

- viscoelastic behavior : viscous 와 elastic force 의 superposition 만 의미하는 것이 아니라 anelasticity 로 알려진, 즉, 두 힘이 couple 된 새로운 현상을 포함
- elasticity 와 anelasticity 그리고 viscous flow 가 sample 의 mechanical response 에 기여하는 정도 는 고분자의 종류, 특히 온도에 따라 크게 변한다. 이런 temperature dependency 는 고분자 재료 의 독특한 특성을 나타내며 금속등과 대표적 대조가 된다.
- glassy solid 에서 보이는 elasticity 와 strength 를 잃어버리고 melt like 한 behavior 를 보이는 가장 중요한 limit 는 Tg 이다. X-link 된 고분자의 경우, Tg 를 전후로 rubber 의 특성을 가지게 된다. 좀더 좁은 온도 범위에서 mechanical property 의 작은 변화를 가져오는 또 다른 transition 들도 존재하는데 때때로 이 transition 들에 의해 예기치 못한 결과가 나타난다.
- Different Field
 1. Moderate load 하에서의 property : deformation 이나 viscous flow 의 속도가 작은 상황
 2. Large reversible deformation(in rubber) : rheological property of polymer melts at higher strain rate
 3. Applications, yield, fracture

5.1 Response Functions

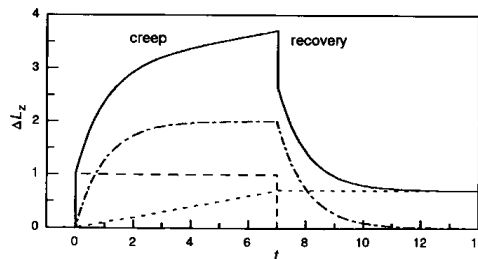
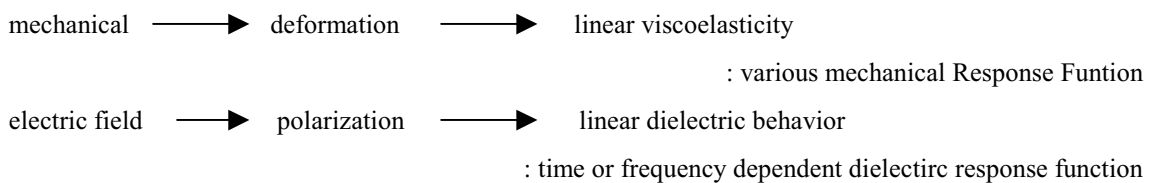


Fig. 5.1. Creep curve of a polymer sample under tension (schematic). The elongation ΔL_z induced by a constant force applied at zero time is set up by a superposition of an instantaneous elastic response (*dashed line*), a retarded anelastic part (*dash-dot line*) and viscous flow (*dotted line*). An irreversible elongation is retained after an unloading and the completion of the recovery process

5.1.1 viscoelasticity

1. Creep experiment : Apply constant force deformation(elongation: $\Delta L_z(t)$) Vs Time plot

Generally, 3 가지 behavior 가 있다.

- A. perfectly elastic : instant response(reversible)
- B. retarded elastic deformation(anelastic point)
- C. viscous flow(irreversible)

tensile creep compliance : $D(t)$

$$D(t) = \frac{e_{zz}(t)}{\sigma_{zz}^0}, \quad e_{zz}(t) = \frac{\Delta L_z}{L_z}$$

L_z : Original sample length

σ_{zz}^0 : constant tensile stress applied at Zero time

2. Stress relaxation experiment

constant strain : stress Vs time plot

Anelastic component 는 첫번째의 downward 단계를 만들어낸다. 만일 sample 이 흐른다면 stress 는 계속 줄고 결국 완전히 사라진다.

$$E(t) = \frac{\sigma_{zz}(t)}{e_{zz}^0}$$

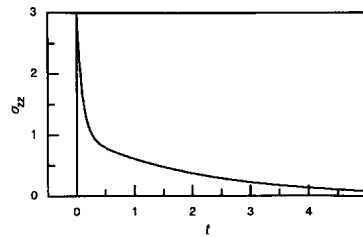


Fig. 5.2. Stress relaxation curve (schematic)

3. Dynamic mechanical experiment

주기적으로 변하는 stress

$$\sigma_{zz}(t) = \sigma_{zz}^0 \exp i\omega t$$

$$e_{zz}(t) = e_{zz}^0 \exp(-i\varphi) \exp i\omega t$$

Complex dynamic tensile compliance : $D^*(\omega)$

$$D^*(\omega) = \frac{e_{zz}(t)}{\sigma_{zz}(t)} = \frac{e_{zz}^0 \exp(-i\varphi)}{\sigma_{zz}^0} = D' - iD''$$

Complex dynamic tensile modulus : $E^*(\omega)$

$$E^*(\omega) = \frac{\sigma_{zz}(t)}{e_{zz}(t)} = \frac{1}{D^*(\omega)} = E' + iE''$$

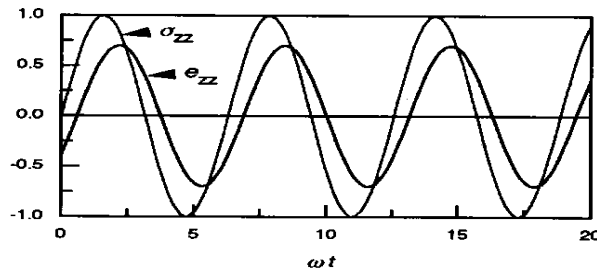


Fig. 5.3. Time dependence of stress σ_{zz} and strain e_{zz} in a dynamic-mechanical experiment (schematic)

4. Analogous experiments

Shear compliance

$$J(t) = \frac{e_{zx}(t)}{\sigma_{zx}^0}$$

time-dependent shear modulus

$$G(t) = \frac{\sigma_{zx}(t)}{e_{zx}^0}$$

dynamic shear compliance

$$J^*(w) = \frac{e_{zx}^0}{\sigma_{zx}^0} \exp(-i\varphi)$$

dynamic shear modulus

$$G^*(w) = \frac{\sigma_{zx}^0}{e_{zx}^0} \exp(i\varphi)$$

dynamic experiment 의 applied frequency 범위 : 3~4 order ◀imitation

5.1.2 Orientational Polarization

Non conducting sample 에 E 를 가하면 Polarization P 가 유도된다.

$$P = \epsilon_0 (\epsilon - 1) E$$

$$D = \epsilon_0 E + P = \epsilon_0 \epsilon E \quad ; D(\text{dielectric displacement vector})$$

두식에서 response 는 dielectric function ϵ 에 의해 주어진다.

$$P(t) = P_u + P_{or}(t)$$

P_u : intance part – electron cloud 의 shift 와 UV 와 IR 범위에서 각각의 주기에 상응되는 시간안에 발생하는 molecular skeleton 의 deformation 에 의해 발생하는 항

$P_{or}(t)$: retarded part – polar molecular fluid 와 permanent dipole 의 orientation 에서 기인

$$E(t) = E_0 \exp i\omega t \text{ 를 가할 때}$$

$$P(t) = P_0 \exp -i\varphi \exp i\omega t$$

Complex dielectric susceptibility : Polarization 과 field 사이의 관계(complex ratio)

Complex dielectric function($\epsilon^*(w)$)

$$\epsilon^*(w) = \frac{D(t)}{E(t)} = \epsilon_0 + \frac{P_0}{E_0} \exp -i\varphi$$

$$\text{conventionally, } \epsilon^*(w) = \epsilon'(w) - i\epsilon''(w)$$

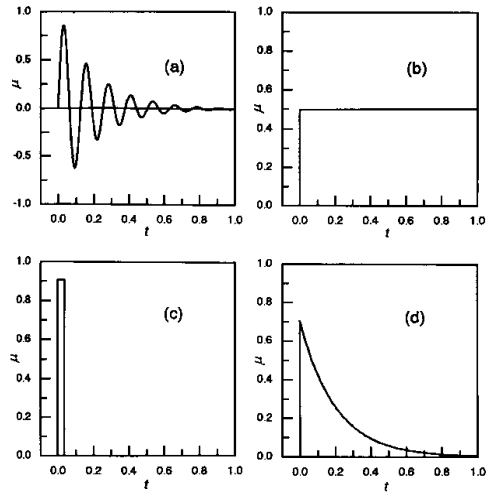


Fig. 5.4. Primary response function of a damped harmonic oscillator (a), a perfectly viscous body (b), a Hookean solid (c), a simple relaxatory system (d)

5.1.3 General Relationships

Field ψ \longrightarrow displacement dx

Tensile load

$$\frac{dw}{V} = \sigma_{zz} de_{zz} = D\sigma_{zz} d\sigma_{zz}$$

Applied shear stress

$$\frac{dw}{V} = \sigma_{zx} de_{zx} = J\sigma_{zx} d\sigma_{zx}$$

dielectric experiment

$$\frac{dw}{V} = E dD$$

Arbitrary time dependence force($\psi(t)$) \longrightarrow Primary response function($\mu(t)$)

$$\psi(t) = \psi_0 \delta(t)$$

$$x(t) = \psi_0 \mu(t)$$

Generally,

$$x(t) = \int_{-\infty}^t \mu(t-t') \psi(t') dt'$$

5- 27

물리적 배경 : causality 와 Superposition principle(linear system)

5.27 식을 이용하여 Various response function 들의 관계를 나타낼 수 있다.

1. Creep

$$x(t) = \int_0^t \mu(t-t') \psi_0 dt'$$

creep 실험에서 결과는 비로 주어지므로

$$\frac{x(t)}{\psi_0} \equiv \alpha(t)$$

$\alpha(t) = \int_0^t \mu(t-t') dt' = \int_0^t \mu(t'') dt''$, 양변을 미분하여

$$\mu(t) = \frac{d\alpha}{dt}(t) \quad \text{5-31}$$

2. stress relaxation 실험

$$x_0 = \int_0^t \mu(t-t') \psi(t') dt'$$

여기서 general time dependent modulus $a(t)$ 도입

$$a(t) \equiv \frac{\psi(t)}{x_0}$$

$\psi(t)$ 를 대입해서 정리하면

$$1 = \int_0^t \mu(t-t') a(t') dt'$$

5.31 식을 대입하여 정리하면

$$1 = \int_0^t \frac{d\alpha}{dt}(t-t') a(t') dt'$$

의 susceptibility 와 modulus 간의 관계를 얻는다.

5.31 식을 5.27 식에 대입하여 부분적분을 수행한 결과식

$$x(t) = \int_{-\infty}^t \alpha(t-t') d\psi(t') dt' \quad \text{5-37}$$

일반적 고분자 책에서는 5.27 식보다 5.37 식에서 논의를 출발한다.

5.37 식에서 boltzmann superposition principle 을 볼 수 있다.

지금까지는 t 시간 이전에 주어진 힘 $\psi(t' < t)$ 에 대한 displacement $x(t)$ 를 보았다.

역으로 과거의 displacement $x(t' < t)$ 에 의한 $\psi(t)$ 를 보자

단지 5.37 식에서 $\alpha(t-t')$ 을 $a(t-t')$ 으로 치환하면 $\psi(t)$ 는 relaxation curve 의 합으로 주어진다.

$$\psi(t) = \int_{-\infty}^t a(t-t') dx(t')$$

위의 식은 boltzmann superpositon principle 의 alternative form 으로, rheological treatment 를 할때 중요하게 된다.

3. dynamic 실험

$$\begin{aligned}\psi(t) &= \psi_0 \exp i\omega t \\ x(t) &= x_0 \exp -i\phi \exp i\omega t\end{aligned}$$

5.27 식을 적용하면

$$x_0 \exp -i\phi \exp i\omega t = \int_{-\infty}^t \mu(t-t') \psi_0 \exp i\omega t' dt'$$

여기에서 complex amplitude ratio 인 general dynamic susceptibility 를 정의하면

$$\frac{x_0 \exp -i\phi}{\psi_0} \equiv \alpha^*(\omega)$$

$\alpha^*(\omega) = \int_{-\infty}^t \mu(t-t') \exp -i\omega(t-t') dt$ 를 얻는다. $t-t' = t''$ 으로 치환을 하면

$$\alpha^*(\omega) = \int_0^{\infty} \mu(t'') \exp -i\omega t'' dt'' = \int_{-\infty}^{\infty} \mu(t'') \exp -i\omega t'' dt''$$

의 susceptibility 와 primary response function 간의 관계를 얻는다.(FT 관계)

$$\alpha^*(\omega) = \alpha'(\omega) - i\alpha''(\omega)$$

실제로 real part 와 imaginary part 는 독립적이지 않고, Kramers-Kronig dispersion relation 관계가 있다.

$$\alpha'(\omega_0) = \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\alpha''(\omega)}{\omega - \omega_0} d\omega$$

$$\alpha''(\omega_0) = -\frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\alpha'(\omega)}{\omega - \omega_0} d\omega$$

Kramers-Kronig 관계는 통계역학의 많은 책에서 다루짐. 물리적 기원만 살펴보면 Causality principle 때문에 $t'' < 0$ 인 시간에 대해 $\mu(t'')$ 는 없어야 한다는 것에서 유도되었다.

Work

$$\begin{aligned}\psi(t) &= \psi_0 \exp i\omega t \\ x(t) &= \alpha^*(\omega) \psi(t) = (\alpha' - i\alpha'') \psi(t)\end{aligned}$$

일을 계산하기 위해서는 $x(t)$ 와 $\psi(t)$ 의 true value 를 이용해야만 한다. 이를 위해서 각각에서 real part 만 추리면,

$$\begin{aligned}\psi(t) &= \psi_0 \cos \omega t \\ x(t) &= \alpha' \psi_0 \cos \omega t + \alpha'' \psi_0 \sin \omega t\end{aligned}$$

Power

$$\frac{1}{V} \frac{dW}{dt} = \psi \frac{dx}{dt} = -\frac{\psi_0^2}{2} w \alpha' \sin 2wt + \psi_0^2 w \alpha'' \cos^2 wt$$

α' 과 α'' 에 대한 비례를 볼수있고 이것은 work 의 각기 다른 양상을 나타낸다.

첫번째 contribution : Positive 와 negative 값사이에서 주기적으로 변함, driving force 와 driven system 사이의 에너지 교환을 나타낸다. 반주기 동안 driven system 에 저장된 에너지와 다른 반주기 동안 완전히 되돌아가는 에너지와 관계된다.

두번째 contribution : 정성적으로 다름, 그것은 non vanishign positive value in the time average 를 얻어 봄으로 알 수 있다.

$$\frac{1}{V} \frac{d\bar{W}}{dt} = \frac{\psi_0^2}{2} w \alpha''$$

이것으로 Work 가 driven system 에 expand 됨을 알 수 있다.

만일 smaple 이 isothermal condition 에서 유지될때 내부에너지는 변하지 않으므로

$$\frac{d\bar{E}}{dt} = 0$$

일반적으로 열역학 제 1 법칙에 따르면,

$$dE = dW + dQ \text{ 므로}$$

$$\frac{d\bar{W}}{dt} = -\frac{d\bar{Q}}{dt}$$

이것은 power 가 dissipate 됨을 의미하고, heat 의 form 으로 계로 되돌려지는 것을 나타낸다. 이것으로 우리는 susceptibility 가 elastic part 와 viscous dissipate part 로 나뉘짐을 볼 수 있다.

여기에서 중요한 것은 서로 다른 물리적 특성을 나타내는 $\alpha'(w)$ 와 $\alpha''(w)$ 는 서로 독립적인 것이 아니라 Kramers-Kronig relation 이라는 관계로 묶여 있다는 것이다.

Loss tangent

$$\tan \delta(w) \equiv \frac{\alpha''(w)}{\alpha'(w)}$$

정의에 따르면, $\tan\delta(w)$ 는 dissipated work 와 reversibly exchanged work 의 비를 묘사.

5.2 Relaxatory Modes

Orientalional polarization(흔히 polar liquid 에서 발견된다)은 reversible retarded response 의 물리적 배경을 설명하는 좋은 예를 제공한다.

Neutral state(no field) : polar unit 의 orientation 의 random 분포

Field \longrightarrow anisotropic

결과로 Orientalional polarization P_{or} 에 대한 non vanishing value 를 찾을 수 있다.

Polar unit 간의 coupling 이 약해서 서로에 대해 매우 독립적으로 reorient 할 수 있을 때 P_{or} 은 간단하게 계산가능.그것은 interaction energy of the dipoles with the E field 와 kinetic energy of molecular

rotation 의 competition 으로부터 나타난다.

물리화학책에 계산이 잘되어 있으므로 결과만 보면

$$P_{or} \approx c_m \frac{|p|^2 |E|}{3kT}$$

p : reorientating unit 의 dipole moment

c_m : their number density

5.2.1 Single time relaxation process

두개의 conformational state 사이에서만 transition 과 관련된 단순한 mechanical relaxation 에 대한 식을 만들고, shear stress 를 가하는 creep experiment 를 고려해 보자.

$$\frac{de_{zx}}{dt} = -\frac{1}{\tau} (e_{zx}(t) - \Delta J \sigma_{zx}^0)$$

이것은 non-equi 상태의 계에서 relaxation 은 equi state 로 부터 떨어진 거리에 선형적으로 비례하는 rate 에 따라 일어난다는 것을 암시한다. 동일한 식들이 여러가지 irreversible process 를 표현하기 위한 kinetics 를 묘사하기 위해서 열역학에서 사용된다.

중요한 점은 식이 한 개의 time constant 만을 포함한다는 것이다. 다른 parameter 인 ΔJ 는 σ_{zx}⁰ 에 의

한 shear strain 을 일으키는 anelastic contribution 의 equilibrium 값을 결정한다. Equi 값은 ΔJσ_{zx}⁰ 이

다. 물리적 의미에 상응하여 ΔJ 는 relaxation strength 라 불린다.(이 이름의 다른 relaxation process 의 analogue parameter 에도 쓰인다.)

위 식의 해

$$e_{zx}(t) = \Delta J \sigma_{zx}^0 (1 - \exp(-\frac{t}{\tau}))$$

τ 가 transition rate between two conformational state 임을 알 수 있다. 그런데 이런 transition 을 일으키는 active unit 의 모양변화는 전기장에 대한 dipole 의 interaction 보다 표현하기가 훨씬 어렵다.

5.60 의 relaxation eqn 은 σ의 step-like change 에만 적용되는 것이 아니다. 즉 dynamic mechanical 실험에도 적용 가능하다.

$$\sigma_{zx}(t) = \sigma_{zx}^0 \exp i\omega t$$

oscillatory shear stress 를 가했다는 것은 equilibrium strain, ΔJσ_{zx}(t)에 대해 oscillatory variation 을 줌을 의미한다. 이식을 relaxation eqn 에 대입하면

$$\frac{de_{zx}}{dt} = -\frac{1}{\tau} (e_{zx}(t) - \Delta J \sigma_{zx}^0 \exp i\omega t)$$

식 5.10 에 나타나듯 oscillatory stress 는 oscillatory strain 을 가져오게 되어

$$e_{zx}(t) = \sigma_{zx}^0 J^*(\omega) \exp i\omega t$$

의 해를 얻음을 알 수 있는데 이것을 해로 받아들이고 식 5.63 에 대입하고 양변에서 exp 부분을 제거하면

dynamic compliance $J^*(w) = \frac{\Delta J}{1 + iw\tau}$ 를 얻는다.

이와 같은 single-time relaxation process 의 dynamic compliance 는 Debye process 라 불리며

$$J^*(w) = J' - iJ'' = \frac{\Delta J}{1 + w^2\tau^2} - i \frac{\Delta J w \tau}{1 + w^2\tau^2}$$

으로 쓸 수 있다.

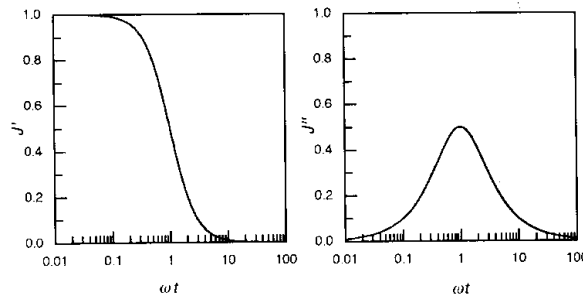


Fig. 5.5. Real part (left) and imaginary part (right) of the dynamic compliance associated with a mechanical Debye-process

J*(w) log plot 의 특징

1. loss 를 나타내는 imaginary part 는 $w\tau=1$ 에서 최대를 보이는 종모양 curve : symmetry shape

$$J'' = \frac{\Delta J}{10^{-\log w\tau} + 10^{\log w\tau}}$$

로 써보면 symmetry 인 것이 확실하다.

2. real part 는 loss maximum 에서 급격히 줄어드는 모양

: 만일 applied field 의 주기가 계의 transition rate 보다 적으면 thermal equilibrium 이 그 주기에 비해 빨리 일어나므로 언제나 equi 유지, 따라서 이 상태는 quasi static condition 이며 full relaxation strength 를 관찰할 수 있다. 반대의 limit 의 경우, equi 는 이루어지지 않고 계는 단지 average strain 인 0 으로 반응한다.

3. J''의 최대점과 J'의 steepest decent point 가 일치

4. Loss curve 의 면적과 ΔJ (relaxation strength)가 비례

$$\int_{-\infty}^{\infty} J'' d \log w\tau = \frac{\pi}{2 \ln 10} \Delta J$$

이 특성은 Debye process 에서만 특징적인 것은 아니다. 그러나 쉽게 식을 유도할 수 있으므로 식이 valid 한지 알 수 있는 deeper base 를 제공한다.

Kramers-Kronig 관계에 따르면 J'과 J''은 서로 연관되어 있으며 인과의 원리에 의해 couple 된다.

Loss curve 는 특징적 width 가 있으며 FWHM 은 1.2 decade 이다.

Oscillatory system 의 resonance frequency 에서의 loss 와 비교하면, Debye process 에서 loss curve 는 매우 broad 하나 1.2 decade 의 half width 는 사실 relaxing system 에서 발견되는 모든 loss curve 에 대

한 lower limit 이다.

더 좁은 loss curve 는 oscillatory contribution 이 존재함을 암시하면, 좀더 일반적으로 말하면 moments of Inertia 의 효과를 나타낸다.

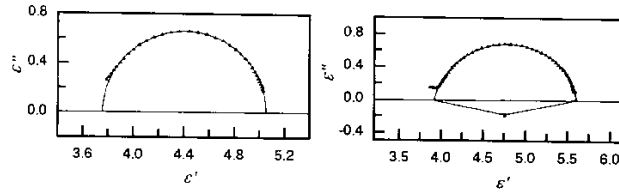


Fig. 5.6. Cole-Cole plots of dielectric data obtained for a dipole carrying rod-like molecule of low molar mass (left) and a polysiloxane which has these molecules attached as side-groups (right) [48]

cole-cole plot : debye process 에 의한 dynamic compliance or dielectric function
dielectric single time relaxation process

dipolar polarization 에 대해 5.66 에 상응하는 식을 쓰면

$$\epsilon^* = \epsilon_u + \frac{\Delta\epsilon}{1 + \omega^2\tau^2} - i \frac{\omega\tau\Delta\epsilon}{1 + \omega^2\tau^2}$$

두번째 항(ε'(ωτ))와 세번째항(ε''(ωτ)) 를 plot 하면 구 모양의 그림.(증명 책 208page)

but,

$$\epsilon^*(\omega) = \frac{\Delta\epsilon}{(1 + i\omega\tau)^{1-\beta}}$$

coupling 은 rotational kinetics 를 바꾸어 더 이상 Debye process 가 아니게 한다. 윗식은 실험식으로 β라는 변수가 첨가 되었는데 이값이 클수록 single time behavior 에서 멀어진다.

5.2.2 Retardation and Relaxation Time spectra

Superposition principle 적용(linear eqn 이므로), 다시 shear property 에서 보면

$$J^*(\omega) = J_u + \sum_l \frac{\Delta J_l}{1 + i\omega\tau_l}$$

τ_l 의 relaxation time 과 ΔJ_l 의 relaxation strength 를 가진 debye process 의 합으로 표현됨

$$J^*(\omega) = J_u + \int \frac{1}{1 + i\omega\tau} L_J(\log \tau) d \log \tau$$

로 쓰는 것이 일반적이다.

여기서 계의 relaxation property 를 specify 하는 특징적 함수는 L_J(logτ)인데, 이를 'Retardation time spectrum of the shear compliance J'하고 부른다.

이식은 creep 실험의 결과를 설명하기 위해서도 적용 가능

단지 dynamic compliance of the Debye process 를 associated elementary creep function 으로 바꾸기만 하면 되는데

$$J(t) = J_u \Theta(t) + \int (1 - \exp - \frac{t}{\tau} L_J(\log \tau) d \log \tau ,$$

$$\Theta(t) = \begin{cases} 1 & t > 0, \\ 0 & t < 0 \end{cases}$$

가 된다. motion 은 local 및 cooperative movement of many monomers up to the full length of a chain 을 포함하므로 total dynamics 는 많은 수의 각각의 독립적인 relaxatory mode(각각은 모두 single time relaxation process 를 나타냄)의 superposition 으로 가정이 가능하다.

Shear compliance 인 $J(t)$ 와 $J^*(w)$ 대신으로, Shear 하에서 property 를 묘사하기 위해 shear moduli 인 $G(t)$ 와 $G^*(w)$ 를 사용할 수 있는데, 예상할 수 있듯이 이렇게 하면 relaxation time 의 값을 크게 변화시킬 수 있다.

debye process

$$J^*(w) = J_u + \frac{\Delta J}{1 + iw\tau} \text{므로}$$

$$G^*(w) = \frac{1}{J^*(w)} = \frac{1 + iw\tau}{J_u(1 + iw\tau) + \Delta J}$$

$$= \frac{1}{J_u} - \frac{\Delta J}{J_u J_r} \frac{1}{1 + iw\hat{\tau}}$$

$J_r \equiv J_u + \Delta J$ 로 정의가 되었으며

$\hat{\tau} \equiv \tau \frac{J_u}{J_r}$ 로 정의된 또 다른 time constant 이다.

여기에서 subscript r 과 u 는 각기 relaxed 와 unrelaxed 를 의미한다.

각각의 limiting value 는 $G_r = 1/J_r$, $G_u = 1/J_u$

relaxation strength 를 주는 G 의 변화 $\Delta G = G_u - G_r$ 이 된다.

이런 parameter 들을 사용하면

$$G^*(w) = G_u - \frac{\Delta G}{1 + iw\hat{\tau}}$$

dynamic compliance 와 비교하여 이결과의 중요한 점은 characteristic time 이 변하였다는 것이다. 이 값은 τ 에서 $\hat{\tau}$ 로 변하였으며, 크기의 차가 아주 크다. 한 예로 glass transition 에 관계된 relaxation process 는 glassy 한 상태를 rubbery 상태로 바꾸는데, 이것은 compliance 의 경우 4 승 order 정도의 변화를 일으킨다. 이 큰 변화는 τ 와 $\hat{\tau}$ 의 비에서 상응하게 나타난다.

$$G^*(w) = G_u - \int \frac{1}{1 + iw\hat{\tau}} H_G(\log \hat{\tau}) d \log \hat{\tau} \text{ (5.73 에 상응하는 식)}$$

$H_G(\log \hat{\tau})$: relaxation time spectrum of G

$$G(t) = G_r + \int \exp\left(-\frac{t}{\hat{\tau}}\right) H_G(\log \hat{\tau}) d \log \hat{\tau}$$

: corresponding expression for the time dependent modulus

이것이 옳다는 것을 보이기 위해서는 debye process 에 대한 time dependent modulus 가 exponential

function $\exp(-t/\hat{\tau})$ 와 같다는 것을 보여야 한다. 이것에 관한 증명은 책 211 page 에 있으며, primary response function 을 식 5.34 에 대입함으로써 얻을 수 있다.

$H_G(\log \hat{\tau})$, $L_J(\log \tau)$ 와 같은 relaxation 또는 retardation time spectra 는 측정된 데이터를 나타내기 위해서 항상 사용된다. 5.73, 5.74, 5.83, 5.84 와 같은 적분식의 inversion 은 ill-posed 라고 불리는 문제들의 범주에 포함된다. 이런 데이터에서 조그마한 fluctuation 은 수학적 알고리즘에서 크게 부풀려지고 결과에서 큰 deviation 을 가져오게 한다.

이상에서 우리는 compliance 와 mouli 의 측정에서 관찰되는 특성 시간의 차이에 중심을 두었으며, 각각의 특성시간을 τ (retardation time)와 $\hat{\tau}$ (relaxation time)으로 나타내었으나 이하에서는 구분없이 τ 로만 쓰기로 한다.

5.3 Specific relaxation processes and flow behavior

사실, relaxation process 는 complex pattern 의 온도와 frequency dependent property 를 보인다.

여기서는 general 한 것 위주로 살펴보기로 한다.

여러 번 강조되었지만 fluid polymer 를 다룬다는 것은 다른 conformational state 를 가지는 chain 들의 ensemble 을 다루는 것이다. thermal equilibrium 은 dynamic situation 으로 thermal energy 로 활성화된 상태들간의 chain 이 변하는 것이다.

어떤 mechanical 또는 dielectrical 측정에서 관찰되는 Relaxation rate 는 어떤 그룹의 conformation 사이의 transition rate 와 동일하다.

Relaxatory mode 는 분자량과 관계가 되며, 전 주파수 영역에서 homogeneous 하게 나타나지는 않고 특정 범위에서만 나타난다. 흔히 그리스 문자를 써서 표현한다.

α, β, γ 가 많이 사용되며, α 는 가장 높은 온도에서 나타나는 가장 느린 transition rate 를 의미한다.

이상의 이하에서 고분자의 relaxation process 에서 몇가지 주요 그룹의 특성을 고려한다.

- * local process in the glassy state
- * cooperative process(좀더 긴 chain sequence 에서 나타남) : rubber 의 elasticity 와 polymer melt 의 viscoelasticity 에 대한 기초를 제공한다.
- * chain diffusion : flow behavior
- *specific process in partially crystalline state

5.3.1 Local process

γ process : flip motion between the chair and boat conformation of the cyclohexane side group 그림 5.7

$$\tau \sim \exp \frac{\tilde{A}}{RT}$$

relaxation rate τ^{-1} 는 두 conformation 사이의 transition rate 와 동일.

Arrhenius 식을 살펴볼 때 주파수를 변화시키면서 실험하는 것 외에 온도를 변화시키는 방법을 생각해 볼 수 있다.

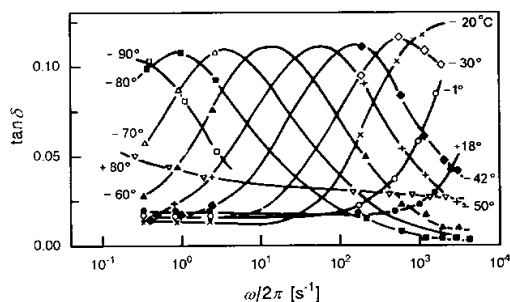


Fig. 5.7. Frequency dependence of the mechanical loss tangent measured for PCHMA at the indicated temperatures (after Heijboer [49])

온도와 주파수를 모두 이용해 측정하면 좀 더 완벽한 정보를 얻을 수 있다.(relaxation time 이 워낙 다양하므로 주파수를 변화시키는 것 만으로 모든 영역을 측정할 수 없으므로) 다른 온도에서 측정된 부분은 log w 축으로 적당한 이동을 하여 서로 couple 할수 있고 하나의 연속적인 curve 를 완성한다. 여기에서 적용되는 원리는 ‘Time-temperature superposition principle’로 알려져 있으며 이 결과로 얻어진 곡선을 ‘Master curve’라고 한다.

$$J^*(\log w\tau) = J^*(\log w + \log \tau_0 + \frac{\tilde{A}}{RT} \log e)$$

master curve 를 그리기 위해서는 loss curve 의 모양이 온도의 변화에 대해 일정해야 한다는 것인데 이것은 실험적으로 잘 나타나고 있다. 그리고 많은 경우 master curve 는 전체적인 개형을 보기위한 것으로만 사용된다.

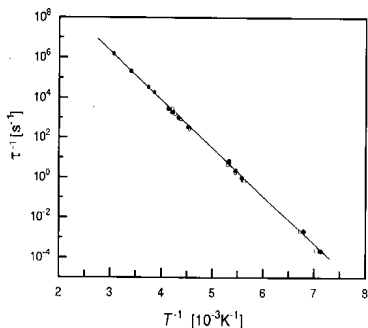


Fig. 5.8. Temperature dependence of the relaxation rates of the γ -process in polyacrylates (open symbols) and poly(methacrylates) (filled symbols) with pendant cyclohexyl groups. Data from Heijboer [50]

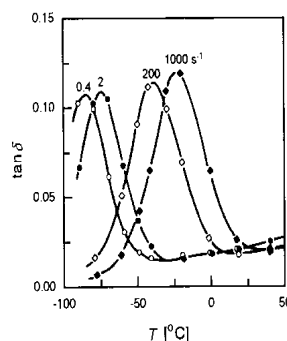


Fig. 5.9. Temperature dependent measurements of the loss tangent of the γ -process of PCHMA for several fixed frequencies $\omega/2\pi$ (After Heijboer [49])

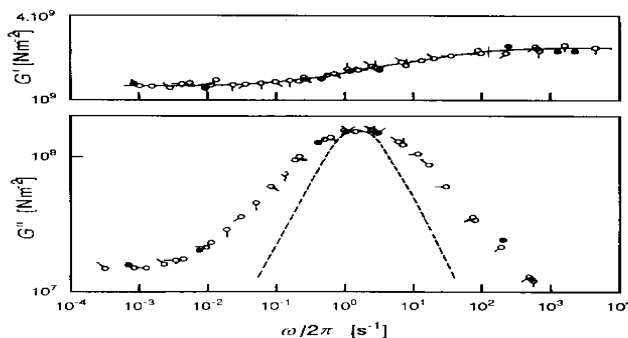


Fig. 5.10. Real and imaginary part of the dynamic shear modulus in the range of the γ -process of PCHMA, synthesized as a master-curve using measurements at various temperatures. Curves represent the viscoelastic behavior at -80°C . The dashed curve indicates a perfect Debye-process. Data from Heijboer [50]

5.3.2 Glass-Rubber transition and Melt flow

1. Creep compliance(그림 5.11)

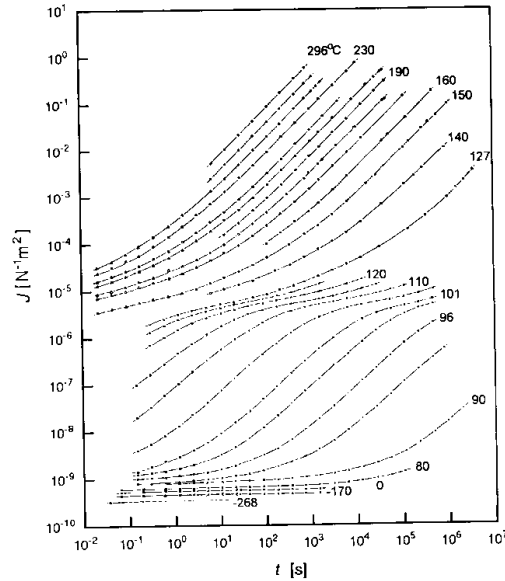


Fig. 5.11. Creep compliance of PS ($\bar{M}_w = 3.85 \cdot 10^5$), as measured at the indicated temperatures. Data from Schwarzl [51]

Lowest temp : glass state

Highest temp : viscous flow(characteristic Linear increase of J with time)

여기서도 time-temperature superposition 원리가 적용됨을 볼 수 있다.

이 결과는 local process 에 대한 것과 동일하다. 온도를 변화시킴으로 다른 부분의 J(t)가 time window 상에 나타나게 되며, 이것을 통해 그림 5.12 와 같은 master curve 를 그릴 수 있다.

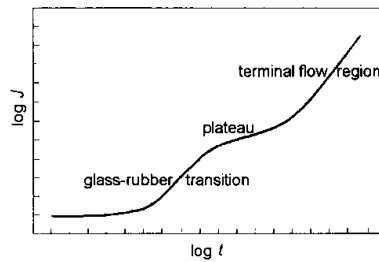


Fig. 5.12. General shape of the complete creep curve of PS, as suggested by the appearance of the different parts shown in Fig. 5.11

J(t)의 모양

- glassy region
- glass-rubber transition, (α process 라고 불림)
- rubber-elastic plateau
- the terminal flow region

온도에 대한 transition 의 time range 의 systematic shift 를 볼 수 있는데, 이로써 melting process 나 solid-solid phase change 와 같은 structural transition 이라기 보다 kinetical phenomenon 을 다루고 있

음이 명백해진다.

Plateau 의 높이가 rubber 의 compliance 와 비슷함 : polymer melt 는 temporary network 을 닮음.

(chemical X-link 와 달리 entanglement 는 어떤 time range 에서만 effective)

flow 가 시작되는 지점은 분자량에 depend, 낮은 분자량 limit 에서는 plateau 가 없다.

(critical molecular weight at the entanglement limit)

$$\frac{dJ}{dt} \sim \frac{1}{\eta_0}$$

$$\eta_0 \sim M^v$$

$$< M_c \quad v=1$$

$$> M_c \quad v=3.2-3.6$$

terminal flow region 에 반대로, glass-rubber transition 은 분자량에 크게 영향을 받지 않는다.

two step process

- entanglement 사이의 거리(분자량에 independent) : plateau 의 lower limit
- 분자량에 depend 하는 거리 : plateau 의 upper limit

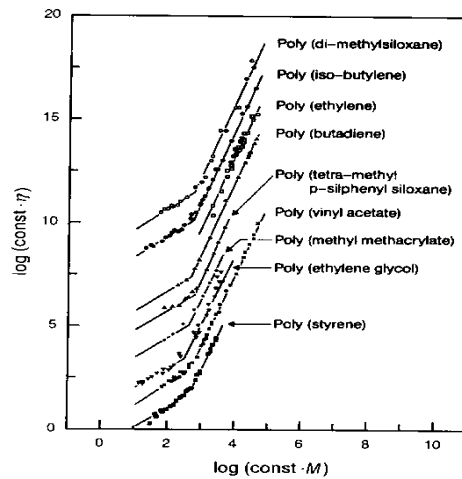


Fig. 5.13. Molecular weight dependence of the viscosity as observed for the indicated polymers. For better comparison curves are suitably shifted in horizontal and vertical direction. Data from Berry and Fox [52]

2. time dependent modulus 에 대한 master curve 에서도 이런 경향은 나타난다.(모든 response function 들이 interrelate 되어 있으므로)

reference temperature : shift factor($\log a_T$)가 0 인 온도

E(t) fitting eqns

* KWW(Kohlrausch-Williams-Watts) function : empirical eqn for E(t) fitting

$$E(t) \sim \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta\right)$$

τ : time scale, β : extension in time of the decay process(typical value = 0.5)

glass-rubber transition 의 초기 정도까지만 해당

* power law : linear range in the center(log log plot 에서)

$$E(t) \sim t^{-\nu}$$

typical ν value = 0.5

3. G : dynamic-mechanical measurement

역시 동일한 결과를 얻을 수 있다.

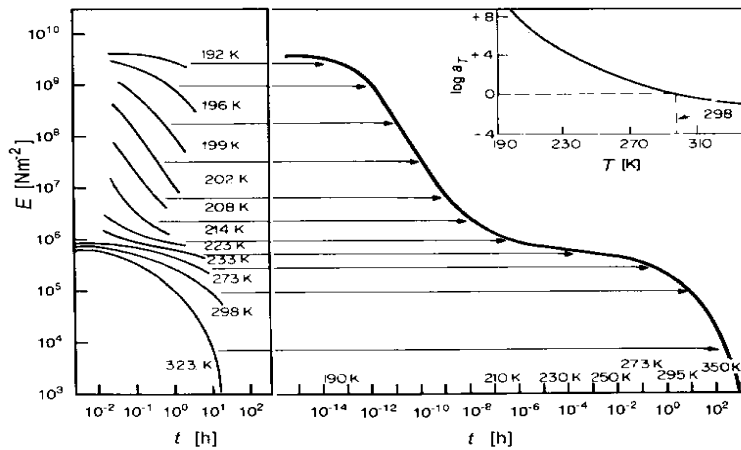


Fig. 5.14. Time dependent tensile modulus of PIB. Measurements at the indicated temperatures (left) and master-curve, constructed for a reference temperature $T = 298$ K (right). The insert displays the applied shifts. Data from Castiff and Tobolsky [53]

Low frequency properties of Polymer Melts

그림 5.15 를 보면 low frequency 영역에서 분자량에 관계없이 거의 일정한 pattern(constant slope)을 나타냄을 볼 수 있다.

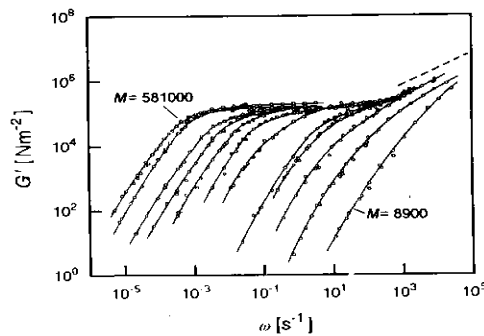


Fig. 5.15. Storage shear moduli measured for a series of fractions of PS with different molecular weights in the range $M = 8.9 \cdot 10^3$ to $M = 5.81 \cdot 10^5$. The dashed line in the upper right corner indicates the slope corresponding to the power law Eq. (6.81) derived for the Rouse-model of the glass-transition. Data from Onogi et al.[54]

$$G'(\omega) \sim \omega^2$$

이관계는 polymer melt 의 flow 특성으로 설명이 가능하다. newtonian low molar mass liquid 의 경우 viscosity 에 대한 정보만으로 glow pattern 의 계산이 가능하지만, polymeric liquid 의 경우는 low frequency 에서의 slow steady state shear 조건에서만 가능하며, J_e^0 (recoverable shear compliance : it

specifies the amount of recoil observed in a creep recovery experiment subsequent to the unloading)라는 또 다른 변수가 필요하다. 이 값은 deformation 에서 elastic 과 anelastic part 와 관계된다. 실험적으로 이 값은 $M < M_c$ 에서는 분자량에 선형적으로 비례하고 M_c 에서 일정하게 유지된다.

더 높은 strain rate 에서는 viscosity 가 더 이상 일정하지 않고 rate 를 증가 할수록 감소하기 때문에 (shear thinning) 상황이 좀더 복잡해지는데, 여기서는 그런 현상을 다루지 않는다.

여기서는 적은 shear rate 하에서 viscosity 가 일정하게 유지(zero shear rate viscosity ; η_0)되는 조건 하에서 살펴 본다.

우리의 관심사는 characteristic material parameter η_0 와 J_e^0 가 response function 에 어떤 식으로 포함 되는 것인가를 밝히는 것이다.

결과만 살펴보면 polymeric fluid 의 경우
dynamic shear compliance

$$J^*(\omega \rightarrow 0) = J_e^0 - i \frac{1}{\eta_0 \omega}$$

dynamic shear modulus

$$G^*(\omega \rightarrow 0) = \frac{\eta_0^2 \omega^2 J_e^0 + i \eta_0 \omega}{(\eta_0 \omega J_e^0)^2 + 1}$$

$$G'(\omega \rightarrow 0) = J_e^0 \eta_0^2 \omega^2$$

$$G''(\omega \rightarrow 0) = \eta_0 \omega$$

time dependent response function 으로부터 η_0 와 J_e^0 유도도 가능하다.(225 page)

$$\eta_0 = \int_0^{\infty} G(t) dt$$

$$J_e^0 \eta_0^2 = \int_0^{\infty} G(t) t dt$$

윗 두식을 이용하면 melt 에 sudden shear deformation 을 준뒤의 stress 가 decay 되는 평균 시간을 예상할 수 있는데 이 값을 $\bar{\tau}$ 라고 나타내면

$$\bar{\tau} = \frac{\int_0^{\infty} G(t) t dt}{\int_0^{\infty} G(t) dt}$$

$$\bar{\tau} = J_e^0 \eta_0$$

를 얻을 수 있다. Mean viscoelastic relaxation time 에 대한 윗 식은 non-entangled 와 entangled 모두에 적용이 가능하며 각각의 경우 다른 결과를 보여준다.

Non-entangled melt ($M < M_c$) : $J_e^0 \sim M$, $\eta_0 \sim M$ 이므로

$$\bar{\tau} \sim M^2$$

entangled melt($M > M_c$): $J_e^0 \sim \text{const}$, $\eta_0 \sim M^{3.4}$ 이므로

$$\bar{\tau} \sim \eta_0 \sim M^{3.4}$$

Vogel-Fulcher Law and WLF equation

또 다른 중요한 특성인 temperature dependence 를 살펴보자.

time-temperature, frequency-temperature superposition 이 유효하다는 것은 terminal flow region 을 구성하는 process 와 glass-rubber transition 을 구성하는 process 가 온도에 대해 동일한 방법으로 변함을 암시한다. 특별히 이런 common temperature dependence 에 대한 묘사를 위해서 $\log a_T$ 라는 shift parameter 가 사용된다. 이미 master curve 를 이야기 하면서 도입하였으나, 이 역시 잘 정의된 물리적 의미를 가지고 있다. 이것은 식 5.105 와 식 5.106 을 살펴봄으로써 명백해 진다. Dynamic modulus 와 dynamic compliance 모두에 w 와 η_0 가 들어가 있는데 모두 곱의 형태로 있음에 주의해야 한다. 온도는 단지 η_0 에만 영향을 미치기 때문에 우리는

a_T 와 η_0 는 비례하는 양이라고 결론 내릴 수 있다. 정확한 관계는 이 shift parameter 가 어떤 하나의 reference temperature 와 관계된다는 것을 고려할 때 알 수 있다.

$$a_T = \frac{\eta_0(T)}{\eta_0(T_0)}$$

a_T 를 이용하여, 어떠한 온도의 response function 들도 T_0 에 대한 상대적 response function 으로 나타낼 수 있다. 명백히, dynamical shear modulus 의 경우 다음과 같은 관계를 따른다.

$$G^*(T, w) = G^*(T_0, a_T w)$$

또는 logarithmic frequency scale

$$G^*(T, \log w) = G^*(T_0, \log w + \log a_T)$$

이와 상응하여, time dependent shear modulus 를 쓰면

$$G(T, t) = G(T_0, \frac{t}{a_T})$$

$$\text{or, } G(T, \log t) = G(T_0, \log t - \log a_T)$$

uniform temperature dependence 는 glass transition 과 terminal flow region 영역의 모든 모드의 relaxation time 의 joint rescaling 을 암시한다. 왜 이런 현상이 생기는가? 길이단위가 Kuhn segment length scale 에서 전체 chain 의 길이 범위로 spatial extension 이 변하기 때문에 여기에 상응하는 모드도 여러 범위에 걸쳐 변하게 된다. 즉, 그들은 intramolecular motion 뿐 아니라 whole chain 의 diffusive movement 를 포함하고, 그럼에도 불구하고 모든 모드가 uniform 하게 변하기 때문이다.

따라서 하나의 결론을 내릴 수 있다 : temperature dependence 는 개개 segment 의 property 이며, 모든 모드는 segment 의 motion 에 기반을 두고 있기 때문에 그들의 mobility 는 모든 모드에 똑같이 영향을 미치게 된다. 이런 특성을 나타내는 'segmental frictional coefficient'라는 개념이 있다. Microscopic 단위의 treatment 는 다음에 다루고, 지금은 frictional force 가 모든 segment 에 동일한 방

범으로 작용한다는 것만으로 충분하다.

$$\eta_0(T) = B \exp \frac{T_A}{T - T_V} : \text{Vogel-Fulcher Law}$$

많은 실험들이 5.121 식을 밝히기 위해서 행해졌고 그 결과와 위의 식이다.

T_A : activation temperature

T_V : Vogel temperature(Arrhenius' law 에 대한 차이를 만드는 항)

characteristic time τ_α of the glass-rubber transition 도 역시 동일한 temperature dependence 를 보임.

$$\tau_\alpha(T) = \tau_0 \exp \frac{T_A}{T - T_V}$$

T_A, T_V 는 위와 동일한 값

5.121 식과 Vogel-Fulcher 식을 이용하면

$$\log a_T = -C_1 \frac{T - T_0}{T - T_0 + C_2} \quad 5.129$$

$$C_1 \equiv \log e \cdot \frac{T_A}{T_0 - T_V}, C_2 \equiv T_0 - T_V$$

5.129 식은 Williams, Landel, Ferry 에 의해 추론되었으며, WLF 식이라고 불린다.

master curve 가 그럴때 대부분의 경우 T_g 를 reference temperature 로 잡는다.

그럴 경우 $C_1 = 14 \sim 18, C_2 = 30 \sim 70K$ 이며, 이 결과 T_V 가 T_g 보다 30~70 도 정도 낮음을 알수있다.

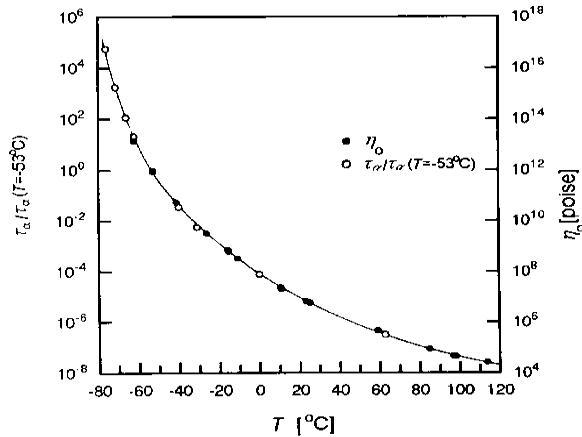


Fig. 5.16. Temperature dependencies of the viscosity η_0 of PIB (open symbols, right axis) and of the relaxation time of the α -process τ_α (filled symbols, left axis). Both correspond to a Vogel-Fulcher function (continuous line). Data from Plazek et al.[55]

Dielectric α -Process and Normal Mode

mechanical relaxation 실험에서 나타나는 α -transition 과 final viscous flow 를 일으키는 두가지 그룹의 relaxatory mode 는 dielectric response 에서도 나타난다.

그림 5.17 : dielectric constant 의 real 과 imaginary part 의 frequency dependency

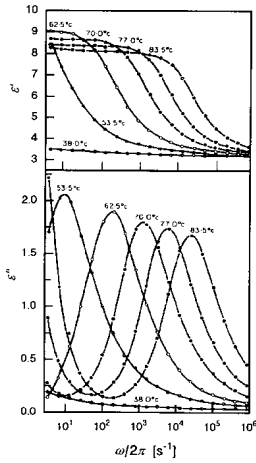


Fig. 5.17. Dielectric α -process in PVA. Data from Ishida et al. [56]

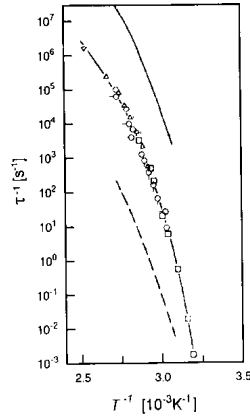


Fig. 5.18. Frequency-temperature locations of the dielectric loss maxima (open symbols) of PVA, compared to the maxima of G'' (continuous line) and J'' (broken line) observed in mechanical experiments. Collection of data published in [57]

그림 5.18 : dielectric loss curve 의 maxima 에서 유도된 relaxation rate 의 temperature dependency
 그림보면 dielectric relaxation process 는 mechanical α process 와 동일한 group 의 process 에 의해 기
 인한다는 것을 알 수 있고, 따라서 이를 dielectric α process 라고 한다.

flow transition 과 관련된 chain disentanglement 를 함께 보여주는 고분자도 있다. 그림 5.19 에서 보
 면 dielectric loss ϵ'' 가 frequency 와 temperature 의 3 차원적 dependency 를 볼 수 있는데 두가지의
 relaxation mode 가 나타난다. 둘 중 높은 주파수 영역에서 나타나는 것을 α process, 다른 것을
 normal mode 라고 한다.

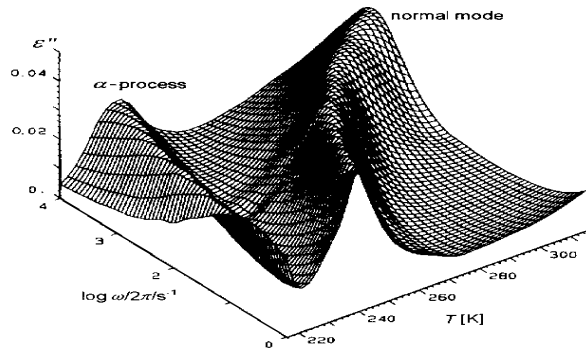


Fig. 5.19. Frequency- and temperature dependence of the dielectric loss in *cis*-PIP ($M = 1.2 \cdot 10^4$), indicating the activity of two groups of relaxatory modes. Spectra obtained by Boese and Kremer [58]

- α process : molecular weight independent
- normal mode : dependent

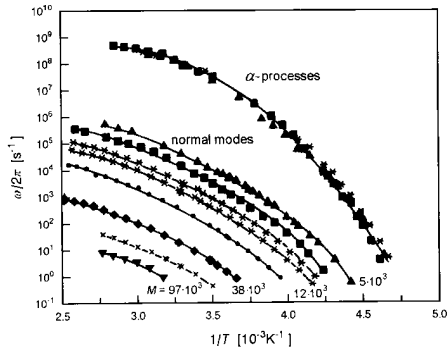


Fig. 5.20. Temperature dependence of the relaxation rates of the dielectric α -process and the normal mode, observed for samples of *cis*-PIP with different molecular weights (four values are indicated). The solid lines are fits based on the WLF equation. Data from Boese and Kremer [58]

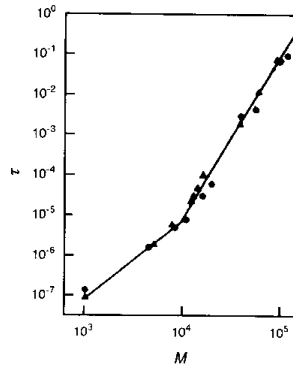


Fig. 5.21. Molecular weight dependence of the relaxation time of the dielectric normal mode in *cis*-PIP. Data from Boese and Kremer [58]

그림 5.21 τ (relaxation time of normal mode)

$$\tau \sim M^{\nu}$$

$$\nu = 3.7 \quad \text{for } M > 10^4$$

$$\nu = 2 \quad \text{for } M < 10^4$$

우리는 이런 molecular weight dependence 를 식 5.119, 5.120 에서 average viscoelastic relaxation time($\bar{\tau}$)을 유도할 때 이미 본 바가 있다. 단순히 말하면 $\bar{\tau}$ 는 chain 이 완전히 conformational reorganisation 을 하는데 걸리는 시간이다. 이것은 역시 chain 의 end-to-end distance vector 의 full reorientation 을 의미한다. Dielectric normal mode 에서 일어나는 motion 이 바로 이런 것이다.

Cis-polyisoprene 과 poly(vinyl acetate)의 차이점 : dipole moments 의 차

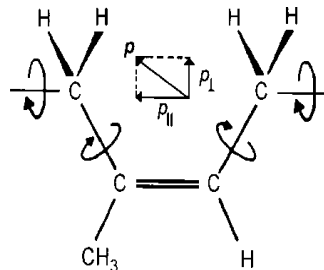


Fig. 5.22. Stereochemical constitution of a monomer unit of *cis*-PIP. The electric dipole moment, split into a longitudinal and a transverse component, is indicated

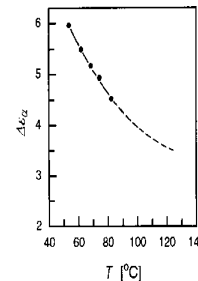


Fig. 5.23. Temperature dependence of the relaxation strength $\Delta\epsilon_{\alpha}$ of the dielectric α -process in PVA. Data from Ishida et al.[56]

normal mode : chain 축과 평행한 방향의 longitudinal component $p_{||}$, 이들의 sum 은 결국 end-to-end

distance vector R 과 비례, dielectric spectrum 에서는 chain 의 total dipole kinetics 가 관찰된다.

Rouse model 과 reptation model 에서 깊게 다뤄짐. 이런 treatment 의 framework 에서 보면, chain kinetics 는 통계적으로 독립적인 relaxatory 'normal mode'의 superposition 으로 나타내어질 수 있다. Dielectric normal mode 는 가장 긴 relaxation time 의 mode 와 관계있음이 밝혀 졌다. Non-entangled melt 에서 이 모드는 최저차 Rouse-mode 이며, entangled melt 에서는 최저차 reptation mode 이다.

α mode : Transverse component 의 reorientation 은 conformation 의 local change 만을 필요로함. 훨씬 더 빠른 시간이 일어난다. 따라서 normal mode 와는 훨씬 다른 kinetics 가 생겨나게 된다.

α process 와 normal mode 는 둘 다 Vogel-Fulcher law 를 따른다는 사실은 중요하다. 이들이 mechanics 에서의 α process 와 terminal relaxation 의 analogue 임을 알 수 있다.

두 process 에 대해 relaxation strengths $\Delta\epsilon$ 에 대한 approximate expression 을 쓰는 것이 가능하다. chain 이 freely jointed segment 의 sequence 로써 묘사가 가능하기 때문에 식 5.16 과 5.59 만 사용한 다.

α process

$$\epsilon_0 \Delta\epsilon_\alpha \approx c_s \frac{\langle (p_\perp^s)^2 \rangle}{3kT}$$

p_\perp^s : transverse dipole moment per segment

c_s : number density of segments

$\langle \rangle$: averaging over all rotational isomeric states of one segment

normal mode

$$\epsilon_0 \Delta\epsilon_{nm} \approx c_s \frac{\langle (p_\parallel^s)^2 \rangle}{3kT}$$

α process 나 normal mode 둘 다 single time relaxation process 가 아니다.

실험결과를 나타내기 위해 Havriliak-Nagami equation 이라는 실험식이 사용된다.

$$\epsilon^* - \epsilon_\infty = \frac{\Delta\epsilon}{(1 + (i\omega\tau)^{\beta_1})^{\beta_2}}$$

이 식은 single-time relaxation function 의 형식적 일반화를 한 것이다. 여기에는 두개의 다른 변수 β_1 , β_2 ($\beta_1=1$ 이면 cole cole function 과 동일)

low frequency side

$$\beta_1 \approx \frac{d \log \epsilon''}{d \log \omega} \quad \text{for } \omega\tau \ll 1$$

high frequency side

$$\beta_1 \beta_2 = -\frac{d \log \epsilon''}{d \log \omega} \quad \text{for } \omega\tau \gg 1$$

명백히 β_2 는 curve asymmetry 를 결정한다. High frequency side 에서 $\epsilon''(\omega)$ curve 는 일반적으로 더 큰 broadening 을 보이기 때문에 데이터를 representation 함에 필요하게 된다.

일반적으로 $\beta_1 \sim 0.5$, $\beta_2 \sim 0.7$ (α process), $\beta_1 \sim 1$, $\beta_2 \sim 0.4$ (normal mode) 정도의 값을 나타낸다.

다른 segment 의 dipole 은 독립적으로 reorient 한다는 가정하에 식 5.131 과 5.133 은 dielectric α transition 에 대한 description 을 제공한다. 그런데 이런 것도 Tg 온도와 많이 떨어져있을 때나 적용 이 된다. Tg 에 가까워 지면 deviation 이 생기는데 그림 5.23 는 relaxation strength 의 temperature dependency 를 보여주며 Tg 근방에서 급격히 증가함을 볼 수 있다. 이런 양상은 같은 chain 내의 transverse dipole 의 motion 뿐 아니라 다른 chain 의 adjacent segment 와 사이에도 상관관계가 증가 함을 나타낸다.

5.3.3 Glass Transition Temperature

Glass Transition Temperature : liquid equilibrium 상태에서 non-ergodic 상태로 transition 이 일어나는 온도, 즉, 이때 partially equilibrated state 가 발생된다.

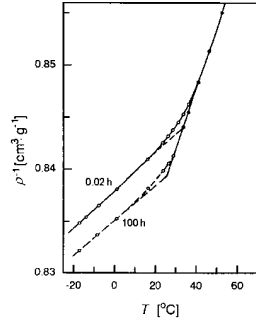


Fig. 5.24. Temperature dependence of the specific volume of PVA, measured during heating. Dilatometric results obtained after a quench to -20°C , followed by 0.02 or 100 h of storage. Data from Kovacs [59]

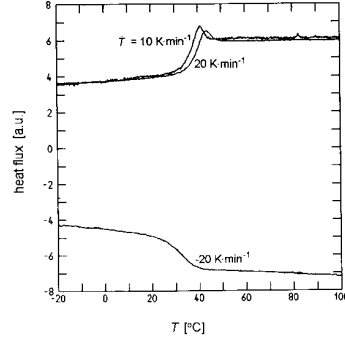


Fig. 5.25. Heat capacity of PVA, as measured in a differential calorimeter during heating (with 2 different heating rates) and cooling.

측정법 : volumetric(expansion coefficient ; $d\rho^{-1}/dT$), calorimetric(heat capacity ; dH/dT) 측정

transition 의 온도범위 : 10 도

Tg 이하로 냉각을 시키면 α 모드가 freezing : α 모드가 sample 의 모양 뿐 아니라, volume 과 enthalpy 에도 관여됨을 알 수 있다.

낮은 온도에서 Tg 를 지나게 될 때 α 모드가 ACTIVATE 되면서 분자의 운동 때문에 부피가 증가하게 되고 이 증가된 부피는 energy 를 흡수할 수 있기 때문에 enthalpy 와 비열에도 영향을 미치게 된다.

non isothermal condition 하에서

$$V(T) = V_u(T) + \Delta V_\alpha(T)$$

V_u : volume of a hypothetical system without α mode(hard core of the molecules, anharmonicity of the vibration, possible effects of local relaxation process)

ΔV_α : free volume produced by the α mode

analogue description for the enthalpy

$$H(T) = H_u(T) + \Delta H_\alpha(T)$$

식을 복잡하지 않게 하기 위해, α process 의 multi character 를 무시하고, Vogel-Fulcher 법칙을 따르는 temperature dependency 를 보이는 single relaxation time, τ_α 를 가정하면, 아래와 같이 relaxation eqn 을 적용함으로써 kinetic 이 분석될 수 있다.

$$\frac{d\Delta H_\alpha}{dt} = -\tau_\alpha^{-1}(T)(\Delta H_\alpha - \Delta H_{\alpha,eq}(T))$$

이 식에 따르면, α mode 와 관련된 enthalpy 의 non equilibrium value(ΔH_α) 에서 equilibrium value($\Delta H_{\alpha,eq}$)로의 변화는 temperature dependent rate τ_α^{-1} 의 속도로 일어난다.

실험적 heat capacity c_α 는

$$c_\alpha \equiv \frac{d\Delta H_\alpha}{dT}$$

반면, equilibrium value, $c_{\alpha,eq}$, 는

$$c_{\alpha,eq} \equiv \frac{d\Delta H_{\alpha,eq}}{dT}$$

$$T(t) = T(0) + \dot{T} t$$

이므로, 이 식들을 relaxation eqn 에 대입하여 정리하면

$$\frac{dc_\alpha}{dt} = -\tau_\alpha^{-1}(T)(c_\alpha - c_{\alpha,eq}) + c_\alpha \frac{d \ln \tau_\alpha^{-1}}{dT} \dot{T}$$

의 식을 얻게 되는데

온도가 Tg 보다 아주 높은 곳에서는 relaxation rate 가 아주 빠르므로 첫번째 항이 지배적이게 되어 두 번째 항을 무시할 수 있다.

Tg 아래 근방에서는 Vogel-Fulcher law 에서 보듯 relaxation rate 가 아주 느려 뒤의 항이 지배적이게 되고, 간략하게 정리하면

$c_\alpha \sim \tau_\alpha^{-1}$ 을 얻게 되고 이를 식 5.127 의 Vogel-Fulcher law 에 대입하면

$$c_\alpha(T) \sim (\tau_0)^{-1} \exp\left(-\frac{T_A}{T - T_V}\right)$$

를 얻는다. Tg 아래의 온도 범위에서 c_α 가 빠르게 0 으로 수렴함을 볼 수 있다.

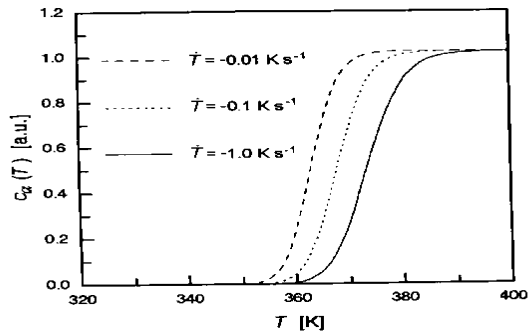


Fig. 5.26. Model calculation on the basis of Eq. (5.144), simulating heat capacity measurements during cooling runs with the indicated rates ($T_A = 2000$ K, $T_V = 300$ K, $\tau_\alpha(\infty) = 10^{-11}$ s, $T(t=0) = 400$ K)[60]

위에서 설명한 두 regime 사이의 cross-over 가 일어나는 온도가 Tg 이며 이때 두 항의 크기가 비슷해야 하므로, 같다고 두고 정리하면

$$\frac{d \ln \tau_\alpha^{-1}}{dt} \tau_\alpha \approx 1$$

의 식을 얻을 수 있는데, 이 식은 cooling run 에서 τ_α order 의 시간안에서 relaxation rate(τ_α^{-1})의 상

대적 변화가 무시하지 못할 정도의 크기 일 때 T_g 에 도달하게 됨을 말해준다.

Vogel-Fulcher 식에 일반적인 상수 값들을 대입해 보면

Cooling rate 가 10^{-2} K/s 일때 $\tau_\alpha(T_g)$ 는 약 100 초 정도가 된다. 따라서 일반적인 calorimetric, volumetric 실험의 경우 α 모드의 relaxation time 은 분 단위의 order 를 갖게 되고 그 order 에 해당하는 온도에서 Step 을 만들게 된다.

5.3.4 Relaxation in Partially Crystalline Systems

partially crystalline system 의 relaxation behavior 는 amorphous system 과 달리 복잡하고 다른 양상을 보인다. 관찰된 결과들을 보면 partially crystalline system 의 경우 만든 조건이나 물질에 따라 uniform 한 양상을 잘 보이지 않는다는 인상을 받게 된다.

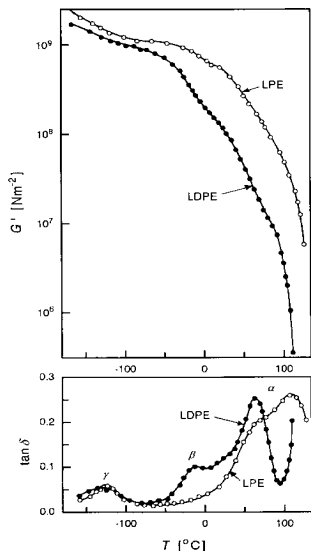


Fig. 5.27. Temperature dependence of the storage shear modulus (top) and the loss tangent (bottom) of linear (LPE) and branched polyethylene (LDPE). Data obtained by Flocke [61], using a torsion pendulum with frequencies in the order of 1 s^{-1}

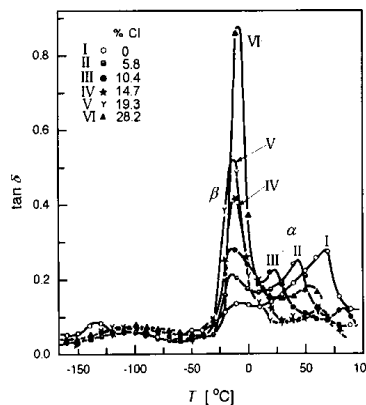


Fig. 5.28. Temperature dependence of the loss tangent of chlorinated PE, obtained for a series of different samples with chlorine contents between 0 and 28.2%. Results of a torsion pendulum measurement by Schmieler and Wolf [62]

crystallinity 에 dependent 하는 β process(그림 5.27, 5.28)

α, γ -process : activated mechanism obeying the Arrhenius law --- WLF eqn

β process 의 변화 : crystal 때문에 disordered region 의 molecular dynamics 와 state of order 가 amorphous sample 에 비해 상당히 달라지게 되어 나타나는 현상. PE 에서 관찰되는 β process 의 경우 이것은 amorphous polymer 의 glass-rubber transition 에 상응하는 것이다.

(여기서, α, β, γ 라는 그리스 문자를 쓰는 것은 단지 순서를 부여하는 것이다. 앞서의 α - process 와는 관련이 없다).

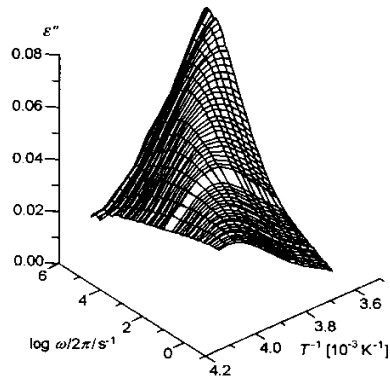
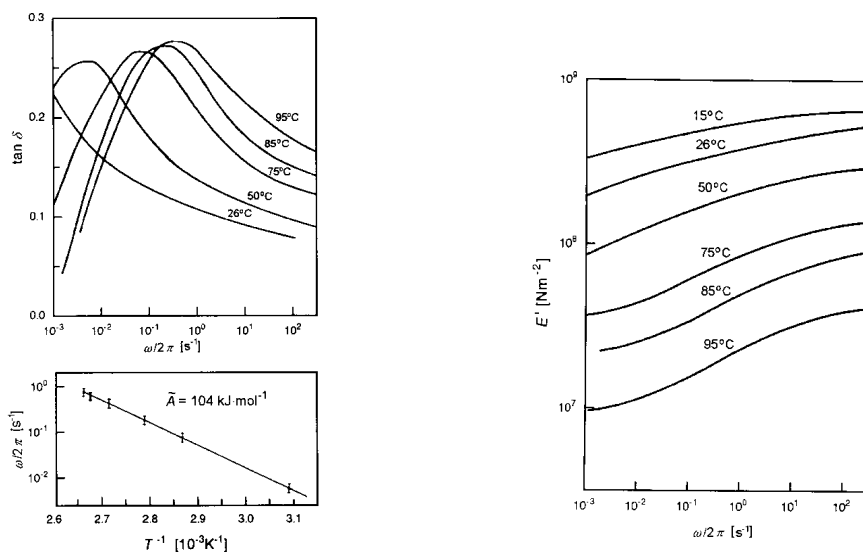


Fig. 5.29. Frequency- and temperature dependence of the dielectric loss associated with the β -process in poly(ethylene-co-vinylacetate) with 17% vinylacetate units [63]

crystallite 가 있을 경우 crystallite 와 trapped entanglement 에 의한 restriction 과 limitation 에 의해 disordered region 의 segmental mobility 가 크게 변하기 때문이며, temperature dependence 를 보이는 것은 온도에 따라 crystallite 의 양이 달라지기 때문이다. 그러나, 이것이 전부는 아니다. 왜냐하면, structural change 는 0 도 근방에서 실제적으로 정지가 되는데 반하여 loss modulus 의 broadening 은 계속 일어나기 때문이다. β process 는 어떤 거리 ξ_β 까지 segmental motion 이 correlate 됨을 암시하는 cooperative character 를 지니고 있다. 결과적으로 crystallite 표면에 의한 hindrance 는 위의 범위 정도의 거리에서 효과적으로 나타난다는 것이다. Tg 에 가까워질 때 mobility 의 variance 가 커지는 것은 ξ_β 의 증가에 기인한다고 이해할 수 있다. Tg 근방에서는 전체 amorphous layer 가 영향을 받기 때문에 위의 correlation length 는 layer 의 두께, 즉 nanometer 의 order 이라는 결론을 내릴 수 있다. α process 는 일반적으로 crystalline phase 에서의 motion 에 의한 것으로 이해되고 있다. 논란거리가 되고 있지만, 간단하게 언급하면 amorphous phase 의 chain 이 crystallite 내로 transport 되는 것과 관련된다.



5.30. Mechanical α -process in LDPE ('Lupolen 1800S'). Loss tangent (*top*) Fig. 5.31. Same system as Fig. 5.30. Frequency dependent storage tensile modulus temperature dependence of the frequency of the loss peak (*bottom*) [64] [6]