

## 고분자 용액의 비선형 동적 거동에 대한 연구

현규, 김도훈, 김숙현, 안경현, 이승중  
서울대학교 응용화학부

### 서론

지금까지 고분자 melt에 관해서 많은 연구가 이루어져 왔다. 특히 PS, PE, PP 같은 범용수지에 대한 연구가 많이 이루어졌고, 이러한 연구는 고분자를 활용한 제품생산이라는 목적과 같은 방향으로 행해져 왔다. 즉, 유변학은 좀 더 효과적으로 대량의 제품을 생산하기 위해서 고분자의 특성에 많은 관심을 가져왔고, 이러한 거시적인 관점에서의 연구는 과거에 많이 이루어졌다. 하지만, 유변물성이 고분자의 구조적 특성에 매우 크게 영향을 받는다는 사실이 점점 더 알려지면서 미시적인 관점에서의 연구도 많이 이루어지고 있다. 예를 들면, 고분자 산업계에서 단순히 고분자 가공공정(사출성형, 압출성형등등)이외에도 생산공정의 제어, 품질관리, 제품 설계 등의 과정에 유변학적 기법을 많이 이용한다. 또한 유변물성은 좀 더 복잡한 구조를 갖는 고분자의 특성을 규명하거나 그러한 물질을 생산하는데 있어서, 생산공정의 안정적인 제어, 품질관리, 효율적인 지식관리를 하는데 유용하게 사용될 수 있다. 그리고 고분자 용액 역시 고분자 melt와 같은 특성을 나타낸다. 특히 용액안에 존재하는 고분자의 구조적 특성에 따라 상당히 다른 유변물성이 나타난다. 그리고 그러한 예를, 우리는 생체 고분자(Bio polymer)에서 찾을 수 있다. 생체고분자는 범용고분자와는 달리 아주 복잡한 구조를 가지고 있기 때문에 분자내부에 전하의 분포가 존재한다거나 내부구조가 외부환경에 민감하게 작용하는 경우가 많다. 예를 들면, 수용액의 pH나, 온도, 염(salt)의 농도, 자체의 농도에 의해서 다양한 유변물성을 나타낸다. 그리고 현재 생체고분자에 대한 유변학적 연구는 일부 식품 및 의약 분야에서 진행되고 있으나, 아직까지 체계적이고 심도 깊은 연구가 수행되지 못한 실정이며, 더욱이 생물공정의 공정인자 및 물질의 구조와 유변물성의 상관관계를 밝히는 것은 거의 연구가 되어있지 않은 실정이다. 따라서, 이번 실험에서는 이러한 생체고분자 물질과 고분자 용액(Polymer solution)에 대한 유변물성을 연구하였다. 특히, 비선형 영역에서 나타나는 동적거동에 대해서 연구하였고, 앞으로 여기에 좀 더 심도 있는 연구가 필요하다. 그리고 실험에 이용한 고분자는 PVA이고, 생체 고분자중에서는 히알루론산(Hyaluronate acid)과 Xanthan Gum에 대해 살펴보았다.

### 본론

일반적으로 유변물성은 동적실험을 통하여 측정을 많이 한다. 일반적으로 strain controlled type의 레오미터(rheometer)를 이용하는 경우 strain sweep 실험을 이용하여, 선형영역을 찾아내고, 그 strain 값을 이용하여 oscillatory 실험을 하는 것이 일반적이다. 그리고, 대부분의 실험에서 선형이 나타나는 이외의 영역에 대해서는 큰 관심을 갖지 않는다. 하지만, 이러한 비선형영역에서 수용액의 거동이 수용액의 특성을 아주 잘 나타내었다. 그리고 그것을 실험적으로 3가지 수용액(PVA2%+Borax1%, Hial1%+NaCl1%, Xanthan Gum 5% 수용액)에 대해서 분류하였다. 먼저, 실험에 사용한 고분자들에 대해 살펴보았다.

1. Hyaluronic acid

일반적으로 히알루론산은 1934년에 Meyer와 Palmer가 소의 안구에서 처음으로 추출하였고, 모든 생물체에 존재하는 대표적인 생체고분자로서 Polysaccharide 계열의 물질이다. 그 구조식은 N-Acetyl-D-glucosamine과 D-glucuronic acid가 반복유닛을 이루고 있는 고분자 물질이다(그림 1). 실험에서 사용한 샘플은 LG화학으로부터 제공받았다. 그리고 히알루론산은 상온에서는 분자들이 쉽게 깨어지므로 냉장고에서 냉장보관을 하였다.

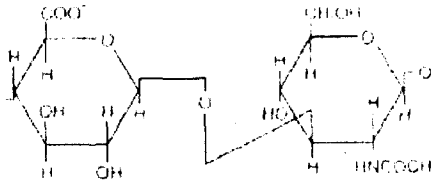


그림 1 Hyaluronan의 구조

2. PVA/Borax

실험에 사용한 PVA는 분자량이 124,000~186,000이고 가수분해정도는 98~99%이다. 이 시료 2%수용액에 무기이온인 borax( $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ )를 첨가하였다. PVA에 borax를 첨가하게 되면 complex formation(그림 2)을 만들게 된다.

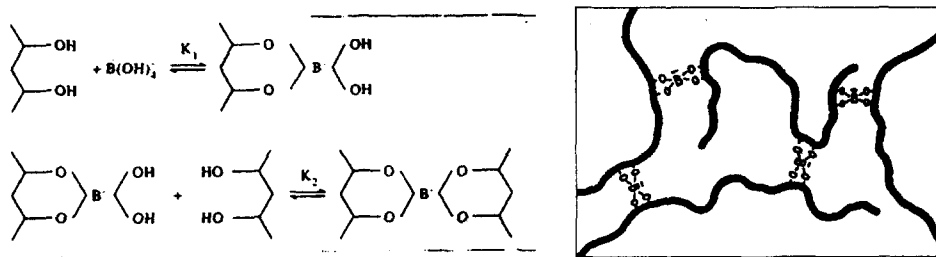


그림 2 PVA/Borax Crosslinking system

3. Xanthan Gum

Xanthan Gum은 1,4β-D-glucose를 주사슬로하고, side chain으로 trisaccharide를 가지는 대표적인 Polysaccharide 생체고분자이다. 일반적으로 Xanthan Gum의 경우, 식품이나 화장품에 첨가하여, 점도를 높이는 물질로 널리 사용되고 있다.

**실험**

Rheometer는 RMS800을 사용하였고, Fixture는 밀의 판에 뱀이 있는 50mm크기의 Cone & Plate를 이용하였다. 그리고 시료의 수분이 증발하여 표면에서 말라버리는 현상을 막기 위하여 실리콘오일을 사용하여 시료가 공기와 닿지 않게 하였다. 그리고 실험 온도는 25℃이고, 시료를 넣고 완화시간을 준 다음 strain sweep 실험을 하였다. 여기서 frequency는 1rad/s로 하였다. 그리고 동시에 Frequency sweep 실험도 하였다.

## 결 과

strain sweep 실험 결과는 우선 세가지 시료가 각각 다른 유형을 나타내었다. 이러한 유형이 생기는 원인으로서는 수용액상에 존재하는 고분자의 구조에 있다. 즉 다른 고분자의 구조에 의해서 결국은 이러한 세가지 유형의 strain sweep의 형태가 나타난다. 그림3에 있는 Hyaluronic acid 수용액의 경우 NaCl salt가 고분자의 구조에 큰 영향을 주지 않고, 마치 고분자 melt의 strain sweep 결과처럼  $G'$ ,  $G''$  두가지 값이 감소하는 것을 볼 수 있다. 그리고 이러한 현상은 고분자 melt처럼 reptation model을 이용하여 해석할 수 있다. 즉 linear chain이 어느 정도 이상의 strain이 가해지면 자신들의 contour를 통하여 reptation을 하여 풀려 나가는 것이다. 이 경우 salt는 크게 영향을 주지 않는다. 그림 4에 있는 PVA/Borax system의 경우, 여러 논문에서 steady shear rate 실험을 할 때, shear thickening 현상을 나타내는 것이 잘 알려져 있다. 그리고 그 원인은 것이 그림 2에 나타난 것처럼 'di-diol' 구조를 형성하기 때문이라는 것이 잘 알려져 있다. 결국 PVA/Borax system의 경우 PVA라는 linear chain에 salt가 들어가면서 network 구조가 생성되고, 이 경우 strain이 커지면서 reptation이 일어나지 못하고 오히려  $G'$ ,  $G''$  값이 더욱더 커지는 현상이 일어나게 된다. 그림 5에 있는 Xanthan Gum의 경우  $G'$  값은 비선형 영역에서 감소하고,  $G''$  값은 증가하였다. 최대값을 가지고 감소하는 경우이다. 이 경우는 우선 정성적인 설명을 하기에는 어려운 점이 있기 때문에, 먼저 이런 현상을 나타내는 여러 가지 수용액들에 대해 살펴보기로 하자. 그림 6의 strain sweep 결과는 밀가루 반죽의 경우이다. 그리고, 이러한 예들은 fumed silica suspension에서도 나타나는 현상 중에 하나이다. 그리고 이러한 물질들의 구조적 특징은 마치 작은 입자같은 것을 형성하는 것이다. 즉 물리적으로 이러한 입자들이 network처럼 연결되어 있다가, strain 값이 점점 커지면서 마치 PVA/Borax system처럼 어느 정도 값이 증가하다가 strain 값이 더욱 커지면서 그러한 입자 network이 깨지면서 갑자기 strain에 따라  $G'$ ,  $G''$  값이 감소하게 된다. 그리고 이러한 예는, block-copolymer의 solution에서도 찾아 볼 수 있는 현상이다. 하지만 이러한 strain sweep에 대한 해석은 제대로 된 적이 없다. 그리고, 이렇게 분류한 적이 없기 때문에, 이러한 현상에 대한 좀 더 정확한 해석이 필요하다.

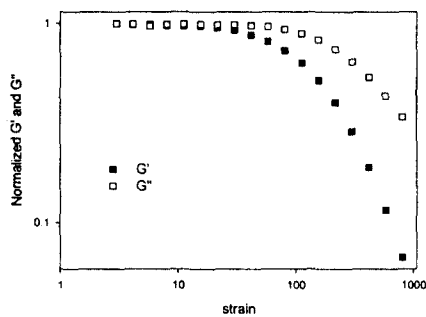


그림 3 Hial1%+ NaCl1% 수용액의 strain sweep test 결과.  
무차원을 위하여 사용한  $G'=26$ ,  $G''=23.1$

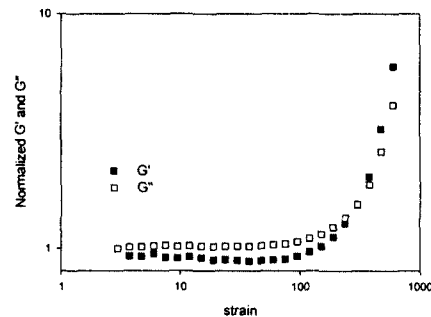


그림 4 PVA 2%+ Borax 1% 수용액의 strain sweep test 결과.  
무차원을 위하여 사용한  $G'=20$ ,  $G''=37.2$

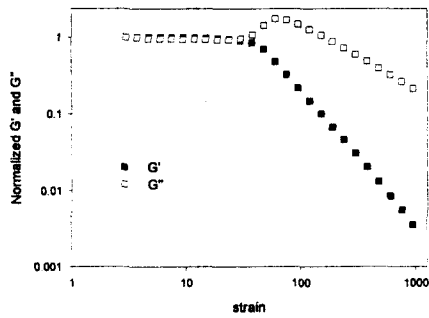


그림 5 Xanthan Gum 5% 수용액의 strain sweep test 결과. 무차원을 위하여 사용한  $G'=139$ ,  $G''=32.4$

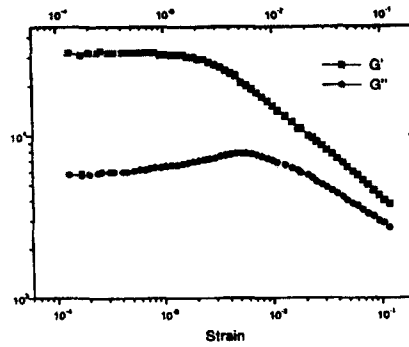


그림 6 flour-water dough의 strain sweep 실험 결과

**참고문헌**

1. K. Fujii, M. Kawata, Y. Kobayashi, A. Okamoto, "Effects of the addition of Hyaluronate Segments with different chain Lengths on the viscoelasticity of hyaluronic acid solutions", *Biopolymers*, Vol. 38, 583-591 (1996)
2. L. Ambrosio, A. Borzacchiello, P.A. Netti, and L. Nicolais, "Rheological study on hyaluronic acid and its derivative solutions", *J.M.S.-Pure Appl. Chem.*, A36(7&8), 991-1000(1999)
3. Chung Yuan Chen and Tzyy-Lung Yu, "Dynamic light scattering of poly(vinyl alcohol)-borax aqueous solution near overlap concentration", *Polymer*, Vol. 38, 2019-2025 (1997)
4. F. Yziquel, P.J. Carreau, P.A. Tanguy, "Non-linear viscoelastic behavior of fumed silica suspensions", *Rheol Acta*, Vol 38, 14-25 (1999)
5. C. Daniel, I.W. Hamley, M. Wilhelm, W. Migvanish, "Non-linear rheology of a face-centered cubic phase in a diblock copolymer gel", *Rheol Acta*, Vol 40, 39-48 (2001)
6. Nhan Phan-Thien, Mohsen Safari-Ardi, A. Morales-Patino "Oscillatory and simple shear flows of a flour-water dough: a constitutive model", *Rheol Acta*, Vol . 29-38 (1997)