

6.8 분자 이론

6.8.1 기본 개념

고분자 액체의 점탄성 현상:

고분자 사슬의 화학 결합 벡터의 배향과 액체의 변형에 의해 일어나는 배향의 변화로부터 유발되는 주로 *분자내(intramolecular)* 힘에 의한 것

탄성 회복(elastic recovery):

분자가 임의 배위 상태로 분포하는 최소 에너지 상태(혹은 정지 상태)로 되돌아 온 결과에 의한 것

==> 고무 탄성의 분자 운동론(kinetic theory)은 고분자 액체의 물리학에 기본이 됨.

다른 분자들(고분자이건 용매이건 간에)의 존재는 재배향 과정을 지연시켜 점성 성분의 유변학적 효과를 생기게 함.

이러한 기본적인 개념으로부터 파생된 두 가지 주된 부류의 고분자 액체의 분자 이론:

*비드-스프링(bead-spring)*과 *망상(network)*

6.8.2 비드-스프링 모델: Rouse-Zimm 선형 모델

점성 거동: Stokes 방정식 형태로 표현되는 마찰 항력(frictional drag)에 의해 작용을 받는 분자를 고려하여 도입함.

유체 마찰은 마찰없는 고분자 사슬에 의해 연결된 작은 구슬로 나타낼 수 있다고 가정

구슬 사이의 사슬은 길이가 같고 Gauss 통계학을 따를 정도로 충분히 길어 사슬 요소들은 엔트로피 스프링으로 간주할 수 있음(그림 6.7).

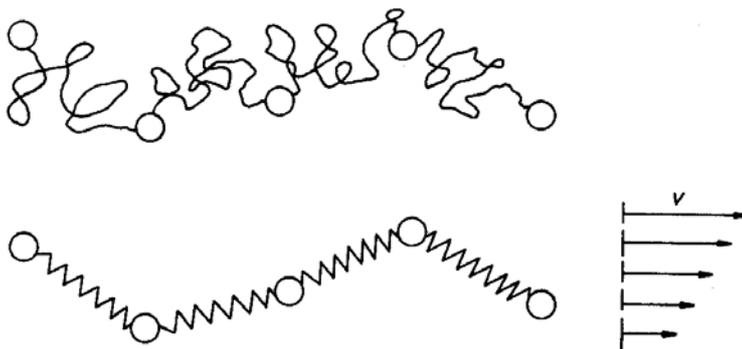


Fig. 6.7 The necklace model. Equal lengths of Gaussian chain (above) are represented by equal springs (below) joined by equal-sized beads which account for the drag experienced in the velocity field.

두 가지 모델: *덤벨(dumbbell)* 모델과 *목걸이(necklace)* 모델

목걸이 모델: (N+1)개의 구슬이 N개의 동일 길이의 스프링에 의해 연결된 모델
 Rouse의 Stokes-항력 법칙을 사용한 목걸이 모델을 Zimm이 유체역학적 상호작용을 고려하도록 확장시킴.

Rouse-Zimm 이론은 소진폭 진동 면찰 흐름의 조건(즉 선형 점탄성 거동)을 적용함.

모델 인자를 분자 특성으로 해석하고 Rouse-Zimm 처리를 하면 분포된(distributed) Maxwell 요소와 동등한 선형 점탄성 모델이 됨.

Rouse-Zimm 선형 이론의 일정 정도 제약은 Bueche 처리에 의해 완화됨.

==> 이 처리에 의해 정상 단순 면찰 흐름에서 면찰 담화가 예측됨.

특히 η 는 $\dot{\gamma}^{-0.5}$ 에 따라 변화하는 것으로 예측됨.

이러한 면찰 담화의 속도는 약간 진한 고분자 용액에 대해서는 합당하지만 농축 용액이나 용융체에 대해서는 대부분의 실험 결과에 비해 낮음.

6.8.3 Giesekus-Bird 비선형 모델

주로 Giesekus 및 Bird와 공동 연구자들에 의해 개발된 분자 운동론 Rouse-Zimm 처리에서 고려한 선형뿐 아니라 비선형 유변학적 효과도 예측하기 위해

덤벨 근사(그림 6.8): 점탄성을 고려할 때 긴 완화 시간 과정이 보다 영향력이 큼.

(가장 긴 완화 시간 과정을 다루는 것은 덤벨 근사에 상응함)

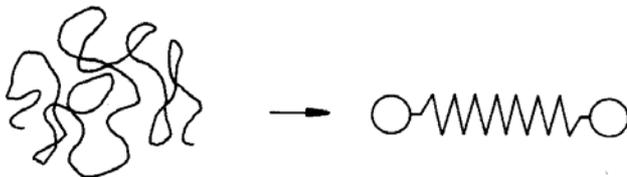


Fig. 6.8 The dumbbell approximation. The elastic behaviour is represented by a spring and the sites of the frictional drag are located at the ends of the spring.

이 모델을 적용한 이론으로부터 반대바뀜 흐름변형 맥스웰(upper convected Maxwell)과 Oldroyd B 형태의 구성 방정식을 얻을 수 있음.

==> 특히 정상 면찰 점도 η 는 상수, 제 1 수직 응력 차이 Ψ_1 는 양의 값을 갖는 상수, 제 2 수직 응력 차이 Ψ_2 는 0이 얻어짐.

기본적인 덤벨 모델에서 출발한 대표적인 모델:

FENE(finitely extensible, non-linear elastic)-덤벨 모델

==> 면찰 담화, 면찰 속도에 따라 감소하는 제 1 수직 응력 계수, 면찰 흐름을 시작할 때 나타나는 응력 오버슈트(overshoot)을 예측함.

6.8.4 망상 모델

고무상 탄성의 분자 운동론과 고분자 용액과 용융체의 망상 모델 사이의 차이 ~
고무상에서 분자들의 영구적인 가교가 망상구조에서는 일시적인 접합으로 대체

일시(transience)의 개념: 어떠한 순간에서 망상구조가 고무와 같은 거동을 주도록 접합은 충분히 “영구적”이지만 약간의 시간이 지난 후 접합이 깨어져 구조가 바뀌는 것, 즉 계가 흐를 수 있다는 의미

전체 접합점의 농도는 항상 일정하게 유지되므로 탄성적인 성질은 일정

Green과 Tobolsky에 의해 발표된 일시적 망상구조의 개념은 Lodge에 의해 발전됨.

정상 단순 면찰 흐름에서 Lodge의 고무상 액체는 일정한 점도 η , 양의 (일정한) 값을 갖는 Ψ_1 , 0의 값을 갖는 Ψ_2 를 예측

분자에 대한 개념이 상당히 차이가 남에도 Lodge 이론이 Giesekus-Bird 이론과 비슷한 예측을 하는 것은 우연의 일치처럼 보임.

망상구조 이론을 수정하기 위하여 보다 실제적인 분자 모델링을 해 주고 때로는 임기응변적인 가정을 덧붙여 가며 수많은 시도를 함.

==> 제 2 수직 응력 계수 Ψ_2 를 올바른 형태로 예측할 수 있게 됨.
(예: Johnson-Segalman과 Phan-Thien-Tanner 모델에 대한 예측)

6.8.5 사행운동(reptation) 모델

Edwards의 고무 탄성에 대한 엉킴 이론의 개념 ~ 엉킴과 (혹은) 가교에 의해 억제된 사슬과 튜브 속에 억제되어 튜브의 벽면 쪽으로는 빠져나갈 수 없는 상대적으로 자유로운 사슬은 동등함(그림 6.9).

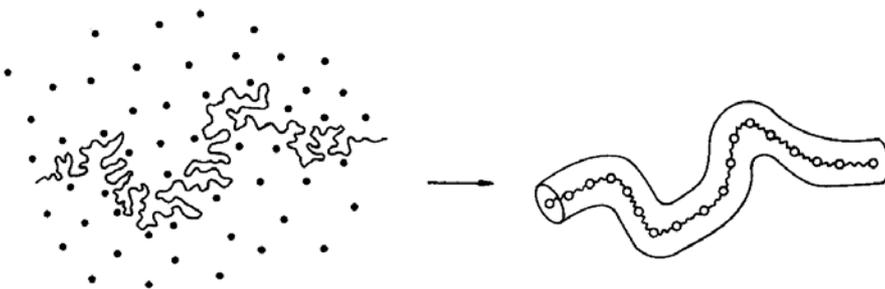


Fig. 6.9 the Doi-Edwards-de Gennes tube concept can be visualised by first placing the molecule on a plane (this page). Neighbouring molecules will intersect this plane at the points (see left-hand part of the figure). The nearest points define a tube which prevents major penetration by the molecule (see right-hand part).

미가교 고분자에 대한 개념(de Gennes): 엉킨 고분자의 분자가 튜브로부터 빠져 나와

흐를 수 있도록 하는 유일한 방법은 튜브를 따라 확산하는 것.

==> 꼬불꼬불한 뱀과 같은 운동('사행운동'이라는 명칭을 갖게 됨)

==> 이 개념을 고분자계에 보다 깊이 응용한 분야는 de Gennes, Doi와 Edwards, Curtiss와 Bird에 의해 발전됨.

“독립 정렬(independent-alignment)” 가정을 포함하는 Doi-Edwards 이론 ~ 소위 KBKZ 모델과 유사한 구성 방정식으로 됨.

고분자 액체에 대한 구성 방정식을 유도하는데 '미시유변학적(microrheological)' 개념을 사용하여 상당한 진보가 있었음.

6.9 환산 변수법

온도와 압력(용액의 경우 농도 포함)에 대해 넓은 범위에 대한 유변 물성은 중요

==> 적절한 “정규화(normalization)” 과정에 의해 도움을 받음.

==> 단일 곡선이 얻어지도록 실험 결과를 정규화된 변수를 사용하여 플롯

==> ‘환산 변수법’(Ferry에 의해 창시): 완전한 방법은 압력, 농도까지도 고려
여기서는 ‘시간-온도 중첩’ 원리만 언급

기본적으로 실험에 의해 개발(분자 이론을 참고하여 설명가능)

시간-온도 중첩은 고려하고 있는 온도 범위 내에서 고분자의 상 변화가 없다면 한 스펙트럼 내에서 모든 완화 시간은 같은 온도 의존성을 갖는다는 원리에 따름.

$$\tau_T = a_T \tau_0 \quad (6.1)$$

여기서, 첨자 T 는 온도 T 를, 첨자 0는 기준 온도 T_0 를 의미

미가황 고무를 대상으로 하여 실험에 의한 이동 과정을 사용한 예 (그림 6.10과 6.11)

다른 온도(여기에는 나타나 있지 않음)에서 구한 G' 과 G'' 곡선이 298K를 기준 온도로 한 두 개의 단일 복합 곡선으로 환산됨.

실험적으로 다음과 같은 관계식이 얻어짐.

$$\ln a_T = -c_1(T - T_s)/(c_2 + T - T_s) \quad (6.2)$$

여기서 c_1 , c_2 , T_s (기준 온도)는 상수

==> 이동 인자(shift factor) a_T 함수는 WLF (Williams-Landel-Ferry) 식으로 알려짐.

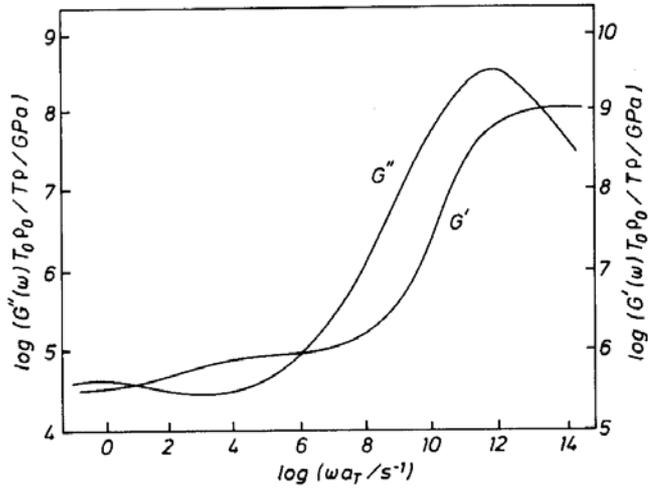


Fig. 6.10 Results of the application of time-temperature superposition to data for an unvulcanized rubber. Reference temperature $T_0 = 298\text{K}$. Shift factors a_T were determined empirically by horizontal adjustment of individual curves (from Whorlow 1980, p. 417). Note that ρ is the density.

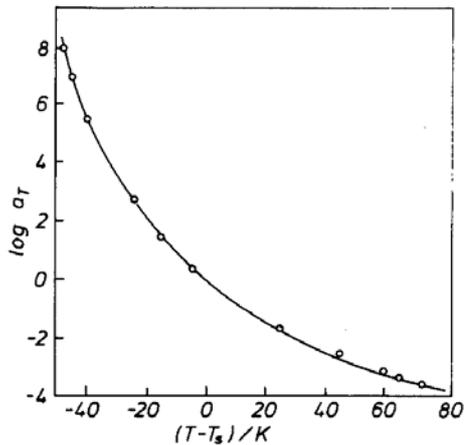


Fig. 6.11 Variation of shift factor a_T for the rubber of Fig. 6.10 compared with the curve (solid line) predicted by the WLF equation ($T_s = 248\text{K}$, $c_1 = 8.86$ and $c_2 = 101.6\text{K}$).

WLF 식의 테스트(그림 6.11) ~ 그림 6.10을 만들기 위한 이동 인자에 대한 그래프

정상 면찰 흐름의 면찰 응력과 수직 응력에도 $a_T \dot{\gamma}$ 로 되는 환산 면찰 속도 적용 가능

농도와 온도가 변하는 고분자 용액에도 $\eta_0 \dot{\gamma}$ 에 대한 η/η_0 의 마스터 곡선 구성 가능
(여기서 η_0 는 영점 점도)

6.10 유변 함수 사이의 실험적 관계

고분자 액체의 경우 Cox-Merz 법칙 ~ 정상 면찰 점도 함수 $\eta(\dot{\gamma})$ 와 동적 데이터 ($\eta'(\omega)$ 와 $G'(\omega)$) 사이에 유용한 실험적 관계를 제공(4.5절)

제 1 수직 응력 차이 $N_1(\dot{\gamma})$ 와 동적 데이터 사이에 대응하는 상관관계에 대해서도 이와 같은 시도가 있었음.

농축 고분자 용액에 대한 경우인 그림 6.1은 다음과 같은 실험 공식에 기초하는 상관관계식을 포함하고 있음.

$$|G_c| = G' \left(1 + \frac{(\eta_0 + \eta') G'}{2\omega (\eta')^2} \right)^{1/2} \quad (6.3)$$

Cox-Merz 표현에서 $|G_c|$ 가 주파수 ω 의 함수인 것처럼 등가표현으로 $N_1/2$ 는 $\dot{\gamma}$ 의 함수이어야 함을 제안함.

또 다른 유용한 실험법은 제 1 수직 응력 차이 N_1 을 로그 눈금 위에 면찰 응력의 함수로 플롯

==> 이 경우 종종 마스터 곡선은 온도와 무관하게 구해짐.

==> 보통 데이터는 심지어 면찰 담화 영역에서조차 상당히 일직선 위에 놓임.

==> 고분자로 농화된 오일(polymer-thickened oil)을 대상으로 한 예(그림 6.12) (그림 4.4도 참고 바람).

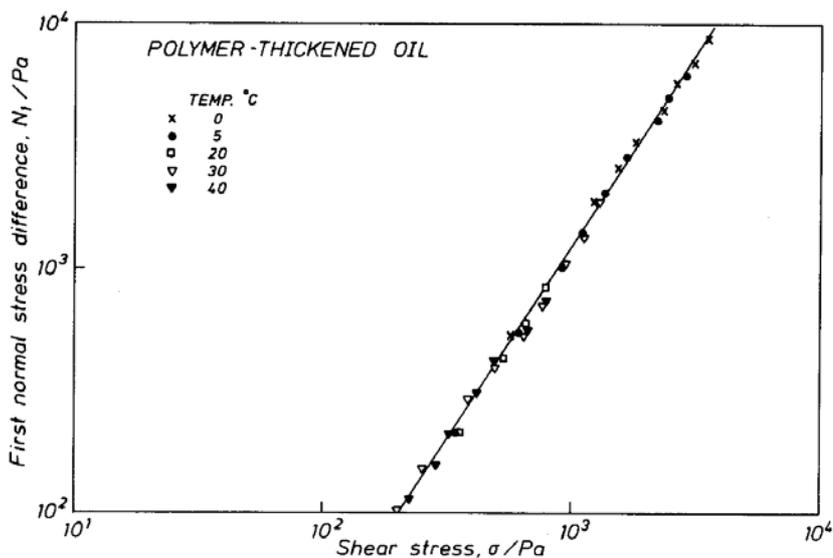


Fig. 6.12 Plot of N_1 against σ for a polymer-thickened oil. The data for different temperatures fall approximately on the same straight line. The slope is 1.59.

6.11 실제적인 응용

6.11.1 고분자 가공

고분자 가공을 유변학적인 측면에서 전문적으로 다룬 교재:

Han(1976), Middleman(1977), Pearson(1985)에 의한 저술서
유변학을 다루고 있는 교재가 이 분야에 대해 할애하고 있는 서적: Tanner(1985)

주된 가공은 용융체를 대상으로 이루어짐.

(열 민감성 고분자로 헬름이나 섬유를 제조하는 경우에는 용액 상태로 가공되기도 함)
압출기 ~ 가장 중요한 용융체 가공 기계

: 막대, 튜브, 헬름 등을 성형하는 공정
용융, 혼합과 같은 부차 공정이 결합되어 있음.

최종 형태가 복잡한 경우에는 압출기를 금형에 연결

사출 성형: “고체” 대상물을 위한 공정

블로우 성형: 금형 표면으로 슈트상의 압출물에 공기압을 가해 신장시키는 공정

압출된 헬름이나 섬유는 최종 두께와 분자 배향을 얻기 위해 신장

헬름 블로우잉(film blowing): 관이나 풍선의 형태로 압출된 헬름을 연신하는 공정

방사(spinning): 섬유를 연신하는 공정

용융된 고분자는 비탄성, 비뉴튼 액체로 간주 가능

==> 공정을 모델링하는데 멱수 법칙 모델이 적절할 수 있음.

==> “윤활 근사(lubrication approximation)”를 적용시킬 수 있다는 사실에 근거
(가공시 흐름은 흐름 방향에 대해 수직인 좁은 치수에 의해 특성화가 이루어짐)

==> 면찰 점도가 주된 유변학적 영향 요소

헬름 블로우잉, 방사, 수축 구조를 통과하는 흐름과 같은 가공 상황

==> 신장 점도가 중요한 유변 함수

조업 조건에 대한 상한치 ~ 압출시 발생할 수 있는 “용융 파괴(melt fracture)”, “상어
표피(shark-skin)”와 같은 용융체 흐름 불안정에 의해 결정

==> 가공 장치의 재료도 용융체 흐름 불안정의 임계 조건에 영향을 끼침.

==> 즉, 점탄성 효과뿐 아니라 계면 효과도 중요함.

6.11.2 엔진 윤활유에 쓰이는 고분자

고분자는 소위 다급 오일(multigrade oil)을 만드는데 사용됨.

<== 온도에 따라 점도가 크게 달라지는 것을 줄이는 것이 목적

낮은 온도에서 마찰 손실을 입지않고 높은 온도에서 좋은 윤활을 유지

자동차 오일의 점도 크기는 급수(grade number)에 의해 특정화
고분자를 사용함으로써 한가지 등급 이상의 요구조건을 만족시키는 오일 배합이 가능
기존의 윤활유를 배합하는 것만으로는 불가능
==> 따라서 “다급”이라는 용어를 사용
고분자 첨가제는 점도 지수(Viscosity-Index 혹은 VI) 개량제로 알려짐.

VI 개량제 함유 블렌드는 면찰 속도 $< 10^5 s^{-1}$ 에서는 심한 면찰 담화 거동은 없음.
엔진 베어링은 이보다 2 차수 정도 높은 면찰 속도에서 작동할 수 있으므로 윤활유 설
계시 면찰 담화를 반드시 고려되어야 함.

증가된 점도 및 점탄성은 베어링의 부하를 견디는데 도움을 줌.

6.11.3 향상된 오일 회수

원유 저장지는 퇴적암의 세공 속에 위치 ==> 추출이 쉽지 않음.

새로 뚫은 매장지는 지압하에 있으므로 원유의 일부를 시추 구멍을 통해 회수 가능
이것을 더 이상 할 수 없을 때 2차 회수 공정 시작
==> 매장지 근처의 링 속에 설치한 구멍을 통해 물을 아래로 주입시킴으로써 회수

물의 점도가 낮아 물/오일 계면은 불안정함.
==> 물은 “손가락(fingers)” 형태로 원유를 통과해 회수정(receiving well)에 먼저 도달
==> 손가락 현상 때문에 포기하는 유정은 매장량의 50% 정도나 될 수 있음.
==> 3성분 혹은 향상된 오일 회수(EOR: enhanced oil recovery)는 대단히 중요함.

제안된 EOR 방법 중 한가지 방법: 고분자 분출(polymer flooding)
원리: 치환 유체로 수용성 고분자 용액을 사용하여 물/오일 계면을 안정화
후보 물질: 경질인 Xanthan gum과 보다 연질인 polyacrylamide
==> 면찰 흐름에서는 유사한 거동, 신장 흐름에서는 다른 거동 (5.5절 참조).
==> 유정 시추 구멍 근처와 같이 상대적으로 심한 조건에서는 중요

6.11.4 물에 기초한 제품의 농화제로서의 고분자

많은 소비재는 고분자 농화제를 필요로 함.
대표적인 예: 의약품에서의 카올린(kaoline), 액체 연마 세제에서의 연마 입자
농화제의 양이 가장 중요
탄성과 신장 점도도 중요

소비자들이 원치 않는 것: 눈으로 관찰되는 “동요(wobbliness)”(고탄성을 의미)와 “실처
럼 늘어남(stringiness)”(높은 신장 점도를 의미)의 존재

Polyacrylamide는 고탄성과 높은 신장 점도를 가지는 용액을 만들기 때문에 좋지 않음.

Xanthan gum은 그다지 높지 않은 탄성과 훨씬 낮은 신장 정도를 갖는 용액을 만듦.
==> 결과적으로 동일한 면찰 정도일 때 Xanthan gum 용액은 polyacryamide 용액에
비교해서 동요하지도 않고 늘어나지도 않음(그림 5.18과 5.19 참조).

치약과 페인트는 이와 같은 “비탄성” 고분자 농화제를 사용함.
식품 산업은 소스와 스프를 농화시키기 위해 이러한 물질을 사용함.
<== 다당류 계통의 고분자와 천연 검이 이러한 목적을 위하여 종종 사용됨.