

REM 모델에 의한 Poly(methyl acrylate)-Poly(acrylonitrile) 공중합체 완화스펙트럼의 pH 영향

김남정[†]

삼육대학교 화학과

(2012년 7월 26일 접수, 2012년 9월 17일 수정, 2012년 12월 5일 채택)

pH Effect on Relaxation Spectra of Poly(methyl acrylate)-Poly(acrylonitrile) Copolymers by REM Model

Nam Jeong Kim[†]

Department of Chemistry, Sahmyook University, Kongrung-2 dong 26-21, Nowon-gu, Seoul 139-742, Korea

(Received July 26, 2012; Revised September 17, 2012; Accepted December 5, 2012)

초록: Poly(methyl acrylate)-poly(acrylonitrile) 공중합체의 응력완화 실험은 용매기를 부착한 인장 시험기를 사용하여 여러 온도의 공기 중, 증류수, pH 3, 7, 11 용액에서 실행하였다. Ree-Eyring and Maxwell 모델로부터 얻은 완화스펙트럼 식에 실험적인 응력완화 곡선을 대입하여 poly(methyl acrylate)-poly(acrylonitrile) 공중합체의 완화스펙트럼을 얻었다. 완화스펙트럼의 계산은 Laplace 변환법을 사용한 컴퓨터 프로그램을 이용하였다. 이들 시료의 완화스펙트럼은 유동단위의 분자량과 자체확산 분포와 밀접한 관계가 있음을 알 수 있었다.

Abstract: The stress relaxation of poly(methyl acrylate)-poly(acrylonitrile) copolymer samples was carried out in air, distilled water, pH 3, 7 and 11 solutions at various temperatures using a tensile tester equipped with a solvent chamber. The relaxation spectra of poly(methyl acrylate)-poly(acrylonitrile) copolymers were obtained by applying the experimental stress relaxation curves to the equation of relaxation spectrum derived from the Ree-Eyring and Maxwell model. The determination of relaxation spectra was performed from computer calculation using a Laplace transform method. It was observed that the relaxation spectra of these samples are directly related to the distribution of molecular weights and self-diffusions of flow segments.

Keywords: poly(methyl acrylate)-poly(acrylonitrile) copolymers, relaxation spectra, REM model, tensile tester, distribution of molecular weights, self-diffusions.

서 론

완화스펙트럼은 선형 점탄성 이론에서 가장 기본적인 양으로, 이 값으로부터 점도나 완화 탄성계수 등의 점탄성 물질의 물성 파라미터를 계산할 수 있다. 그러나 완화스펙트럼은 직접 얻는 값이 아니라 응력완화 등의 실험 결과들을 사용하여 계산으로 얻는다. 선형 점탄성 이론이 확립되면서 완화스펙트럼을 선형점탄성 함수로부터 계산하는 여러 가지 방법들이 연구되어 왔다.¹⁻⁴ 선형 점탄성 고분자 물질의 완화스펙트럼에 대해서는 많은 연구가 있었으나 비선형 점탄성 물질의 완화스펙트럼에 대한 이론적이고 현상적인 연구는 수식으로 다루기 어렵기 때문에 충분한 연구가 미흡한 실정이다. 고분

자 물질의 비선형 점탄성은 분자량 분포, 완화시간의 분포, 결정크기의 분포에 관계된 성질이다.

Ferry는⁵ 실험적으로 얻어진 동적 선형 점탄성 값으로부터 미분형태로서 연속 완화스펙트럼을 결정하는 방법을 고찰하였다. Baumgaertel 등은⁶⁻⁸ 이산 완화스펙트럼 데이터로부터 특정 완화시간 사이의 값을 선형영역으로 생각하고 적분에 의한 연속완화시간을 구하는 방법을 고찰하였다. Fulchiron 등은⁹ Laplace 변환 방법을 도입하여 완화탄성을 측정 데이터로부터 이산 완화스펙트럼을 계산하였다. Kamath 등은¹⁰ Fourier 변환을 이용하여 동적선형 점탄성의 각 주파수 영역을 시간영역으로 전환시켜 직접 완화탄성률을 계산하는 방법을 제안하였다. Winter 등은¹¹ 긴 선형 단분자 고분자의 완화패턴을 BSW 스펙트럼 모델로 설명하였으며, 이러한 모델은 이론적인 배경이 없이 순수하게 실험적임에도 불구하고 간단하며 실험값에 근접한 일치성을 보인다. Honerkamp 등

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: kimnj@syu.ac.kr

은¹²⁻¹⁴ Maxwell 요소의 수가 증가함에 따라 유연학적인 정규화 방법을 사용하여 연속 완화스펙트럼을 구하는 방법을 제시하였다.

Jensen은¹⁵ 완화스펙트럼 계산에 Monte Carlo 방법을 사용하여 실험값과 좋은 일치성을 보이는 것을 증명하였다. Hansen¹⁶은 Bayesian 분석과 새로운 정규화 방법을 사용하여 동적실험 값으로부터 완화스펙트럼을 예측하였으며, 이러한 방법의 장점은 예측된 최적의 완화스펙트럼이 큰 수의 예측값들의 평균값으로 계산된다는 점이다. Orbey 등은¹⁷ 이산 완화스펙트럼을 구하는 정규화 방법, 선형회귀 방법, 비선형회귀 방법 등 세 가지 방법을 비교 분석하고, 스펙트럼 형태가 잘 복원되는 정규화 방법을 이용한 선형회귀 방법에서 완화시간의 범위를 변화시켜 그 영향을 분석하였다.

Eyring 이론을 모델에 적용한 비뉴턴 점탄성 모델이 비선형 점탄성을 설명하기 위하여 유용하게 쓰이고 있다. Bouffebt 등은¹⁸ Ree-Eyring 이론에 기초한 비뉴턴 모델을 탄성 유체역학 유효율에서의 저항에 적용하였으며, Baltussen 등은¹⁹ Eyring 모델을 고분자 섬유점탄성 성질 규명에 적용하였다. Kim 등은^{20,21} 비선형 점탄성 물질의 실험적인 응력 완화 곡선으로부터 이론적인 완화스펙트럼을 구하는 모델을 Eyring 이론에 근거하여 제시하고, 유도된 이론식으로부터 섬유고분자의 응력완화와 완화스펙트럼의 분포적인 유연학적 거동을 고찰한 바 있다.

본 연구에서는 비선형 점탄성 고분자 물질의 완화스펙트럼에 대한 이론적이고 현상적인 연구를 위하여, Ree-Eyring-Maxwell(REM) 모델로부터 이론적인 완화스펙트럼 식을 유도하였다. 이 모델의 완화스펙트럼 식은 다른 모델식과는 다르게 점성 파라메타 α 분포로부터 유동 홀 부피의 분포를 구할 수 있으며, 완화시간 β 의 온도의존성으로부터 유동 열역학 파라메타를 구할 수 있다는 점에서 새로운 시도라고 볼 수 있다. 이론적인 완화스펙트럼 식에 실험적인 응력완화 곡선을 대입하여 poly(methyl acrylate)-poly(acrylonitrile) 공중합체의 완화스펙트럼을 얻었다. 완화스펙트럼의 계산은 Laplace 변환법을 사용한 컴퓨터 프로그램을 이용하였다. 다량의 용매를 사용하는 일반 인장기와는 다르게 소량의 용매를 사용하여 용매 내에서 고분자 물질의 역학적 특성과 유연성질을 측정하기 위하여 자체 제작한 소형 용매기와 항온조를 부착한 인장측정기를 가지고 여러 온도의 공기, 물과 pH 영향을 보기 위하여 pH 3, 7, 11의 조건 중에서 poly(methyl acrylate)-poly(acrylonitrile) 공중합체에 대한 응력완화 곡선을 얻어 유연학적인 거동을 고찰하였다. 적용된 모델은 점성성질을 나타내는 dashpot에 Eyring의 비선형 점탄성 식을 적용하였다. Hyperbolic sine 법칙을 dashpot에 적용시킨 미시적 입자수 만큼의 비뉴턴 Maxwell 요소가 병렬로 연결되어 있으므로 각 Maxwell 요소는 완화시간과 입자크기가 다른 유동단위로 대응된다. 점탄성 고분자의 REM 모델에 의한 완화스펙트럼은

분자내부의 미시적인 유동입자의 점도분포, 분자량 분포,^{22,23} 유동 자체확산의 분포와²⁴ 직접적인 관계가 있고, 또한 모델 파라메타 분포로부터 계산할 수 있으므로 이들 미시적인 입자의 통계적인 고찰이 가능하다.

이론

Eyring의 비뉴턴 점도식. 분자의 모든 유동은 구조에 있어서 홀 부피를 가지고 있어야만 가능하며 여기서 λ 는 유동에 의해서 채워지는 홀의 길이이며 λ_1 은 유동단위의 길이를 나타낸다. $\lambda_2\lambda_3$ 는 유동단위의 유효 단면적이고 f 는 유동을 일으키는 외부응력이다. Eyring의 유동에 대한 속도이론에 근거한 점성이론을 따르면 변형속도, dS/dt 는 식 (1)과 같이 hyperbolic sine 법칙으로 주어진다.

$$\frac{dS}{dt} = \left(\frac{\lambda}{\lambda_1}\right) 2k'_i \sinh\left(\frac{\lambda\lambda_2\lambda_3 f}{2kT}\right) \tag{1}$$

이 식에서 속도상수 k' 는 식 (2)와 같으며, k 는 볼츠만상수, h 는 플랑크상수이고, T 는 절대온도이며, 첨자 i 는 통계적인 유동단위를 나타내며, ΔG_i^\ddagger 는 유동 분자단위가 홀로 이동하는 활성화 에너지이다.

$$k' = \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_i^\ddagger}{RT}\right) \tag{2}$$

식 (1)에 점성상수 α, β 를 적용해 REM 모델의 dashpot에 적용하였다.

$$\frac{dS}{dt} = \frac{1}{\beta_i} \sinh(\alpha_i f_i) \tag{3}$$

식 (1)과 식 (3)과의 관계에서 각 Maxwell 요소의 점성 모듈러스의 역수인 α 와 완화시간 β 는 다음 두 식과 같이 나타낼 수 있다.

$$\alpha = \frac{\lambda_1\lambda_2\lambda_3}{2kT} \tag{4}$$

$$\beta = \frac{1}{2} \left(\frac{\lambda_1}{\lambda}\right) \frac{1}{k} = \frac{1}{2} \left(\frac{\lambda_1}{\lambda}\right) \frac{h}{kT} \exp\left(\frac{\Delta G_i^\ddagger}{RT}\right) \tag{5}$$

Ree-Eyring and Maxwell 모델(REM 모델). REM 모델은 Kim 등에²⁰ 의해서 제시되었으며 하나의 spring과 미시적인 입자의 수만큼의 Eyring 이론을 적용시킨 비뉴턴 Maxwell 요소가 병렬로 연결되어 있다. 이 모델에서의 Maxwell 요소는 완화시간이 다른 미시적인 유동입자에 대응된다. 합성 점탄성 고분자는 생고분자와는 다르게 완화시간과 분자량 분포, 유동입자의 결정크기가 분포적으로 분산되어 있는 다분산 고분자가 대부분이다. REM 모델은 분자량 분포를 갖는 다분산 고분자 용액, 콜로이드, 필름, 섬유, 용융 고분자 등 다양

한 분야에서 적용할 수 있다. 이 모델에서 점성성질을 갖는 dashpot는 hyperbolic sine 법칙을 따라서 dashpot의 변형속도 (strain rate)는 식 (3)과 같다.

반면, 탄성 성질을 나타내는 spring은 Hooke의 법칙을 따르게 되어 변형은 $S=f/G_i$ 식으로, 변형속도는 식 (6)으로 나타낼 수 있다.

$$\frac{dS}{dt} = \frac{1}{G_i} \cdot \frac{df_i}{dt} \quad (6)$$

여기서, G_i 는 Young's modulus이다. REM 모델의 dashpot에는 Eyring 비뉴톤 점도식을, spring에는 Hooke의 탄성식을 적용하여 다음과 같은 완화스펙트럼 식을 얻었다.²¹

$$f(t) = f_e + \int_0^\infty \frac{2}{\alpha_i} \left[\tanh \left\{ \frac{1}{2} a_i (f_0 - f_e) \right\} \exp \left(-\frac{aG}{\beta} \cdot t \right) d\beta \right] \quad (7)$$

응력완화 modulus를 $G(t) = f(t)/S_0$ 로 변형시키면 완화시간과 완화 modulus $G(t)$ 의 다음과 같은 관계식을 얻는다.

$$G(t) = G_e + \int_0^\infty \frac{2}{S_c \alpha} \tanh \left[\frac{1}{2} a_i \cdot (f_0 - f_e) \right] \exp \left(-\frac{aG}{\beta} \cdot t \right) d\beta \quad (8)$$

다음과 같은 완화시간의 분포 $G(\beta)$ 로 식을 간단히 하면 아래 식 (9) 및 (10)과 같다.

$$G(\beta) = \frac{2}{S_c \alpha} \tanh \left[\frac{1}{2} a_i \cdot (f_0 - f_e) \right] \quad (9)$$

$$G(t) = G_e + \int_0^\infty G(\beta) \exp \left(-\frac{aG}{\beta} \cdot t \right) d\beta \quad (10)$$

여기서, 함수 $G(\beta)$ 는 완화스펙트럼을 나타내며, 실제적으로 $G(t)$ 값으로부터 얻는다. 완화 modulus의 실험 결과를 식 (10)에 적용하고 Laplace 변형 방법을 써서 $G(\beta)$ 를 얻는다. 실제로 자연로그 시간 단위로 고쳐서 새로운 완화시간 스펙트럼 $H(\beta) = G(\beta) \beta$ 로 나타내는 것이 유리하다.

$$G(t) = G_e + \int_0^\infty H(\beta) \exp \left(-\frac{aG}{\beta} \cdot t \right) d \ln \beta \quad (11)$$

$$H(\beta) = \frac{2\beta}{S_c \alpha} \cdot \tanh \left[\frac{1}{2} a_i \cdot (f_0 - f_e) \right] \quad (12)$$

상수 G_e 는 점탄성 고체에 대해서 $\beta = \infty$ 에서의 완화 modulus이며, 실험적인 응력완화 곡선을 이 식에 적용하여 완화스펙트럼을 얻는다.

실 험

방법. Poly(methyl acrylate)-poly(acrylonitrile) 공중합체를 FTIR, TGA, DSC를 이용한 예비 실험으로 세부 실험 방법을

정한 후 인장시험기를 사용하여 응력 완화 실험을 공기와 물의 환경에서 온도 및 pH의 변화를 주며 측정하였다. 실험 재료의 표면에 부착된 유기물을 제거하기 위해서 G. R. Fischer Science(U.S.A)의 petroleum ether로 3회 세척하고 자연 건조시킨 후에 물에 일정시간 담가 두었다가 충분히 섬유 내부에 흡수된 후에 인장 성질을 측정하였다. 또한 실험 재료의 인장 성질 측정은 공기 중에서 산화를 방지하고 정확한 온도 조절을 목적으로 모두 3차 증류수를 사용하였다. 공기와 물 중에서의 실험 온도는 5, 15, 25, 35 °C에서 측정하였으며 pH의 변화에 따른 영향은 22 °C에서 측정하였다.

실험 재료의 인장 성질을 시료 조각들의 개체 차이와 시료의 길이를 취하는 과정의 오차 때문에 약간의 편차를 보인다. 이 오차를 최소화하기 위하여 동일한 조건에 대한 실험을 5회 이상 반복하였다. 각 실험 결과를 stress elongation rate에 따라서 stress level을 일정하게 유지하고 그로부터 응력완화 곡선을 얻었다. 시료의 초기 길이는 모든 실험에서 동일하게 50 mm로 하였으며 elongation rate는 60 mm/min으로 모든 실험에 동일하게 유지하였다. 그리고 constant elongation은 10 mm(20%)으로 일정하게 유지하여 한 가지 실험을 수행하는데 3시간이 소요되었다.

결과 및 토론

실험 재료 분석 결과. Poly(methyl acrylate)-poly(acrylonitrile) 공중합체 섬유의 FTIR 스펙트럼은 nitrile기의 $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ 는 2245.7 cm^{-1} 에서 확인할 수 있으며 acrylate기의 $\nu(\text{C}-\text{H})$ 와 $\nu(\text{C}=\text{O})$ 는 각각 2943.0과 1723.4 cm^{-1} 에서 확인할 수 있다. Methyl기의 $\delta(\text{CH}_3)$ 는 1354.2 cm^{-1} 에서 피크를 보인다. 이들 스펙트럼의 값은 기준치와 일치하는 경향을 보이며, 이 결과로 고분자 사슬과 side group이 배향하고 있으며 수소결합을 하고 있음을 알 수 있다. TGA 실험 결과에서 10.46%의 중량 감소의 온도는 343.75 °C로 나타났으며 480.77 °C에서 38.04%의 중량 감소를 보인다. 중량 감소 속도는 430.29와 319.71 °C에서 각각 0.305와 0.231%/°C로 큰 값을 보였다. 283.65에서 480.77 °C 사이의 온도에서 높은 중량 감소가 나타났다. 또한 DSC 실험 결과에서 296.36 °C에서 59.64 J/g의 발열로 결정화가 크게 일어나는 것으로 나타났다.

응력완화 곡선과 모델 파라메타. 실험으로 poly(methyl acrylate)-poly(acrylonitrile) 공중합체의 공기 중에서의 증류수 중에서의 응력완화 곡선을 얻었다. 다음과 같은 비뉴톤 모델로부터 유도한 이론적인 비선형 응력완화 식 (13)을 사용하여 응력완화 유변학적인 거동을 고찰하였다.

$$f(t) = f_e + \frac{2}{\alpha} \tanh^{-1} \left[\tanh \left\{ \frac{1}{2} \alpha (f_0 - f_e) \right\} \exp \left(-\frac{\alpha G_1}{\beta} t \right) \right] \quad (13)$$

이 식에 실험적인 응력완화 곡선을 적용하여 컴퓨터 프로

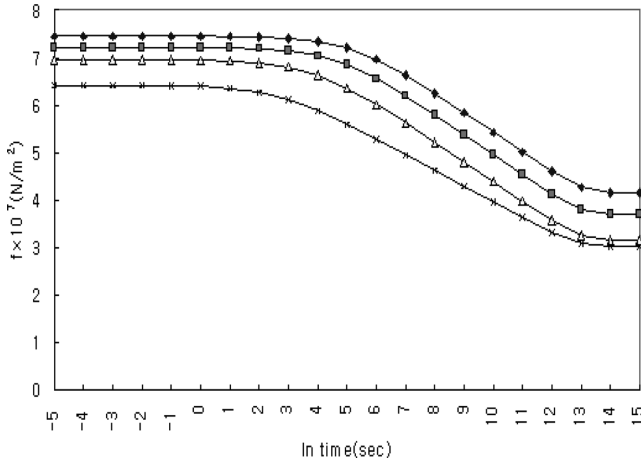


Figure 1. Stress relaxation curves of poly(methyl acrylate)-poly(acrylonitrile) copolymer filament fibers in air at 5(◆); 15(■); 25(▲); 35 °C(×).

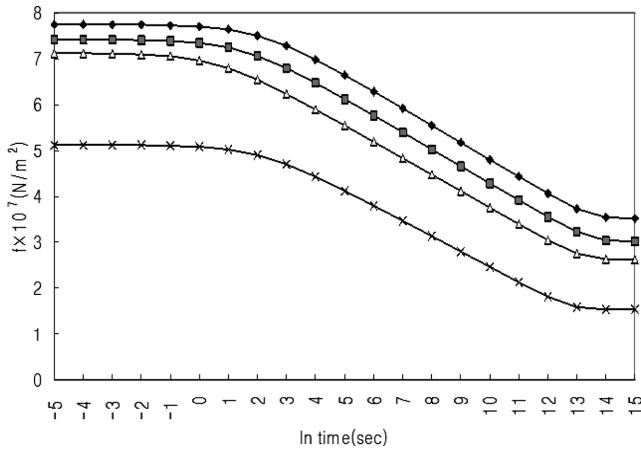


Figure 2. Stress relaxation curves of poly(methyl acrylate)-poly(acrylonitrile) copolymer filament fibers in distilled water at 5(◆); 15(■); 25(▲); 35 °C(×).

그램을 이용하여 최적의 Eyring-Halsey 3 요소 비뉴턴 모델의 유동 파라메타 α , β , G_1 , G_2 를 얻는다. 파라메타 G_1 , G_2 값은 $t=0$ 에서 초기 응력 $f_0 = (G_1 + G_2)S_c$ 와 $t=\infty$ 에서의 평형 응력 $f_e = G_2S_c$ 값으로부터 쉽게 얻어진다.

Figure 1은 시료의 공기 중 여러 온도 구간 5, 15, 25, 35 °C에서의 응력완화 곡선을 나타낸 것이다. 온도가 상승함에 따라 응력이 감소하는 현상을 보이며, 온도가 커질수록 β 값이 작아지는 것으로 보아 고온에서 유동현상이 비례적으로 커지는 현상을 볼 수 있다. 이는 섬유가 연신상태에서 연신온도 이상으로 올라가면 연신 이전 상태로 복원되려는 성질에 기인한 열수축 현상보다 온도에 의한 열흐름 현상이 이 온도구간에서 더 크게 작용하는 것을 알 수 있다. Figure 2는 각 시료들을 여러 온도 구간의 증류수 중에서 응력완화 곡선을 나타낸 것이다. 공기 중에서 보다 물 중에서 전체적인 G_1 은 증

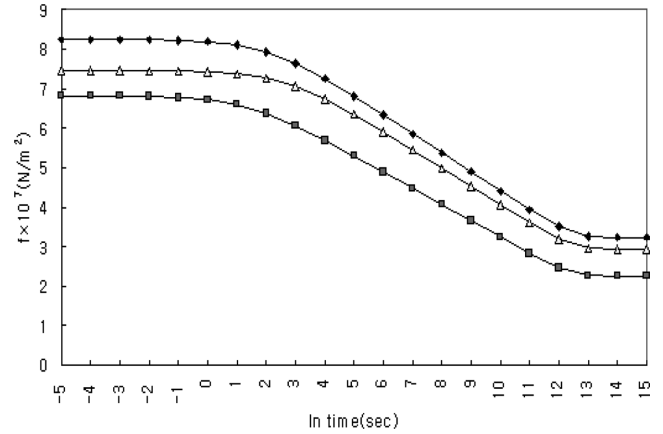


Figure 3. Stress relaxation curves of poly(methyl acrylate)-poly(acrylonitrile) copolymer filament fibers in 22 °C at pH 3(◆); pH 7(■); pH 11(▲).

가하고 G_2 는 감소됨을 볼 수 있으며, 특히 35 °C의 증류수 중에서는 응력이 현저히 줄어드는데 이것은 이 온도에서 물의 팽윤현상으로 인한 응력의 감소로 고려된다. 또한 Figure 3에는 22 °C에서의 pH 3, 7, 11 구간에서의 시료의 응력완화 곡선을 나타내었는데, 응력은 산성 조건에서 가장 크게 나타나고 중성 조건에서 가장 작게 나타남을 볼 수 있다. 탄성 modulus G_1 은 pH 3일 때 $7.850 \times 10^8 \text{ N/m}^2$, pH 7에서 $7.333 \times 10^8 \text{ N/m}^2$, pH 11, $7.750 \times 10^8 \text{ N/m}^2$ 으로 산성일 때 가장 크고, 완화시간 β 값도 pH 3, $1.448 \times 10^5 \text{ sec}$, pH 7, $1.422 \times 10^5 \text{ sec}$, pH 11, $1.439 \times 10^5 \text{ sec}$ 로 산성에서 유동이 어려워 완화시간이 커짐을 알 수 있다. 중성 조건에서 가장 유동성이 커서 G_1 과 완화시간 β 값이 가장 작게 나타난다.

완화스펙트럼 곡선. 완화스펙트럼은 이론적으로 얻은 응력 완화 곡선으로부터 Laplace 변환법을 사용하여 계산하였다. 응력완화 모듈러스 $G(t)$ 와 완화스펙트럼 $H(\beta)$ 과의 관계는 식 (11)에 유도되었다. $t=0$ 에서 무한 시간대의 $G(t)$ 값을 안다면 완화스펙트럼 $H(\beta)$ 는 원칙적으로 얻어진다. Laplace 변환법을 사용하려면 $t=0$ 에서 $t=\infty$ 까지의 전 시간의 $G(t)$ 값을 알아야 한다. 응력완화 식 (12)에 실험적인 응력완화 곡선을 적용하여 이러한 이론적인 응력완화 값을 계산하고, 이 값들로부터 완화스펙트럼을 컴퓨터 프로그램을 사용하여 계산하였다.

식 (11)에서 완화스펙트럼 $H(\beta)$ 는 $\beta=0$ 에서 0의 값에서부터 $\beta=\infty$ 에서 1의 값을 갖는 함수 $\exp(-aGt/\beta)$ 와 곱하여진다. 만일 식이 $\beta=0$ 에서 0의 값으로부터 1의 값으로 가는 단계함수로 가정한다면 식 (11)은 다음과 같이 간단히 할 수 있다.

$$G(t) \approx G_c + \int_{\ln t}^{\infty} H(\beta) d(\ln \beta) \quad (14)$$

Limit $\ln t$ 에 관해서 다음과 같은 미분식으로 나타낼 수 있

다. 이 식에서 $\beta = t$ 에서의 완화스펙트럼을 완화모듈러스의 음의 기울기로 얻을 수 있다.

$$-\frac{dG(t)}{d \ln t} \Big|_{t=\beta} \approx H_1(\beta) \quad (15)$$

본 연구에서는 고분자 물질의 완화스펙트럼을 다음과 같은 Ferry의 이차 근사법을⁵ 적용하여 얻었다.

$$H_2(\beta) = \frac{H_1(\beta)}{\Gamma(1+m)t} \quad (16)$$

여기서, $-m$ 은 완화시간 β 에 대한 완화스펙트럼 H 의 이차 로그 플롯의 기울기이고, Γ 는 잘 알려진 감마 함수이다. 식 (16)에서 $1/\Gamma(1+m) = 1$ 으로 놓고 H 를 일시적으로 계산한다. β 에 대한 H 의 일시적인 로그 플롯으로부터 기울기 $-m$ 이 각 점에서 측정되고, $1/\Gamma(1+m)$ 의 대응 값이 H 의 일시적인 값을 곱하여 얻어지게 된다.

비뉴턴 3요소 모델의 이론적인 응력완화를 나타내는 식에 응력완화 곡선들을 적용시켜서 역학적인 성질과 유동학적인 성질을 제시하는 모델 파라메타들을 얻었다. 이러한 파라메타로 이론적인 응력완화 곡선을 얻고, 이 곡선을 REM 모델로부터 유도한 이론적인 완화스펙트럼 식에 적용하여 완화스펙트럼 $H(\beta)$ 을 얻는다. 실험을 통해서 얻은 여러 조건의 시간에 따른 응력들로부터 poly(methyl acrylate)-poly(acrylonitrile) 공중합체 섬유에 미치는 팽윤 현상과 유동 단위의 구조 및 유변 현상을 비교 분석하였다. Figure 4는 공기 중에서 온도 변화(5, 15, 25, 35 °C)를 주며 실험적으로 얻은 poly(methyl acrylate)-poly(acrylonitrile) 공중합체 섬유의 응력완화 스펙트럼을 나타낸 것이다. 온도가 상승함에 따라 완화스펙트럼이 완화시간 β 값이 작은 쪽으로 분포되어 있는 것을 볼 수 있다. 이러한 값으로 고온에서 유동 현상이 비례적으로 커지며, 응력에 대한 완화시간을 작게 하는 경향

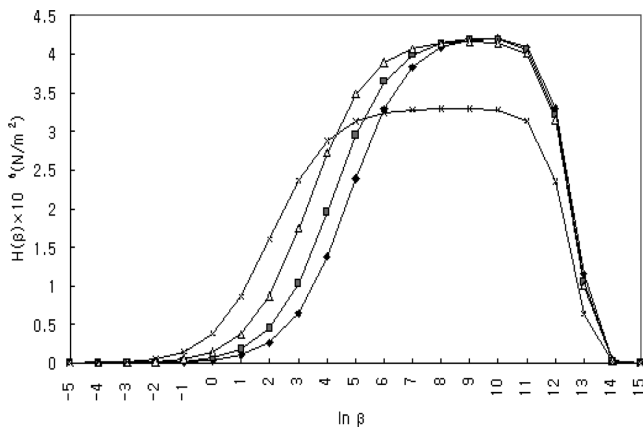


Figure 4. Relaxation time spectra of poly(methyl acrylate)-poly(acrylonitrile) copolymer filament fibers in air at 5(◆); 15(■); 25(▲); 35 °C(×).

을 알 수 있다. Figure 5는 같은 온도 조건 하에서 증류수 중의 응력완화 스펙트럼을 나타내며, 증류수 중에서는 25 °C 이하에서는 공기 중과 같은 경향을 보이며, 공기 중에서 보다 온도에 따른 유동변화가 큰 것을 알 수 있으며, 특히 35 °C 이상의 높은 온도 증류수 중에서는 공기 중에서 보다 전체적인 응력이 감소되며 완화시간이 작은 영역에서 완화시간 β 값이 큰 쪽에 분포됨을 볼 수 있는데 이것은 높은 온도에서의 물의 팽윤 현상으로 인한 현상으로 고려된다. Figure 6에는 22 °C에서의 pH 3, 7, 11 구간에서의 응력완화 스펙트럼을 나타내었다. 완화스펙트럼은 응력완화와는 다르게 pH 11의 염기성 조건에서 완화시간이 큰 쪽에 분포되고, 중성일 때 가장 작은 범위에 분포되는 경향으로 나타났다. 이러한 결과는 염기성 조건에서 더 큰 팽윤현상이 일어나 응력은 산성조건보다 전체적으로 작지만 완화유동성은 작아지는 것으로 사료된다.

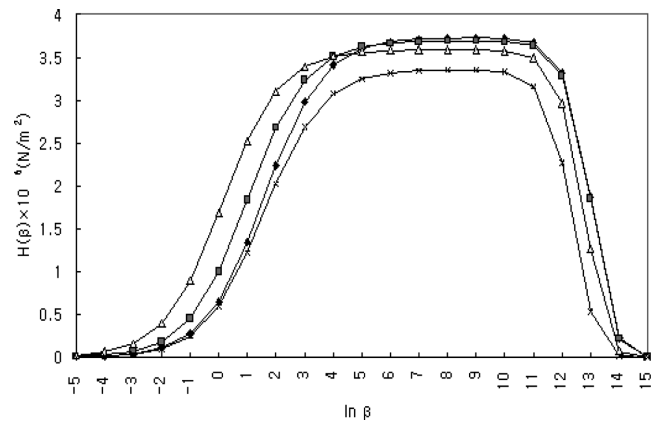


Figure 5. Relaxation time spectra of poly(methyl acrylate)-poly(acrylonitrile) copolymer filament fibers in distilled water at 5(◆); 25(▲); 35 °C(×).

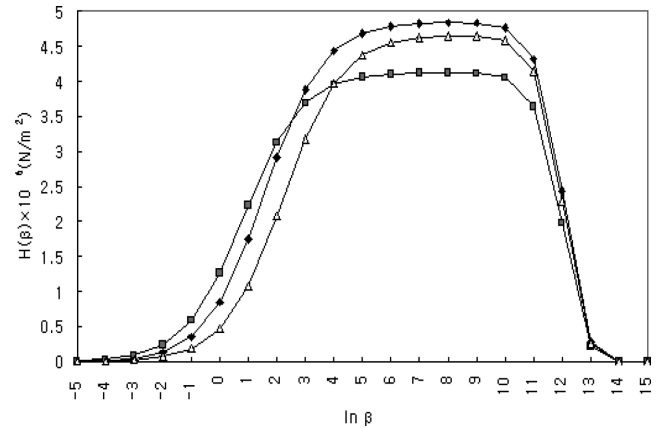


Figure 6. Relaxation time spectra of poly(methyl acrylate)-poly(acrylonitrile) copolymer filament fibers in 22 °C at pH 3(◆); pH 7(■); pH 11(▲).

결 론

Poly(methyl acrylate)-poly(acrylonitrile) 공중합체의 여러 온도의 공기와 증류수 중에서도 여러 pH 조건에서 응력완화 곡선을 얻기 위하여 소형 용매기와 항온조를 부착한 인장시험기를 사용하였다. Eyring-Halsey의 비뉴턴 모델로부터 유도한 이론적인 응력완화 식에 실험적인 응력완화 곡선을 적용하여 얻은 점탄성 파라메타 α , β , G_1 , G_2 로부터 역학적, 유변학적인 거동을 고찰하였다. REM 모델로부터 이론적인 완화스펙트럼 식을 유도하고, 고분자 중합체의 응력완화 실험을 적용하여 완화시간 β 에 따른 완화스펙트럼 $H(\beta)$ 를 얻었다. 완화스펙트럼 계산은 Laplace 변환 방법을 사용한 컴퓨터 프로그램을 이용하였다. REM 모델은 하나의 spring과 미시적인 입자의 수만개의 Eyring 이론을 적용시킨 비뉴턴 Maxwell 요소가 병렬로 연결되어 있으며, 모델에서의 Maxwell 요소는 완화시간이 다른 미시적인 유동입자에 대응된다. 합성 점탄성 고분자는 생고분자와는 다르게 완화시간과 분자량 분포, 유동입자의 결정크기가 분포적으로 분산되어 있는 다분산 고분자가 대부분이므로 이 모델로부터 유도한 완화스펙트럼 식은 분자량 분포와 밀접한 관계가 있다. 공기 중에서는 온도가 상승함에 따라 완화스펙트럼이 완화시간 β 가 작은 쪽으로 분포되어 있는 것을 볼 수 있다. 이러한 완화스펙트럼으로 고온에서 유동 현상이 비례적으로 커지며, 응력에 대한 유동이 증가하여 완화시간을 작게 하는 경향을 알 수 있다. 그러나 증류수 중에서는 25 °C 이하에서는 공기 중과 같은 경향을 보이나, 35 °C에서는 큰 완화시간 범위에서는 같은 경향성을 갖지만, 낮은 완화시간 범위에서는 5 °C 보다 큰 완화시간에 분포하는 분포폭이 작은 특이한 분포를 갖는데, 이것은 높은 온도에서 큰 팽윤현상의 원인으로 볼 수 있다. 22 °C에서의 pH 3, 7, 11 구간에서의 시료의 응력완화 곡선에서 응력은 산성 조건에서 가장 크게 나타나고 중성 조건에서 가장 작게 나타남을 볼 수 있다. 그러나 완화스펙트럼은 응력완화와는 다르게 pH 11의 염기성 조건에서 완화시간이 큰 쪽에 분포되고, 중성일 때 가장 작은 범위에 분포되는 경향으로 나타났다. 이러한 결과는 염기성 조건에서 더 큰 팽윤현상이 일어나 응력은 산성조건보다 전체적으로 작지만 완화유동성은 작아지는 것으로 사료된다. 점탄성 고분자의 완화스펙트럼은 분자내부의 미시적인 유동입자의 점도분포, 분자량 분포, 유

동 자체확산의 분포와 직접적인 관계가 있으므로 이들 미시적인 입자의 통계적인 고찰이 가능하다.

참 고 문 헌

1. H. H. Winter, *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, **68**, 225 (1997).
2. A. E. Berzosa, J. L. G. Ribelles, S. Kriptomou, and P. Pissis, *Macromolecules*, **37**, 6472 (2004).
3. A. R. Davies and N. J. Goulding, *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, **189-190**, 19 (2012).
4. R. H. Blanc, *Rheol. Acta*, **27**, 482 (1988).
5. J. D. Ferry, *Viscoelastic Properties of Polymers*, 3rd ed., Wiley, New York, 1980.
6. M. Baumgaertel and H. H. Winter, *Rheol. Acta*, **28**, 511 (1989).
7. M. Baumgaertel, A. Schausberger, and H. H. Winter, *Rheol. Acta*, **29**, 400 (1990).
8. M. Baumgaertel and H. H. Winter, *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, **44**, 15 (1992).
9. R. Fulchiron, V. Verney, P. Cassagnau, and A. Michel, *J. Rheol.*, **37**, 17 (1993).
10. V. M. Kamath and M. R. Mackley, *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, **32**, 119 (1989).
11. C. Friedrich, W. Waizenegger, and H. H. Winter, *Rheol. Acta*, **47**, 909 (2008).
12. C. Elster, J. Honercamp, and J. Weese, *Rheol. Acta*, **31**, 161 (1992).
13. J. Honercamp and J. Weese, *Rheol. Acta*, **32**, 65 (1993).
14. J. Honerkamp and J. Weese, *Macromolecules*, **22**, 4372 (1989).
15. E. A. Jensen, *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, **107**, 1 (2002).
16. S. Hansen, *Rheol. Acta*, **47**, 169 (2008).
17. N. Orbey and M. D. Dealy, *J. Rheol.*, **35**, 1035 (1991).
18. E. B. Chakraa, J. C. Barrioza, D. Mazuyera, F. Jarniasb, and A. Bouffetb, *Tribology International*, **43**, 1674 (2010).
19. J. J. M. Baltussen and M. G. Northoltb, *Polymer*, **45**, 1717 (2004).
20. N. J. Kim, E. R. Kim, and S. J. Hahn, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **13**, 413 (1992).
21. N. J. Kim, *Polymer(Korea)*, **35**, 232 (2011).
22. C. Friedrich, R. J. Loy, and R. S. Anderssen, *Rheol. Acta*, **48**, 151 (2009).
23. M. R. Nobile and F. Cocchini, *Rheol. Acta*, **47**, 509 (2008).
24. N. Clarke, F. R. Colley, S. A. Collins, L. R. Hutchings, and R. L. Thompson, *Macromolecules*, **39**, 1290 (2006).