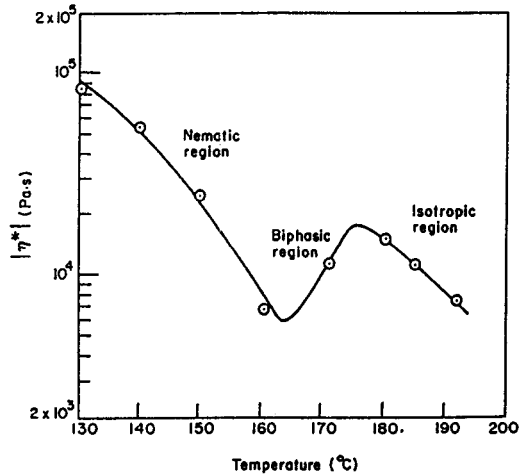


Fig. 17. Plots of log η versus temperature for fresh PSHQ10 specimens at $\dot{\gamma}=0.01s^{-1}$.

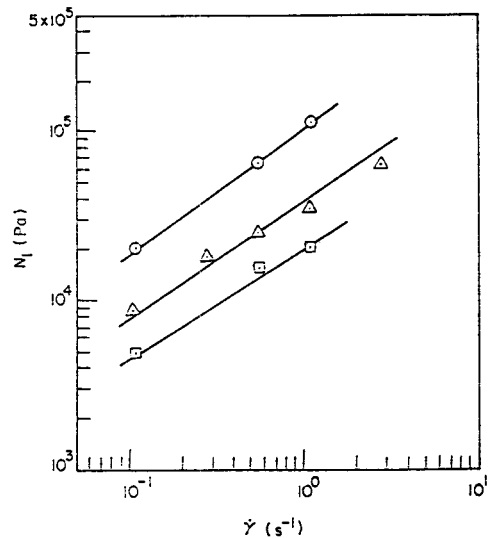


Fig. 18. Plots of log N_1 versus log $\dot{\gamma}$ for PSHQ10 specimens in the nematic region at various temperatures(°C) : (○) 130, (Δ) 140, (□) 150. Each data point in the figure was generated using a fresh specimen, and each specimen received thermal treatment in the isotropic region at 190°C.

상이다.

한편 nematic(or biphasic)영역 및 isotropic 영역에서 log G' versus log G'' plots을 plot 하고 이것을 이용하여 T_{Ni} 를 구한 예를 그림 21에 표시하였다.

즉 log G' versus log G'' plots에서 특정온도 이상일 때 온도와 무관한 곡선을 나타낼 때 그 특정 온도가 T_{Ni} 가 된다.^{13,15} 한편 액정고분자의 주요한 응용인 액정고분자와 PBT나 PC등의 단일 고분자와 복합체에 대한 기계적, 유

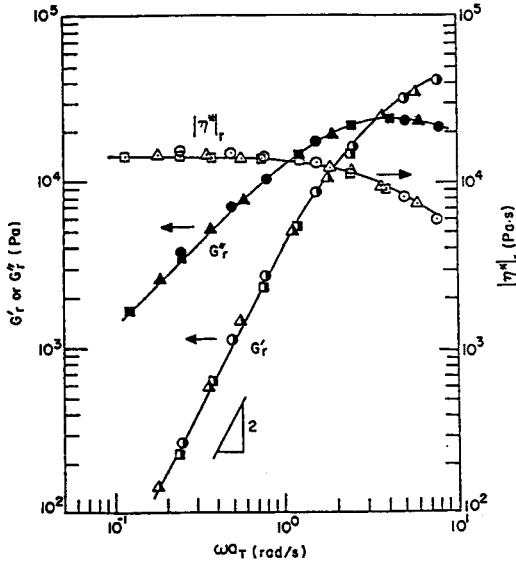


Fig. 19. Reduced plots for $\log G'$ versus $aT \omega a_1$ various temperatures($^{\circ}\text{C}$) : (●) 180, (▲) 185, (■) 192, (b) $\log G'_r$ versus ωa_T at various temperatures($^{\circ}\text{C}$) : (●) 180, (▲) 185, (■) 192, (c) $\log |\eta^*|$ versus ωa_T at various temperatures($^{\circ}\text{C}$) : (○) 180, (△) 185, (□) 192 for PSHQ10 in the isotropic region. The reference temperature used is 180°C .

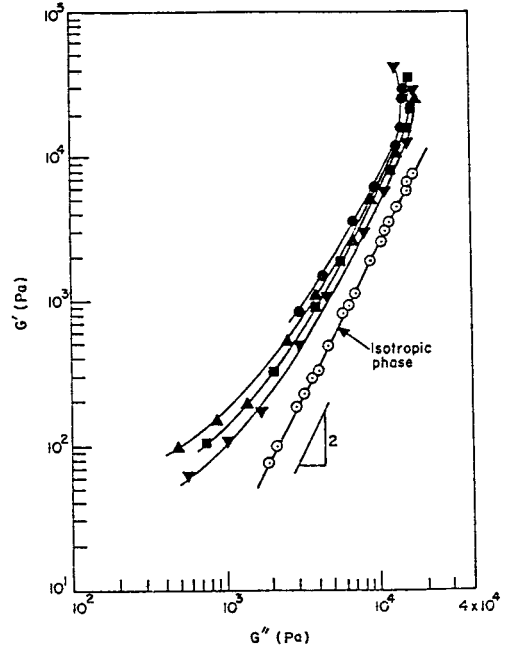


Fig. 21. Plots of $\log G'$ versus $\log G''$ for PSHQ10 at various temperatures : (a) isotropic phase at 190°C (○), (b) Nematic phase at 130°C (●) ; 140°C (▲) ; 150°C (■) ; 160°C (▼).

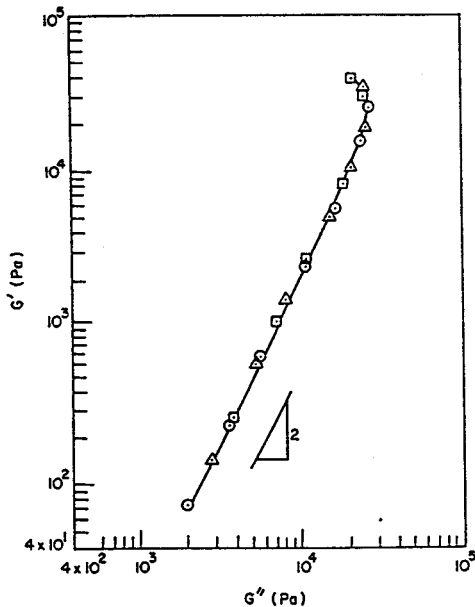


Fig. 20. Plots of $\log G'$ versus $\log G''$ for PSHQ10 in the isotropic region at various temperatures($^{\circ}\text{C}$) : (○) 192, (△) 185, (□) 180.

변화적인 물성연구는 지면상 생략하기로한다. 향후의 액정 고분자의 유변학적인 연구는 이론면에서 Doi에 의해 개발

된 rigid-rod를 가진 유방성 액정고분자의 미세 유변학 이론¹⁵³을 어떻게 열방성 액정고분자로 적용시키는가 하는 것이다. 이것을 하기 위해서는 온도에 따른 flexibility(또는 persistente length)를 nmr이나 dichroism으로 구한 다음 이것을 Smoluchowski 방정식을 사용하여 구해야 하며, 이경우 excluded volume effect를 Onsager¹⁴⁹나 Maier-Saupe¹⁷²의 Potential을 사용할 수 있을 것이다. 한편 Larson¹⁵⁴이 3차원적으로 spherical harmony 함수를 사용하여 Doi 방정식을 풀것과 동일하게 위의 변수들을 첨가하여 이론을 전개하면 가능하리라고 본다. 특히 중요한 것은 이론적으로 음수의 N_1 이 열방성 액정고분자에도 예측되는 것을 보는 것이며, 아울러 polydomain의 거동에 대해서도 현상학적인 접근¹⁷³보다 분자학적인 규명이 있어야 된다고 본다. 한편, 실험적으로도 상업적인 액정고분자 사용보다 고분자물리나 미세유변학에 근거하여 물성(특히 T_{N1})을 예측한후 initial morphology를 마음대로 제어할 수 있는 열방성 액정고분자의 합성이 함께 이루어져야 할 것으로 본다.

3. 결 론

단일 고분자, 상용성 블랜드, 블록 공중합체 및 액정 고분자의 유변학적인 성질을 분자학적인 모델을 이용하여 설

명을 하였으며, 이중 $\log G'$ versus $\log G''$ plots은 블록 공중합체의 미세상 전이점을 구하거나 네마틱 액정을 가진 액정 고분자에서 isotropization 전이점을 구하는데 아주 유용하게 사용되는 것을 보여 주었다. 특히 microheterogeneity가 있는 상용성 고분자 블렌드계는 이러한 미세 불균일성이 없는 상용성 블렌드에 비해 $\log G'$ versus $\log G''$ plots이 특이한 것을 볼 수 있었다. 요즘 많은 연구 그룹에서 미세상을 가지는 블록 공중합체나 비상용성 블렌드계에서 시간-온도 혹은 주파수-온도 중첩을 shift factor인 a_T 를 이용하여 행하고 있다. 그러나 엄밀한 의미에서 보면 이러한 system에서의 a_T 를 이용하는 것은 이론적인 근거가 없는 것이다. 따라서 이러한 계에서는 $\log G'_R$ (또는 $\log G''_R$) versus ωa_T plots 보다는 $\log G'$ versus $\log G''$ plots이 상전이를 설명하는데 쉽게 사용되리라고 판단된다. 향후의 블록 공중합체 및 액정 고분자의 유변학 연구는 고분자 물리나 미세 유변학에 근거하여 각각의 물질의 전이점 (즉 블록 공중합체의 T_i 과 네마틱 액정 고분자의 T_{Ni})을 실험에 의하지 않고 예측한 후 분자량 및 사슬 구조를 변경하여 물성을 예측하고 이것에 근거하여 합성하여 다시 물성을 check하는 방향으로 많은 연구가 있으리라고 본다.

감사의 글 : 본 총설의 제목인 다성분계 및 다상 고분자계의 미세 유변학에 대하여 체계적으로 연구할 수 있도록 많은 도움과 격려를 해주신 U. Akron 대학의 한창대 교수님께 감사드립니다. 또한 블록 공중합체 부분에서 저분자량의 블록 공중합체의 미세상 전이점에 대하여 토론과 많은 정보를 제공한 Kyoto 대학의 T. Hashimoto 교수와 St. John's 대학의 W. Whitmore 교수 및 액정 고분자에서 좋은 의견을 주신 럭키 고분자 연구소의 백성기 박사에게도 깊은 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. J. B. Miller, K. J. McGrath, C. M. Roland, C. A. Trask, and A. N. Garroway, *Macromolecules*, **23**, 4543 (1990).
2. C. M. Roland and K. L. Ngai, *Macromolecules*, **24**, 2261, 5315 (1991).
3. C. W. Chu, L. C. Dickison, and J. C. W. Chien, *J. Appl. Poly. Sci.*, **41**, 2311 (1990).
4. S. Li, L. C. Dickison, and J. C. W. Chien, *J. Appl. Poly. Sci.*, **43**, 1111 (1991).
5. G.-C. Chung, J. A. Kornfield, and S. D. Smith, *Macromolecules*, **27**, 964 (1994).
6. S. Li, D. M. Rice, and F. E. Karasz, *Macromolecules*, **27**, 2211 (1994).
7. G. Stoppelmann, W. Gronski, and A. Blume, *Polymer*, **31**, 1838 (1990).
8. L. A. Utracki, "Polymer Alloys and Blends", Oxford University Press, Oxford, 1989.

9. D. R. Paul and S. Newman, "Polymer Blends", Academic Press, N. Y., 1978.
10. G. Muller, R. Stadler, and S. Schlick, *Macromol. Chem. Rapid Commun.*, **13**, 117 (1992).
11. H. A. Schneider and J. Wirbser, *New Polym. Mater.*, **2**, 149 (1990).
12. J. D. Ferry, "Viscoelastic Properties of Polymers", 3rd. Ed., John Wiley & Sons : New York, 1980.
13. C. D. Han and J. K. Kim, *Polymer*, **34**, 2533 (1993).
14. H. K. Chauang and C. D. Han, *J. Apply. Polym. Sci.*, **29**, 2205 (1984).
15. S. S. Kim and C. D. Han, *Macromolecules*, **26**, 3176, 6633 (1993).
16. C. D. Han, and J. Kim, *J. Polym. Sci. Part B : Polym. Phys.*, **25**, 1741 (1987).
17. C. D. Han, J. Kim, and J. K. Kim, *Macromolecule*, **22**, 383 (1989).
18. C. D. Han, D. M. Baek, and J. K. Kim, *Macromolecules*, **23**, 561 (1990).
19. C. D. Han and K. W. Lem, *Polym. Eng. Rev.*, **2**, 135 (1982).
20. C. D. Han and M. S. Jhon, *J. Apply. Poly. Sci.*, **32**, 3809 (1986).
21. M. Doi and S. F. Edwards, "The Theory of Polymer Dynamics", Oxford Univ. Press : New York, 1986.
22. M. Doi and S. F. Edwards, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, **74**, 789, 1802, 1818 (1978) ; **75**, 38 (1979).
23. C. D. Han and J. K. Kim, *Macromolecules*, **22**, 4292 (1989).
24. W. W. Graessley, *Adv. Polym. Sci.*, **47**, 67 (1982).
25. P. E. Rouse, *J. Chem. Phys.*, **21**, 1272 (1953).
26. C. D. Han, *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, 167 (1988).
27. C. D. Han and J. K. Kim, *Macromolecules*, **22**, 1914 (1989).
28. E. R. Harell and N. Nakajima, *J. Apply. Polym. Sci.*, **29**, 995 (1984).
29. K. S. Cole and R. H. Cole, *J. Chem. Phys.*, **9**, 341 (1941).
30. C. D. Han, "Multiphase Flow in Polymer Processing", Academic Press, New York, 1981.
31. H. Yang, M. Shibayama, R. S. Stein, N. Shimizu, and T. Hashimoto, *Macromolecules*, **19**, 1667 (1986).
32. C. D. Han and J. K. Kim, Unpublished data (1990).
33. P. F. Green, D. B. Adolf, and L. R. Gilliom, *Macromolecules*, **24**, 3377 (1991).
34. J. K. Kim and H. H. Lee, Unpublished data (1994).
35. A. Ajji, L. Coplin, and R. E. Prod'homme, *J. Polym. Sci. : Polym. Phys.*, **26**, 2279 (1988) ; **29**, 1573 (1991).
36. C. Kedrowski, F. S. Bates, and P. Wiltzius, *Macromolecules*, **26**, 3448 (1993).
37. T. Hashimoto, In "Thermoplastic Elastomers", N. R. Legge, G. Holden, and H. Schroeder, Eds., Hanser : New York, Chapter 12/3, 1987.
38. G. E. Molau, Ed. ; "Colloidal and Morphological Behavior of Block and Graft Copolymers", Plenum Press, New York, 1971.
39. D. J. Meier, D. J., In "Block and Graft Copolymers", J. J. Burke, V. Weiss, Eds., Syracuse University : Syracuse, New York, p. 105, 1973.
40. G. Krause and T. Hashimoto, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 1745 (1982).
41. E. V. Gouinlock and R. S. Porter, *Polym. Eng. Sci.*, **17**, 534 (1977).
42. C. I. Chung and J. C. Gale, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **14**,

- 1149 (1976).
43. C. I. Chung and M. I. Lin, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **16**, 545 (1978).
 44. K. R. Arnold and D. J. Meier, *J. Appl. Polym. Sci.*, **14**, 427 (1970).
 45. E. R. Pico and M. C. Williams, *Polym. Eng. Sci.*, **17**, 573 (1977).
 46. J. M. Widmaier and G. C. Meyer, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **18**, 2217 (1980).
 47. M. Szwarc, *Nature*, **178**, 1168 (1956).
 48. M. Szwarc, "Carbanions, Living Polymers and Electron Transfer Process", Interscience, New York, 1968.
 49. G. Holden, E. T. Bishop, and N. R. Legge, *J. Polym. Sci. : Part C*, **26**, 37 (1969).
 50. D. J. Meier, *J. Polym. Sci. : Part C*, **26**, 81 (1969); *Polym. Preprints*, **11**(2), 400 (1970).
 51. D. J. Meier, D. J. In "Thermoplastic Elastomers", N. R. Legge, G. Holden, and H. Schroeder, Eds., Hanser, Chapter 11, New York, 1987.
 52. E. Helfand and E. Wasserman, In "Developments in Block Copolymers", I. Goodman, Ed.; Applied Science, New York, Chapter 4, 1982.
 53. E. Helfand and Z. R. Wasserman, *Macromolecules*, **9**, 879 (1976).
 54. E. Helfand and Z. R. Wasserman, *Polym. Eng. Sci.*, **17**, 535 (1977).
 55. E. Helfand and Z. R. Wasserman, *Macromolecules*, **11**, 960 (1978).
 56. E. Helfand and Z. R. Wasserman, *Macromolecules*, **13**, 994 (1980).
 57. J. Noolandi and K. M. Hong, *Ferroelectrics*, **30**, 117 (1980).
 58. K. M. Hong and J. Noolandi, *Macromolecules*, **14**, 727 (1981).
 59. K. M. Hong and J. Noolandi, *Macromolecules*, **16**, 1083 (1983).
 60. W. D. Whitmore and J. Noolandi, *Macromolecules*, **18**, 2486 (1985).
 61. K. M. Hong and J. Noolandi, *Macromolecules*, **15**, 482 (1982); **17**, 1531 (1984).
 62. L. Leibler, *Macromolecules*, **13**, 1602 (1980).
 63. T. Ohta and K. Kawasaki, *Macromolecule*, **19**, 2621 (1986).
 64. K. Kawasaki, T. Ohta, and M. Kohrogui, *Macromolecules*, **21**, 2972 (1988).
 65. G. H. Fredrickson and E. Helfand, *J. Chem. Phys.*, **87**, 697 (1987); **89**, 5890 (1988); J. Barret and G. H. Fredrickson, *J. Chem. Phys.*, **95**, 1281 (1991).
 66. J. D. Vavasour and M. D. Whitmore, *Macromolecules*, **25**, 5477 (1992); **26**, 7070 (1993).
 67. M. W. Matsen and M. Schick, *Macromolecules*, **27**, 4014 (1994); *Phys. Rev. Lett.*, **72**, 2660 (1994).
 68. L. Leibler and H. Benoit, *Polymer*, **22**, 195 (1981).
 69. K. M. Hong and J. Noolandi, *Polymer Commu.*, **25**, 265 (1984).
 70. M. O. de la Cruz and I. C. Sanchez, *Macromolecules*, **19**, 2501 (1986).
 71. K. Mori, H. Tanaka, and T. Hashimoto, *Macromolecules*, **20**, 381 (1987).
 72. S. Nojima and R. J. Roe, *Macromolecule*, **20**, 1866 (1987).
 73. F. S. Bates and M. A. Hartney, *Macromolecules*, **18**, 2478 (1985); **19**, 2892 (1986).
 74. C. Berger, W. Ruland, and A. N. Semenov, *Macromolecules*, **23**, 3339 (1990); **24**, 816 (1991).
 75. H. Benoit, W. Wu, M. Benmouna, B. Mozer, B. Bauer, and A. Lapp, *Macromolecules*, **18**, 986 (1985).
 76. H. Benoit, M. Benmouna, and W. Wu, *Macromolecules*, **23**, 1511 (1990).
 77. M. Benmouna and T. Vilgis, *Macromolecules*, **24**, 3866 (1991).
 78. T. Vilgis, M. Benmouna, and H. Benoit, *Macromolecules*, **24**, 4481 (1991).
 79. K. Mori, H. Tanaka, H. Hagegawa, and T. Hashimoto, *Polymer*, **30**, 1389 (1989).
 80. Y. Ijichi and T. Hashimoto, *Polymer Commun.*, **29**, 135 (1989).
 81. J. K. Kim, K. Kimishima, and T. Hashimoto, *Macromolecules*, **26**, 125 (1993).
 82. T. Hashimoto, S. Koizumi, and H. Hasegawa, *Macromolecules*, **27**, 1562 (1994).
 83. F. S. Bates, *Science*, **251**, 898 (1991).
 84. F. S. Bates and G. H. Fredrickson, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **41**, 525 (1990).
 85. C. D. Han, D. M. Baek, J. K. Kim, T. Hashimoto, and N. Sakamoto, Submitted to *Macromolecules* (1994).
 86. S. Sakurai, H. Kawada, T. Hashimoto, and L. J. Fetters, *Macromolecules*, **26**, 5796 (1993).
 87. K. Almdal, K. A. Koppi, F. S. Bates, and K. Mortensen, *Macromolecules*, **25**, 1743 (1992).
 88. I. W. Hamley, K. A. Koppi, J. H. Rosedale, F. S. Bates, K. Almdal, and K. Mortensen, *Macromolecules*, **26**, 5959 (1993).
 89. T. Hashimoto, Y. Ijichi, and L. J. Fetters, *Macromolecules*, **22**, 2817 (1988).
 90. T. Hashimoto, Y. Tsukahara, and H. Kawai, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, **18**, 585 (1980).
 91. T. Hashimoto, M. Shibayama, H. Kawai, H. Watanabe, and T. Kotaka, *Macromolecules*, **16**, 361 (1983).
 92. T. Hashimoto, K. Kowsaka, M. Shibayama, and H. Kawai, *Macromolecules*, **19**, 754 (1986).
 93. R. J. Roe, M. Fishkis, and J. C. Chang, *Macromolecules*, **14**, 1091 (1981).
 94. W. C. Zin and R. J. Roe, *Macromolecules*, **17**, 183 (1984).
 95. R. J. Roe and W. C. Zin, *Macromolecules*, **17**, 189 (1984).
 96. J. T. Koberstein, T. P. Russel, D. J. Walsh, and L. Pottick, *Macromolecules*, **23**, 877 (1990).
 97. F. S. Bates, *Macromolecules*, **17**, 2607 (1984).
 98. F. S. Bates, J. H. Rosadale, H. E. Bair, and T. P. Russell, *Macromolecules*, **22**, 2557 (1989).
 99. F. S. Bates, J. H. Rosadale, G. H. Fredrickson, and C. J. Glinka, *Phys. Rev. Lett.*, **61**, 2229 (1989).
 100. F. S. Bates, J. H. Rosadale, and G. H. Fredrickson, *J. Chem. Phys.*, **92**, 6225 (1990).
 101. K. Almdal, J. H. Rosadale, F. S. Bates, G. D. Wignall, and G. H. Fredrickson, *Phys. Rev. Lett.*, **65**, 1112 (1990).
 102. K. I. Winey, E. L. Thomas, and L. J. Fetters, *Macromolecules*, **25**, 422 (1992).
 103. C. A. Berglund and K. W. McKay, *Polym. Eng. Sci.*, **33**, 1195 (1993).
 104. J. L. Adams, W. W. Graessley, and R. A. Register, *Polymer Preprints*, **35**(1), 591 (1994).

105. K. I. Winey, D. A. Gobran, Z. Xu, L. J. Fetters, and E. L. Thomas, *Macromolecules*, **27**, 2392 (1994).
106. R. G. Larson, K. I. Winey, S. S. Fatel, H. Watanabe, and R. Bruinsma, *Rheol. Acta*, **32**, 245 (1993).
107. G. H. Fredrickson and R. G. Larson, *J. Chem. Phys.*, **86**, 1553 (1987).
108. R. G. Larson and G. H. Fredrickson, *Macromolecules*, **20**, 1897 (1987).
109. G. H. Fredrickson, *J. Chem. Phys.*, **85**, 5306 (1986).
110. C. D. Han, D. M. Baek, S. Sakurai, and T. Hashimoto, *Polymer J.*, **21**, 841 (1989).
111. T. Hashimoto, M. Shibayama, and H. Kawai, *Macromolecules*, **13**, 1093 (1983).
112. K. Mori, H. Hasegawa, and T. Hashimoto, *Polymer J.*, **17**, 799 (1985).
113. T. Hashimoto, Y. Tsukahara, and H. Kawai, *Polymer J.*, **15**, 699 (1983).
114. H. Fried and K. Binder, *J. Chem. Phys.*, **94**, 8349 (1991).
115. H. Tang and K. F. Freed, *J. Chem. Phys.*, **95**, 3012 (1991); **96**, 8621 (1992).
116. R. A. Sones, E. M. Terentjev, and R. G. Petdchek, *Macromolecules*, **26**, 3344 (1993).
117. W. D. Whitmore and J. Noolandi, *J. Chem. Phys.*, **93**, 2946 (1990).
118. T. Hashimoto, T. Ogawa, and C. D. Han, *J. Phys. Soc. Jap.*, **63**, 2206 (1994).
119. Personal Communication with Prof. T. Hashimoto (July 1994).
120. K. Kawasaki, *Ann. Phys.*, **61**, 1 (1970).
121. K. Kawasaki, *Prog. Theor. Phys.*, **57**, 826 (1977).
122. S. A. Brazovskii, *Sov. Phys.(JETP)*, **41**, 85 (1975).
123. W. H. Stockmayer and J. W. Kennedy, *Macromolecules*, **8**, 351 (1975).
124. J. K. Kim and C. D. Han, *Macromolecules*, **25**, 271 (1992).
125. S. H. Anastasiadis, I. Gancarz, and J. T. Koberstein, *Macromolecules*, **22**, 1449 (1989).
126. D. G. Bucknall, J. S. Higgins and S. Rostani, *Polymer*, **33**, 4419 (1992).
127. P. Sakellariou, G. C. Eastmond, and I. S. Miles, *Polymer*, **32**, 2351 (1991); **33**, 4493 (1992); **34**, 3037 (1993).
128. S. Thomas and R. E. Prud'homme, *Polymer*, **33**, 4260 (1992).
129. M. Akiyama and A. M. Jamieson, *Polymer*, **33**, 3582 (1992).
130. A. Adedeji and A. M. Jamieson, *Polymer*, **34**, 5038 (1993).
131. C. Auschra, R. Stadler, and I. G. Voigt-Martin, *Polymer*, **34**, 2081, 2094 (1993).
132. C. Auschra and R. Stadler, *Macromolecules*, **26**, 6364 (1993).
133. R. D. Favis, *Polymer*, **35**, 1552 (1994).
134. D. Gersappe, P. H. Harm, D. Irvine, and A. C. Balazs, *Macromolecules*, **27**, 720 (1994).
135. J. Noolandi, *Polym. Eng. Sci.*, **24**, 70 (1984).
136. T. A. Vilgis and J. Noolandi, *Macromolecules*, **23**, 2341 (1990).
137. J. Noolandi, *Makromol. Chem. Rapid. Commun.*, **12**, 517 (1991).
138. J. Noolandi and Z. Y. Chen, *Makromol. Chem. Theory Simul.*, **1**, 387 (1992).
139. J. Noolandi, *Makromol. Chem. Theory Simul.*, **2**, 295 (1993).
140. L. Leibler, *Makromol. Chem. Makromol. Symp.*, **16**, 1 (1988).
141. K. Shull and E. J. Kramer, *Macromolecules*, **23**, 4769 (1990).
142. K. Shull, E. J. Kramer, G. Hadziionnou, and W. Tang, *Macromolecules*, **23**, 4780 (1990).
143. J. F. Palierne, *Rheol. Acta*, **29**, 20 (1990).
144. D. Graebing and R. Muller, *J. Rheol.*, **34**, 193 (1990).
145. B. Brahim, A. Ait-Kadi, A. Ajji, R. Jerome, and R. Fayt, *J. Rheol.*, **35**, 1069 (1991).
146. H. Gramespacher and J. Meissner, *J. Rheol.*, **36**, 1127 (1992).
147. D. Graebing, R. Muller, and J. F. Palierne, *Macromolecules*, **26**, 320 (1993).
148. G. I. Taylor, *Proc. Roy. Soc., London*, **A146**, 501 (1934).
149. L. Onsager, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **51**, 627 (1949).
150. P. J. Flory, *Proc. Roy. Soc. London*, **A234**, 73 (1956).
151. M. Doi and S. F. Edwards, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, **74**, 560, 918 (1978).
152. J. J. Magda, S.-G. Baek, K. L. DeVris, and R. G. Larson, *Macromolecules*, **24**, 4460 (1991).
153. M. Doi, *J. Polym. Sci. : Polym. Phys. Ed.*, **17**, 229 (1981).
154. R. G. Larson, *Macromolecules*, **23**, 3983 (1990).
155. G. Marrucci and P. L. Maffettone, *Macromolecules*, **22**, 4076 (1989); *J. Rheol.*, **34**, 1217, 1231 (1990).
156. K. Hongladarom, W. R. Burghart, S. G. Baek, S. Cememntwala, and J. J. Magda, *Macromolecules*, **26**, 772 (1993).
157. G. Kiss and R. S. Porter, *J. Polym. Sci. : Polym. Symp.*, **65**, 193 (1978).
158. G. Kiss and R. S. Porter, *J. Polym. Sci. : Polym. Phys. Ed.*, **18**, 361 (1980).
159. C. E. Chaffey and R. S. Porter, *J. Rheol.*, **29**, 281 (1985).
160. S.-G. Baek, J. J. Magda, and S. Cementwala, *J. Rheol.*, **37**, 935 (1993).
161. S.-G. Baek, J. J. Magda, and R. G. Larson, *J. Rheol.*, **37**, 1201 (1993).
162. P. Moldernaers and J. Mewis, *J. Rheol.*, **30**, 567 (1986).
163. P. Moldernaers, G. G. Fuller, and J. Mewis, *Macromolecules*, **22**, 960 (1990).
164. M. E. Pasadarao, E. M. Pearce, and C. D. Han, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 1343 (1982).
165. A. D. Gotis and D. G. Baird, *J. Rheol.*, **29**, 539 (1985).
166. S. Guskey and H. H. Winter, *J. Rheol.*, **35**, 1191 (1991).
167. H. H. Winter and W. Wedler, *J. Rheol.*, **35**, 409 (1993).
168. F. Cocchini, M. R. Nobile, and D. Acierno, *J. Rheol.*, **35**, 1171 (1991); **36**, 1307 (1992).
169. C. D. Han and S. Chang, *J. Rheol.*, **38**, 241 (1994).
170. C. D. Han, S. Chang, and S. S. Kim, *Mol. Cryst. Liq. Crystal*, in press (1994).
171. S. G. Baek, J. J. Megda, R. G. Larson, and S. D. Hudson, *J. Rheol.*, in press (1994).
172. W. Maier and A. Saupe, *Z. Naturforsch.*, **13A**, 564 (1958); **14A**, 882 (1959); **15A**, 287 (1960).
173. M. Doi and R. G. Larson, *J. Rheol.*, **35**, 539 (1991).