

DMA를 이용한 최신 고분자 소재의 분석

Characterization of Modern Polymeric Materials by Dynamic Mechanical Analysis (DMA)

김재광 · 위정재 | Jae Gwang Kim · Jeong Jae Wie
Department of Polymer Science and Engineering, Inha University
Inha-ro 100, Michuhol-gu, Incheon 22212, Korea
E-mail: wie@inha.ac.kr

1. 서론

새로운 고분자를 합성하거나 공정을 개발할 때 분자의 화학적 구조와 물질의 물리적 특성 사이의 구조-물성 상관관계를 이해하는 것은 매우 중요하다. 특히 고분자 재료는 기존의 무기 재료와는 다른 점탄성이라 불리는 유변학적 특성이 두드러지는 재료로 온도와 시간에 따라 탄성 고체와 점성 액체의 성질 모두를 가지고 있기 때문에 공정 과정과 제품에 사용할 재료의 선택을 위해서는 동적인 응력이나 변형 조건하에서의 기계적 특성을 잘 이해할 필요가 있다. 동적 기계 분석(dynamic mechanical analysis, DMA)은 응력-변형의 관계에서 응력 또는 변형의 동적 자극을 통해 변형 또는 응력의 기계적 응답을 측정한다. 이 방법은 특히 온도와 압력 등을 조절하면서 재료의 물질 특성을 측정하기 위하여 광범위하게 쓰이는 방법이다. DMA는 물질의 성질을 관찰하는 데에 많은 특수한 교육을 필요로 하지 않는 기술이며 주요 상전이와 다른 방법으로는 쉽게 관찰하지 못하는 2차 및 3차 전이 현상을 분석하는 데에 매우 유용한 도구이다. 또한 재료의 성능에 직접적인 영향을 주는 크립(creep), 응력완화(stress relaxation) 등의 벌크 특성 관찰도 가능하다. 이러한 전통적 분석 외에 외부자극 감응형 재료나 자가치료 소재, 전도성 복합소재, 생체 재료 등 다양한 기능성 첨단소재를 개발하는 연구에도 DMA를 활용한 물질의 계측이 활발히 이루어지고 있다. 따라서, 본 지면을 통해 DMA의 기본 원리와 최신 고분자재료 분석에 사용되는 예를 소개하고자 한다.

2. 본론

2.1 측정원리

DMA는 사인형 진동(sinusoidal oscillation) 형태의 응력(stress, σ)이나 변형(strain, ϵ)에 대한 재료의 응답을 측정할 수 있는 동적 기계 분석 기구이다. 기계적 물성을 측정할 재료를 클램프(clamp)와 드라이브 샤프트(driveshaft)를 이용하여 고정시키고 모터를 이용하여 재료에 사인곡선형의 응력 또는 변형을 가한다(그림 1). DMA는 측정 방법에 따라 인장 변형 또는 응력으로 제어되는 DMA(strain controlled/stress controlled)로 나

Author



김재광

2018 인하대학교 고분자공학과 (학사)
2018-현재 인하대학교 고분자공학과 (석사)



위정재

2004 한양대학교 화학공학과 (학사)
2008 한국과학기술원 화학생명공학과 (석사)
2008 Sumitomo Rubber Industries R&D Ltd.
2013 University of Delaware 화학공학과 (박사)
2012-2014 Air Force Research Laboratory (Post-Doc.)
2014-2015 MIT 기계공학과 (Post-Doc.)
2015-현재 인하대학교 고분자공학과 조교수

뉘는데, 인장변형으로 제어되는 DMA는 기기에서 정확한 변형을 시료에 가하고, 센서에서 샘플에 가해진 힘을 측정하는 방식이다. 인장응력 제어방식은 기기에서 정확한 힘을 가하고, 센서에서 재료의 변형을 측정하는 방식이다. 그림 2와 같이 센서에 의하여 검출되는 힘과 변위의 위상차(phase lag)로부터 점성이라고 불리는 재료의 흐름에 대한 경향성을 구할 수 있고, 재료의 변형에서 회복되는 것으로부터 재료의 탄성률(modulus)을 알 수 있다. 이런 물성들은 일반적으로 열이나 진동을 통한 에너지 손실(damping)과 변형으로부터 회복되는 탄성으로 표현된다. 한 방향으로만 잡아당기는 형태의 재료변형인 인장조건에서의 기계적 물성은 그림 3에서와 같이 응력-변형 그래프(S-S curve)가 측정된다. 이 그래프의 최초의 선형 기울기는 재료의 단단한 정도를 나타내며, 이를 탄성률 또는 영률(Young's modulus)이라고 한다(그림 3).

센서에서 측정된 가해진 힘과 변위는 샘플의 단면적과 길이를 이용하여 응력과 변형으로 변환될 수 있고, 만일 응력이 재료에 ω 의 진동수로 가해지고, 변형이 δ 만큼 지연되어 발생하였다고 할 때, 재료의 응력과 변형은 다음과 같다.²

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta), \varepsilon = \varepsilon_0 \sin(\omega t) \quad (1)$$

일반적으로 물체들은 기계적 응력 또는 변형 하에서 이들의 거동은 순수한 점성 액체와 완전 탄성 고체의 사이에서 일어나고 역학적으로 스프링과 대쉬팟의 조합으로 나타내곤 한다.³ 완벽한 고체나 순수한 액체처럼 보이는 재료는 거의 없으며, 오히려 이러한 재료의 기계적 거동은 일반적으로 시간 또는 온도에 따라 달라지기 때문에 크립, 응력완화 등의

현상이 나타나게 된다. 따라서 동적으로 측정된 탄성률은 응력-변형 곡선의 최초 기울기인 탄성률과 정확히 같지 않다. 측정된 탄성률(E^*)은 저장 탄성률(E' , storage modulus)과 손실 탄성률(E'' , loss modulus)로 이루어진 복소수이며, 그림 2와 같이 재료에 가한 힘 또는 변형에 대한 응답을 계산함으로써 얻을 수 있다. 위의 식 (1)에서 재료가 완전 탄성체($\delta = 0$)라고 가정하면, 재료의 저장탄성률은 다음과 같다.

$$\sigma(t) = E' \varepsilon_0 \sin(\omega t) \quad (2)$$

$$E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos \delta \quad (3)$$

마찬가지로 재료가 순수한 점성 액체라고 가정하면, 재료의 손실 탄성률은 다음과 같다.

$$\begin{aligned} \sigma(t) &= \eta \frac{d\varepsilon}{dt} \Rightarrow \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \\ &= \eta \varepsilon_0 \omega \cos(\omega t) \Rightarrow \delta = \frac{\pi}{2} \end{aligned} \quad (4)$$

$$E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin \delta \quad (5)$$

위와 같이 저장 탄성률(E')과 손실 탄성률(E'')을 구하면, 변형과 응력의 위상차 δ 는 그림 4와 같이 표현된다. 이때 저장 탄성률과 손실 탄성률의 비율을 손실 탄젠트(loss tangent, $\tan \delta$)라 하며 이를 통해서 재료가 가지고 있는 상거동 특성을 이해할 수 있다.⁴

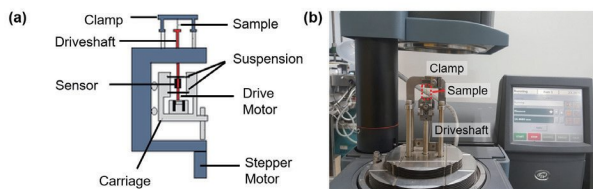


그림 1. (a) DMA의 구조, (b) DMA에 측정할 샘플을 장착한 상태(TA instruments).

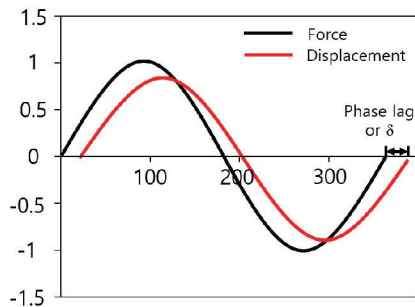


그림 2. DMA의 센서에 의해 측정되는 신호.¹

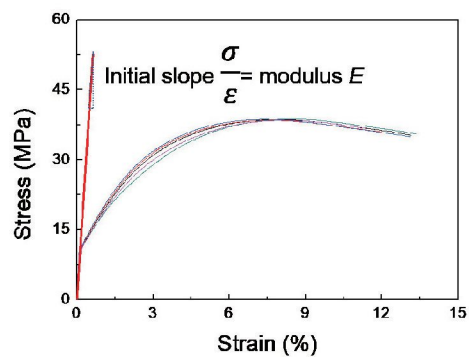


그림 3. 고분자재료의 응력-변형 곡선.

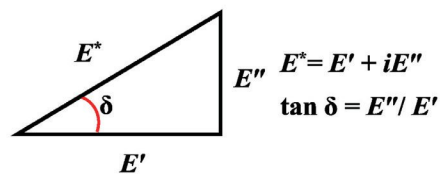


그림 4. 저장 탄성률과 손실 탄성률의 위상 지연 관계.

2.2 DMA를 이용한 고분자 재료의 물성 분석

점탄성을 갖는 고분자재료의 열기계적 성질(thermomechanical properties)은 재료의 온도 또는 재료에게 한정한 측정시간에 따라 변한다. 고분자의 기계적 물성은 고분자 사슬의 움직이는 정도에 따라 변화하는데, 이를 온도 또는 주파수를 변화시키며 물성을 측정한다. 그림 5와 같이 온도가 올라감에 따라 고분자 사슬의 움직임이 커지면서 탄성률의 감소가 일어난다. 특히 유리전이 온도 전후로 기계적 물성의 감소폭이 매우 커진다. DMA를 통해 기계적 물성을 측정할 때 한 가지 주의해야 할 점은 고무평탄영역(rubbery plateau region) 이후로 고분자의 유동성이 커져 클램프와 샘플 사이에 슬립이 일어나 정확한 측정이 어렵다는 것이다. 따라서 이후의 영역은 액체에 가까운 재료를 측정할 수 있는 레오미터(rheometer)를 이용해 측정한 후, 포아송 비(ν , Poisson's ratio)를 이용하여 레오미터에서 얻은 전단탄성률(G , shear modulus)을 DMA의 탄성률로 변환하면 전 온도 영역에서 고분자 재료의 기계적 특성을 얻을 수 있게 된다. 이 때 전단탄성률과 영률의 관계는 다음과 같다.

$$E = 2G(1 + \nu) \quad (6)$$

DMA를 이용한 동적 물성 측정시 저장 탄성률과 손실 탄성률, 그리고 손실 탄젠트 등을 얻을 수 있다. 그림 6은 3차원 네트워크 구조를 가진 가교된 고분자 필름의 저장 탄성률, 손실 탄성률, 그리고 손실 탄젠트를 온도에 따라 측정한 그래프로 저장 탄성률(■)이 온도 증가에 따라 감소함을 볼 수 있다. 이 결과에서 $\tan \delta$ (▲)의 피크가 98 °C에서 나타나는 것을 볼 수 있다. DMA 결과에서 $\tan \delta$ 의 값이 최대값을 갖을 때 위상 지연이 극대화된 것으로, 재료의 상이 변화하고 있다는 증거이다. 따라서, $\tan \delta$ 와 변곡점과 탄성률의 극적인 감소가 나타나는 것이 고분자의 유리전이 현상이라고 이해할

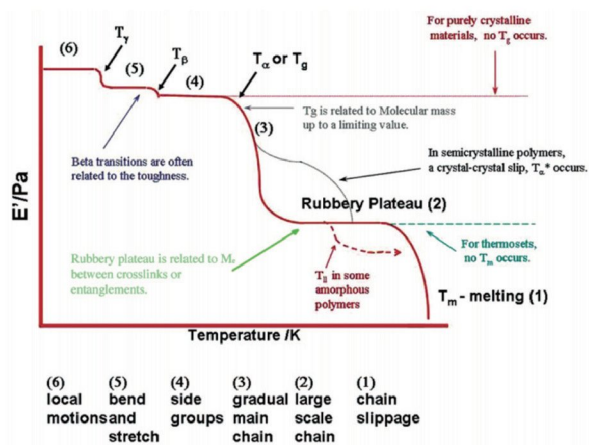


그림 5. 고분자 재료의 온도에 따른 기계적 물성의 변화.

수 있으며 $\tan \delta$ 의 최대값인 지점을 유리전이온도로 정의한다. 유리전이온도 이상에서는 탄성률의 변화가 거의 없는 고무평탄영역(rubbery plateau region)에서의 탄성률은 고분자의 가교밀도에 크게 영향을 받게 되므로 DMA의 탄성률 결과로부터 고분자의 가교밀도(crosslinking density)를 얻을 수 있다. 고분자의 가교밀도는 Flory의 고무탄성이론(rubber elasticity theory)에 의하여 다음과 같이 계산된다.⁵

$$\nu_e = E'_{high}/3RT_{high} \quad (7)$$

ν_e : Crosslinking density

E'_{high} : Storage modulus at rubbery plateau regime

T_{high} : Temperature at E'_{high}

R : Ideal gas constant

예를 들어, 측정된 고분자의 고무상 영역의 저장 탄성률은 107.6 MPa이며, 이 때의 온도는 421 K 이기 때문에 위 식 6에 의해 가교밀도는 $10.3 \times 10^3 \text{ mol/m}^3$ 로 계산할 수 있다.

고분자는 그림 5에서와 같이 유리전이온도보다 낮은 온도에서 sub- T_g 가 존재할 수 있다. 이는 고분자의 사슬들이 T_g 아래의 온도에서도 정도의 차이일 뿐 여러 움직임을 보여줄 수 있기 때문이다. 그림 7은 동일화합조성을 갖는 광감응형 폴리이미드의 두 가지 위치이성질체(positional isomer)가 베타 유리전이에 따라 광반응성이 극적으로 변함을 보여주고 있다. 분자구조가 벤젠을 기준으로 에테르와 para 위치이성질체로 연결되어 있는 경우(—), 고분자 주쇄의 회전 운동이 자유로워 손실 탄성률이 커다란 피크를 갖는 반면 meta로

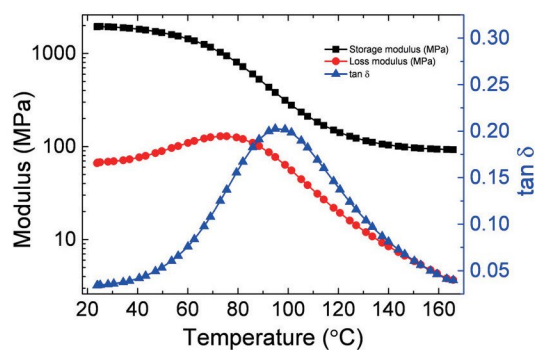


그림 6. 3차원 네트워크구조를 갖는 가교된 고분자의 DMA 결과.

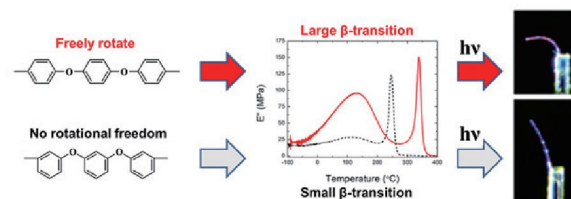


그림 7. 위치이성질체 고분자의 베타 전이 현상이 광감응형 재료의 굽힘 특성에 주는 영향.⁶

연결되어 있는 이성질체는 회전 운동의 자유가 없는 것을 손실탄성률(σ)의 측정으로 확인할 수 있다.⁶

2.3 최신 연구에의 DMA활용

앞서 설명한 재료의 전통적인 열기계적 물성특성의 측정 이외에도 DMA는 최신 고분자 재료 연구에서도 다양하게 활용되고 있다. 일례로 빛에 반응하여 형태를 변화시키는 광감응형 고분자의 경우 DMA의 클램프로 변형이 일어날 수 없도록 위치를 고정하고 외부에서 빛을 조사하면 광생성 응력(σ)이 발생되는데 DMA로 이 광생성 응력의 정밀한 측정이 가능하다. 그림 8a는 빛에 반응하여 형태를 변환할 수 있도록 아조벤젠 그룹의 작용기를 갖는 폴리이미드 필름으로, DMA를 사용한 열간 드로잉(hot drawing) 공정을 통해 고분자를 한 방향으로 배향하고, 고분자에 빛을 조사하였을 때 발생하는 광생성응력이 배향되지 않았을 때(σ)와 비교하였을 때 한 방향으로 배향됨(σ)에 따라 극적으로 증가함을 보여준다. 이 실험에서 나타난 바와 같이 DMA가 열간 드로잉을 통한 고분자 가공, 광생성응력의 정량화된 측정 및 사이클 테스트(그림 8b)에도 활용이 가능함을 보여주고 있다.⁷

그림 9a는 고분자가 기계적 손상을 입고 자가치료를 통해 원형을 복원하는 것을 보여주는 모식도이다. 자가치료가 가능한 고분자를 정량분석함에 있어서도 DMA를 사용할 수 있다. 일반적으로 강한 기계적 물성을 갖는 자가치료 고분자는 자가치료에 높은 온도나 많은 시간이 소요되고 반대로 상대적으로 낮은 온도에서 빠르게 자가치료가 되는 고분자들은 약한 기계적 물성을 갖는다는 단점을 갖는다. 그림 9의 연구는 이를 보완하기 위해 π - π 상호작용(π - π interaction)으로 빠르게 자가치료가 가능하지만 물성이 약한 naphthalene-diimide(NDI)에 셀룰로오스 나노크리스탈(CNC)을 충전제로 사용하여 기계적 물성과 자가치유 특성을 동시에 확보하고자 나노복합체를 제조하였다. 자가치유 이후 회복된 탄성률과 기계적 손상이 발생하기 전 초기 탄성률의 비율을 DMA를 이용하여 측정하여 재료의 자가치료 특성을 정량적으로 확인하였다(그림 9b).⁸

또 다른 예로, 재료가 가진 전기적 특성 또한 DMA를 이

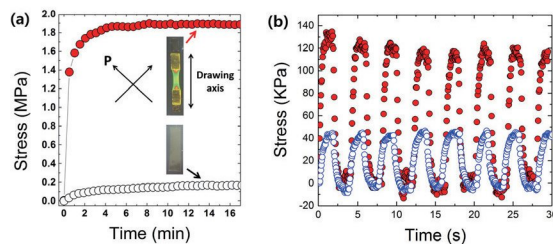


그림 8. DMA를 이용한 광감응형 고분자의 광생성응력(σ) 측정.⁷

용하여 기계적 변형을 가하면서 동시에 확인할 수 있다. 그림 10은 폴리카프로락톤(polycaprolactone)에 단일벽 탄소나노튜브(SWNT)를 층상 자기조립법(layer by layer self-assembly) 공정을 통하여 만든 다공성 멤브레인의 전기적 특성을 확인하는 실험이다. 재료에 인장변형을 가할수록 재료의 기공이 확대되고(그림 10a-g), 이에 따라 재료 안에 있는 SWNT의 퍼콜레이션(percolation)이 된 전기적 연결점이 줄어들면서 전기 저항도가 증가하며(그림 10h), 사이클(cycle) 테스트를 통해 2번째 사이클부터는 반복 실험에도 더 이상 전기적 특성의 차이가 발생하지 않고 일정함을 보여주었다. 이 때 전기저항의 측정은 DMA의 클램프에 구리 테이프를 접착함으로써 재료에 원하는 일정한 변형률을 가하면서 전

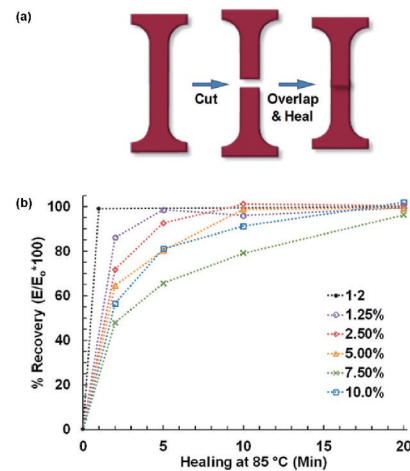


그림 9. DMA를 이용한 자가치유 특성 정량분석 (a) 인장강도 측정을 위한 샘플의 자가치유 현상을 나타내는 도식 (b) 탄성률 측정을 통한 자가치유율의 확인.⁸

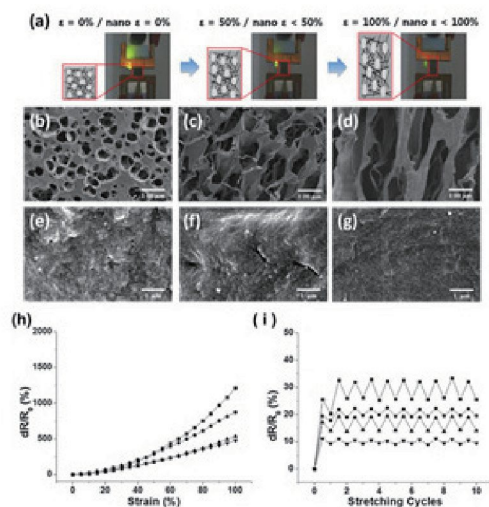


그림 10. DMA를 이용한 전도성 고분자 복합재료의 전기적 특성의 확인 (a) 복합재료의 기계적 변형에 따른 물성 측정 모습 및 기공 증가의 모식도 (b)-(g) 기계적 변형률의 증가에 따른 복합재료의 SEM 사진 (h) 고분자 복합재료의 변형에 따른 전기 저항의 변화 (i) 기계적 신축 사이클 테스트를 통한 고분자 복합재료의 전기 저항 변화 확인.⁹

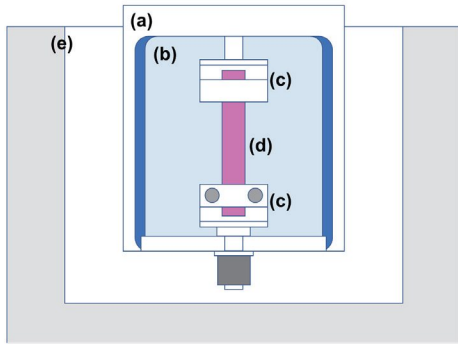


그림 11. 생체재료의 기계적 물성을 생체조건을 모사한 환경에서 측정하기 위한 DMA 셋업: (a) 액체저장소, (b) 혈장 용액, (c) 상부와 하부 클램프, (d) 생체재료 시편, (e) DMA 퍼니스.

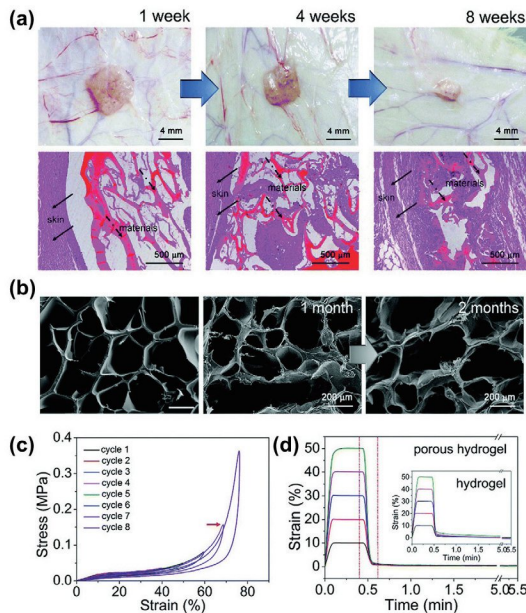


그림 12. 연골 조직을 대체하는 다공성 생체재료의 기계적 물성 확인: (a) 생체재료의 *in vivo* 생분해, (b) SEM 사진을 통해 확인한 바이오재료의 분해, (c), (d) DMA를 이용한 바이오재료의 혈장환경에서의 기계적 물성 측정.¹⁰

기계적 특성을 *in-situ*로 확인할 수 있었다.⁹

바이오 물질을 연구하는 분야에서도 소재의 기계적 물성을 파악하는 것은 매우 중요하다. 하지만, 일반적인 고분자의 기계적 물성 측정과 달리 바이오 소재의 경우 생체 내에서 존재하는 환경을 모사하여 액체의 환경 조건에서 기계적 물성을 측정하여야 한다. 따라서, *in vivo*와 같은 환경을 구현하기 위해 DMA에 액체를 담을 수 있는 추가 설비를 설치하고 혈장(blood plasma)과 같은 용액을 넣은 후 그 안에서 기계적 물성을 측정한다(그림 11).

그림 12는 연골 조직 재생을 위한 약물 주입이 가능한 다공성 생체 재료에 대한 연구를 보여주고 있다. 조직이 약물에 의해 재생되기 전까지 다공성 생체 재료가 연골의 역할을 대신해야 하기 때문에 이를 수행할 수 있는 기계적 물성이 필요하고, 연골이 재생되면서 추가 수술 없이 체내에서 생분해

되는 것을 그림 12a,b에서 볼 수 있다. 그림 12c,d의 기계적 물성은 생체 재료를 그림 11과 같이 혈장 용액에 넣은 상태로 DMA를 이용하여 측정하는 것이다.¹⁰

3. 결론

동적 기계 분석(dynamic mechanical analysis)은 고분자 재료에 동적 변형 또는 응력을 가하면서 기계적 강도, 상전이 거동, 크립, 응력완화 등의 기계적 물성을 확인할 수 있는 전통적인 분석 기법이다. DMA를 사용하여 기본적으로 저장 탄성률, 손실 탄성률, 손실 탄젠트 등을 측정하며 고분자의 유리전이온도, 가교밀도나 레진의 경화 과정 등을 확인할 수 있다. 또한 이와 같은 전통적인 기계적 물성의 측정 및 분석 이외에도, 최근에는 광감응형 고분자의 외부 빛 자극에 따른 광생성응력의 측정과 같이 외부자극 감응형 고분자의 자극 감응 정도나 자가치료 특성을 지닌 재료의 자가치료를 정량화, 고분자 복합재료의 기계적 변형과 전기적 특성의 동시분석, 액체 환경조건에서 조직공학의 생체재료의 물성측정 등 다양한 곳에 응용되고 있다. 따라서 DMA의 활용은 최신 고분자 재료의 구조물성 상관관계 연구에 중요한 역할을 담당하고 있으며 향후에도 다양한 새로운 측정 기법과 결합할 수 있는 확장 가능성 또한 가지고 있을 것으로 기대된다.

참고문헌

1. K. P. Menard, *Dynamic Mechanical Analysis*, CRC Press, Florida, 2008.
2. M. A. Meyers, K. K. Chawla, *Mechanical Behavior of Materials*, Cambridge University Press, Cambridge, 2009.
3. J. D. Ferry, *Viscoelastic Properties of Polymers*, Wiley, New York, 1980.
4. W. Guo and M. Ashida, *J. Appl. Polym. Sci.*, **50**, 1435 (1993).
5. P. J. Flory, *Polymer*, **20**, 1317 (1979).
6. J. J. Wie, D. H. Wang, K. M. Lee, L. S. Tan, and T. J. White, *Chem. Mater.*, **26**, 5223 (2014).
7. J. J. Wie, D. H. Wang, V. P. Tondiglia, N. V. Tabiryan, R. O. Vergara-Toloza, L. S. Tan, and T. J. White *Macromol. Rapid Commun.*, **35**, 2050 (2014).
8. J. Fox, J. J. Wie, B. W. Greenland, S. Burattini, W. Hayes, H. M. Colquhoun, M. E. Mackay, and S. J. Rowan, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 5362 (2012).
9. H. Kim, T. S. Eom, W. Cho, K. Woo, Y. Shon, J. J. Wie, B. S. Shim, *Sensors Actuators, B Chem.*, **254**, 916 (2018).
10. K. Zhang, J. Wu, W. Zhang, S. Yan, J. Ding, X. Chen, L. Cui, and Ji. Yin, *J. Mater. Chem. B*, DOI : 10.1039/c8tb01453a (2018).