

비탄성 고체의 기계적, 유전적 특성에서 복합 피크의 동적 완화과정에 관한 새로운 고찰방법

김 봉 흡^{*}, 임 기 조^{**}, 김 현 후^{***}

(*한양대 명예교수, **충북대 교수, ***두원전문대 교수)

1. 서 론

비탄성 고체에서 기계적, 유전적 특성의 동적 완화 과정은 고체의 내부 구조의 조직, 양상에 따라 민감하게 변화되고, 관측된 주파수(ω) 혹은 온도(T) 의존 특성은 단일 또는 복수개의 완화시간이 분포된 단일 및 복합 완화 피크들의 합으로 나타난다. 더욱이, 고체를 기계적 延伸 또는 방사선 照射와 같은 처리에 의해 조직의 변화를 야기시키면 이들 피크들의 모양은 쉽게 변형되며, 이 변형은 매우 복잡하기 때문에 어떤 의미 있는 정보를 체계적으로 얻기가 용이하지 않다. 예로서, 그림 1은 저밀도 폴리에틸렌에서 Kê형 비틀림 진동자(Kê type torsional pendulum)로 측정된 기계적 감쇄(damping)특성 즉, 내부 마찰의 對數 감쇄율의 전 범

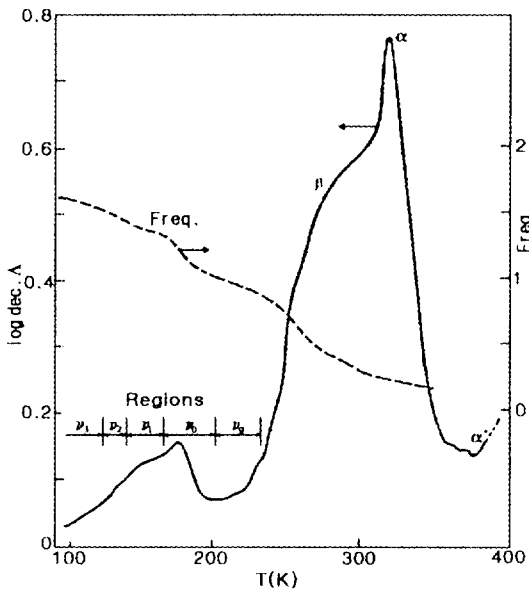


그림 1. 저밀도 폴리에틸렌에서 Kê형 비틀림 진동자에 의해 측정된 기계적 감쇄 스펙트럼의 온도, 주파수의존성

위를 보여준다. 그림 2는 동일 재료를 기계적으로 약 4배로 연신한 시편과 원 시편의 기계적 감쇄특성을 나타낸다.

본고에서는 임의의 동적 복합 완화 피크는 유한개의 단일 동적 완화 피크들로 분해된 합으로 파악될 수 있다[1-3]는 가정 하에서 복합 완화 피크의 분해 방법을 제시하고 분해된 곡선들을 조합하여 재구성한 곡선과 원래 곡선을 비교하여 제시한 방법의 타당성을 보이고자 한다.

2. 이론 및 검토

분해법의 원리는 먼저 복합 피크 상의 적절한 점에 적용 가능한 최초의 단일 요소 피크를 위치시키고, 복합 피크에서 이 단일 피크를 빼어버린다. 다음, 남은 복합 피크 모습에서 적합하다고 생각되는 단일 피크를 앞과 동일한 방법으로 빼어내는 과정을 반복하면서 성분(요소) 피크를 얻어간다.

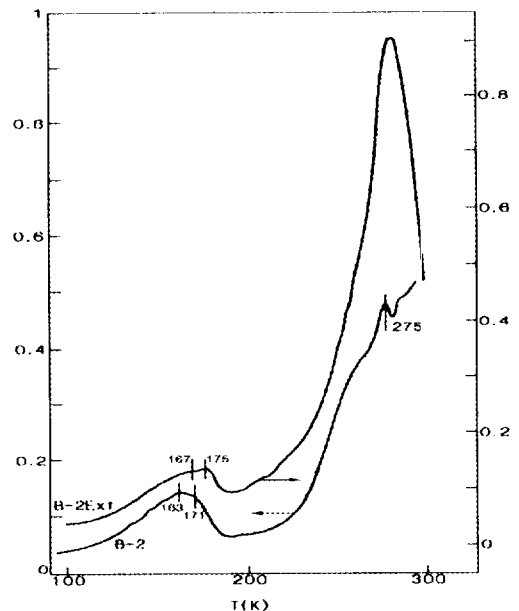


그림 2. 저밀도 폴리에틸렌의 기계적 감쇄율의 연신 효과 B-2; 원시료, B-2 EXT; 약 4배 연신한 시료

일반적으로 알려진 바와 같이 비탄성 고체의 기계적 및 유전적 완화 과정은 서로 매우 유사한 식으로 표현된다. 예컨대, 두 경우-1 동적 단일 완화 피크 A_s 는 복소 compliance (or modulus)의 허수부 $J''(\omega)$ (혹은 $G''(\omega)$)와 유전율의 허수부 $\epsilon''(\omega)$ 에 각각 비례한다. 즉,

$$J''(\omega) \text{ or } \epsilon''(\omega) = \text{relaxation strength} \times (\omega \tau / (1 + \omega^2 \tau^2)) \quad (1)$$

완화시간

$$\tau = \frac{1}{\nu_0} \exp \frac{W}{RT} \quad (2)$$

여기서, ν_0 ; 시도주파수, W ; 활성화에너지, R ; 기체상수

$\ln(\omega \tau) = Z$ 라 하면

$$\frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} = \text{sech } Z \cong e^{-|Z|} \text{ for } |Z| \geq 2 \quad (3)$$

따라서

$$A_s = A \text{sech } Z \quad (4)$$

또는

$$\ln A_s = \ln(A \frac{\omega}{\nu_0}) + \frac{W}{RT} \text{ for } |Z| \geq 2 \quad (5)$$

따라서, 활성화 에너지는 $1/T$ 에 대한 $\ln A_s$ 곡선에서, Z 의 값이 큰 영역에서, 선형부분(날개라고 함)의 기울기로부터 산출될 수 있다. 초기 단일 피크를 $1/T$ 에 대한 $\ln A_s$ 곡선상의 주어진 복합 피크위에 위치시키기 위해서는 이 단일 피크에 관련된 인자들을 분명히 할 필요가 있다. 즉, 이웃한 피크들의 날개부분에 영향을 덜 주는 피크점 온도, 半價幅을 결정하게 하는 활성화 에너지, 피크의 크기 등을 잘 선정하여야 한다. 피크점 온도를 결정할 때는 $\text{sech } Z$ 함수의 반치폭이 導函數의 차수를 증가시키기에 따라 급격히 감소하는 성질을 이용하는 것도 효과적인 방법이다. 그림 3은 $\text{sech } Z$ 함수의 곡선과 그 도함수를 보여준다.

$\text{sech } Z$ 를 살펴볼 때, 6차 도함수를 이용하면 현재의 목적을 충분히 달성할 수 있음을 알 수 있다. 그림 4에 $\text{sech } Z$ 의 6차 도함수의 모양과 차수에 따른 도함수의 반치폭의 크기를 나타냈다. 피크점 온도를 결정하는 과정에서 또 다른 유용한 정보, 이를테면 선정된 피크점 양쪽에서 계곡점(concave point) 혹은 굴곡점(inflexion point)과 같은 정보가 자동적으로 얻어지게 되는데, 이점들은 일차 근사로 최근접된 두 날개의 교차점으로 간주되며, 선정된 단일 피크

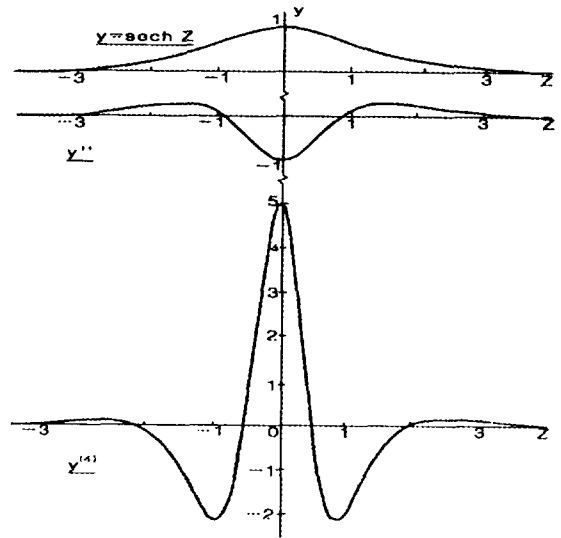


그림 3. sech Z 함수와 도함수

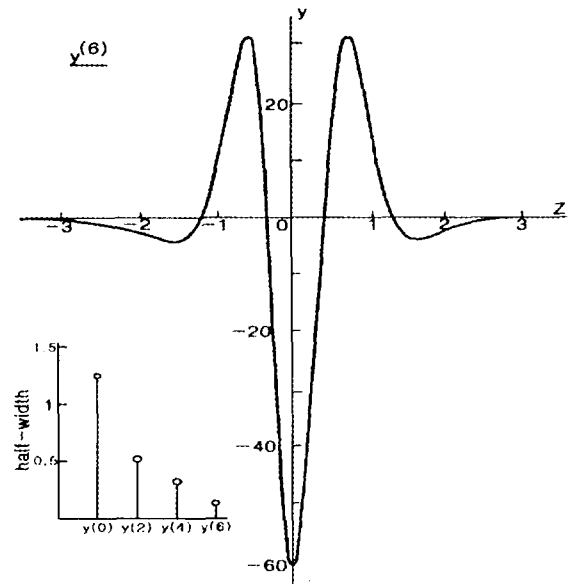


그림 4. sech Z 의 6차 도함수

에서 날개의 기울기(초기 피크의 활성화 에너지를 나타냄)가 이 점들부터 평가된다. 표 1은 여러 차수의 도함수 사이의 차이를 差分法으로 시험한 결과를 보여준다.

단일 요소 피크의 크기를 산정하기 위하여, 앞에서 사용된 동일 규격의 그래프를 사용하여 앞에서 얻어진 활성화 에너지와 동일한 에너지를 갖는 單位 強度의 단일 피크인 $\text{sech } Z$ 형태를 먼저 결정하고, 다음으로 이것을 앞에서 이미 얻어진 날개의 기울기와 피크점 온도가 중첩되도록 이 곡선을 이동시킨다. 피크축의 꼭지점과 $\text{sech } Z$ 의 꼭지점 사이의 거리는 요소 피크의 크기를 나타낸다.

표 1. 각 도함수의 차수에 따른 차이의 차분법에 의한 시험 결과

1/T · 10 ³	reading	1st	2nd	3rd	4th	5th	6th
4.50	3.20	40					
.52	.60	40	0				
.54	4.00	30	-10	-10	20		
.56	.30	30	0	10	-10	-30	40
.58	.60	30	0	0	0	10	25
.60	.90	30	0	0	-15	-15	60
.62	5.20	30	-15	-15	30	45	-90
.64	.35	15	0	15	-15	-45	55
.66	.50	15	0	0	-5	10	5
.68	.65	10	-5	-5	10	15	-35
.70	.75	10	0	5	-10	-20	35
.72	.85	10	-5	-5	5	15	-20
.74	.90	5	-5	0	0	-5	13
.76	.90	0	-3	0	-8	8	
.78	.85	-5	3	8			
.80	.83	-2					

최초 단위 강도 요소 피크를 배치시킨 후, 주어진 복합 피크로부터 이 피크를 벗겨 낸다. 바로 이웃한 피크들의 양쪽 날개들은 그림의 남은 부분에서 자동적으로 근사화 되어 나온다. 이런 과정들을 반복함으로써, 요소 피크들의 정보가 차례로 얻어진다. 여기서 주의할 것은 초기 피크의 기울기를 정확하게 결정하기 위해서는 최근접 피크의 날개 뿐만 아니라 떨어진 이웃 피크의 날개의 영향도 고려하여야 한다는 점이다. 이와 같은 수정은 단일 요소 피크를 계속하여 결정해 가는 과정에서 스스로 명백해진다. 그림 5는 분리 방법의 초기 단계를 보여 주며, 그림 6은 주어진 시편의 β영역에서 제안된 해석 방법으로 얻어진 연속된 피크들을 나타낸다.

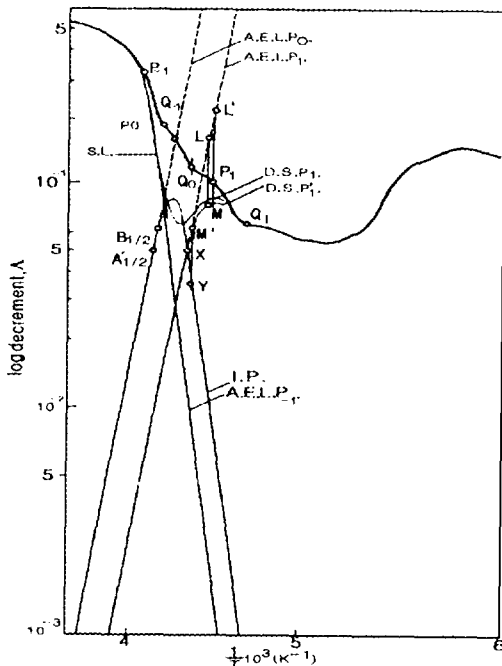


그림 5. 분리 방법

또한 표 2는 각 요소 피크의 활성화 에너지, 피크 온도 및 피크의 크기에 대해 얻어진 결과를 종합한 것이다. 그림 7은 얻어진 결과로부터 재구성한 곡선과 원래 곡선을 비교한 것이다.

표 2. 각 요소 피크의 활성화 에너지, 피크점 온도 및 피크의 크기

peak number	Ea kcal/mol	peak temperature		peak height(Δ)
		(1/T) 10 ³ (K)	T(K)	
1	28.5	4.04	248	0.150
2	22.5	4.20	238	0.100
3	22.0	4.40	228	0.084
4	18.0	4.68	214	0.046
5	17.0	4.89	205	0.038
6	16.0	5.21	192	0.034
7	16.0	5.48	183	0.064
8	14.0	5.72	175	0.100
9	14.0	5.98	167	0.069
10	14.0	6.21	161	0.060
11	12.5	6.44	155	0.060
12	12.0	6.67	150	0.059
13	12.0	6.94	144	0.055
14	11.5	7.26	138	0.054
15	10.0	7.58	132	0.047
16	9.25	7.94	126	0.041
17	9.25	8.36	118	0.034
18	9.25	8.77	114	0.028
19	9.25	9.18	109	0.020
20	9.25	9.52	105	0.014
21	7.00	9.80	102	0.012

3. 결 론

(1) 고분자 고체에서 비탄성 및 유전 효과의 완화에 대한 분자 이론을 각각 연구한 Rouge[1], Buchel[2], Zimm[3] 등에 의해 제안된 것처럼 복합 동적 완화 과정은 離散적인 완화 시간을 갖는 다수개의 단일 완화 과정의 합으로 표현

이 가능하며, 따라서, 제안된 본 도식적인 분해법은 확실한 이론적인 기초에 바탕을 두고 있다.

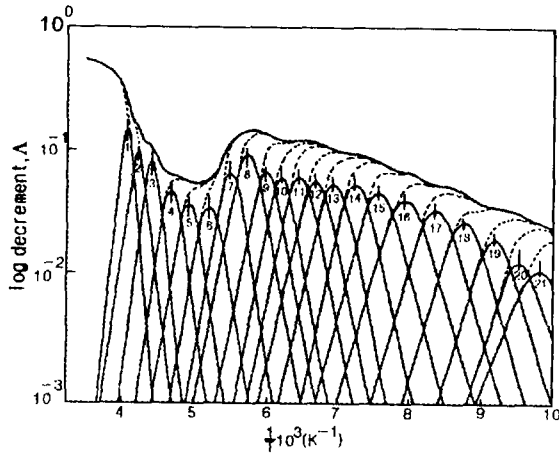


그림 6. 제안된 방법을 이용하여 분리된 시편의 β영역에서의 연속적 피크

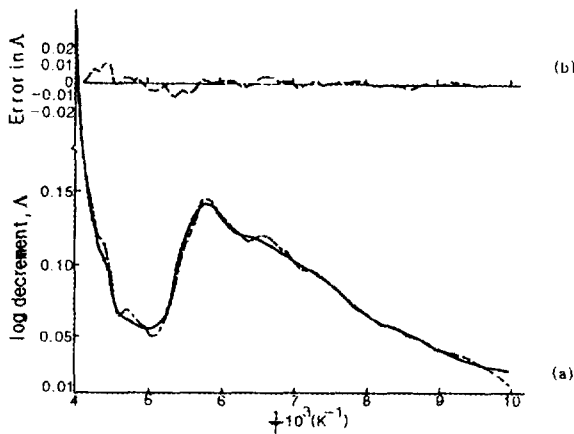


그림 7. 실험 결과 곡선과 분석 데이터로 재구성한 곡선의 비교

(2) 복합 피크의 요소로서의 단일 완화 피크는 활성화 에너지, 피크의 크기 및 온도 의존성의 복합 완화 특성상의 피크점 온도와 같은 3가지 요소들로서 특징 지워지며, 이 요소들의 결정 과정을 제안하였다.

(3) 예컨대, 저밀도 폴리에틸렌에서 측정된 내부 마찰 특성의 β 피크 - 기계적 교변 응력하에서 분자쇄구조중 側鎖의 동적 운동에 의한 복합 기계적 완화 피크로 인식되는 경우 - 를 대상으로 단일 요소 피크들을 구하고 이것들로서 재구성한 것과 원래의 곡선이 잘 일치함을 알았다.

(4) 단일 요소 피크를 얻기 위해 수작업에 의한 분석 과

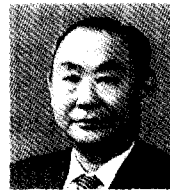
정을 제시하였으나 이 개념은 컴퓨터의 수치처리기법에 그대로 적용 가능할 것이며 보다 용이하게 성분 피크의 분리 작업이 이루어 질 것으로 생각된다.

(5) 제시된 기법은 고분자 고체에서 기계적 특성과 유전적 특성간의 상호 관련성을 연구하는 수단으로 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

참고 문헌

[1] P. E. Rouge, *J. Chem Phys.*, 21, 1271(1953)
 [2] F. Buche, *J. Chem Phys.*, 22, 603(1954)
 [3] N. G. McCrum et al., *Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids*, John Wiley & Sons, London, 1995, pp. 152-154
 [4] ditto; pp. 7-14

저 자 소 개



김봉흠 (金鳳治)

1922년 10월 26일생. 1943년 경성고공 전기공학과 졸업. 1964년 University of Michigan, Ann Arbor 대학원 원자력공학과 졸업(석사). 1973년 Universite Libre de Bruxelles, Belgium 고분자물성 전공(공박). 1952년~1966년 전북대 공대 교수. 1966년~1987년 한양대 공대 전기공학과 교수. 대한전기학회 재료연구회 초대 간사장. 현재 한양대 공대 명예교수.



임기조 (林基祚)

1973년 한양대 공대 전기공학과 졸업. 1979년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1986년 동 대학원 전기공학과 졸업(공박). 1977년~1981년 국방과학연구소. 현재 충북대 공대 전기전자공학부 교수 및 당학회 편집이사.



김현후 (金賢厚)

1959년 3월 11일생. 1982년 2월 단국대 공대 전기공학과 졸업. 1984년 2월 한양대 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1987년 Louisiana State University, EE졸(석사). 1994년 New Jersey Institute of Technology, EE(공박). 현재 두원공전 전자과 조교수.