

Polyacrylonitrile-polymethylacrylate 공중합체의 유변성 분석

김남정[†]

삼육대학교 화학과

Analysis for Rheological Properties of Polyacrylonitrile-polymethylacrylate Copolymers

Nam Jeong Kim[†]

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

The experimentals of stress relaxation were carried out using the tensile tester with the solvent chamber. The relaxation spectra of polyacrylonitrile- polymethylacrylate copolymers were obtained by applying the experimental stress relaxation curves to the theoretical equation of the Ree-Eyring and Maxwell non-Newtonian model(REMN model). The determination of relaxation spectra was performed from computer calculation. The polyacrylonitrile-polymethylacrylate copolymers were analyzed by FT-IR, thermal analysis(TGA) and instron. It was observed that the relaxation spectra of these samples are directly related to the distribution of molecular weights, viscosities and activation energies of flow segments.

Key words: polyacrylonitrile-polymethylacrylate copolymers, the relaxation spectra

1. 서 론

고분자 물질의 역학적 성질에 관한 연구는 초기 무정형 고분자와 선형 고분자의 점탄성에 관한 것에서 부터 시작하였으며, 합성 고분자가 발달함에 따라 Eyring¹⁻²⁾은 현상론적으로 고분자의 변형과정을 속도론으로 다루었다. 역학적 성질은 금속 결정의 변형과 콜로이드의 이상 점성 현상³⁾ 등과 함께 rheology의 중요한 연구과제가 되었으며 오래전부터 이 분야에 대한 연구가 진행되어왔다. 그러나 비선형 점탄성 물질의 완화 스펙트럼에 대한 이론적이고 현상학적인 연구는 수식적으로 다루기 어렵기 때문에 충분한 연구가 미흡한 실정이다.

Tobolsky⁴⁾는 무정형 고분자의 점탄성 거동을 4가지 영역(glassy region, transition region, quasi-static 'rubbery plateau' region, flow region)으로 구분해서 설명하였다. 또 Andrews⁵⁾ 등은 polyisobutylene의 역학적 거동을 설명하기 위하여 relaxation time의 box 분포를 가정한 일반화된 Maxwell모형을 제안하였으며

같은 polyisobutylene의 인장 stress-strain관계를 여러 온도에서 관찰한 Smith⁶⁾는 이러한 고무성질의 선형 점탄성을 설명하기 위한 분석 방법을 제안한 바 있다. Hahn 등⁷⁾은 무정형 고체의 비 뉴턴완화에 대한 일반적인 평형이론을 제안하여 양모 섬유의 응력완화에 적용하여 고찰하였으며 Morimoto⁸⁾ 등은 polyurethane고분자의 응력완화를 선형역학적인 모델인 5-element Maxwell 모델로 설명하였다. Stuart⁹⁾ 는 섬유의 점탄성을 고전적 선형 점탄성 model로 나타낼 수 있음을 보였다. Narain¹⁰⁾은 viscoelastic fluid processing에 관한 고전적인 spring-dashpot model인 K-BKZ model과 여러 model들을 고전적 점탄성 이론으로 일반화 할 수 있음을 제안하였다.

고분자 물질의 비선형 점탄성은 분자량 분포, 완화시간의 분포, 결정 크기의 분포에 관계된 성질이다. 그러나 대부분의 합성 고분자는 어느정도의 결정영역을 포함하기 때문에 작은 변형에서 초차 고전적인 선형 점탄성 이론에서 벗어난다.¹¹⁾ 그 원인은 고분자의 분자량 분포와 결정 크기의 분포, 유동단위의 완화시간의 분포

[†]To whom correspondence should be addressed.

등에 있다. Hawthorn¹²⁾은 배향된 준 결정성 poly(ethylene terephthalate)의 stress relaxation behavior를 열역학적으로 분석해서 그 modulus의 loss가 T_g 이상의 온도에서 물리적 성질을 저하시킨다고 보고하였다. Deopura¹³⁾ 등은 X-ray diffraction method를 써서 poly(ethylene terephthalate)에 결정, 중간, 무정형의 3가지 상이 존재함을 관찰하였으며, 이들 각 상이 섬유 역학적 성질에 미치는 영향은 다르다는 것을 보았다. 또한 Behery¹⁴⁾ 등은 polyester 섬유의 initial modulus에 미치는 물의 영향을 조사하여 물이 섬유 내부의 약한 결합을 쉽게 파괴하여 segment의 유동에 유효 작용을 한다고 하였다.

이처럼 고분자의 역학적 성질은 그 내부 구조에 의하여 영향을 받는다. 일반적으로, 섬유의 역학적 성질을 규명하는 실험에는 tensile, bending, twisting, creep, 그리고 relaxation 등이 있는데 섬유는 재질이나 형태가 다양하므로, 역학적 성질을 규명하는 많은 이론이 대두되었다. 이러한 이론을 세 부분으로 나눌 수 있는데 첫째로 섬유의 역학적 성질을 변형에 관계되는 내부 에너지와 엔트로피 변화로 설명하는 Flory와 Treolar¹⁵⁾에 의한 열역학 이론이고, 둘째는 고분자 변형을 분자 내부구조 변화로 설명하는 분자 이론¹⁶⁾이고, 세 째는 고분자의 역학적 거동을 여러 이론적 요소의 합으로 설명하려는 해석적 이론이다.¹⁷⁻¹⁸⁾ 이것은 산업적인 측면에서 실질적 응용이 가능하며, 다른 역학적 성질을 예측할 수 있는 장점이 있다. 그래서 고전적 선형 model의 Newtonian viscous element를 non-Newtonian viscous element로 개선한 model들이 제시되었다.

Kim¹⁹⁻²⁰⁾ 등은 비선형 점탄성 물질의 실험적인 응력완화 곡선으로부터 이론적인 완화스펙트럼을 구하는 모델을 제시하고 유도된 이론식으로부터 nylon 6 섬유의 완화 스펙트럼과 분포적인 유변학적 거동을 고찰한 바 있다. 본 연구에서는 플라스틱, 필름 및 섬유 고분자의 역학적 성질과 유변 성질을 측정하기 위하여 solvent chamber와 항온조를 부착한 tensile tester를 제작하여 여러 온도와 pH조건에서의 polyacrylonitrile-polymethylacrylate 공중합체에 대한 응력완화 곡선을 얻어 유변학적인 거동을 고찰하였다. 이러한 polyacrylonitrile-polymethylacrylate 공중합체의 실험 결과를 Ree-Eyring and Maxwell 모델의 완화스펙트럼 이론식을 적용하여 computer를 이용한 단계적인 계산법으로 parameter들을 계산하여 응력완화 스펙트

럼을 구하였다. 적용된 모델은 미시적 입자수 만큼의 hyperbolic sine법칙의 Maxwell요소가 병렬로 연결되어 있으며 각 Maxwell 요소는 완화시간과 입자 크기가 다른 유동단위로 대응된다. 섬유 고분자의 완화스펙트럼은 분자 내부의 미시적인 입자의 유동성분포, 완화시간의 분포, 활성화 자유에너지의 분포 및 분자량 분포에 직접적인 관계가 있음을 알 수 있었다.

2. 이 론

2.1. Ree-Eyring and Maxwell non-Newtonian 모델

Ree-Eyring and Maxwell non-Newtonian 모델은 Hahn등에 의해 제시되었으며 하나의 spring과 미시적인 입자의 수만큼 non-Newtonian Maxwell elements가 병렬로 연결되어 있다. 이 모델에서의 Maxwell element는 완화시간이 다른 미시적인 유동 입자에 대응된다. 점탄성 고분자의 완화시간과 분자량 분포, 유동입자의 결정크기가 분포적으로 분산되어 있는 다분산 고분자가 대부분이다. 이 모델에서 dashpot는 hyperbolic sine법칙을 따라서 dashpot의 변형 속도는 다음 식과 같다.

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

반면, spring은 Hooke의 법칙을 따르게 되어 변형과 변형 속도는 다음 두 식으로 나타낼 수 있다.

$$S = \frac{f_i}{G_i} \quad (2)$$

$$\frac{dS}{dt} = \frac{1}{G_i} \frac{df_i}{dt} \quad (3)$$

여기서 G_i 는 Young's 모듈러스이다. 이 모델의 hyperbolic sine non-Newtonian Maxwell 요소의 변형 속도를 수식으로 나타내면

$$\frac{dS}{dt} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{G_i} \frac{df_i}{dt} + \sum_{i=1}^N \frac{1}{\beta_i} \sinh(\alpha_i f_i) \quad (4)$$

가 되며, 평형 스트레스 f_e 의 스프링에 대한 변형 속도는 다음과 같다.

$$\frac{dS}{dt} = \frac{1}{G_e} \frac{df_e}{dt} \quad (5)$$

전체 스트레스 f_T 는 모든 부분 스트레스의 합이므로

(6)식이 된다.

$$f_T = f_e + \sum_{i=1}^N f_i \quad (6)$$

이 식을 시간 t 로 미분하면

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

$$\frac{df_T}{dt} = \left(G_e + \sum_{i=1}^N G_i \right) \frac{dS}{dt} - \sum_{i=1}^N \frac{G_i}{\beta_i} \sinh \alpha_i (f_T - f_e) \quad (8)$$

2.2. 이론적인 완화 스펙트럼식

일정한 strain S_c 에서 응력 완화는 $dS/dt = 0$ 이 되어 (8)식은 다음과 같이 된다.

$$\frac{df_T}{dt} = - \sum_{i=1}^N \frac{G_i}{\beta_i} \sinh \alpha_i (f_T - G_e S_c) \quad (9)$$

정리하면

$$\sum_{i=1}^N \frac{df_T}{\sinh \alpha_i (f_T - G_e S_c)} = - \sum_{i=1}^N \frac{G_i}{\beta_i} dt \quad (10)$$

위 식을 적분하면

$$\sum_{i=1}^N \ln \tanh \alpha_i \frac{(f_T - G_e S_c)}{2} = - \sum_{i=1}^N \frac{G_i}{\beta_i} t + C \quad (11)$$

이 되고, 경계조건에 따라 $t=0$ 에서의 초기 응력은 다음과 같이 된다.

$$f_0 = \left(G_e + \sum_{i=1}^N G_i \right) S_c(t=0)$$

$t=\infty$ 에서의 최종 응력은 Maxwell모델의 spring응력이 dashpot의 완화에 의해 소멸되므로 다음 식과 같다.

$$f_e = G_e S_c(t=\infty)$$

위의 경계조건을 적용하여 적분 상수를 얻으면 다음과 같다.

$$C = \sum_{i=1}^N \ln \tanh \alpha_i \left(\frac{f_0 - f_e}{2} \right) \quad (12)$$

(12)식을 (11)에 대입하면 다음과 같은 응력 완화 식

을 얻을 수 있다.

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

$\tanh^{-1} x \cong x$ ($x \ll 1$)의 근사식을 적용하면 (13)식은

$$f_T = f_e + \sum_{i=1}^N \frac{2}{\alpha_i} \tanh \left[\frac{1}{2} \alpha_i (f_0 - f_e) \exp \left(- \frac{\alpha_i G_i}{\beta_i} t \right) \right] \quad (14)$$

완화시간 β_i 를 연속적인 분포로 가정하면 다음과 같은 적분식으로 나타낼 수 있다.

$$f_T = f_e + \int_0^{\infty} \frac{2}{\alpha_i} \tanh \left\{ \frac{1}{2} \alpha_i (f_0 - f_e) \right\} \exp \left(- \frac{\alpha_i G_i}{\beta_i} t \right) d\beta \quad (15)$$

응력 완화 모듈러스 $G(t) = f_T/S_c$ 로 변형시키면 완화시간과 완화 모듈러스 $G(t)$ 의 다음과 같은 관계식을 얻는다.

$$G(t) = G_e + \int_0^{\infty} \frac{2}{S_c \alpha_i} \tanh \left\{ \frac{1}{2} \alpha_i (f_0 - f_e) \right\} \exp \left(- \frac{\alpha_i G_i}{\beta_i} t \right) d\beta \quad (16)$$

다음과 같은 완화시간의 분포의 식 $G(\beta)$ 로 간단히 하면

$$G(\beta) = \frac{2}{S_c \alpha_i} \tanh \left\{ \frac{1}{2} \alpha_i (f_0 - f_e) \right\} \quad (17)$$

$$G(t) = G_e + \int_0^{\infty} G(\beta) \exp \left(- \frac{\alpha_i G_i}{\beta_i} t \right) d\beta \quad (18)$$

여기서 함수 $G(\beta)$ 는 완화 스펙트럼을 나타낸다. 실제적으로 $G(\beta)$ 는 실험적인 $G(t)$ 값으로부터 얻는다. 완화 모듈러스의 실험 결과를 (18)식에 적용하고 Laplace 변형 방법을 써서 $G(\beta)$ 를 얻는다. 실제로 자연 로그 시간 단위로 고쳐서 새로운 완화시간 스펙트럼 $H(\beta)$ 로 나타내는 것이 유리하다.

$$H(\beta) = \beta G(\beta) \quad (19)$$

$$G(t) = G_e + \int_0^{\infty} H(\beta) \exp \left(- \frac{\alpha_i G_i}{\beta_i} t \right) d \ln \beta \quad (20)$$

상수 G_e 는 점탄성 고체에 대해서 $\beta = \infty$ 에서의 완화 모듈러스이며, 실험적인 응력 완화 곡선을 이 식에 적용하여 완화 스펙트럼을 얻는다.

3. 실험

3.1. 실험 재료

3.1.1. 시약

non-Newtonian적인 특성을 가지는 물질인 polyacrylonitrile-polymethylacrylate 공중합체의 응력 완화 곡선을 solvent chamber와 항온조를 부착시킨 소형 인장 시험기를 사용하여 실험적으로 얻었다. polyacrylonitrile-polymethylacrylate 공중합체 섬유는 350이며, denier측정은 일정 길이의 시료를 취하여 5gf의 pretension을 준 후 6회 측정 평균 무게를 9,000m에 대하여 환산함으로써 이루어졌다.

3.1.2. 실험장치

본 연구실에서는 합성 섬유의 인장 성질을 측정하기 위하여 소형 tensile tester를 제작하였다. 특히 본 실험에서는 용매 효과를 측정하기 위해 solvent chamber를 tensile tester내에 부착하였다. 합성 섬유의 인장 성질을 측정하기 위해 사용하는 tensile tester는 두 가지 형태로 분류된다. 본 연구실에서는 CRE-type를 채택하였고, 특히 시료에 대한 용매효과를 효율적으로 볼 수 있도록 항온 solvent chamber를 부착하였다. 이 장치의 움직이는 부분인 cross head를 작동시키기 위한 motor는 Oriental motor(Japan)의 vexta stepping motor model PH 266-02 GK를 사용하였고 stepping motor회전 운동을 상하 운동으로 바꾸주기 위한 standard ball screw는 THK(Japan)의 model NO. BNFN 2005-5A를 사용했으며, 시료에 가해진 load를 측정하기 위하여 load cell은 shiukok NMB(Japan)의 transducer type UK-1K model NO. K5Z0318을 이 장치의 상부에 설계하였다. 이 소형 tensile tester의 작동은 stepping motor controller로 제어한다. 이때 elongation rate는 5단계 속도(5mm/min, 10mm/min, 20mm/min, 60mm/min, 120mm/min)로 조절이 가능하다. 이 속도는 stepping motor의 회전 속도와 ball screw의 회전 속도를 oscilloscope를 써서 두 속도가 엄밀히 일치함을 확인하였으며 stepping motor controller에 나타나는 변위를 감정하였다.

stepping motor에는 감속기(1:5)를 부착해서 elongation 속도가 느릴 때에도 stepping motor는 적정 속도로 작동하도록 하였다. 온도와 용매 영향을 고찰하기 위해서 온도 조절이 용이하도록 특수 설계한 solvent chamber를 실험 기기에 부착하였다. solvent chamber

는 Julabo(Germany)의 Julabo model F 20 circulation water bath항온조를 이용하여 물을 순환시킴으로 solvent chamber의 내부 온도를 오차범위 0.2°C 이내로 조절할 수 있다.

3.2. 실험 방법

polyacrylonitrile-polymethylacrylate 공중합체 섬유를 FT-IR, TGA(Thermo Gravimetric Analysis) 그리고 DSC(Differential Scanning Calorimetry)를 이용한 예비 실험으로 세부 실험 방법을 정한 후 Instron을 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. 또 실험 재료의 인장 성질 측정은 공기 중에서 산화를 방지하고 정확한 온도 조절을 목적으로 모두 3차 증류수를 사용하였다. 공기와 물 중에서의 실험 온도는 5°C, 15°C, 25°C 그리고 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 응력 완화 곡선을 얻었다. 시료의 초기 길이는 모든 실험에서 동일하게 50mm로 하였으며 elongation rate는 60mm/min으로 모든 실험에 동일하게 유지하였다. 그리고 constant elongation은 10mm(20%)으로 일정하게 유지하여 한 가지 실험을 수행하는데 3시간이 소요되었다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 실험 재료 분석 결과

polyacrylonitrile-polymethylacrylate 공중합체 섬유의 FT-IR 스펙트럼은 nitrile기의 $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ 는 2245.7cm^{-1} 에서 확인할 수 있으며 acrylate기의 $\nu(\text{C}-\text{H})$ 와 $\nu(\text{C}=\text{O})$ 는 각각 2943.0cm^{-1} 과 1723.4cm^{-1} 에서 확인할 수 있다. methyl기의 $\delta(\text{CH}_3)$ 는 1354.2cm^{-1} 에서 peak를 보인다. 이들 스펙트럼의 값은 기준치와 일치하는 경향

을 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 430.29°C와 319.71°C에서 각각 0.305%/°C와 0.231%/°C로 큰 값을 보였다. 283.65°C에서 480.77°C사이의 온도에서 높은 중량 감소가 나타났다. 또한 DSC 실험 결과에서 296.36°C에서 59.64J/g의 발열로 결정화가 크게 일어 나는 것으로 나타났다.

4.2. 응력완화 곡선과 모델 파라메타

실험을 통해서 polyacrylonitrile-polymethylacrylate 공중합체의 공기 중에서의 증류수중에서의 stress relaxation curve를 얻었다. Fig. 1은 시료의 공기 중 여러 온도 구간 5°C, 15°C, 25°C, 35°C에서의 stress relaxation curve를 나타낸 것이다. 온도가 상승함에 따라 stress가 감소하는 현상을 보이며, 온도가 커질수록 β값이 작아지는 것으로 보아 고온에서 유동현상이 비례적으로 커지는 현상을 볼 수 있다. 이는 섬유가 연신 상태에서 연신온도 이상으로 올라가면 연신 이전 상태로 복원되려는 성질에 기인한 thermal shrinkage현상보다 온도에 의한 thermal flow현상이 이 온도구간에서 더 크게 작용하는 것을 알 수 있다. Fig. 3은 각 시료들을 여러 온도 구간의 증류수중에서 stress relaxation curve를 나타낸 것이다. 공기 중에서 보다 물 중에서 전체적인 G₁은 증가하고 G₂는 감소됨을 볼 수 있으며, 특히 35°C의 증류수 중에서는 stress가 현저히 줄어들는데 이것은 이 온도에서 물의 swelling현상으로 인한 유동현상의 증대로 고려된다. 또한, Fig. 5

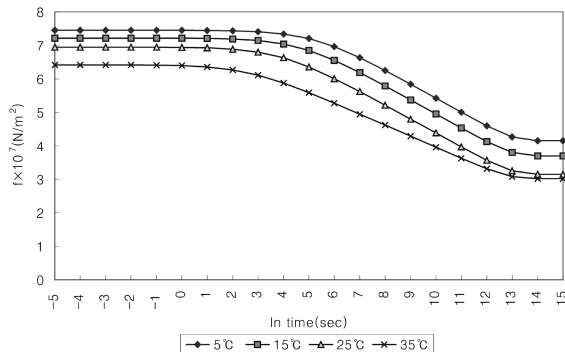


Fig. 1. Stress relaxation curves of polyacrylonitrile-polymethylacrylate copolymer filament fibers in air at 5°C, 15°C, 25°C and 35°C.

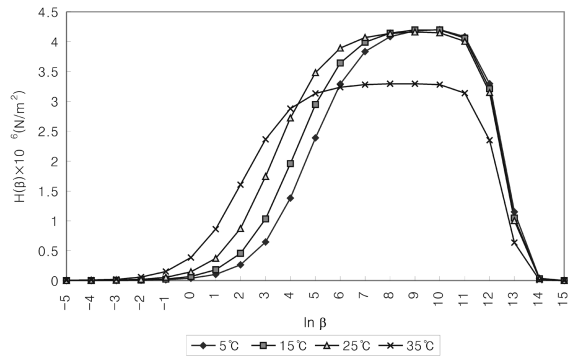


Fig. 2. Relaxation time spectra of polyacrylonitrile-polymethylacrylate copolymer filament fibers in air at 5°C, 15°C, 25°C and 35°C.

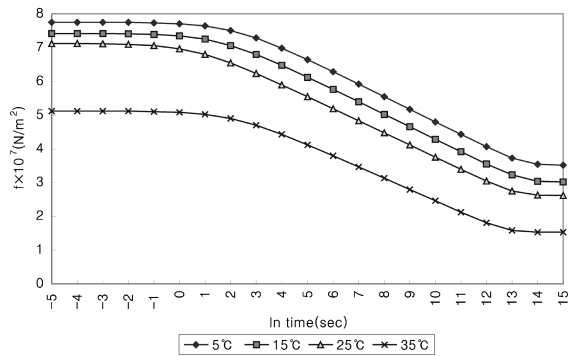


Fig. 3. Stress relaxation curves of polyacrylonitrile-polymethylacrylate copolymer filament fibers in distilled water at 5°C, 15°C, 25°C and 35°C.

에는 22°C에서의 pH3, pH7, pH11 구간에서의 시료의 stress relaxation curve를 나타내었는데, 유동성은 거의 비슷하며 stress는 산성 조건에서 가장 크게 나타나고 중성 조건에서 가장 작게 나타남을 볼 수 있다.

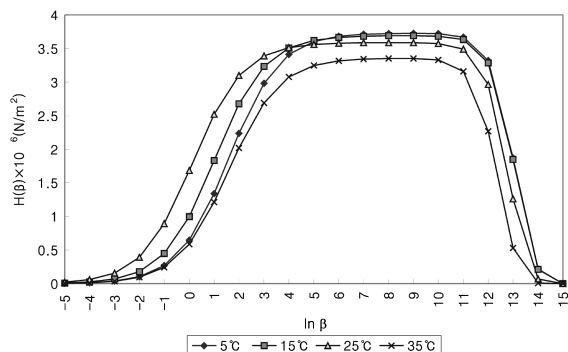


Fig. 4. Relaxation time spectra of polyacrylonitrile-polymethylacrylate copolymer filament fibers in distilled water at 5°C, 15°C, 25°C and 35°C.

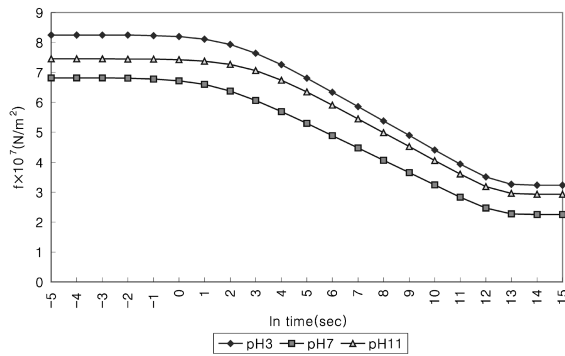


Fig. 5. Stress relaxation curves of polyacrylonitrile-polymethylacrylate copolymer filament fibers in 22°C at pH 3, pH 7 and pH 11.

Three element model의 이론적인 응력완화를 나타내는 식에 stress relaxation curve들을 적용시켜서 역학적인 성질과 유동학적인 성질을 제시하는 model parameter 들을 적용시켜서 역학적인 성질과 유동학적인 성질을 제시하는 model parameter들을 얻었으며 Table 1에 polyacrylonitrile-polymethylacrylate 공중합체 섬유에 응력 완화 곡선을 이론적인 완화 스펙트럼 식에 적용하여 얻은 α , β , G_1 , 그리고 G_2 의 값을 수치로 나타냈다. 이러한 parameter로 이론적인 응력완화 곡선을 얻고 이 곡선을 이론적인 완화스펙트럼식에 적용하여 완화스펙트럼을 얻는다. 모델 parameter들로부터 고분자의 역학적 성질과 유변학적인 성질을 알 수 있다. G_1 , G_2 는 spring constant를 나타내고, α 와 β 값은 유동에 크게 영향을 미치는 viscous parameter이

다. α 는 고분자 내부 구조에 밀접한 관계를 갖고 있는 구조 인자로 고려할 수 있으며 이 값으로부터 유동의 절대적인 factor인 hole부피(V_h)를 얻을 수 있다. α 가 크면 hole의 size도 커져 molecular segment의 유동성이 잘 일어날 것이다. 공기 중에서보다는 물 중에서 α 값이 조금 커지는 경향을 보아 팽윤현상에 의해 유동 hole 부피가 커지는 것으로 고찰된다. 그러므로, 온도가 높을 수록 또는, swelling현상이 있을 경우 유동현상이 커지는 것을 알 수 있다. 또 relaxation time β 는 온도가 클수록 비교적 작아지며 온도가 증가하면 유동현상이 커지는 경향을 볼 수 있다.

4.3. 완화 스펙트럼 곡선

Three element model의 이론적인 응력완화를 나타내는 식에 stress relaxation curve들을 적용시켜서 역학적인 성질과 유동학적인 성질을 제시하는 model parameter 들을 적용시켜서 역학적인 성질과 유동학적인 성질을 제시하는 model parameter들을 얻었다. 이러한 parameter로 이론적인 응력완화 곡선을 얻고 이 곡선을 이론적인 완화스펙트럼식에 적용하여 완화스펙트럼을 얻는다. 실험을 통해서 얻은 여러 조건의 시간에 따른 응력들로부터 polyacrylonitrile-polymethylacrylate 공중합체 섬유의 amorphous region에 미치는 팽윤현상과 flow segment구조 및 유변 현상을 비교 분석하였다. Fig. 2는 공기 중에서 온도 변화(5°C, 15°C, 25°C, 35°C)를 주며 실험적으로 얻은 polyacrylonitrile-polymethylacrylate 공중합체 섬유의 응력 완화 스펙트

Table 1. The values of G_1 , G_2 , α and β of polyacrylonitrile-polymethylacrylate copolymers filament fibers in various solvents.

Parameters	Solvents	Temperature				pH	Temp.
		5°C	15°C	25°C	35°C		22°C
$G_1 \times 10^{-8}$	Air	5.883	6.717	6.450	5.733	3	7.850
$G_2 \times 10^{-8}$		6.617	5.183	5.183	4.917		4.300
$\alpha \times 10^7$		2.355	2.362	2.393	3.027		2.292
$\beta \times 10^{-5}$		2.243	2.142	2.112	1.903		1.448
$G_1 \times 10^{-8}$	Distilled water	7.100	9.150	7.717	5.933	7	7.333
$G_2 \times 10^{-8}$		5.767	6.267	4.150	2.450		3.850
$\alpha \times 10^7$		2.682	2.707	2.786	2.977		2.404
$\beta \times 10^{-5}$		3.410	3.403	2.609	1.753		1.422
$G_1 \times 10^{-8}$						11	7.750
$G_2 \times 10^{-8}$							4.000
$\alpha \times 10^7$							2.327
$\beta \times 10^{-5}$							1.439

G_1, G_2 : N/m^2 , α : m^2/N , β : sec

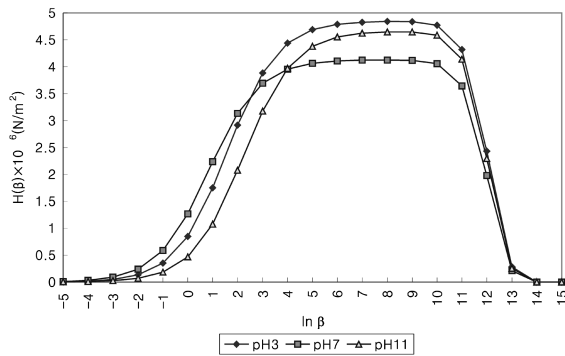


Fig. 6. Relaxation time spectra of polyacrylonitrile-polymethylacrylate copolymer filament fibers in 22°C at pH 3, pH 7 and pH 11.

를 나타낸 것이다. 온도가 상승함에 따라 응력이 감소하는 현상을 볼 수 있으며 β 값이 작아지는 것을 볼 수 있다. 이것으로 고온에서 flow 현상이 비례적으로 커지는 경향을 알 수 있다. Fig. 4는 같은 조건 하에서 증류수 중의 응력 완화 스펙트럼을 나타내며, Fig. 6에는 여러 pH 조건 하에서의 응력완화 스펙트럼을 나타내었다. 공기 중에서 보다 온도에 따른 flow 변화가 큰 것을 알 수 있으며 공기 중에서 보다 전체적인 응력이 감소됨을 볼 수 있는데 이것은 물의 팽윤 현상으로 인한 flow의 증대로 고려된다.

참고문헌

1. A. S. Krausz, H. Eyring, *J. Appl. Phys.*, **1971**, 42(6), 2382.
2. A. S. Krausz, H. Eyring, *Deformation Kinetics*, **1975**, John Wiley and Sons, New York.
3. F. R. Eirich, *Rheology, Theory and Application*, **1956**, Vol. I, Academic press, New York, 525-614.
4. A. V. Tobolsky, in *Rheology, Theory and Application*, **1958**, Vol. II, (edited by F.R. Eirich), Academic press, New York, 63-82.
5. R. D. Andrews, A. V. Tobolsky, *J. Polym. Sci.*, **1950**, 7, 221.
6. T. L. Smith, *J. Polym. Sci.*, **1956**, 20, 89.
7. S. J. Hahn, T. Ree, H. Eyring, in *Non-Crystalline Solids* (edited By V.D. Frechette), **1960**, John Wiley, New York, 297-361.
8. K. Morimoto, T. Suzuki, *Polym. Eng. Sci.*, **1984**, 24(12), 1000.
9. I. M. Stuart, *Text. Res. J.*, **1979**, 49, 588.
10. A. Narrain, *Rheol. Acta*, **1986**, 25, 1.
11. I. V. Yannas, *J. Polym. Sci., Macro. Rev.*, **1974**, 9, 163.
12. J. M. Hawthorne, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1981**, 26, 3317.
13. B. L. Deopura, T. B. Sinha, D. S. Verma, *Text. Res. J.*, **1977**, 47, 267.
14. H. M. Behery, K. Hayes, *Text. Res. J.*, **1982**, 52, 286.
15. P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, **1971**, Cornell University Press, London, 432-492.
16. J. D. Ferry, *Viscoelastic Properties of Polymers*, **1981**, John Wiley and Sons, New York, 151-200.
17. S. Kurma, V. B. Gupta, *Text. Res. J.*, **1978**, 48, 429.
18. M. H. Sadd, D. H. Morris, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1976**, 20, 421.
19. N. J. Kim, E. R. Kim, S. J. Hahn, *Bull Korean Chem. Soc.*, **1991**, 12(5), 468.
20. N. J. Kim, E. R. Kim, S. J. Hahn, *Bull Korean Chem. Soc.*, **1992**, 13(4), 413.