

준희박과 농축용액에서 약간의 유연성을 갖는 막대형 고분자의 다분산성이 회전확산과 점도에 미치는 영향

정성은* · 이영철 · 정인재

한국과학기술원 화학공학과
*삼성종합기술원 소재부품 4실
(1989년 8월 14일 접수)

The Effect of Polydispersity on Rotational Diffusivity and Viscosity of a Slightly Flexible Rod-Like Polymer in Semidilute and Concentrated Solutions

Seong Eun Chung*, Young Chul Lee and In Jae Chung

Department of Chemical Engineering., KAIST, P.O. Box 131, Dongdaemun, Seoul, Korea.

*Samsung Advanced Institute of Technology, P.O. Box Suwon 111, San #14, Nong Seo Ri,
Kihung Eup, Yongin Gun, Kyung Ki Do, Korea.

(Received August 14, 1989)

요 약

준희박과 농축용액에서 약간의 유연성을 갖는 강성막대형 고분자의 회전확산계수와 zero shear rate 점도를 예측하기 위해 한정된 강성 사슬모델이 제시되었다. 본 연구에서는 이 제시된 모델을 분자량 분포를 갖는 다분산계로 확장시켰다. 분자들의 분자량 분포(M_w/M_n)와 분포함수를 알 수 없기 때문에 해당분자에 가장 적당한 분자량 분포와 함수를 취하였다. 만약 이것들을 알고 있다면 제시된 모델로 회전확산계수와 zero shear rate 점도 등과 같은 인자들을 예측할 수 있었다. 단분산계의 경우와 같이 다분산계에서도 회전확산계수의 평균분자 윤곽길이 의존도는 L^{-7} 에 비례하는 것으로 나타났다. Doi와 Edwards의 튜브 모델에 의한 L^{-9} 과 다른 이유는 분자들의 거동을 관찰하기 위해 임의로 선정된 하나의 막대형 고분자운동을 제약하는 정도가 심하지 않았으며 따라서 제약 완화시간도 훨씬 짧았기 때문이다. 더구나 점도와 회전확산계수가 단분산계에서는 정성적으로 일치한데 반하여 분자량 분포를 고려한 다분산계에서는 더욱 정량적인 일치를 나타내었다. 이 모델을 기준으로 하여 분자들의 길이와 종류에 관계없이 하나의 master curve를 그릴 수 있었다.

Abstract—A confined stiff chain model was developed to predict the rotational diffusion coefficient of a slightly flexible rigid rod-like polymer in semidilute and concentrated solutions. In this work this model was extended to a polydisperse system to observe the effect of polydispersity. Because polydispersity index and molecular weight distribution function were unknown, their plausible values were selected and used. If they were known, this model could be used for the prediction of parameters. Rotational diffusion coefficient turned out to be proportional to L^{-7} for a polydisperse as well as a monodisperse system where L was average contour length of molecules. It was different from proportionality to L^{-9} predicted by the tube model of Doi and Edwards because the constraint on a test rod was not severe and disengagement time was much shorter than that given by the tube model.

While the theoretical values of viscosity and diffusivity were qualitatively consistent with experimental data for monodisperse system, they could be fitted quantitatively by considering polydispersity effect for polydisperse system. Our model obtained a master curve consistent with all data irrespective of molecular length and species

Keywords: semiflexible rod-like polymer/rotational diffusivity/viscosity/polydispersity effect

서 론

대부분 많은 고분자들은 유연하며 random coil 구조를 이루고 있으나 어떠한 고분자는 유연하지 않고 강성 막대형과 같은 끝은 사슬구조를 갖고 있다. 이러한 고분자 용액(유방성 액정인 경우)의 농도가 어떤 값 이상일 때 일정한 방향으로 분자 배향성을 갖은 비등방성 또는 액정상이 나타나는 것으로 알려져 있다. 가장 간단한 액정형태는 분자들이 규칙적인 위치를 갖지 않고 분자의 긴 축을 따라 평행하게 자발적으로 나열되어 있어 배향성이 높은 네마틱형이다. Onsager[1]에 따르면 막대형 고분자들은 농도가 $c_i = 4.253/dL^2$ 이하일 때는 등방성이고 $c^* = 16/\pi dL^2$ 일 때는 등방성상이 불안정하게 되고 $c_n = 5.74/dL^2$ 이상에서는 네마틱상이 된다. 여기서 L 과 d 는 각각 막대 길이와 지름이고 c 는 단위 부피당 고분자의 수이다.

막대형 고분자의 거동을 나타내는 중요한 성질들은 회전확산계수(rotational diffusion coefficient : D_r), 분자들이 방향성을 갖기 시작하는 고분자의 임계농도(c^*), 그리고 배향성 정도를 나타내는 매개변수(orientational order parameter : S) 등이다. 이러한 성질 중에서 가장 중요한 것은 회전확산계수인데, 이는 점도 등의 유변학적 성질들과 유사성을 갖기 때문이다. 회전확산계수는 분자량(molecular weight), 윤곽길이(contour length : L), 분자량 분포(polydispersity index), 막대길이와 지름과의 축비(L/d), 고분자 농도(c)와 고분자 주사슬의 유연성, 그리고 고분자와 용매와의 수력학적 관계와 같은 여러가지 요인들의 영향을 받는다. 그래서 본 연구에서는 고분자 사슬의 유연성, 분자량, 분자량 분포, 축비의 농도 등과 같은 기본적인 요소들의 영향을 고려하여 준희박 또는 농축용액에서 회전확산계수를 예측하고 점도를 구하려고 한다.

Fig.1에서 보여주는 바와 같이 지름 D 인 원통형 튜브 안에서 머무르는 지름이 d 이고 윤곽길이 L 인 고분자 사슬의 운동을 나타내는 "한정된 강성 사슬모델(confined stiff chain model)"을 제안한다. 이 튜브는 주어진 고분자에 따라 일정한 지름과 길이를 가지며 한정된 사슬의 운동 때문에 시간에 따라 그 위치가 변화

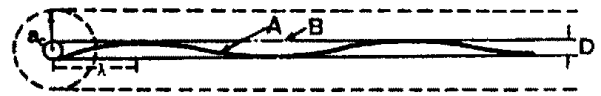


Fig. 1. Confined stiff chain model.

- A : confined chain
- B : cylindrical rigid tube
- λ : constraint release length
- a_c : jump frequency length
- D : diameter of cylindrical tube

한다고 가정한다. 여기서 제한 완화길이(constraint release length) 또는 약간의 유연성 사슬의 유효확산 길이라 불리우는 새로운 매개변수 λ 가 약간의 유연성을 갖는 고분자의 회전확산계수에 미치는 유연성의 영향을 알아보기 위해 도입된다.

이 론

1. Doi-Edwards 튜브모델

용액 내 선정된 하나의 막대형 고분자를 시험막대라고 하는데 Doi와 Edwards[2-4]는 이 시험막대가 확산에 의해 윤곽길이 L 만큼 이동하여 전 튜브를 빠져나가므로서 그 제한이 완화된다는 튜브모델을 제시하였다. 이 모델에 따르면 튜브의 축방향의 병진운동에 의해서 주로 회전확산이 일어나고 확산길이는 고분자의 농도에 의해서는 거의 영향을 받지 않는 것으로 생각된다. 이러한 과정에서 제약 완화시간(disengagement time)은 축 방향의 길이 L 만큼 움직이는데 요하는 시간으로 측정된다. 회전확산계수 D_r 에 대한 최종적인 결과로써 다음과 같이 쓸 수 있다:

$$D_r = D_{r0}/c^2 L^2 \cdot \left(\frac{4}{\pi} \int_0^{\pi} f(\mathbf{u}; t) f(\mathbf{u}'; t) \sin(\mathbf{u}, \mathbf{u}') d^2 \mathbf{u} d^2 \mathbf{u}' \right)^{-2} \quad (1)$$

여기서 $\sin(\mathbf{u}, \mathbf{u}')$ 의 괄호 안은 \mathbf{u} 와 \mathbf{u}' vector의 사이각을 나타내고 $f(\mathbf{u}; t)$ 는 시험막대의 분포함수를 나타내며, D_{r0} 는 제약이 없는 회전확산계수[5, 6]이고 다음과 같이 표시된다:

$$D_{r0} = \frac{3k_b T \ln(L/d)}{\pi \eta_s L^3} \quad (2)$$

2. 한정된 강성 사슬모델

점탄성(viscoelasticity), 동적 Kerr 효과와 동적 광산란(dynamic light scattering) 등과 같은 실험결과 값들은 막대형 고분자의 운동에 대한 튜브모델을 뒷받침하고 있다. 그렇지만 다른 주요한 성질들, 특히 회전 확산계수[7-10]에 대해서는 정량적으로 이론치와 커다란 차이가 있음을 나타내고 있다. 특히 분자의 유연성은 이러한 차이를 일으키는 결정적인 요인으로 간주되고 있다. 실질적으로 액정 고분자는 완전히 곧은 막대형이 아니고 유연성을 가지므로 실제 강성 고분자의 동적인 특성을 해석하기 위해 유연성을 고려한 더 나은 이론을 개발할 필요가 있다.

운곽길이 L과 지름 d를 갖는 강성 고분자 사슬은 지름 D를 갖는 매우 긴 원통형 튜브에 의해 고립되어 있다고 가정하자. 원통형 지름 D는 임의적이며 나중에 결정한다. 확산과정은 두 단계의 운동으로 되어진다고 생각된다: 선정된 시험막대가 축 방향에 따라 제한 완화길이 λ만큼 튜브 밖으로 확산되고, (a_c/L)만큼 축 수직방향으로 회전한다. 이 때 제한 완화길이는 운곽길이 L보다 작다. 점프 빈도길이(jump frequency length)라고 불리는 튜브의 반경 a_c는 고분자농도, 제한 완화길이와 분자질서분포(the distribution of molecular ordering)의 함수라고 할 수 있다. 튜브 반경 a_c에 대한 계산은 확실히 밝혀야 할 매우 중요한 문제로서 다음과 같이 표시된다[11]:

$$a_c = 1/\pi c \lambda L \rho_f \quad (3)$$

여기서 ρ_f는 고분자들이 같은 방향으로 배향함으로써 튜브의 평균 지름이 커지는 튜브팽창(tube dilation)의 효과를 나타낸다[12]. 또한 제한 완화길이 λ는 회전 확산계수를 계산하는데 무척 중요하다. 튜브 반경 a_c는 농도에 반비례하는데 네마틱상이 시작되는 농도 c_n에 도달하면 일정한 값 a_s에 도달한다. 그리하여 제안된 모델에서 사슬 요동과 튜브지름으로부터 제한 완화길이 λ를 다음과 같이 쓸 수 있다[11]:

$$\lambda = 2a_s / \sin(\cos^{-1} \mathbf{u} \cdot \mathbf{n}) > = 2a_s / <\sin \theta> \quad (4)$$

여기서 θ는 방향 벡터와 고분자 사슬축과의 각도이다 [13]. 윗 식에 (3)식을 대입하여 정리하면 다음과 같이 쓸 수 있다[1]:

$$\lambda = (2dL/5.714 \rho_f^2 \pi <\sin \theta>)^{1/2} \quad (5)$$

여기서 ρ_f²=0.497로 농도 c_n일 때의 ρ_f 값이다. λ 값을 정확하게 구하기 위해서는 Onsager[1]의 Helmholtz 자유에너지를 최소화함으로써 결정된 평형분포 함수를 이용하여 윗식의 평균<sin θ>를 얻은 후 구하면 된다.

3. 회전확산계수

제한된 분자는 다른 어떠한 제약이 없을시에 원통형 튜브 안에서 자유로이 움직일 수 있으나 reptation 운동으로 인한 확산과정에 의해 그의 위치를 변화한다. 분자는 원래의 원통형 강성튜브를 λ만큼 벗어난 후 회전하고, 새로이 형성된 튜브에 제한을 받는다고 하면 제약 완화시간(T) 동안 a_c/L 양만큼 회전할 것이다. 점프 빈도(1/T)를 갖는 제약의 연속적인 완화는 사슬을 확산하도록 한다. 여기서 λ의 범위에서 제한된 사슬의 병진운동에 필요한 제약 완화시간은 다음과 같이 계산될 수 있다:

$$T = \lambda^2 / 2D_t = 2\lambda^2 / 3D_{r0} L^2 \quad (6)$$

$$D_t = 1/2 \cdot D_r^2 = 3/4 \cdot D_{r0} L^2 \quad (7)$$

위 관계는 기본적인 확산이론에 의해 정당함이 증명된다[14].

그래서 회전확산계수 D_r는 점프빈도(1/T)와 평균 제곱거리(a_c/L)²에 의해 다음과 같이 계산될 수 있다:

$$D_r = (a_c/L)^2 / T = \frac{T \ln(L/d)}{\xi^2 c^2 \eta_s d^2 L^2} \quad (8)$$

여기서 ξ=2.47433×10¹⁶[°K/erg]이다. 이 값은 <sin θ>값을 구한 후 상수항을 정리하여 계산된 값이다.

4. Zero shear rate 점도

Zero shear rate 점도 η₀는 직접적으로 회전확산계수와 밀접한 관계가 있다. Doi[12]는 다음과 같은 수식으로 나타내었다:

$$\eta_0 \propto c k_b T / D_r \quad (9)$$

η₀는 농도에 따른 실험치와 비교해 보았을 때 η₀의 형태가 정성적으로 잘 일치하였으나 실험값들 보다 컸다. 그래서 본 연구에서는 보정인자 ξ를 사용하여 이런 편차를 보정하였다. 이러한 경우 zero shear rate 점도 η₀는 다음과 같이 나타낼 수 있다:

$$\eta_0 = c k_b T / 6D_r \xi \quad (10)$$

5. 회전확산계수에 대한 다분산성 (polydispersity)의 영향

합성된 고분자는 같은 사슬길이를 갖는 다분산이 아니라 여러가지의 길이를 갖는 다분산 분자들로 이루어져 있다. 다분산 효과는 유연성 또는 강성 고분자 등 모든 고분자 용액 및 용융의 유변학적인 성질 규명에 중요한 문제이다. 매우 높은 분자량 성분이 조금만 있어도 유변학적인 성질들에는 상당한 변화가 있을 수 있다[15, 16]. 결과적으로 운동론에서 분자량 분포를 고려하면, 단분산 이론을 다분산계로 확장하는 것은 자연스러우며 필수적이다. 유연성 고분자에 대한 다분산성의 영향은 많은 문헌들에 이론과 실험적인 관찰들이 나타나 있다[15, 17, 18]. 다른 한편으로는 강성 막대형 고분자계에 대해 기본적인 단분산 이론의 확장에 불과하고 단지 zero shear rate 점도만을 정성적으로 언급되어졌을 뿐이다[19, 20].

본 연구에서는 단분산 고분자계에서 사용했던 "한정된 강성 사슬모델"과 연관을 지어본다. 막대형 고분자가 서로 다른 윤곽길이에도 불구하고 같은 지름(d)을 갖는다고 본다. 계를 더욱 간단히 하기 위해 이외의 모든 조건과 가정이 단분산계와 같다고 생각한다. 이 모델을 기준으로 주위 막대들에 대한 유효수 $N_i(a_i)$ 는 다른 길이의 막대가 존재함으로써 변화될 수 있다:

$$N_i(a_i) = \pi a_i \lambda_i \sum c_m L_m \rho_{im} \quad (11)$$

$$\rho_{ij} = 4/\pi \cdot \int f_i(\mathbf{u}; t) f_j(\mathbf{u}'; t) \sin(\mathbf{u}, \mathbf{u}') d^2 \mathbf{u} d^2 \mathbf{u}' \quad (12)$$

이고 c_i 와 $f_i(\mathbf{u})$ 는 각각 길이 L_i 를 갖는 i 성분 고분자 막대들의 농도와 방향성 분포함수를 나타낸다. 그리고 등방성계에서는 점프 빈도길이 a_i 는 식 (11)를 $N_i(a_i)=1$ 로 놓았을 때 계산될 수 있다:

$$a_i = 1/(\pi \lambda_i \sum c_m L_m) \quad (13)$$

제한 완화길이 λ_i 를 계산하기 위해서는 네마틱상이 시작되는 농도(c_n)에서 튜브 확장효과가 나타낼 때 ρ_{ij} ($=\rho_{ij}^0$)를 한정된 강성 사슬 안에서 계산한다. 이 농도에서 한정된 강성 사슬은 강성튜브 안에 있고 마치 액정상에 있는 것 같이 임의의 네마틱장에 의해 영향을 받는다. Lekkerkerker 등[21]은 두 개의 길이가 다른 Onsager의 적분식을 풀기 위해 수치적으로 식 (12)와 같은 적분식에 대해 Legendre 함수로 전개하였다. 그렇지만 이런 방법으로 계산하기란 무척 힘들고 지루한

과정이기 때문에 최종적인 ρ_{ij} 의 값은 0.565로 별차이가 없으므로 분자 길이에 관계없이 Onsager의 결과값 $\rho_{ij} = 0.565$ 를 사용하도록 한다. 식 (11)을 i 성분에 대해 표시하면 다음 식이 얻어진다:

$$\lambda_i = (2dL_i/5.714\rho_i^0\pi\langle \sin\theta \rangle)^{1/2} \quad (14)$$

i 성분이 순수한 상태에 있다고 하여 λ_i 를 구하여도 무리가 없을 것으로 간주하여 네마틱상이 시작되는 농도 $c_n = 5.714/dL^2$ 에서 다분산계에서와 같이 Onsager[1]의 평형분포함수를 이용하여 $\langle \sin\theta \rangle$ 을 구하면 변수값에 따라 변하는 값이 아닌 확정된 λ 값을 구한다.

시험막대 자체가 움직여 이전의 제약으로부터 벗어나거나 또는 이 막대 주위의 제약하는 막대가 움직여서 시험막대를 얽매이지 않으면 시험막대는 제약으로부터 완화된다. 이러한 두 경우는 독특한 확산과정인데, 이중 한단계는 시험막대와 이 막대 주위에 있는 제한막대의 크기에 의해 결정된다. 시험막대의 길이를 L_i 라 할 때, 제한막대의 길이가 시험막대의 길이보다 짧으면 제한막대의 확산으로 인한 완화가 일찍 일어나고 후자의 경우가 생긴다. 그리고 역으로 시험막대의 길이가 제한막대의 길이보다 짧으면 시험막대가 먼저 완화하여 전자의 경우가 생긴다. 그래서 시험막대가 기본적으로 회전하는데 요하는 평균시간 $\bar{\tau}_i$ 는 다음과 같이 쓸 수 있다[19]:

$$\bar{\tau}_i = \sum_{j>i} \tau_j p_j + \tau_i \sum_{j<i} p_j \quad (15)$$

여기서 p_j 는 j 형 막대의 확률이고 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$p_j = \frac{c_j L_j}{\sum c_m L_m} \quad (16)$$

여기서 τ_j 는 j 형 막대가 거리 λ_j 만큼 확산하는데 요하는 시간이며, 다음과 같이 표시된다:

$$\tau_j = \lambda_j^2/2D_{vj} = \lambda_j^2/D_{vj}^0 = \frac{2\lambda_j^2}{3D_{vj}^0 L_j^2} \quad (17)$$

여기서 D_{vj} 는 희박 용액에서의 i 형 막대의 회전확산계수이다. 식 (15)에서 첫번째 항은 제한막대 확산에 의한 완화시간이고 두번째 항은 시험막대 확산에 의한 완화시간이다. 준희박과 농축용액에 대한 i 형 막대의 회전확산계수 D_{vi} 는 다음과 같다:

$$D_{vi} = (a_i/L_i)^2/\bar{\tau}_i \quad (18)$$

식 (13)과 (15)에서 a_i 와 $\bar{\tau}_i$ 를 윗식에 대입하고 평균

윤과 길이 L_i 는 log 항에서도 \bar{L} 로 대치하여도 그 사이는 무시할 수 있으므로 식 (18)를 다시 표현하면 다음과 같다:

$$D_{r_i} = \frac{\xi c \bar{L} d^2 L_i^3 \eta_s}{T \ln(\bar{L}/d) \cdot \left(\sum_i c_i L_i^3 \right) \left(L_i \sum_i c_i L_i \right)^{-1}} \quad (19)$$

여기서 $\bar{L} = 1/c \sum c_m L_m$ 이다.

6. 혼합법칙

Doi와 Edwards[2, 3]에 따르면 모든 분자들의 각 성분이 응력(stress)에 기여하므로 다분산계에서의 전 응력(total stress)은 각 성분 응력의 선형적인 합이 된다:

$$\sigma^{mix} = \sum_i \sigma_i \quad (20)$$

그래서 다분산의 점도는 이미 회전확산계수로부터 얻은 각 성분의 점도의 합과 같다고 하여 다음식을 얻는다:

$$\eta \propto \sum_i c_i k_b T / D_{r_i} = c k_b T / \bar{D}_r \quad (21)$$

여기서 c 는 단위부피당 막대들의 총 수이고 \bar{D}_r 는 등방성계에서 강성막대들의 회전확산계수의 평균값이다. 이러한 사실로부터 $1/\bar{D}_r$ 는 식 (19)에 의해 다음과 같이 쓸 수 있다:

$$1/\bar{D}_r = \frac{\xi c^2 \bar{L} d^2 \eta_s}{T \ln(\bar{L}/d)} \left\{ (\bar{L}^3)^2 - \frac{1}{c^2} \sum_i c_i L_i^3 \sum_i c_i L_i \right. \\ \left. (L_i^3 - L_i^2) \right\} \quad (22)$$

여기서 $\bar{L}^3 = 1/c \cdot \sum c_i L_i^3$ 이다.

Zero-shear rate 점도는 식 (21)과 식 (22)에 의해 다음과 같이 쓸 수 있다:

$$\eta_0 = \frac{\xi c^3 \bar{L} d^2 \eta_s k_b}{\zeta \ln(\bar{L}/d)} \left\{ (\bar{L}^3)^2 - \frac{1}{c^2} \sum_i c_i L_i^3 \sum_i c_i L_i \right. \\ \left. (L_i^3 - L_i^2) \right\} \quad (23)$$

여기서 ζ 는 식 (10)에서와 같이 편차를 보정하기 위한 보정인자이다.

결과 및 고찰

1. 실험치와 이론치의 비교.

막대형 고분자의 다분산성 효과에 대한 분자이론과 실험값들을 비교한 연구가 거의 없다. 그러나 강성 사

슬모델로 단분산 고분자계의 \bar{D}_r 값을 구한 연구는 보고된 바 있다[11]. 본 연구에서는 한정된 강성 사슬모델을 이용하여 다분산계의 \bar{D}_r 과 η_0 를 구하려고 한다.

유변학적인 성질들을 분석하기 위해서는 분자량 분포(polydispersity index)와 분자량 분포함수(molecular weight distribution function)를 알 필요가 있다. Poly(p-phenyleneterephthalamide) (PPTA)의 다분산계에 대해 Arpin과 Strazielle[22] 등이 gel permeation chromatograph(GPC)를 가지고 연구하였다. 이것이 막대형 고분자의 다분산성을 실험적으로 연구한 유일한 것이다.

Poly(γ -benzyl-L-glutamate) (PBLG)는 이온부가 중합반응에 의해 합성되었으므로 좁은 분자량 분포를 갖으며 대략 1.3 범위 안에서 얻어진다[23]. 이러한 사실을 기준으로 단분산의 경우에서 보여주는 \bar{D}_r 과 η_0 를 다분산계로 확장시켰다. 본 연구에서 이론과 비교한 실험치는 기존에 발표된 논문들[7, 25]에서 인용하였다.

2. 분포함수

Schulz 분포함수를 분자량 분포의 영향을 나타내는 함수로 사용한다. 빈도함수 $F(r)$ 은 분자 크기 r 의 분율로서 다음과 같이 표시된다.

$$F(r) = \frac{[(K+1)^r / r_w]^K \cdot \exp(- (K+1)r / r_w)}{r \Gamma(K)} \quad (25)$$

여기서 $K=1/[(r_w/r_n)-1]$ 이고 $r=M/m_0$ 이다. 또한 r_n 과 r_w 는 각각 수평균과 중량평균을 기준으로 하는 중합 정도를 나타내고 M 과 m_0 는 분자량과 반복단위의 분자량을 나타낸다. Fig. 2는 분자량 분포가 1.04이고 r_w 가 685이며 이에 대응되는 중량평균 분자량이 150000일 때 Schulz 분포함수를 나타낸다.

3. 회전확산계수에 대한 분자량 분포의 영향

Zero와 Pecora[7]의 동적 광산란 방법으로 측정된 분자량이 각각 150000, 170000 그리고 210000인 PBLG가 dichloroethane에 녹아있을 때 회전확산계수를 Fig. 3에서 Fig. 5까지 나타내었다. 분자량 분포가 증가함에 따라 \bar{D}_r 는 점차로 감소한다. 이 때 분자량 분포는 실험치에 맞게 선택한 것이다. 선택된 분자량 분포는 이온부가 중합에서 기대했던 것과 같은 작은 값이며, 분자량이 증가함에 따라 점차로 증가한다. 이러한 PBLG 분자들의 분자량 분포는 각각 1.04, 1.055와 1.07이다. 이런 사실로부터 분자량 분포값을 정확하게

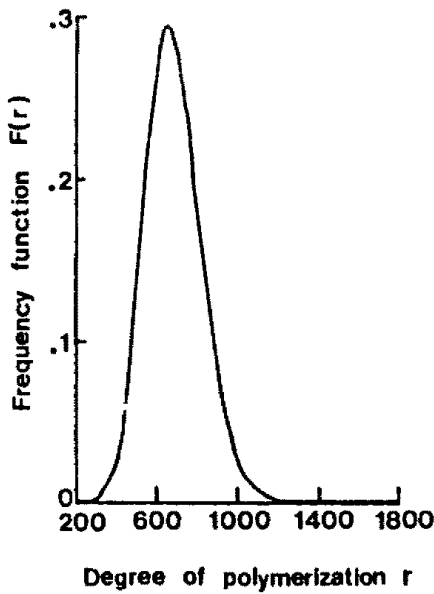


Fig. 2. Schulz distribution function.
Frequency function $F(r)$ vs. degree of polymerization r with $r_w = 685$ corresponding $M_w = 150000$

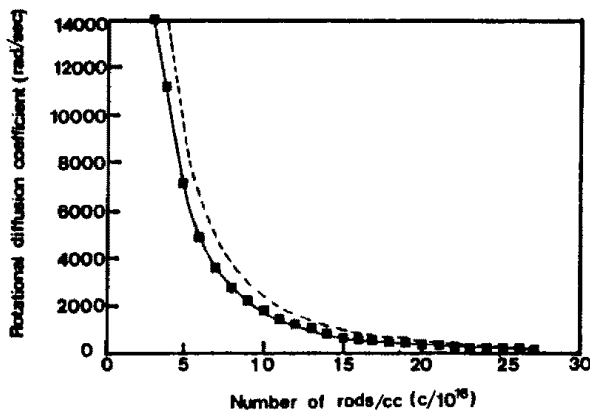


Fig. 3. Rotational diffusion coefficient of PBLG with $M_w = 150000$ and polydispersity index 1.04 in dichloroethane.
----: Monodisperse system, Equation (8)
—: Polydisperse system, Equation (22)
■: Experimental data

알지 못하더라도 어느 정도는 납득할 만한 값을 정할 수 있다고 생각한다.

4. Zero-shear rate 점도에 대한 분자량 분포의 영향

Hermans[24]가 모세관 점도계와 Couette 형 점도계로 측정된 분자량이 다른 세 가지의 PBLG를 m-cresol에 녹인 용액의 zero-shear rate 점도값을 사

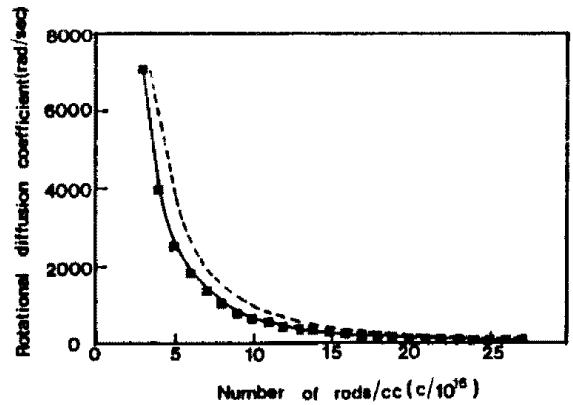


Fig. 4. Rotation diffusion coefficient of PBLG with $M_w = 170000$ and polydispersity index 1.055 in dichloroethane.
----: Monodisperse system, Equation (8)
—: Polydisperse system, Equation (22)
■: Experimental data

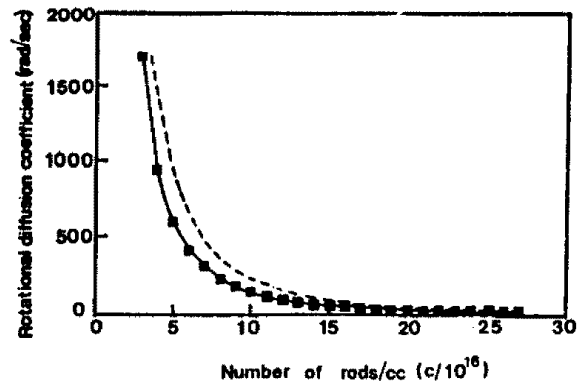


Fig. 5. Rotational diffusion coefficient of PBLG with $M_w = 270000$ and polydispersity index 1.07 in dichloroethane.
----: Monodisperse system, Equation (8)
—: Polydisperse system, Equation (22)
■: Experimental data

용하여 식 (23)에서 분자량 분포를 계산하여 얻는다. 이 계산된 분자량 분포는 기대값인 1.3 이하로 존재할 것이다. 그러나 분자량이 270000인 PBLG의 분자량 분포는 1.35인데 이는 분자량이 340000인 PBLG의 분자량 분포보다도 또한 기대값보다도 더 넓은 것이다. 그렇지만 이것은 Fig.7에서 알 수 있듯이 실험치와 매우 잘 일치함을 볼 수 있다. 그러므로 Hermans의 실험에서 사용된 분자량 270000인 PBLG의 분자량 분포는 당연히 다른 것보다 더 넓은 값을 갖는 것으로 생각된다. 또한 Fig.6와 Fig.8에서도 실험치와 잘 일치

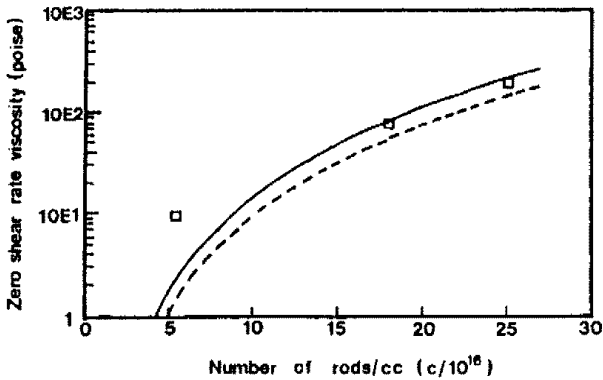


Fig. 6. Zero shear rate viscosity (η_0) of PBLG with $M_w = 220000$ and polydispersity index 1.07 in m-cresol.
 ----: Monodisperse system, Equation (10)
 —: Polydisperse system, Equation (23)
 □: Experimental data

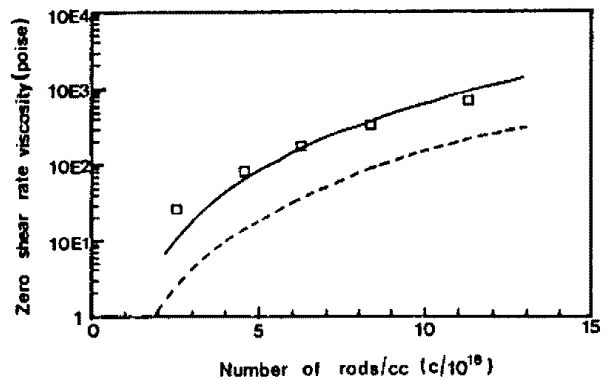


Fig. 8. Zero shear rate viscosity (η_0) of PBLG with $M_w = 342000$ and polydispersity index 1.3 in m-cresol.
 ----: Monodisperse system, Equation (10)
 —: Polydisperse system, Equation (23)
 □: Experimental data

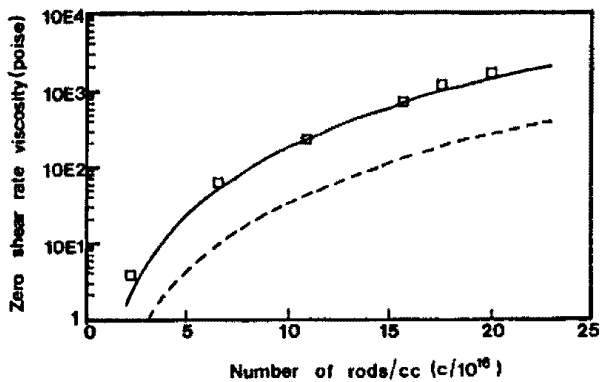


Fig. 7. Zero shear rate viscosity (η_0) of PBLG with $M_w = 270000$ and polydispersity index 1.35 in m-cresol.
 ----: Monodisperse system, Equation (10)
 —: Polydisperse system, Equation (23)
 □: Experimental data

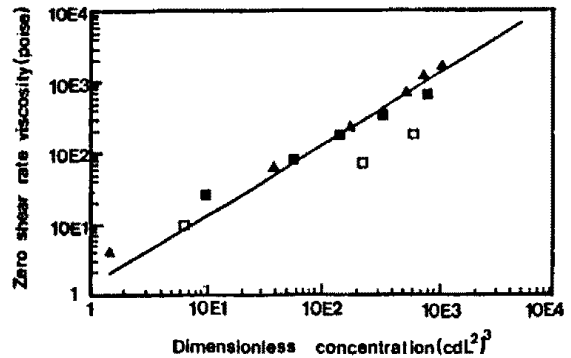


Fig. 9. Master curve of zero shear rate viscosity (η_0) for PBLG with three different molecular weight and polydispersity indices.
 □: Molecular weight 220000 with polydispersity index of 1.07
 △: Molecular weight 270000 with polydispersity index of 1.35
 ■: Molecular weight 342000 with polydispersity index of 1.3

되는 것을 볼 수 있다.

위와 같은 서로 다른 분자량들의 점도들을 무차원 농도에 대해 Fig.9에 나타내었다. 모든 실험값들이 분자량 220000인 경우를 제외하고는 거의 한 직선 위에 위치하고 있다. 모델식에서는 직접적으로 유도될 수 없었던 보정인자 ξ (식 (10)과 (23))는 Fig.9에서 전 윤곽 길이와 제약완화길이의 비(L/λ)와 선형적임을 알 수 있다. Fig.6에서 많은 점도위치를 위주로 하면 계산된 분자량 분포는 1.07이었다. 이 값은 분자량 270000과 342000인 경우 각각 1.35와 1.3인데 비하여 너무 작은 값을 알 수 있다. 그렇지만 점도가 작은 값($\eta_0 =$

9.7) 즉 한 점만을 택할 경우에는 1.07보다 훨씬 큰 1.25가 되는데 이 값은 어느 정도 정확한 값이라 하겠다.

점도에 대한 분자량 분포의 영향을 알아보기 위하여 분자량 342000인 PBLG의 zero-shear rate 점도를 Fig.10에 나타내었다. Fig.10에서 나타나 있듯이 η_0 는 분자량 분포에 매우 민감하여 분자량 분포를 약간만 증가시켜도 η_0 은 매우 높은 값을 나타내었다.

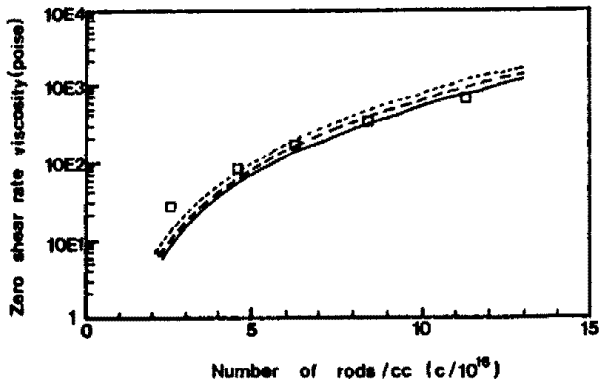


Fig. 10. Effects of polydispersity index on viscosity PBLG sample of M_w 342000 in m-cresol.
 —: Polydispersity index is 1.25
 ---: Polydispersity index is 1.30
 -·-·: Polydispersity index is 1.35

결 론

한정된 강성사슬모델을 제시하고 단분산계에서 뿐만 아니라 다분산계에까지 확장시켜 점도에 미치는 분자량 분포의 영향을 살펴보았다. 그러나 고분자들의 분자량 분포의 함수를 정확히 알 수 없기 때문에 점도의 실험치에 가장 가까운 분자량 분포와 분포함수를 취하여 비교하였다.

사용된 분자량 분포는 이온부가 중합반응에 의해 합성된 PBLG 분자들의 값과 잘 일치했으며 분산정도는 아주 좁은 범위였다. 제시된 모델로 단분산계에서 실험치에 대해 정성적인 예측이 가능함을 보였지만, 보다 나은 정량적인 분석을 하기 위해 분자량 분포의 영향을 고려하니 정확한 예측이 가능했다. 만약 분자들의 분자량 분포와 분포함수를 정확히 알고 있다면 여러가지의 유연학적으로 중요한 인자들을 예측하는데 이 모델이 유용할 것이다.

제시된 모델로 \bar{D} 과 η_0 뿐만 아니라 이 인자들로부터 파생되는 다른 특성인자들의 예측도 가능하다. 비록 이 모델이 위에서 언급한 것과 같이 실제계를 잘 설명하고 실험결과들과 잘 일치한다고 하더라도 앞으로 다양한 실제계가 더 잘 설명되고 일치하도록 하게 하려는 연구는 계속되어야 할 것이다.

NOMENCLATURE

a_c : 점프 빈도길이 또는 튜브반경

- c : 단위부피당 분자의 수
- d : 막대형 분자의 지름
- D : 제시된 모델에서의 회전확산 계수 (회전경)
- D_r : 회전확산계수
- D_{ri} : 다성분계에서 i 형 막대의 회전확산계수
- D_t : 병진확산계수
- k_b : Boltzmann 상수
- K : 식 (24)에서의 파라미터
- L : 막대형 분자의 윤곽길이
- m_0 : 반복단위의 분자량
- r_n, r_w : 각각 수평균과 중량평균을 기준으로 하는 중합 정도
- M_w/M_n : 분자량 분포 (polydispersity index : r_w/r_n)
- N_i : 시험막대를 통과하는 막대들의 수
- T : 제시된 모델에서의 제약 완화시간

Greek Letters

- $\Gamma(K)$: Schulz 분포함수에서의 감마함수
- η_0 : zero shear rate 점도
- ξ : 식 (13)에서의 보정인자
- λ : 제시된 모델에서의 제한 완화길이
- ρ_{ij} : i 와 j 분자에 의한 튜브 팽창효과
- σ_i : i 성분의 응력

REFERENCES

1. L. Onsager, *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, **51**, 627 (1949).
2. M. Doi and S.F. Edwards, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, **74**, 560 (1978).
3. M. Doi and S.F. Edwards, *Ibid.* **74**, 918 (1978).
4. M. Doi, *J. Polym. Sci.; Polym. Phys. Ed.*, **19**, 229 (1981).
5. J.G. Kirkwood and P.L. Auer, *J. Chem. Phys.*, **19**, 281 (1981).
6. J.G. Kirkwood and R.J. Plock, *J. Chem. Phys.*, **24**, 665 (1958).
7. K. Zero and R. Pecora, *Macromolecules*, **15**, 87 (1982).
8. J.A. Odell, A. Keller and E.D.T. Atkins, *Macromolecules*, **18**, 1443 (1985).
9. Y. Mori, N. Okubo, R. Hayakawa and Y. Wada, *J. Polym. Sci.; Polym. Phys. Ed.*, **20**, 2111 (1982).
10. J.F. Maguire, J.P. McTague and F. Rondelez, *Phys.*

- Rev. Lett.*, **45**, 1891 (1980), **47**, 148 (1981).
11. S.E. Chung and I.J. Chung, *Polym. Bulletin*, **21**, 105 (1989).
 12. M. Doi and S.F. Edwards, "The theory of Polymer Dynamics," Clarendon Press, Oxford p.324. (1986).
 13. T. Odijk, *Macromolecules*, **16**, 1340 (1983).
 14. S.R. Allen, A.G. Filippov, R.J. Farris and E.L. Thomas, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 291 (1981).
 15. W.W. Graessly, *Adv. Polym. Sci.*, **16**, 1 (1982).
 16. J.D. Ferry, "Viscoelastic properties of polymers," 3rd Ed., John Wiley, N.Y., p.515. (1980).
 17. M. Daoud and P.G. de Gennes, *J. Polym. Sci.; Polym. Phys. Ed.*, **17**, 1971 (1979).
 18. H.Y. Kim and I.J. Chung, *J. Polym. Sci.; Polym. Phys. Ed.*, **25**, 2039 (1987).
 19. G. Marrucci and N. Grizzuti, *J. Polym. Sci.; Polym. Lett. Ed.*, **21**, 83 (1983).
 20. G. Marrucci and N. Grizzuti, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **14**, 103 (1984).
 21. H.N.W. Lekkerkerker, Ph. Coulon, R.V.D. Haegen and R. Deblieck, *J. Chem. Phys.*, **80**(7), 3427 (1980).
 22. M. Arpin and C. Strazielle, *Polymer*, **18**, 591 (1977).
 23. G. Kiss and R.S. Porter, *J. Polym. Sci.; Polym. Sympos.*, **65**, 193 (1978).
 24. J. Jr. Hermans, *J. Collid. Sci.*, **17**, 638 (1962).