

유리상 고분자의 물성 진화

대체로 비결정질 고분자상은 온도가 내려감에 따라 고무상에서 유리상으로 변화하는 온도를 통과하게 되는데 이를 유리전이온도 또는 T_g 라고 한다. 이러한 유리전이 현상에 대해서 아직도 열역학적인 전이(second order transition)인지 순전히 동적 현상(kinetic phenomenon)인가에 대한 논의가 계속 되어 오고 있다. 유리전이를 순전히 동적인 현상으로 보게 하는 이유 중에 하나는 실험적으로 측정되는 T_g 가 온도를 얼마나 빨리 내리느냐에 따라 변화한다는 것이다. 대략 온도 변화 속도가 10배 감소할 때 T_g 는 3도씩 내려간다. 가역 열역학적으로 T_g 가 정의가 될 수 있다고 Edmund DiMarzio는 주장하는데 이 온도를 configurational entropy가 0이 되는 점이고 무한히 천천히 온도를 내릴 때 얻을 수 있다고 했다. T_g 는 녹아 있는 저분자 물질의 양을 변화시켜 수십도 이상의 변화를 일으키게 할 수 있고, 등온에서도 저분자 물질의 양을 변화시켜서 유리전이를 일어나게 할 수 있으므로 유리전이 농도도 존재한다. 평형 열역학적 관점에서나 비평형 통계역학적 관점에서나 유리전이 현상은 계속 연구되고 있는 주제이지만 간단히 유리상의 물질은 어떤 평형상태로 접근해간다는 현상적인 이해를 갖는 것이 일반적이다.

고분자 물질을 T_g 보다 낮은 온도에서 사용하게 될 때 시간이 흐름에 따라 구조 전이를 가져오게 되고 따라서 물질들이 시간이 흐름에 따라 변하게 된다. 예를 들어 부피가 줄어들던가 혹은 탄성계수가 증가한다던가 한다. 유리상의 고분자의 항복 응력도 시간이 흐름에 따라 증가하는데 PMMA의 경우 T_g 이하로 온도를 내리고 난 후 1시간 경과 후의 값과 1000시간(42일) 경과 후의 값이 약 50% 차이를 보일 수 있다. 유리상의 물성은 물질마다 다르며 특히 복합재료의 경우 각 구성 유리상 물질들의 비평형 거동을 이해함은 제품의 장기간 성능을 이해하는데 중요하다. 자동차란 제품을 생각해 보면 차의 수명을 10년 정도라고 볼 때 그 기간 동안의 차 안의 플라스틱의 물성의 변화를 이해하고 예측할 수 있는 능력은 보다 고급의 차 제조에 큰 기여를 할 것이다. 이러한 물성의 시간에 따른 변화에 대해 가장 잘 알려진 규칙은 Time-Aging Time superposition principle이고 간단한 경우에서 장기간에 걸친 물성 변화가 성공적으로 예측된다. 유리상 고분자의 물성 변화는 관찰되는 고정 온도를 유지하기 전에 계단 냉각이 있었는가, 가열이 있었는가에 따라 점근적 접근이 비대칭적 비지수함수 형태로 일어난다. 또한 주위의 조건 역사에 따라 overshooting 같은 비점근적 메모리 효과 등도 나타난다. 이러한 비선형적 거동까지 고려가 가능한 몇몇 비선형 모델들이 개발되어 있다.

고분자 제품의 대부분은 두 가지 이상의 물질로 구성되는 경우가 많고, 복합재료라든가 전자 봉지재 등이 거론될 수 있겠는데, 이때 고분자는 액체 상태에서 시작해서 열적 또는 화학적으로 처리되어 T_g 이하로 제품이 만들어진다. 이 과정에서 잉여 응력들이 계 내부에 있게 되고 앞서 언급한 바와 같이 유리상의 물질은 시간에 따라 상당한 물성 변화를 겪게 되고 제품 디자인상에 없던 예상 밖의 커다란 물성의 변화를 가져올 수 있다. 신뢰성 높은 물성 변화 모델을 세우고 열역학적 그리고 기계적인 실험에 의해 검증 연구하여 유리상 고분자의 장시간에 따른 물성 변화를 예측할 수 있는 계산 능력을 키우는 일은 앞으로 금속 제품에 비해 낮게 평가되었던 방면의 고분자 제품의 특성을 개선하는데 큰 기여를 할 것이다.

〈한원희, 동양대학교 화학공학과(whhan@phenix.dyu.ac.kr)〉