

1. Doolittle equation 으로부터,

$$\ln \eta = B \left(\frac{V_0}{V_f} \right) + \ln A \quad \text{인데,}$$

$$\text{fractional free volume } f = \frac{V_f}{V_0 + V_f} \approx \frac{V_f}{V_0} \quad \text{이므로,}$$

$$\ln \eta_1 = B \frac{1}{f_1} + \ln A \quad \text{이다}$$

$$\ln \eta_2 = B \frac{1}{f_2} + \ln A \quad \text{위 식에서 아래 식을 빼면,}$$

$$\ln \frac{\eta_1}{\eta_2} = B \left(\frac{1}{f_1} - \frac{1}{f_2} \right) \quad \text{인데,}$$

$$\text{문제에서 } f = -\frac{B}{12 \ln(T - T_n/T_n)} \quad \text{을 주어진 값에 대입하면,}$$

$$\ln \frac{\eta_1}{\eta_2} = \left(-\frac{12 \ln((T_1 - T_n)/T_n)}{B} + \frac{12 \ln((T_2 - T_n)/T_n)}{B} \right)$$

$$= -12 \left[\ln \frac{T_1 - T_n}{T_n} - \ln \frac{T_2 - T_n}{T_n} \right]$$

$$= -12 \ln \frac{T_1 - T_n}{T_2 - T_n} \quad \text{이 된다.}$$

$$T_2 = T_g = 273.2 \text{ K}, \quad \eta_2 = 1.03 \times 10^{14} \text{ Pa}\cdot\text{s} \quad \text{라고 하고,}$$

$$T_1 = 313.2 \text{ K}, \quad T_n = 263.6 \text{ K} \quad \text{를 주어진 값으로,}$$

$$\ln \frac{\eta_1}{\eta_2} = -12 \ln \frac{313.2 - 263.6}{273.2 - 263.6} = -19.7$$

$$\Leftrightarrow \eta_1 / \eta_2 = e^{-19.7} = 2.76 \times 10^{-9} \quad \text{이고,}$$

$$40^\circ\text{C} \text{ 에서 viscosity 는 } \eta_1 = 2.76 \times 10^9 \eta_2 = \underline{2.85 \times 10^5 \text{ Pa}\cdot\text{s}} \quad \text{이다}$$

2. Theories on glass-transition temperature.

10

① Free volume theory

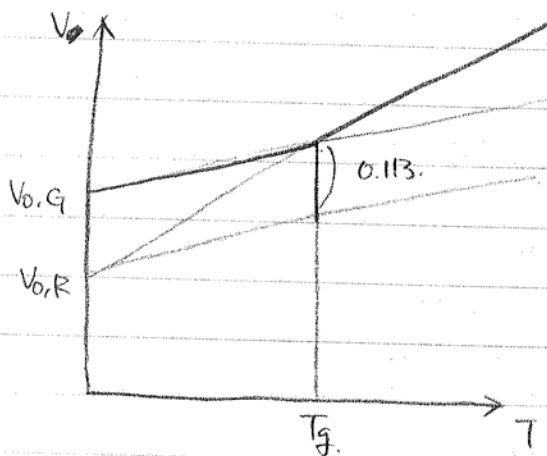
Free volume theory에서는 segmental scale의 void를 가정한다. (free-volume) 그리고 specific volume과 온도의 관계, 그리고 온도에 따른 viscosity의 관계식을 유도했다.

Specific volume의 expansion은 Simha & Boyer에 의해서 다음과 같이 구해진다.

$$V_f = K + (\alpha_R - \alpha_G)T \quad (\text{Fox, Flory (1950)})$$

(K는 0K에서 free volume, α_R, α_G 는 각각 rubbery/glassy state의 thermal expansion coefficient)

Flory & Fox의 식으로부터, Simha & Boyer는 T_g 에서의 K값을 실험으로부터 구했다.



$$(\alpha_R - \alpha_G)T_g = K_1 = 0.113$$

즉, T_g 에서 free volume의 fraction은 universal 하게 11.3% 라는 것을 결론내었다.

이것이
실험

Viscosity 거동은 WLF (Williams-Landel-Ferry) equation ~~이로부터~~ 대표된다.

Doolittle equation $\ln \eta = B \left(\frac{V_0}{V_f} \right) + \ln A$ 으로부터, 긴 과정을 거쳐서 WLF equation

$$\ln \frac{\eta}{\eta_g} = - \frac{17.44(T - T_g)}{51.6 + T - T_g} \quad \text{가 유추되었다.}$$

이 식은 실험으로부터 결정된 universal 한 결과이다.

② Kinetic theory.

Kinetic theory의 Iso-free-volume theory에 의하면 T_g 는 결국 실험을 하는 heating rate에 민감한 parameter임을 알 수 있다. 결국 T_g 는 kinetic 현상이라는 것이다.

Kinetic theory에서는 free volume (v_{fd})의 ~~평형으로 접근하는~~ ^{rate를} ~~rate를~~ 다른 Kinetic theory로부터는 T_g 근처의 heat capacity에 대한 정량적인 값과 실험이 진행되는 시간에 따라 T_g 가 ^{10년동안} 6-7°C 정도 변할라는 것을 예측할 수 있다.

Kinetic theory로부터 실제 실험에 사용되는 (특정되는) non-equilibrium T_g 값의 의미를 찾을 수 있어 실용적이다. 하지만 Kinetic theory는 최종 상태 (공극적인)에 대한 정보는 주지 않는다.

③ Thermodynamic theory.

Thermodynamic theory에서는 무한히 긴 시간 스케일에서 실험을 진행하면 결국은 평형에 도달하고, 2nd-order transition (S, V 의 T, p 에 대한 미분이 불연속이지만 S, V 자체는 연속인)가 나타난다는 것을 가정하고 있다.

이러 천천히 실험을 진행하면 sample은 crystal보다 entropy가 negligible 하게 높은 단계에 도달할 것이다. 이때의 T_g 는 보통 시간 영역에서의 T_g 에 비해 50°C 가량 낮은 온도가 될 것이다. (Gibbs-DiMarzio theory)

이 Thermodynamic treatment에서 T_g 의 variation 이외에도 MW 와 crosslink가 T_g 에 미치는 영향으로 예측이 가능하

* 3가지 theory의 장·단점. (text. p. 395)

장점.

단점.

Free-volume theory

1. T_g 와 관련된 점탄성 상질의 T 와 f 에 함수로서의 예측.
2. T_g 주변의 팽창계수 예측.

1. 실제 chain의 motion과 다르다

Kinetic theory

1. 실험 시간과 관련한 T_g shift의 정량적 결정
2. 열용량의 정량적 결정

1. 무한한 시간의 최종 T_g 를 결정할 수 없다

Thermodynamic theory

1. MW와 diluent, crosslink의 함수로서의 T_g 예측
2. 실제 2nd-order transition temperature의 예측

1. 실험에 비현실적 시간 상정
2. 무한한 시간 후의 T_g 는 현실적 time-scale에서 가상적인 상전이수밖에 없다