

Rotational Rheometry(II) : Relationship between Polymer Structure and Rheological Properties

박 정 옥

1. 서 론

본 강좌의 I편[Park, 1994]에서는 rotational rheometry를 이용하여 고분자 소재의 특성을 파악하는데 필요한 여러 가지 기본 개념들을 다루었다. 우선 rotational rheometry에서 실제로 실험에 사용되는 변형의 종류 및 실험 technique를 소개하고, 각 technique으로부터 얻어지는 유변물성에는 어떠한 것이 있는가 등을 간략히 살펴 보았다.

여기서는 고분자 소재의 분자구조와 형태(morphology) 및 화학조성에 따라서 유변물성이 어떻게 변화하는가를 좀 더 자세히 다루고, 이러한 정보가 연구개발 또는 QC 현장에서 어떻게 신제품 개발이나 제품/가공 개선업무에 응용될 수 있는 지를 보이코자 한다. 따라서 이론적 고찰보다는 현상론 위주로 고찰하기로 하였다.

2. 유변 물성에 영향을 주는 구조적 요인들

2.1 분자량 및 분자량 분포

고분자 물질은 그 분자 자체가 매우 커서 분자량이 매우 크고, 또 모든 분자가 동일한 분자량을 갖지 않는다. 그래서 고분자의 분자량을 수평균 분자량(number average molecular weight, M_n) 또는 무게 평균 분자량(weight average molecular weight, M_w)과 같은 평균치로 나타내며, 두 평균치의 비(M_w/M_n)는 polydispersity index (PDI) 라고 하여 분자량 분포의 척도로 삼는다.

고분자의 가공성은 유변물성에 따라서 결정되는데, 특히 점도와 탄성(elastic property)이 분자 구조 및 가공 조건(온도, shear rate, 등)에 따라 어떻게 변하는가 하는 것이

중요한 인자가 된다. 고분자의 점도 변화는 특히 분자량의 의존도가 높고, 그 중에서도 zero shear viscosity(η_0)는 무게 평균 분자량과 밀접한 관계가 있다. 여러가지 비결정성 선형 고분자의 zero shear viscosity를 M_w 에 대하여 그리면, 어떤 임계분자량(M_c)을 전후로 하여 분자량 의존성이 바뀌어 그림 1과 같은 특징을 보인다[Berry and Fox, 1968].

즉, $M_w < M_c$ 일 때는 $\eta_0 \propto M_w^{1.0}$ 이므로 분자량이 2배 증가하면 점도도 2배 증가하지만, $M_w > M_c$ 일 때는 $\eta_0 \propto M_w^{3.4}$ 이므로, 분자량이 2배가 되면 점도는 10배로 급격히 증가한다. 이것은 분자량이 M_c 이상으로 증가하면 고분자 사슬간의 엉킴(entanglement)이 증가하여 유동성이 저하되기 때문이며, 일반적으로 M_c 는 엉킴점 사이의 분자량(molecular weight between entanglement, M_e)의 약 2배의 값을 갖는다(그림 2 참조). 한편 분자간 entanglement가 증가하면 기계적 강도가 향상되기 때문에, 가공성과 물성의 조화를 이루는 범위에서 고분자의 분자량을 제어하여야 만족한 성능을 얻을 수 있다.

한편 고분자의 탄성 특성을 나타내는 대표적인 유변물성 중의 하나인 steady state compliance(Je^0)는 creep/recovery 실험 또는 dynamic 실험으로부터 얻을 수 있다. 즉,



박정옥

1975 서강대학교 화학과(B.S.)
1978 서강대학교 화학과(M.S.)
1976~ 한국과학기술연구소(KIST)
1979.3 화학공정연구실
1986 Carnegie Mellon University
화학과(Ph.D.)
1987.1~ 럭키기술연구원 고분자 연구소
현재 책임연구원

Rotational Rheometry(II) : Relationship between Polymer Structure and Rheological Properties

(주)럭키기술연구원 고분자연구소(Jung Ok Park, Lucky Research Park, Petrochemicals and Polymers, P. O. Box 108, Yusung, Taejeon, 305-343, Korea)

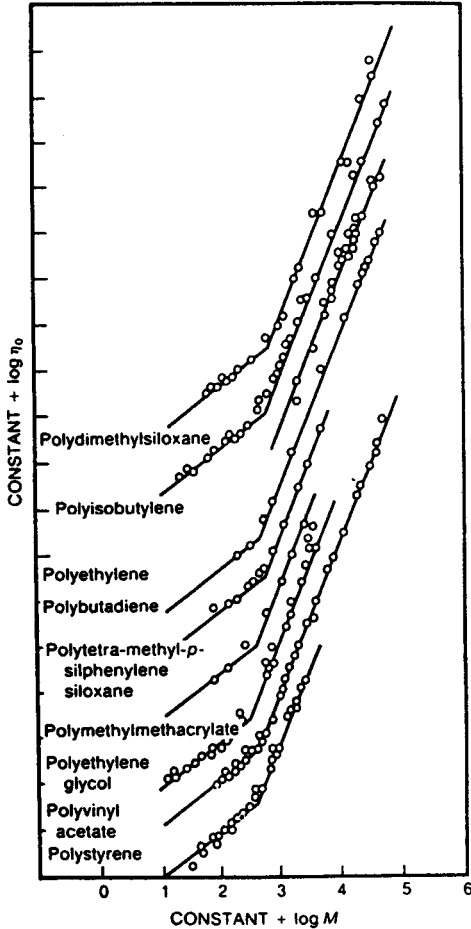


그림 1. $\log \eta_0$ versus $\log M$ for several polymers. The data are shifted to avoid overlap. The lines shown have slopes of 1.0(left portion) and 3.4(right portion).[Berry and Fox, 1968]

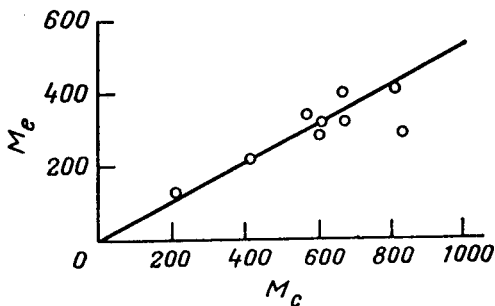


그림 2. Relation between M_e and M_e' for polymethyl methacrylate, polybutadiene, polyvinyl acetate, polyisobutylene, polystyrene, and natural rubber.[Porter and Johnson, 1968]

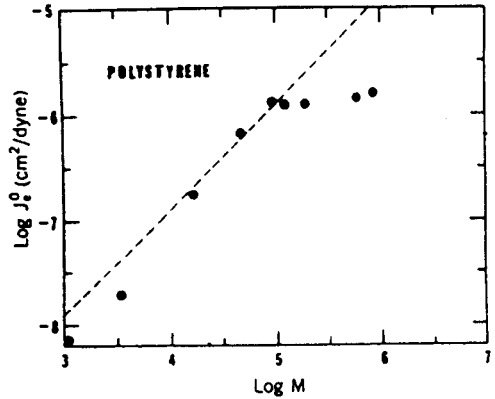


그림 3. Logarithmic plot of J_e^0 against molecular weight for polystyrenes of narrow molecular weight distribution.[Plazek and O'Rourke, 1971]

표 1. Critical Molecular Weight M_c for Entanglement Coupling from Dependence of Viscosity on Molecular Weight and M_c' for Entanglement Coupling from Dependence of Steady State Compliance on Molecular Weight.[Graessley, 1974]

Polymer	M_c	M_c'	$\frac{M_c}{M_c'}$
Polystyrene	31,200	130,000	4.2
Poly(α -methyl styrene)	28,000	104,000	3.7
Polybutadiene (~50% cis)	5,900	13,800	2.3
Poly(vinyl acetate)	24,500	86,000	3.5
Poly(dimethyl siloxane)	24,500	61,000	2.5
Polyethylene	3,800	-	-
Poly(methyl methacrylate)	27,500	-	-

J_e^0 는 $t \rightarrow \infty$ 일 때의 최종 recovery의 양, 또는 $J'(\omega \rightarrow 0)$ 값으로 취한다. Steady state compliance는 분자량이 증가할수록 커지다가 어떤 임계 분자량(M_c') 이상이 되었을 때는 더 이상 증가하지 않는다(그림 3 참조).

임계 분자량 M_c' 는 M_c 보다 2배 이상 크다(표 1 참조). Graessley의 이론에 의하면, 분자량 분포가 좁은 경우 $M_c' \approx 1.8 M_c$ 로 예측된다[Graessley, 1967, 1974]. 실험에서 M_c' 이 훨씬 더 크게 측정되는 것은 분자량 분포가 넓은 시료를 사용하였기 때문으로 보인다(아래 설명 참조).

무게 평균 분자량이 서로 비슷한 고분자 재료라도 분자량 분포에 따라서 유변 특성이 매우 달라진다. 그림 4에서 보면 HDPE A와 B는 무게 평균 분자량이 서로 비슷하지만 수평균 분자량이 차이가 크므로 분자량 분포가 B의 경우 훨씬 크다. 따라서 zero shear viscosity는 M_w 에 주로 의존하므로 낮은 shear rate로 갈수록 두 HDPE의 점도 차이가 작지만, shear rate가 클수록 점도 차이가 커진다. 즉 분자량 분포가 넓은 시료의 경우 shear rate 증가에 따라 점도가 빠르게 감소한다(shear thinning). 이와 같은 특성은, M_w 를 크게 하여 기계적 강도를 증가시키면, M_n 을 적

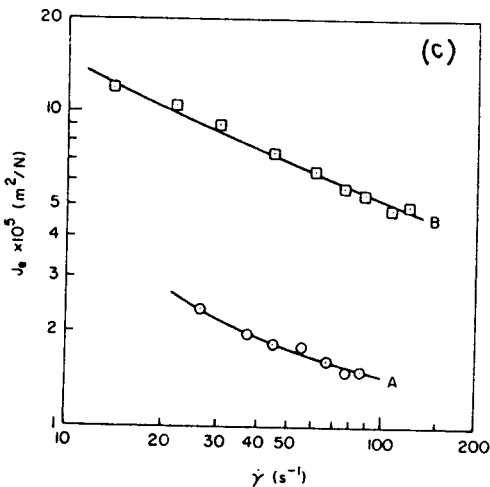
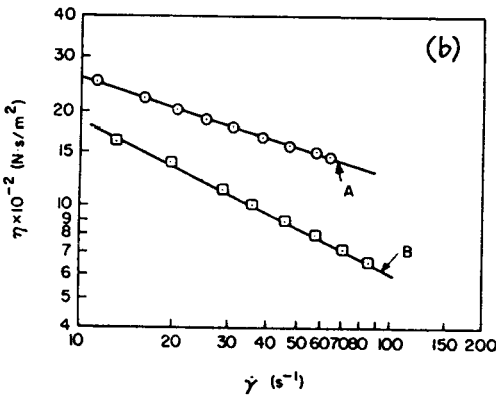
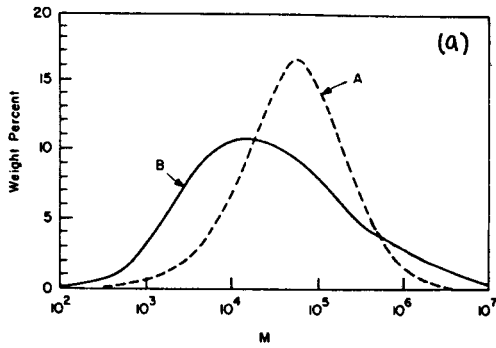


그림 4. Molecular weight distribution and rheological property. [Han, 1981] (a) Molecular weight distributions of two high-density polyethylenes (HDPEs) : Polymer A has $M_n = 1.51 \times 10^4$, $M_w = 1.51 \times 10^5$, and $PDI = 10.0$; Polymer B has $M_n = 0.48 \times 10^4$, $M_w = 2.26 \times 10^5$, and $PDI = 47.1$. (b) Viscosity versus shear rate for the two HDPEs whose molecular characteristics are the same as in (a). (c) Steady state shear compliance versus shear rate for the two HDPEs whose molecular characteristic are the same as in (a).

당히 유지하여 가공조건에서의 점도를 낮춤으로써, 가공성과 물성의 조화를 꾀할 수 있는 근본이 된다.

Steady state compliance의 경우는 그림 4(c)에 보인 바와 같이 실험조건 내에서 모든 shear rate에 걸쳐서 HDPE B의 값이 훨씬 크다. 따라서 분자량 분포를 넓히는 것, 특히 M_w 가 큰 분자의 함량을 증가시키는 것은 고분자 재료의 탄성 특성을 증가시키기 위한 좋은 방법이 된다.

2.2 곁가지 구조 (Side chain structure)

선형고분자의 경우라도 고분자 주사슬(backbone)에 직접 연결되어 있는 치환체의 종류에 따라서 그 특성이 변한다. 예를 들어 methacrylate계 고분자에서는 치환체 R의 크기가 증가함에 따라 유리전이 온도가 감소하고 T_g 이하에서의 modulus도 낮아진다(그림 5). 이것은 치환체 R의 크기가 증가할수록 chain의 packing density가 낮아지고 free volume이 증가하여 결국 chain segment의 mobility가 증가하기 때문이다.

그러나 고분자 재료는 일반적으로 T_g 보다 50°C 이상 높은 온도에서 가공되기 때문에, 가공 온도조건에서 용융체의 점도는 측쇄 치환체가 매우 길거나 액정과 같이 rigid한 구조를 갖지 않는 한 일반적인 짧은 치환체의 영향을 크게 받지 않는다.

2.3 분지 (Branching)

선형 고분자의 측쇄에 비교적 길이가 긴 치환기가 도입된 분지형 고분자의 경우는, 분지의 길이가 아주 크지 않는 한 동일한 분자량의 선형 고분자와 비교할 때 chain dimen-

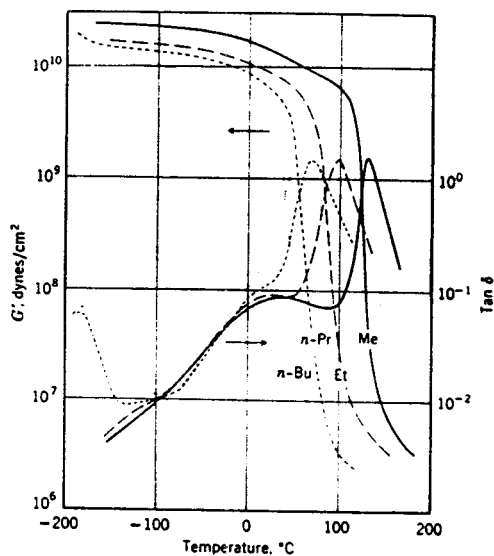


그림 5. Logarithms of storage shear modulus and $\tan \delta$ at 1 Hz plotted against temperature for four methacrylate polymers. (Me) methyl; (Et) ethyl; (n-Pr) n-propyl; (n-Bu) n-butyl. [Ferry, 1980]

sion이 작아지고 점도와 steady state compliance가 모두 작아진다. 그러나 branch가 길어지고 그 수도 많아지면 분자로 인해서 chain mobility가 감소하고 entanglement 영향이 강해져서 오히려 점도와 steady state compliance가 동일 분자량의 선형 고분자보다 훨씬 증가하게 된다. 이것을 도식적으로 표시하면 그림 6과 같다. 또한 long chain branching이 있는 고분자는 선형고분자보다 훨씬 shear thinning 정도가 크다(그림 7 참조).

2.4 온 도

비결정 선형 고분자 재료를 가열하면 유리와 같은 고체 상태(glassy state)에서 고무와 같은 상태(rubbery state)로 전이(glass transition) 되었다가, 더욱 높은 온도에서는 점도나 modulus가 매우 낮아져서 흐르게 된다는 것을 전편에서 이미 살펴보았다. Rheometer를 이용한 실제 실험에서 고체상태의 시료는 일반적으로 직육각형 시편을, 유동현상(점도)을 측정하기 위해서는 parallel plate나 cone/plate geometry를 사용하게 된다. 그러나 rheometer의 hardware적인 한계 때문에 광범위한 주파수나 shear rate의 변화가 불가능하다. 따라서 온도를 바꾸어 실험한 후 frequency, shear rate 또는 time 축으로 data를 수평이

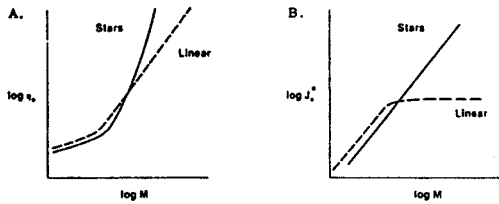


그림 6. Viscosity and steady state compliance for linear and star-branched polymer.[Mark et al, 1985]

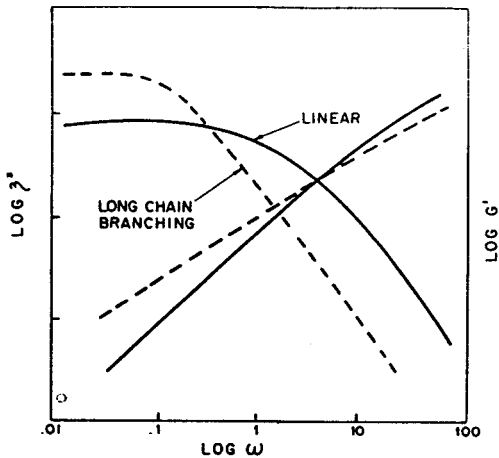


그림 7. Shear rate dependency of viscosity for linear and long chain branched polymer.[heometrics]

동시켜서 하나의 master curve를 얻는 time-temperature superposition의 원리에 의해 전체적인 유변물성을 얻게 된다.

그림 8은 여러 온도에서 측정한 응력완화 data와 그로부터 얻은 master curve이다. 이와 같이 time-temperature superposition 원리가 적용될 수 있는 소재를 "thermo-rheologically simple"하다고 한다. 이 때 각 온도에서 수평이동한 정도를 "shift factor(a_T)"라고 부른다[Williams et al., 1955]

온도변화에 따른 유변물성 측정으로 부터 shift factor를 얻고 나면, 이것을 이용하여 임의의 온도에서의 물성에 대해 master curve를 그릴 수 있다.

2.5 결정화도(Crystallinity)

Polyacetal, HDPE, polytetrafluoroethylene(PTFE, Teflon)과 같은 고분자는 결정성 고분자이다. 이들은 용융 상태에서부터 냉각된 속도, 기해체의 종류 및 농도, 분자량 등의 여러 가지 조건변화에 따라 그 결정화도를 조절할 수

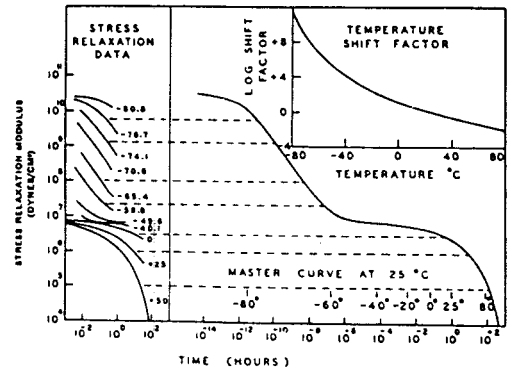


그림 8. The making of a master curve, illustrated with polyisobutylene data. The classical T_g at 10 sec of this polymer is -70°C.[Cassiff and Tobolsky, 1955, 1956 ; Nielsen, 1962]

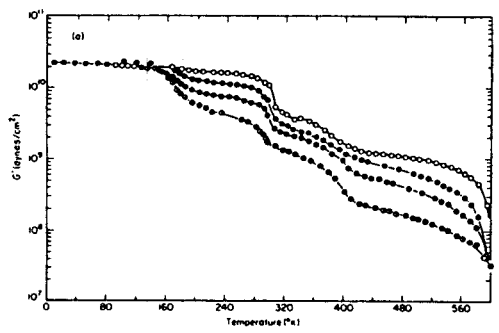


그림 9. Storage shear modulus plotted against temperature at approximately 1 Hz for polytetrafluoroethylene(PTFE) with the following degrees of crystallinity : from top to bottom, 92%, 76%, 64%, 48%.[McCrum, 1959]

있다. 일반적으로 동일한 종류의 고분자 내에서는 결정화도가 증가할수록 내화학성이 증가하고 물성도 변하므로, 결정화도의 조절 및 측정은 결정성 고분자의 물성조절에 중요한 인자가 된다.

그림 9는 PTFE의 결정화도에 따라서 storage modulus (G')가 변화하는 양상을 보인 것이다. 결정화도가 증가할수록 modulus가 커서 재료의 stiffness가 증가함을 알 수 있다. 따라서 기핵제의 종류와 함량, mold 온도 등을 변화시켜 성형 가공한 제품에 대하여 이러한 실험을 하면, 상대적인 결정화도를 쉽게 비교할 수 있게 되어 매우 유용하다.

2.6 액정 고분자

액정(liquid crystal)이란 일반적인 유체와 같이 유동성을 가지면서도 분자들이 일정한 방향으로 배열되어 있어서 일종의 질서를 가지고 있는(즉 액체와 결정의 중간 성질을 갖는) 물질을 말한다[Ciferri, 1991].

액정은 일반적으로 rigid rod(단단하고 긴 막대) 모양의 분자구조를 가진다. Flory는 그의 이론에서 aspect ratio(막대의 길이/반지름)가 6.4 이상인 분자구조를 갖는 물질은 액정성을 갖는다고 하였다[Flory and Ronca, 1979].

액정은 그 농도가 낮거나 온도가 높을 때는 불규칙적인 배열을 할 수 있지만(isotropic state), 농도가 높거나 온도가 낮을 때는 에너지를 최소화하기 위하여 분자들끼리 일정한 방향으로 배열을 하게 된다(mesophase). 그림 10은 이러한 현상을 도식화한 것이며, 이와 같이 분자들이 대체적으로 같은 방향으로 배열되어 있으나 위치는 random한 액정을 nematic 액정이라고 한다.

고분자 액정은 고분자의 backbone 또는 side chain에 rigid rod 모양의 강직한 구조를 가지고 있어서 액정성을 보이는 물질이다. 온도를 변화시켜 액정성을 잃거나 얻게

되는 것을 열방성 액정 고분자(thermotropic liquid crystalline polymer)라고 하며, 용매에 녹아서 액정성을 나타내는 것을 유방성 액정 고분자(lyotropic liquid crystalline polymer)라고 한다.

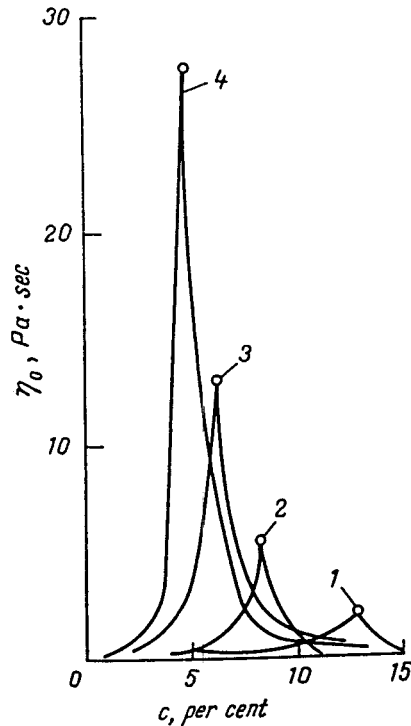


그림 11. Dependence of viscosity on the concentration of a polymer having various molecular weights for solutions of poly-p-benzamide in dimethyl acetamide at 20°C. Molecular weights are : (1) 1.0×10^4 , (2) 1.6×10^4 , (3) 2.4×10^4 , and (4) 6.9×10^4 . [Vinogradov and Malkin, 1980]

표 2. Orders in Ordinary Liquids, Crystals, and Liquid Crystals

	위치 질서 (Positional order)		배향 질서 (Orientational order)	
	없	있	없	있
일반 유체	없	있	없	있
액체	없	있	있	있
고체	있	있	있	있

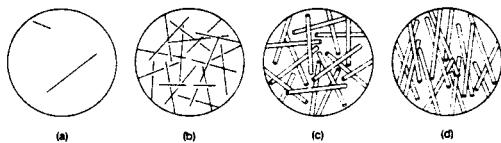


그림 10. Four concentration regimes of rodlike polymers : (a) dilute solution, (b) semidilute solution, (c) isotropic concentrated solution, and (d) liquid crystalline solution. [Doi and Edwards, 1986]

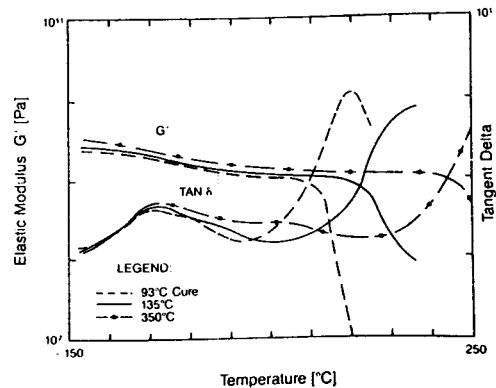


그림 12. Effect of cure temperature on the modulus and glass transition of epoxy neat resin. [Rheometrics]

그림 11은 유방성 액정 고분자인 poly-p-benzamide를 dimethyl acetamide에 녹였을 때, 고분자의 농도에 따른 점도 변화를 보인 것이다. 농도가 낮을 때는 용액이 isotropic state이므로 농도가 증가할수록 점도가 증가한다. 그러나 어느 임계농도(c*)를 지나면 분자간의 배향이 증가하여 액정상태로 전이되며, 농도가 증가할수록 점도는 오히려 감소한다. 이것은 일정한 방향으로 배향이 증가할수록 배향된 분자 사이에 sliding이 쉽게 일어나서 유동성이 커지기 때문이다. 액정 고분자의 분자량이 클수록 임계 농도 c*가 낮아진다[Papkov et al., 1974].

2.7 가교(Crosslinking)

지금까지 살펴본 선형 고분자는 고체에서 유리전이를 지나 rubbery state를 거쳐서 유동상태로 전이해 가는 것이 일반적인 특성이었다. 그러나 고분자를 가교시키면 그 가교밀도가 증가함에 따라 rubbery state에서 modulus가 증가하게 되고, 가교밀도가 더욱 증가하면 유리전이 온도가 증가하면서 rubber와 같은 물성을 잃고 결국에는 딱딱한 열경화성 수지가 되어 높은 온도에서도 매우 높은 modulus를 갖게 된다(그림 12 참조). 이와 같은 현상은 경화제의 함량이 많을수록, 경화온도가 높을수록, 또한 가교제의 반응기 수가 많을수록 나타나게 된다.

그림 13은 bismaleimide 수지의 경화에 따른 점도 거동을 나타낸 것이다. 수지의 온도를 일정한 속도로 높여 주면 처음에는 온도 증가에 따라 점도가 감소하다가 경화반응이 일어나면서 점도가 다시 상승하게 된다. 이 때 최저 점도, 최저 점도가 나타나는 온도와 시간, 점도가 급격히 상승하기 시작할 때의 온도는 성형성과 밀접한 관계가 있다.

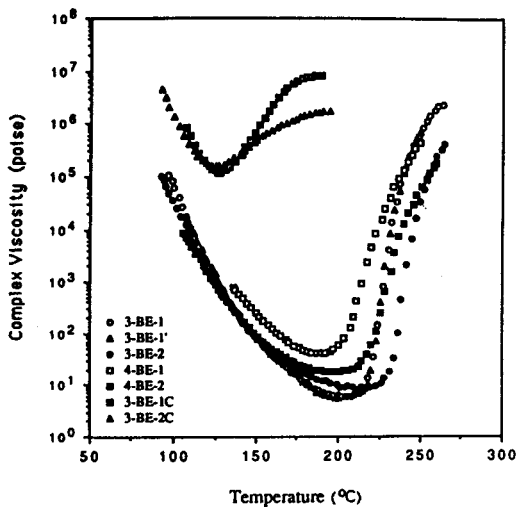


그림 13. Change in viscosity of bismaleimide(BMI) resins during constant heating at 2.7°C/min. Bottom four graphs are for four neat BMI resins with different structures and lengths and top two graphs are for BMIs having catalysts.[Park, 1992]

또한 여기 보인 bismaleimide와 같이, 경화시키려는 원료 및 첨가제의 종류에 따라서 경화 거동이 다르므로, 최적의 formulation 과 경화조건을 설정할 수 있는 정보를 제공한다[Rheometrics, 1990]. 촉매를 사용하는 경우에 경화속도가 빨라지고 경화온도를 낮출 수 있는 장점이 있으나, 최저 점도가 너무 높거나 점도 상승이 너무 급격하면 경화물의 물성이 저하되므로, 적정 수준을 찾는 데 도움이 될 수 있다.

결국 이러한 chemorheology 실험을 이용하면 reaction injection molding이나 transfer molding 등으로 composite을 가공할 때, 사용하는 재료에 맞는 processing window나 cycle time 등을 설정할 수 있다.

2.8 가소제(Plasticizer)

우리 일상생활에서 쓰이는 polyvinylchloride(PVC)는 인조가죽에서부터 바닥 장판, 벽지, PVC pipe에 이르기 까지 그 용도가 매우 다양하다. 이것은 PVC에 가소제를 다량 첨가할 수 있으며, 가소제의 함량에 따라 PVC의 특성을 연질 PVC에서 경질 PVC에 이르기까지 폭넓게 조절할 수 있기 때문이다.

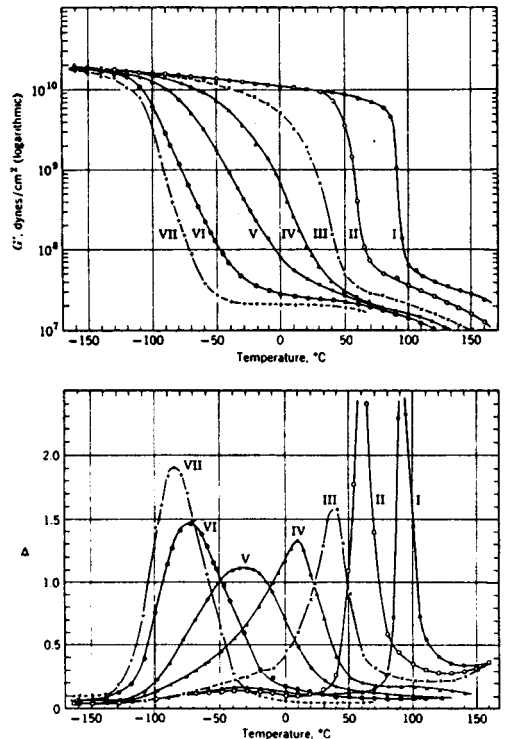


그림 14. Log G' and tan delta plotted against temperature at approximately 1 Hz for poly(vinyl chloride) plasticized with diethylhexyl succinate, with compositions as indicated: (I) 100% polymer, (II) 91%, (III) 79%, (IV) 70.5%, (V) 60.7%, (VI) 51.8%, (VII) 40.8%. [Schmieder and Wolf, 1952]

그림 14는 PVC 수지의 가소제 함량에 따른 유변물성의 변화를 보인 것이다. 가소제를 0~60% 가량 첨가하였을 때 T_g 가 하나 뿐인 것으로 보아 모두 균일한 혼합물(homogeneous mixture)을 이루고 있으며, 가소제의 농도가 증가할수록 유리전이 온도가 낮아진다. 또한 가소제의 농도가 21% 이하일 때는 실온에서 경질 PVC로, 가소제의 농도가 30% 이상일 때는 실온에서 연질 PVC로 사용할 수 있음을 알 수 있다.

2.9 공중합체(Copolymer)

고분자 소재의 가공성 및 제품 특성을 조절하기 위해서 공중합체를 제조할 때는, 용도에 따라 알맞는 분자구조와 조성을 설계하여야 하며, 이것은 공중합체의 유변특성을 이해함으로써 쉽게 이루어질 수 있다.

그림 15는 methyl methacrylate(MMA)와 methacrylate(MA)로부터 제조한 P(MMA-co-MA) 공중합체의 modulus를 측정된 것이다. 각각의 homopolymer를 비교할 때 PMMA가 PMA보다 glass transition이 늦게 일어나는 것으로 보아 T_g 가 높고, rubbery plateau 또한 PMMA가 더 높다. 한편 이들 공중합체는 그 조성에 관계 없이 모두 한 개의 유리전이 온도를 가지므로, 균일한 morphology를 이루며, 따라서 random copolymer라는 것을 유추할 수 있다. 이 공중합체는 MMA 함량이 증가할수록 rubbery plateau가 증가하였다.

그러나 공중합체가 만일 block copolymer 이고 각 block을 이루는 조성간에 상용성이 없다면, 이 공중합체는 불균일한(heterogeneous) morphology를 갖게 되고, T_g 도 각 성분 고유의 값을 그대로 갖게 된다.

그림 16은 styrene-butadiene-styrene(SBS) triblock 공중합체에서 styrene/butadiene의 함량비의 영향을 나타낸 것이다. 조성비에 관계 없이 polystyrene과 polybuta-

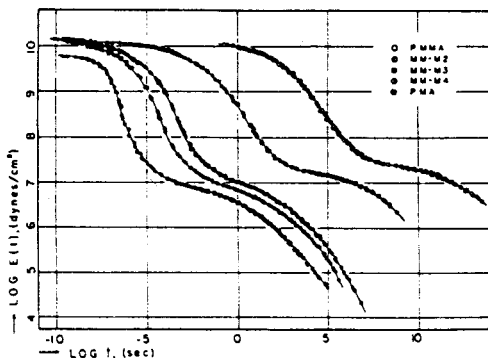


그림 15. Composite curves for the relaxation modulus in extension, $E(t)$, for poly(methyl acrylate)(PMA), poly(methyl methacrylate)(PMMA), and three copolymers with compositions indicated, reduced to 100°C. Mole percent PMMA, left to right : 0, 42, 61, 75, 100. [Fujino et al., 1961]

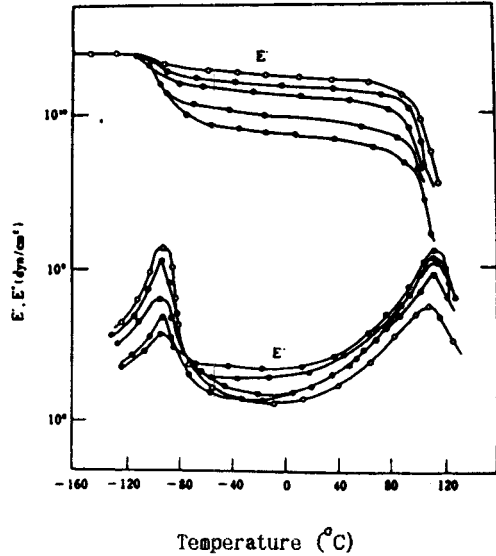


그림 16. Isochronal plots of storage and loss Young's modulus(with a logarithmic scale) at a frequency of 110 Hz against temperature for styrene-butadiene-styrene(SBS) triblock copolymers. Decreasing values of E' correspond to decreasing styrene/butadiene ratio. [from Ferry, 1980]

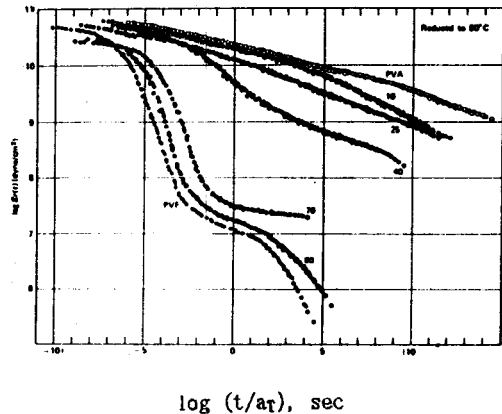


그림 17. Relaxation modulus of poly(vinyl alcohol)(PVA), poly(vinyl formate)(PVF), and partially formylated poly(vinyl alcohol)s with mole percentages of esterification as indicated, reduced to 80°C. [Nakatani et al., 1968]

diene 고유의 T_g 를 그대로 보이며, styrene 함량이 감소할수록 두 개의 T_g 사이의 온도범위에서 modulus가 감소하는 것을 볼 수 있다.

한편 공중합체의 구성성분 중 하나가 결정성 고분자로 이루어졌을 경우에는 그림 17과 같은 유변물성을 갖는다. 여기서 공중합체는 PVA(polyvinyl alcohol)을 포름산과 반응시켜 vinyl alcohol 중 일부를 vinyl formate(VF)로

바꾸어서 얻은 것이다. Formate의 함량이 증가함에 따라 PVA block의 길이가 짧아지고 결국 P(VA-co-VF) 공중합체의 결정화도가 감소하게 된다. 이 그림에 의하면 VF 함량이 25%까지는 공중합체의 특성이 결정성 PVA에 의해 지배되지만, VF 함량이 40%일 때는 PVF의 유리전이 현상이 나타나기 시작하여, 70% 이상의 VF로 이루어진 공중합체에서는 PVF의 비결정성 특성이 지배적으로 작용하는 것을 알 수 있다.

2.10 블렌드 (Blend)

이상에서 살펴 본 바와 같이 고분자 재료는 분자의 화학 구조와 물리적인 구조(branching, side chain, 액정성 segment 등)에 따라 각기 고유의 특성을 갖는다. 따라서 단독의 고분자 재료가 갖는 특성에 알맞게 다양한 용도가 개발되어 있지만, 경우에 따라서는 두 가지 또는 그 이상의 재료를 혼합하여 더욱 우수한 물성을 구현함으로써 용도 확장이 가능하게 된다. 이 때 서로 상용성이 있는 두 가지 (이상)의 수지를 혼합하는 블렌드의 경우에는 대체적으로 각 성분의 특성으로부터 mixing rule에 의해 유변물성이 결정되며, 조성비에 관계 없이 하나의 T_g 를 갖게 된다[Noland et al., 1971; Paul and Newman, 1978]. 이것은 위 그림 15에서 본 바와 같이, 조성비에 관계 없이 단일 T_g 만을 갖는 random copolymer와 유사하다.

그러나 비상용성 블렌드는 각각의 T_g 를 그대로 유지하며, time-temperature superposition에 의한 master curve의 작성도 불가능하게 된다. 이것은 블렌드 제조방법 및 가공조건 등에 따라 비상용성 블렌드 중에 존재하는 dispersion phase의 domain size가 변화할 뿐만 아니라, 유변물성을 측정하는 도중에 shear rate에 의해서 domain shape이 바뀌게 되는데, 그 변화 정도가 온도, 시간 및 shear rate에 따라서 크게 차이가 있기 때문이다. 따라서 블렌드의 domain 구조를 가급적 유지한 상태에서 유변물성을 측정하기 위해서는 dynamic 실험이 유리하며 특히 low frequency 특성이 중요한 정보가 된다. 전반적으로 블렌드의 유변 물성은 morphology의 영향을 많이 받는다는 점에서 copolymer와 유사하다.

블렌드 내의 domain shape 및 size가 같다고 하더라도 matrix/domain interface에서의 계면특성에 따라 유변물성이 민감하게 변화한다. 그림 18은 블렌드 조성에 따라서 블렌드의 zero shear viscosity가 변화하는 모양을 도식화한 것이다.

이 그림에서 각각의 유형에 속하는 블렌드는 다음과 같은 경우이다.

- (a) Domain droplet 사이에 interaction이 거의 없고, droplet의 점도가 matrix 보다 매우 클 경우
- (b) Droplet 사이에 interaction이 없고, 블렌드 조성에 따라 phase inversion이 일어날 경우
- (c) Droplet이 늘어나서 threadlike fibril로 변하고 유

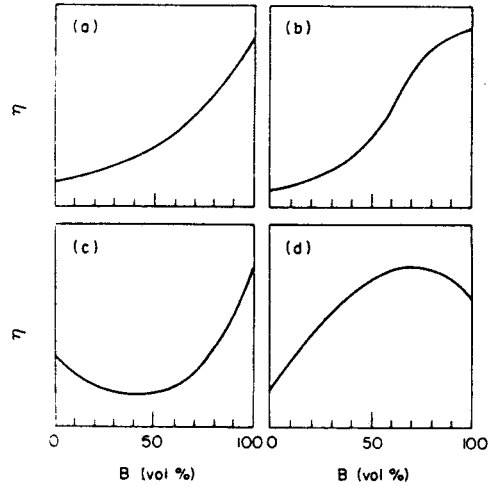


그림 18. Schematic summarizing various shapes of blend viscosity curve : (a) viscosity increases monotonically with blend composition ; (b) viscosity increases, exhibiting a S-shaped curve ; (c) viscosity goes through a minimum ; (d) viscosity goes through a maximum.[Han, 1981]

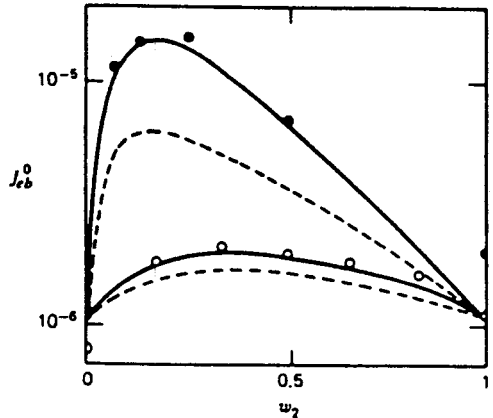


그림 19. Steady state compliance plotted against weight fraction of high molecular weight component w_2 for binary blends of polystyrenes : open circles, results with $M_1=125,000$ and $M_2=267,000$; closed circles, with $M_1=86,800$ and $M_2=500,000$; solid curves theoretical results from cubic blending law ; dotted curves from quadratic blending law.[from Ferry, 1980]

동방향으로 배향하는 경우

(d) Shear stress와 shear rate이 낮은 상태에서 droplet 사이에 강한 interaction이 있거나, 블렌드 morphology가 서로 interlocking 되어 있는 경우

블렌드의 유변물성은 제조방법에 따라서도 크게 변한다. 예를 들어 서로 섞이지 않는 PMMA와 PVAc를 용매에 녹여 균일한 용액을 얻은 후 freeze drying을 통해 블렌드를 제조하면 균일한 혼합상태를 유지한 블렌드를 얻게 되어

모든 조성에서 단일 T_g 를 얻게 된다. 그러나 상온에서 solvent casting을 하여 제조하면, 용매가 휘발되는 동안에 두 고분자간에 상분리가 일어나므로 불균일한 블렌드를 얻게 되고 두 개의 T_g 를 관찰하게 된다. [Markovitz, 1980]

그림 19는 분자량이 다른 두 종류의 PS를 블렌딩하였을 때 고분자량 PS의 무게분율에 따라 steady state compliance가 변하는 양상을 보인 것이다. 각 성분 단독으로 가지는 J_e^0 보다 블렌드의 J_e^0 가 높으며, 이것은 분자량 차이가 클수록 현저하다. 따라서 가공시 고분자 용융체의 탄성을 증가시키려면 소량의 고분자량 고분자를 첨가함으로써 가능하다.

2.11 용매(Solvent)와 농도

고분자를 용매에 녹이면 고분자와 용매 간의 interaction에 의해서 고분자 chain의 크기가 커지기도 하고(good solvent) 반대로 작아지기도 한다(poor solvent). 그러나 어떤 용매에서는 용융체에서와 똑같은 크기를 그대로 유지하게 되며, 이러한 용매를 θ -solvent라고 부른다[Flory, 1953]. 고분자 용액의 점도는 농도가 진해질수록 급격히 증가하지만 그 증가하는 양상이 용매에 따라 다르다(그림 20 참조).

농도가 c인 고분자 용액에서 용매의 점도를 η_s , 용액의 zero shear viscosity를 η_0 라고 할 때, $(\eta_0 - \eta_s)/\eta_s c$ 를 reduced viscosity(η_{red} 또는 $\bar{\eta}$)라고 하며, η_{red} 는 고분자의 농도에 따른 점도 증가를 나타낸다.

그림 20(a)에서는 solvent power가 클수록(즉 good solvent일수록) 동일한 농도에서 점도가 큰 것을 볼 수 있다. 이것은 good solvent 내에서는 chain dimension이 더 커져서 상대적으로 유동성 저하가 크기 때문이다. 그러나 이러한 plot에서 초기 기울기를 구하고 이를 이용하여 그림

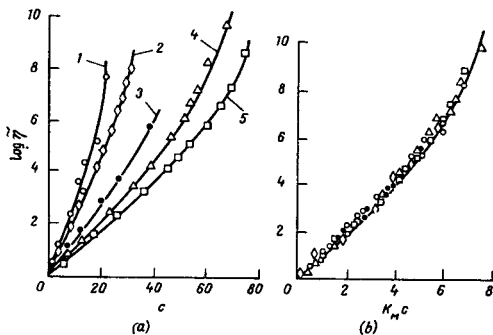


그림 20. The reduced viscosity of polystyrene(PS) in various solvents : (a) The dependence on the concentration for solutions of PS in (1) decalin, (2) toluene, (3) ethylbenzene/decalin(25 : 75), (4) CCl_4 , and (5) cyclohexane ; (b) Master curve for the reduced viscosity versus the reduced concentration of polymer solutions in various solvents. The symbols are the same as in (a). [Dreval et al., 1973]

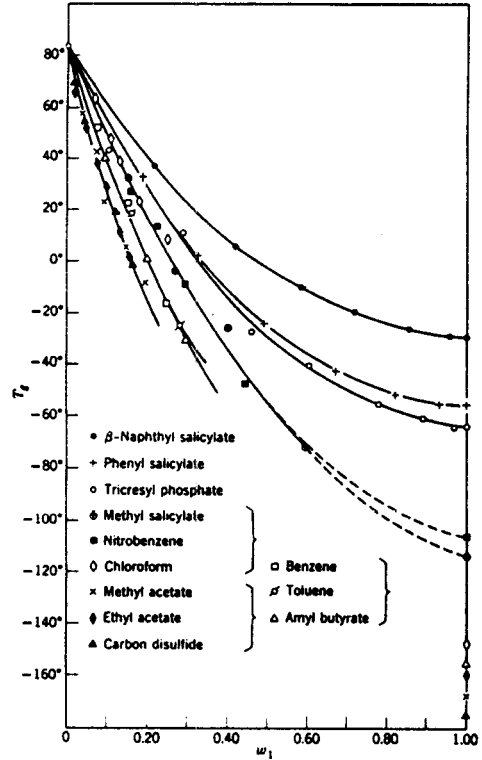


그림 21. Glass transition temperatures of PS solutions with various diluents of low molecular weight, plotted against weight fraction of diluent. The T_g for the undiluted polymer is somewhat lower than that usually accepted. [Jenkel and Heusch, 1953].

20(b)와 같이 $K_M C$ ($K_M = 2.3 \times$ 기울기)에 대하여 plot 하면 하나의 master curve를 얻게 된다.

그림 21은 용매의 농도가 증가함에 따라 용액 중의 free volume이 증가하게 되고 따라서 고분자 용액의 T_g 가 감소하는 것을 여러가지 용매에 대하여 plot한 것이다.

한편 고분자용액의 steady state compliance(J_e^0)는 고분자의 농도가 증가함에 따라 함께 증가했다가 어느 극대점을 지나서 다시 감소하게 된다. 이것은 아주 묽은 농도 범위에서는 chain entanglement의 영향이 감소하여 J_e^0 가 농도에 비례하고, entanglement가 많은 진한 용액에서는 J_e^0 가 농도의 제곱에 반비례하기 때문이다[Ferry, 1980 ; Homes et al., 1966]. Ninomiya는 고분자의 분자량이 클수록, 그리고 solvent power가 클수록 낮은 농도에서 maximum 값이 나타난다고 예측하였다[Ninomiya and Ferry, 1963 ; Holes et al., 1966].

고분자 용액의 농도와 분자량을 곱한 값(즉 cM_w)이 M_c 보다 크면, 고분자 용융체에서 $M_w > M_c$ 일 때와 마찬가지로, chain entanglement가 유동성에 영향을 미치게 된다. 따라서 이러한 조건에서는 고분자 용액 유변 특성이 용융

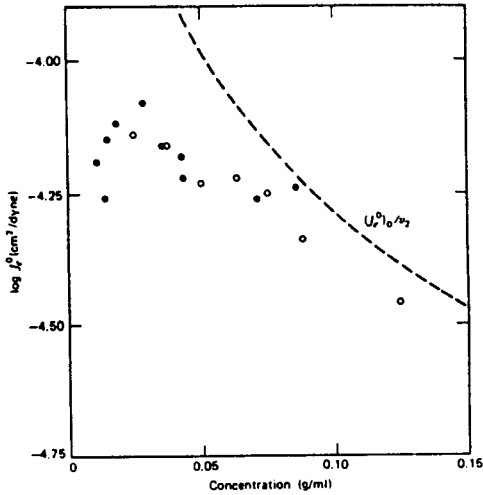


그림 22. Plot of steady state compliance against concentration for solutions of PS ($M_w=267,000$) in chlorinated diphenyl, in the lower concentration range where Jeo passes through a maximum. Open and black circles refer to solutions in solvents of different viscosities. [Holmes, et al., 1966]

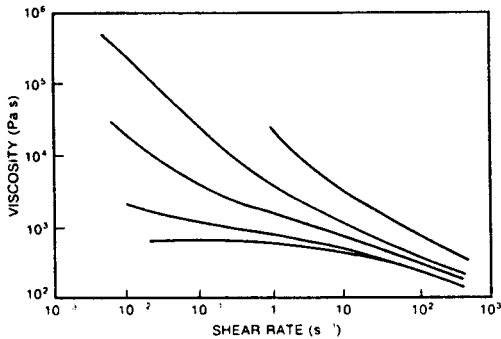


그림 23. viscosity versus shear rate for several loadings of TiO_2 in HDPE. The sharp increase in viscosity at low shear rates suggests the presence of a yield stress. From bottom to top, volume % = 0, 4, 13, 22, and 36. [Minagawa and White, 1976].

체의 제반 특성과 정성적으로 유사하다. [Park, 1986, 19 89]

2.12 보강재 (Filler)

고분자 수지는 유리섬유나, TiO_2 , $CaCO_3$, Carbon black 등의 무기물을 첨가하여 사용하는 경우가 많다. 이것은 기계적 물성을 증진시키거나 색깔 조절, 또는 전도성 조절 등 여러가지 물성을 개선시키고 동시에 제품의 원재료비를 낮추기 위해서이다. 무기물 filler를 첨가시키면 그림 23에서 보는 바와 같이 무기물의 함량이 증가할수록 점도가 상승하며, low shear rate에서 점도가 매우 높아서 yield stress가 있게 된다. 또한, filler가 첨가됨으로써 제

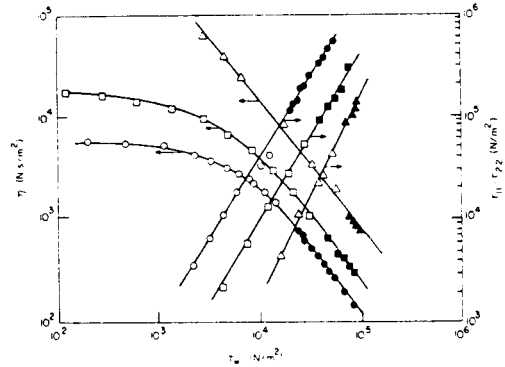


그림 24. Viscosity and first normal stress difference versus shear stress for polypropylene ($T=200^\circ C$) filled with $CaCO_3$, with and without isopropyl triisostearoyl titanate (TTS) coupling agent : (○, ●) Pure PP ; (△, ▲) PP/ $CaCO_3=50/50$ (by weight), (□, ■) PP/ $CaCO_3=50/50$ with TTS (1 wt %). Open symbols are the data obtained by a cone-and-plate instrument, and the closed symbols are the data obtained by a slit/capillary rheometer. [Han, 1981].

료의 modulus와 T_g 가 모두 상승하게 된다. 그러나, glass fiber와 같은 filler를 첨가했을 경우, glass fiber의 배향으로 인해 flow 방향과 그에 직각인 방향으로 물성이 과도하게 차이가 나지 않도록 fiber 분산에 유의해야 한다.

그림 24는 coupling agent의 역할을 보여준다. Filler를 50 wt %까지 첨가하더라도 coupling agent를 사용하여 고분자 matrix와 filler 사이의 접촉을 증진시키면, yield stress가 사라지고 low shear rate에서의 점도가 조금만 상승하게 되어 가공성과 물성을 동시에 만족시킬 수 있게 된다.

2.13 Suspension과 Emulsion

Newtonian 유체에 solid particle이 첨가되어 있는 suspension의 경우에는, 점도의 상승이 particle의 농도 뿐만 아니라 모양에도 크게 의존하게 된다(그림 25 참조). 이것은 particle의 모양에 따라 maximum packing fraction과 intrinsic viscosity가 바뀌고 농도-점도 관계식도 바뀌기 때문이다. Particle의 모양이 비대칭일수록 동일한 농도에서 점도 상승효과가 크고, fiber(rod)의 경우에 가장 큰 영향을 준다. 또한 glass fiber의 경우에도 aspect ratio가 클수록 점도를 많이 상승시킨다.

Suspension 중의 particle이 monodispersed sphere일 경우에는 sphere의 크기에 관계없이 suspension의 점도가 농도에만 의존한다. 또한 particle size 분포가 증가하면, 점도는 감소하게 된다(그림 26 참조).

많은 colloidal suspension에서 보이는 shear thinning 현상은 shear stress가 brown 운동보다 커져서 particle이 일정한 방향으로 배향하거나 찌그러지기 때문이다. 그런데 어떤 system에서는 shear thinning 후에 다시 shear thickening 현상이 나타나기도 하며(그림 27 참조), 이때 par-

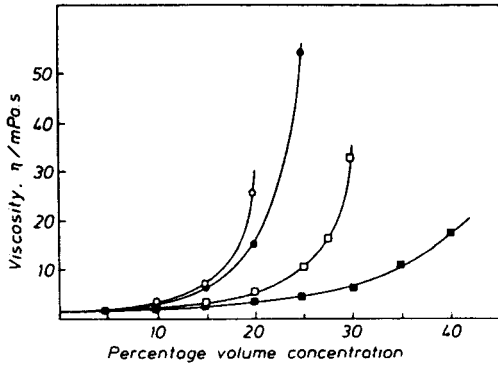


그림 25. Dependence of the viscosity of differently shaped particles in water on concentration at a shear rate of 300 sec^{-1} . [Clarke, 1967] : ■ spheres, □ grains, ● plates, ○ rods

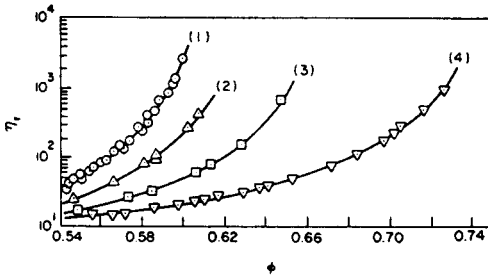


그림 26. Relative viscosity versus volume fraction for a low molecular weight polyisobutylene (exhibiting the Newtonian behavior, $\eta_0 = 20$ poise, at room temperature) suspended with glass beads having bimodal size distribution (small particle diameter, $d_s = 80 \sim 125 \mu\text{m}$; large particle diameter, $d_l = 210 \sim 250 \mu\text{m}$) : (○) monodispersed system, (Δ) $\phi_s = 0.25$, $d_s/d_l = 0.477$; (□) $\phi_s = 0.25$, $d_s/d_l = 0.313$; (◇) $\phi_s = 0.25$, $d_s/d_l = 0.138$. ϕ_s denotes the volume fraction of small particles in the suspension, and d_s/d_l is the particle size ratio. [Chong, 1971]

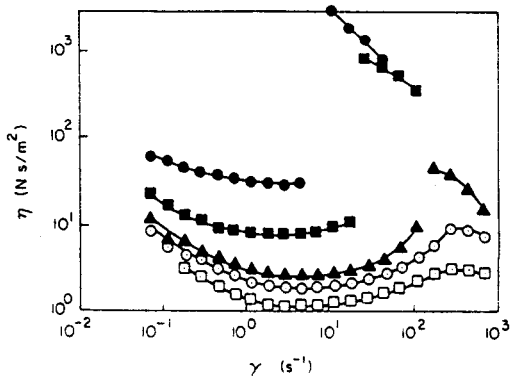


그림 27. Viscosity versus shear rate for diocetyl phthalate suspended PVC bead (vol %) : (□) 47, (○) 49, (Δ) 51, (■) 55, (●) 57. [Hoffman, 1972]

tical의 flow pattern이 ordered array에서 disordered array로 바뀌면서 점도 curve에 불연속선이 생긴다.

Emulsion은 suspension 중에서 solid particle 대신에 deformable particle이 들어 있는 경우라고 볼 수 있다. 따라서 suspension에서 보이는 대부분의 non-Newtonian 특성을 거의 그대로 보인다 [Windhab, 1991]. 다만, deformable particle이 들어 있기 때문에 solid particle이 들어 있는 suspension 보다 농도 의존성이 낮고, 점도도 낮다 [Barnes, 1985].

3. 맺는 말

이상에서 살펴 본 바와 같이 고분자 재료는 그 화학 구조와 조성 뿐만 아니라 분자량, 분자량 분포, morphology나 첨가제 등 여러가지 인자에 따라서 물성이 매우 광범위하게 변한다 [Janeschitz-Kriegl, 1983; Sperling, 1981]. 용도에 알맞은 고분자의 설계, 제조, 가공 및 성형을 위해서는 이들 인자와 유변물성과의 관계를 잘 이해하고 응용할 수 있어야 한다 [Han, 1976; Collyer, 1988; Dealy and Wissbrun, 1990; Schramm, 1981; Tanner, 1985].

본 강좌에서는 유변 물성에 중요한 영향을 미치는 몇 가지 인자에 대하여 살펴 보았으나, 지면 관계상 대표적인 예들을 선별하여 보이는 것에 불과하였다. 여기서 다루지 못한 많은 부분이나 깊은 내용은 rheology에 관련된 좋은 서적이 많이 있으므로 참고하기 바란다 [Bohme, 1987; Brydson, 1981; Kaelble, 1971; Larson, 1988; Panton, 1984; Tao, 1991].

다음 편에서는 지금까지 논의된 내용을 기초로, 실제로 rheometry 결과가 어떻게 제품개발이나 문제 해결에 응용 되는가를 예를 들어 보이고자 한다.

참 고 문 헌

1. H. A. Barnes, J. F. Hutton, and K. Walters. "An Introduction to Rheology". Elsevier, 1989.
2. G. C. Berry and T. G. Fox. *Adv. Polym. Sci.*, **5**, 261 (1968).
3. G. Bohme. "Non-Newtonian Fluid Mechanics", North-Holland, 1987.
4. J. A. Brydson. "Flow Properties of Polymer Melts". 2nd ed., George Godwin Ltd., 1981.
5. E. Castiff and A. V. Tobolsky. *J. Colloid Sci.*, **10**, 375 (1955).
6. E. Castiff and A. V. Tobolsky. *J. Polym. Sci.*, **190**, 111 (1956).
7. J. S. Chong, et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, **15**, 2007 (1971).
8. A. Ciferri. "Liquid Crystallinity in Polymers: Principles and Fundamental Properties". VCH Publishers, NY, 1991.
9. B. Clarke. *Trans. Inst. Chem. Eng.*, **45**, 251 (1967).
10. A. A. Collyer and D. W. Clegg, eds., "Rheological Measure-

- ment", Elsevier Applied Science, 1988.
11. J. M. Dealy and K. F. Wissbrun, "Melt Rheology and Its Role in Plastics Processing. Theory and Application". Van Nostrand Reinhold, 1990.
 12. M. Doi and S. F. Edwards, "The Theory of Polymer Dynamics", Oxford University Press, 1986.
 13. V. E. Dreval, A. Ya. Malkin, and G. O. Botvinnik, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **11**, 1110 (1973).
 14. J. D. Ferry, "Viscoelastic Properties of Polymers", 3rd ed. John Wiley & Sons, 1980.
 15. P. J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry", Cornell Univ. Press, 1953.
 16. P. J. Flory and G. Ronca, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **54**, 289, 311 (1979).
 17. K. Fujino, K. Senshu, and H. Kawai, *J. Colloid Sci.*, **16**, 411 (1961).
 18. W. W. Graessley, *J. Chem. Phys.*, **47**, 1947 (1967).
 19. W. W. Graessley, *Adv. Polym. Sci.*, **16**, 1 (1974).
 20. C. D. Han, "Multiphase Flow in Polymer Processing", Academic Press, 1981.
 21. C. D. Han, "Rheology in Polymer Processing", Academic Press, 1976.
 22. R. L. Hoffman, *Trans. Soc. Rheol.*, **16**, 155 (1972).
 23. L. A. Holmes, K. Ninomiya, and J. D. Ferry, *J. Phys. Chem.*, **70**, 2714 (1966).
 24. H. Janeschitz-Kriegl, "Polymer Melt Rheology and Flow Birefringence", Springer-Verlag, NY, 1983.
 25. E. Jenkel and R. Heusch, *Kolloid-Z.*, **130**, 89 (1953).
 26. D. H. Kaelble, "Physical Chemistry of Adhesion", Wiley Interscience, 1971.
 27. R. G. Larson, "Constitutive Equations for Polymer Melts and Solutions", Butterworth Publishers, 1988.
 28. J. Mark, A. Eisenberg, W. Graessley, L. Mandelkern, and J. Koenig, "Physical Properties of Polymers", American Chemical Society, Washington, D. C., 1985.
 29. H. Markovitz, "Linear Viscoelasticity. An Introduction", Carnegie Mellon Univ., Lecture note, 1980.
 30. N. G. McCrum, *J. Polym. Sci.*, **34**, 355 (1959).
 31. N. Minagawa, and J. L. White, *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 501 (1976).
 32. M. Nakatani, K. Iijima, A. Suganuma, and H. Kawai, *J. Macromol. Sci. (Phys.)*, **B2**, 55 (1968).
 33. L. E. Nielsen, "Mechanical Properties of Polymers", Reinhold, New York, 1962.
 34. K. Ninomiya and J. D. Ferry, *J. Colloid Sci.*, **18**, 421 (1963).
 35. J. S. Noland, N.-C. Hsu, R. Saxon, and J. M. Schmitt in "Multicomponent Polymer Systems", Advances in Chemistry Series, 99, 15, ACS (1971).
 36. R. L. Panton, "Incompressible Flow", John Wiley & Sons, 1984.
 37. S. P. Papkov, V. G. Kulichikhin, V. D. Kalmykova, and A. Ya. Malkin, *J. Polym. Sci. : Polym. Phys. Ed.*, **12**, 1753 (1974).
 38. J. O. Park, "Viscoelastic Behavior of Polystyrene in a Good Solvent and in a Theta Solvent", Ph. D. Dissertation, Carnegie Mellon Univ., 1986.
 39. J. O. Park and G. C. Berry, *Macromolecules*, **22**, 3022 (1989).
 40. J. O. Park and S. H. Jang, *J. Polym. Sci. : Polym. Phys. Ed.*, **30**, 723 (1992).
 41. J. O. Park, *Polym. Sci. Tech.*, **5**(3), 275 (1994).
 42. D. R. Paul and S. Newman, "Polymer Blends", Vol. 1 & 2, Academic Press, NY, 1978.
 43. D. J. Plazek and V. M. O'Rourke, *J. Polym. Sci.*, **A2**, 9, 209 (1971).
 44. R. S. Porter and J. F. Johnson, *Rheol. Acta*, **7**, 332 (1968).
 45. Rheometrics, Inc., Applications Note, 3; Seminar Notes.
 46. Rheometrics, Inc., "Understanding Rheological Testing", 1990.
 47. K. Schmieder and K. Wolf, *Kolloid-Z.*, **127**, 65 (1952).
 48. G. Schramm, "Introduction to Practical Viscometry", Gebrüder Haake GmbH, 1981.
 49. L. H. Sperling, "Introduction to Physical Polymer Science", 2nd ed., John Wiley & Sons, 1992.
 50. R. I. Tanner, "Engineering Rheology", Oxford University Press, 1985.
 51. R. Tao, ed., "Electrorheological Fluids: Mechanisms, Properties, Structure, Technology and Applications", Proceedings of the International Conference, USA, Oct. 1991.
 52. G. V. Vinogradov and A. Ya. Malkin, "Rheology of Polymers", Translated by Beknazarov, A., Mir Publishers, 1980.
 53. M. L. Williams, R. F. Randel, and J. D. Ferry, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3701 (1955).
 54. E. Windhab, *Rheology*, **1**, 17 (1991)