

<연구논문>

## 유변학적 물성 측정을 통한 폴리에틸렌의 다분산성 예측

박천일 · 박오옥<sup>†</sup>

한국과학기술원 화학공학과

(1998년 4월 2일)

## Estimation of Polydispersity of Polyethylenes via Rheological Properties

Cheon Il Park and O Ok Park

Department of Chemical Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology,  
373-1 Kusong, Yusong, Taejon 305-701, Korea  
(Received April 2, 1998)

### 요 약

유변물성 자료로부터 고분자의 다분산성을 예측하는 방법은 신속한 종합반응 공정제어를 위해서 중요한 연구분야 중 하나이다. 본 연구에서는 다양한 분자량과 분자량 분포를 가진 폴리에틸렌에 대해 Shroff와 Mavridis가 제시한 다분산성 매개변수 ER과 ET를 구하고, 젤투과 크로마토그래피(GPC)에서 얻은  $M_w/M_n$ 과의 상관관계를 조사하였다. ER은  $M_w/M_n$ 과 비례적인 상관관계를 보여주었으나 ET는 상관성이 없는 것으로 나타났다. ER값에는 분자량 분포도 외에 LCB(long chain branch)의 영향도 큰 것으로 나타났다. 또한 분자량 분포중에서 고분자량 부분의 미미한 변화에도 ER이 크게 변해 GPC보다 다분산성의 변화를 더 민감하게 예측할 수 있음을 알 수 있었다.

**Abstract** Quantification and prediction of polydispersity of polymers from rheological properties is an important research area for the control of polymerization process. In this study polydispersity parameters ER and ET proposed by Shroff and Mavridis were obtained from rheological properties for various polyethylenes with different molecular weights and their distribution. These polydispersity parameters have been tried to correlate with  $M_w/M_n$  obtained from GPC (Gel Permeation Chromatography). ER increased with the increase of  $M_w/M_n$ , whereas ET did not show any correlation with  $M_w/M_n$ . Especially long chain braches of polyethylene affect the ER value significantly. In addition, even small change of high molecular weight portion in their distribution has a dramatic effect on the ER value, which leads to the conclusion that rheological polydispersity parameter, ER can detect the variation of polydispersity more sensitively than GPC data.

**Keywords:** Molecular Weight Distribution, Polydispersity, Polyethylene, Viscoelasticity, Storage Modulus, Loss Modulus

### 1. 서 론

고분자 유체의 유변물성은 가공성 및 최종물성을 예측하는 데 매우 중요하며 고분자 구조에 많은 영향을 받는 것으로 알려져 있다. 이러한 고분자 구조와 유변물성간의 상관관계는 학문적 연구대상으로 뿐만 아니라 산업적 응용을 위해서도 많은 관심이 집중되어 왔다. 일반적으로 GPC에 의한 직접적인 분자량 측정보다는 유변물성 측정이 더 빠르고 재현성이 우수하기 때문에 종합반응 공정제어와 같이 신속한 되먹임제어를 요하는 산업분야에서 많이 이용되고 있다. 폴리에틸렌의 경우 분자량, 분자량 분포도 그리고 분자구조가 유변물성에 영향을 미치는 구조적 변수로 작용한다. 개략적인 분자량 예측을 위해서는 용융지수(melt index)를 주로 이용하고 있고, 보다 엄밀하게 분자량의 경우 Mark-Houwink 식과 같이 제로시어 점도(zero

shear viscosity:  $\eta_s$ )와의 상관관계를 이용하기도 한다[1]. 반면 분자량 분포도의 경우는 보다 복잡한 형태로 나타나며 점도뿐만 아니라 저장탄성률( $G'$ ), 손실탄성률( $G''$ ) 그리고 제일 수직응력 차이( $\tau_{11}-\tau_{22}$ )를 이용한 다양한 형태의 상관관계들이 있다[2~4].

Tuminello는 폴리스티렌에 대해 저장탄성률과 손실탄성률 자료로 부터 분자량분포 곡선을 얻었으며, GPC에 의한 결과와 10~20%의 오차범위를 갖는 것으로 나타났다[2]. Bersted는 전단점도 대 전단율 자료로부터 분자량 분포를 예측하는 방법을 확립하였다[3]. 최근에는 Wood-Adams와 Dealy가 고밀도 폴리에틸렌(HDPE), 저밀도 폴리에틸렌(LDPE), 선형저밀도 폴리에틸렌(LLDPE)에 대해 복합점도(complex viscosity) 대 진동수 자료로부터 분자량 분포 곡선을 얻었으나 높은 진동수 영역의 자료 부족으로 저분자량 부분이 과다예측되는 현상을 보였다[4]. 이렇게 유변물성으로부터 완전한 분자량 분포 곡선을 얻고자 하는 시도는 비교적 좁은 분자량 분포의 단분산성 선

<sup>†</sup>Corresponding author

형 고분자의 경우 GPC 결과와 잘 들어맞으나 넓은 분자량 분포의 고분자에 대해서는 잘 맞지 않는 경향을 보인다. 이는 유변물성 측정기기의 한계상 매우 높은 진동수 영역이나 매우 낮은 진동수 영역의 유변물성 자료를 얻을 수 없는 불완전함에 기인한다.

한편, 이에 대해 완전한 분자량 분포 곡선보다는 유변물성 자료로부터 다분산성을 예측할 수 있는 간단한 매개변수를 고안하고자 하는 노력이 산업계를 중심으로 전개되어 왔다. Zeichner와 Patel이 폴리프로필렌(PP)에 대해 저장탄성률과 손실탄성률이 만나는 지점의 교차탄성률(crossover modulus)과 GPC의 다분산성 지수인  $M_w/M_n$ 가 역비례한다고 보고하였으며 교차탄성율의 역수를 PI라고 하였다[5]. 그러나 용융흐름지수 20 이상의 PP 수지의 경우 유변물성 측정기기의 한계상 교차탄성률을 얻을 수 없기 때문에 이를 보완하기 위하여 Modsep이란 매개변수가 Yoo에 의해 제시되었다[6]. Yoo는 Modsep이 다분산성과 역비례 관계를 나타낸다고 보고하였으며, 또한 용융흐름지수 40 이상의 PP에 대해서도 잘 적용됨을 보여주었다.

최근에는 Shroff와 Mavridis가 저장탄성률과 손실탄성을 자료로부터 다분산성을 예측하는 새로운 매개변수로서 ER과 ET를 제시하였다[7]. 이들은 임의로 가정한 완화시간 스펙트럼으로부터 ER과 ET를 구하여 완화시간 스펙트럼에 의해 정의되는 다분산성과 상호관계가 있음을 보여주었으며, 기존에 제시된 PI, Modsep 등의 다른 다분산성 매개변수와도 상관관계가 있음을 밝혔다. ER과 ET에 대한 자세한 논의는 다음절에서 다루고자 한다.

본 연구에서는 제시된 ER과 ET에 대해 실제 GPC에서 얻은 분자량 분포도와의 상관관계를 알아보고자 한다. Shroff와 Mavridis는 약간의 폴리에틸렌에 대해 ER과 ET를 구하여 기존의 PI, Modsep과 비교하였으나, GPC나 NMR에 의한 실험 결과와 비교하지는 않았다. 다분산성 매개변수가 실질적으로 의미를 갖기 위해서는 다양한 분자량 분포의 고분자 물질에 대해 GPC, NMR 결과와 비교했을 때 상관성이 규명되어야 한다. 이를 위해 각기 다른 분자량과 분자량 분포도를 가진 HDPE, LDPE 그리고 LLDPE 수지에 대해 저장탄성률과 손실탄성을 측정하고, 이들로부터 ER, ET를 구한 다음 GPC에서 측정한 분자량 분포도와의 관계를 알아보았다. 분자량 분포도 외에 NMR에서 측정한 LCB(long chain branch)와의 상관관계도 알아보았다. 또한 이들 매개변수와 기계적 물성과의 관계도 조사함으로써 물성 예측에의 활용 가능성도 함께 알아보았다.

## 2. 이론적 배경

일반적으로 선형점탄성 물질의 경우 매우 낮은 진동수 영역에서 저장탄성률과 손실탄성률은 다음과 같은 식으로 얻어진다[8].

$$\begin{aligned} G'(\omega) &= \eta_o^2 J_e^o \omega^2 && \text{for } \omega \rightarrow 0 \\ G''(\omega) &= \eta_o \omega && \text{for } \omega \rightarrow 0 \end{aligned} \quad (1)$$

여기서  $\eta_o$ 와  $J_e^o$ 는 각각 제로시어 점도와 정상상태 컴플라이언스(steady state compliance)이다. 또한 수평균 그리고 중량평균 완화시간은 다음과 같이 정의되므로,

$$\begin{aligned} \tau_n &= \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} H(\tau) \tau d\ln\tau}{\int_{-\infty}^{+\infty} H(\tau) d\ln\tau} = \frac{\eta_o}{G_N^o} \\ \tau_w &= \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} H(\tau) \tau^2 d\ln\tau}{\int_{-\infty}^{+\infty} H(\tau) \tau d\ln\tau} = \eta_o J_e^o \end{aligned} \quad (2)$$

완화 스펙트럼에 의한 다분산성은 다음과 같다.

$$\frac{\tau_w}{\tau_n} = J_e^o G_N^o \quad (3)$$

$G_N^o$ 는 플라토 탄성률(plateau modulus)로서 분자량 분포도에 상관없이 엉킴(entanglement) 분자량에 따라 정해지는 값이므로  $J_e^o$ 가 다분산성에 영향을 받는다는 것을 알 수 있다.

한편, 식 (1)에서 다음식을 얻을 수 있다.

$$G'(\omega) = J_e^o [G''(\omega)]^2 \quad \text{for } \omega \rightarrow 0 \quad (4)$$

윗 식으로부터  $G'(\omega)$  vs.  $G''(\omega)$ 의 로그-로그 그림에서 낮은 진동수 영역의 임의의  $G''$ 에 대한  $G'$ 값이  $J_e^o$  즉, 다분산성과 관계가 있음을 알 수 있다. 이미 Han과 Lem이 LDPE와 HDPE에 대해  $G'$ ,  $\tan\delta$ ,  $G'/G''^2$  vs.  $G''$ 의 로그-로그 그림이 온도와 무관하게 중첩되는 것을 발견하고 위의 그림이 폴리에틸렌 분자구조 자체만의 영향을 받는다고 보고하였다[9]. 이후에 Han과 Jhon이 다양한 분자량 분포를 가진 폴리부타디엔, 폴리스티렌, 폴리메틸메타크릴레이트에 대해 실험한 결과 위 그림이 온도, 분자량에 무관하고 분자량 분포와 LCB에 영향을 받음을 보여주었다[10].

식 (4)의 경우 terminal 영역에서 성립하는 식으로서 대부분의 고분자, 특히 분자량 분포가 넓은 폴리올레핀의 경우 이 영역에 도달하기가 어렵다. 이에 따라 linear 영역에 대한  $G'$ 과  $G''$ 의 관계는 Han과 Kim에 의해 식 (5)가 제시되었다[11].

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

여기서  $G_N^o$ 는 엉킴 분자량에 따라 정해지는 값이고  $x$ 는 고분자의 다분산성에 관계되는 값이다. 따라서 linear 영역에서도 마찬가지로  $G'$  vs.  $G''$  plot으로부터 임의의  $G''$ 값에 대한  $G'$ 값이 다분산성 즉,  $x$ 를 반영함을 알 수 있다.

이상의 결과로부터 Shroff와 Mavridis는 다분산성 매개변수로서 ER과 ET를 다음과 같이 제시하였다.

$$ER = C_1 G' \Big|_{at G''_{ref}} \quad (6)$$

$$ET = \frac{C_2}{G^*} \Big|_{at \tan\delta=C_3} \quad (7)$$

여기서  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$ 는 상수이며,  $G_{ref}$ 는 낮은 진동수 영역에 해당하는 작은 탄성을 값을 취한다.  $C_1$ ,  $C_2$  상수는 계산된 ER과

ET를 단단위의 값으로 나타내기 위해 곱해 주는 임의로 정하는 값이며 물리적 의미는 갖고 있지 않다. 위 식과 같이 Gref'와 tanδ에 대한 G'과 G''을 구함으로써 GPC에 의한  $M_w/M_n$ 과 같이 어떠한 값으로 나타낼 수 있으며 하나의 다분산성 매개변수로 사용할 수 있게 된다. 즉, 식 (4)나 식 (5)와 같이 염밀한 문자 이론에 근거한  $J_c^0$ 나 x를 구하는 것보다 ER과 ET 값을 구함으로써 간단히 고분자의 다분산성을 유추할 수 있다.

### 3. 실험

실험을 위한 물질로서 한화종합화학에서 생산하는 상업용 제품인 HDPE, LDPE 그리고 LLDPE를 사용하였다. 사용된 수지의 분자량 및 분포도를 Table 1에 나타내었다. 유연물성 측정을 위해 RDS(Rheometrics co.)를 사용하여 G', G''을 측정하였다. 두 평판 사이에서 온도를 130~220°C로 변화시켜가며 진동 전단회률을 주었다. 선형 점탄성 조건을 만족시키기 위해 변형(strain)을 15% 이내로 하였다. 분자량 및 분자량 분포도는 GPC(Waters co.)에서 1,2,4-trichlorobenzene을 용매로 하여 고온에서 측정하였다. 또한 C<sup>13</sup>-NMR을 사용하여 폴리에틸렌의 LCB도 측정하였다. 고분자의 기계적 물성으로서 notched Izod 충격 강도를 ASTM D 256에 따라 측정하였다. 다분산성 매개변수인 ER은 G' vs. G''의 로그-로그 그림에서 낮은 진동수 영역의 9개 탄성을 자료를 가지고 곡선 맞춤(curve fitting)한 후 Gref'에 해당하는 G' 값을 내삽하여 구하였다.

$$\log G' = k_1 + k_2 \log G'' \quad (8)$$

ET의 경우 tanδ vs. G' 그림에서 3차 다항식 맞춤으로 구하였다.

$$\tan\delta = k_3 + k_4 \log G' + k_5 (\log G')^2 + k_6 (\log G')^3 \quad (9)$$

Table 1. Molecular weight and polydispersity from GPC and ER & ET values for various polyethylenes

GRADE	$M_w$	$M_w/M_n$	ER	ET
HDPE-1	120785	4.25	0.709	1.60
HDPE-2	140314	4.95	0.627	1.30
HDPE-3	197900	4.98	0.832	1.30
HDPE-4	191698	12.2	3.64	15.4
HDPE-5	256081	14.9	3.80	n.d.*
HDPE-6	303242	14.9	4.02	n.d.
HDPE-7	300849	17.2	3.70	n.d.
HDPE-8	292523	20.0	4.01	n.d.
LDPE-1	204607	8.32	2.21	13.4
LDPE-2	254872	9.95	2.67	19.3
LDPE-3	254364	12.8	2.59	16.1
LDPE-4	124472	6.41	2.06	17.0
LDPE-5	134379	6.54	2.03	17.3
LDPE-6	149452	7.22	2.10	19.7
LDPE-7	183671	7.21	2.58	28.8
LLDPE-1	139627	5.29	0.594	1.38
LLDPE-2	171273	5.79	0.681	1.30
LLDPE-3	194156	4.10	0.755	1.42
LLDPE-4	243012	4.92	0.929	1.50

\*n.d.: no detect because tanδ=1.5 is out of experimental range.

여기서  $k_1 \sim k_6$ 는 곡선 맞춤을 위한 상수이다. 이렇게 얻은 곡선으로부터 식 (6)과 (7)에 적용하여 ER과 ET를 구하였다. 이때 폴리올레핀의 경우 Gref'=500 Pa과  $C_1=2 \times 10^{-3}$  그리고  $C_2=10$  Pa,  $C_3=1.5$ 이 경험적으로 적당하며 본 계산에 이를 상수값을 사용하였다.

### 4. 결과 및 고찰

먼저 본 연구에 사용된 여러 수지의 분자량 분포와 ER, ET 값을 Table 1에 제시하였다. 중량평균 분자량은 대체적으로 120,000에서 310,000 사이에 있고 다분산성 지수의 하나인  $M_w/M_n$ 은 4-20으로 매우 다양하게 설정하였다. ER과 ET를 구하기 위해 사용되는 G' vs. G'' 그림과 tanδ vs. G' 그림이 온도에 대한 의존성이 있는지 알아보기 위해 LDPE-5와 HDPE-3에 대해 Fig. 1에 나타내었다. 이전의 문헌결과와 마찬가지로 각 고분자에 대해 온도에 무관하게 하나의 곡선으로 겹쳐지는 것

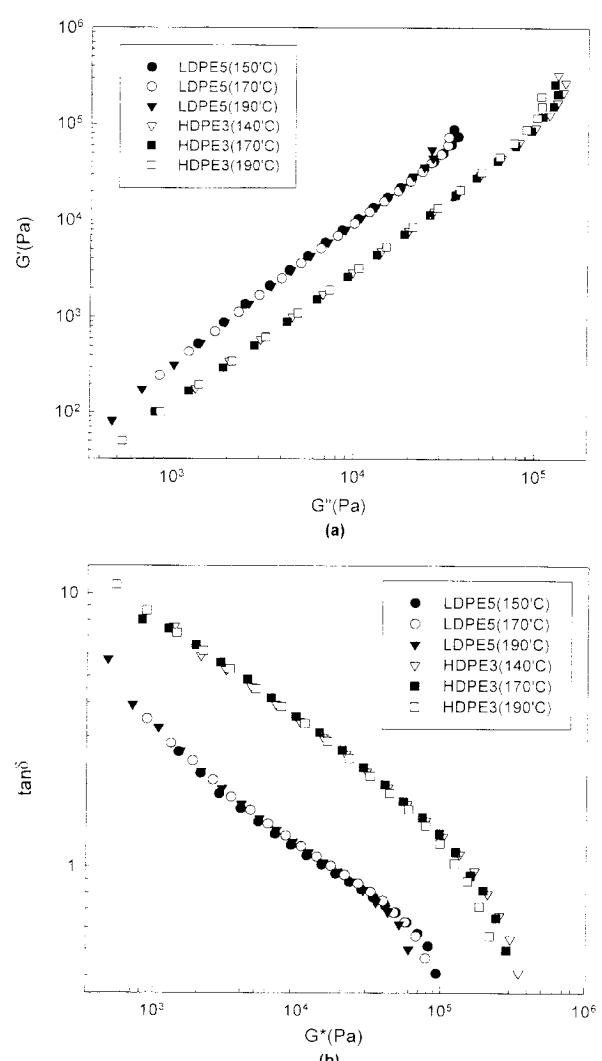
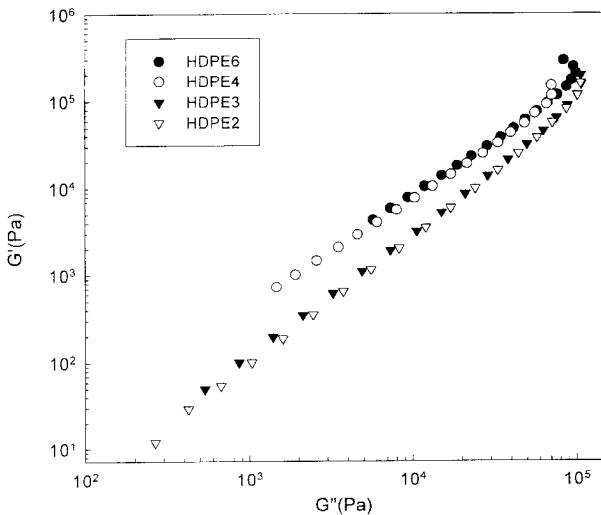


Fig. 1. (a) G' vs. G'' plot and (b) tanδ vs. G' plot of LDPE5 and HDPE3 at different temperatures.

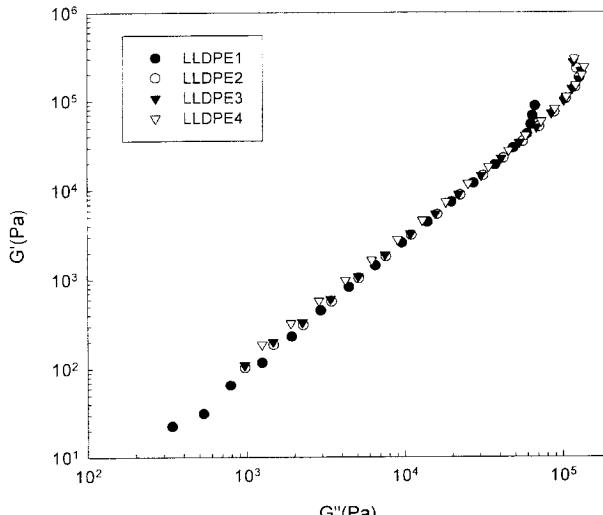
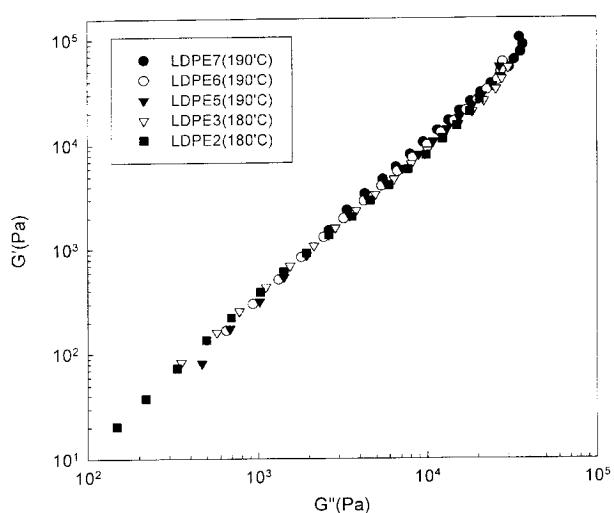
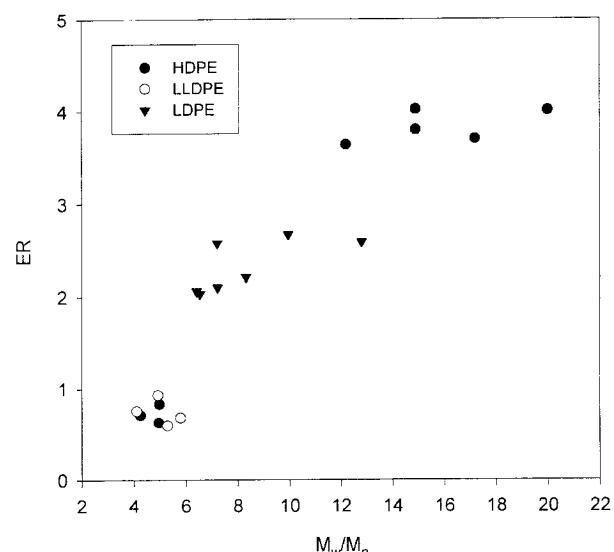
Fig. 2.  $G'$  vs.  $G''$  plot of HDPE with different  $M_w/M_n$ .

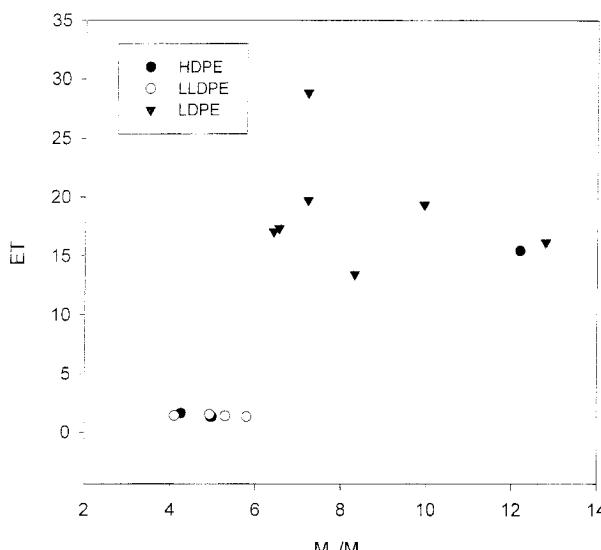
을 볼 수 있다. 그림으로 나타내지는 않았으나 나머지 수지에 대해서도 같은 결과를 얻었다. 따라서 이러한 그림이 외부의 온도조건에 관계없이 수지 자체의 구조적 요인에 따라 달라지며 이로부터 분자량 분포도 및 LCB의 영향을 파악할 수 있음을 알 수 있다.

Fig. 2에는 다른 분자량과 분포도를 가지는 HDPE에 대해  $G'$  vs.  $G''$  그림을 나타내어 폴리에틸렌의 분자량과 분포도의 영향을 알아보았다. HDPE의 경우 곡선이 분자량에는 거의 영향을 받지 않고 분자량 분포도에 큰 영향을 받는 것으로 나타났다. HDPE-2와 HDPE-3은 분자량 차이가 있음에도 곡선이 거의 차이가 나지 않았고, HDPE-3과 분자량은 비슷하나 분자량 분포도가 큰 HDPE-4의 경우 곡선이 위로 이동하는 현상을 보였다. 즉  $G'$  vs.  $G''$  그림에서 분자량보다는 분자량 분포도가 곡선의 위치에 영향을 미치는 것으로 나타났다. 또한 HDPE-3, HDPE-4 그리고 HDPE-6을 보면 분자량 분포도가 5에서 15로 변화하는데, HDPE-3과 HDPE-4는 곡선이 큰 차이를 나타내나 HDPE-4와 HDPE-6은 큰 차이를 보이지 않아  $M_w/M_n$ 이 커질수록 곡선의 차이는 작아지는 것으로 보인다.

LLDPE의 경우는 분자량 분포 차이가 크지 않아 Fig. 3에서 보듯이 곡선이 거의 겹쳐지게 나타났다. LDPE의 경우는 분자량 분포도가 7~13으로 상당한 차이가 있음에도 불구하고 Fig. 4에서 보듯이 곡선이 크게 다르지 않았다. 이는 분자량 분포도 외에 LCB가 같이 영향을 미치기 때문으로 판단된다[12].  $G'$ 과 같은 탄성 성질에는 분자량 분포도 외에 LCB가 같이 영향을 미치기 때문에 LDPE와 같이 LCB가 다량 존재하는 경우 분자량 분포도의 영향만 따로 고찰하기는 어려웠다.

위의 그림에서부터 ER을 구하여 Fig. 5에  $\overline{M_w/M_n}$ 에 대해 그림을 그려 보았다. 어느정도 오차는 있지만 ER이 다분산성과 상관성을 갖는 것으로 나타났다. 좀 더 매끄러운 결과를 얻기 위해 HDPE, LDPE 그리고 LLDPE별로 다수의 시료에 대해 실험해 봐야 할 것으로 판단된다. 한편 ET의 경우는 Fig. 6에서 보듯이 ER과 달리  $\overline{M_w/M_n}$ 에 대한 상관성을 찾기 어려웠다.

Fig. 3.  $G'$  vs.  $G''$  plot of LLDPE with different  $M_w/M_n$ .Fig. 4.  $G'$  vs.  $G''$  plot of LDPE with different  $M_w/M_n$ .Fig. 5. Plot of ER vs.  $M_w/M_n$  for polyethylenes.

Fig. 6. Plot of ET vs.  $M_w/M_n$  for polyethylenes.

LDPE 부분에서 벗어나는 값들이 발생한 것은 LCB의 영향으로 판단된다. 또한 ET의 경우는  $\tan\delta$  vs.  $G'$  그림을 곡선 맞춤하는 과정에서 발생하는 오차로 인해 상대적으로 자료의 산란이 있는 것으로 판단되며 보다 다양한 분자량 및 분포도를 가진 시료에 대해 정밀하게 검토하여야만 상관성을 평가할 수 있을 것으로 생각된다.

LCB의 영향을 보다 확실히 보기 위해 LCB 개수가 다른 HDPE에 대해 ER을 구하였다. Table 2에 각 시료의 특성을 정리하였다. HDPE-1과 HDPE-9는 LCB가 0개/10000C로 같기 때문에 분자량 분포의 영향만 볼 수 있으며 예상대로  $M_w/M_n$ 이 큰 HDPE-9가 ER이 크게 나타났다. 반면 HDPE-6는 HDPE-9보다  $M_w/M_n$ 이 작은에도 불구하고 ER이 가장 크게 나타났다. 이는 HDPE-6에 존재하는 상대적으로 많은 양의 LCB (3.2개/10000C)에 기인한다고 판단된다. 위의 실험에서 미루어 볼 때 분자량 분포도 외에도 LCB의 영향이 HDPE의 탄성적 성질에 크게 미치는 것을 알 수 있었다. 이는 앞서 LDPE의 경우 ER에 나타난 현상과 부합되는 결과이다.

Table 2. Effect of LCB on the polydispersity parameter, ER

	HDPE-6	HDPE-9	HDPE-1
$M_w$	303242	317549	120785
$M_w/M_n$	14.9	23.3	4.25
ER	4.02	2.95	0.71
LCB(EA/10000C)	3.2	0	0

Table 3. Effect of high molecular weight proportion on ER &amp; ET value

	HDPE-10	HDPE-11	HDPE-12	HDPE-13
$M_w$	130800	130300	139800	142500
$M_w/M_n$	6.11	6.77	6.63	7.04
ER	0.924	2.51	3.06	3.34
ET	1.73	3.64	6.83	15.4
Izod Impact(kg.cm/cm)	9.5	15.6	19.7	29.4

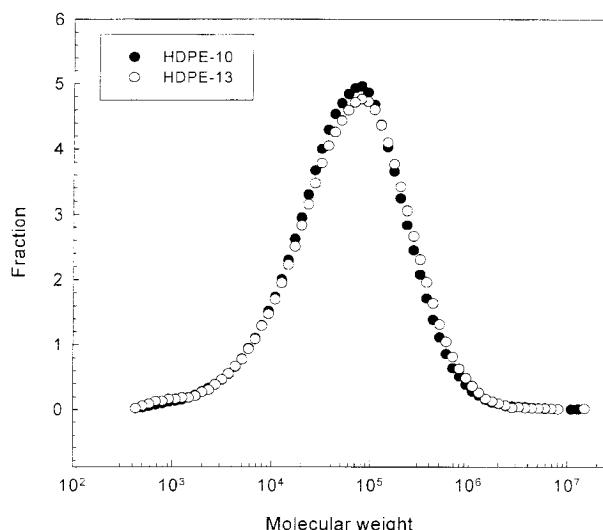


Fig. 7. Molecular weight distribution curve of HDPE-10 and HDPE-13.

마지막으로 분자량 분포도내에서 고분자량 부분의 영향을 알아 보았다. Table 3에 나타난 바와 같이 분자량과 분자량 분포도가 약간 다른 HDPE에 대해 다분산성 매개변수를 구하였다. GPC에 의한 분자량 분포 곡선을 비교해 볼 때 Fig. 7과 같이 HDPE-13이 HDPE-10에 비해 고분자량 쪽으로 약간 이동한 정도로 나타났다. 반면 ER과 ET는 HDPE-10에서 HDPE-13으로 갈수록 급격히 커지는 것을 볼 수 있는데 이는 ER과 ET 같은 다분산성 매개변수가 분자량 분포중에서 고분자량 부분에 더 민감하게 영향을 받음을 의미한다. 고분자량 존재의 여부를 확인하기 위해 간접적으로 기계적 물성을 측정하였다[13]. 분자량, 특히 고분자량의 함량에 큰 영향을 받는 Izod 충격강도를 측정하였는데, 분자량이 매우 큰 사슬이 있을 것으로 추정되는 HDPE-13이 가장 큰 값을 나타내었다. 이상의 결과에서 GPC에서 감지하기 어려운 고분자량의 미미한 변화에 대해 유연물성 자료에 의한 다분산성 매개변수가 잘 표현할 수 있었으며, 또한 Izod 충격강도와 같은 기계적 물성의 변화를 예측하는데에도 이러한 다분산성 매개변수가 유용하게 사용될 수 있는 것으로 나타났다.

## 5. 결 론

본 연구에서는 유연물성 자료로부터 폴리에틸렌의 다분산성을 예측하고자 하였다. 고분자의 다분산성을 표현할 수 있을 것으로 생각되는 ER을 저장탄성률과 손실탄성률의 유연물성 측정에 의하여 계산해 본 결과 ER은  $M_w/M_n$ 과 좋은 상관관계를 보여 다분산성 지수를 예측하는 한 매개변수로 사용 가능한 것으로 판단되었다. 반면 ET는  $M_w/M_n$ 과 상관성을 찾아보기 어려웠다. 그리고 분자형 고분자인 LDPE의 실험에서 ER 값에는 분자량 분포도 외에 LCB가 큰 영향을 미치는 것으로 나타났다. 특히 분자량 분포중 고분자량 부분의 함량이 ER값

에 큰 영향을 미쳤는데, GPC에서 나타나지 않는 정도의 미미한 고분자량 부분의 증가에도 ER값이 큰 증가를 보였다. 이러한 고분자량 부분의 증가는 Izod 충격강도의 급격한 증가로 확인되었다. 이로부터 유연학적 다분산성 매개변수가 폴리에틸렌의 다분산성외에도 분자량 분포에 영향을 받는 기계적 물성에 대한 예측에도 활용할 수 있을 것으로 판단된다.

## 기 호

$G'$	: storage modulus
$G''$	: loss modulus
$G^*$	: complex modulus
$H$	: relaxation time spectrum
$J_e^0$	: steady state compliance
$\bar{M}_n$	: number average molecular weight
$\bar{M}_w$	: weight average molecular weight

### 그리스 문자

$\omega$	: frequency
$\eta_0$	: zero shear viscosity

$\tau_n$  : number average relaxation time  
 $\tau_w$  : weight average relaxation time

## 참고문헌

1. R.B. Bird, R.C. Armstrong and O. Hassager, "Dynamics of Polymeric Liquids", 2nd Ed., John Wiley and Sons, 1987.
2. W.H. Tuminello, *Polym. Eng. Sci.*, **26**, 1339 (1986).
3. B.H. Bersted and J.D. Slee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 2631 (1977).
4. P.M. Wood-Adams and J.M. Dealy, *J. Rheol.*, **40**, 761 (1996).
5. G.R. Zeichner and P.D. Patel, Second World Congress of Chemical Engineering, Montreal (1981).
6. H.J. Yoo, *Adv. Polym. Tech.*, **13**, 201 (1994).
7. R. Shroff and H. Mavridis, *J. Appl. Polym. Sci.*, **57**, 1605 (1995).
8. J.D. Ferry, "Viscoelastic Properties of Polymers", 3rd Ed., John Wiley and Sons, 1980.
9. C.D. Han and K.W. Lem, *Polym. Eng. Rev.*, **2**, 135 (1982).
10. C.D. Han and M.S. Jhon, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 3809 (1986).
11. C.D. Han and J.K. Kim, *Macromolecules*, **22**, 4292 (1989).
12. S.H. Wasserman and W.W. Graessley, *Polym. Eng. Sci.*, **36**, 852 (1996).
13. R.W. Nunes, J.R. Martin and J.F. Johnson, *Polym. Eng. Sci.*, **22**, 205 (1982).