

유변물성을 이용한 고분자 물질의 분석

※ 한국고분자학회 홈페이지에서는 본 총설을 color page로 열람할 수 있습니다.

Characterization of Polymeric Materials with Rheological Properties

송형용 · 현 규 | Hyeong Yong Song · Kyu Hyun

School of Chemical and Biomolecular Engineering, Pusan National University,
2, Busandaehak-ro, 63 beon-gil, Geumjeong-gu, Busan 46241, Korea
E-mail: kyuhyun@pusan.ac.kr

1. 서론

유변학은 물질의 변형(deformation)과 응력(stress)을 다루는 학문이다. 물질이 유동과 변형을 거칠 때 나타내는 독특한 성질이 바로 그 물질의 유변물성이다. 유변학에서 주로 대상으로 하고 있는 물질들은 플라스틱, 합성섬유, 고무, 접착제, 도료, 잉크, 화장품 등이 있으며, 최근에는 새로운 산업적 기술에 대한 요구에 맞춰서 더욱 더 복잡한 “복합유체(complex fluids)”들이 생겨나고 있다. 예를 들어 최근에 관심이 고조되고 있는 에너지 소재인 2차 전지는 유기물과 무기물이 혼합되어 있는 매우 복잡한 구조를 가지는 입자계 유체(현탁액, suspension)를 이용하여 만들어진다. 현탁액은 특히나 비선형 유동하에서 특이한 유변물성을 보이는 것으로 알려져 최근에 많은 연구가 이루어지고 있다. 하지만 유변학에서 가장 많은 연구가 이루어진 분야는 고분자 유변학이다. 플라스틱, 엘라스토머, 필름, 섬유 등은 고분자 용융체나 용액으로부터 복잡한 형태의 유동과 변형을 거쳐 제품으로 성형 가공되므로 유변물성은 가공공정에서 꼭 필요한 물성이라고 할 수 있다. 하지만, 최근에는 유변물성이 가공공정을 해석하는 용도 이외에도 고분자 물질 자체를 분석하는 데에도 아주 유용하게 사용되고 있다. 일반적으로 유변물성 측정방법은 변형(또는 응력)을 가하여 나타나는 응력(또는 변형)을 측정하여 물질함수(또는 유변물성)를 얻는 것을 말한다. 따라서 유변물성 측정방법은 유동의 종류에 따라 다양한 방법이 존재한다. 유동에는 전단유동(shear flow)과 신장유동(elongational flow)이 존재하고, 전단유동에도 정상상태의 유동과 비정상상태의 유동이 있다. 이러한 유동종류에 따라서 다양한 실험방법이 존재하고 거기에 따른 여러 가지 물질함수도 존재한다. 다양한 종류의 유동을 구현하여 유변물성을 측정하는 장비를 레오미터(rheometer)라고 하는데 본 총설에서는 여러 종류의 레오미터중 회전형 레오미터(rotational rheometer)를 소개하려고 한다. 그리고 가장 많이 사용하는 유동과 유변물성을 소개하고 이를 고분자 물질을 분석하는데 어떻게 응용하는지 소개하려고 한다.

2. 본론

2.1 회전형 레오미터(Rotational Rheometer)

회전형 레오미터는 회전을 이용하여 다양한 유동(또는 응력)을 제어하는 레오미터이다. 대부분의 고분자 물질은 회전형 레오미터를 이용하여 많은 분석을 한다. 회전형 레오미터는 구동방식에 따라 변형제어(stain-

Author



송형용

2014 부산대학교 화공생명공학부 (학사)
2014-현재 부산대학교 화학공학 · 고분자공학과 (박사과정)



현 규

1998 서울대학교 화학공학과 (학사)
2000 서울대학교 화학공학과 (석사)
2005 서울대학교 화학공학과 (박사)
2006-2007 막스플랑크연구소 (Post-Doc.)
2007-2008 칼스루에 대학교 (Post-Doc.)
2008-2010 독일전자가속기 연구소 연구원
2010-현재 부산대학교 화공생명공학부 부교수

controlled) 레오미터와 응력제어(stress-controlled) 레오미터로 분류할 수 있다. 변형제어 레오미터는 변형(또는 유동)을 주는 모터와 그때 발생하는 응력을 측정하는 트랜듀서로 구성되어 있고, 응력제어 레오미터는 한부분(대부분 위쪽)에서 응력을 주고 변형을 동시에 측정한다(그림 1). 각각의 장단점이 있으나, 이후의 유변물성 부분에서 간단하게 소개할 예정이다.

2.2 지오미터리(Geometry)

회전형 레오미터는 다양한 지오미터리를 이용하여 아주 낮은 점도(예를 들면, 물 $\approx 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$)에서부터 아주 높은 점도(고분자 용융체, 대략 $10^3 \sim 10^5 \text{ Pa}\cdot\text{s}$)까지 다양한 고분자

물질의 유변물성을 측정할 수 있다. 주로 고분자 용액과 용융체의 경우 그림 2a의 plate-plate(PP or parallel plate)나 그림 2b의 cone-plate(CP)를 많이 사용한다. 그리고 아주 묽은 용액의 경우 그림 2c의 cup-bob(Couette cell)을 이용한다. 고무나 고체 물질의 경우 그림 2e의 torsion bar를 이용한다. 그림 2d의 extensional cell은 다른 지오미터리와 달리 신장유동을 구현할 수 있다. 지오미터리를 이용하여 고무와 고체 실험도 진행할 수 있으며, 전단유동과 신장유동을 선택할 수 있다. 그러므로 측정하고자 하는 고분자 물질에 따라 적절한 지오미터리를 선택하는 것이 중요하다. 간단하게 지오미터리를 측정물질에 따라 구분하여 보았다(그림 3). 그림 3의 경우는 예시일 뿐, 측정 목적에 따라 다른 지오미터리를 사용할

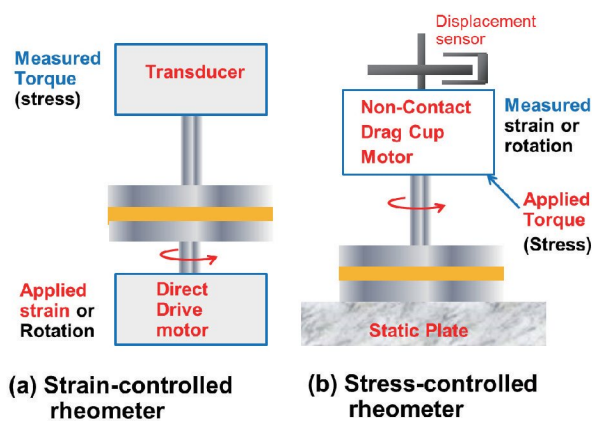


그림 1. 두 종류의 회전형 레오미터 개략도: (a) 변형제어 레오미터, (b) 응력제어 레오미터.

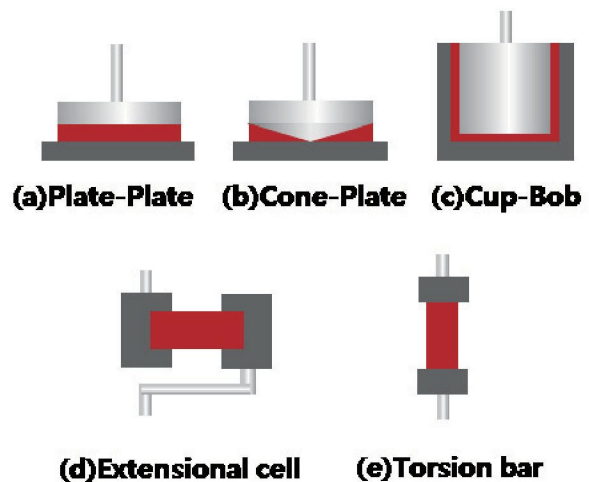


그림 2. 여러 종류의 지오미터리: (a) plate-plate, (b) cone-plate, (c) cup-bob(or Couette cell), (d) Extensional cell, (e) torsion bar, 붉은색은 측정샘플.

Low viscosity liquids	Visco-elastic liquids	Polymer Melts	Paste-like materials	Gel-like materials	Soft solids (Rubber)	Reactive systems	Solids

그림 3. 물질 종류에 따른 지오미터리 선택에 대한 예시.

수 있다. 예를 들면 온도에 따라 졸-겔 변이를 하는 하이드로젤(hydrogel)의 경우 cup-bob 지오미터리가 졸-겔 변이를 잘 나타내는 경우도 있다. 하지만 plate-plate 지오미터리가 다양한 고분자 물질(고분자 용액, 용융체, 블렌드, 나노복합체, 하이드로젤)에 가장 널리 사용되는 지오미터리라고 할 수 있다.

2.2.1 PP와 CP 비교

일반적으로 전단유동을 이용한 고분자 물질의 유변물성은 PP와 CP 지오미터리를 이용하여 가장 많이 측정된다. PP와 CP를 이용한 전단율과 전단응력은 표 1에 계산되어 있다.¹ CP의 경우 전단율이 평판의 반지름에 상관없이 일정하게 측정된다는 장점 때문에 가장 정확한 유변물성 값을 제공한다. PP의 경우 평판의 가장자리에서 가장 큰 전단율을 주게 된다. 즉 평판 내부(중심에서는 전단율이 0)와 외부에서 전단율의 차이가 난다는 단점이 있다. 예를 들면 고분자 공중합체(block copolymer)의 경우 가해지는 전단율에 따라서 다양한 내부구조를 가지는데 PP의 경우 내부와 외부의 전단율이 다르므로 다른 내부구조를 보이는 경우도 있다. 또한 낮은 점도의 매트릭스에 입자가 있는 경우 전단율의 차이에 의

표 1. plate-plate(PP)와 cone-plate(CP) 지오미터리 계산식. T 는 토크, Ω 는 각속도, R 은 지름, h 는 두 평판사이의 간격 그리고 θ 는 콘의 각도¹

	Plate-Plate(PP)	Cone-Plate (CP)
토크 (Torque)	$T = \frac{\pi\Omega\eta R^4}{2h}$	$T = \frac{2\pi\Omega\eta R^3}{3 \tan \theta}$
전단응력 (Stress)	$\sigma = \frac{T}{2\pi R^3} \left[3 + \frac{d \ln T}{d \ln \dot{\gamma}_R} \right]$	$\sigma = \frac{3T}{2\pi R^3}$
전단율 (Shear Rate)	$\dot{\gamma}_R = \frac{\Omega R}{h}$	$\dot{\gamma} = \frac{\Omega}{\tan \theta}$

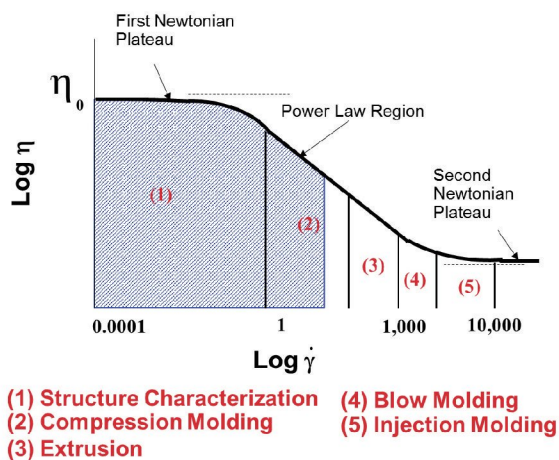


그림 4. 일반적인 고분자 용융체의 점도 곡선. 다양한 고분자 가공공정에 필요한 점도곡선.

한 입자 움직임(particle migration)도 있을 수 있다. 하지만 높은 점도의 고분자 용융체를 측정하는 경우 콘이 용융체를 파고 들어가야 하기 때문에 샘플 로딩 시간이 길어지고 온도를 바꿀 경우, 콘이 있는 평판과 아래 평판이 접촉하는 문제가 있기 때문에 PP를 이용한 실험이 더 유용한 경우가 많다. 또한 선행변형에서 구해지는 유변물성의 경우 PP와 CP가 큰 차이를 주지 않는다는 것이 알려져 있다. 그리고 PP 지오미터리의 경우 두 평판 사이의 간격(h)과 반지름을 조정하여 다양한 영역의 전단율과 변형을 구현할 수 있다는 장점이 있다(표 1, CP는 조정할 수 없음). 레오미터의 최소토크와 최대토크값은 정해져 있다. 하지만 토크의 경우 반지름과 관련 있기 때문에 낮은 점도를 갖는 물질은 큰 반지름을 갖는 평판(40 mm나 50 mm)을 사용하고 높은 점도를 갖는 물질은 작은 반지름(8 mm나 13 mm)을 사용하면 다양한 점도의 물질을 측정할 수 있다.

2.3 물질함수(유변물성)

2.3.1 정상상태 전단실험

일정한 전단율(shear rate, $\dot{\gamma}$)을 주고 전단응력(τ)이 정상 상태에 도달할 때까지 측정한다. 그리고 전단응력을 전단율로 나누어 주게 되면 물질 함수인 점도($\eta = \tau / \dot{\gamma}$)를 구할 수 있다. 전단율이 변하더라도 점도가 일정한 경우를 뉴턴유체(Newtonian fluid)라고 하고 점도가 전단율($\dot{\gamma}$)의 함수가 되는 경우를 비뉴턴유체(non-Newtonian fluid)라고 한다. 비뉴턴유체의 경우 전단방향 이외에도 응력이 존재하게 되는데 이를 수직응력이라고 한다. 고분자 물질의 경우 수직응력을 보이는 것이 일반적이고 가공공정에서도 중요한 유변물성 중 하나이다. 하지만 본 총설에서는 설명을 생략하기로 한다. 자세한 내용은 다양한 유변학 관련 책들을 살펴보기 바란다. 그림 4에 일반적인 고분자 용융체(또는 진한 용액)의 점도곡선을 전단율에 따라 나타내었다. 일반적으로 다양한 전단율에 대해서 점도를 측정한 후 전단율에 대하여 다시 나타낸다. 회전형 레오미터의 경우 그림 4의 영역(1)과 영역(2)의

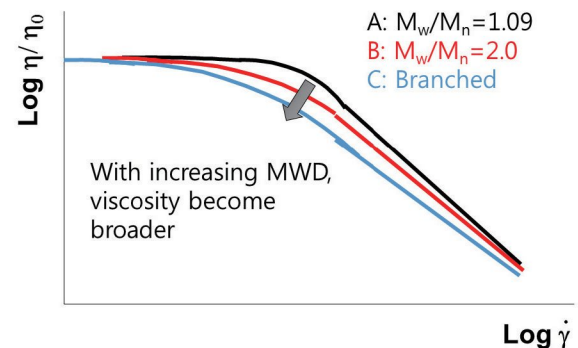


그림 5. 분자량 분포와 가지가 점도곡선에 미치는 영향.

일부분을 측정할 수 있다(그림 4의 빗금 부분). 회전형 레오미터의 경우 높은 전단율에서 점도측정이 어렵다는 단점이 있다. 고분자 용융체의 경우 고분자사슬이 큰 전단율에서 전단방향으로 배열을 하기 때문에 강한 전단박화(shear thinning) 현상을 나타낸다. 이러한 전단박화현상 때문에 고분자가 다른 물질보다 가공하기가 쉽다(가공조건에서 급격한 점도 감소는 응력감소를 동반하기 때문이다. 이는 결국 가공공정에서는 높은 힘 또는 에너지가 필요하지 않다는 것을 의미한다).

고분자 용융체의 경우 분자량 분포가 커질수록 점도 곡선이 넓어진다. 또한 가지형 고분자에서도 이러한 현상을 확인할 수 있다(그림 5). 따라서 고분자 가공에서 단분산성 고분자보다는 분자량이 넓거나 가지형 고분자가 가공에 유리하다. 하지만 가지형 고분자가 고분자의 큰 특징 중 하나인 비등방성을 잃어 버리는 경우 전단박화 현상은 없어진다. 예를 들어 그림 6에서 덴드리머(dendrimer)형 고분자는 구조적으로 등방성이 있기 때문에 전단박화는 없어지고 뉴턴유체 거동을 보인다. 이렇듯 유변물성은 고분자의 형태(토폴로지, topology)에 민감하게 반응한다. 실제로 정상상태 점도는 고

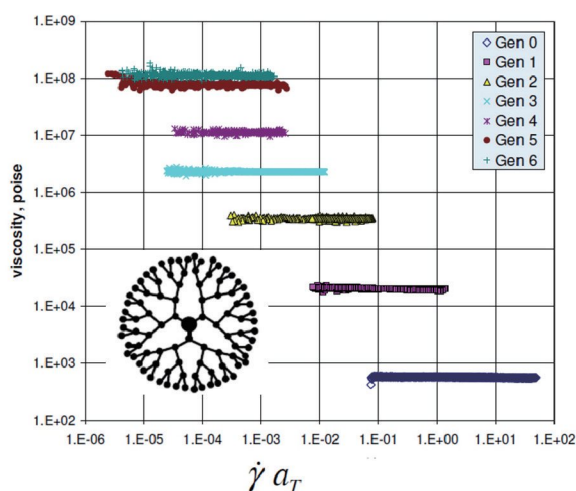


그림 6. 덴드리머형 고분자의 점도 곡선.

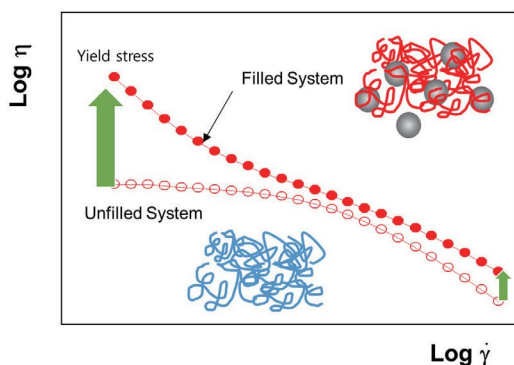


그림 7. 고분자 용융체와 입자가 첨가된 고분자 나노복합체의 점도 곡선.

분자 가공을 연구할 때 중요하게 사용되는 물성이다. 하지만 고분자물질을 구조적으로 분석하기 위해서는 이후 소개될 진동유동하에서의 유변물성이 더욱 더 중요하다.

고분자 복합체는 고분자 용융체 못지 않게 그 쓰임이 많다. 일반적으로 고분자 용융체에 입자를 첨가하게 되면(첨가되는 입자의 종류, 입자의 크기, 입자의 분산정도 등 많은 변수가 존재함에도 불구하고), 점도 값은 크게 증가한다. 특히 잘 분산된 나노입자가 있는 경우 낮은 전단율의 점도가 크게 증가하게 되고 큰 항복응력을 보이게 된다(그림 7). 고분자 복합체의 경우에도 진동유동에서 얻어지는 유변물성이 나노복합체를 분석하는데 중요하게 사용된다.

현탁액은 고분자 나노복합체처럼 입자가 들어가지만, 고분자 나노복합체와 다르게 매트릭스의 점도가 많이 낮고 입자의 양이 많기 때문에 고분자 복합체와 다른 거동을 보인다. 일반적인 현탁액의 점도거동은 그림 8과 같다. 특히나 현탁액의 경우 전단담화(shear thickening)가 일반적인 고분자 물질과 가장 다른 특징이라고 볼 수 있다. 최근 각광받는 2차 전지는 현탁액(유기물과 무기물의 혼합물질)을 가공해서 제조되는데 현탁액의 전단담화가 가공공정에 큰 영향을 미친다. 고분자 용융체와는 반대로 높은 전단율에서 점도의 증가로 가공이 힘들어진다. 고분자 복합체와 마찬가지로 입자의 종류, 농도, 분산도, 크기, 매트릭스의 종류가 전단담화에 큰 영향을 주는 변수라고 할 수 있다.

위와 같이 정상상태에서 점도 곡선은 고분자 물질을 분석하는데 가장 기본적이고 중요한 역할을 한다고 볼 수 있다. 하지만 전단율이 커질 경우(변형이 커지는 경우), 회전형 레오미터는 샘플이 지오메트리를 빠져 나간단던지 또는 2차 유동이 발생하는 등 측정에 문제가 생긴다. 회전형 레오미터의 경우 선형변형내에서 측정하는 실험이 이러한 문제를 극복할 수 있다. 그 중에서 중요한 몇 가지 실험을 소개하려고 한

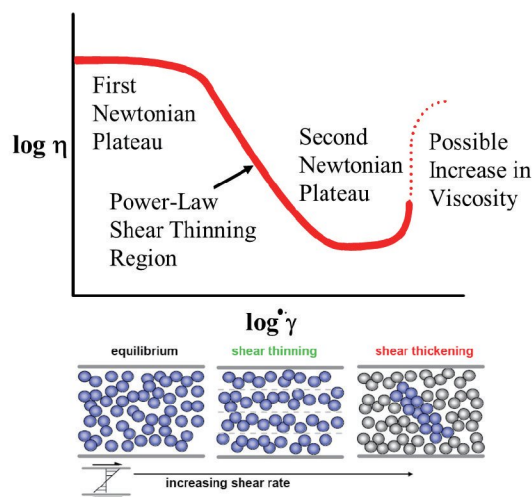


그림 8. 현탁액의 점도 곡선과 그에 따른 내부구조 개략도.

다. 이런 선형변형 내에서 측정되는 유변물성을 선형점탄성(linear viscoelasticity)이라고 한다. 선형점탄성은 이론적으로 잘 정립되어 있다.

2.3.2 응력완화실험

선형영역에 해당하는 일정한 작은 변형(strain, γ)을 주고 전단응력(τ)을 측정한다. 이런 경우 전단응력은 변형이 아닌 시간만의 함수가 된다. 전단응력을 변형으로 나누어 주게 되면 물질 함수 모듈러스($G(t)=\tau(t)/\gamma$)를 구할 수 있다. 응력완화 실험은 변형(또는 유동)을 제어하여 응력을 측정하는 실험이기 때문에 변형제어 레오미터만 측정할 수 있다(최근 기술의 발전으로 응력제어 레오미터도 측정할 수 있지만, 엄밀히 말하면 변형제어 레오미터만 가능하다). 물론 비선형 영역에서의 모듈러스도 큰 의미를 가지지만 본 총설에서는 생략하도록 하겠다. 고분자 물질의 모듈러스 곡선은 그림 9와 같다. 고분자의 경우 분자량이 증가할 경우 서로 엉킴(entanglements)이 일어나고 그때 고무평탄(rubbery plateau)영역이 생긴다. 또한 이러한 플래토 모듈러스(plateau modulus)는 엉킴분자량(entanglement molecular weight, M_e)과 반비례하는 특성을 갖는다. 엉킴현상은 뒤에서 다시 살펴보기로 한다(엉킴 현상은 고분자 물질의 가장 큰 특징이다). 엉킴분자량은 고분자 모노머와 크게 관련 있다. 대표적인 고분자의 엉킴분자량을 표 2에 나타내었다. 참고문헌에 따라서 엉킴분자량은

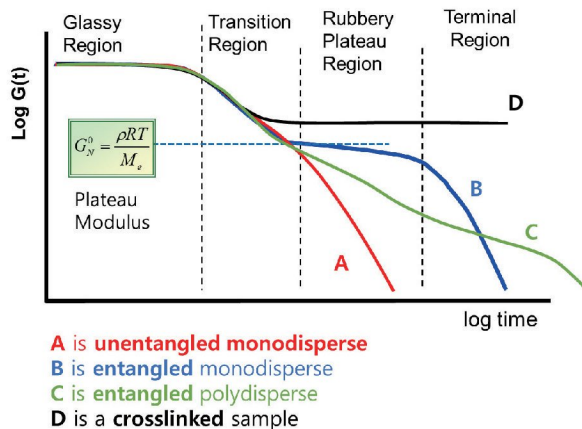


그림 9. 고분자 용융체의 선형 모듈러스 곡선.

표 2. 대표적인 고분자의 엉킴 분자량

고분자	M_e (g/mol)
Poly(ethylene)	1,250
Poly(butadiene)	1,700
Poly(vinyl acetate)	6,900
Poly(dimethyl siloxane)	8,100
Poly(styrene)	19,000

조금씩 다르다. 일반적으로 엉킴분자량보다 큰 분자량 ($M_e \approx 2M_c$)에서 영점점도는 분자량의 3.4승에 비례하고, 엉킴분자량보다 작은 분자량에서는 1승에 비례한다. 이러한 엉킴은 고분자 동역학에서 가장 중요한 내용이다. 특히, 엉킴이 있는 경우 고분자 사슬은 “사동(蛇動, reptation)”을 하게 된다. 사동에 대해서는 뒤에서 자세히 소개할 예정이다.

2.3.3 크립-리커버리 실험

응력완화 실험과 달리 크립(creep)실험은 선형영역에 해당하는 일정한 작은 응력(τ)을 주고 변형(γ)을 측정한다. 변형을 전단응력으로 나누어 주게 되면 물질함수 컴플라이언스($J(t)=\gamma(t)/\tau$)를 구할 수 있다. 응력완화실험과 달리 크립 실험은 응력제어 레오미터만 측정할 수 있다. 크립 실험은 일정한 응력을 주다가 갑자기 응력을 없앴을 때 변형을 측정하는 리커버리 실험과 동시에 진행되는 경우가 많다. 이러한 실험을 크립-리커버리 실험(creep-recovery test)라고 한다. 크립실험에서 계산한 컴플라이언스는 그림 10에 나타내었다. 그리고 그림 10(아래)은 크립-리커버리 실험에 측정되는 변형을 나타내었다. 탄성이 강할수록 원래 모양으로 회복되는 것을 확인할 수 있다.

2.3.4 진동유동 실험

진동유동 실험은 진폭이 작은 진동유동, 즉 사인이나 코사인 형태의 주기성을 갖는 변형($\gamma=\gamma_0 \sin(\omega t)$)을 가하고, 그 결과로 나타나는 응력의 변화를 주파수(ω)의 함수로 측정하여 유변학적 특성을 규명하는 실험방법을 말한다. 이를 “진폭이 작은 진동유동(small amplitude oscillatory shear, SAOS)”

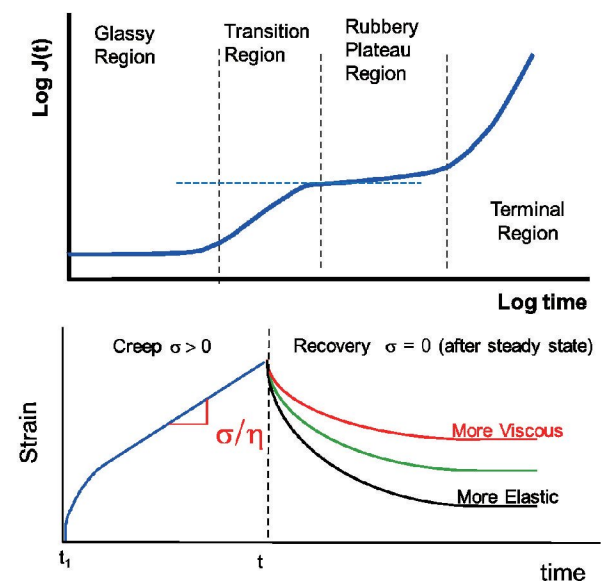


그림 10. 고분자 용융체의 선형 컴플라이언스 곡선(위)과 크립-리커버리 실험의 변형(아래).

실험 방법이라고 한다. SAOS 실험을 통해서 일반적으로 두 가지 물질함수가 정의되는데, 점탄성 물질의 탄성을 나타내는 저장탄성률(storage modulus) G' 과 점성을 나타내는 손실탄성률(loss modulus) G'' 을 측정할 수 있다. SAOS 실험에서는 진폭이 물질함수에 영향을 주지 않기 때문에 G' 과 G'' 은 주로 진동수의 함수로 구해진다. 그림 11에 고분자의 개략적인 저장탄성률과 손실탄성률을 진동수의 함수로 나타내었다. 진동유동 실험의 자세한 내용은 이전 분석총설을 참고하기 바란다.² 이전 분석총설에는 다양한 고분자 물질의 SAOS 결과를 소개하였다. 또한 진폭이 큰 진동유동(large amplitude oscillatory shear, LAOS) 실험방법과 그 응용사례 역시 소개하였다.

2.3.5 고분자 동역학 이론

2.3.5.1 엉킴이 없는 경우

고분자의 엉킴은 두 가지 경우에 대해 존재하지 않을 수 있다. 고분자 용융체의 사슬이 엉킴분자량보다 낮은 분자량을 갖는다면 엉킴은 존재하지 않는다. 고분자 사슬이 엉킴분자량보다 높은 분자량을 가진다고 하더라도, 용액 상태에서 다른 사슬과 직접적인 상호작용을 하지 못할 정도로 희박한 농도로 존재한다면 엉킴이 존재하지 않게 된다. 묽은 용액 상태에서 엉킴이 없는 고분자 사슬의 거동은 Rouse 모델에 의해 제시되었다. Rouse model에서 사슬은 N 개의 구슬이 $N-1$ 개의 용수철에 의해 서로 연결된 구슬-용수철(bead-spring) 모델로 간주된다. 용액 속에서 각 구슬이 동일한 마찰력을 가지고, 사슬 전체의 마찰계수가 N 개 구슬의 마찰계수의 총합과 동일하다는 가정하에 Rouse 모델은 그림 12a와 같은 물질함수를 예측한다.³ 측정된 묽은 고분자 용액의 물질함수와 Rouse 모델과의 비교는 그림 13에 나타내었다. 모델은 실제 용액의 결과를 정량적으로 잘 예측한다.

만약 고분자 사슬이 용액 내에서 움직이면서 발생하는 유동장이 다른 사슬의 움직임에 영향을 주게 되면 물질함수는

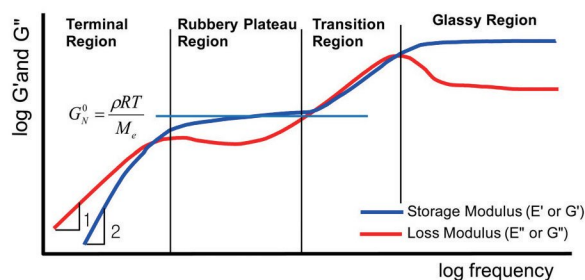


그림 11. 선형 고분자 용융체 또는 묽은 점도의 고분자 용액을 SAOS방법으로 측정했을 때 얻어지는 물질함수인 저장탄성률 G' 과 손실탄성률 G'' 을 진동수의 함수로 표현한 경우. 일반적으로 rubbery plateau영역에서 저장탄성률 G' 은 일정한 값을 보이게 되는데, 이때의 값을 plateau modulus라고 한다.²

그림 12a와 다르게 나타난다. 이러한 효과를 수력학적 상호작용이라고 하는데 Rouse 모델은 수력학적 상호작용을 반영하지 않는다. 수력학적 상호작용에 의한 마찰계수 변화를 고려하는 모델은 Zimm에 의해 제안되었다. Zimm 모델에 의해 예측되는 물질함수는 그림 12b와 같다. 두 모델의 공통적인 특징은 G' 과 G'' 의 crossover가 없다는 점이다. 또한 높은 진동수 영역에서 Rouse 모델은 1/2의 기울기로, Zimm 모델은 2/3의 기울기를 가지고 증가한다. 실제 묽은 고분자 용액에서 수력학적 상호작용의 중요성은 중첩 농도(overlap concentration)에 의해 결정된다. 중첩 농도보다 낮은 농도의 용액은 수력학적 상호작용이 중요하게 작용하여 Zimm 모델에 의해 예측이 가능하고, 중첩 농도보다 높은 농도의 용액은 수력학적 상호작용을 무시할 수 있어 Rouse 모델에 의해 예측이 가능하다.

수력학적 상호작용은 용매의 역할이 중요하다. 그러므로 분자량이 엉킴분자량보다 낮아 엉킴이 존재하지 않는 고분자 용융체는 수력학적 반지름을 고려할 필요가 없다. 이러한 고분자 용융체의 물질함수 또한 Rouse 모델에 의해 예측될 수 있다.

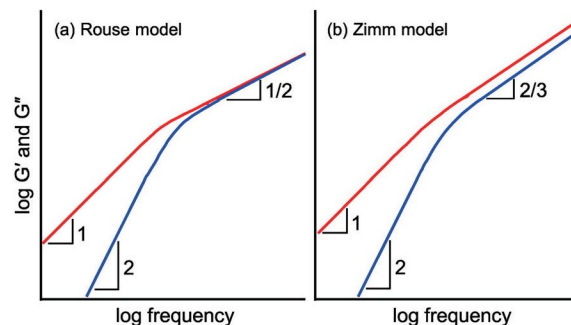


그림 12. (a) Rouse 모델과 (b) Zimm 모델로부터 예측되는 저장탄성률 G' 과 손실탄성률 G'' 을 진동수의 함수로 표현한 경우. G' 과 G'' 간의 crossover가 없고 같은 기울기로 평행하게 증가하는 것이 특징이다.³

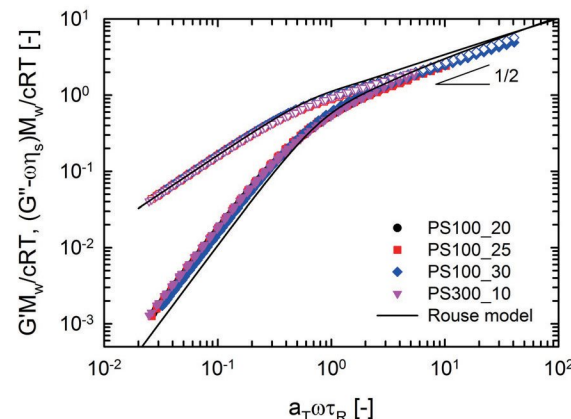


그림 13. 묽은 고분자 용액의 물질함수와 Rouse 모델의 비교, 다른 용액에서 얻은 결과를 중첩시키기 위해 좌표축은 적절한 인자로 표준화되었다.⁴

2.3.5.2 영킴이 있는 경우

고분자의 영킴은 고분자 사슬의 기본적인 모양(길이 방향으로 긴 비등방성)때문에 발생한다(국수나 파스타의 영킴을 상상하면 된다). 영킴문제를 풀기 위해서 Edwards는 처음으로 주변의 고분자 사슬 때문에 생기는 제약적인 공간인 “튜브(tube)”를 제안하였다(그림 14a). 이후 de Gennes이 튜브 내에서 고분자 사슬이 뱀처럼 앞뒤로 움직이는 “사동(蛇動, reptation)”을 제시하였다(그림 14b). 이 두 가지 아이디어를 이용하여 Doi와 Edwards가 영킴이 있는 고분자의 이론적인 모델(DE 모델)을 제시하였다. 이후 많은 과학자들이 DE 모델을 발전시켰다. 예를 들면, 튜브자체가 움직인다는 Contour Length Fluctuation(CLF, 고분자 사슬의 끝부분은 튜브중심보다 움직임이 자유롭고 이러한 움직임-chain end

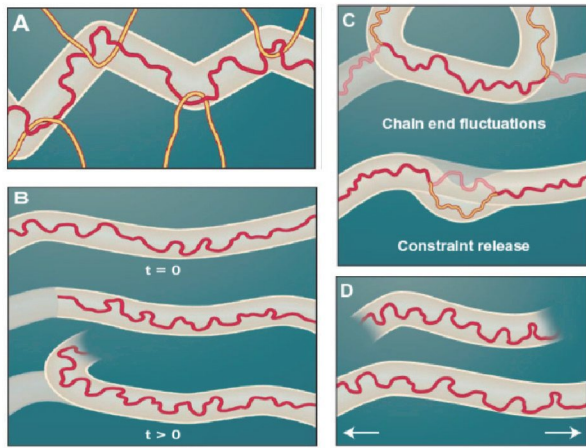


그림 14. (a) 고분자 사슬(빨간색)의 움직임은 주위 사슬(오렌지색)에 의해 형성되는 가상의 “튜브”에 의해 제한된다. (b) 튜브 내에서 고분자 사슬은 사동(reptation)에 의해 확산된다. 사슬의 맨 끝이 임의의 방향으로 움직이기 때문에 튜브의 형태는 계속해서 변한다. (c) 튜브는 사슬의 끝 부분에 의한 Contour Length Fluctuation이나 주위 사슬의 완화로 인한 Constraint Release에 의해 완화될 수 있다. (d) 굉장히 빠른 유동에서는 튜브가 늘어날 수 있다.⁵

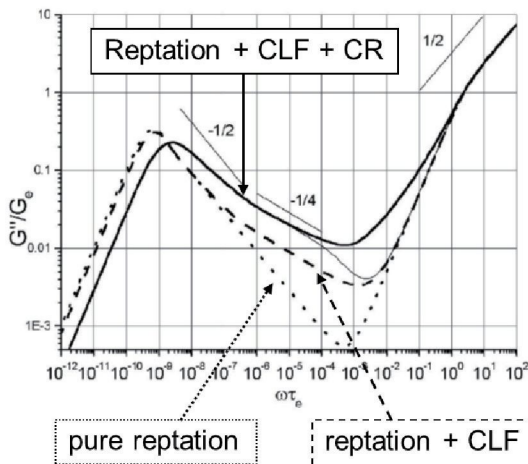


그림 15. 다른 완화 메커니즘에 의해 발생하는 손실탄성률 G'' 에 대한 이론적인 예측.⁶

fluctuation-이 튜브전체에 영향을 줄 수 있다)이나 튜브주변의 고분자 사슬 역시 사동을 하기 때문에 튜브의 일부분이 변한다는 Constraint Release(CR)를 이용하여 원래 이론을 더욱 발전시켰다(그림 14c). 또한 매우 빠른 유동장 안에서는 고분자 사슬의 연신(chain stretching)도 고려 되었다(그림 14d). 이러한 고분자 사슬의 움직임에 대한 이론은 계속해서 발전되고 있다.⁵ 본 총설에서는 자세한 고분자 이론은 다루지 않을 예정이다. 다양한 리뷰논문을 참고 하기 바란다. 다만 본 총설에서 이러한 고분자 이론을 소개하는 이유는 이론이 실험결과를 잘 뒷받침하고 있기 때문이다. 그리고 유변물성 실험결과를 잘 이해하는데 고분자 이론은 큰 도움이 된다. 물론 실험이 고분자 이론의 부족한 점을 잘 보여주기 때문에 이론과 실험은 상호보완적이라고 할 수 있다. 예를 들면 DE 모델은 영점점도가 분자량에 3승에 비례한다고 예측하였다. 하지만 실제 실험은 3.4승에 비례한다는 것을 발견하였고, 이론에 CLF 개념을 추가하면서 3.4승을 예측할 수 있었다. 그림 15는 고분자 동역학 이론으로 계산한 손실탄성률을 보여준다. 그림 15를 보면 순수한 사동모델과 향상된 모델의 차이를 볼 수 있다.⁶

앞의 이론의 핵심은 선형고분자의 영킴이다. 그림 16을 보면 같은 분자량을 갖는 polystyrene(PS, $M_e = 19 \text{ kg/mol}$)이지만 선형 고분자는 영킴에 의한 플레토 모듈러스가 보이고 링형 고분자는 영킴이 없기 때문에 플레토 모듈러스도 없고 완화시간도 빠른 것을 확인할 수 있다.⁷ 즉 영킴은 고분자의 형태와 밀접한 관계가 있고 유변물성에 큰 영향을 줄 수 있다. 그렇다면 가지는 있는 고분자에서는 어떤 영킴현상이 일

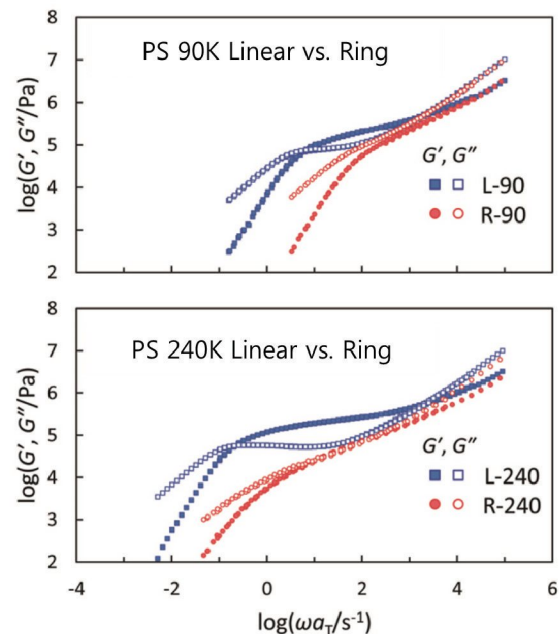


그림 16. 선형 고분자와 링형 고분자의 유변물성 비교.⁷

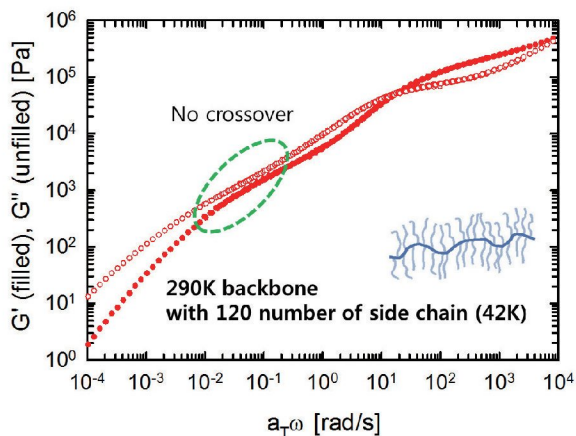


그림 17. 120개의 사이드 사슬을 가지는 콤펙트 고분자의 유변물성 비교.

어날 것인가? 선형 고분자 못지않게 가지형 고분자도 많이 사용되기 때문에 가지형 고분자를 이해하는 것이 중요하다. 앞에서 이미 소개 되었지만, 덴드리머의 경우 영킴이 일어나기 어려운 구조이고 그렇기 때문에 전단박화 현상이 일어나지 않았다. 그렇다면 이런 가지사슬이 앞의 튜브모델에서 어떤 영향을 끼칠 것인가? 백본(backbone)사슬에 가지사슬이 붙을 경우, 튜브가 확장되는 동적튜브팽창(dynamic tube dilation)이 일어난다. 또한 가지사슬이 있는 경우 가지사슬이 먼저 완화하고 그 다음 백본사슬이 완화하는 계층형 완화(hierarchical relaxation)가 일어난다.

그림 17에는 콤펙트 고분자(백본 290 k에 42 k 분자량을 가지는 사이드 사슬이 120개 붙어 있음. 브러쉬형 고분자라고 불리기도 함)의 유변물성을 나타내었다. 앞에서 언급했듯이 가지사슬이 먼저 완화하여 백본사슬의 완화시간이 낮은 진동수로 많이 밀려났다. 또한 사이드 사슬 때문에 백본사슬의 분자량이 높음에도 불구하고 G' 과 G'' 의 crossover가 없는 데 이는 영킴이 없는 고분자와 비슷한 경향이다. 즉 너무 많

은 사이드 사슬 때문에 영킴이 일어나지 않았다. 그리고 백본의 움직임을 나타내는 낮은 진동수에서의 경향은 영킴이 없는 Rouse 거동과 비슷하다.

3. 결론

본 총설에서는 회전형 레오미터를 이용한 고분자 물질의 다양한 유변물성 측정 방법과 유변물성을 이용한 분석방법에 대해 소개하였다. 또한 간단한 고분자의 이론을 소개하였다. 특히 진동유동 실험인 SAOS 실험에서 구해지는 유변물성을 이용하면 다양한 구조를 가지는 고분자의 특성을 잘 분석할 수 있다. 또한 일반적인 고분자 용융체나 용액의 유변물성을 바탕으로 하여 고분자 나노복합체, 고분자 블렌드, 또한 고분자 하이드로겔과 같은 다양한 고분자 물질을 분석하는데 유용하게 사용할 수 있을 것으로 기대된다.

참고문헌

1. H. Y. Song, R. Salehiyan, X. Li, S. H. Lee, and K. Hyun, *Korea-Aust. Rheol. J.*, submitted.
2. K. Hyun, *Polym. Sci. Tech.*, **24**, 183 (2013).
3. J. D. Ferry, *Viscoelastic Properties of Polymers*, John Wiley & Sons, New York (1980).
4. H. Y. Song, S. J. Park, and K. Hyun, *Macromolecules*, **50**, 6238 (2017).
5. G. Marrucci, *Science*, **301**, 1681 (2003).
6. A. E. Likhtman and T. C. B. McLeish, *Macromolecules*, **35**, 6332 (2002).
7. Y. Doi, K. Matsubara, Y. Ohta, T. Nakano, D. Kawaguchi, Y. Takahashi, A. Takano, and Y. Matsushita, *Macromolecules*, **48**, 3140 (2015).