

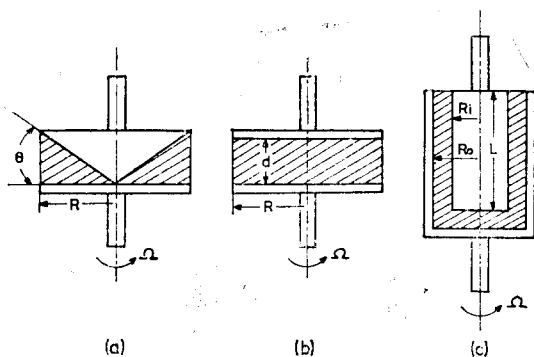


Figure 1. Types of rheometers: (a) Cone and plate type, (b) Parallel plate type, (c) Coaxial cylinder type.

의 rheometer를 Fig. 1에 例示하였다. 여기서 (a)에서는 圓板과 頂點을 接하고 있는 圓錐과의 사이에 (b)에서는 平行한 圓板의 사이에 (c)에서는 同心圓筒의 사이에 試料이 채워져있고 어느 경우에든 한쪽 部分만이 回轉함에 依해 變形이 加해진다. 角速度 Ω 가 그다지 急激히 變化하지 않을 경우 變形速度 κ 는 各各 $\Omega/\tan\theta$, $\gamma\Omega/d$, $2\Omega R_0^2 R_i^2 / \gamma^2 (R_0^2 - R_i^2)$ 가 된다. 但 γ 은 回轉軸으로부터의

距離이고 다른 量은 Fig. 1에 표시된 그대로이다, 同心圓筒 (c)의 경우 R_0 와 R_i 가 매우 가까운 狀態가 아니면 non-Newton 流體에 對한 變形速度는 上記의 값이 되지 않고 補正이 필요하다. 圓錐-圓板型 (a)의 경우는 試料의 어느 部分이라도 變形速度가 같고 同心圓筒型의 경우도 $R_0 \approx R_i$ 라면 變形速度가 같다. 이러한 事實때문에 定常流가 아닌 大變形의 경우는 圓錐-圓板型이 適當하고 平行圓板型은 不適當하다. 定常流 혹은 線形粘彈形에 관해서는 이러한 問題가 없으므로 어느 型을 사용해도 좋다.

다음에는 rheology測定에 많이 使用되는 時間依存性的 變形과 應力과의 關係를 Fig. 2에 나타낸다. Fig. 2에서 (a)의 剪斷應力은 剪斷速度가 커지면 線形粘彈性에서 豫想되는 것같이 時間 t 의 單調增加函數로 되지않고 Figure에서와 같이 極大值를 거친 후 定常值에 도달하는 경우도 있다. 이러한 現象을 stressover-shoot라 한다.

3. 粘彈性函數의 定義²²

여러가지의 流動樣式에 대한 剪斷應力 σ_{12} 로부터 下記와 같이 粘彈性函數가 定義된다.

1. 粘度 $\eta(\kappa)$

$$\kappa(t') = \kappa \quad (\text{一定}) \quad -\infty < t' < t$$

일때, 比 $\frac{\sigma_{12}}{\kappa} \equiv \eta(\kappa)$ 1

을 粘度라 한다. $\eta(\kappa)$ 의 極限值

$$\eta^0 = \lim_{\kappa \rightarrow 0} \eta(\kappa) \quad 2$$

이 存在할 때 이것을 zero-shear 粘度라 한다.

2. 粘度成長函數 $\bar{\eta}(t, \kappa)$

$$\begin{aligned} \kappa(t') &= 0 & t' < 0 \\ &= \kappa & 0 \leq t' \leq t \end{aligned}$$

일 때 $\frac{\sigma_{12}}{\kappa} \equiv \bar{\eta}(t, \kappa)$ 3

을 粘度成長函數(viscosity growth function)라 한다.

3. 粘度減衰函數 $\bar{\eta}(t, \kappa)$

$$\begin{aligned} \kappa(t') &= \kappa & t' < 0 \\ &= 0 & 0 \leq t' \leq t \end{aligned}$$

일 때 $\frac{\sigma_{12}}{\kappa} \equiv \bar{\eta}(t, \kappa)$ 4

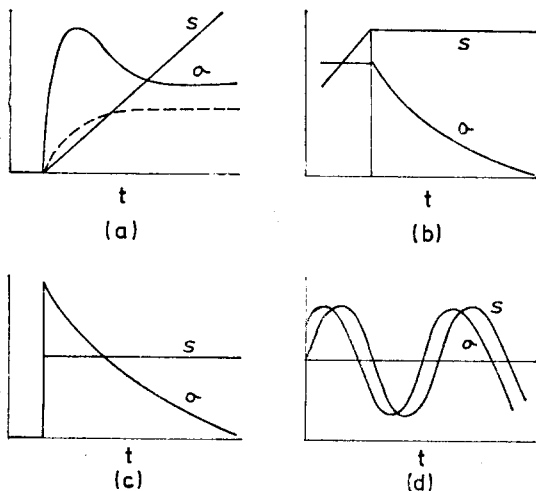


Figure 2. Relationships between time-dependent strain and stress: (a) Sudden start of steady shear flow, (b) Sudden cessation of steady shear flow, (c) Stress relaxation after the constant shear strain, (d) Oscillatory shear flow.

을 粘度減衰函數(viscosity decay function)라 한다.

4. 緩和彈性率 $G(t, s)$

$$\begin{aligned} s(t', t) &= s & t' < 0 \\ &= 0 & 0 \leq t' \leq t \end{aligned}$$

일 때, $\frac{\sigma_{12}}{s} \equiv G(t, s)$

5

을 緩和彈性率(relaxation modulus)라 한다.

5. 正弦의振動剪斷에 對應하는 函數

加하는 最大振幅을 γ_0 로 하고, 角周波數 ω 로서 正弦의振動剪斷變形을 加했을 때의 剪斷速度는

$$\kappa(t) = \omega \gamma_0 \cos \omega t$$

으로 나타내고 이流動時의 剪斷應力은 線形粘彈性의 領域에서는

$$\sigma_{12}(t) = \gamma_0 \{G'(\omega) \sin \omega t + G''(\omega) \cos \omega t\} \quad 6$$

이다. 여기서 $G'(\omega)$ 를 貯藏彈性率(shear storage modulus), $G''(\omega)$ 를 損失彈性率(shear loss modulus)라 한다.

Table I. Characterization of Block Copolymers

Trade name	Solprene 411	Solprene 486	
Type	Branched SBS	SB	
M̄n	185,000	144,000	
Wt % styrene	31.0	28.8	
Isomer con-	Cis-1, 4	31	33
tent of polybu-	trans-1, 4	57	57
tadiene block, %	1, 2-vinyl	12	10
Length of polystyrene block	14, 350	41, 400	

4. SBS 블록共重合體溶液의 Rheology

4-1. SBS 블록共重合體溶液의 線形粘彈性²³

블록共重合體는 Table I에서 보는 바와같이 Phillips Petroleum社製로서 SBS는 末端에 polystyrene block을 가지는 4-armed star-branched styrene-butadiene block 共重合體(SBS로 略함)이며 溶媒로서는 styrene, butadiene의 兩 homopolymer에 良溶媒인 chlorinated biphenyl (KC로 略함)과 polystyrene에는 非溶媒인 cetyl chloride (CC로 略함)이다.

Styrene과 butadiene 兩 homopolymer에 良溶媒인 KC溶液의 rheology의 性質은 homopolymer

溶液의 경우와 거의 類似하고 polystyrene에 非溶媒인 CC溶液의 경우에는 特異한 舉動을 나타내므로 CC溶液을 中心으로 하여 進行하고자 한다.

Homopolymer溶液의 경우 線形粘彈性函數(linear viscoelastic function)에 대한 換算法(method of reduced variables)²⁴이 잘 適用된다고 알려져 있다. 블록共重合體溶液의 線形粘彈性에 대한 溫度, 濃度變化의 영향을 보기 위한 溫度-時間, 濃

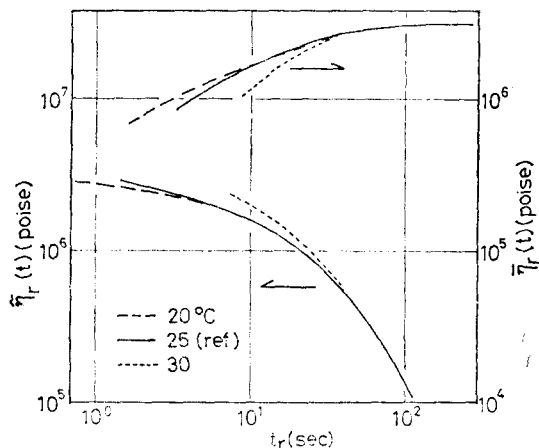


Figure 3. Reduced stress growth function $\bar{\eta}_r(t) = \bar{\eta}(t) \eta_0^0 / \eta^0$ and stress decay function $\bar{\eta}_r(t) = \bar{\eta}(t) \eta_0^0 / \eta^0$ obtained at various temperatures plotted against reduced time $t_r = t \eta_0^0 / \eta^0$ for 25% solution of SBS block copolymer in cetyl chloride. η_0^0 is the zero-shear viscosity at the reference temperature 25°C.

度-時間換算法의 適用性에 대한 例를 보면 다음과 같다. 먼저 溫度-時間換算法을 適用한 例를 Fig. 3에 나타낸다. Figure에서 보는 바와 같이 여러가지 溫度에서의 換算曲線은 $\bar{\eta}(t)$ 혹은 $\bar{\eta}(t)$ 에 대해 보면 하나의 master curve에 놓이지 않는다. 즉 SBS-CC溶液은 thermorheologically가 單純하지 않음을 意味한다. 그러나 長時間側에서는 $\bar{\eta}(t)$ 에 대해서는 물론이고 $\bar{\eta}(t)$ 에 대한 曲線도 서로 포개어짐을 알 수 있다. 이러한 結果는 最長緩和時間(maximum relaxation time) τ_1^0 가 zero-shear粘度에 比例함을 나타낸다.

$$\text{즉, } \frac{\tau_1^0}{\eta^0} = \text{const (溫度 } T \text{와는 獨立)} \quad 7$$

또한 여러溫度에 대한 換算曲線은 서로 다른 모양을 하고 있다. 高溫에서의 換算粘度成長函數 $\bar{\eta}_r(t)$ 는 限定된 時間內에 急激히 定常值에 達하고 換算粘度減衰函數 $\bar{\eta}(t)$ 는 換算時間이 긴 쪽에

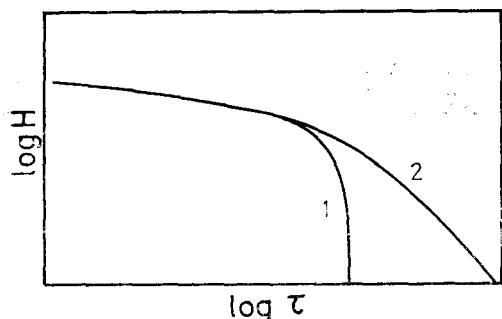


Figure 4. Logarithm of relaxation spectra H schematically plotted against the logarithm of relaxation time τ with arbitrary origins for ordinate and abscissa. Curve 1 represents the behavior of solutions of SBS in chlorinated biphenyl and curve 2 in cetyl chloride. For CC solutions shape of relaxation spectrum has a tendency to vary from type 2 to 1 as concentration decreases or temperature increases.

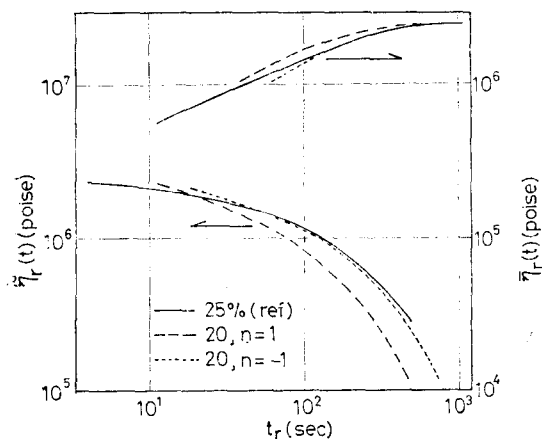


Figure 5. Reduced stress growth function $\bar{\eta}_r(t) = \bar{\eta}(t) \eta_0^0 / \eta^0$ and stress decay function $\bar{\eta}(t) = \bar{\eta}(t) \eta_0^0 / \eta^0$ obtained at various concentrations plotted against reduced time $t_r = t(\eta_0^0 / \eta^0)(c/c_0)^n$ for solutions of SBS block copolymer in cetyl chloride at 20°C. η_0^0 is the zero-shear viscosity at the reference concentration $c_0 = 25\%$.

서 急激히 減少한다. 반면 應力은 低溫인 경우 換算時間의 범위내에서 점차적으로 成長 혹은 減少한다. 이들樣相은 高溫에서의 relaxation spectrum이 長時間端(Fig. 4)에서 급격히 감소하고 반면 低溫에서 長時間端에서는 그것이 낮아질 때까지 緩和時間과 함께 점차적으로 감소한다.

濃度-時間換算法의 適用性에 대해서는 Fig. 5에서 보는 바와 같이 $n = -1$ 에 대한 경우 換算曲線은 長時間側에서 거의 一致함을 볼 수 있다. 이러한 結果는 最長緩和時間의 濃度依存性이

$$\frac{\tau_1^0}{\eta^0} \propto c \quad 8$$

에 의해 表現될 수 있음을 意味한다. τ_1^0 / η^0 이 濃度の 增加와 함께 增加한다는 事實은 homopolymer에서는 지금까지 볼 수 없었던 매우 새로운 사실로 되어 있다²³.

卽 良溶媒의 SBS溶液의 線形粘彈性舉動은 homopolymer 溶液의 경우와 거의 같은 반면 polystyrene block에 非溶媒인 SBS-CC溶液의 경우에는 線形粘彈性舉動에 대한 溫度 濃度の 效果는 homopolymer溶液과 全然 다르다. 다시말하면 溫度-時間, 濃度-時間換算法은 適用될 수 없다. zero-shear粘度는 溫度和 濃度依存性이 큰을 나타낸다. τ_1^0 / η^0 는 良溶媒를 사용한 경우보다 훨씬 큰 값을 가지고 homopolymer溶液의 濃度依存性을 나타내는 式²⁵

$$\eta^0 \propto \zeta c M, \quad \frac{\tau_1^0}{\eta^0} \propto \frac{M}{c} \quad 9$$

$$\eta^0 \propto \zeta (cM)^{3.5}, \quad \frac{\tau_1^0}{\eta^0} \propto \frac{M}{c} \quad 10$$

$$\eta^0 \propto \zeta (cM)^{3.5}, \quad \frac{\tau_1^0}{\eta^0} \propto \frac{1}{c^n} \quad 11$$

와는 달리 濃度 c 와 더불어 增加함을 나타낸다. 여기서 M 은 分子量, ζ 은 segment의 마찰계수, n 은 常數이다. relaxation spectrum은 濃度 溫度和 함께 變化하고 Fig. 4에서 보는 바와 같이 溶媒에 따라서도 變한다. Fig. 4에 나타난 curve 2의 緩和時間의 型은 homopolymer溶液에서 分子量 分布가 넓은 高分子에 나타난다. 이리하여 高濃度, 低溫 그리고 polystyrene에 대해 非溶媒인 경우는 SBS 溶液에 있어 流動單位의 不均一性 또는 分布와 關係지워 진다.

이러한 결과를 Kotaka와 White²⁶의 것과 비교하여 보면, $\lambda \equiv J_e^0 \eta^0$ 은緩和時間의 어떤 平均値($= \sum_p G_p^0 (\tau_p^0)^2 / \sum_p G_p^0 \tau_p^0$)이므로 $\frac{\tau_1^0}{\eta^0}$ 와 비교될 수 있다고 했다. 여기서 J_e^0 는 steady shear compliance, τ_p^0 및 G_p^0 는 各各 p 번째의緩和時間,緩和强度(relaxation strength)이다. 이리하여 그들은 J_e^0 가 n-decane과 decalin 混合溶媒系의 SB diblock 共重合體와 SBR 溶液에 있어 polystyrene에 對해 非溶媒인 n-decane의 量이 增加함에 따라 增加한다고 했다. 한편 SBS triblock 共重合體溶液의 경우에는 J_e^0 가 溶媒의 組成에 影響을 받지 않는다고 하였다.

또한 Paul等²⁷은 SBS triblock 共重合體溶液에 대해 定常流粘度로부터 計算한緩和時間 τ'^{25} 에 대한 segment와 濃度の 效果를 조사했다. 그들은 $\tau'/\eta^0 c$ 가 濃度 c 와 함께 약간 增加하고 一定濃度에서의 粘度 η^0 와 τ'/η^0 은 溶媒가 polystyrene에 대해 良溶媒일 때 더욱 작다고 하였다. 이들 結果는緩和時間의 評價方法이 서로 다름에도 불구하고 SBS-KC, SBS-CC溶液의 結果와 잘 일치하고 있다.

4-2. SBS 블록共重合體溶液의 非線形粘彈性^{28~30}

블록共重合體溶液 혹은 melt는 매우 複雜한 非線形粘彈性舉動(non-linear viscoelastic behavior)을 나타낸다. 지금까지의 研究^{26, 27, 31~34}는 主로

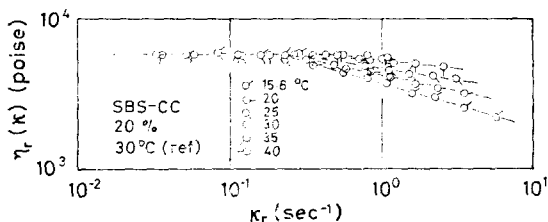


Figure 6. Reduced steady shear viscosity $\eta_r(\kappa) = \eta(\kappa) \eta_0^0 / \eta^0$ obtained at various temperatures plotted against reduced rate of shear $\kappa_r = \kappa \eta_0^0 / \eta^0$ for 20% solution of SBS block copolymer in cetyl chloride. η_0^0 is the zero-shear viscosity at the reference temperature 30°C.

定常流粘度에 關해 行하여졌으나 最近 定常流粘度에 關해서뿐만 아니라 構成方程式(constitutive equation)에 關한 報告^{28~30}가 있으므로 이것을 中心으로 하여 記述하기로 한다.

4-2-1. 定常流粘度

SBS-CC 溶液의 溫度和 濃도에 따른 非線形粘彈性舉動을 보기 위하여 homopolymer溶液의 경우에 잘 適用이 되는 濃度-剪斷速度(rate of shear)溫度-剪斷速度換算法²⁴을 適用한 結果를 Fig. 6에 나타낸다. Fig. 6에서 보는 바와 같이 30°C以上の data는 하나의 曲線上에 있지만 25°C 以下の 各溫度의 data는 하나의 線上에 없음을 알 수 있다. 즉 溫度-剪斷速度換算法은 이러한 溶液에는 適用될 수 없다. 높은 剪斷速度에서 各線의 기울기는 溫度가 減少함에 따라 增加함을 나타낸다. polystyrene block이 充分히 단단하게 되는 그와 같은 溶媒를 使用한 條件下에서는 SBS-CC 溶液의 경우 polystyrene block의 體積分率이 낮음에도 불구하고 非稀釋의 SBS와 類似한 三次元的網狀構造를 가지고 있다고 한다. CC溶液에서도 網狀構造를 가지고 있지만 그 架橋點인 polystyrene block의 集合體는 溫度의 上昇과 함께 急激히 膨潤軟化하고 高溫에 있어서의 非稀釋 SBS의 軟化와 類似한 構造가 생기고 있다.

以下에서 non-Newton性的의 溫度依存성은 架橋點의 이와같은 軟化에 由來한 것이라 한다.

SBS-CC 溶液에 있어 濃度-剪斷速度換算法이 適用되지 않는다. 卽 non-Newton粘度가 나타나는 剪斷速度에 있어 溫度和 濃度の 影響을 받는다.

$$\frac{1}{\kappa} \propto c \eta^0(T, c)$$

다음에는 定常流粘度和 複素粘度(complex viscosity)와의 關係에 대한 結果를 보기로 한다. 分子量이 그다지 높지 않는 單重合體溶液에 대해 粘度의 剪斷速度依存性和 線形粘彈性에 있어서의 複素粘度의 角周波數依存性的의 사이에는 對應關係가 있다고 알려져 있다^{35~38}. 잘 비교가 되는 것은 剪斷速度 κ 의 函數로서의 定常流粘度 $\eta(\kappa)$ 와, 角周波數 ω 의 函數인 動的粘度(dynamic

viscosity) η' 혹은 複素粘度 $\eta^*(\omega) = \eta'(\omega) - i\eta''(\omega)$ 의 絕對值

$$|\eta^*(\omega)| = [\{\eta'(\omega)\}^2 + \{\eta''(\omega)\}^2]^{1/2} \quad 13$$

이다. 對應關係의 代表的인 것은

$$\eta(\kappa) = \eta'(c\omega) |_{\omega=\kappa} \quad (c는 常數) \quad 14$$

혹은

$$\eta(\kappa) = |\eta^*(\omega)|_{\omega=\kappa} \quad 15$$

인데 特別히 15式이 많은 高分子系에 잘 成立한다는 것이 알려져 있는데 이것을 Cox-Merz法則³⁸이라고 부른다.

이 法則이 成立하지 않는 報告가 있는데

i. 固體粒子的 分散系³⁹

ii. 블록共重合體의 熔融物³²

iii. 分子量이 매우 높은 진한 polystyrene 溶液⁴⁰

의 경우인데 이들 어느 경우이든 파괴되기 쉬운

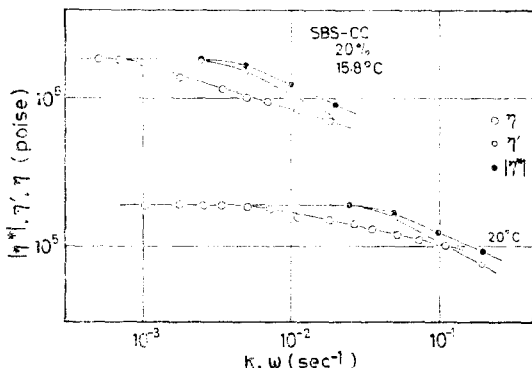


Figure 7. Magnitude of complex viscosity $|\eta^*(\omega)|$, dynamic viscosity $\eta'(\omega)$, and steady shear viscosity $\eta(\kappa)$ for 20% SBS solution in cetyl chloride as functions of angular frequency ω and rate of shear κ respectively.

構造를 가지고 있든가 혹은 流動單位가 매우 커서 複雜하게 서로 얽혀 있는 系이다. 그래서 Cox-Merz法則의 檢討는 流動單位의 複雜함을 아는데 매우 有用하다.

SBS-CC 溶液에 대한 Cox-Merz法則의 適用性을 Fig. 7에서 볼 수 있다. Figure에서 보는 바와 같이 $\eta(\kappa)$ 와 $|\eta^*(\omega)|$ 혹은 $\eta'(\omega)$ 의 사이에는 對應關係가 成立하지 않는다. Cetyl Chloride 溶液에 관한 結果의 特徵은 $|\eta^*(\omega)|$ 혹은 $\eta'(\omega)$

가 低下하기 시작하는 ω 의 값은 $\eta(\kappa)$ 가 低下하기 시작하는 κ 의 값보다 4~5배 크게 되어 있다. 이와같은 것은 SBS 液粘이 定常流時 應力舉動에 대해서 微小變形의 緩和的인 entanglement의 消滅보다는 大規模의 粒子的 變形 혹은 파괴等이 重要的 因子로 되어있음을 反映한다.

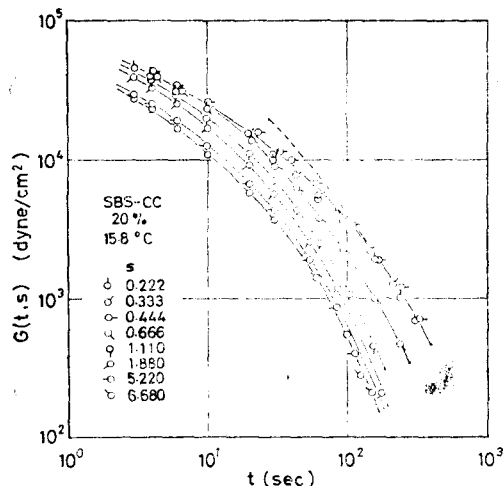


Figure 8. Strain-dependent relaxation modulus $G(t, s)$ for 20% solution of SBS block copolymer in cetyl chloride at 15.8°C, plotted against time t at various magnitudes of shears as indicated. Dashed curve represents the linear relaxation modulus obtained at 20°C and reduced to 15.8°C with the method of reduced variables.

4-2-2. Relaxation Modulus와 Relaxation Spectrum.

여러가지 物質의 非線形舉動을 좀더 상세하게 比較하기 위하여 定常流의 開始, 停止時의 過渡의 應力보다는 一定變形下에 있어서의 應力緩和(stress relaxation)가 좋으며 더우기 變形依存性緩和(strain-dependent relaxation) spectrum이 微細한 差를 잘 나타낸다고 指摘되어 있다⁴¹.

變形依存性緩和彈性率을 Fig. 8에 例示하였다. 이 그림으로부터 變形 $s=0.222, 0.333, 0.444$ 의 data는 서로 一致하고 있으므로 이것을 $s \rightarrow 0$

의 極限에 있어서의 線形彈性率 $G(t)$ 라 한다. 變形을 크게 한 경우에는 $G(t, s)$ 는 減少하고 減少의 程度는 長時間側일수록 크다. 여러가지 時間領域에서 變形의 效果를 比較하기 위해 長時間側에 對한 變形의 效果가 큰 變形依存性緩和 spectrum을 보기로 한다. 變形依存性緩和 spectrum을

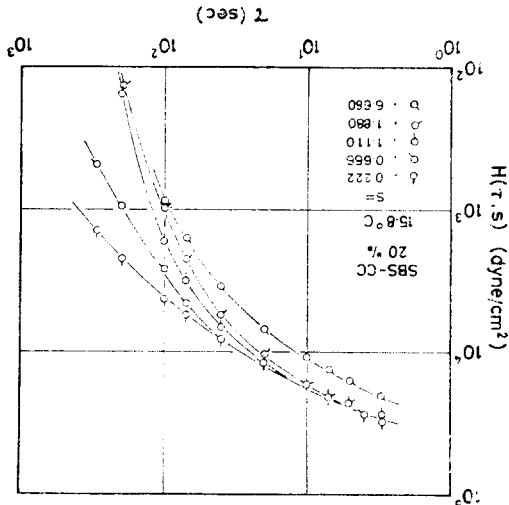


Figure 9. Strain-dependent relaxation spectrum $H(\tau, s)$ plotted against relaxation time τ for 20% solution of SBS block copolymer in cetyl chloride at 15.8°C, plotted against relaxation time τ at various magnitudes of shear strain s as indicated.

rum은

$$G(t, s) = \int_{-\infty}^{\infty} H(\tau, s) e^{-t/\tau} d \ln \tau \quad 16$$

로 定義⁴²되며 $H(\tau, s)$ 는 線形粘彈性分野에서 提出된 近似法^{43~49}으로부터 求할 수 있고, 그중 Ferry-Williams의 近似法⁴⁸에 의한 結果를 Fig. 9에 例示하였다. 그림에서 보는 바와 같이 $s=0$ 에 相當하는 spectrum은 比較的 長時間領域에까지 減少하지 않으나 變形 s 가 0.5보다 클 경우에는 長時間領域에서 s 의 增加와 더불어 $H(\tau, s)$ 는 急激히 減少하기 시작하고 $s=1$ 에서는 減少速度가 작게 된다. 卽 τ 가 200秒 以上程度의 緩和 mode는 $s=0.5 \sim 1.0$ 사이에서 大部分 消滅해버린다. 한편 短時間領域에서는 s 가 매우 크게 될 때까지 變形의 效果는 나타나지 않고 어느 程度 以上の s 에서 처음으로 $H(\tau, s)$ 는 減少한다.

이 短時間領域에 있어서의 舉動(behavior)은

polystyrene溶液에 對한 結果⁵⁰와 같지만 長時間領域에서의 舉動은 對照의이다. 分子量이 極도로 높지 않는 polystyrene溶液에서는 長時間領域의 relaxation spectrum의 變形依存性은 單純하고 $\log H(\tau, s)$ 를 $\log \tau$ 에 대해 plot한 그림을 下方으로 平行移動하면 얻어진다. 또 變形 s 의 增加에 따른 $\log H(\tau, s)$ 의 減少는 特定 s 의 범위에서 特別히 急激하지 않다. 이상의 結果를 比較해 보면 SBS-CC溶液에서는 長時間領域에 變形依存性이 特別히 강한 mode가 있음을 안다.

4-2-3. 變形依存性構成方程式

Chlorinated biphenyl을 溶媒로 한 SBS溶液의 rheology의 性質은 homopolymer溶液의 것과 매우 類似하다³⁰. 예를들면 定常流開始時에 stress overshoot가 나타나고^{51~54} 定常流停止後 應力減衰의 最長緩和時間은 剪斷速度의 影響을 받지 않는 점等이다⁵⁵.

한편 SBS-CC 溶液의 rheology의 性質은 지금까지 記述한 바와 같이 매우 複雜하다. polystyrene 溶液에 關한 많은 研究는 非線形粘彈性特性이 相對變形依存性의 構成方程式(relative strain-dependent constitutive equation)인 Bernstein, Kearsley와 Zapas (BKZ) model⁵⁶에 依해 記述될 수 있다고 報告했다^{50, 57, 58}. 最近 대단히 複雜한 SBS-CC 溶液系에 이러한 BKZ model을 適用한 報告^{29, 30}가 있다.

이 BKZ model에 依하면 simple shear flow時의 剪斷應力(shear stress) $\sigma(t)$ 는

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^t \mu(t-t', |s(t', t)|) s(t', t) dt' \quad 17$$

로 주어진다. 여기서 $s(t', t)$ 는 時刻 t 를 基準으로 해서 測定한 t' 에 있어서의 剪斷變形의 크기이다. 또 記憶函數(memory function) μ 는 時間간격 $t-t'$ 와 剪斷變形의 크기 $s(t', t)$ 에 依存하는 函數이며 變形依存性 緩和彈性率로부터 計算할 수 있다.

$$\mu(t, s) = - \frac{\partial G(t, s)}{\partial t} \quad 18$$

18式을 t, s 의 두개의 函數項으로 나타낸 것은 다음과 같다.

$$\mu(t, s) = \sum_p \frac{G_p^0}{\tau_p^0} f_p(s) e^{-t/\tau_p^0} \quad (19)$$

$$(\tau_1^0 \wedge \tau_2^0 \wedge \tau_3^0 \dots)$$

이렇게 하여 $G(t, s)$ 는

$$G(t, s) = \sum_p G_p^0 f_p(s) e^{-t/\tau_p^0} \quad (20)$$

으로 나타내어 진다. 여기서 常數 τ_p^0 와 G_p^0 는線形粘彈性에 對한 p 번째의 緩和時間과 緩和強度이고, $f_p(s)$ 는 變形依存性函數이다. τ_p^0 와 G_p^0 는 $\bar{\eta}(t)$ 에 對한 實驗結果와 잘 一致하게 試行誤差法에 依해 決定되며, 그 結果를 Table II에 나타낸다. $f_p(s)$ 는 $G(t, s)$ 와 一致하게 試行誤差法으로 求해지며 그 結果는 다음과 같다.

$$\begin{aligned} f_1(s) &= 1 & s < 0.5 \\ &= 15.66e^{-5.5s} + 0.05e^{-0.1s} & s \geq 0.5 \end{aligned} \quad (21a)$$

$$f_2(s) = 0.3e^{-0.7s} + 0.7e^{-0.14s} \quad (21b)$$

Table II. Relaxation Time τ_p^0 and Relaxation Strength G_p^0 Used for Memory Function of BKZ Model

p	1	2	3	4	5
τ_p^0 , sec	230	35	14	5.6	2.2
G_p^0 , dyne/cm ²	3,800	18,000	14,400	16,000	20,000

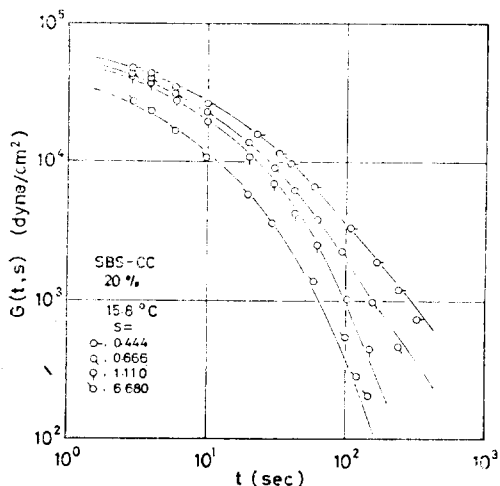


Figure 10. Strain-dependent relaxation modulus $G(t, s)$ vs. time t for 20% solution of SBS block copolymer in cetyl chloride at 15.8°C. Circles represent experimental results and solid curves represent results of approximate expressions given in text.

$$f_3(s) = f_4(s) = f_5(s) = e^{-0.35s} \quad (21c)$$

19式에 依해 計算된 $G(t, s)$ 와 實驗値와의 比較結果를 Fig. 10에 나타낸다. 實驗値와 잘 一致함을 보여 주고 있다.

parameter τ_p^0 , G_p^0 를 사용하여 17, 19式으로부터 計算된 定常流粘度 $\eta(\kappa)$, 粘度成長函數 $\bar{\eta}(t, \kappa)$ 및 粘度減衰函數 $\bar{\eta}(t, \kappa)$ 의 計算値와 實驗値의 比較結果를 Fig. 11, 12와 13에 나타낸다. 實驗値와 잘 一致하고 있음을 알 수 있다.

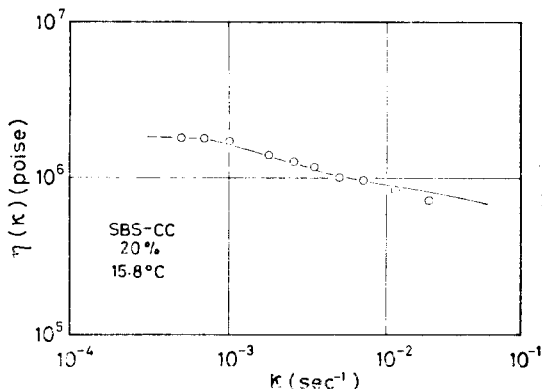


Figure 11. Steady shear viscosity $\eta(\kappa)$ vs. rate of shear κ for 20% solution of SBS block copolymer in cetyl chloride at 15.8°C. Circles represent experimental results and solid curve, theoretical results due to BKZ model.

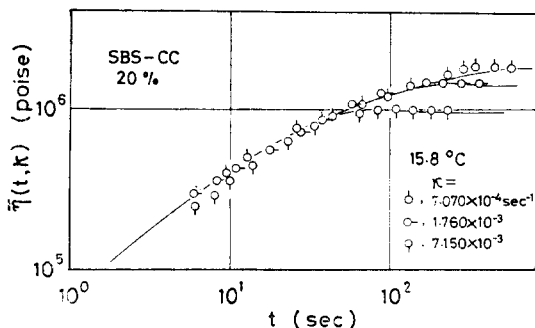


Figure 12. Stress growth function $\bar{\eta}(t, \kappa)$ vs. time t for 20% solution of SBS block copolymer in cetyl chloride at 15.8°C. Circles represent experimental results and solid curves, theoretical results due to BKZ model.

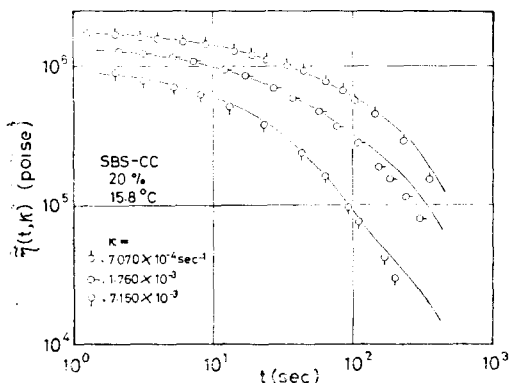


Figure 13. Stress decay function $\dot{\eta}(t, \kappa)$ for 20% solution of SBS block copolymer in cetyl chloride at 15.8°C, plotted against time t at three different rates of shear κ as indicated. Circles represent experimental results and curves represent theoretical results due to BKZ model.

4-3. 結 論

Polystyrene과 polybutadiene에 對해 良溶媒를 使用한 分岐型 SBS블록共重合體溶液의 rheology의 性質은 定常流剪斷流動時의 粘度減衰函數로부터 求한 最長緩和時間이 剪斷速度에 依存하지 않으며 또 線形粘彈性에 對한 換算法이 適用되는 等單重合體의 舉動과 거의 類似하다.

한편 比較의 低溫에 있어 polystyrene블록에 貧溶媒 또는 非溶媒인 系는 良溶媒의 系와는 매우 다른 舉動을 나타내고 그 舉動은 매우 特異하다.

SBS-CC의 系는 zero-shear粘度 및 定常流粘度의 溫度依存性이 크고 低溫에 있어서 non-Newton性이 매우 크다. 線形粘彈性舉動에 있어 溫度-時間, 濃度-時間換算法이 成立하지 않는다.

緩和時間은 剪斷速度의 減少函數인데 이것은 最初의 報告이며緩和 spectrum의 變形依存性에 對해서는 polystyrene 블록으로 된 단단한 domain을 통해서多數의 高分子을 結合함에 의해 形成된 큰 流動單位가 比較의 작은 變形에서 먼저 파괴되고 그 다음에 작은 流動單位の 파괴가 일어난다. 한편 매우 複雜한 溶液임에도 불구하고 單重合體溶液의 경우와 같이 變形依存性構成方程式이 適用된다.

5. SB블록共重合體液溶의 rheology의 舉動⁵⁹

다음에는 cetyl chloride溶媒를 사용한 SB블록共重合體(Table I) 溶液의 rheology의 特性에 대해서 알아보기로 한다.

5-1. 定常流粘度

SB-CC 溶液의 定常流粘度는 Fig. 14에서 보는 바와 같이 曲線의 形을 보면 低溫側의 舉動은 高分子溶液에 固體粒자를 分散시킨 系^{60~62}와 類似하고 高溫側에서는 non-Newton性이 크고 高分子量의 高分子溶液의 舉動과 類似하다.

다시 말하면 50°C 以上の 溫度에서는 粘度는 剪斷速度가 낮은 범위에서는 剪斷速度에 依存하지 않지만 剪斷速度가 높은 범위에서는 κ 에 따른 η 의 감소 速度는 비교적 낮고 溫度에 依한 영향이 적다.

그런데 Fig. 14의 低溫域에 있어서는 流動曲線이 Matsumoto 等^{60~62}이 研究한 高分子溶液에 固體粒자를 分散시킨 系에 대한 rheology의 性質과 共通點이 많다. 즉 어떤 條件下에서는 SB-CC 溶液을 固體粒子分散系로 생각하여 分散系의 研究方法를 適用한 것이 Fig. 15이다. 固體粒子分散系의 研究方法^{60~63}에 依하면 Newton性液體에 固體粒자를 分散시킨 系에 있어 定常剪斷流動의

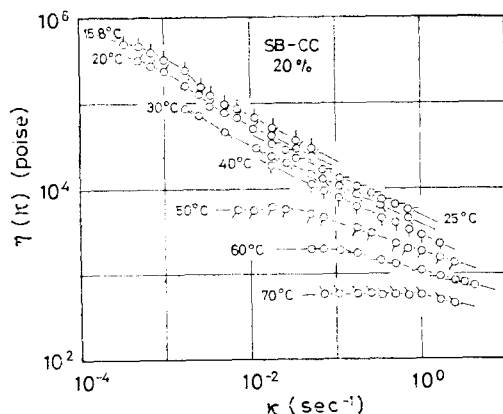


Figure 14. Steady shear viscosity $\eta(\kappa)$ plotted against rate of shear κ for 20% solution of SB block copolymer in cetyl chloride at various temperatures.

경우에는 剪斷應力 σ 의 平方根과 剪斷速度 κ 의 平方根과는

$$\sigma^{1/2} = \sigma_y^{1/2} + a\kappa^{1/2} \quad 22$$

의 關係가 成立함이 알려져 있는데 이것을 Casson 法則⁶³이라 한다. 여기서 σ_y 및 a 는 系에 依해 決定되는 定數이다.

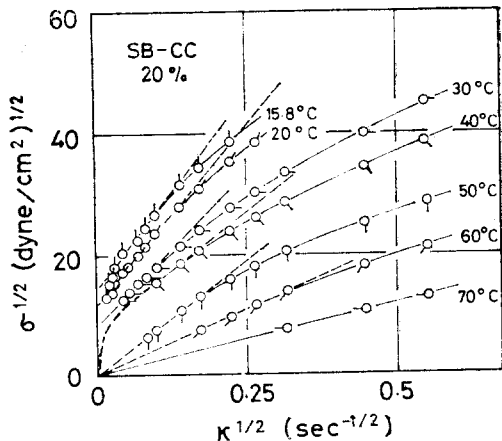


Figure 15. Casson's plot for 20% solution of SB block copolymer in cetyl chloride at various temperatures as indicated.

Fig. 15에서 제일 낮은 세개의 溫度에서는 Casson 法則을 만족시킨다. 20°C와 30°C에서의 曲線全體모양은 高分子溶液에 固體粒자를 分散시킨 系와 類似하다^{60~62, 64}. Casson plot의 直線部分은 Casson 理論과 잘 一致하여 固體粒자의 毛와 같은 連續構造의 存在와 應力에 依한 그들 構造의 파괴에 起因된 것이라 하며 이 경우에 降伏値는 小部分의 毛를 파괴하는 張力에 關係된다고 한다⁶³. Polystyrene domain의 伸張構造는 溶液으로부터 만든 SB블록共重合體의 膜을 사용하여 전자현미경으로부터 실제로 관찰되었다⁶⁵.

高剪斷速度에서 Casson plot의 下向線은 poly-styrene블록의 domain이 分散되어 있는 polybutadiene블록溶液의 non-Newton舉動에 依한 것이라 한다. 高分子溶液에 固體粒子가 分散되어 있는 系에 있어 Casson plot의 이와 같은 下向線이 剪斷速度가 클 경우에 나타난다고 한다⁶⁴.

5-2. 粘度成長과 減少函數 및 緩和彈性率

여기서는 SB-CC溶液의 時間依存性函數 $\bar{\eta}(t, \kappa)$, $\bar{\eta}(t, \kappa)$ 와 $G(t, s)$ 에 關해서 보기로 한다. 먼저 Fig. 16의 剪斷應力 $\kappa\bar{\eta}(t, \kappa)$ 는 critical strain에서 剪斷速度가 增加함에 따라 45°의 直線을 따라 增加한다. 45°의 直線으로 부터 變化는 變形의 極限범위내에서 매우 激急히 일어난다. 이것은 그 變化가 變形이 더욱 넓은 범위에 걸쳐 점차적으로 일어나는 homopolymer溶液의 경우와 매우 다르다. 變形에 대한 최초의 應力の 增加는 sample內에 存在하는 어떤 構造의 彈性的變形에 依한 것이고 그 후의 增加는 최초의 構造의 파괴에 依한 것이라 한다⁶⁶. 최초의 增加로부터 flatter部分으로의 急激한 變化는 SB溶液에서의 構造變化가 더욱 明確함을 나타내고 homopolymer에서 一時的인 entanglement network의 chain slipping에 依한 變化에 비해 더욱 急激함을 나타낸다. 粘度減衰函數에 關한 例가 Fig. 17에 나타나 있는데 $\bar{\eta}(t, \kappa)$ 는 時間全域에 걸쳐 점차적으로 減少한다. 이것은 緩和時間이 긴 mode가 存在함을 나타내며 最長時間에 있어서까지도 급격히 감소하지 않는다. 緩和彈性率 $G(t, s)$ 의 變形 s 依存性은 Fig. 18에서 보는 바와 같이 變形 s 가 비교적 작은 경우에는 크고, s 가 클 경우에는 매우 작다. 이러한 剪斷變形의 效果를 보기 위한 $G(t, s)$ 와 s 와의 關係가 Fig. 19에 나타나 있는데 變形依存性이 變形 s 가 1보다 적은 범위에서 急激히 變化하고 있음을 안다.

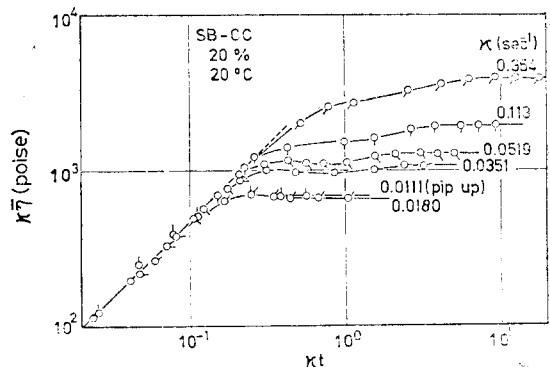


Figure 16. Shear stress $\kappa\bar{\eta}$ is plotted against magnitude of shear κt for 20% solution of SB block copolymer in cetyl chloride at 20°C.

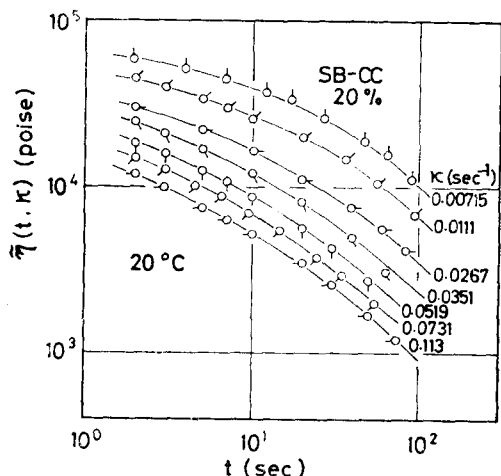


Figure 17. Stress decay function $\bar{\eta}(t, \kappa)$ plotted against time t for 20% solution of SB in cetyl chloride at 20°C.

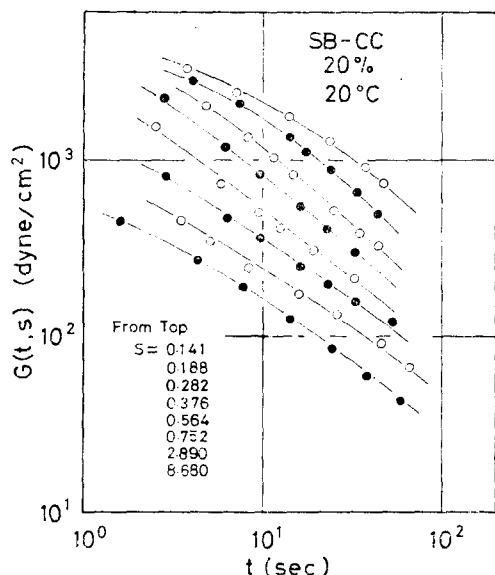


Figure 18. Strain-dependent relaxation modulus G plotted against time t for 20% solution of SB in cetyl chloride at 20°C.

5-3. 結論

Polystyrene과 polybutadiene에 良溶媒를 使用한 SB diblock 共重合體溶液의 rheology의 舉動도 單重合體溶液의 舉動과 거의 같다. 그러나 SB-CC系는 低溫에서 non-Newton性이 크고 流動曲線은 高分子溶液-固體粒子分散系와 같다. 一定의 time scale의 범위에서 Casson plot에 나타난

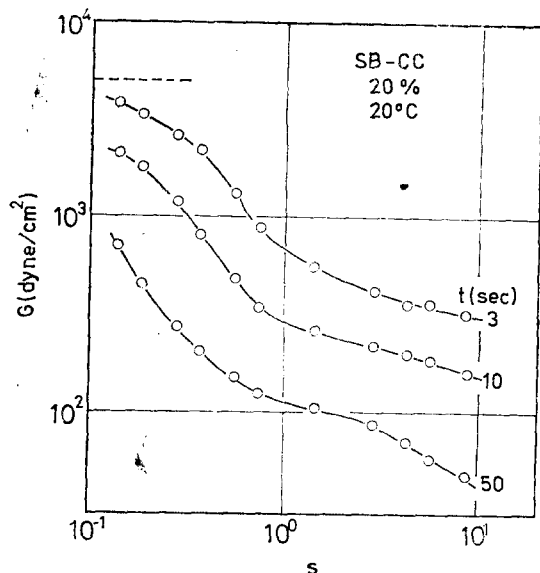


Figure 19. Dependence of relaxation modulus G on magnitude of shear s at $t=3, 10$, and 50 sec.

舉動은 固體分散系에 있어 分散質間에 凝集力이 作用하고 있는 것과 같다. 이 系의 非定常粘彈性函數 $\bar{\eta}(t, \kappa)$ 의 低溫에 있어서의 舉動은 κ 가 작은 곳에서는 t 의 單調增加函數이지만 κ 가 클 경우에는 $\bar{\eta}(t, \kappa)$ 는 2段階에 걸쳐 急激히 增加하는 函數로 되고 2段階로 增加한 後의 應力은 短時間에 緩和하는 成分을 포함한다는 것이다.

6. 結論

1. 블록共重合體의 진한溶液에 있어서는 溶媒를 變化시킴에 依해 여러가지의 構造를 만들 수 있으므로 블록共重合體의 진한 溶液系 및 熔融系의 model 實驗을 行하기가 좋다.

2. 現在까지의 研究狀況을 보면 블록共重合體의 溶液 혹은 熔融物의 rheology의 性質의 研究는 線形粘彈性 및 定常剪斷流動時의 粘度 및 normal stress의 舉動에 限定되어 있다. 이것에 對해 彈性液體의 研究法은 單重合體溶液 熔融物을 對象으로 急激한 進歩를 하고 있다. 그 方法의 一部가 대단히 複雜한 블록共重合體의 진한 溶液系에 適用이 되고 線形粘彈性 및 定常流舉動으로부터는 얻을 수 없는 興味깊은 結果를 주고 있다.

이러한 것은 單重合稀系에서 發展한 方法을 블록 共重合體系에 널리 適用할 수 있음을 나타낸다.

3. 블록共重合體溶液의 力學的舉動에 關한 結果는 眞한 溶液中에 있어서의 相構造가 매우 重要한 因子임을 示唆하고 있다. 이것으로부터 眞한 溶液中에 있어서의 構造를 固體, 혹은 稀薄溶液中的 경우와 같은 程度로 明確히 하는 것이 重要한 課題라 생각한다.

本 總說中에 筆者가 關係한 것은 모두 京都大學化學研究所의 Kurata研究室에서 行한 것이다. 筆者에게 高分子 rheology의 研究를 할 機會를 주신 M. Kurata教授에게 깊이 感謝를 드리며 또 同研究室의 K. Osaki博士에게 感謝를 드립니다.

REFERENCES

1. D. J. Meier, *J. Polym. Sci. Part C*, **26**, 81 (1969).
2. G. M. Esters, S. L. Cooper, and A. V. Tobolsky, *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem.*, **4**, 313 (1970).
3. S. Krause, *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem.*, **7**, 251 (1971).
4. M. Bever and M. Shen, *Mater. Sci. Eng.*, **15**, 145 (1974).
5. D. F. Leary and M. C. Williams, *J. Polym. Sci. Part B*, **8**, 335 (1970).
6. D. F. Leary and M. C. Williams, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **2**, 345 (1973).
7. E. Helfand, *J. Chem. Phys.*, **62**, 999 (1975).
8. M. Baer, *J. Polym. Sci. Part A-2*, **417** (1964).
9. L. M. Robeson, M. Matzner, L. J. Fetters, and J. E. McGrath, "Recent Advances in Polymer Blends, Grafts and Blocks", L. H. Sperling Ed., Plenum Press, New York, N. Y., 1974.
10. A. Keller, E. Pedemonte, and F. M. Willmouth, *Kolloid-Z. u. Z. Polymere*, **238**, 386 (1970).
11. D. F. Leary and M. C. Williams, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **12**, 265 (1974).
12. G. Holden, E. T. Bishop, and N. R. Legge, *J. Polym. Sci. Part C*, **26**, 37 (1969).
13. G. Kraus and J. T. Gruver, *J. Appl. Polym. Sci.*, **11**, 2121 (1971).
14. K. R. Arnold and D. T. Meier, *J. Appl. Polym. Sci.*, **14**, 427 (1970).
15. U. Bianchi, E. Pedemonte, and A. Turturro, *Polymer*, **11**, 268 (1970).
16. D. Froehlich, *J. Chem. Phys.*, **64**, 13707 (1967).
17. L. A. Utracki and R. Simha, *Macromolecules*, **1**, 505 (1968).
18. G. E. Molau and W. M. Wittbrodt, *Macromolecules*, **1**, 260 (1968).
19. Z. Tuzar and P. Kratochvil, *Macromol. Chem.*, **160**, 301 (1972).
20. H. Utiyama, K. Takenaka, M. Mizumori, M. Fukuda, Y. Tsunashima, and M. Kurata, *Macromolecules*, **7**, 515 (1974).
21. K. Walters, "Rheometry", Chapman, and Hall, 1975.
22. B. S. Kim, Ph. D. Thesis, Kyoto University, 1976.
23. K. Osaki, B. S. Kim, and M. Kurata, *Polym. J.*, **10**, 353 (1978).
24. J. D. Ferry, "Viscoelastic Properties of Polymers", 2nd Ed., John Wiley, New York, 1970.
25. W. W. Graessley, *Adv. Polym. Sci.*, **16**, 1 (1974).
26. T. Kotaka and J. L. White, *Trans. Soc. Rheol.*, **17**, 587 (1973).
27. D. R. Paul, J. E. St. Laurence, and J. H. Troell, *Polym. Eng. Sci.*, **2**, 70 (1970).
28. B. S. Kim, K. Osaki, and M. Kurata, *J. Soc. Rheol. Jpn.*, **4**, 16 (1976).
29. K. Osaki, B. S. Kim, N. Bessho, and M. Kurata, *J. Soc. Rheol. Jpn.*, **4**, 21 (1976).
30. K. Osaki, B. S. Kim, and M. Kurata, *Polym. J.*, **11**, 33 (1979).
31. G. Kraus and J. T. Gruver, *J. Appl. Polym. (Korea)* Vol. 3, No. 5, September 1979

- Polym. Sci.*, **11**, 2121 (1967).
32. H. Kraus, F.E. Naylor, and W. Rollman, *J. Polym. Sci. Part A-2*, **9**, 1839 (1971).
 33. N. Nemoto, K. Okawa, and H. Odani, *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, **51**, 118 (1973).
 34. C.I. Chung and J. C. Gale, *J. Polym. Sci.*, **14**, 1149 (1976).
 35. F.J. Padden and T.W. Dewitt, *J. Appl. Phys.*, **25**, 1086 (1954).
 36. T.W. Dewitt, H. Markovitz, F.J. Padden, and L.J. Zapas, *J. Colloid Sci.*, **10**, 174 (1955).
 37. W. Philippoff, *J. Appl. Phys.*, **25**, 1102 (1954).
 38. W.P. Cox and E.H. Merz, *J. Polym. Sci.*, **28**, 619 (1958).
 39. T. Matsumoto, Ph. D. Thesis, Kyoto University, 1973.
 40. K. Osaki, M. Fukuda, S. Ohta, B.S. Kim, and M. Kurata, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **13**, 1577 (1975).
 41. M. Fukuda, K. Osaki, and M. Kurata, *J. Soc. Rheol. Jpn.*, **3**, 114 (1975).
 42. M. Yamamoto, *Zairyo*, **21**, 355 (1972).
 43. T. Alfrey and P. Doty, *J. Appl. Phys.*, **16**, 700 (1945).
 44. F. Schwarzl and A.J. Staverman, *Appl. Sci. Research*, **A4**, 127 (1953).
 45. H. Leaderman, *J. Appl. Phys.*, **25**, 294 (1954).
 46. K. Ninomiya and J.D. Ferry, *J. Colloid Sci.*, **14**, 36 (1959).
 47. B. Hlavacek and V. Kotrba, *Rheol. Acta*, **6**, 288 (1967).
 48. J.B. Ferry and M.L. Williams, *J. Colloid Sci.*, **7**, 347 (1952).
 49. F.C. Roesler, *Proc. Phys. Soc. B*, **68**, 89 (1955).
 50. K. Osaki, M. Fukuda, and M. Kurata, *J. Polym. sci. Polym. Phys. Ed.*, **13**, 775 (1975).
 51. J.D. Huppler, I.F. Macdonald, E. Ashare, T.W. Spriggs, and R.B. Bird, *Trans. Soc. Rheol.*, **11**, 181 (1967).
 52. G.V. Vinogradov and I.M. Belkin, *J. Polym. Sci. Part A*, **3**, 917 (1965).
 53. R.A. Stratton and A.F. Butcher, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **11**, 1747 (1973).
 54. M. Sakai, H. Fukaya, and M. Nagasawa, *Trans. Soc. Rheol.*, **16**, 635 (1972).
 55. K. Osaki, Y. Einaga, N. Yamada, and M. Kurata, *Polym. J.*, **6**, 179 (1974).
 56. B. Bernstein, E. A. Kearsley, and L.J. Zapas, *Trans. Soc. Rheol.*, **7**, 391 (1963).
 57. M. Fukuda, K. Osaki, and M. Kurata, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **13**, 1563 (1975).
 58. K. Osaki, S. Ohta, M. Fukuda, and M. Kurata, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **14**, 1701 (1976).
 59. K. Osaki, B.S. Kim, and M. Kurata, *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, **56**, 56 (1978).
 60. S. Onogi, T. Masuda, and T. Matsumoto, *Nippon Kagaku Zasshi*, **88**, 854 (1967).
 61. S. Onogi, T. Masuda, and T. Matsumoto, *Nippon Kagaku Zasshi*, **89**, 464 (1968).
 62. T. Matsumoto, T. Masuda, K. Tsutsui, and S. Onogi, *Nippon Kagaku Zasshi*, **90**, 360 (1969).
 63. N. Casson, "Rheology of Disperse Systems", ed. by C.C. Mill, Pergman Press, London-New York-Paris-Los Angeles (1959).
 64. T. Matsumoto, A. Takashina, T. Masuda, and S. Onogi, *Trans. Soc. Rheol.*, **14**, 617 (1970).
 65. H. Odani, T. Taira, N. Nemoto, and M. Kurata, *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, **53**, 216 (1975).
 66. H. Kajiura, M. Sakai, and M. Nagasawa, *Trans. Soc. Rheol.*, **20**, 575 (1976).