

제 6 장

고분자 액체의 유변학

6.1 서론

고분자 유변학:

산업적으로 대단히 중요

유변학에 대한 기초 연구를 도와주는 용도로도 사용됨.

본 *입문용* 교재에서는 단지 이 분야에 대한 개괄만을 다룸.

보다 자세한 내용 -->

Bird 등(1987) “고분자 액체의 동역학 (Dynamics of Polymeric Liquids)” 참조 바람.

6.2 일반적인 거동

“고분자 액체”:

매우 묽은 고분자 용액과 같이 유동성이 좋은 계로부터 고분자 용융체와 같이 유동성이 좋지 않은 계에 이르기까지 광범위함.

사슬의 길이는 유변학적 성질을 결정짓는 주된 요소

긴 사슬은 분자간의 힘에 의해 일시적이건, 혹은 화학적 가교에 의해 영구적이건 간에, 고분자 분자들이 함께 연결할 가능성은 훨씬 더 증가됨.

고분자 사슬이 충분히 긴 경우

--> *엔킴(entanglement)*이라고 알려진 분자간의 회합(association)이 일어남.

--> 용융 상태이건 비희박 용액이건 간에 엔킨 고분자는 수직 응력이나 신장 점도와 같은 높은 탄성 효과를 유발시킴.

대다수의 고분자 액체는 정상 단순 면찰 흐름에서 면찰 담화를 보여줌 (2.3.2절 참고).

그림 6.1 ==> 중간 정도의 분자량(~20,000)을 갖는 강직한 사슬 고분자의 농축 용액 (30%)에 대한 전형적인 예

면찰 담화가 크지 않으나, 분자량이 증가하면 심한 면찰 담화를 나타낼 수 있음.

1차 (하위) 뉴튼 영역이 존재하고 그것에 이어 면찰 담화 영역이 나타남을 보여줌.

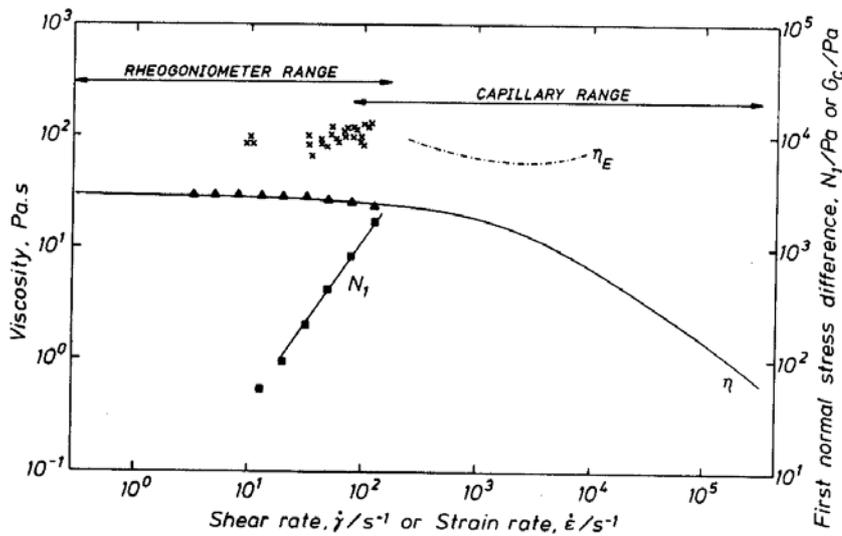


Fig. 6.1 Steady shear and extensional viscosity data for a concentrated solution of a semi-rigid polymer of modest molecular weight, 25°C. Full lines (—) steady shear data obtained with a rheogoniometer and a capillary rheometer (points not shown). Crosses (x x x) and broken line (- - -) extensional viscosity from the spin-line rheometer and contraction flow respectively. Triangles (▲▲▲) predictions based on the Cox-Merz rule for viscosity. Squares (■ ■ ■) N_1 derived from $|G_c|$ as described in §6.10.

그림 6.2 ==> 소진폭 진동 면찰 흐름으로부터 얻어진 동적 데이터(3.5절 참고).

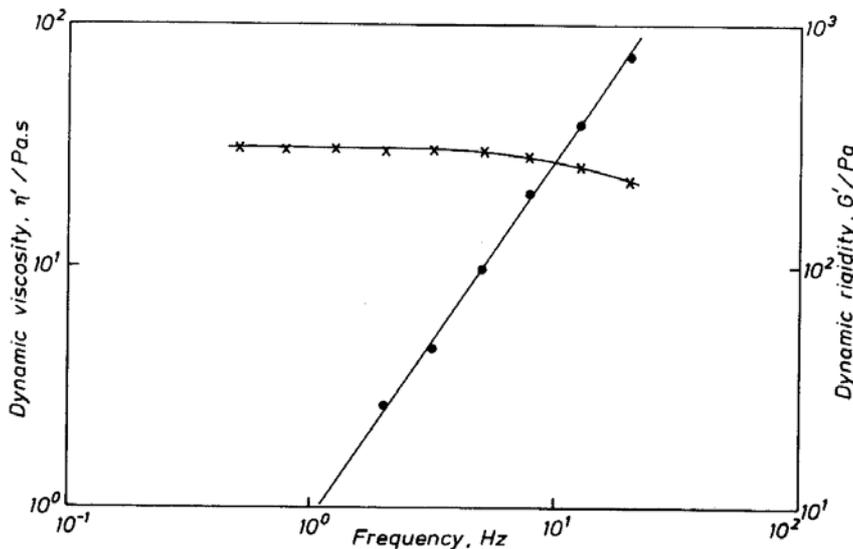


Fig. 6.2 Oscillatory data for the polymer solution of Fig. 6.1 obtained with a rheogoniometer, 25°C.

동적 데이터에 Cox-Merz 법칙을 적용하면 면찰 점도 거동이 잘 예측됨을 그림 6.1로부터 알 수 있음.

2차 (상위) 뉴턴 영역에 도달하는 것은 실험적 제약 때문에 어려움.
 면찰 농화를 알아보기 위하여 충분히 큰 면찰 속도에 도달하기란 무척 어려움.
 하지만 반-씩소트로피를 갖는 면찰 농화가 묽은 고분자 용액에서도 얻어질 수 있음.

고분자 용액에 대한 제 1 수직 응력 (그림 6.1) ~ 수직 응력의 크기가 크지 않음.

N_2 데이터 ~ 음의 값을 가지고 N_1 보다 훨씬 작은 값을 가질 것으로 예상

고분자 용액의 신장 점도 결과 (그림 6.1) <-- spin-line 유변물성측정기와 수축 흐름 실험장치로부터 구함(5.4.6절 참고).

η_E 는 실험한 범위에 걸쳐 면찰 점도에 비해 상대적으로 일정

$\dot{\gamma}$ 가 증가함에 따라 $\eta(\dot{\gamma})$ 는 감소

==> ∴ Trouton 비는 대부분의 실험 범위에 걸쳐 3보다 큰 값을 가짐.

고분자 액체의 신장 점도 거동 --> 묽은 고분자 용액의 거동과 고분자 용융체의 거동을 정성적으로 구별할 수 있게 해 줌.

묽은 고분자 용액과 고분자 용융체의 일반적인 점도 거동 --> 그림 6.3의 형태

묽은 고분자 용액의 η_E : 임계 변형률 속도 $\dot{\epsilon}_c$ 이후에는 $\dot{\epsilon}$ 에 따라 급격히 증가

고분자 용융체의 η_E : $\dot{\epsilon}$ 의 변화에 대해 η_E 의 크기는 그다지 크게 변하지 않음.

그러나 η_E 는 $\dot{\epsilon}$ 의 증가에 따라 급격히 증가할 수도 있다는 징후가 있음.

<== 충분히 큰 변형률 속도에서 일관된 실험 데이터를 얻는 것은 어려움.

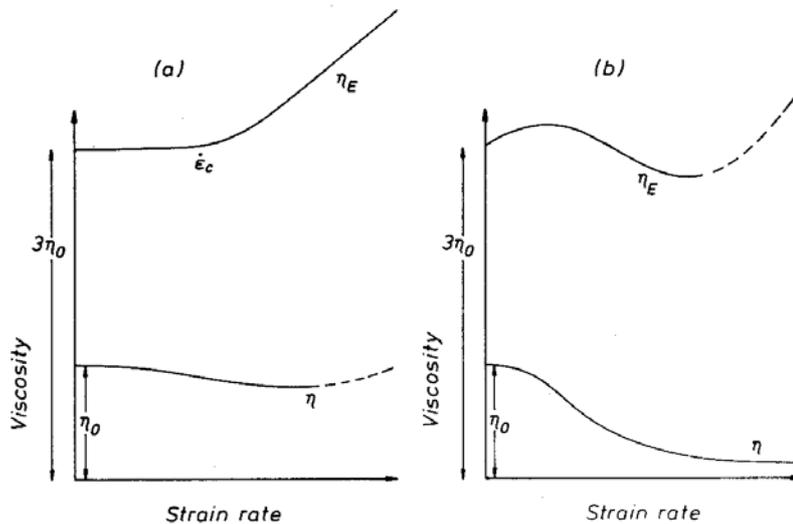


Fig. 6.3 Schematic representation of typical shear viscosity η and extensional viscosity η_E behaviour for: (a) A dilute polymer solution; (b) A concentrated polymer solution or polymer melt.

모든 고분자 액체에 대하여 Trouton 비는 3 또는 그 이상의 값을 가짐(5장 참고).

면찰 담화를 보여주지 않는 고탄성 고분자 용액 (Boger 유체)

: 높은 점도 η_s 를 보여주는 용매에 고분자 물질이 소량 섞인 아주 묽은 용액

용해된 고분자는 고분자 용액의 점도 η_0 에 단지 작은 비율(대략 5% 이내)로만 기여
 ==> 즉, 면찰 담화는 기껏해야 5% 정도로 제한(점도는 η_0 와 η_s 사이에 한정됨)
 낮은 농도지만 고분자 물질에 의해 상당한 수직 응력이나 높은 신장 점도를 보여줌.
 ==> 이 고분자 용액은 탄성이 크고 점도가 일정한 액체인 것으로 둘 수 있음.
 예) maltose 시럽/물로 이루어진 용매에 polyacrylamide(~0.1%)를 섞은 묽은 용액,
 kerosene/저분자량 polybutene의 혼합물 속에 polyisobutylene(0.1%)을 섞은 용액
 ==> Boger 유체는 복잡한 흐름에서 점탄성 효과 연구에 널리 쓰이는 시험 유체

6.3 고분자 유변학에 대한 온도의 영향

열가소성 고분자의 온도 변화

용융점 T_m 보다 훨씬 높은 온도에서는 측정 가능한 (면찰 담화) 점도를 가짐.
 단순 면찰 흐름에서 수직 응력과 높은 신장 점도를 보여줌. --> 점탄성의 증거
 ‘고탄성’: 큰 변형으로부터 회복할 수 있는 능력이 뛰어난 것을 의미
 더 낮은 온도에서 몇몇 고분자는 결정화 (이 응고점은 잠열을 수반하는 1차 전이)
 --> 폴리에틸렌은 결정화하는 고분자의 예
 반결정성 고체 고분자 ~ 대략 1GPa 정도의 면찰 탄성률을 가짐.
 (미경화된 고무의 탄성률보다는 대략 10^4 배 높지만 금속의 탄성률보다는 낮음)

비결정성 고분자(예: 폴리스타이렌) ~ 결정화 않고 점도는 증가하여 유리상이 됨.
 유리 전이는 잘 정의된 상태 변화가 아니라 측정 방법에 의존
 --> 잠열 변화에 의해 일어나는 것이 아님.
 몇몇 액체 상태 이론은 유리 전이 온도 T_g 를 자유 부피와 연계시킴.
 --> 자유 부피와 점도는 밀접하게 연관 (T_g 는 대략 10^{12} Pa·s의 점도를 가짐)
 급속한 냉각 또는 분자 속에 사슬 가지화를 도입하여 결정화를 막을 수 있음.

표 6.1 몇 가지 일반적인 고분자에 대한 전이 온도와 가공 온도

	T_m (°C)	T_g (°C)	표준 용융 가공 온도(°C)
고밀도 폴리에틸렌 (HDPE)	140	-100	160-240
저밀도 폴리에틸렌 (LDPE)			
Isotactic 폴리프로필렌 (PP)	165	-15	180-240
폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET)	265	70	275-290
나일론-66	265	40	275-290
폴리스타이렌	해당없음	100	180-240

6.4 고분자 유변학에 대한 분자량의 영향

단량체 단위를 포함하는 분자가 어떤 길이 이상에서는 고분자적인 성질을 띤다.

큰 고주파수 진동 실험에서의 결과:

11개의 단량체 단위보다 적은 PS와 그 외 사슬 --> 고분자적 운동 양식이 없음.
 보다 큰 사슬 길이를 갖는 시료 --> 고분자적인 거동을 관찰함.

고분자 용융체의 영점 점도 η_0 는 (최초에는) $M^{1.0}$ 을 따르며 증가

M 을 더욱 증가시키에 따라 η_0 는 $M^{3.4}$ 을 따르며 변화

(η_0, M) 곡선의 기울기의 변화는 뚜렷 --> M_c 로 표시한 임계 분자량에서 구별됨.

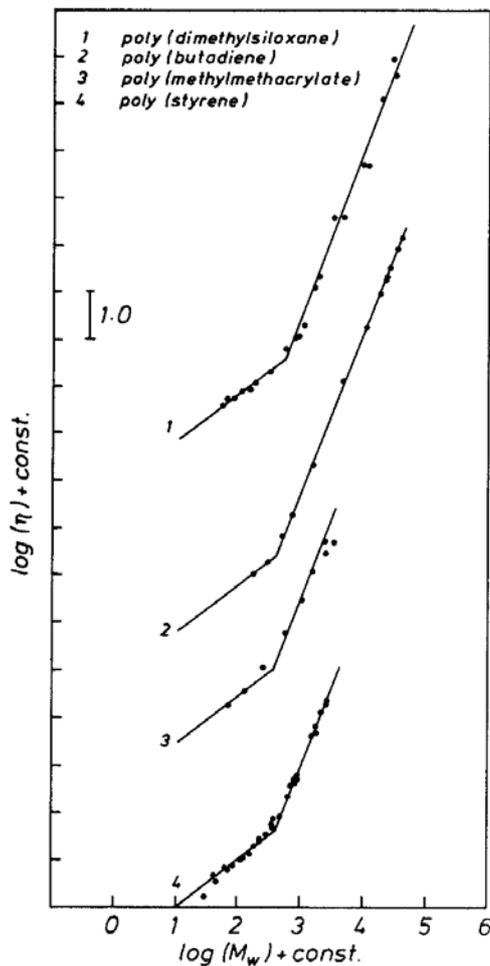


Fig. 6.4 Variation of zero-shear melt viscosity with molecular weight. The data have been scaled using constant factors in order that the change in slope should occur at the same position and the curves should be separated. To the left of the transition the slope is 1.0, whilst to the right the slope is 3.4 (from Ferry 1980, p. 244).

임계 분자량 이상에서의 용융체는 대단히 탄성적

--> 분자량에 의존하는 변화는 분자들 사이의 엉킴 형성의 결과

엉킴은 인접하는 분자들의 겹침(overlapping)이 아님 (겹침은 저분자량에서 일어남)

엉킴은 분자들의 화학적 가교와 같은 국부적인 방법으로 작용하는 강력한 결합

6.5 고분자 용액의 유변학에 대한 농도의 영향

아주 낮은 농도의 고분자 용액은 고분자들 사이에 강력한 상호작용이 없는 상태

==> 이러한 영역에서 물성은 농도 c 에 직접 비례

농도가 증가함에 따라 용매의 점도에 비해 용액의 점도가 빠른 속도로 증가

기울기가 1.5에서 4로 증가하는 것을 보여주는 예: 그림 6.5

==> 이러한 전이는 M_c 이상의 용융체에서처럼 엉킴의 형성과 연관됨.

용액 속의 고분자는 엉킴을 형성할 수 있음.

==> 강한 농도 의존성이 일어나기 위해서는 분자량이 M_c 보다 커야 함.

이 영역에서 용액의 성질은 용융체의 성질과 유사한, 즉 강한 점탄성을 보여줌.

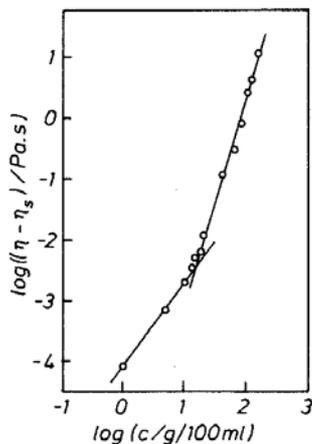


Fig. 6.5 Zero-shear viscosity of solutions of polystyrene in benzene showing the change from a 1.5-power dependence on concentration to a 4-power dependence. η_s is the solvent viscosity (from Vinogradov and Malkin 1980, p. 187).

용액 속의 고분자 사이의 비교시 유용한 인자 ~ “환산 농도(reduced concentration)”

--> 농도와 ‘고유 점도(intrinsic viscosity)’의 곱 $c[\eta]$ (무차원의 단위)

$c[\eta]$ 가 5-10 정도 범위의 값을 가질 때 탄성 효과는 두드러짐.

이 인자가 증가하수록 탄성 효과는 급격히 커짐.

6.3절에서 6.5절까지 고찰했던 세 가지 예(온도, 분자량, 농도)에 의한 영향

==> 전형적인 고분자계에서 나타나는 특정한 유변학적 거동

그 외의 변수: 분자량 분포, 사슬 가지화, 극성, 공중합, 고분자 혼합물(블렌드), 현탁된 고체 입자, 용매-고분자 상호작용, 사슬 강성 등

이러한 변수에 의해 영향을 받는 2 가지 예: 고분자 젤과 고분자 액정

6.6 고분자 젤

고분자 젤: 사슬이 단순한 물리적인 엉킴이 아닌 영구적으로 가교되어 있는 용액

가교 ~ 고무를 가황시키거나 경화시키기 위해 사용된 형태의 화학 결합 or 결정질 영역을 하나 이상 관통하는 사슬에 의해 연결된 결정질 영역

또 다른 형태의 젤 구조 ~ 카본 블랙과 같은 고농도(대략 20% v/v 이상)의 작은 고체 입자를 고분자 용융체나 농축 용액에 첨가시

==> 이와 같은 계에서 젤 구조는, 인접한 입자 표면에 흡착된 고분자의 연결에 의해서도 가능할 수 있겠지만, 입자들의 사슬에 의해 형성됨.

용액 속에서 젤을 형성시킬 수 있는 두 가지 방법:

- 1) 가교된 고체를 적당한 용매에 접촉시킴 (용매에 의한 고체의 팽윤)
- 2) 용액 속에서 가교를 이루는 분자에 의해 형성 (예: 젤라틴과 같은 자연산 젤)

젤은 가교 정도에 따라 다양한 범위의 탄성 계수를 갖는 '부드러운 고체'로 볼 수 있음.

입자가 충전된 고분자 젤은 낮은 면찰 속도에서 높은 면찰 정도를 갖는다 할지라도 상대적으로 낮은 신장 정도를 가질 수 있음.

6.7 액정 고분자

액정은 단단한 주채를 갖는 고분자의 용액 속에서 형성됨.

강성(rigidity)은 주채 구조에 벤젠 고리와 같은 큰 부피의 기를 도입하면 얻어짐.

분자량이 증가함에 따라 사슬 엉킴은 유연한 고분자에서처럼 임계값에서부터 시작

그러나 M_c 이상에서 고분자에 대한 농도 관계식은 판이하게 다름.

--> 처음에 점도는 엉킴점을 지난 농도에 대해 다소 빠르게 증가

--> 두 번째인 임계점에 도달한 이후부터 점도는 현저하게 감소

그림 6.6 ==> 뾰족한 전이를 보여줌.

강하게 배향된 고분자 구조의 형성에 기인

전이의 위치는 면찰 속도가 증가함에 따라 낮은 농도 쪽으로 이동

(면찰에 의해 배향이 유도될 수 있으므로)

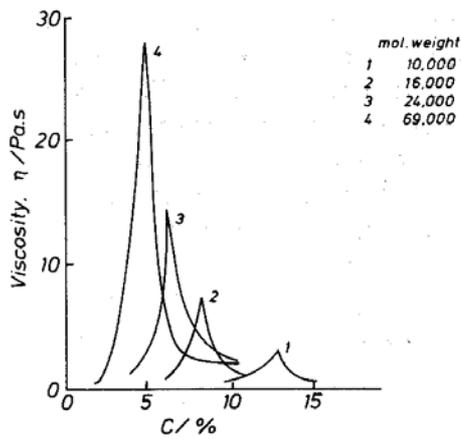


Fig. 6.6 Dependence of viscosity on concentration for solutions of poly(p-benzamide) in dimethyl acetamide at 20 °C. The liquid-crystalline state occurs to the right of the maxima in the curves (from Vinogradov and Malkin 1980, p. 196).

액정은 단단한 주쇄 고분자의 용융체에서도 형성됨.

액정 상태에서의 유변학적인 거동

~ 배향 벡터와 이 벡터와 흐름 방향과의 관계에 의존

==> 특이한 효과를 예측하게 해 줌.

몇몇 액정 고분자 용융체에서 관찰되는 현상으로 고탄성이지만 음성 제 1 수직 응력 차이, 0 이거나 음성 다이 부풀음이 관찰되는 이유를 설명해 줄 수 있음.