

Θ-조건 부근에서 폴리스티렌의 고유점성도 거동의 연구

박 일 현 · 장 태 현*

금오공과대학 고분자공학과 · * 포항공과대학 화학과
(1992년 8월 24일 접수)

Behavior of Intrinsic Viscosity of Polystyrene near Θ-condition

Il-Hyun Park and Tai-Hyun Chang*

Dept. of Polymer Science & Engineering, Kum-Oh National Institute of Technology, Kumi, 730-701, Korea

* Dept. of Chemistry, Pohang Institute of Science and Technology, Pohang, 790-600, Korea

(Received August 24, 1992)

요 약 : 단분산성 폴리스티렌(polystyrene) 시료들을 여러 종류의 용매에 녹인 뒤 그들의 점성도 거동을 조사하여 최근에 보고되고 있는 불연속적인 Dondos형의 전이현상의 존재 여부 등을 조사하여 보았다. 동일한 시스템을 선택하여 조사하여 보았으나 Dondos 형의 전이현상은 전혀 관찰되지 않았다. 특히 저분자량의 경우 여러 온도 및 조성에서 일정한 고유점성도 $[\eta]$ 를 보여주고 있는 것은 본 실험의 영역이 고분자 용액의 상그림에서 theta영역(theta region)에 해당되기 때문인 것이라고 해석할 수 있었다. theta 온도 근처에서 용액의 온도에 따른 고분자량의 $[\eta]$ 변화는 몇 가지 보정 공식을 사용하여 단지 한 용액의 inherent viscosity로부터 손쉽게 예측할 수 있었고 그 결과는 Flory의 고분자 사슬의 팽창이론과 잘 일치함을 알 수 있었다.

Abstract : Behavior of the intrinsic viscosity $[\eta]$ of monodisperse polystyrene(PS) samples above Θ-condition was investigated carefully in order to examine Dondos type transition of $[\eta]$. Dondos type transition of $[\eta]$ was not observed in these experimental systems. On the contrary to Dondos' observation, the intrinsic viscosity data of low molecular weight PS samples showed constant values against solution temperature or the solvent composition in mixture solvents. Such results could be interpreted as a typical behavior at theta region in the phase diagram of polymer solution. In high molecular weight PS/cyclohexane system, temperature dependence of $[\eta](T)$ near Θ temperature could be estimated easily through a couple of corrections from viscosity data of only one dilute polymer solution. Expansion factor $\alpha^3(=[\eta](T)/[\eta](\Theta))$ of single polymer chain versus solution temperature agreed well with Flory theory.

서 론

상한 임계 용액 온도(upper critical solution tem-

perature)를 갖고 있는 고분자 용액 시스템에서는 고분자 용액의 온도를 Flory의 온도 이상으로 높힐 때 용매는 좋은 용매(good solvent)로 변화되면서,

고분자 사슬의 크기가 커진다고 일반적으로 알려져 있다. 그런데 1970년경 부터 최근까지 Dondos, Kaitime, Tsitsilianis 등은 용매의 용해력(solvent quality)을 Flory의 Θ-용매조건에서 좋은 용매(good solvent) 영역으로 변화시켜 갈 때 고분자의 크기를 알려주는 고유점성도가 새로운 불연속적인 전이현상(transition phenomena)을 보여준다고 발표하였다.¹⁻¹¹ 이들이 사용한 용매의 용해력의 변화는 단일-용매의 경우 온도 상승에 의하여 얻어졌고, 혼합용매(mixture solvent)의 경우에는 나쁜 용매(poor solvent)에 좋은 용매(good solvent)를 적당량 가함으로써 얻어졌다. 이들에 의해 관찰된 전이현상은 homopolymer인 polystyrene(PS)의 경우 용액 온도 ~2°C 변화에 대하여 고유점성도 값이 약 5~8% 안팎의 불연속적인 변화를 보여주고 있다. (Fig. 1) 본 연구에서는 낮은 분자량(~10⁴ g/mol)에서 매우 높은 분자량(~5×10⁶ g/mol)에 이르는 다양한 PS의 시료를 여러 종류의 용매에 녹여 그것의 고유 점성도가 온도 및 용매의 용해력 정도에 따라 어떻게 변화되는지를 정밀하게 조사하여 현재 논란이 되고 있

는¹² Dondos 형의 전이현상을 실험적으로 재조사하여 보았다. 이러한 규명이 필요한 까닭은 첫째 산업계에서는 간단한 점성도 측정만으로 고분자 시료의 기본 물성을 얻어내고자 하는 경우가 많으므로 이런 전이현상이 일어나는 온도 영역을 피해서 측정해야만 정확한 분자량 등이 얻어질 수 있겠으며, 둘째 만약 이런 전이현상이 실험상의 잘못 등으로 실제로 존재하지 않음이 판명되면 이것은 전이현상 유무에 대한 논란을 종식시킨다는데도 학술적으로 의미가 있을 수 있겠다.

이론적 배경

맑은 용액 조건하에서 용액의 점성도 η가 폴리머 농도 C에 어떻게 의존되는가는 다음과 같은 Huggins식 식(1)과 Kraemer식 식(2)로 잘 나타내진다.¹³

$$(\eta - \eta_0)/\eta_0 C = \eta_{red} = [\eta] + k_1[\eta]^2 C + k_2[\eta]^3 C^2 \quad (1)$$

$$\ln(\eta/\eta_0)/C = \eta_{inh} = [\eta] - k_1'[\eta]^2 C + k_2'[\eta]^3 C^2 \quad (2)$$

여기서 η₀는 용매의 점성도, [η]는 고유점성도(intrinsic viscosity), η_{red}는 환원점성도(reduced viscosity), η_{inh}는 특유점성도(inherent viscosity) k₁과 k₁'는 각각 Huggins 계수와 Kraemer 계수를 의미한다. 분산도(polydispersity)가 매우 낮은 고분자 시료의 경우 Huggins 계수와 Kraemer 계수의 합은 수학적으로는 항상 1/2이 되고[식(3)], 또한 Huggins 계수는 용매의 용해력의 증가에 따라 감소하는데 실험적인 Sakai식 식(4)에 의해 팽창계수의 함수로써 그 변화를 구할 수 있다.¹³⁻¹⁶

$$k_1 + k_1' = 1/2 \quad (3)$$

$$k_1 = 1/2 - (3/4)(\alpha^2 - 1)/\alpha^4 \quad (1 \leq \alpha^3 \leq 2.5) \quad (4)$$

여기서 팽창계수 α³(=[η](T)/[η](Θ))는 주어진 온도 T에서 고유점성도 [η](T)와 Θ 조건하에서의 고유점성도 [η](Θ)의 비값을 의미한다. 특히 주목할 것은 본 실험의 주된 연구 시스템인 polystyrene

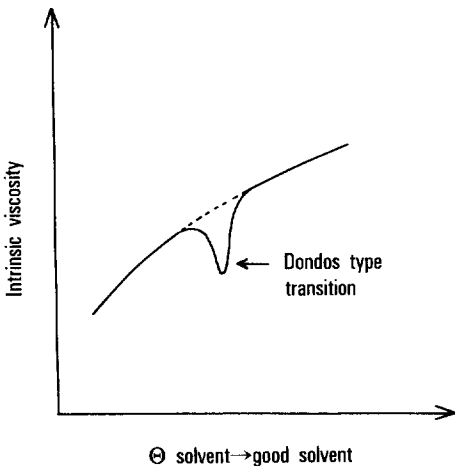


Fig. 1. Dondos type transition in the plot of the intrinsic viscosity versus solvent quality. Dondos et al. reported that discontinuous variation of intrinsic viscosity had occurred while solvent quality changed from θ-solvent to good solvent.

/cyclohexane(PS/CH)계에서는 Θ 온도하에서는 $k_1 = 1/2$ 이므로 Kraemer 계수 $k_1' = 0$ 이 된다. 이러한 실험 조건($C[\eta] \sim 0.1$)에서 Kraemer식의 3차 항인 $k_2'[\eta]^3 C_2$ 이 $[\eta]$ 에 비해 매우 작으므로($k_2'[\eta]^3 C^2 / [\eta] \sim (1/6) \times (0.1)^2 \sim 0.0016$) 근사적으로 $\eta_{inh} = [\eta]$ 가 된다. 본 실험에서는 이런 관계를 이용하여 고유점성도를 쉽게 얻어낼 수 있었다. 그러나, 용매의 용해력이 점차로 좋은 용매(good solvent) 영역으로 넘어가면 이에 따라 Kraemer 계수도 0이 아니므로 더 이상 $\eta_{inh} = [\eta]$ 가 되지 않는다. 이러한 경우 고유점성도는 고유점성도의 팽창계수 α 값과 식(4) 및 식(2)를 이용하여 η_{inh} 를 보정하여 얻어 낼 수 있었다(자세한 방법은 결과와 고찰 부분에서 논의하였음). 또 Huggins식에서 3차항의 영향을 보정하려면 Huggins 계수 k_1 과 2차 Huggins 계수 k_2 사이의 관계식을 알아야 하는데 PS/CH 계에 대하여 이미 연구 결과가 보고되었으므로 Maron과 Reznik의 실험식 식(5)를 이용하였다.^{13,17}

$$k_2 = k_1^2 - 0.090 \quad (5)$$

실 험

고분자 시료와 시약

본 실험에서 사용한 분산도가 매우 낮은 PS 시료들은 Pressure Chemical사와 Toyo Soda사로 부터 구입하여 사용하였으며 이들 시료의 기본적 물성들은 Table 1에 표시하였다. 용매로 사용된 시약들은 모두 일본 Junsei 회사의 특급 시약들로서 수분을 제거하기 위하여 무수 $MgSO_4$ 나 molecular sieve (3A) 존재하에서 3일이상 방치한 뒤 0.2 μm teflon membrane filter로 걸러서 사용하였다. 고분자 용액은 항상 0.45 μm filter로 걸른 뒤 점도계에 넣어 이 물질에 의한 점성도의 오차를 최대한도로 줄였다.

점도계 장착 장치 및 온도 조절

점도계의 장착장치는 항온조의 물을 혼합시켜 주는 혼합기에서 발생되는 진동때문에 수반되는 오차를 없애기 위해 항온조에 바로 부착 시키지 않고 따로 분리 설치된 알루미늄 지지대위에 부착시켰다.

Table. 1 Charaterization Table of Polystyrene Samples used in This Experiment

M_w ($10^4 g/mol$)	M_w/M_n	maker
1.36	1.06	Pressure Chemical Co.
4.77	1.06	〃
10.8	1.04	〃
145	1.12	〃
348	1.04	Toyo Soda Co.
546	1.15	〃

이때 항온조의 물의 온도는 $\pm 0.02^\circ C$ 내로 항온 유지시켰으며 점도계를 장착 장치에 붙였다 떼었다 하는 과정에서 오는 흐름시간(flow time)의 절대 오차는 ± 0.03 초 이내로써 ~ 100 여 초 이상 달하는 용매 및 용액의 흐름시간에 비해 그 영향은 무시할 만 하였다. 실제 항온조의 온도 조절은 Jeio Tech 회사의 것(모델 MC 11D, 또는 MC31)으로 하였으며 이 때 항온조의 온도는 4선 백금 100Ω 저항을 이용하여 Philipse의 디지털 멀티미터(모델 PM2534)로써 0.001Ω 까지 측정할 수 있으나 본 연구에서는 $0.01\Omega (\cong 0.025^\circ C)$ 까지 읽으므로 본 실험에서는 백금 저항을 온도계 대신으로 사용하였다.

용액의 흐름시간의 근사계산법

고유점성도(intrinsic viscosity, $[\eta]$)를 얻으려면 여러 농도에서 측정된 환원점성도(reduced viscosity, $\eta_{red} = \eta_{sp}/C = (\eta/\eta_0 - 1)/C$), 또는 특유점성도(inherent viscosity, $\eta_{inh} = \ln(\eta/\eta_0)/C$)를 농도 0까지 외삽을 시켜야 하는데, 이러한 외삽법으로는 여러 온도에서 연속적으로 주어진 시스템의 고유점성도 변화를 추적하는 것이 매우 번거롭고 또 많은 양의 폴리머 샘플을 필요로 하므로 바람직 하지 못하다. 따라서 본 실험에서는 몇몇의 온도에서 용매의 흐름 시간을 주어진 점도계로 정확히 측정한 뒤 온도(실제로는 백금 저항의 값, R)와 용매의 흐름시간 f_0 사이의 상관 관계식을 얻어 낼 수 있었다.[Fig. 2 참조]. 그 다음 바로 같은 점도계에 우리가 측정하려는 폴리머 용액을 넣고 용액의 온도를 연속적으로 변화시켜가면서 용액의 흐름시간 f 를 측정하였다. 본

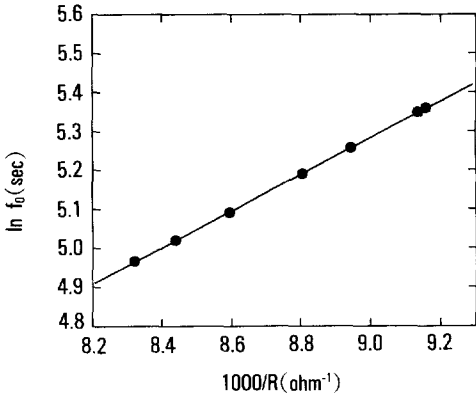


Fig. 2. Plot of logarithm of solvent flow time($\ln f_0$) versus resistance(R) of Pt 100 ohm wire.

실험에서 사용한 우벨로드 타입의 점도계의 세 끝은 T자 유리관과 고무 튜브로 최대한 밀폐시켰지만 끓는점이 낮은 용매인 경우 점도계와 고무 튜브 연결 부위에서 그 증기가 일부 빠져나가거나 고무 튜브에 용매 증기가 증착되면서 용매의 무게 감소를 유발하여 용액의 농도변화를 가져왔다. 예로써 cyclohexane의 경우 40°C 부근에서 10시간 정도 실험하면 ~0.2g 정도 증발하여 상대적으로 농도가 대략 ~2% 정도 더 진해지게 된다. 이러한 증발에 대한 농도 변화를 보정하기 위하여 다음과 같은 근사 방법이 사용되었다. 첫째로 측정 온도가 용매의 끓는점 부근이 아니면 증발량은 해당 온도에서의 용매의 증기압과 그 온도에서 유지된 시간의 곱에 비례한다고 가정하였다. 따라서 일련의 실험 때마다 점성도 측정 전의 전체 용액의 무게와 여러 온도에서 측정이 끝난 뒤 용액의 무게를 달아 실험 중 총 증발된 양과 매 온도마다 그 온도에서 유지한 시간을 기록하였다. 그 다음 총 증발된 양을 매 온도에서의 증발된 양의 합으로 보고 매 온도에서의 실제 정확한 농도를 계산할 수 있었다. 그 뒤 실제로 해당 온도에서 증발이 전혀 없었다고 가정하였을 때, 즉 본래의 농도에서의 용액의 흐름시간 f_0^{cal} 은 다음과 같은 공식을 이용하여 계산할 수 있었다. (Appendix 참조)

$$\ln f^{cal} = \ln f^{mea} - (\Delta C/C) \ln(f^{mea}/f_0) \quad (6)$$

Table 2. Comparison between Original Flow Time of Polymer Solution and Calculated Flow Time After Correction of Evaporation by Eqn(6)

solvent	flow time(sec)			(A-B)
	original f_0^{mea} (A)	after evaporation f^{mea}	after correction f^{cal} (B)	
cyclo-	206.05	206.67	205.90	+0.15
hexane	207.50	208.15	207.55	-0.05
cyclo-	119.05	119.96	119.12	-0.06
pentane	107.18	107.93	107.25	-0.07

여기서 f^{cal} 는 증발이 전혀 없다고 가정하였을 때의 계산된 흐름시간이며 f^{mea} 는 증발이 발생되었을 경우 실제로 측정된 실험치이며 이때 항상 $f^{mea} > f^{cal}$ 이 된다. 또 f_0 는 순수한 용매의 흐름시간이며 $\Delta C/C$ 는 증발에 따른 상대적 농도 변화량으로 무단위이다. 우리는 이런 근사 보정 공식이 맞는지 cyclohexane과 cyclopentane 용액에서 실제 실험으로 검증해 본 결과를 Table 2에 실었다. Table 2에서 보는 바와같이 증발에 대한 효과로 0.6~0.9초 정도 용액의 흐름시간이 길어졌으나 식(6)에 의한 보정뒤에는 0.1초 이내로 본래의 값과 같아짐을 볼 수 있으므로 본 실험에서의 모든 용액의 흐름시간은 위와같이 보정하여 준 뒤 환원점성도(reduced viscosity), η_{red} 나 특유점성도(inherent viscosity), η_{inh} 를 계산하였다.

결과와 고찰

저분자량 PS의 고유점성도 변화

Dondos 등은 PS 분자량 6×10^4 g/mol를 단일용매 cyclohexane과 혼합용매 cyclohexane(99%) + benzene(1%), cyclohexane(99%) + methanol(1%)에 등에 녹였을 때 PS의 고유점성도(intrinsic viscosity), $[\eta]$ 가 온도(~35°C)보다 4~5°C 위인 온도 영역에서 고유점성도가 갑자기 ~5% 정도 낮아졌다가 온도 상승과 함께 다시 올라가는 전이현상을 보고하였으므로, 본 실험에서도 Dondos 등이 사용한

폴리머와 같은 분자량 영역인 PS의 분자량이 1.36×10^4 g/mol, 4.77×10^4 g/mol, 1.08×10^5 g/mol 세 종류의 폴리머를 각각 cyclohexane에 녹인 뒤 그 고유점성도의 변화를 관측하였다. 먼저 Θ 온도에서 이론적으로 Huggins 계수 $k_1=0.5$ 이라면 Kraemer 계수 k_1' 는 '0'이 되므로 특유점성도(inherent viscosity, η_{inh})가 바로 고유점성도로 보아도 아무런 문제가 없을 것이다. 또한 Fig. 3에서 볼 수 있듯이 온도 34~42°C 부근에서 두개 또는 세개의 데이터 점들로 부터 기울기인 Kraemer의 계수를 정확히 구하는 것은 많은 오차를 유발하여 불가능할지 모르나,

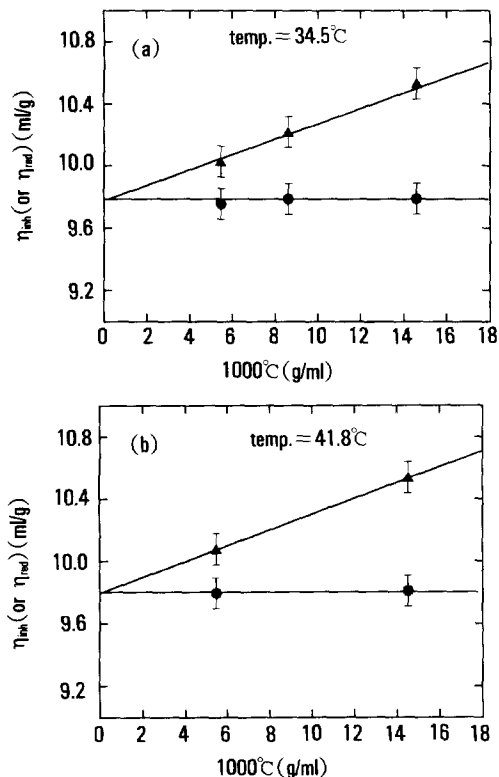


Fig. 3. Plot of the reduced viscosity and the inherent viscosity versus polymer concentration in polystyrene ($M_w=1.35 \times 10^4$ g/mol)/cyclohexane system at (a) temperature 34.5°C and (b) 41.8°C. Filled circles and triangles denote inherent viscosity and reduced viscosity, respectively. Error bar means $\pm 1\%$ experimental error.

낮은 농도하에서 η_{inh} 를 바로 고유점성도로 가정하는 데는 커다란 문제가 없었다.

Fig. 4에서는 34.67°C에서 42°C까지 온도 영역내에서 분자량이 낮은 세 종류의 PS의 고유점성도는 거의 모두 일정하게 유지되고 다만 분자량이 다소 큰 1.08×10^5 g/mol 시료만이 약 3% 정도 상승된 결과를 보여 주었다. 따라서 이상의 실험적 결과로부터 Dondos 형의 전이현상은 전혀 관측되지 않았다. 이 온도 영역에서는 η_{inh} 를 고유점성도로 볼 수 있다고

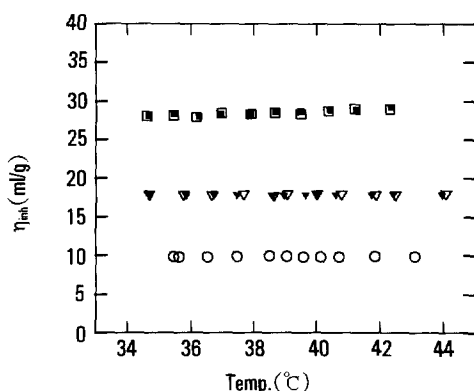


Fig. 4. Plot of the inherent viscosity of PS versus temperature in single solvent or mixture solvent. Hollow circle ; $M_w=1.36 \times 10^4$ g/mol $C=1.91 \times 10^{-2}$ g/g in cyclohexane(C_6H_{12}), hollow triangle ; $M_w=4.77 \times 10^4$ g/mol $C=1.01 \times 10^{-2}$ g/g in cyclohexane, filled triangle ; $M_w=4.77 \times 10^4$ g/mol $C=1.00 \times 10^{-2}$ g/g in 99wt% C_6H_{12} + 1 wt% benzene, hollow square ; $M_w=1.08 \times 10^5$ g/mol $C=4.29 \times 10^{-3}$ g/g in C_6H_{12} , filled square ; $M_w=1.08 \times 10^5$ g/mol $C=1.74 \times 10^{-2}$ g/g in C_6H_{12} .

Table. 3 Apparent Huggins Coefficients and Corrected Huggins Coefficients at Various PS Samples in the Θ Condition

$10^{-4}M_w$ (g/mol)	100C (g/ml)	$C[\eta]$	$[\eta] = \eta_{inh}$ (ml/g)	η_{red} (ml/g)	k_1^{app}	k_1^{corr}
1.36	1.46	0.143	9.79	10.5	0.525	0.502
4.77	0.772	0.137	17.7	19.0	0.524	0.502
10.8	0.330	0.0925	28.0	29.3	0.516	0.501
10.8	1.33	0.375	28.1	34.1	0.568	0.508

하였으므로 환원점성도 η_{red} 와 고유점성도(intrinsic viscosity)로부터 손쉽게 겉보기 Huggins 계수, k_1^{app} 를 얻어낼 수 있었고 특히 Θ 온도에서의 이 값들을 Table 3에 기록하였다. 이 표로부터 얻은 겉보기 Huggins 계수(k_1^{app})를 $C[\eta]$ 에 대하여 플롯하여 본 것이 Fig. 5이다. x축으로 사용한 $C[\eta]$ 변수의 실제 물리적 의미는 폴리머 용액의 겹침농도(overlap concentration, C^*)에 대한 실험에 사용한 농도의 비값을 의미한다. 왜냐하면 겹침농도를 정의하는 공식들중의 하나가 $C^*=[\eta]^{-1}$ 이기 때문이다. 이상의 그림으로부터 $C[\eta]$ 값이 클수록 겉보기 Huggins 계수(k_1^{app})가 커짐은 용액내에서 분자간의 상호 작용에 의한 것이므로 온도 부근에서는 농도의 제곱에 의존하는 $k_2[\eta]^3C^2$ 항을 식(3)에서 무시할 수 없다는 것을 의미한다. 여기서 k_1 과 k_2 사이의 실험식은 $k_2=k_1^2-0.090$ 라고 문헌에 보고된 바 있으므로^{13,15} 이 식으로부터 Θ 온도 부근에서는 $k_2=0.16$ 이 된다. 따라서 η_{red} 에서 $k_2[\eta]^3C^2$ 만큼 빼 뒤 다시 계산된 Huggin 계수(k_1^{corr})를 살펴보면 $C[\eta]=0.375$ 에서만 0.508로 약간 크게 나왔고 모든 시스템이 0.500 ± 0.005 되므로 앞서 $k_1'=0$ 으로부터 예측한 k_1 값 0.5와 잘 일치함을 알 수 있었다. (Table 3 참조)

또한 Dondos 등은 cyclohexane 용매에 PS의 좋은

용매(good solvent)인 benzene을 1% 정도 넣으면 Dondos 형의 전이온도가 낮은 온도로 옮겨가고 불용성 용매(none solvent)인 methanol을 1% 정도 가하면 전이온도가 높은 온도쪽으로 이동한다고 발표하였다. 그래서 본 실험에서도 이런 혼합용매 계에서의 고유점성도(intrinsic viscosity)의 거동을 조사하였다. 첫째로, cyclohexane(wt 99%) + benzene (wt 1%) 혼합용매계에서 PS($M_w=4.77 \times 10^4$ g/mol)의 고유점성도의 실험치를 Fig. 4에 채워진 삼각형(filled triangle)의 심볼로써 나타냈으며, 이 때 단일용매 cyclohexane에 녹였을 때와 같이 Dondos 형의 전이현상은 전혀 찾아 볼 수 없었다. 또한 benzene은 PS에 좋은 용매이긴 하나 1 wt% 정도 첨가에 의해서는 폴리머 사슬의 부풀음 효과가 이 분자량대의 시료에서는 거의 없다는 사실을 단일 용매나 혼합용매에서나 모두 같은 고유점성도를 보여 주고 있는 것으로부터 확인할 수 있었다. (Fig. 4 참조) 분자량이 다소 큰 1.08×10^5 g/mol 시료에서는 측정 온도가 34.6°C에서 42.3°C로 변화됨에 따라 고유점성도가 3.7% 상승하였는데 이것은 같은 온도폭의 상승이라 할지라도 실제 폴리머 사슬의 팽창은 Flory 이론에 의하면 $\tau(M_w)^{1/2}=[(T-\Theta)/\Theta \cdot M_w^{1/2}]$ 에 의존하므로 분자량이 작은 시료보다는 다소 커다란 상승폭을 보여준 것일 따름이다. M. Daoud 등이 최근에 발표한 유연한 사슬(flexible chain)의 고분자 용액 상그림(phase diagram)을 보면 Θ 온도에서 위 아래로($\Theta-T_c$)영역만큼을 theta 영역(theta region)이라 명명하고 이 온도 영역에서는 폴리머 사슬이 거의 gaussian coil 형태를 유지하고 있다고 발표하였다.²⁰ Flory의 임계 용해 온도(critical solution temperature)에 대한 이론식인 식(7)을 이용하면 실험에 사용한 PS 샘플의 theta 영역인 ($\Theta-T_c$)를 손쉽게 계산할 수 있었다.¹⁸

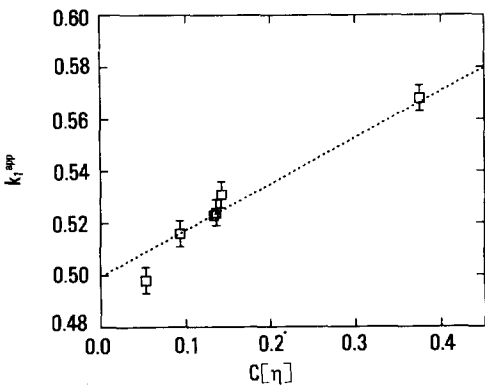


Fig. 5. Plot of apparent Huggins coefficient k_1^{app} versus the scaled polymer concentration $c[\eta]$. The dotted line was obtained by fitting some simulated data with Huggins equation without the 3rd term of $k_2[\eta]^3C^2$.

$$1/T_c = 1/\Theta \cdot (1 + b/\sqrt{M_w}) \quad (7)$$

PS/CH system의 경우 식(7)의 b에 대한 값을 Chu 등은 14.6으로 Kuwahara 등은 13.7로 발표하였다. 평균치 $b=14.2$ 를 이용하여 $M_w=1.36 \times 10^4$

g/mol, 4.77×10^4 g/mol, 1.08×10^5 g/mol의 경우 theta 영역의 온도폭인 ($\Theta-T_c$)값을 계산하여 보면 각각 33.4°C, 18.8°C, 12.7°C이 되고, 본 실험에서 사용된 최고 온도 44°C는 Θ 온도인 35°C로부터 9°C 정도 위쪽에 있으나 이것도 분자량 1.08×10^5 g/mol의 PS/CH 용액 계에서조차 theta 영역 안에 속하므로 scaling이론의 관점에서 보아도 거의 고유점성도의 변화가 없음은 당연하다.

용매의 용해력을 증가시키는 방법으로써 (i) 상한 임계 용해 온도(upper critical solution temperature) 부근에서는 용액의 온도를 높혀 주거나 또는 (ii) 좋은 용매(good solvent)를 해당 Θ 용매에 가해 주는 방법이 있겠다. Dondos 등은 두 경우 모두 고유점성도의 불연속적인 전이현상을 발견했다고 보고 하였으므로 본 실험에서도 PS를 methanol과 1,4-dioxane 혼합용매에 먼저 녹인 뒤, 이 용액에 좋은 용매에 해당하는 1,4-dioxane을 계속 가해 가면서 주어진 시스템의 η_{inh} 의 변화를 추적하여 보았다. 이 혼합용매의 실험에서도 먼저 혼합용매의 조성(즉, 한 용매의 무게 분율)에 따른 혼합용매의 흐름시간이 어떻게 변화하는지를 미리 조사하였다. 실험 결과 dioxane의 무게 분율, wt%와 흐름시간 f_0 사이에는 Fig. 6에서 보는 바와 같이 매우 좋은 선형 관계식을 얻어 낼수 있었고, 이 관계식으로 부터 임의 조성의 혼합용매의 흐름시간도 오차 0.05초 내에서 계산할

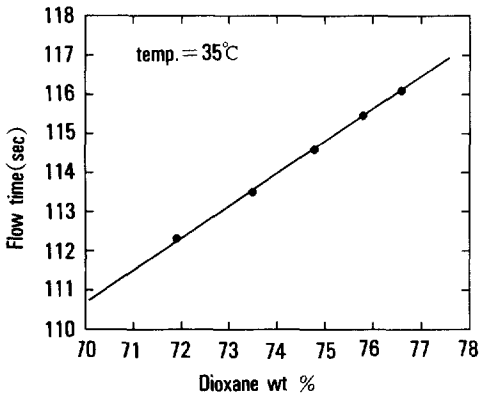


Fig. 6. Plot of the flow time of mixture solvent(dioxane + methanol) versus dioxane wt % at 35°C.

수 있었다. 실제로 PS/혼합용매 system(약 ~28 g)에 좋은 용매인 dioxane을 계속 가하면서(평균 1~2 g/회 정도씩 가함) 용액의 점성도를 측정하였는데 이러한 방법은 당연히 혼합용매의 조성 뿐만아니라 폴리머 용액의 농도도 계속적으로 변화시키므로 본 실험에서는 dioxane을 가할 때 마다 점도계를 장착 장치로 부터 떼어 내어 무게를 0.005 g까지 정확히 잰 뒤 다시 걸어 용액의 흐름시간을 측정하였고 그때마다 농도 변화를 보정하여 줄 수 있었다. 위의 방법으로 얻어진 η_{inh} 와 η_{red} 를 Fig. 7에서 보여 주었다. 상기 그림이 보여 주는 바와 같이 초기 농도가

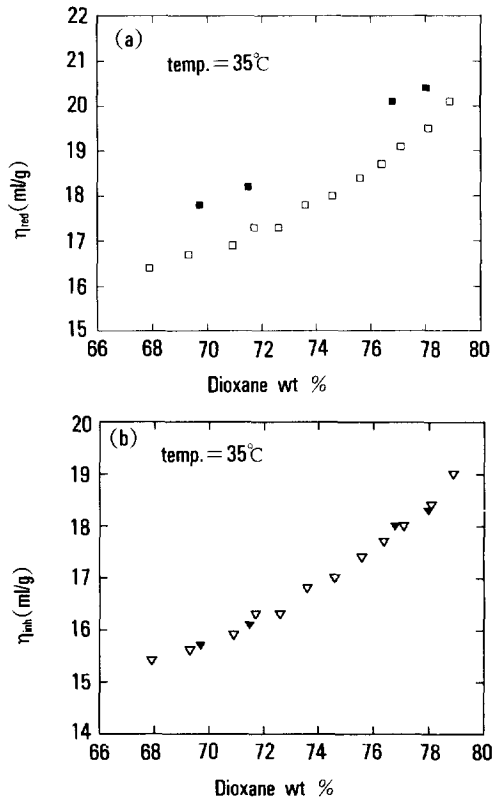


Fig. 7. Plot of (a) the reduced viscosity and (b) the inherent viscosity of PS($M_w=1.08 \times 10^5$ g/mol) versus dioxane wt% in mixture solvent(1,4-dioxane + methanol). Hollow square and triangle : initial concentration $C_0=8.23 \times 10^{-3}$ g/ml, filled square and triangle : initial concentration $C_0=1.55 \times 10^{-2}$ g/ml.

8.23×10⁻³ g/ml의 경우나 1.55×10⁻² g/ml인 경우에도 모두 dioxane의 무게 분율이 커질수록 연속적으로 η_{inh}는 증가되었다. Dondos 등이 보고한 바에 의하면, PS 분자량 2×10⁴~20×10⁴ g/ml 영역 내의 모든 시료가 methanol의 부피 분율 30.5% 부근(dioxane wt %로 ~72%에 해당 함)에서 고유점성도의 불연속적인 전이현상이 존재해야하나, 본 실험 결과는 이런 전이 현상은 전혀 나타나지 않았으며 조성 변화에 따라 고유점성도가 점진적으로 변화할 따름이었다. 여기서 주목해야 할 점은 dioxane wt%가 67.9%에서 78.9%로 약 11% 증가에 η_{inh}는 15.4 ml/g 에서 19.0 ml/g으로 약 23.4% 증가하였다. 문헌상의 보고에 따르면 dioxane/methanol 혼합용매 계는 dioxane의 vol %로 66.5%(wt% 로는 ~72%) 일때 ⊖ 온도가 35°C라고 문헌상에 보고 되었으므로 우리의 실험 영역은 ⊖ 용매 부근이며, 실제 우리가 조사한 dioxane의 무게 분율 범위 내에서는 두개의 다른 농도(8.23×10⁻³ g/ml와 1.55×10⁻² g/ml)의 η_{inh}가 Fig. 7(b)에서 거의 같은 값을 보여주어, (즉 Kraemer 계수 k₁'가 계속 0을 유지하고 있음) η_{inh} 값은 좋은 용매인 dioxane의 첨가에 따라 비록 점진적으로 증가하지만 Kraemer 계수는 본 실험에서 사용한 분자량의 시료에 있어서는 고유점성도 팽창계수 증가에 그렇게 민감하지 않게 나타났다.

고분자량 PS의 고유점성도의 변화

분자량이 커다란 샘플들(M_w=.45×10⁶ g/mol, 3.84×10⁶ g/mol, 5.84×10⁶ g/mol)의 온도 변화에 따른 고유점성도 변화를 또한 측정하여 보았다. 폴리머 용액의 환산 농도인 C[η]를 대략 0.10~0.16 정도로 고정시킨 뒤 온도 변화에 따른 η_{inh}를 측정하였다. 분자량이 큰 샘플의 경우에는 우리의 측정 온도 범위가 theta 영역을 훨씬 벗어나 있으므로 Kraemer 계수도 “0”으로부터 벗어나기 시작한다. 그럼으로써 이에 대한 보정은 T. Sakai가 제안한 실험식인 식(4)과 k₁+k₁'=0.5가 된다는 이론적 사실을 결합하여 Kraemer 계수 k₁'에 대한 식을 얻어낼 수 있었다.

$$k_1' = 1/2 - k_1 = (3/4)(\alpha^2 - 1)/\alpha^4 \quad (8)$$

식(8)에 필요한 고유점성도의 팽창계수 α³은 1차 근사법으로 ⊖ 온도에서의 η_{inh} 값에 대한 주어진 온도 T에서의 η_{inh} 값의 비로 보았다. 이 근사치 α³의 값을 가지고 Kraemer 계수 k₁'를 예측한 뒤 이 값과 η_{inh}를 가지고 근사식(9)를 이용하여 계산된 고유점성도 [η]를 얻어낼 수 있었다. 이때 1차로 계산된 고유점성도를 갖고 위의 과정을 되풀이하여 보았으나 더 이상의 향상이 없었으므로 단 한번의 보정으로 올바른 고유점성도를 예측할 수 있었다.

$$[\eta] = \eta_{inh}/(1 - k_1'[\eta]C) \cong \eta_{inh}/(1 - k_1'\eta_{inh} C) \quad (9)$$

실제로 위 보정 공식에서 사용된 Kraemer 계수 k₁'는 실험적인 식(8)에서 계산된 Huggins 계수 k₁을 통해 예측하였는데, 이러한 예측이 맞는지 실험적으로 검증하여 보았고 그 결과를 Table 4에 실었다. Table 4에서 볼 수 있듯이 일반적으로 실제 실험으로 측정된 Huggins 계수가 식(4)에 의해서 계산된 Huggins 계수보다 다소 크게 나왔다. 이러한 차이에서 오는 오차를 추정해 보면 α³=1.36의 경우 k₁'^{mea}-k₁'^{cal}=Δk₁'=0.06 정도가 되며 사용된 농도가 C[η]≅0.15라면 따라서 오차는 Δk₁'[η]C≅0.06×0.15≅0.009로써 1% 미만이다. α³=1.60의 경우 그 오차는 0.5% 정도에 해당되므로 1% 오차내에서 위와 같은 보정 과정을 받아 드릴 수 있었다.

Flory 이론에 의하면 일반적으로 고분자 사슬 크기의 팽창계수는 아래와 같이 τM_w^{1/2}의 함수로 주어진다.¹⁸

$$\alpha^5 - \alpha^3 = 2C_m \phi \tau M_w^{1/2} \quad (10)$$

Table. 4 Comparison between Experimental Huggins Coefficients and Calculated Huggins Coefficients. (Sample : Polystyrene M_w=3.84×10⁶g/mol)

α ³	k ₁ ' ^{mea}	k ₁ ' ^{cal}	Δk ₁ '	solvent	temp.
1.36	0.45±0.02	0.39	0.06	cyclohexane	45.0°C
1.61	0.38±0.02	0.35	0.03	cyclohexane	55.0°C
1.60	0.38±0.02	0.35	0.03	t-decalin	43.6°C

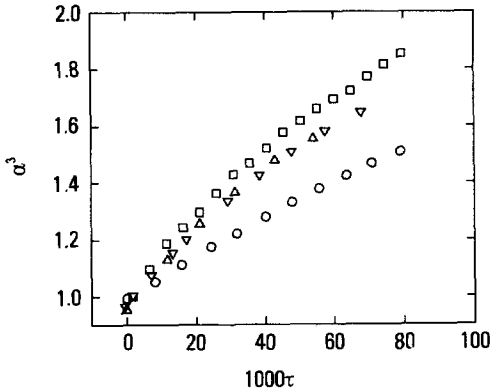


Fig. 8. Plot of the estimated expansion factor α^3 versus the reduced temperature (τ) in PS/cyclohexane system. Circle : 1.45×10^6 g/mol $C=1.30 \times 10^{-3}$ g/g, triangle(up) : 3.84×10^6 g/mol $C=7.54 \times 10^{-4}$ g/g, triangle(down) : 3.84×10^6 g/mol $C=1.06 \times 10^{-3}$ g/g, square : 5.48×10^6 g/mol $C=1.05 \times 10^{-3}$ g/g.

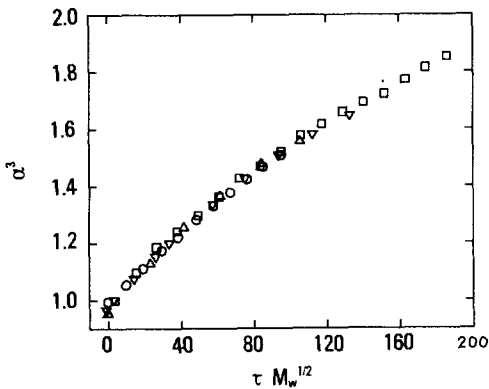


Fig. 9. Plot of the estimated expansion factor α^3 versus the scaled reduced temperature ($\tau M_w^{1/2}$) in PS/cyclohexane system. Symbols have the same significance as those used in Fig. 8. The scaled reduced temperature could play as a universal parameter with respect to different molecular weight samples in PS/cyclohexane system.

여기서 C_m 과 ϕ 는 각각 Flory식에 나타나는 상수항과 Flory entropy parameter로써 하나의 주어진 폴리머/용매계에서는 상수의 역할을 한다. 따라서 PS/CH계에서 얻은 고유점성도의 팽창계수 α^3 을 용

액의 환산 온도(reduced temperature) $\tau[(T-\Theta)/\Theta]$ 에 대해 플롯한 것이 Fig. 8이다. 이것을 다시 스케일된 환산온도(scaled reduced temperature)인 $\tau M_w^{1/2}$ 에 대하여 플롯하여 본 것이 Fig. 9이다. 즉 같은 환산온도 τ 에 대하여 분자량이 크면 클수록 PS 분자 사슬을 더 팽창시켜 α^3 이 큰 값을 보여주나 x 축으로 $\tau M_w^{1/2}$ 을 사용하면 다른 분자량의 모든 실험 데이터가 하나의 만능곡선(universal curve) 위에서 서로 겹침을 보여 주는 것이 이론과 잘 일치됨을 알 수 있었다. 하지만 이 변수가 다른 용매나 다른 폴리머 시스템 내에서도 만능성을 보여 주는지 그리고 모든 폴리머/용매 시스템에 적용할 수 있는 새로운 만능 파라미터를 개발하는 연구가 현재 진행 중이다.

결 론

1. 용액의 온도 변화나 용매의 조성 변화에 따른 고분자 시료의 고유점성도의 미세한 상대적 변화를 정밀하게 관측할 수 있도록, 진동이 없고, 재현성 있는 점도계 장착 장치를 제작하였으며, 휘발성 고분자 용액의 경우 용매의 증발에 따른 흐름시간 보정 및 온도 변화에 따른 Kraemer 계수변화 보정 방법 등을 확립하여, 단 한가지 고분자 용액의 농도를 갖 고서도 Θ 온도 부근에서는 고유점성도의 온도에 따른 변화를 정확하고 용이하게 추정할 수 있는 실험 과정을 정립하였다. 여기서 한가지 언급해야 할 것은 일반적으로 one-point method로써 알려진 Solomon-Ciuta 식을 이용한 $[\eta]$ 의 계산법 ($[\eta]=2^{1/2}(\eta_{sp}-\ln\eta_{rel})^{1/2}/C$)은 일반적으로 Huggins 식이 선형으로 나타나는 좋은 용매 영역(good solvent region)에서 잘 맞으나,¹⁹ Θ 온도 부근 또는 Kraemer의 계수가 '0' 이거나 음의 값을 갖을 때에는 대략 3~6% 정도의 오차($C[\eta] \sim 0.15$ 의 경우)를 유발하는 것으로 나타났다.

2. 저분자량의 PS/CH 시스템 ; 시료의 분자량이 $1.36 \times 10^4 \sim 10.8 \times 10^4$ g/mol 영역 안에 속하며, PS의 고유점성도는 온도 $34^\circ\text{C} \sim 42^\circ\text{C}$ 사이에서 거의 일정하게 나왔으므로 Dondos 형의 전이현상은 전혀

관측되지 않았다. 저분자량에서의 이러한 결과는 상기 온도 영역이 theta 영역(theta region)에 속하므로 고유점성도는 거의 일정하게 유지될 것이라는 Daoud 등의 주장과 일치한다.²⁰

3. PS/혼합용매 시스템; 혼합용매인 99 wt% cyclohexane + 1 wt% benzene의 경우는 온도 변화로써, 혼합용매 dioxane + methanol에서는 dioxane의 양을 변화시킴으로써, 혼합용매의 용해력을 증가시킬 때에도 고유점성도의 불연속적인 전이현상은 전혀 관측되지 않았다. 여기서 Dondos 등이 어떻게 하여 전이현상을 관측할 수 있었는지는 확실히 알 수는 없으나, ⊙ 온도 부근에서는 Huggins 식이 선형이 아니라 곡선으로 나타내어 지는데 만약 이것을 선형의 식으로 fitting 시키면 상당한 오차를 유발할 수가 있다는 것은 이미 앞서 언급하였다.

4. 고분자량의 PS/CY시스템; 분자량이 큰 $1.45 \times 10^6 \sim 5.48 \times 10^6$ g/mol에서의 PS 고유점성도의 팽창계수 α^3 는 $\tau(M_w)^{1/2}$ 으로 스케일 시킬 때 만능성을 보여주고 있어 Flory의 팽창 이론식을 잘 따르고 있다.

Appendix

고분자 용액에서 용매의 증발에 따른 용액의 흐름 시간 보정 공식 유도는 아래와 같다.

f_0 : 순수 용매의 흐름시간

f : 증발전 고분자 용액 농도 C에서 흐름시간

f' : 증발후 고분자 용액 농도 C'에서 흐름시간 (C' > C)

약간의 용매가 증발하여도 증발 전후의 inherent viscosity 변화는 거의 무시할 수가 있다. 따라서,

$$\frac{\ln(f/f_0)}{C} = \frac{\ln(f'/f_0)}{C'}$$

$$\ln(f'/f_0) = (C'/C) \ln(f/f_0) \quad (A-1)$$

양변의 logarithm을 없애면,

$$f'/f_0 = (f/f_0)^{C'/C} \quad (A-2)$$

여기서 증발후에는 항상 농도가 진해지므로,

$$C'/C = 1 + \Delta C/C \quad (A-3)$$

식(A-3)을 식(A-2)에 대입한 뒤 logarithm을 취하면,

$$\ln f = \ln f' - \Delta C/C \cdot \ln(f/f_0) \quad (A-4)$$

우변의 보정항에서 f 대신 f'를 도입하여도 그 오차는 무시할 수 있으므로,

$$\ln f = \ln f' - \Delta C/C \cdot \ln(f'/f_0) \quad (A-5)$$

따라서 상대적인 농도 변화량인 $\Delta C/C$ 와 순수 용매의 흐름시간 f_0 로 부터 증발이 없을 때의 고분자 용액의 흐름시간 f를 식(A-5)로 부터 쉽게 계산할 수 있다.

본 논문은 1990년도 교육부 지원 한국학술진흥재단의 자유공모과제 학술연구조성비에 의하여 연구되었으므로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. I. Katime, A. Riog, and P. Gutierrez Cabanas, *Eur. Polym. J.*, **10**, 897 (1974).
2. I. Katime and C. Ramiro Vera, *Eur. Polym. J.*, **13**, 783 (1977).
3. I. Katime, X. Ibarra, M. Garay, and R. Valenciano, *Eur. Polym. J.*, **17**, 685 (1981).
4. C. Tsitsilianis, E. Pierri, and A. Dondos, *J. Polym. Sci., Polym. Letters*, **21**, 685 (1983).
5. C. Tsitsilianis and A. Dondos, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **5**, 625 (1984).
6. C. Tsitsilianis and A. Dondos, *Polymer*, **26**, 1838 (1985).
7. C. Tsitsilianis and A. Dondos, *Macromolecules*, **20**, 658 (1987).
8. L. Gargallo, C. L. Gumes, and D. Radic, *Eur. Polym. J.*, **20**, 483 (1984).

9. N. Ahmad, M. K. Baloch, and M. Saeed, *J. Chem. Soc. Pak.*, **5**, 155 (1983).
10. H. U. Rashid and S. D. Abubakar, *J. Polym. Sci. Polym. Letters*, **27**, 5 (1989).
11. C. Tsitsilianis, G. Staikos, A. Dondos, P. Rempp, and H. Benoit, *Makromol. Chem.*, **191**, 2309 (1990).
12. J. W. Mays, N. Hadjichristidis, and L. Fetters, *Macromolecules*, **18**, 2231 (1985).
13. M. Bohdanecky and J. Kovar, "Viscosity of Polymer Solutions" Elsevier, New York, 1982.: Chap. 3.
14. T. Sakai, *J. Polym. Sci., Part A-2*, **6**, 1535, 1659 (1968).
15. T. Sakai, *Macromolecules*, **3**, 96 (1970).
16. T. Sakai, *Makromol. Chem.*, **114**, 284 (1968).
17. S. H. Maron and R. B. Reznik, *J. Polym. Sci., Part A-2*, **7**, 309 (1969).
18. P. J. Flory, "Principle of Polymer Chemistry" Cornell University Press, Ithaca, New York. 1953.: Chap. XIV.
19. J. F. Rabek, "Experimental Methods in Polymer Chemistry" John Wiley & Sons, New York. 1980.: Chap. 9.
20. M. Daoud and G. Jannink, *J. Phys.(Paris)*, **37**, 973 (1976).