

Polyacrylonitrile-Poly(vinyl chloride) 공중합체 완화스펙트럼의 실험과 이론적인 고찰

김남정[†]

삼육대학교 화학과

(2010년 11월 10일 접수, 2010년 12월 15일 수정, 2010년 12월 21일 채택)

Experimental and Theory for Relaxation Spectrum of Polyacrylonitrile-Poly(vinyl chloride) Copolymers

Nam Jeong Kim[†]

Department of Chemistry, Sahmyook University,

Kongung 2-dong, 26-21 Hwarangro-815, Nowon-gu, Seoul 139-742, Korea

(Received November 10, 2010; Revised December 15, 2010; Accepted December 21, 2010)

초록: Polyacrylonitrile-poly(vinyl chloride) 공중합체의 완화스펙트럼을 이론적인 완화스펙트럼 식에 실험적인 응력완화 곡선을 대입하여 계산하였다. 이론적인 완화스펙트럼 식은 Ree-Eyring and Maxwell 모델로부터 유도하였다. 응력완화 실험은 용매기를 부착한 인장 시험기를 사용하였다. 완화스펙트럼의 계산은 컴퓨터 프로그램을 이용하였으며, 완화스펙트럼으로부터 고체 고분자의 미세구조, 점탄성적인 성질, 홀 부피가 연구되었다. 또한 이들 시료의 완화스펙트럼은 유동단위의 분자량과 자체확산 분포와 밀접한 관계가 있음을 알 수 있었다.

Abstract: The relaxation spectra of polyacrylonitrile-poly(vinyl chloride) copolymer filament fibers were obtained by applying the experimental stress relaxation curves to the theoretical equation of relaxation spectrum. The theoretical equation of relaxation spectrum was derived from the Ree-Eyring and Maxwell model. The experimental of stress relaxation was carried out using a tensile tester with a solvent chamber. The determination of relaxation spectra was performed by computer calculation. From the relaxation spectra, the fine structures, viscoelastic properties and hole volumes of solid polymers were studied. It was observed that the relaxation spectra of these samples were directly related to the distribution of molecular weights and self diffusions of flow segments.

Keywords: Ree-Eyring and Maxwell model, relaxation spectrum equation, tensile tester, polyacrylonitrile-poly(vinyl chloride) copolymer, viscoelastic properties.

서 론

선형 점탄성 고분자 물질의 완화스펙트럼에 대해서는 많은 연구가¹⁻⁵ 있었으나 비선형 점탄성 물질의 완화스펙트럼에 대한 이론적이고 현상적인 연구는 수식으로 다루기 어렵기 때문에 충분한 연구가 미흡한 실정이다. 고분자 물질의 비선형 점탄성은 분자량 분포, 완화시간의 분포, 결정크기의 분포에 관계된 성질이다.

Andrew 등은⁶ polyisobutylene의 역학적 거동을 설명하기 위하여 완화시간의 box분포를 가정하여 일반화된 Maxwell 모델을 제안하였으며, 같은 polyisobutylene의 인장 응력-변형 관계를 여러 온도에서 관찰한 Smith는⁷ 이러한 고무성질의 물질에 대한 선형 점탄성을 설명하기 위한 분석방법을 제안한 바 있다. Hahn 등은⁸ 무정형 고분자의 비뉴턴완화에 대한 일반적인 평형이론을 제안하여 양모섬유의 응력완화에 적용하여 고찰하였으며, Morimoto 등은⁹ 폴리우레

탄 고분자의 응력완화를 선형 역학적인 모델인 5 요소 Maxwell 모델로 설명하였다. Honerkamp 등은^{10,11} Maxwell 요소의 수가 증가함에 따라 정규화방법을 사용하여 연속 완화스펙트럼을 구하는 방법을 제시하였다.

그러나 대부분의 합성 고분자는 어느 정도의 결정영역을 포함하기 때문에 작은 변형에서조차 고전적인 선형 점탄성 이론에서 벗어난다.¹² 그 원인은 고분자의 분자량 분포와 결정 크기의 분포, 유동단위의 완화시간의 분포 등에 있다. Winter 등은^{13,14} 비선형 방법을 사용하여 폴리스티렌의 불연속적인 완화시간 분포를 구하였고, Orbey 등은¹⁵ 정규화 방법, 선형회귀 방법, 비선형회귀 방법을 비교 분석하였다. 비선형 점탄성을 설명하기 위하여 Eyring 이론을 모델에 적용한 비뉴턴 점탄성 모델이 유용하게 쓰이고 있다. Kim 등은^{16,17} 비선형 점탄성 물질의 실험적인 응력완화 곡선으로부터 이론적인 완화스펙트럼을 구하는 모델을 Eyring 이론에 근거하여 제시하고, 유도된 이론식으로부터 섬유고분자의 응력완화와 완화스펙트럼의 분포적인 유변학적 거동을 고찰한 바 있다. 또한, 용융 폴리우레탄의 완화스펙트

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

럼에 의한 자체확산 분포를 REM모델로 계산하였다.¹⁸ Bouffettb 등은¹⁹ Ree-Eyring 이론에 기초한 비뉴톤 모델을 탄성 유체역학 윤활 유에서의 저항에 적용하였으며, Baltussen 등은²⁰ Eyring 모델을 고분자 섬유점의 점탄성적인 성질 규명에 적용하였다.

본 연구에서는 비선형 점탄성 고분자 물질의 완화스펙트럼에 대한 이론적이고 현상적인 연구를 위하여 비선형 완화스펙트럼 모델로부터 이론적인 식을 유도하고 응력완화 실험을 적용하여 완화스펙트럼 현상을 규명하고자 한다. 고분자 물질의 역학적특성과 유변성질을 측정하기 위하여 용매기와 항온조를 부착한 인장측정기를 가지고 여러 온도의 물, 공기 중에서 PAN-PVC 공중합체 섬유에 대한 응력완화 곡선을 얻어 유변학적인 거동을 고찰하였다. 이러한 고체섬유의 응력완화 실험 결과를 Ree-Eyring and Maxwell 모델로부터 유도한 완화스펙트럼 이론식에 적용하여 완화스펙트럼을 구하였다. 적용된 모델은 미시적 입자 수만큼의 hyperbolic sine 법칙의 Maxwell 요소가 병렬로 연결되어 있으므로 각 Maxwell 요소는 완화시간과 입자크기가 다른 유동단위로 대응된다. 섬유 고분자의 완화스펙트럼은 분자내부의 미시적인 입자의 점도분포, 완화시간의 분포, 분자량 분포, 활성화 자유에너지의 분포에 직접적인 관계가 있음을 알 수 있었다.

이 론

Ree-Eyring and Maxwell 비뉴톤 모델(REM 모델). REM 모델은 Kim 등에¹⁶ 의해서 제시되었으며 하나의 spring과 미시적인 입자의 수만큼의 비뉴톤 Maxwell 요소가 병렬로 연결되어 있다. 이 모델에서의 Maxwell 요소는 완화시간이 다른 미시적인 유동입자에 대응된다. 점탄성 고분자의 완화시간과 분자량 분포, 유동입자의 결정크기가 분포적으로 분산되어 있는 다분산 고분자가 대부분이다. 이 모델에서 dashpot은 hyperbolic sine 법칙을¹⁷ 따라서 dashpot의 변형속도(strain rate)는 식 (1)과 같다.

$$\frac{dS}{dt} = \frac{1}{\beta_i} \sinh(\alpha_i \cdot f_i) \quad (1)$$

여기서, α_i 는 각 Maxwell 요소의 점성모듈러스를 나타내며 β_i 는 완화시간, f_i 는 응력을 나타내고 있다. 반면, spring은 Hooke의 법칙을 따르게 되어 변형은 $S = \frac{f_i}{G_i}$ 식으로, 변형속도는 다음 식 (2)로 나타낼 수 있다.

$$\frac{dS}{dt} = \frac{1}{G_i} \cdot \frac{df_i}{dt} \quad (2)$$

여기서, G_i 는 Young's modulus이다. 이 모델의 hyperbolic sine 비뉴톤 Maxwell 요소의 변형속도를 수식으로 나타내면 식 (3)과 같다.

$$\frac{dS}{dt} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{G_i} \cdot \frac{df_i}{dt} + \sum_{i=1}^N \frac{1}{f_i} \cdot \sinh(\alpha_i \cdot f_i) \quad (3)$$

평형 스트레스 f_e 의 스프링에 대한 변형속도는

$$\frac{dS}{dt} = \frac{1}{G_e} \cdot \frac{df_e}{dt} \quad (4)$$

전체 스트레스 $f(t)$ 는 모든 부분 스트레스의 합이므로

$$f(t) = f_e + \sum_{i=1}^N f_i \quad (5)$$

이 식을 시간 t 로 미분하면

$$\frac{df(t)}{dt} = \frac{df_e}{dt} + \frac{d \sum_{i=1}^N f_i}{dt} \quad (6)$$

식 (3), (4), (6)으로부터 다음과 같은 식을 얻을 수 있다.

$$\begin{aligned} \frac{df(t)}{dt} &= G_e \cdot \frac{dS}{dt} + \sum_{i=1}^N G_i \cdot \frac{dS}{dt} - \sum_{i=1}^N \frac{G_i}{\beta_i} \cdot \sinh(\alpha_i \cdot f_i) \\ &= (G_e + \sum_{i=1}^N G_i) \frac{dS}{dt} - \sum_{i=1}^N \frac{G_i}{\beta_i} \cdot \sinh(\alpha_i \cdot f_i) \end{aligned} \quad (7)$$

이론적인 완화스펙트럼 식. 일정한 변형 S_e 에서 응력완화는 $dS/dt = 0$ 이 되어 식 (7)은 다음과 같이 된다.

$$\frac{dS(t)}{dt} = \sum_{i=1}^N \frac{G_i}{\beta_i} \cdot \sinh(\alpha_i \cdot f_i) \quad (8)$$

정리하면,

$$\sum_{i=1}^N \frac{df(t)}{[\sinh \alpha_i \cdot (f_i - G_e S_e)]} = - \sum_{i=1}^N \frac{G_i}{\beta_i} \cdot t \quad (9)$$

이 식을 적분하면,

$$\ln \tanh \sum_{i=1}^N \frac{\alpha_i \cdot [f(t) - G_e S_e]}{2} = - \sum_{i=1}^N G_i \frac{1}{\beta_i} \cdot t + C \quad (10)$$

$t=0$ 에서 초기 스트레스 $f_0 = (G_e + \sum_{i=1}^N G_i)$ 과 $t=\infty$ 에서의 최종 스트레스 $f_e = G_e S_e$ 의 경계조건을 적용하여 적분 상수를 얻으면 식 (11)과 같이 된다.

$$C = \ln \tanh \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \alpha_i (f_0 - f_e) \quad (11)$$

식 (11)을 식 (10)에 대입하면 다음과 같은 응력완화 식을 얻을 수 있다.

$$f(t) = f_e + \sum_{i=1}^N \frac{2}{\alpha_i} \tanh^{-1} \left[\tanh \left\{ \frac{1}{2} \alpha_i (f_0 - f_e) \right\} \exp \left(- \frac{\alpha_i G_i}{\beta_i} \cdot t \right) \right] \quad (12)$$

$\tanh^{-1} X \approx X$ ($X \ll 1$ 일 경우)의 근사 방법을 도입하면 식 (13)과 같이 간략하게 된다.

$$f(t) = f_e + \sum_{i=1}^N \frac{2}{\alpha_i} \left[\tanh \left\{ \frac{1}{2} \alpha_i (f_0 - f_e) \right\} \exp \left(- \frac{\alpha_i G_i}{\beta_i} \cdot t \right) \right] \quad (13)$$

완화시간 β 가 연속적인 분포로 가장하면 식 (13)은 다음과 같은 적분 식으로 나타낼 수 있다.

$$f(t) = f_e + \int_0^\infty \frac{2}{\alpha_i} [\tanh\{\frac{1}{2}\alpha_i(f_0 - f_e)\} \exp(-\frac{\alpha G}{\beta} \cdot t) d\beta] \quad (14)$$

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

$$f(t) = f_e + \int_0^\infty \frac{2\alpha}{S_c} \tanh[\frac{1}{2}\alpha_i \cdot (f_0 - f_e)] \exp(-\frac{\alpha G}{\beta} \cdot t) d\beta \quad (15)$$

다음과 같은 완화시간의 분포 $G(\beta)$ 로 식을 간단히 하면

$$G(\beta) = \frac{2\alpha}{S_c} \tanh[\frac{1}{2}\alpha_i \cdot (f_0 - f_e)] \quad (16)$$

$$G(t) = G_e + \int_0^\infty G(\beta) \exp(-\frac{\alpha G}{\beta} \cdot t) d\beta \quad (17)$$

여기서, 함수 $G(\beta)$ 는 완화스펙트럼을 나타내며, 실제적으로 $G(t)$ 값으로부터 얻는다. 완화 modulus의 실험 결과를 식 (17)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.

$$G(\beta) = G_e + \int_0^\infty H(\beta) \exp(-\frac{\alpha G}{\beta} \cdot t) d \ln \beta \quad (18)$$

$$H(\beta) = \frac{2\beta}{S_c \alpha} \cdot \tanh[\frac{1}{2}\alpha_i \cdot (f_0 - f_e)] \quad (19)$$

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

실 험

재료. 두 종류의 polyacrylonitrile-poly(vinyl chloride) (PAN-PVC) 공중합체와 또 다른 두 종류의 PVC 모노 필라멘트 섬유 물질을 실험재료로 사용했다. 실험재료 Kaneka KL-S는 시료 A로, Kaneka BTX는 시료 B로, Toyokalon TOYO-M은 시료 C로, Toyokalon TOYO-R은 시료 D로 각각 지정하였다. 실험재료로 사용한 각 시료들의 데니어는 일정 길이의 시료를 취하여 5 gf의 pretension을 준 후 3회 측정된 평균무게를 9000 m에 대하여 환산함으로써 이루어졌다. 이 시료들의 데니어는 시료 A와 B가 49이며, 시료 C와 D가 68이었다. IR스펙트럼의 분석 결과 PAN의 IR 특성 피크인 nitrile기의 CN 2240 cm^{-1} , chain methylene의 CH_2 는 1440 cm 근방에서 피크를 보이는 것과 PVC의 특성 피크인 C-Cl의 600~800 cm^{-1} 근방에서 피크를 보이는 것으로 보아 실험재료 A와 B는 PAN과 PVC의 공중합체인 것을 알 수 있었다. 그리고 시료 C와 D는 600~800 cm^{-1} 근처에서 PVC의 특성 피크인 C-Cl의 피크가 있는 것으로 보아 PVC인 것을 알 수 있었다.

기기 및 항온 용매기. 본 연구실에서는 합성 섬유의 인장 성질을 측

정하기 위하여 소형 인장시험기를 제작하였다. 특히 본 실험에서는 용매의 팽윤효과를 측정하고 유변학적으로 고찰하기 위해 용매기를 인장시험기내에 부착하였다. 합성 섬유의 인장 성질을 측정하기 위해 사용하는 인장시험기는 두가지 형태로 분류된다. 본 연구실에서는 CRE-type을 채택하였고, 특히 시료에 대한 용매효과를 효율적으로 볼 수 있도록 항온 용매기를 부착하였다. 이 장치의 움직이는 부분인 cross head를 작동시키기 위한 모터는 vexta stepping moter(model PH 266-02 GK, oriental moter Co., Japan)를 사용하였고 stepping moter회전 운동을 상하 운동으로 바뀌주기 위한 standard ball screw는 model NO. BNFN 2005-5A (THK Co., Japan)를 사용했으며, 시료에 가해진 load를 측정하기 위하여 load cell은 transducer type UK-1K model NO. K5Z0318(shiukok NMB Co., Japan)를 이 장치의 상부에 설계하였다. 이 소형 인장시험기의 작동은 stepping moter controller로 제어한다. 이때 연신율은 5단계 속도(5, 10, 20, 60, 120 mm/min)로 조절이 가능하다. 이 속도는 stepping moter의 회전 속도와 ball screw의 회전 속도를 oscilloscope를 써서 두 속도가 엄밀히 일치함을 확인하였으며 stepping moter controller에 나타나는 변위를 감정하였다.

Stepping moter에는 감속기(1:5)를 부착해서 연신 속도가 느릴 때에도 stepping moter는 적정 rpm으로 작동하도록 하였다. 온도와 용매 영향을 고찰하기 위해서 온도 조절이 용이하도록 특수 설계한 용매기를 실험기기에 부착하였다. 용매기는 항온조(Julabo Co., Germany)에 연결되어 내부 온도를 오차 범위 0.2 $^{\circ}\text{C}$ 이내로 조절할 수 있다.

방법. 각 실험에서 섬유표면에 부착된 유기물을 제거하기 위하여 petroleum ether(G.R.Fischer Sci.Co., U.S.A)로 3회 세척하고 자 연건조시키거나 증류수 내에 일정시간 담구어 두었다가 충분히 섬유 내부에 흡수된 후에 인장 성질을 측정하였다. 또, 각 실험재료의 인장 성질 측정은 공기 중에서 산화를 방지하고 정확한 온도조절을 목적으로 모두 3차 증류를 사용한다. 각 시료는 공기 중과 증류수 내에서 10, 20, 30, 40 $^{\circ}\text{C}$ 온도 조건에서 각각 측정하였다. 실험재료의 인장 성질은 시료 조각들의 개체 차와 시료의 길이를 취하는 과정의 오차 때문에 약간의 편차를 보이므로, 오차를 최소화하기 위해 동일한 조건에 대한 실험을 3회 이상 반복하였다. 각 실험에서 일정한 인장 속도에 따라서 일정 변형(20%)까지 인장 후 변형을 일정하게 유지하고 시간에 따른 응력완화 곡선을 얻었다. 시료의 초기 길이는 모든 실험에서 동일하게 50 mm로 취하며, 그 길이는 기록지상에서 환산하여 정확히 알아낼 수 있었다. 연신 속도는 60 mm/min로 모든 실험에서 동일하게 유지한다. 그리고 일정연신은 10 mm(20%)로 일정하게 유지하여 평형 응력에 도달할 때까지의 응력완화 곡선을 얻었다. 물과 공기 중에서의 응력완화 실험을 실행하여 얻은 여러 조건에 따른 응력완화 곡선을 이론적인 응력완화식에 적용하여 비뉴턴 유동 파라메타 α, β, G_1, G_2 를 구하였다.

결과 및 토론

응력완화 곡선. 어떤 물질의 성질이 시간에 의존하는 현상을 완화 현상이라고 하며, 다시 말하면 외부적인 조건변화에 대하여 어떤 계에서 일어나는 변화가 위상의 지연을 일으키는 현상으로 점탄성도 기본적으로는 완화현상의 일종으로 취급된다. 이상적인 탄성체는 완화

현상을 일으키지 않는다. 이러한 완화현상의 측정과 해석은 점탄성물질의 내부구조 및 분자운동을 규명하는데 많이 활용되고 있다. 이러한 완화현상을 다루는 여러 가지 역학적인 모델들이 제시되었다. 이들 모델들은 탄성을 스프링으로, 점성은 dashpot로 나타내고 있으며, 가장 기본적인 모델이 스프링과 dashpot를 직렬로 연결한 Maxwell 모델이며, 이 모델은 실제적인 완화현상과 일치하지 않는다. 여기서는 물리적인 작용을 속도 과정으로 다루고있는 Eyring 이론을 dashpot에 적용시킨 3요소 모델로 응력완화 현상을 설명하였다.

실험을 통해서 고분자 시료의 공기, 물에서의 온도의 변화에 따른 응력완화 곡선을 얻었다. 온도가 상승함에 따라 응력이 감소하며, 40 °C로 온도가 높아질수록 완화시간, β 값이 작아지는 것으로 보아 고온에서 유동현상이 비례적으로 커지는 현상을 볼 수 있다. 공기 중에서 보다 물중에서 전체적인 응력이 증가함을 볼 수 있는데 이것은 물의 팽윤현상으로 인한 유동 현상의 감소로 고려되며, 고분자 내부구조의 홀 부피에서 용매의 팽윤현상과 유변학적인 물성의 상관관계를 고찰할 수 있다.

3요소 모델의 이론적인 응력완화를 나타내는 식에 응력완화 곡선들을 적용시켜서 역학적인 성질과 유동학적인 성질을 제시하는 모델 파라메타들을 얻었으며, Tables 1-2에 나타내었다. 이러한 파라메타를 이론적인 응력완화 식에 대입하여 이론적인 응력완화 곡선을 얻고, 이 곡선을 이론적인 완화스펙트럼 식에 적용하여 완화스펙트럼을 얻는다. 모델 파라메타들로부터 고분자의 역학적 성질과 유변학적인 성질을 알 수 있다. G_1 , G_2 는 스프링 상수로 탄성적인 성질을 나타내

고, α 와 β 값은 유동에 크게 영향을 미치는 점성 파라메타이다. α 는 고분자 내부 구조에 밀접한 관계를 갖고 있는 구조 인자로 고려할 수 있으며 이 값으로부터 유동의 절대적인 요소인 홀 부피(V_h)를 얻을 수 있다. α 가 크면 홀의 크기도 커져 유동 단위의 유동성이 잘 일어날 것이다. 공기 중에서 보다는 물중에서 α 값이 조금 작아지는 경향을 보아 팽윤현상에 의해 유동 홀 부피가 작아지는 것으로 고찰된다. 또한, 온도가 높을수록 α 가 크게 나타나는 것으로 보아 온도 팽창에 의한 홀 부피가 커져 유동현상이 커지는 것을 알 수 있다. 또 완화시간 β 는 온도가 클수록 비교적 작아지며 온도가 증가하면 그 값이 커져 유동현상이 커지는 경향을 볼 수 있다.

완화스펙트럼. 완화스펙트럼은 실험적인 응력완화 곡선을 3 요소 비뉴턴 모델에 적용하여 얻은 이론적인 파라메타를 Ree-Eyring and Maxwell 모델로부터 유도된 이론적인 완화스펙트럼 식에 적용하여 Laplace 변환 방법을 사용한 컴퓨터 프로그램으로부터 얻었다. 시료 A, B, C, D의 공기 중에서 온도 10, 30 °C에서의 완화 스펙트럼을 Figures 1~2에 나타내었다.

10 °C에서 완화스펙트럼은 각 시료 차이가 적는데 반하여 30 °C에서 전체 시료가 $H(\beta)$ 값이 작고, β 가 작은 값으로 shift되어 있고, A 시료가 가장 큰 shift를 보이고 있다. 온도가 클 때 완화시간이 작은 쪽으로 많이 분포되는 것으로 보아 온도에 의한 유동성이 커지며, D 시료가 온도에 따른 완화스펙트럼 변화가 가장 적은 것으로 나타났다.

Figures 3~4에 온도 10, 30 °C 증류수 중에서 시료 A, B, C, D의

Table 1. The Values of G_1 , G_2 , α and β of Polyacrylonitrile-Poly(vinyl chloride) Copolymers Filament Fibers (Sample A) at Various Temperatures

Parameters	Solvents	Temperature(°C)			
		10	20	30	40
$G_1 \times 10^{-8}$	Air	2.431	2.368	2.231	2.031
$G_2 \times 10^{-8}$		4.342	3.597	3.342	2.732
$\alpha \times 10^7$		1.112	2.546	3.142	3.257
$\beta \times 10^{-5}$		2.326	1.946	1.546	1.213
$G_1 \times 10^{-8}$	Distilled water	3.431	3.368	3.231	3.043
$G_2 \times 10^{-8}$		3.252	2.597	2.342	2.022
$\alpha \times 10^7$		1.342	2.423	2.742	3.142
$\beta \times 10^{-5}$		1.546	1.467	1.256	0.846

G_1, G_2 : N/m²; α : m²/N; β : sec.

Table 2. The Values of G_1 , G_2 , α and β of Polyacrylonitrile-Poly(vinyl chloride) Copolymers and Poly(vinyl chloride) Filament Fibers in 20 °C Air and Water

Parameters	Solvents	Samples			
		A	B	C	D
$G_1 \times 10^{-8}$	Air	2.368	2.456	1.864	1.369
$G_2 \times 10^{-8}$		3.597	3.123	2.532	1.784
$\alpha \times 10^7$		2.546	2.785	2.895	2.864
$\beta \times 10^{-5}$		1.946	1.974	1.584	1.436
$G_1 \times 10^{-8}$	Distilled water	3.368	2.956	2.364	1.969
$G_2 \times 10^{-8}$		2.597	2.323	2.032	1.784
$\alpha \times 10^7$		2.423	2.355	2.225	2.186
$\beta \times 10^{-5}$		1.467	1.297	1.084	0.843

G_1, G_2 : N/m²; α : m²/N; β : sec.

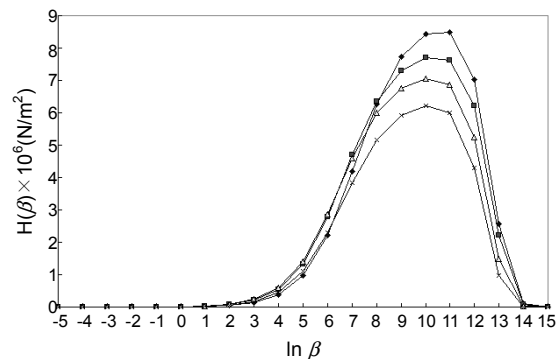


Figure 1. Relaxation spectra $H(\beta)$ —relaxation time $\ln \beta$ (sec) of polyacrylonitrile— poly(vinyl chloride) copolymer filament fibers A(◆); B(■); C(▲); D(×) in air at 10 °C.

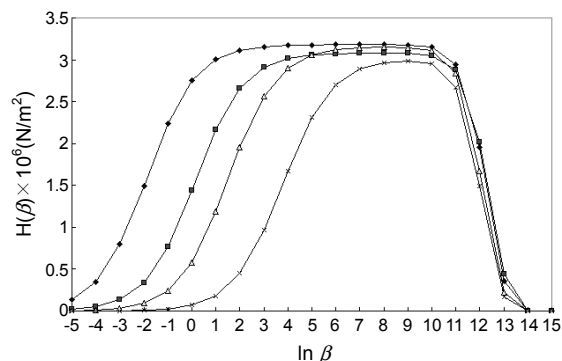


Figure 2. Relaxation spectra $H(\beta)$ —relaxation time $\ln \beta$ (sec) of polyacrylonitrile— poly(vinyl chloride) copolymer filament fibers A(◆); B(■); C(▲); D(×) in air at 30 °C.

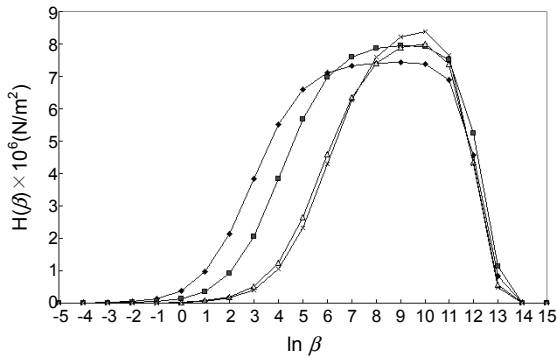


Figure 3. Relaxation spectra $H(\beta)$ –relaxation time $\ln\beta$ (sec) of polyacrylonitrile– poly(vinyl chloride) copolymer filament fibers A(◆); B(■); C(▲); D(×) in water at 10 °C.

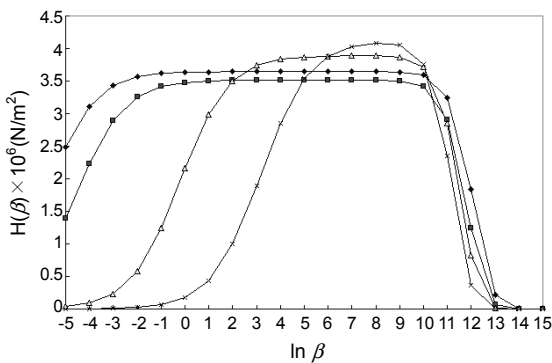


Figure 4. Relaxation spectra $H(\beta)$ –relaxation time $\ln\beta$ (sec) of polyacrylonitrile– poly(vinyl chloride) copolymer filament fibers A(◆); B(■); C(▲); D(×) in water at 30 °C.

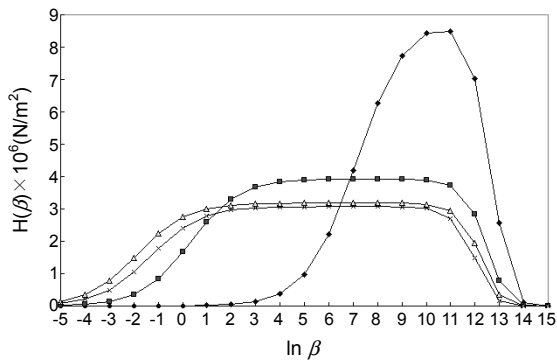


Figure 5. Relaxation spectra $H(\beta)$ –relaxation time $\ln\beta$ (sec) of polyacrylonitrile– poly(vinyl chloride) copolymer filament fibers A in air at 10 °C(◆); 20 °C(■); 30 °C(▲); 40 °C(×).

완화 스펙트럼을 나타내었다. 전체적인 경향은 공기 중에서도 비슷하지만 온도에 따른 완화시간 β 의 shift가 더 크게 나타나고, 10 °C에서도 A, B 시료가 완화시간이 작은 쪽에 분포되어 있는 것을 볼 수 있다. Figures 5~6에 온도 10, 20, 30, 40 °C 공기 중에서 시료 A, C의 완화스펙트럼을 나타내었다. 온도가 커질수록 $H(\beta)$ 값이 작고, β 가 작은 값으로 shift되어 있고, 특히 20 °C 이상에서 그 현상이 크게 나타나는 것을 그림의 완화스펙트럼으로부터 알 수가 있다. Figures 7~8에 온도 10, 20, 30, 40 °C 증류수 중에서 시료 A, C의 완화스펙트

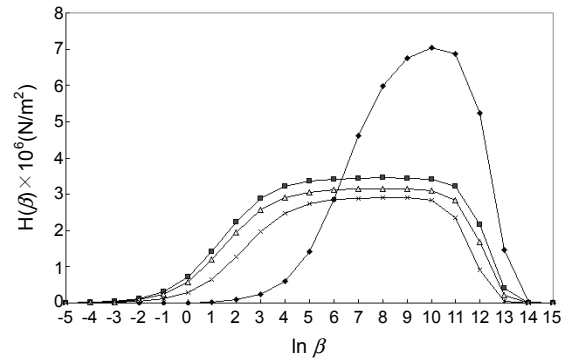


Figure 6. Relaxation spectra $H(\beta)$ –relaxation time $\ln\beta$ (sec) of polyacrylonitrile– poly(vinyl chloride) copolymer filament fibers C in air at 10 °C(◆); 20 °C(■); 30 °C(▲); 40 °C(×).

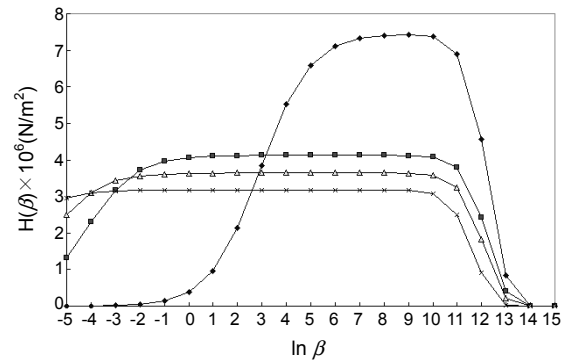


Figure 7. Relaxation spectra $H(\beta)$ –relaxation time $\ln\beta$ (sec) of polyacrylonitrile– poly(vinyl chloride) copolymer filament fibers A in water at 10 °C(◆); 20 °C(■); 30 °C(▲); 40 °C(×).

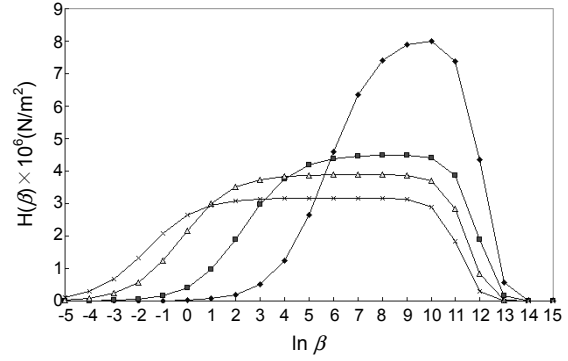


Figure 8. Relaxation spectra $H(\beta)$ –relaxation time $\ln\beta$ (sec) of polyacrylonitrile– poly(vinyl chloride) copolymer filament fibers C in water at 10 °C(◆); 20 °C(■); 30 °C(▲); 40 °C(×).

럼을 나타내었으며, 전체적인 경향은 공기 중에서도 비슷하지만 온도에 따른 완화시간 β 의 shift가 더 크게 나타나고, A시료가 C시료보다 온도의 영향을 더 크게 받고 있음을 볼 수 있다.

완화스펙트럼은 분자량 분포, 미시적인 유동단위의 구조, 유변학적 성질과 밀접한 관계를 가지고 있는 통계적인 파라메타이다. 따라서 완화스펙트럼으로부터 고분자의 분자량 분포, 유동단위의 자체확산 분포, 홀 부피의 분포 등을 계산이 가능하리라 사료되며, 이러한 연구가 현재 진행 중에 있다.

결 론

비선형 점탄성 고분자 물질의 응력완화와 완화스펙트럼에 대한 이론적이고 현상적인 연구를 위하여 비선형 완화스펙트럼 모델로부터 이론적인 식을 유도하고 응력완화 실험을 적용하여 완화스펙트럼 현상을 규명하였다. Ree-Eyring and Maxwell 모델로부터 유도된 이론적인 완화스펙트럼 식에 고분자 공중합체의 실험적인 응력완화 곡선을 적용하여 완화스펙트럼을 얻었다. 완화스펙트럼 계산은 Laplace 변환 방법을 사용한 컴퓨터 프로그램을 이용하였다. 4가지의 polyacrylonitrile-poly(vinyl chloride) 공중합체 섬유 재료의 응력완화 곡선이 용매기와 항온조를 부착시킨 소형 인장 시험기를 사용하여 실험적으로 얻어졌다. 실험에 사용한 시료들은 FTIR과 열분석기(TGA)로 구조와 열 성질을 분석하였으며, 완화스펙트럼은 온도가 클수록 $H(\beta)$ 값이 작고, 완화시간 β 가 작은 값으로 shift되는 현상을 볼 수 있다. 각 시료들의 상온에서의 물과 공기 중에서의 완화스펙트럼은 공기 중 보다는 물속에서 물의 팽윤 현상으로 인해 $H(\beta)$ 값은 크고, 완화시간 β 가 작은 값으로 shift되는 현상을 볼 수 있다. 공기 중 낮은 온도에서는 각 시료의 완화스펙트럼 분포가 비슷한 형태로 나타나지만, 온도가 커질수록 A, B, C, D시료의 순서로 완화시간이 작은 쪽으로 광범하게 분포되며, 증류수 중에서는 팽윤현상의 영향으로 공기 중 보다는 작은 완화시간에 넓은 스펙트럼을 갖는다. 온도별 완화스펙트럼은 각 시료가 공통적으로 10 °C에서 20 °C로 올라갈 때 스펙트럼 분포가 현저하게 넓어지며, 20 °C 이상에서는 변화가 작아진다.

참 고 문 헌

1. B. H. Bersted, *J. Appl. Polym. Soc.*, **19**, 2167 (1975).
2. M. Shida and R. N. Shroff, *Trans. Soc. Rheology*, **14**, 605 (1970).
3. J. Honerkamp and J. Weese, *Macromolecules*, **22**, 4372 (1989).
4. R. H. Blanc, *Rheol. Acta*, **27**, 482 (1988).
5. J. D. Ferry, *Viscoelastic Properties of Polymers*, 3rd ed., Wiley, New York, 1980.
6. R. D. Andrews and A. V. Tovolsky, *J. Polym. Sci.*, **7**, 221 (1950).
7. T. L. Smith, *J. Polym. Sci.*, **20**, 89 (1956).
8. S. J. Hahn, T. Ree, and H. Eyring, in *Non-Crystalline Solids*, V. D. Frechette, Editor, John Wiley, New York, pp.297-361 (1960).
9. K. Morimoto and T. Suzuki, *Polym. Eng. Sci.*, **24**, 1000 (1984).
10. C. Elster, J. Honerkamp, and J. Weese, *Rheol. Acta*, **31**, 161 (1992).
11. J. Honerkamp and J. Weese, *Rheol. Acta*, **32**, 65 (1993).
12. I. V. Yannas, *J. Polym. Sci., Macro. Rev.*, **9**, 163 (1974).
13. M. Baumgaertel and H. H. Winter, *Rheol. Acta*, **28**, 511 (1989).
14. M. Baumgaertel, A. Schausberger, and H. H. Winter, *Rheol. Acta*, **29**, 400 (1990).
15. N. Orbey and M. D. Dealy, *J. Rheol.*, **35**, 30 (1991).
16. N. J. Kim, E. R. Kim, and S. J. Hahn, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **13**, 413 (1992).
17. N. J. Kim, E. R. Kim, and S. J. Hahn, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **12**, 468 (1991).
18. N. J. Kim, *J. Korean Chem. Soc.*, **50**, 196 (2006).
19. E. B. Chakraa, J. C. Barrioza, D. Mazuyera, F. Jarniasb, and A. Bouffetb, *Tribology International*, **43**, 1674 (2010).
20. J. J. M. Baltussen and M. G. Northoltb, *Polymer*, **45**, 1717 (2004).