

점탄성의 측정과 고분자 물질의 구조

조광수

1. 서론

고분자 물질은 구조적인 특성 때문에 다양한 시간규모의 운동형태(mode)를 가지기 때문에 점탄성을 보이는 대표적인 물질이다.¹ 따라서 고분자 물질의 점탄성 측정결과는 고분자의 구조와 많은 관계를 가지게 된다. 고분자 용액이나 용융체는 고분자 사슬의 구성요소인 segment들 사이의 분자상호작용 포텐셜에 비해서 운동에너지의 크기가 큰 경우이기 때문에 고분자의 자세한 화학 구조보다는 segment들의 연결방식이 점탄성에 더 큰 영향을 보이게 된다.²⁻⁴ 물론 고분자 segment들 사이의 상호작용이 고분자 사슬의 배좌(conformation)에 영향을 주기 때문에 고분자 용액의 점탄성에 그러한 영향이 반영되기는 하지만 적당한 축소적인 방법(scaling)으로 정규화하면 사라지게 되는 경우가 많다. 즉 고분자의 점탄성은 자세한 화학구조를 넘어서는 어떤 보편성을 보이는 것이 일반적이다. 정리해 보면 점탄성 측정으로 파악할 수 있는 고분자 물질의 구조란 segment들의 연결상태와 관련된 준미시적인 구조(mesoscopic structure)라고 할 수 있다. 대표적인 것으로 분자량과 분자량분포, 분지구조 등을 생각할 수 있다.³⁻⁵

고분자 물질의 점탄성 거동에 많은 영향을 미치는 구조요인 중의 하나로 고분자 사슬의 엉킴을 생각할 수 있다. 일반적으로 분자량이 커짐에 따라 사슬 하나가 형성할 수 있는 엉킴의 개수는 증가하게 된다. 그런데 어떤 고분자는 다른 고분자에 비해 더 낮은 분자량에서도 같은 정도의 엉킴을 형성할 수 있다. 이러한 이유는 고분자 사슬의 유연성과 관련되고 이는 바로 이웃하여 연결된 segment들 사이의 상호작용에 의해서 결정된다. 즉, 부피가 큰 측쇄구조를 가진 고분자 사슬은 다른 요인들이 같을 때 입체장애 때문에 유연성이 떨어지게 된다. 이러한 구조적인 특성을 대표할 수 있는 것이 바로 엉킴 분자량(entanglement molecular weight, M_e)이다.^{1,6,7}

점탄성으로 얻을 수 있는 구조에 대한 정보들 중 다수는 물론 다른 분석기기를 이용하여 더 정확하게 측정할 수도 있지만 경우에 따라서는 점탄성 측정만이 유일한 방법일 수도 있고 어떤 경우에는 점탄성 측정이 가장 편리한 방법이 될 수도 있다. 적외선분광법(IR)이나 핵자기공명(NMR) 등은 측정원리는 매우 복잡하지만 측정결과의 해석

은 대부분의 경우 매우 직설적이다. 하지만 점탄성 측정의 원리는 분광법만큼 복잡할 뿐만 아니라 측정결과도 부가적인 데이터 처리를 해야만 해석될 수 있는 것이 일반적이다. 경우에 따라서 데이터 처리에 수치해석적인 방법을 사용하기도 한다. 이러한 이유로 다른 분석법보다 점탄성 측정이 구조분석에 자주 사용되지 못하는 것으로 생각된다. 따라서, 이 총설 목적은 점탄성 측정을 이용한 구조분석의 원리와 데이터 처리에 대해서 설명하는 것이다.

점탄성 측정은 여러 가지가 있으나 크게 선형 점탄성과 비선형 점탄성으로 나누어 볼 수 있다. 전자는 측정원리와 이론이 잘 발달되어 있는 반면에 후자는 그렇지 않기 때문에 구조분석에는 선형 점탄성을 이용한 방법이 주로 개발되어 있다. 비선형 점탄성은 측정의 어려움도 있지만 측정된 결과를 구조적인 요소와 연관시키는 이론적 연구가 아직 미진한 상태이다. 따라서 본 총설에서는 선형 점탄성에 국한하기로 한다.

2. 본론

2.1 선형 점탄성 측정의 종류

선형 점탄성의 측정 방법은 크게 정적인 방법과 동적인 방법으로 나눌 수 있다. 전자에 해당하는 것은 일정한 변형률에서 응력의 시간에 대한 변화를 측정하는 응력완화 실험과 일정한 응력에서 변형률을 시간의 함수로 측정하는 크립(creep) 실험이 있다. 전자는 일



조광수

1989 서울대학교 섬유공학과(공학사)
 1991 서울대학교 섬유공학과(공학석사)
 2000 서울대학교 재료공학부(공학박사)
 1991~1997 제일모직 Chemical 연구소 연구원
 2001~2002 Rensselaer Polytechnic Institute, 재료공학과 Post Doc.
 2002 경북대학교 고분자공학과 BK21 계약교수
 2003~2005 서울대학교 화학생물공학부 BK21 계약교수
 2005~현재 경북대학교 고분자공학과 조교수

Viscoelastic Measurement and Structure of Polymeric Materials

경북대학교 고분자공학과 (Kwang Soo Cho, Department of Polymer Science and Engineering, Kyungpook National University, 1370 Sangyeok-dong, Buk-gu, Daegu 702-701, Korea) e-mail: polphy@knu.ac.kr

정 변형률 γ_0 로 응답인 응력 $\sigma(t)$ 를 정규화한 완화탄성률 $G(t) \equiv \sigma(t)/\gamma_0$. 후자는 일정 응력 σ_0 로 응답인 변형률 $\gamma(t)$ 를 정규화한 creep compliance $J(t) \equiv \gamma(t)/\sigma_0$ 로 해석할 수 있는데 이 두 점탄성 함수는 각각 작은 변형률과 작은 응력 범위에서는 γ_0 와 σ_0 에 무관하여야 한다. 만약 실험에 사용한 γ_0 (또는 σ_0)의 값들에 대해서 같은 $G(t)$ (또는 $J(t)$)가 얻어지지 않는다면 이는 선형영역에서의 실험결과가 아니기 때문에 진정한 완화 탄성률(또는 creep compliance)가 아니다. 동적실험은 변형률을 $\gamma(t) = \gamma_0 \sin \omega t$ 의 주파수가 ω 인 삼각함수로 주고 응력을 시간의 함수로 측정하거나 반대로 응력을 $\sigma(t) = \sigma_0 \sin \omega t$ 로 주고 변형률을 시간의 함수로 측정하는 것이다. 이 경우 과도응답이 사라지는 정상상태의 응답만을 다루게 되면 변형률이 $\gamma(t) = \gamma_0 \sin \omega t$ 일 때 응력은 다음과 같이 주어지게 된다.

$$\sigma(t) = G'(\omega)\gamma(t) + \frac{G''(\omega)}{\omega} \dot{\gamma}(t) \quad (1)$$

여기서, $\dot{\gamma}(t)$ 는 변형률을 시간에 대해 미분한 변형률속도로 $\dot{\gamma}(t) = d\gamma/dt$ 이고 $G'(\omega)$ 와 $G''(\omega)$ 는 각각 물질의 탄성과 점성을 나타내는 저장탄성률(storage modulus)과 손실탄성률(loss modulus)로 모두 시간에 무관하고 주파수에만 의존하는 물질함수이다. 입력을 변형률 대신 응력으로 주는 경우 정상상태의 변형률 응답은 다음과 같이 표시된다.

$$\gamma(t) = J'(\omega)\sigma(t) - \frac{J''(\omega)}{\omega} \frac{d\sigma}{dt} \quad (2)$$

여기서, $J'(\omega)$ 는 탄성적인 거동을 나타내는 compliance이고 $J''(\omega)$ 는 점성적인 거동을 나타내는 compliance가 된다.

2.2 선형점탄성 이론의 기초

정적실험이건 동적실험이건 점탄성의 측정실험은 물질에 응력이나 변형률과 같은 자극을 주고 그로부터 각각 변형률이나 응력을 물질의 반응(응답)으로 측정하는 것이다. 실험 조건 또는 물질의 특성이 선형적이라 함은 자극의 크기에 비례해서 응답이 커진다는 것이다. 따라서 이러한 실험으로 얻는 탄성률이나 compliance는 모두 자극의 크기로 정규화한 것이기 때문에 자극의 크기에 무관하게 된다. 이러한 조건이 성립되는 조건하에서 측정한 점탄성은 선형점탄성이 된다. 이러한 선형점탄성에 대해서는 다양한 수학적 해석을 적용할 수 있다. 대표적인 예가 Boltzmann의 중첩원리이다. 변형률 $\gamma(t)$ 를 자극으로 하여 응력 $\sigma(t)$ 의 응답을 얻게 된다면 Boltzmann 중첩원리는 다음과 같이 표현된다.⁸

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^t G(t-\tau) \frac{d\gamma(\tau)}{d\tau} d\tau \quad (3)$$

반면에 물질에 응력으로 자극을 주고 변형률을 응답으로 측정하는 경우에는 다음이 된다.

$$\gamma(t) = \int_{-\infty}^t J(t-\tau) \frac{d\sigma(\tau)}{d\tau} d\tau \quad (4)$$

식 (3)에서 $G(t)$ 는 정적 실험인 응력완화 실험으로 얻는 완화탄성

률이고 식 (4)에서 $J(t)$ 는 정적 실험인 creep 실험으로부터 측정할 수 있는 완화 compliance이다. 인과의 원리에 의해서 그리고 물질의 안정성을 고려하면 항상

$$G(t) \begin{cases} \geq 0 & \text{for } t \geq 0 \\ = 0 & \text{for } t < 0 \end{cases} \quad \frac{dG}{dt} \leq 0 \quad (5)$$

$$J(t) \begin{cases} \geq 0 & \text{for } t \geq 0 \\ = 0 & \text{for } t < 0 \end{cases} \quad \frac{dJ}{dt} \geq 0 \quad (6)$$

이 성립되어야 한다.

중첩의 원리에 의해서 완화탄성률은 동적탄성률과 다음과 같은 관계를 가진다.

$$G'(\omega) = \omega \int_0^{\infty} G(t) \sin \omega t dt, \quad G''(\omega) = \omega \int_0^{\infty} G(t) \cos \omega t dt \quad (7)$$

완화탄성률의 라플라스 변환을 $\hat{G}(s)$ 라고 한다면 복소탄성률에 대해서 다음이 성립된다.

$$G^*(\omega) = i\omega \int_0^{\infty} G(t) \exp(-i\omega t) dt = \left[s\hat{G}(s) \right]_{s=i\omega} \quad (8)$$

물론 여기서 i 는 허수단위이며

$$G^*(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega) \quad (9)$$

이다. 후리에 변환의 성질을 이용하게 되면 동적탄성률로부터 완화탄성률을 계산할 수도 있게 된다.

$$G(t) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{G''(\omega)}{\omega} \sin \omega t d\omega = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{G'(\omega)}{\omega} \cos \omega t d\omega \quad (10)$$

동적 compliance와 동적탄성률 사이에는 복소수 표현을 사용하였을 때 다음과 같은 관계가 성립된다.

$$J^*(\omega) = \frac{1}{G^*(\omega)} \quad (11)$$

물론 여기서

$$J^*(\omega) = J'(\omega) - iJ''(\omega) \quad (12)$$

이며 따라서 다음이 성립된다.

$$J'(\omega) = \frac{G'(\omega)}{[G'(\omega)]^2 + [G''(\omega)]^2}, \quad J''(\omega) = \frac{G''(\omega)}{[G'(\omega)]^2 + [G''(\omega)]^2} \quad (13)$$

위의 결과들을 종합하게 되면 동적실험이나 정적실험 등으로 얻어지는 응답함수인 $G(t)$, $J(t)$, $G^*(\omega)$, $J^*(\omega)$ 들 중에 하나만 알게 되면 나머지는 위와 같은 관계식들을 이용하여 계산할 수 있다. 따

라서 어떤 방식의 실험으로 선형점탄성 결과를 얻느냐는 크게 중요하지 않게 된다.

2.3 시간-온도 중첩의 원리

선형점탄성은 시간(또는 주파수)의 함수이면서 동시에 온도의 함수이기도 하다. 그런데 여러 온도에서 측정된 고분자 용융체의 선형 점탄성 결과를 비교해 보면 다음과 같은 수학적 관계가 성립한다는 것을 알 수 있다.⁶

$$G(t, T) = G\left(\frac{t}{a_T}\right) \quad (14)$$

$$J(t, T) = J\left(\frac{t}{a_T}\right) \quad (15)$$

여기서 수평이동인자라고 부르는 a_T 는 온도의 함수로 다음과 같은 온도의존성이 있음이 알려졌다.

$$\log a_T = \frac{-c_1^\circ(T - T_{ref})}{c_2^\circ + T - T_{ref}} \quad (16)$$

식 (16)에서 T_{ref} 는 기준이 되는 온도로 실험자가 정할 수 있는 온도이며 c_1° 와 c_2° 는 양의 상수이다. 식 (16)의 WLF 방정식은 기준 온도를 고분자의 유리전이 온도로 정하게 되면 c_1° 와 c_2° 는 고분자의 종류에 상관없이 거의 일정한 값을 가진다는 것이 알려져 있다. 식 (14)와 (15)는 식 (7)과 (13)에 의해 다음을 의미하게 된다.

$$G'(\omega, T) = G'(a_T\omega), \quad G''(\omega, T) = G''(a_T\omega) \quad (17)$$

$$J'(\omega, T) = J'(a_T\omega), \quad J''(\omega, T) = J''(a_T\omega) \quad (18)$$

식 (14), (15), (17), (18)의 의미는 시간이나 주파수에 적절한 scale factor인 a_T 를 적용하게 되면 다른 온도의 데이터를 이용하여 보다 넓은 시간이나 주파수 영역에 대한 점탄성 거동을 확인할 수 있다는 것이다. 따라서 기준 온도보다 낮은 온도에서 측정된 데이터는 기준온도에서의 높은 주파수나 짧은 시간에서의 거동에 해당하고 기준온도보다 높은 온도에서 측정된 데이터는 기준온도에서 낮은 주파수나 긴 시간영역에서의 거동에 해당함을 의미하게 된다. 시간-온도 중첩의 원리를 사용하게 되면 또한 장기적인 물성의 예측도 가능하게 된다.

시간-온도 중첩의 원리는 순수한 고분자에 대해서는 잘 성립되지만 고분자 블렌드에 대해서는 계면에서의 완화거동이 고분자 덩어리에서의 완화거동과 다른 온도의존성을 가지게 되면 시간-온도 중첩원리는 성립되지 않게 된다. 블록 공중합체와 같이 측정하는 온도 범위 내에서 상전이가 있는 경우도 시간-온도 중첩의 원리는 성립되지 않는 것이 일반적이다. 블록 공중합체의 경우 order-disorder temperature 보다 높은 온도에 대해서는 시간-온도 중첩원리가 성립된다.⁹

실제 데이터를 시간-온도 중첩을 하게 되면 수평 이동인자만으로 완벽한 중첩을 얻지 못하는 경우가 많다. 순수한 고분자인 경우에도 온도에 따른 밀도변화에 의해 오차가 발생된다. 따라서 수직 이동인자도 고려하여야 된다. 즉, 기준온도와 다른 온도 사이에는 다

음과 같은 관계가 성립된다.

$$G'(\omega, T) = b_T G'(a_T\omega) \quad (19)$$

여기서 b_T 는 수직 이동인자이다. 순수한 고분자의 경우에는 $b_T \approx 1$ 로 수직 이동인자는 1에서 크게 벗어나지 않으므로 가로축을 저장탄성률의 로그로 세로축은 손실탄성률의 로그로 여러 온도에서 측정된 데이터의 그래프를 함께 그리게 되면 여러 온도에서 측정된 데이터들이 하나의 곡선상에 놓이게 된다. 이러한 작도법을 modified Cole-Cole plot이라고 부른다. 따라서 순수한 고분자에 대해서는 이동인자를 구하기 전에 modified Cole-Cole plot을 그려보면 실험이 잘 되었는지를 확인할 수 있게 된다. 만약 매우 높은 온도에서 측정된 열분해가 일어나거나 혹은 낮은 온도에서 균일한 용융이 얻어지지 못한다면 modified Cole-Cole plot은 중첩을 보이지 않게 된다. 무기물 충전제가 혼합된 고분자 복합체의 경우 무기물의 열팽창계수와 고분자의 열팽창계수 사이의 차이가 크기 때문에 순수한 고분자에 비해서 수직이동인자의 온도에 따른 변화폭이 상당히 커지게 된다. 이 경우 modified Cole-Cole plot은 중첩을 보이지 않고 각 온도의 데이터들은 마치 하나의 곡선을 구간별로 절단해서 수직으로 이동시킨 것과 같이 보이게 된다.

시간-온도 중첩의 master curve를 얻기 위한 수치적인 방법들이 개발되었지만¹⁰ 그러한 프로그램이 없을 때에도 시행착오적으로 데이터들을 이동시키며 master curve를 얻을 수 있다. 그런데 수평이동인자에 더불어 수직이동인자도 고려해야 한다면 시행착오적인 방법은 부정확해질 수 있다. 그러나 먼저 수직이동인자가 소거되는 $\log \tan \delta - \log \omega$ 의 작도법을 사용하여 수평이동인자를 구한 다음 $\log G' - \log a_T \omega$ 의 작도법으로부터 수직이동인자를 구하게 되면 sigmaplot이나 origin 등의 과학기술용 그래프 작성 프로그램만으로도 시간-온도 중첩을 정확하게 구현할 수 있게 된다.

2.4 점탄성 상수

탄성체나 점성유체와는 달리 고분자의 탄성률, compliance 및 점도는 상수가 아닌 시간이나 주파수의 함수가 된다. 따라서 고분자 물질의 점성이나 탄성을 대표할 수 있는 수치가 필요하게 된다. 이러한 점탄성 상수로는 영전단 점도(zero-shear viscosity) η_0 , 평형 compliance (equilibrium compliance or steady state compliance) J_e , 평균완화시간(mean relaxation time) $\bar{\lambda}$, 고원탄성률(plateau modulus) G_e 등이 있다. 이러한 점탄성 상수는 주파수가 매우 낮은 영역에서의 저장탄성률과 손실탄성률의 거동으로부터 구할 수 있는 물리량으로 분자량과 같은 고분자의 구조와 매우 밀접한 관계를 가진다. 또한 고원탄성률은 고무탄성의 분자이론과 연결하여 고분자의 엉킴 점 사이의 평균분자량인 엉킴 분자량(entanglement molecular weight) M_e 를 구할 수 있는 측정량이다. 또한 영전단 점도와 평형 compliance는 각각 제 1 임계분자량 M_c 와 제 2 임계분자량 M_c' 를 결정해 주는 측정량이다.⁷

식 (3)의 Boltzmann 중첩원리에 일정한 전단변형률 $d\gamma/dt = \dot{\gamma}_0$ 를 대입해 보자. 그러면 다음이 얻어진다.

$$\sigma(t) = \dot{\gamma}_0 \int_0^\infty G(t) dt \quad (20)$$

그러면 점도는 응력을 전단변형률로 나눈 것이므로

$$\eta_o = \int_0^{\infty} G(t) dt \quad (21)$$

이 얻어진다. 또한 식 (7)에서 매우 낮은 주파수에 대해서 $\sin \omega t \approx \omega t$, $\cos \omega t \approx 1$ 의 근사가 성립되므로 다음이 얻어진다.

$$G'(\omega) \approx \omega^2 \int_0^{\infty} t G(t) dt, \quad G''(\omega) \approx \omega \int_0^{\infty} G(t) dt \quad (22)$$

식 (22)와 (21)을 비교하면 영전단 점도는 동적실험으로부터 다음과 같이 얻어진다는 것을 알 수 있다.

$$\eta_o = \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{G''(\omega)}{\omega} \quad (23)$$

완화탄성률은 $t > 0$ 에 대해서 항상 $G(t) > 0$ 이므로 다음과 같이 평균완화시간을 정의할 수 있을 것이다.

$$\bar{\lambda} \equiv \frac{\int_0^{\infty} t G(t) dt}{\int_0^{\infty} G(t) dt} \quad (24)$$

그러면 식 (22)로부터 다음이 얻어짐은 당연하다.

$$\bar{\lambda} = \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{G'(\omega)}{\omega G''(\omega)} \quad (25)$$

점도의 차원은 탄성률의 차원에 시간을 곱한 것과 같고 compliance는 탄성률의 역수의 차원을 가지므로 평균완화시간과 영전단 점도로부터 다음과 같은 평형 compliance를 정의할 수 있다.

$$J_e \equiv \frac{\bar{\lambda}}{\eta_o} = \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{G'(\omega)}{[G''(\omega)]^2} \quad (26)$$

위의 결과들을 종합해 보면 점탄성 상수들은 모두 다음과 같은 완화탄성률의 시간에 대한 모멘트들의 조합으로 얻어짐을 알 수 있다.

$$I_n \equiv \int_0^{\infty} t^n G(t) dt \quad (n=0, 1, 2, \dots) \quad (27)$$

식 (27)에 식 (14)의 시간-온도 중첩의 원리를 적용하면 다음이 얻어진다.

$$I_n(T) = a_T^{n+1} I_n(T_{ref}) \quad (28)$$

따라서 영전단 점도는 기준온도에서의 영전단 점도에 수평이동인자 a_T 를 곱한 것과 같으므로 영전단 점도의 온도의존성은 a_T 와 동일함을 알 수 있고 평균완화시간도 a_T 와 같은 온도의존성을 가지나 J_e 는 온도의존성이 없음을 알 수 있게 된다. 하지만 이와 같은 결론은 수직이동인자가 온도에 무관하다는 가정으로부터 얻어진 것이므로 실제 실험결과와는 차이가 있을 수 있다. 순수한 고분자 용융체의

경우 $b_T \approx 1$ 이므로 이와 같은 결과는 높은 정밀도로 유효할 것이다.

고분자 용융체나 고분자 용액의 선형점탄성에 가장 많은 영향을 미치는 인자는 분자량과 사슬의 엉킴이다. 분자량분포가 매우 좁은 여러 분자량의 고분자 용융체에 대한 실험결과를 보면 영전단 점도는 분자량이 임계분자량 M_c 이하일 때는 분자량에 비례하나 그 이상이 될 경우에는 분자량의 3.4 제곱에 비례한다는 것이 다양한 고분자들에 대해서 알려졌다. 분자이론으로도 이러한 결과는 재확인되고 있다. 평형 compliance에 대한 실험도 이와 유사한 결과를 보여주는데 분자량이 제 2 임계분자량 M_c 보다 작을 때는 분자량에 비례하지만 그 이상의 분자량에 대해서는 무관한 결과가 실험으로 확인된다. 분자이론에 의하면 임계분자량 이상의 분자량에서는 사슬의 엉킴이 형성되어 점도가 급증하는 것으로 알려져 있다. 따라서 임계분자량은 사슬이 엉킴을 형성할 수 있는 최소의 분자량이라고 할 수 있다. 그런데 같은 고분자에 대해서 영전단 점도로 결정한 임계분자량과 평형 compliance로 결정한 임계분자량 사이에는 대략 $M_c \approx 3 M_c$ 의 관계가 얻어진다.⁶ 이에 대해서는 아직 확실한 결론은 없으나 실험 데이터를 살펴보면 영전단 점도는 분자량분포가 좁지 않아도 영전단 점도를 중앙평균 분자량의 함수로 볼 때 분자량분포가 좁은 시료와 분자량에 대한 의존성이 거의 일치하며 분자량분포가 좁은 시료들에 대한 데이터도 매우 좁은 산포도를 보인다. 즉 이론에 의한 곡선과 데이터들이 매우 잘 일치한다. 하지만 평형 compliance의 경우 분자량분포가 좁은 시료들에 대한 데이터는 $M = M_c$ 부근에서 넓은 산포도를 보인다. 그리고 J_e 는 식 (26)으로부터 알 수 있듯이 실험으로 구한 두 데이터의 비율로 얻어진다. 따라서 오차가 증폭될 수 있기 때문에 넓은 산포를 보인다고 할 수 있다.

고분자 사슬의 엉킴을 나타낼 수 있는 다른 척도로 엉킴분자량 M_e 을 생각할 수 있다. 엉킴분자량은 이웃한 두 엉킴 점 사이의 고분자 사슬의 평균적인 분자량이다. 따라서 고분자 사슬이 엉킴을 형성하려면 적어도 엉킴분자량의 두 배 이상의 분자량을 가져야 한다. 그러면 $M_c \approx 2M_e$ 의 관계가 성립되어야 한다. 하지만 문헌에서 구한 M_c 와 M_e 를 비교하면 이러한 관계에서 벗어나는 경우가 많이 있다. 엉킴분자량은 단분산성 고분자용융체의 분자량이 충분히 높을 경우 손실탄성률이 최소가 되는 주파수에서의 저장탄성률의 값으로 정의할 수 있는 고원탄성률로부터 고무의 분자이론을 이용하여 계산할 수 있는 것이다.¹¹ 즉,

$$G_e = \frac{\rho RT}{M_e} \quad (29)$$

로부터 구하는 것이다. 분자량이 매우 높아서 사슬당 엉킴의 수가 10개 이상인 분자량분포가 매우 좁은 고분자량의 시료에서나 명확한 손실탄성률의 극소를 관찰할 수 있기 때문에 식 (29)를 이용하여 엉킴분자량을 구하는 것은 쉬운 일이 아니다. 임계분자량과 엉킴분자량의 측정과 관련해서는 이후에 논의하기로 한다.

지금까지 소개한 점탄성 상수들을 정리해 보면 점성을 대표하는 영전단 점도 η_o , 탄성을 대표하는 평형 compliance J_e 와 고원탄성률 G_o , 그리고 평균완화시간 $\bar{\lambda}$ 이다. 고원탄성률을 제외한 η_o , J_e , $\bar{\lambda}$ 는 모두 동적점탄성의 저주파수 영역 데이터로부터 구할 수 있는 것이다. 이러한 저주파수 영역을 종말영역 (terminal zone) 또는 흐름영역 (flow region)이라고 부른다. 이 세 점탄성 상수는 분자량에 크게

의존하는데 특히 영전단 점도의 분자량 의존성이 나머지 둘에 비하여 실험오차의 영향을 가장 적게 받는 편이다. 임계분자량 이상에서 측정된 평균 compliance의 역수는 고원탄성률에 가까운 값을 보인다. 따라서 임계분자량 이상의 분자량 분포가 매우 좁은 고분자 용액체에 대해서는 다음과 같은 점탄성 상수들 사이의 관계가 근사적으로 성립된다.

$$\eta_o \approx G_e \bar{\lambda}, \quad G_e \approx \frac{1}{J_e} \quad (30)$$

2.5 완화시간분포

일반적으로 고분자 용액체의 선형점탄성 거동은 분자량과 같이 단일한 값을 가지는 것이 아니라 어떤 분포를 가진다. 대표적인 것이 완화시간분포이다. 완화시간분포란 선형점탄성이 여러 개의 Maxwell model들이 병렬로 연결된 것으로 간주할 수 있다는 개념에서 유래된 것으로 완화시간분포는 실험으로 직접 측정될 수 없는 것이다. 완화시간분포는 단지 잘 발달된 선형점탄성의 현상학적 이론에 의해서 완화탄성률 $G(t)$ 나 동적 점탄성률인 $G'(\omega)$ 또는 $G''(\omega)$ 의 데이터로부터 수치적인 방법을 통하여 계산으로 얻을 수 있다.

완화시간분포를 알게 되면 다음과 같은 관계식으로부터 완화탄성률과 동적 점탄성률이 얻어질 수 있다.

$$G(t) = \int_0^{\infty} H(\lambda) e^{-t/\lambda} d\lambda \quad (31a)$$

$$G'(\omega) = \int_0^{\infty} H(\lambda) \frac{(\lambda \omega)^2}{1 + (\lambda \omega)^2} d\lambda, \quad G''(\omega) = \int_0^{\infty} H(\lambda) \frac{\lambda \omega}{1 + (\lambda \omega)^2} d\lambda \quad (31b)$$

(31)은 완화시간이 연속적으로 분포하는 것을 가정한 것이나 분자이론 등에 의해서 얻어지는 것은 이산적인 완화분포이다. 이 경우 완화탄성률과 동적 점탄성률은 다음과 같이 얻어진다.

$$G(t) = \sum_{k=1}^N G_k e^{-t/\lambda_k} \quad (32a)$$

$$G'(\omega) = \sum_{k=1}^N G_k \frac{(\lambda_k \omega)^2}{1 + (\lambda_k \omega)^2}, \quad G''(\omega) = \sum_{k=1}^N G_k \frac{\lambda_k \omega}{1 + (\lambda_k \omega)^2}, \quad (32b)$$

따라서 연속완화시간 분포는 식 (31)의 적분방정식을 풀어서 $H(\lambda)$ 를 구하는 것이고 이산완화시간 분포는 식 (32)에 대해서 $\{G_k\}$ 와 $\{\lambda_k\}$ 를 구하는 것이다. 그런데 완화시간분포를 구하는 것은 연속형이건 이산형이건 ill-posed problem으로 데이터의 약간의 오차로 큰 차이가 나는 결과가 얻어지는 문제이다.¹² 따라서 완화시간분포의 결정은 단순한 비선형회귀분석으로는 구할 수 없는 것이 일반적이다. 그래서 컴퓨터가 발달되기 전에는 근사적인 방법들이 사용되었으나 수치해법이 발달된 요즘은 regularization(RE),^{13,14} Padé-Laplace(PL),^{15,16} simulated annealing(SA),¹⁷ nonlinear iteration(NI) 등의¹⁸ 방법들이 개발되었다.

연속형 완화시간분포를 구하는 것보다 이산형 완화시간 분포를 구하는 것이 더 어려운 문제인데, 왜냐하면 이산형의 경우에는 과연 몇 개의 Maxwell mode로 점탄성 데이터가 기술될 것이냐를 결정해

야 하기 때문이다. RE와 NI는 연속형 완화시간분포를 구할 수 있는 방법이지만 Maxwell mode의 개수 N 과 이산 완화시간 $\{\lambda_k\}$ 을 결정할 수는 없다. RE와 NI 모두는 N 과 $\{\lambda_k\}$ 이 주어지면 이에 해당하는 $\{G_k\}$ 를 초기조건에 무관하게 구해줄 수는 있다. SA는 일종의 고효율 비선형 회귀분석이라고 할 수 있다. 이 방법은 N 을 바꾸어가며 sum of square error(SSE)가 더 이상 감소하지 않게 되는 N 값을 Maxwell mode의 개수로 정하는 방법이기 때문에 수학적 원리를 이용하여 N 을 결정하는 PL에 비해 단점을 가지지만 PL 보다는 데이터의 주파수나 시간범위에 대한 구속 없이 정확하게 이산형 완화시간 분포를 결정해 주는 장점을 가지고 있다.

2.6 영킴분자량

영킴분자량은 고분자 점탄성의 분자량에 대한 scaling, 고분자용액을 이용한 coating 공정이나 전기방사, gel spinning 등에서 분자량과 농도의 scaling에 매우 중요한 역할을 한다. 또한 고분자의 연신거동을 해석하기 위해서도 필요한 물질상수이다.

영킴분자량을 측정하는 방법은 광산란법을 이용한 방법과 고원탄성률을 측정하는 방법, 고분자용액의 상대점도를 측정하여 영킴 농도를 이용하는 방법과 임계분자량을 이용하는 방법이 있을 수 있다.

먼저 광산란법을 이용한 방법은 고분자 사슬 하나가 차지하는 부피 안에 적어도 두 개 이상의 사슬이 존재할 수 있는 분자량이 영킴분자량이라는 가정으로부터 유도한 다음의 식을 이용하는 방법이다.¹¹

$$M_e = \frac{m_o^3}{B^2 C_{\infty}^3 l_o^6 N_A^2 \rho^2} \quad (33)$$

여기서 m_o 단량체의 분자량, C_{∞} 는 θ -condition에서의 characteristic ratio, l_o 는 단량체의 길이, N_A 는 아보가드로의 수, ρ 는 고분자의 밀도, B 는 고분자 사슬에 대한 형태계수로 고분자의 종류에 무관한 상수이다. 상수 B 는 다양한 고분자들에 대한 packing ratio의 세계 곱과 고원탄성률 사이의 관계로부터 얻어지는 값으로 온도의 함수이다.

가장 원초적인 방법은 식 (29)를 이용하는 방법인데 실험 데이터로부터 고원탄성률을 구하는 방법은 다음과 같은 적분식

$$G_e = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{G''(\omega)}{\omega} d\omega \quad (34)$$

을 이용하는 방법과 손실탄성률의 극소점에서의 저장탄성률로 구하는 방법이다. 두 방법 모두 실험 데이터는 영킴분자량의 수십 배 이상의 분자량을 가지는 분자량분포가 매우 좁은 시료로 측정된 것이어야 한다. 식 (34)의 적분은 single mode Maxwell model에 대한 계산결과를 바탕으로 하여 구한 것으로 적분하는 주파수 영역은 적어도 Rouse mode가 시작되는 주파수 영역까지 포함하여야 한다.

분자량이 매우 높은 단분산성 고분자 용액을 다양한 농도로 θ -condition에서 상대점도를 측정하게 되면 상대점도는 농도에 대해서 다음과 같은 함수관계를 보이는 것이 알려졌다.¹

$$\eta \propto \begin{cases} c & c < c^* \\ c^2 & c^* \leq c < c_e \\ c^{14/3} & c \geq c_e \end{cases} \quad (35)$$

여기서 c^* 는 겹침농도(overlap concentration), c_e 는 엉킴농도(entanglement concentration)이다. 용액의 상태가 θ -condition 이 아니더라도 상대점도는 식 (35)와 유사한 거동을 보인다. 즉 가로축을 농도의 로그, 세로축을 상대점도의 로그로 그래프를 그리게 되면 두 개의 꺾임 점이 있는 세 직선의 조합이 보이게 된다. 물론 고분자의 분자량은 엉킴분자량의 수십배 이상이 되어야 명확한 직선들이 보이게 되고 분자량이 낮으면 명확한 직선관계를 보기 어려워 엉킴분자량을 정하기 어렵게 된다. 용액의 점도는 용제의 점도에 비해서 매우 높기 때문에 상대점도 대신 용액의 영전단 점도를 사용하여도 된다. 겹침농도는 분자량과 다음의 관계를 가진다.

$$c^* = \left(\frac{\sqrt{6}}{C_{\infty} l_o} \right)^3 \frac{m_e}{N_A} \left(\frac{M}{m_o} \right)^{1-3\nu} \quad (36)$$

여기서 M 은 고분자의 분자량이고 지수 ν 는 θ -solvent에서는 1/2, good solvent에 대해서는 $\nu \approx 0.588$ 의 값을 가진다. 엉킴농도는

$$c_e = \begin{cases} \rho \left(\frac{M_e}{M} \right)^{3\nu-1} & \text{for good solvent} \\ \rho \left(\frac{M_e}{M} \right)^{3/4} & \text{for } \theta\text{-solvent} \end{cases} \quad (37)$$

의 관계를 보인다. 여기서 농도 c 의 단위는 g/cc이다. 그런데 $3\nu - 1 \approx 0.764 \approx 3/4$ 이므로 엉킴농도는 분자량과 용액의 밀도를 알 경우 solvent의 종류에 관계없이 영전단 점도의 측정으로 엉킴분자량을 측정할 수 있게 된다. 이 경우 분자량만 충분히 높다면 poly-disperse index가 2정도 되는 시료로도 충분히 엉킴분자량을 이 방법으로 구할 수 있다.

Cho 등은⁷ 분자량이 임계분자량보다 큰 서너 개의 단분산성 고분자 시료의 손실탄성률의 극대와 극소에서의 주파수의 분자량 의존도로부터 임계분자량을 구하는 방법으로 이렇게 구한 임계분자량은 영전단 점도로 구한 임계분자량에 비해서 엉킴분자량의 두 배에 더 가까운 값이 얻어짐을 알 수 있다. 단분산성 고분자의 손실탄성계수는 극대와 극소를 고무영역(rubbery region)에서 보이는 것이 일반적인데 각각 극대와 극소에서의 주파수를 ω_{max} 와 ω_{min} 라고 하면 이 주파수들은 모두 다음과 같은 분자량의 함수이다.

$$\omega_{max} \propto M^\alpha, \quad \omega_{min} \propto M^\beta \quad (38)$$

여기서 α 와 β 는 고분자의 종류에 상관없는 상수이다. 그런데 분자량이 임계분자량에 가깝게 감소하게 되면 ω_{max} 와 ω_{min} 의 간격은 좁아져서 결국에 분자량이 임계분자량일 때 같게 된다. 따라서 분자량이 임계분자량보다 높은 고분자 시료들에 대해서 ω_{max} 와 ω_{min} 를 측정하고 분자량에 대해서 외삽하여 두 주파수의 분자량의존성이 일치하는 분자량을 임계분자량이라고 할 수 있다. 따라서 식 (38)은 $M > M_c$ 에 대해서 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\omega_{max} = \omega_e \left(\frac{M}{M_c} \right)^\alpha, \quad \omega_{min} = \omega_e \left(\frac{M}{M_c} \right)^\beta \quad (39)$$

여기서 ω_e 는 고분자 사슬이 처음으로 엉킴의 영향을 느끼게 되는 주파수라고 할 수 있고 이는 고분자의 종류에 따라 다른 값을 가지는 물질상수라고 할 수 있다. 임계분자량과 마찬가지로 ω_e 도 데이터의 회귀분석으로부터 구할 수 있다.

Cho 등은⁷ 이와 같이 구한 임계분자량이 PS, PMMA, PBD의 세 고분자에 대해서 $M_c = 2M_e$ 의 관계가 명확하게 성립됨을 알 수 있었다. 이 방법은 영전단 점도를 이용한 임계분자량 결정방법에 비해서 더 적은 종류의 시료로 더 정확한 결과를 준다고 할 수 있다.

2.7 분자량분포

현대의 고분자 이론은 분자량분포가 매우 좁은 선형 고분자의 선형 점탄성을 아무런 adjustable parameter 없이 단지 고원탄성률 G_e 과 Kuhn's segment의 완화시간 τ_e 만을 가지고 정량적으로 기술할 수 있는 수준까지 발달되었다. 이는 고분자의 선형점탄성은 자세한 화학적 구조보다는 단량체들의 연결상태에 좌우되기 때문이다. 따라서 G_e 와 τ_e 가 주어지면 그 고분자의 분자량에 따른 완화탄성률을 계산할 수 있게 된다.^{3,4}

그런데 일반적으로 합성된 고분자는 분자량분포를 가진다. 분자량 분포를 가지는 고분자 시료는 단분산성 고분자시료들의 혼합체라고 할 수 있으며 분자량 분포는 이러한 단분산성 고분자들의 분자량에 따른 성분비의 분포라고 할 수 있다. 따라서 단분산성 고분자의 선형 점탄성 함수로부터 분자량분포를 이용하여 분자량분포를 가지는 고분자 시료의 선형점탄성 함수를 계산할 수 있는 방법에 대한 연구가 진행되어왔다. 대표적인 이론으로 double reptation을¹⁹ 이용한 것과 temporary network의²⁰ detailed balance를 이용한 것이 있는데 우연히도 이 두 이론은 같은 결과식으로 표현된다. 분자량이 M_w 인 단분산성 고분자의 완화탄성률을 $G(t, M_w)$ 라고 하고 그 함량을 중량분율로 $f(M_w)$ 라고 표시한다면 분자량분포가 $f(M)$ 인 고분자시료의 완화탄성률 $G_B(t)$ 은 다음과 같이 계산된다.

$$\sqrt{G_B(t)} = \sum_{\alpha=1} f(M_\alpha) \sqrt{G(t, M_\alpha)} \quad (40)$$

식 (40)을 뒤집어 생각해 보면 다분산성 고분자용융체의 완화탄성률을 측정하고 이론으로 알 수 있는 단분산성 시료에 대한 완화탄성률을 이용해 식 (40)을 $f(M_w)$ 에 대해서 풀게 되면 분자량분포를 알게 된다는 것이다. 연속적인 분자량분포를 생각한다면 식 (40)은 다음이 된다.

$$\sqrt{G_B(t)} = \int_0^\infty f(M) \sqrt{G(t, M)} dM \quad (41)$$

식 (41)은 $f(M)$ 을 미지함수로 하는 적분방정식으로 쉽게 풀 수 있는 것은 아니지만 많은 수치해법이 개발되어 있기 때문에 주어진 실험 데이터 $G_B(t)$ 로부터 $f(M)$ 을 구하는 것은 이론적으로는 가능하다.

점탄성 데이터로부터 분자량분포를 구하는 것은 불소수지와 같이 용액화하기 힘든 시료의 분자량 측정에 매우 유용한 것이다. 완화탄성률 대신에 점도를 이용한 분자량분포의 결정방법 등 다양한 수치적인 방법들이 개발되었다.

3. 결론

선형점탄성의 측정은 매우 간편한 측정방법 중의 하나이지만 얻어진 데이터로부터 유용한 정보를 얻어내기 위해서는 선형점탄성 이론을 이용한 데이터의 가공이 필요하게 된다. 이러한 데이터 처리는 상당한 수준의 수학적인 문제이기에 본 총설에서 소개하였다. 본 총설에서 소개한 내용들은 실험 연구자가 선형 점탄성 측정결과를 유용하게 사용할 수 있도록 구성되었다.

참고문헌

1. M. Rubinstein and R. Colby, *Polymer Physics*, Oxford University Press, 2003.
2. K. S. Cho, K. H. Ahn, and S. J. Lee, *J. Polym. Sci.; Part B: Polym. Phys.*, **42**, 2730 (2004).
3. S. T. Milner and T. C. B. McLeish, *Macromolecules*, **30**, 2159 (1977).
4. C. Pattamaprom, R. G. Larson, and T. J. V. Dyke, *Rheol. Acta*, **39**, 517 (2000).
5. R. G. Larson, *Macromolecules*, **34**, 4556 (2000).
6. J. D. Ferry, *Viscoelastic Properties of Polymer*, Wiley, 1980.
7. K. S. Cho, K. H. Ahn, and S. J. Lee, *J. Polym. Sci.; Part B: Polym. Phys.*, **42**, 2724 (2004).
8. 김상용, 고분자 물리학, 서울대학교 출판부 (1986).
9. J. K. Kim, *Polymer Science & Technology*, **5**, 309 (1994).
10. J. Honerkamp and J. Weese, *Rheol. Acta*, **32**, 57 (1993).
11. L. J. Fetters, D. J. Lohse, D. Richter, T. A. Witten, and A. Zirkel, *Macromolecules*, **27**, 4639 (1994).
12. J. Honerkamp, *Rheol. Acta*, **28**, 363 (1989).
13. J. Honerkamp and J. Weese, *Macromolecules*, **22**, 4372 (1989).
14. T. Roths, D. Maier, C. Friedrich, M. Marth, and J. Honerkamp, *Rheol. Acta*, **39**, 163 (2000).
15. R. Fulchiron, V. Verney, P. Cassagnau, A. Michel, P. Levoir and J. Aubard, *J. Rheol.*, **37**, 17 (1993).
16. M. Simhambhatla and A. I. Leonov, *Rheol. Acta*, **32**, 589 (1993).
17. E. A. Jensen, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **107**, 1 (2002).
18. K. S. Cho, K. H. Ahn, and S. J. Lee, *J. Soc. Rheol. Japan*, **32**, 139 (2004).
19. J. des Cloizeaux, *J. Europhys. Lett.*, **5**, 437 (1988).
20. C. Tsenoglou, *Macromolecules*, **24**, 1762 (1991).