

진폭이 큰 진동유동(LAOS)을 이용한 고분자 물질의 비선형 유변물성 해석과 그 응용

Analysis and Application of Nonlinear Rheological Properties
by Large Amplitude Oscillatory Shear (LAOS) Test

현 규 | Kyu Hyun

School of Chemical and Biomolecular Engineering, Pusan National University,
2, Busandaehak-ro 63beon-gil, Geumjeong-gu, Busan 609-735, Korea
E-mail: kyuhyun@pusan.ac.kr

1. 서론

유변학은 물질의 유동과 변형을 다루는 학문이다. 제품을 생산하는 공정에서 물질이 겪는 유동과 변형은 제품의 특성에 결정적인 영향을 미치게 되며, 물질이 유동과 변형을 거칠 때 나타내는 독특한 성질이 바로 그 물질의 유변학적 물성이다. 생산공정과 관련해 유변학에서 주로 대상으로 하고 있는 물질들은 플라스틱, 합성섬유, 고무, 접착제, 도료, 잉크, 화장품 등이 있으며, 최근에는 새로운 산업적 기술에 대한 요구에 맞쳐서 더욱 더 복잡한 “복합유체(complex fluids)”들이 생겨나고 있다. 이 중에서 최근까지 현저하게 발전한 분야가 바로 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 다양한 유동종류에 따라서 다양한 실험방법이 존재하고 거기에 따른 여러 가지 물질함수도 존재한다.¹ 본 총설에서는 여러 유동 중에서도 동적 진동유동(dynamic oscillatory shear flow)을 이용하는 유변물성측정방법에 대해서 소개하려고 한다. 일반적으로 한쪽 방향으로 가해지는 정상상태 전단유동(steady shear) 방법과 달리 진동유동은 진동수(frequency)를 고정한 상태에서, 정해진 진폭(strain amplitude) 안에서 양쪽방향으로 진동 전단유동을 가하면서 유변물성을 측정하는 방법을 말한다(그림 1). 이러한 진동유동은 크게 두 가지로 나눌 수 있는데, 진폭이 작은 진동유동인 SAOS(small amplitude

Author



현 규

1998 서울대학교 공과대학 화학공학과 (공학사)
2000 서울대학교 공과대학 대학원 화학공학과 (공학석사)
2005 서울대학교 공과대학 대학원 화학공학과 (공학박사)
2005-2006 고려대학교 유변공정연구센터, 박사후 연구원
2006-2007 독일 Max-Planck Institute for Polymer, 박사후 연구원
2007-2008 독일 University Karlsruhe, 박사후 연구원
2008-2010 독일 전자기속기 (DESY), 연구원
2010-현재 부산대학교 공과대학 화공생명공학부 조교수

oscillatory shear) 유동과 진폭이 큰 진동유동인 LAOS(large amplitude oscillatory shear) 유동으로 구별할 수 있다. SAOS 실험방법은 탄탄한 이론적인 근거와 함께 다양한 복합유체에 대한 실험결과와 이에 대한 해석 방법이 아주 많이 알려져 있다. 하지만 진폭을 크게 했을 때 나타나는 LAOS 유동의 경우에는 아직까지 정확한 이론적인 근거와 실험결과와는 많이 알려지지 않았다. 하지만 최근에 LAOS 실험 방법에 대한 많은 연구들이 나오고 있다. 따라서 본 총설에서는 간단히 SAOS 실험방법을 소개한 후에 LAOS 실험방법에 대해서 집중적으로 소개하려고 한다. 특히 LAOS 실험방법은 참고문헌 2번에 나와 있는 리뷰를 참조하기 바란다.²

2. 본론

2.1 진폭이 작은 진동 유동(SAOS) 실험방법

다양한 유변물성 측정방법 중에서 널리 알려져 있고 많이 이용되는 방법으로 고분자물질의 점탄성물성(viscoelastic property)을 측정하는 “진폭이 작은 진동유동(small amplitude oscillatory shear -SAOS)” 실험 방법이 있다. SAOS 실험 방법이란 시료에 사인이나 코사인 형태의 주기성을 갖는 응력이나 변형률을 가하고, 그 결과로 나타나는 변형률 응력의 변화를 주파수의 함수로 측정하여 유변학적 특성을 규명하는 실험방법을 말한다.¹

$$\gamma = \gamma_0 \sin \omega t$$

위 식과 같은 전단 변형이 가해지면, 점탄성을 가지는 고분자 물질은 응력이 순수한 점성유체와 탄성체의 중간적인 형태로 다음과 같이 나타나게 된다.

$$\tau = \tau_0 \sin(\omega t + \delta)$$

이를 수학적으로 확장해서 표현하면 다음과 같이 정리할

수 있다.

$$\begin{aligned} \tau &= \tau_0 \cos \delta \sin \omega t + \tau_0 \sin \delta \cos \omega t \\ &= \gamma_0 G' \sin \omega t + \gamma_0 G'' \cos \omega t \end{aligned}$$

$$G'(\omega) \equiv \frac{\tau_0}{\gamma_0} \cos \delta, \quad G''(\omega) \equiv \frac{\tau_0}{\gamma_0} \sin \delta$$

γ = strain (변형) [-]
γ_0 = strain amplitude (진폭) [-]
ω = angular frequency (진동수) (rad/s)
τ = shear stress (전단력) [Pa]
τ_0 = maximum stress (최고전단력) [Pa]
t = time (시간) [s]
δ = phase angle (위상차) [rad]

위의 식으로부터 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 진폭(γ_0)이 물질함수에 영향을 주지 않기 때문에, G' 과 G'' 은 진동수(ω)의 함수로 구해진다. 그림 2에 고분자의 개략적인 저장탄성률과 손실탄성률을 진동수의 함수로 나타내었다. 일반적으로 고분자 물질은 터미널영역(terminal region)에서 $G' \propto \omega^2$ 그리고 $G'' \propto \omega^1$ 의 관계를 보인다. 또한 터미널 영역에서 G'' 이 G' 보다 크게 나타나는데, 이는 고분자물질이 낮은 진동수(다른 의미에서는 오랜 관찰시간)에서 점탄성 중 점성이 탄성보다 크게 나타난다는 것을 보여 준다. 그러다가 G' 이 G'' 보다 크게 된다. 이때 G' 과 G'' 이 교차하는 진동수를 교차진동수(crossover frequency, ω_c)라 하고, 교차진동수의 역수가 대략적인 고분자물질의 완화시간(relaxation time)이 된다. 그리고 rubbery plateau 영역에서는 G' 이 일정해지는데 이때의 값이 플랫폼탄성률이 된다. 이는 고분자 물질의 특성인 엉킴(entanglement)현상 때문에 나타난다.

그림 3에는 좁은 분자량 분포(monodisperse)를 갖는 선

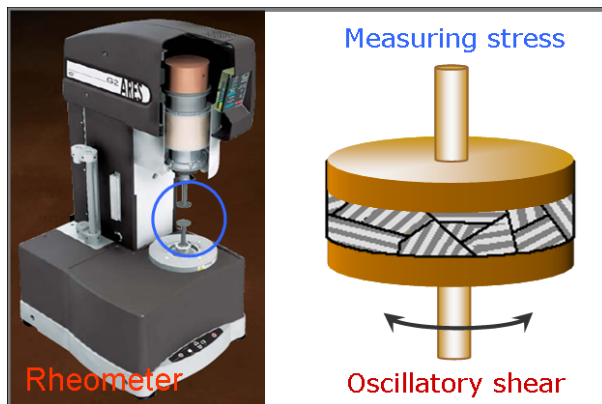


그림 1. 레오미터와 진동유동의 개략도.

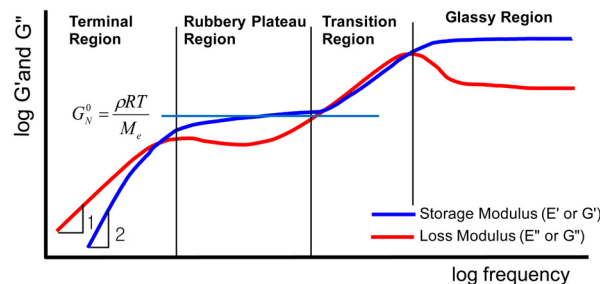


그림 2. 선형 고분자 용액 또는 높은 점도의 고분자 용액을 SAOS방법으로 측정했을 때 얻어지는 물질함수인 저장탄성률 G' 과 손실탄성률 G'' 을 진동수의 함수로 표현한 경우. 일반적으로 Rubbery Plateau 영역에서 저장탄성률 G' 은 일정한 값을 보이게 되는데, 이때의 값을 Plateau Modulus G_N^0 라고 한다. 이 값은 일반적으로 고분자물질의 엉킴분자량(M_e)에 반비례한다고 알려져 있다.

형 폴리스티렌(linear polystyrene) 고분자 수지에 대한 동적 탄성률의 마스터 곡선(다양한 온도에서 측정된 자료를 시간-온도 중첩원리를 이용하여 하나의 곡선으로 만듦)을 다양한 분자량에 따라 도시하였다. 폴리스티렌의 경우 엉킴분자량(entanglement molecular weight, M_e)은 문헌에 따라 $M_e=18\sim21$ kg/mol로 알려져 있다. 따라서 그림 3에서 분자량 21 kg/mol의 경우 플랫폼탄성률을 확인하기 어려웠다. 분자량이 증가함에 따라서, 엉킴(entanglement)이 일어나는 영역인 rubbery plateau 영역이 길어지는 것을 확인할 수 있다. 또한 터미널영역에서 $G' \propto \omega^2$ 그리고 $G'' \propto \omega^1$ 의 관계를 관찰할 수 있다.

하지만 고분자는 단순히 선형형태만 가지지 않고, 다양한 구조를 가질 수 있다. 예를 들면 가장 간단한 선형형태의 고분자, 나아가서 하나의 가지점(branching point)을 가지는 별형태(star polymer), 두 가지 가지점의 H형태(H-polymer), 여러 가지 가지점의 빗형태(comb-polymer), 네트워크 형태이거나 가지에 다시 가지가 생기는 아주 복잡한 고분자 구조가 존재한다(그림 4). 또한 다양한 분산정도, 단분산, 두 가지 분산, 넓은 분산정도를 가질 수 있다. 이러한 다양한 변수들은 고분자 용융체의 유변물성에 지대한 영향을 끼치며 또한 고분자의 가공성이나 가공후의 물성에도 큰 영향을 미친다. 따라서 이러한 가지 고분자들을 형태별로 구분하고 가지화된 정도를 분류할 필요가 있다. SAOS실험을 통해서 얻어지는 저장탄성률과 손실탄성률은 이러한 고분자 형태에 따라 다양하게 나타나게 되어서 고분자 형태(polymer topology)를 구별할 수 있는 힌트를 준다. 또한 블록공중합체의 경우

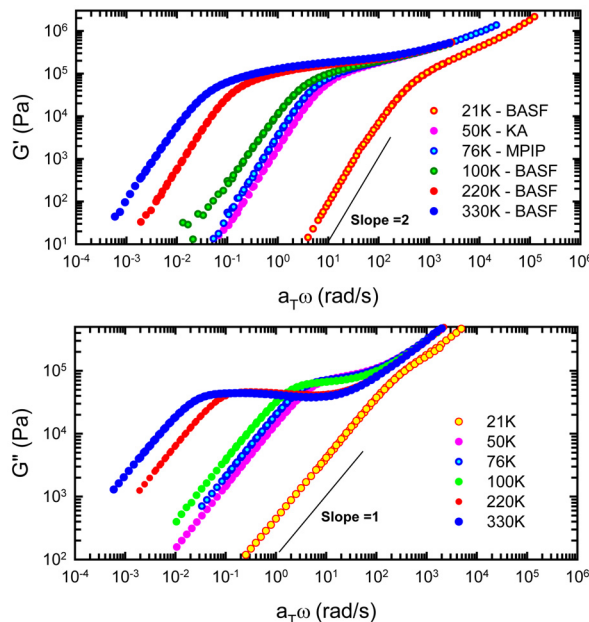


그림 3. 좁은 분자량 분포를 갖는 선형 폴리스티렌 고분자에 대한 동적 탄성률의 마스터 곡선.

터미널영역에서의 G' 의 주파수 의존성이 미세상에 따라서 아주 다르게 나타난다. 블록공중합체가 균일상을 형성할 경우에는 마치 액상처럼 G' 데이터가 기울기 2인 직선에 떨어지고, 만약 균일상 영역에서 농도요동이 존재할 경우 기울기는 그대로 유지되지만 더 낮은 주파수 쪽으로 직선이 이동한다. 반면, 블록 공중합체가 미세상을 형성할 경우에는 판상형, 육각배열 원통형, 입방체(자이로이드와 BCC 구형) 미세상 순으로 기울기가 각각 1/2, 1/3, 0으로 감소하여 탄성 성질에 더욱 가까운 거동을 보이게 된다(그림 5).³ 블록 공중합체처럼 미세구조를 형성할 경우 터미널영역의 저장탄성률과 손실탄성률은 기존의 선형고분자와는 크게 달라진다. 이러한 원리는 고분자 나노복합체에도 그대로 적용된다. 최근에 가장 큰 관심을 받았던 점토나노복합체(clay nanocomposite)에서는 점토가 박리되어 가면서 G' 의 기울기가 작아지는 것이 관찰되었다(그림 6).⁴ 위에서 제시한 예 이외에도 저장탄성률과 손실탄성률은 고분자 물질(고분자 용융체, 고분자용액, 블록 공중합체, 고분자 복합체 등)에서 다양한 정보를 준다고 할 수 있다.

하지만 고분자물질이 점점 “복잡”해지면서 SAOS측정이 외에도, 복잡한 구조를 가지는 고분자 물질을 좀 더 자세히 살펴볼 수 있는 다양한 점탄성물성 측정 방법이 최근에 제시되고 있다. 그 중에서 진폭이 큰 진동유동(large amplitude oscillatory shear, LAOS) 실험 방법이 큰 관심을 받고 있다. 그 이유는 진폭이 큰 진동유동 아래에서 “복잡한 고분자물질”의 미세구조가 좀 더 민감하게 반응하여서 다양한 비선

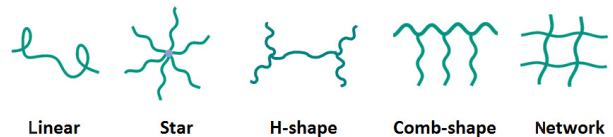


그림 4. 다양한 고분자 구조, 선형(linear), 별형(star), H-형태, 빗형태(comb-shape), 그물(network).

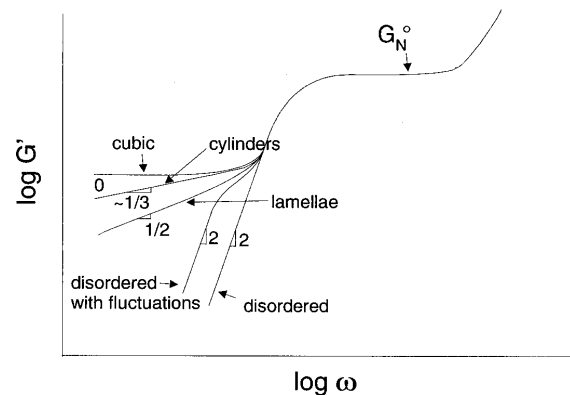


그림 5. 다양한 마이크로구조를 가지는 공중합체의 터미널영역에서의 저장탄성률 G' 의 거동.³

형 점탄성 거동을 나타나게 되고, 이러한 비선형 점탄성거동이 복잡한 고분자 물질을 분석하는 방법으로 사용될 수 있기 때문이다. 물론 LAOS 방법은 유동측면에서는 SAOS 유동과 비슷하기 때문에 SAOS 측정방법과 LAOS 측정방법은 상호보완적으로 이용할 수도 있다.²

2.2 진폭이 큰 진동 유동(LAOS) 실험방법

“진폭이 큰 진동 유동(LAOS)” 실험은 진동수(ω)를 고정시키고 진폭을 증가시키면서 여러 가지 물질함수, 또는 유변물성을 측정하는 방법이다. 일반적으로 작은 진폭(γ_0)에서는 저장탄성률과 손실탄성률은 변하지 않고 일정한 값을 가진다. 그리고 진폭에 상관없이 $G'(\omega)$ 와 $G''(\omega)$ 이 일정한 값을 가지는 영역이 SAOS 실험영역이고 특히 이러한 영역을 선형영역이라고 한다. 따라서 선형영역에서는 저장탄성률과

손실탄성률을 주파수만의 함수로 관찰하면 된다(이는 앞 SAOS 실험방법에서 설명하였다). 하지만 LAOS 실험에서 $G'(\omega, \gamma_0)$ 와 $G''(\omega, \gamma_0)$ 은 주파수의 함수가 될 뿐아니라 진폭의 함수가 된다. 따라서 비선형 유변물성을 진동수와 진폭에 대한 함수로 살펴보는 것이 LAOS 실험방법이다. 그리고 가장 간단한 LAOS실험은 진동수를 고정시키고 진폭을 증가시키면서 비선형거동을 살펴보는 것이다(그림 7).

일반적으로 상용레오미터에서는 LAOS 측정에서 나오는 저장탄성률 G' 과 손실탄성률 G'' 으로부터 복합유체(complex fluid, 고분자물질도 여기에 해당된다)를 여러 가지 유형으로 분리할 수 있다(그림 8).⁵ 이러한 다양한 LAOS 유형을 이용하여 고분자 물질을 분류할 수 있다. 특히 고분자용융체나 고분자 용액은 type I(strain thinning - 진폭이 증가하면서

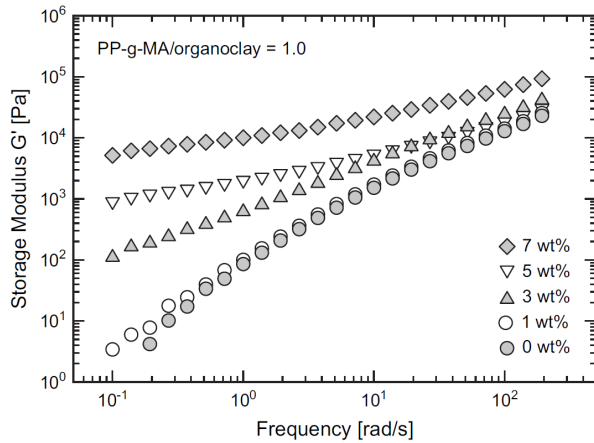


그림 6. 점토의 양이 증가하면서 나타나는 PP 나노복합체의 저장탄성률 거동.⁴

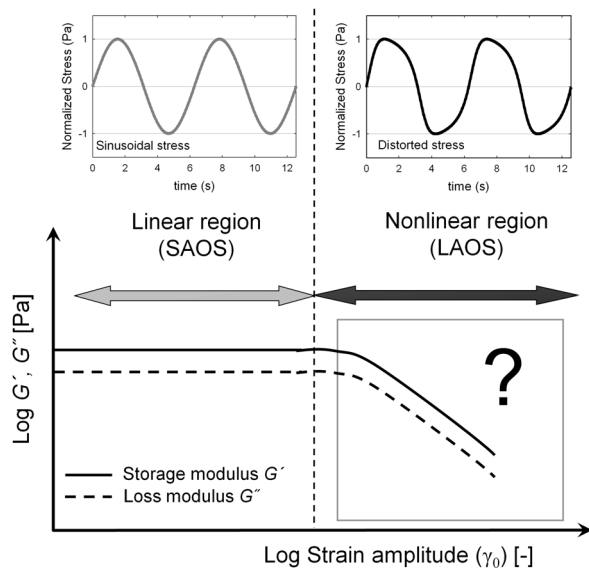


그림 7. SAOS실험에서 진폭을 증가시키면 LAOS 실험방법이 된다.

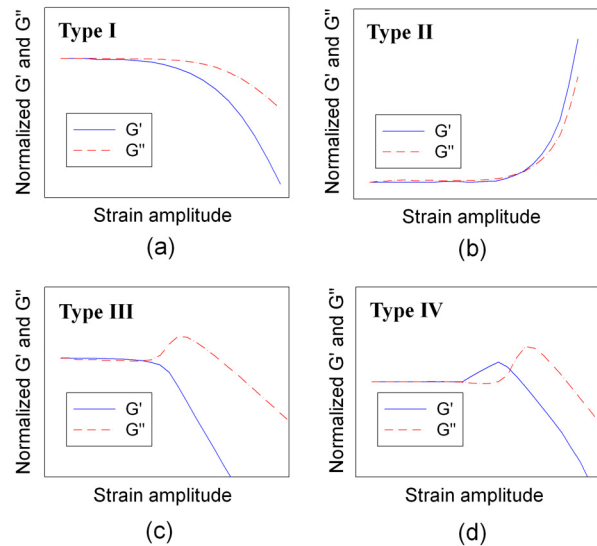


그림 8. 물질의 내부 미세구조에 따라 나타나는 다양한 LAOS 유형.⁵

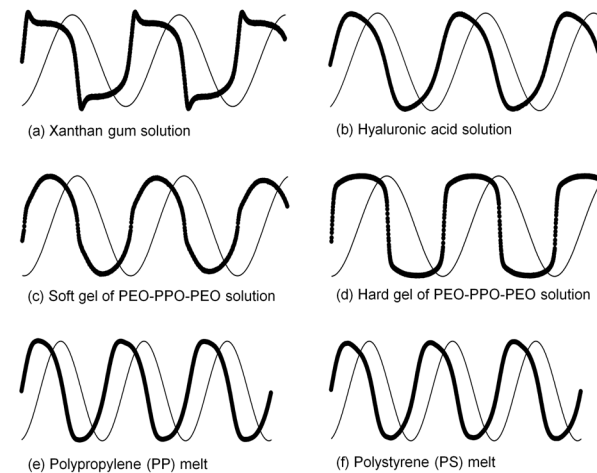


그림 9. 다양한 복합 물질의 시간에 따른 전단력 (stress, ●)과 변형(strain, -) 함수.

유변물성값의 감소)을 나타내고, 네트워크 구조를 형성하는 물질은 type II(strain thickening - 진폭이 증가하면서 유변물성값의 증가), 그리고 겔(gel)을 형성하는 고분자는 type III를 나타낸다. 따라서 다양한 고분자물질의 구조에 따라 다양한 LAOS 유형이 관찰된다.

하지만 LAOS 유동에서는 진폭을 크게 했을 때, 나타나는 응력곡선(stress curve)이 SAOS 실험방법과 달리 사인파형태(sinusoidal shape)의 주기함수로 나타나지 않고, 변형된 주기함수로 나타난다. 따라서 SAOS실험에서 정의된 물질함수인 저장탄성률 G' 과 손실탄성률 G'' 을 그대로 사용하기 보다는 새로운 비선형 유변물성이 필요하다. 일반적으로 복합유체의 종류와 내부구조에 따라 다양한 형태의 변형된 응력곡선이 관찰되었다(그림 9).²

이러한 다양한 형태의 변형된 응력곡선이 나타나는 이유는 고분자 물질의 복합성에 기인한다. 예를 들면 고분자의 형태라든지, 아니면 미세구조 때문에 다양한 응력곡선이 LAOS 실험방법에서 관찰된다. 따라서 이러한 응력곡선을 잘 이용하면 다양한 고분자물질을 분석하고 분류하는데 유용하게 사용될 수 있다. 그렇지만 이러한 변형된 응력곡선 때문에 오히려 LAOS 실험방법의 경우에는 아직까지 정해진 분석방법이 있기 보다는 여러 연구자에 의해서 다양한 분석방법과 이를 바탕으로 하여 여러 가지 비선형 유변물성이 제시되었다. 그러므로 LAOS 유동에서 얻어지는 비선형 거동을 정확하게 해석하려면, G' (저장탄성률)이나 G'' (손실탄성률)-SAOS 실험을 통해 얻어지는 선형 점탄성 물질뿐만 아니라 시간의 함수인 실제 응력곡선과 이에 대한 해석이 필요하다. 가장 정통적인 응력곡선 해석방법은 응력과 변형

(deformation)을 x축과 y축으로 그려서 표현하는 리자주(lissajou) 곡선을 이용하는 방법이다(그림 10). 리자주곡선의 핵심은 시간의 변수를 제외하고 결과를 보여주는 방법이다. 그림 10에서 보면 알 수 있듯이 마이셀라 용액(micellar solution)은 다양한 진동수와 진폭에서 흥미로운 리자주곡선을 보여준다. 리자주곡선은 고분자 물질의 종류에 따라서 다양하게 나타난다. 하지만 리자주곡선은 정량화된 값을 주지 않는다는 단점이 있다.²

2.2.1 FT-유변학(FT-Rheology)

따라서 비선형 응력곡선을 정량화하여 해석하는 방법이 필요한데, 그 중에 한 방법이 푸리에 변환(fourier transform, FT)을 통한 분석방법이다.⁶ 그림 11에서 보면 시간에 대해서 구해지는 응력곡선을 푸리에 변환을 통하여 주파수의 함수로 값을 표현한다. SAOS 측정방법의 경우, 응력곡선을 푸리에 변환을 하게 되면, 가해진 진동수만 나타나고 그때 구해지는 값을 이용하여 G' 과 G'' 을 계산할 수 있다. LAOS실험의 경우, 변형된 응력곡선의 정도에 따라서 가해진 진동수의 홀수차 항에서 FT 스펙트럼이 나오게 된다(그림 11(b)). 이 방법은 고성능의 아날로그-디지털 전환 카드(ADC card)를 이용하여 실험에서 얻어지는 노이즈나 실험에러를 최소화하여 일반적인 레오미터에서도 아주 정확한 변형된 응력곡선을 얻을 수 있다. 그리고 얻어진 응력곡선을 푸리에 변환하여 "복합유체"의 비선형 정도를 정량화할 수 있다. 이러한 방법을 FT-Rheology(FT-유변학)이라고 정의하였다(FT-IR과 비슷한 개념이라고 생각하면 된다). 이후 FT-유변학을 이용하여서 다양한 복합유체에 대한 연구가 진행되어 왔다. FT-유변학은 푸리에 변환을 통해서 얻어지는 여러 가지 신호를 따로 해석하는 미분적(differential) 방법에 해당한다. 따라서 이런 미분적 방법 이외에 큰 진폭에서 얻어지는 응력곡선을 바로 해석하려는 여러 가지 방법도 제시되었다. 다양한 해석방법은 본 총설의 범위를 벗어나기 때문에, 본 총설에서는 소개하지 않기로 하겠다. 하지만 다양한 해석방법은 참고문헌 2번의 리뷰를 살펴보면 된다.²

FT-유변학은 복합유체의 내부구조와 이에 따른 비선형 거동 분석 방법 중에서 가장 민감한 방법이라고 할 수 있다.

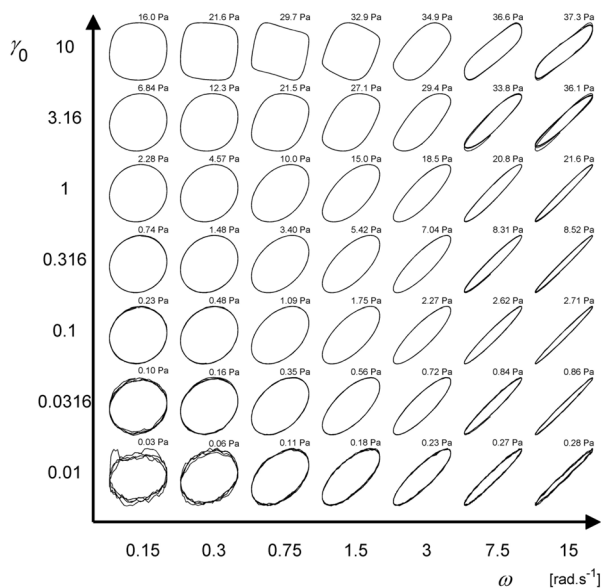


그림 10. 마이셀라 용액의 리자주곡선 (전단력 vs. 변형)을 진동수(x-축)와 진폭(y-축)의 도표에 표시.

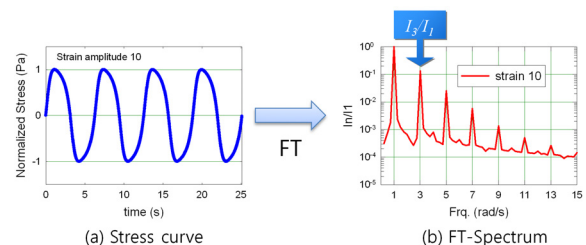


그림 11. FT-Rheology의 결과: (a) 비선형 응력곡선, (b) 푸리에변환 후에 나오는 FT 스펙트럼.

FT-유변학은 LAOS 유동에서 나오는 비선형 응력곡선을 푸리에 변환을 이용하여 비선형도(nonlinearity)를 측정하는 방법이다. 비선형 응력곡선을 푸리에 변환(FT)을 시키면 홀수 항의 비선형값이 나오게 되는데 특히 3번째의 비선형 값을 첫 번째 선형 값으로 나눈 $I_{3/1} \equiv I_3/I_1$ 이 비선형을 대표하는 값이라고 할 수 있다(그림 11(b)). 비선형에서의 응력과 변형과의 관계, $\sigma_3/\sigma_1 \propto I_{3/1} \propto \gamma_0^2$ 가 발견되었고, 이러한 비선형 응력-변형관계로부터 새로운 비선형계수 $Q(\omega, \gamma_0) \equiv I_{3/1}/\gamma_0^2$ 가 정의되었다.⁷

$$\begin{aligned} \frac{I_3}{I_1} &= \frac{\sqrt{(G'_{33}\gamma_0^3 + G'_{53}\gamma_0^5 + \dots)^2 + (G''_{33}\gamma_0^3 + G''_{53}\gamma_0^5 + \dots)^2}}{\sqrt{(G'_{11}\gamma_0 + G'_{31}\gamma_0^3 + \dots)^2 + (G''_{11}\gamma_0 + G''_{31}\gamma_0^3 + \dots)^2}} \\ &= \frac{\sqrt{G'^2_{33}\gamma_0^6 + G'^2_{53}\gamma_0^8 + O(\gamma_0^{10})}}{\sqrt{G'^2_{11}\gamma_0^2 + G'^2_{31}\gamma_0^4 + O(\gamma_0^6)}} \\ &= \frac{\sqrt{G'^2_{33} + G'^2_{31}\gamma_0^2 + O(\gamma_0^4)}}{\sqrt{G'^2_{11} + G'^2_{31}\gamma_0^2 + O(\gamma_0^4)}} \times \frac{\gamma_0^3}{\gamma_0} = Q(\omega, \gamma_0)\gamma_0^2 \end{aligned}$$

그리고 zero-shear viscosity(정지점도)와 같은 개념으로 zero-strain nonlinearity Q_0 (정지 비선형계수)를 다음과 같이 정의하였다.

$$\begin{aligned} Q_0(\omega) &= \lim_{\gamma_0 \rightarrow 0} Q(\omega, \gamma_0) = \lim_{\gamma_0 \rightarrow 0} \frac{\sqrt{G'^2_{33} + G'^2_{31}\gamma_0^2 + O(\gamma_0^4)}}{\sqrt{G'^2_{11} + G'^2_{31}\gamma_0^2 + O(\gamma_0^4)}} \\ &= \frac{\sqrt{G'^2_{33} + G'^2_{31}\gamma_0^2}}{\sqrt{G'^2_{11} + G'^2_{31}\gamma_0^2}} = \frac{|G'_{33}(\omega)|}{|G'_{11}(\omega)|} \end{aligned}$$

이러한 정지 비선형계수는 “복합” 유체가 고유하게 가지

고 있는 비선형정도를 보여주는 값이라 할 수 있다. 이를 이용하여 다양한 “복합유체”를 분석하는데 유용하게 사용할 수 있을 것이다. 특히 Q_0 (정지 비선형계수)는 고분자 용융체나 고분자 복합체를 분석하는데 유용하게 사용할 수 있다.

3. LAOS실험 방법의 응용

3.1 연질겔(soft gel)과 경질겔(hard gel)에 대한 연구

PEO-PPO-PEO 블록 공중합체는 종종 Pluronic(BASF)이나 Synperonic(ICI)의 이름으로 알려져 있다. PEO-PPO-PEO 20 wt% 수용액은 PEO와 PPO의 특성 때문에, 온도에 따라 다양한 상(phase)변화를 겪는다. 특히 졸상태를 거쳐서 PEO-PPO-PEO 수용액은 25 °C를 전후하여 겔상태로 넘어간다. 하지만 겔상태도 24 °C에서 연질겔을 거쳐서 26 °C에서 경질겔의 상태를 보인다. 이러한 구조변화는 SANS (Small Angle Neutron Scattering)를 이용한 광학적인 방법으로 잘 알려져 있다. 이러한 연질겔과 경질겔에 LAOS유동을 가하였다. LAOS 유동은 특히나 이러한 두 가지 겔의 미세구조에 민감하게 반응하였다. 특히 연질겔과 경질겔은 LAOS 유동에서 다른 경향을 나타내었고, 또한 FT-유변학에서 얻어지는 스펙트럼에서 아주 다른 거동을 보였다(그림 12).⁸ 이러한 LAOS 측정방법의 결과로부터 미세구조에 대한 정보를 유추할 수 있었다. 물론 조금 더 정확한 구조 정보를 위해서는 광학적인 방법을 이용한 구조해석이 더 필요하겠지만, 유변물성 방법은 광학적인 방법과 보다 좀 더 쉽게 측정할 수 있는 장점이 있기 때문에, 줄이나 겔의 구조를 유추하는데

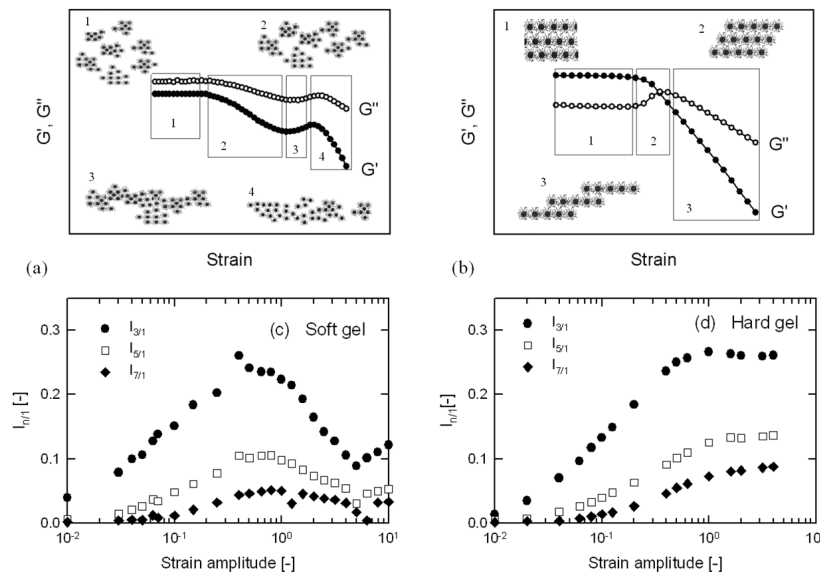


그림 12. (a) 연질겔의 LAOS 경향(type I+type IV)과 미세구조 해석: (1) 수용액에서 마이셀 클러스터, (2) 유동방향으로 정렬되는 클러스터 때문에 물성값의 감소(type I), (3) 유동방향의 정렬효과에 의해서 클러스터의 크기 증가, 결과적으로 소폭의 물성값의 증가(type IV), (4) 유동에 따른 클러스터의 파괴에 의한 다시 물성값의 감소. (b) 경질겔의 LAOS 경향(type III)과 미세구조 해석: (1) 큐빅형태의 마이셀 구조, (2) 마이셀 레이어구조의 파괴에 의한 type III, (3) 더 커진 유동에 의한 마이셀 레이어 구조의 미끌림 현상에 의한 물성값의 감소. FT-스펙트럼 (c) 연질겔과 (d) 경질겔.⁵

LAOS 방법이 유용하게 사용 될 수 있을 것이다.

3.2 선형 고분자와 가지 고분자에 대한 연구

비선형 유변측정 방법 중 하나인 “진폭이 큰 진동 유동”(large amplitude oscillatory shear, LAOS)을 이용하여 고분자의 구조를 분류하는 방법이 제시되었으며, 이에 대한 연구가 많이 진행되고 있다. 이러한 연구 중에 위에서 제시된 정지 비선형계수 Q_0 를 이용하여 잘 정의된 선형 고분자와 빗형태 가지를 가지는 고분자를 분류할 수 있었다(그림 13). 그림 13에서 고분자의 백본사슬(backbone chain)의 크기를 고정시키고 가지의 분자량을 증가시켰다. 빗형태 가지를 가지는 고분자에서 주파수 함수로 Q_0 를 계산하면 낮은 주파수에서 하나 높은 주파수에서 하나 이렇게 두 가지 피크가 보인다(그림 13(a)). 선형 고분자의 경우 단 하나의 피크만 관찰되었다. 낮은 주파수에서 나타나는 완화피크는 빗형태 가지를 가지는 고분자의 백본 사슬(backbone chain)에 대한 정보를 나타내며, 높은 주파수에서 나타나는 완화피크는 빗형태 가지를 가지는 고분자의 가지 사슬(branched chain)의 정보에 해당된다.⁷ 따라서 정지 비선형계수를 이용한 방법은 다양한 구조를 가지는 고분자를 구별하는데 유용하게 사용 될 수 있을 것이다.

3.3 고분자 나노복합체 연구

정지 비선형 계수 Q_0 는 또한 분산정도를 정량화하는데 이

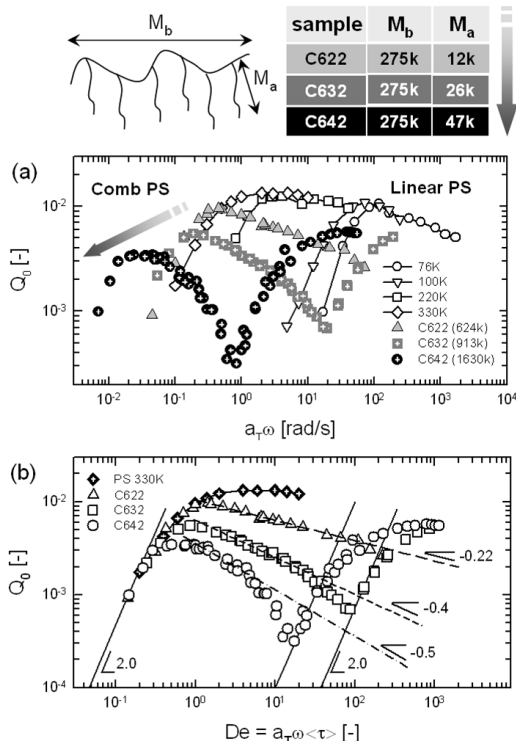


그림 13. 선형고분자와 빗형태 가지를 가지는 고분자의 비선형계수 Q_0 .

용 할 수 있다. 일반적으로 선형점탄성 계수도 고분자 복합체의 내부구조에 민감하지만 비선형 점탄성이 좀 더 민감하게 나타내는 것이 확인되었다. 따라서 선형점탄성 값과 비선형 점탄성 값을 비교할 수 있는 새로운 파라미터인 NLR(nonlinear-viscoelastic ratio)을 다음과 정의하였다.⁹

$$NLR = \frac{Q_0(\phi)/Q_0(0)}{G^*(\phi)/G^*(0)}$$

이 NLR 값은 비선형 점탄성 값을 선형 점탄성 값으로 나눈 값이다. 그림 14(a)에 다양한 나노물질인 탄소나노튜브(carbon nanotube, MWNT), 클레이(clay nanocomposite, OMMT), 나노큐브(nano cubic, PCC)를 이용하여 농도(ϕ)를 증가시키면서 분산을 시킨 결과를 나타내었으며, 그림 14(b)에서 그에 따른 NLR 값을 나타내었다. 그림 14(b)를 보면 알 수 있듯이, 고분자 점토나노복합체의 경우 완전 분산된 경우 훨씬 더 높은 NLR 값을 보였다. 이러한 NLR 값은 고분자에 분산되어있는 입자의 분산정도나 고분자와 입자사이의 상호 작용과도 관계있을 것이다.

분산도에 따른 NLR 값을 살펴보기 위해서 폴리프로필렌(PP)과 점토를 이용하여 다양한 분산도를 가지는 나노복합체를 만들었다. 다양한 분산정도를 가지는 점토나노복합체를 만들기 위해서 점토 나노복합체에 전기장을 가하였다. 점토나노복합체에 전기장을 가하면 점토가 시간이 흘러가면서 점점 박리되어 점토의 분산도가 증가되었다.¹⁰ 이는 TEM이나 XRD를 통해서 확인할 수 있었다. 그리고 이러한 물질의

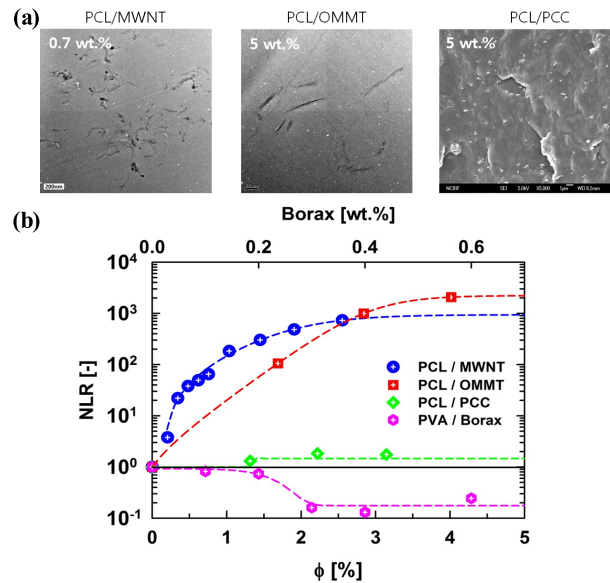


그림 14. (a) 다양한 고분자 복합체의 내부구조(morphology), (b) PCL/MWNT, PCL/OMMT, PCL/PCC 고분자 복합체의 NLR(nonlinear-linear viscoelastic ratio).

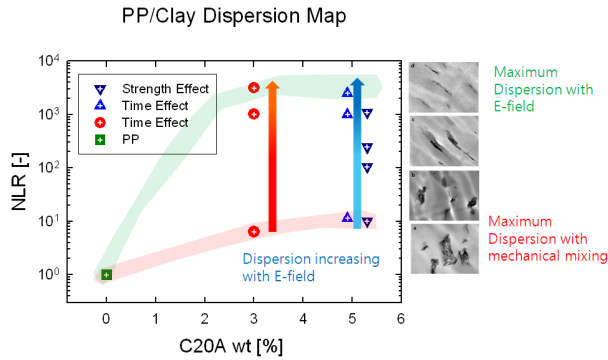


그림 15. 고분자-점토 나노복합체, PP/C20A의 분산도 맵.

NLR 값을 측정하여 PP/점토 나노복합체의 분산도 맵을 만들었다(그림 15). 고분자 수지인 폴리프로필렌(PP)의 경우는 NLR 값이 항상 1이 되고 이는 분산정도를 파악하기 위한 기준이 된다. 고분자 수지인 PP에 다양한 양의 점토를 넣어서 기계적 혼합 방법을 이용하여 샘플을 제조한 경우, 그 값이 1부터 시작하여 11까지 증가하였다. 그 이유는 점토의 양이 늘어나면서 전단력과 점토끼리의 충돌로 점토의 양이 많아 질수록 분산을 잘 시킨다는 것을 의미한다. 하지만 점토의 양이 어느 정도 이상이 되면, 증가하는 정도가 평형상태에 도달한다. 즉 점토의 양을 더 넣어서는 분산도 향상에는 한계가 있다는 것을 의미한다. 그리고 같은 함량의 점토를 가지고 있는 샘플의 경우(예를 들면 5 wt%의 점토가 들어있는 경우) 전기장으로 인해 점토가 완전히 박리되어 박리형 구조(exfoliate)를 형성하는 경우, 즉 분산이 최고조로 이른 경우에 NLR 값이 3,000 정도 까지 나오는 것을 확인 할 수 있었다. PP/C20A 5 wt%의 샘플은 기계적 혼합에 의해서는 분산도가 11이고 전기장을 가해서 완전히 박리되면 3,000의 분산도를 가진다는 결론을 얻을 수 있다. NLR 값을 통해 분산도를 정량화 할 수 있다. 유변물성에서 측정되는 NLR 값이 TEM이나 XRD같은 광학적인 방법과 다른 점은 정량화된 값을 준다는 것이다. 또한 유변물성 측정방법은 다른 광학적인 방법보다 측정이 간단하고 측정영역이 아주 넓기 때문에 특정한 영역이 아니라 통계적으로 평균된 분산정도 값을 줄 수 있다. 이러한 NLR 값은 고분자 복합체 이외에도 다양한 “복합유체”의 분산정도를 정량화하는데도 적용할 수 있을 것으로 기대된다.

4. 결론

본 총설에서는 점탄성 물성을 측정하는 방법 중에 동적진동유동을 이용한 실험방법에 대해 소개하였다. 이러한 진동유동은 크게 두 가지로 나눌 수 있는데, 진폭이 작은 진동유동인 SAOS(small amplitude oscillatory shear)유동과 진폭이 큰 진동유동인 LAOS(large amplitude oscillatory shear)유동으로 구별할 수 있다. SAOS 실험방법은 이미 잘 알려져 있는 방법이다. 본 총설에서는 최근에 주목 받고 있는 LAOS 측정 방법에 대해 자세히 소개하였다. 이러한 LAOS 실험방법은, 비선형 진동유동을 이용하여 복잡한 구조를 가지는 고분자물질을 분석하거나 분류하는데 유용하게 사용된다. 특히 고분자 용융체나 고분자 복합재료를 분석하는데 유용하게 사용될 수 있다. 비선형 점탄성이 나타나는 가장 큰 이유는 비선형 유동 하에서 일어나는 복잡한 고분자 물질의 다양한 구조에 기인한다고 할 수 있다. 특히나 LAOS 실험방법은 기존에 잘 알려진 SAOS 방법에 비해 어렵지 않게 구현할 수 있고, 다양한 정보를 주기 때문에 앞으로도 “복잡한” 구조를 가지는 고분자 물질을 분석하는데 유용하게 사용할 수 있을 것으로 기대된다.

참고문헌

1. *유변학의 이론과 응용*, 한국유변학회 (2001).
2. K. Hyun, M. Wilhelm, C.O. Klein, K.S. Cho, J.G. Nam, K.H. Ahn, S.J. Lee, R.H. Ewoldt, and G.H. McKinley, *Porg. Poly. Sci.*, **36**, 1697 (2011).
3. M.B. Kossuth, D.C. Morse, and F.S. Bates, *J. Rheol.*, **43**, 167 (1999).
4. D.H. Kim, P.D. Fasulo, W.R. Rodgers, and D. R. Paul, *Polymer*, **48**, 5308 (2007).
5. K. Hyun, S.H. Kim, K.H. Ahn, and S.J. Lee, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **107**, 51 (2002).
6. M. Wilhelm, P. Reinheimer, and M. Ortseifer, *Rheol. Acta*, **38**, 359 (1999).
7. K. Hyun and M. Wilhelm, *Macromolecules*, **42**, 411 (2009).
8. K. Hyun, J.G. Nam, M. Wilhelm, K.H. Ahn, and S.J. Lee, *Rheol. Acta*, **45**, 239 (2006).
9. H.T. Lim, K.H. Ahn, J.S. Hong, and K. Hyun, *J. Rheol.*, accepted (2013).
10. D.H. Kim, J.U. Park, K.H. Ahn, and S.J. Lee, *Macromol. Rapid Commun.*, **24**, 388 (2003).