

Polyethylene oxide/물의 이성분용액에서의 음속

신 원 규 · 문 탁 진 · 배 종 림* · 백 운 석**

고려대학교 공과대학 재료공학과, *대구대학교 자연과학대학 물리학과, **동양나이론 중앙연구소
(1993년 6월 24일 접수)

Ultrasonic Velocity in Binary Solution of Polyethylene Oxide With Water

Won Gyu Shin, Tak Jin Moon, Jong Lim Bae*, Woon Seok Paik**

Dept. of Materials Science, Korea Univ., Seoul 136-701, Korea

**Dept. of Physics, Taegu Univ., Taegu 713-714, Korea*

***Research Inst. Tong-yang Nylon Co.*

(Received June 24, 1993)

요 약 : 본 실험에서는 분자량이 다른 4개의 polyethylene oxide(PO)/물 2성분용액의 음속을 초음파 pulse의 다중반사에 의한 수 MHz의 주파수영역에서 측정하였다. PO/물 2성분용액의 음속과 점성도를 각각 Pulse-Echo-Overlap방법과 Oswald점도계를 사용하여 25°C~60°C의 온도구간과, 1 wt%~3 wt%의 농도구간에서 온도와 농도를 각각 변화시키면서 대기압하에서 측정하였다. 용액의 음속은 온도와 농도가 증가함에 따라 증가함을 알 수 있었는데 이는 일반적으로 농도증가에 따른 compressibility의 감소 때문인 것으로 생각된다. 온도와 농도에 따른 점성도는 일반적인 경과를 나타냄을 알 수 있었으며, PO의 분자량에 따른 음속의 변화는 분명하게 알 수 없었다.

Abstract : In this study, the sonic velocities of four polyethylene oxide(PO)/water binary solutions were measured varying molecular weight of PO, by the method of multireflection of ultrasonic pulses in a few MHz frequency ranges. The sonic velocities and viscosities of the solutions were measured at the temperature ranges of 25°C~60°C and at the concentration ranges of 1 wt%~3 wt% by a pulse-echo-overlap method and by an Oswald viscometer, respectively. It is found that the sonic velocities of the solutions increase as the temperatures and the concentrations increase in general due to the decrease in compressibility or due to the increase in density. The usual variation in viscosity for the temperature and concentration changes is observed, and yet the variation in sonic velocity and molecular weight of PO is obscured.

서 론

고체나 액체, 기체의 구조와 성질을 연구하는 방법중의 하나로 초음파의 속도와 감쇄를 이용한 방법

은 재료자체에 영구적인 변형을 일으키지 않는 안전하고 비파괴적인 일반적인 수단으로 고체의 탄성계수, 재료들의 두께, 결합 등과 같은 여러 물성측정에 사용되어졌다.^{1~5}

Pulse를 이용한 음속의 측정은 시료중에 초음파 pulse를 통과시켜, 이동시간 t 와 이동거리 l 로부터 $C=l/t$ 로 초음파 속도를 구하는 것이며, 지금까지 개발된 방법으로는 May⁶와 Papadakis^{7,8}에 의하여 개발된 pulse-echo-overlap방법, McSkimin⁹에 의해 제안된 pulse-superposition방법, 액체시료중에서의 화학반응에 기인해서 일어나는 음속의 미소분율을 구하는 데에 유효한 sing-around방법,¹⁰ Hartmann과 Jarzinski¹¹에 의해 고안된 것으로 결정성고분자의 용점이상에서도 음속을 측정할 수 있는 immersion방법, Matsuzawa¹²에 의해서 제안된 방법은 toneburst-type voltage를 가하여 용액을 한번만 통과하여 나오는 신호와 송과 진동편에 가해진 신호의 phase를 일치시켜 음속을 측정하게 되며, 감쇄가 큰 물질에 유용한 방법이다.

고분자의 음속과 감쇄를 이용한 고분자의 물성 연구는 지난 수십년동안 많은 사람들에 의해 연구되어 왔으나 아직은 가장 적게 이해되고 있는 분야의 하나라고 할 수 있으며 음속과 감쇄를 이용한 고분자 물성의 연구 영역은 고분자용액, 고분자고체에만 국한되지 않고 고분자 블렌드, 복합재료에 이르기까지 그 응용범위가 넓다. 그러나 아직은 고분자 블렌드나 복합재료에 대한 응용은 미흡한 편이라고 할 수 있다.

고분자내에서의 음향학적 성질은 고분자 구조에 대한 정보를 제공한다고 알려져 있는데, Urick 등은¹³ 고분자 결정상의 부피분율과 음속은 비례관계가 있다고 했으며, 이는 결정화도가 증가할수록 음속이 증가함을 말한다. 그리고 Sivakumar 등은¹⁴ chlorocyclohexane에서 음속과 감쇄를 측정하여 axial과 equatorial 두 isomer의 엔탈피, 엔트로피, 자유에너지의 차이를 계산해냈으며, Hartmann¹⁵은 phenolic polymer와 poly(phenylquinoxaline) polymer에서 음속과 감쇄를 측정하여 가교밀도가 클수록 감쇄가 커짐을 보였다. 이러한 연구결과에서 볼 때 음향학적 성질은 유리전이, 가교밀도, morphology, 그리고 화학조성과 같은 구조적 요인과 관련되어 있음을 알 수 있다. 또한 고분자 용액의 음속을 측정함으로써

간단하게 열역학적 성질을 알 수 있는데 Dunbar¹⁶와 Snyder¹⁷는 polystyrene/toluene 용액에서 음속을 측정하여 adiabatic compressibility를 계산했으며, Synder 등은¹⁸ 또한 이들을 이용하여 물리화학적 성질을 연구하는데 이용할 수 있음을 보였다.

본 연구에서는 실험장치의 조작이 쉽고 또한 높은 정확도의 음속을 구할 수 있는 pulse-echo-overlap법을 이용하여 고분자 용액에서의 음속을 측정하였는데, 먼저 이 측정장치에 대한 신뢰성을 평가하여 측정장치의 타당성을 고찰하였고, polyethylene oxide (PO)/물 2성분용액에서 분자량에 따른 고분자용액의 음속의 변화를 온도와 농도의 함수로 나타내어 분자량과 음속과의 관계를 살펴보았으며, 또한, 이들 용액에 대한 점성도의 변화량과 음속의 변화량을 비교해 보고자 하였다. 본 실험에서 PO를 선택한 이유는 분자량이 다양한 PO를 선택할 수 있었으며, 또한 고분자용액을 쉽게 만들 수 있기 때문이었다.

실험 방법

용액제조. 분자량이 8,000, 100,000, 600,000, 900,000인 PO 분말(Aldrich Co.)을 건조기에서 24시간 동안 건조시킨 후 증류수내의 PO 분말의 무게비가 1 wt%, 2 wt%, 3 wt%가 되도록 전자저울로 평량하여 증류수에 넣고 각각의 것을 magnetic stirrer를 이용하여 완전히 용해되도록 18시간 이상 혼합하여 제조하였다.

음속의 측정. 본 실험에서 사용한 실험장치를 Fig. 1에 나타내었다. CW oscillator(Trio AG-203)에서 나온 주파수는 주파수 분주기를 지나, pulser에서 pulse를 trigger하여 송신측의 수정진동편에서 pulse를 발생시킨다. 이때 사용한 수정 진동자의 주파수는 3MHz이다. 고분자 용액을 전파한 pulse와 echo pulse들은 수신측의 수정진동자에 의해 수신되고 증폭기를 통과하여 oscilloscope(Tecktronix 468) 상에서 관찰된다. 이때 초음파 pulse는 평행하게 고정된 2개의 진동자 사이를 왕복하면서 감쇄가 일어나 제3, 제4 그 이상의 echo가 완전히 감쇄하지

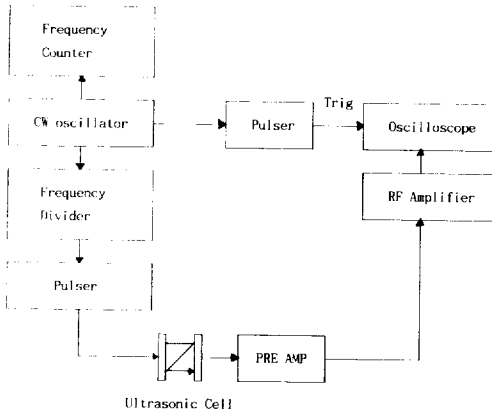


Fig. 1. Block diagram of the apparatus.

않은 상태에서 다음의 pulse를 발생시키면 간섭이 일어나 pulse의 형태가 변화하게 된다. 그래서 CW oscillator의 주파수를 주파수 분주기의 적당한 분주율을 선택하여 이 영향이 나타나지 않도록 한다. 그리고 제 1pulse와 제 2pulse만이 oscilloscope상에 나타나도록 pulse로 trigger한다. 시간축 trigger의 주파수를 CW oscillator로 조절해서 제 1pulse와 제 2pulse의 파형이 겹쳐지도록 하면, trigger의 주기는 초음파 pulse가 일회 왕복하는 시간과 같아진다. 제 1pulse와 제 2pulse가 겹쳐지는 것을 Fig. 2에 나타내었다. 주기는 주파수 counter(Universal SC-7201)에 의해 정확히 측정되어지므로 높은 정확도의 음속측정이 가능하다. 온도는 초음파 cell을 항온조(JEIO TECK, CO.)에 넣어 $\pm 0.02^\circ\text{C}$ 로 조절했다. 실험에 사용한 cell의 길이는 62 mm이다.

점성도의 측정. 고분자용액의 점성도측정은 viscometer를 항온조에 수직이 되게 장치한 다음 흐름 시간을 측정하여 점성도를 계산하였으며, 항온조의 온도는 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 로 유지하였다. 점성도의 계산은 아래의 식을 사용하여 계산하였다.

$$\eta = ct - \frac{B}{t}$$

여기서 t는 흐름시간이다. 상수 B는 viscometer의 geometry에 관련된 항으로 운동에너지 효과를 보정하기 위한 것이다.

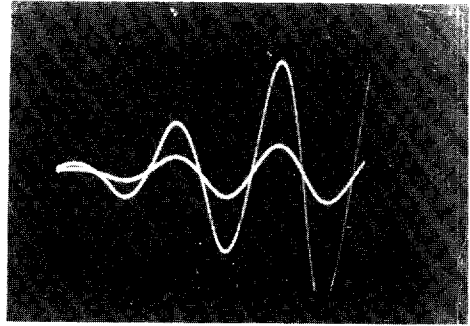


Fig. 2. Example of cyclic overlap of two echoes.

분자량을 달리한 고분자용액에 대하여 $25^\circ\text{C} \sim 60^\circ\text{C}$ 의 온도구간에서 점성도를 측정하였다.

결과 및 고찰

음속측정장치의 신뢰성 확인 실험. 본 실험에서 사용한 음속측정 장치의 신뢰도를 알아보기 위하여 물의 음속을 측정하여 참고결과와 비교하였다.¹⁹ 비교실험 결과를 Fig. 3에 나타내었으며, 그림에서 알 수 있듯이 본 실험에 사용한 측정장치를 이용하여

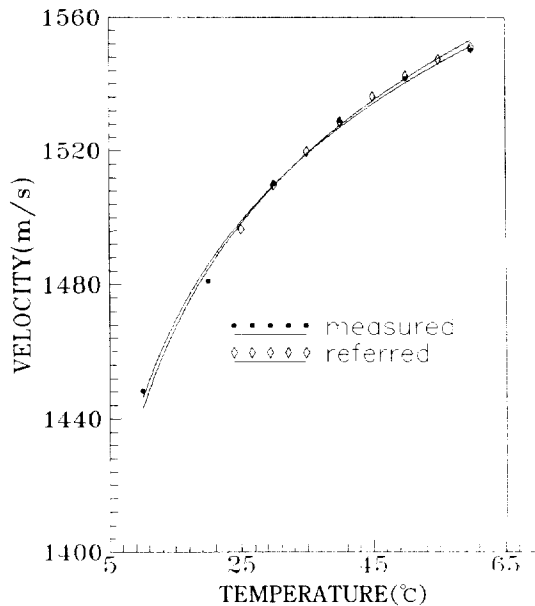


Fig. 3. Comparison of sonic velocity of measured and referred.

측정한 물의 음속변화와 참고결과에서의 음속변화의 차이는 거의 없었으며 그차이는 1m/s이하였다.

고분자 용액에서의 점성도. 분자량이 각각 8,000, 100,000, 600,000, 900,000인 PO를 물에 대한 무게비 1 wt%, 2 wt%, 3 wt%의 용액에 대하여 25℃~60℃의 온도구간에서 점성도를 측정하였다.

고분자 용액의 점성도는 용매, 농도, 분자량 그리고 온도에 의존하는데 농도에 따라서 지수적으로 증가하였다. Fig. 4는 측정온도구간에서 각각의 무게비에 대한 점성도의 변화를 분자량이 900,000인 PO 용액에 대하여 나타낸 것이다. 이 이외의 다른 분자량에서도 같은 경향을 나타냈으며, 점성도의 측정값만이 다르게 나타났다. 그림에서 보면 알 수 있듯이 온도가 증가함에 따라 모든 무게비에 대하여 점성도는 지수적으로 감소하였으며, 온도가 증가할수록 점성도의 감소율이 감소함을 또한 알 수 있었는데 이는 온도가 증가할수록 분자연합이 방해되고 이 방해의 정도가 온도가 증가할수록 감소하기 때문이라고 생각된다. 무게비가 증가할수록 점성도는 증가하였다.

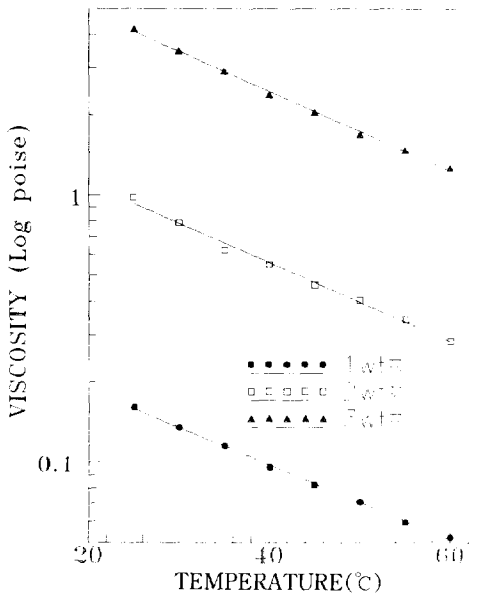


Fig. 4. Viscosity-temperature relationship accordance with concentration for polyethylene oxide in water (MW 900000).

Fig. 5는 1 wt%의 용액에 대하여 온도에 따른 각각의 분자량에 대한 점성도의 변화를 나타낸 것이다. 분자량이 증가함에 따라 점성도는 증가하며 분자량이 100,000과 600,000 사이에서 점성도의 큰 변화가 관찰되었으며, 분자량이 8,000인 PO/물 용액보다 분자량이 90만인 PO/물 용액의 점성도가 $10^1 \sim 10^2$ 정도 증가하는데 이는 점성도의 분자량 의존성을 잘 나타내고 있다. 2 wt%, 3 wt% PO/물 용액에서도 같은 경향을 나타내었다.

Fig. 6은 무게비에 따른 각각의 측정 온도에 대한 점성도의 변화를 나타낸 것이다. 실험오차내에서 무게비가 증가함에 따라 점성도는 지수적으로 증가하였다. 무게비가 증가할수록 점성도가 증가하는 이유를 Stumpf 등은²⁰ 고분자분자와 물분자간의 수소결합에 의한 분자연합에 의한 것으로 PO의 산소 위치에서 분자연합이 일어난다고 하였다. 그러므로 무게비가 증가할수록 수소결합에 의한 분자연합이 증가하여 점성도가 증가하는 것으로 예상된다.

고분자 용액에서의 음속. 분자량이 각각 8,000,

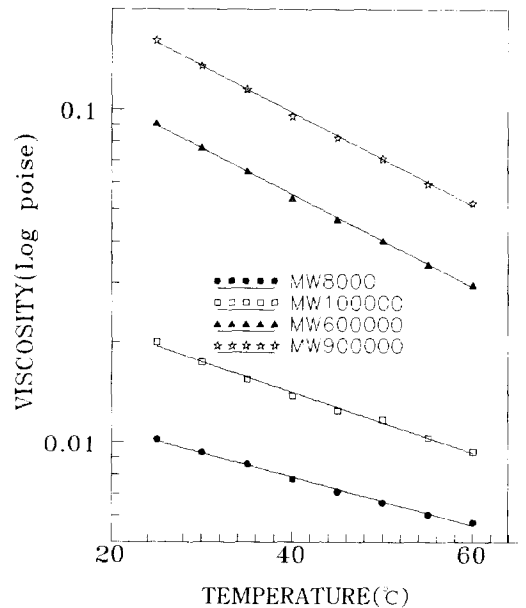


Fig. 5. Viscosity-temperature relationship accordance with molecular weight for polyethylene oxide in water (1 wt %).

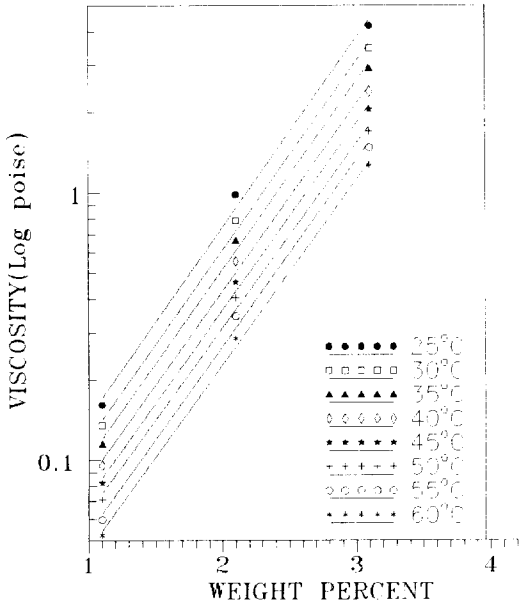


Fig. 6. Viscosity-concentration relationship accordance with temperature for polyethylene oxide in water (MW 900000).

100,000, 600,000, 900,000인 PO를 물에 대한 무게비 1 wt%, 2 wt%, 3 wt%의 용액에 대하여 25°C~60°C의 온도구간에서 pulse-echo-overlap 방법을 이용하여 주파수 3 MHz에서 음속을 측정하였다.

분자구조에 의해 발생하는 음속의 변화에 대한 연구가 진행되었는데 액체에서의 음속은 주로 부피에 의존한다고 알려져 있다.²¹ 따라서 고분자용액에서의 부피를 변화시키는 요인은 음속을 변화시킨다고 볼 수 있으므로 고분자의 결정화도, 가지화, 가교화 그리고 온도 변화와 고분자와 용매간의 상호작용에 의한 용액의 부피변화에 의하여 음속은 변하게 된다. 액체에서의 음파의 분자간의 운동량 전이는 분자량에 비례하고, 분자사이의 거리에 직접 비례하며, 분자의 부피에 반비례한다. 이러한 요인은 음속의 변화에 영향을 미치며 이중에서 분자의 부피변화가 음속에 주된 영향을 미치며 음속은 분자의 부피에 반비례한다.

Fig. 7은 온도에 따른 음속의 변화를 분자량이 900000인 PO/물 용액에서 무게비를 달리하여 측정 한 결과를 나타낸 것이다. 온도와 무게비가 증가함에

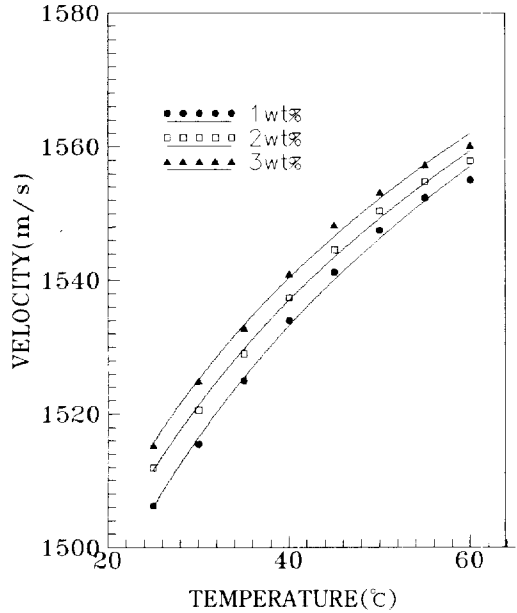


Fig. 7. Sonic velocity-temperature relationship accordance with concentration for polyethylene oxide in water(MW 900000).

따라 음속은 증가하였으며, 25°C~40°C 온도구간에서는 음속이 선형적으로 증가함을 보였다. 각각의 농도에서 음속의 기울기는 온도가 증가함에 따라 전체적으로 감소하는 경향을 보인다. 이는 고온에서의 분자간 결합의 파괴와 관계가 있다고 생각된다. 즉, 고분자가 물내에 존재할 때 온도가 증가할수록 분자 연합형성을 어렵게 하기 때문이다. 다른 분자량의 용액에서도 같은 경향의 결과가 나왔다. 온도가 증가함에 따라 PO/물 용액에서의 음속이 증가한 이유는 PO의 온도에 따른 변화보다는 용매인 물의 영향이 더 크기 때문에 물의 온도가 증가함에 따라 음속이 증가하는 경향에 따라서 고분자용액의 음속이 증가한다고 생각되며, 이는 고분자용액의 온도에 따른 음속변화의 경향과 물의 음속변화 경향을 비교해 보면 잘 알 수 있다.

Fig. 8은 무게비에 따른 음속의 변화를 각각의 측정온도에 대하여 나타낸 것이다(MW 900,000). 무게비에 따라 음속이 선형적으로 증가함을 알 수 있었다. 무게비에 따라 음속이 선형적으로 증가함을 보이기 위하여 0.5 wt%, 1.0 wt%, 1.5 wt%, 2.0 wt

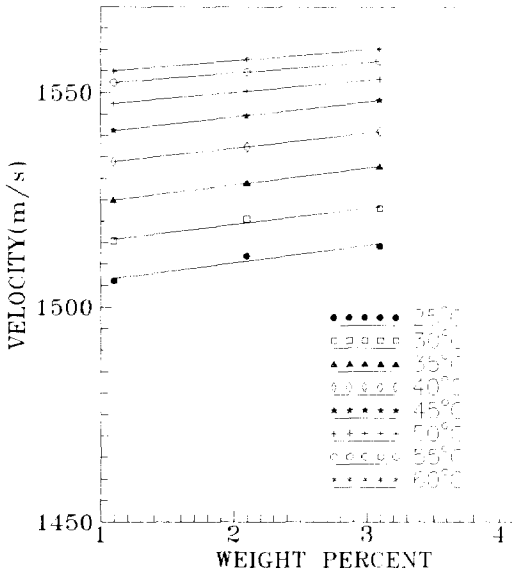


Fig. 8. Sonic velocity-concentration relationship accordance with temperature for polyethylene oxide in water(MW 900000).

%, 2.5 wt%, 3.0 wt의 용액에 대하여 실험하였다.

Barder 등에²² 의하면 polystyrene/toluene 용액에서 0~13%까지의 농도 구간에서 음속은 농도에 무관하다고 하였고, Dunbar 등은¹⁶ 유한한 농도까지는 음속은 농도에 의존한다고 하였다. 본 실험을 통하여 음속의 무게비에 대한 의존성을 고찰해 본 결과 PO/물 용액에서 무게비가 증가함에 따라 음속이 증가함을 알 수 있었으며 Stumpf 등의²⁰ 실험결과와도 잘 일치하였다.

Haque와 Stumpf²¹는 polyacrylamide/물 용액에 대한 음속을 측정하였는데 polyacrylamide가 첨가됨에 따라 밀도는 증가되며, 농도의 증가와 더불어 adiabatic compressibility는 감소한다고 하였다. 농도 증가에 따른 adiabatic compressibility의 감소는 용액내의 고분자들이 더 강하게 결합하는 것을 의미하므로 농도가 증가할 수록 고분자-고분자간의 상호 인력은 증가 됨을 알 수 있다고 하였는데, PO가 첨가됨에 따라서 용액의 밀도는 증가하고 compressibility는 감소하게 되므로 용액내에서의 PO간의 상호 인력이 증가되어 분자간의 음파의 운동량 전이가 증가하게 되어 음속이 증가한다고 생각된다. Table 1

Table 1. Density and Compressibility for Several Concentration of Polyethylene oxide(MW 900,000)/Water Solutions

Concentration (wt%)	Density (g/cm ³) at 25°C	Compressibility (cm ² /dyne) at 25°C
1 wt%	1.0040	4.3910 × 10 ⁻¹¹
2 wt%	1.0058	4.3496 × 10 ⁻¹¹
3 wt%	1.0104	4.3165 × 10 ⁻¹¹

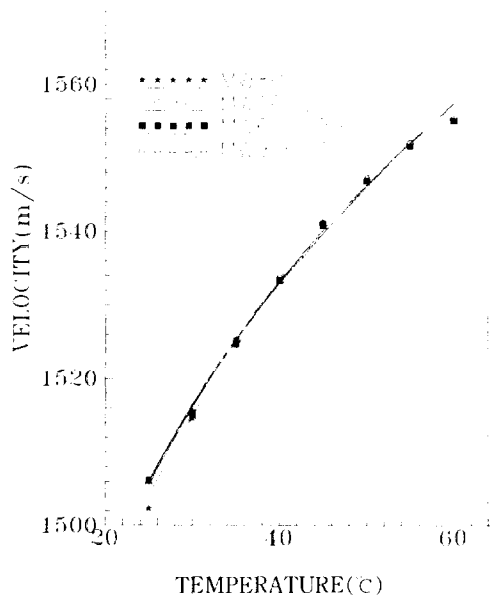


Fig. 9. Sonic velocity-temperature relationship accordance with molecular weight for polyethylene oxide in water(1 wt %).

에 분자량이 900,000인 PO/물 용액의 25°C에서의 1 wt%, 2 wt%, 3 wt%의 밀도와 compressibility를 나타내었다. compressibility의 계산식은 다음과 같다.

$$k_s = 1/\rho v^2$$

윗 식에서 k_s 는 adiabatic compressibility, ρ 는 밀도, v 는 음속을 각각 나타낸다.

Fig. 9는 분자량과 온도에 따른 음속의 변화를 1 wt%의 무게비에 대하여 나타낸 것이다. 본 실험에서 설정한 무게비에 있어서는 분자량에 따라 음속이

Table 2. Density and Compressibility for Several Molecular Weight of Polyethylene oxide(1 wt %)/Water Solutions

Molecular weight	Density (g/cm ³) at 25°C	Compressibility (cm ² /dyne) at 25°C
8,000	1.0025	4.4195×10 ⁻¹¹
100,000	1.0026	4.3993×10 ⁻¹¹
600,000	1.0026	4.3970×10 ⁻¹¹
900,000	1.0040	4.3910×10 ⁻¹¹

거의 변하지 않는 결과를 얻었다. 이는 Coch²³ 등에 의한 물은 polystyrene/toluene 용액에서 음속 측정결과 10 wt% 이내에서 분자량과 무관하다고 하였는데 본 실험 조성의 결과와 일치하였다. 이러한 결과는 분자량변화에 따른 밀도차이가 크지 않기 때문이라고 생각한다. Table 2에 분자량이 8,000, 100,000, 600,000, 900,000인 1 wt% 용액에 대한 밀도와 compressibility를 나타내었다.

결 론

분자량이 다른 4개의 PO를 사용하여 PO/물 2성분 용액을 제조하여 고분자용액의 음속과 점성도를 온도와 농도의 함수로 측정된 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 본 실험에서 음속측정에 사용된 장치의 신뢰도는 참고결과와 비교하여 본 결과 높은 정확도의 음속을 구할 수 있었다.
2. 점성도는 무게비가 증가함에 따라 지수적으로 증가하였으며, 온도에 따라서는 지수적으로 감소함을 알 수 있었다.
3. 음속은 온도와 무게비가 증가함에 따라 모두 선형적으로 증가하였음을 알 수 있었으며, 그 증가량은 점성도의 증가량에 비하여 작았다.
4. 음속과 점성도는 온도에 따라서는 서로 반비례의 관계를 보였으며, 농도증가에 따라서는 비례관계를 보임을 또한 알 수 있었다. 이러한 관계로부터 음속과 점성도의 일반적인 관계를 이해하는데 도움이 되리라 생각된다.

감사의 글 : 본 연구는 고려대학교 1992년도 교내 연구로 이루어 졌으며 고려대학교 당국에 감사하는 바이다.

참 고 문 헌

1. H. B. Huntington, *Solid State Physics.*, **7**, 213 (1958).
2. H. J. McSkimin and P. A. Andreatch, Jr., *J. Appl. Phys.*, **35(11)**, 3312 (1964).
3. H. J. McSkimin and P. A. Andreatch, Jr., *J. Appl. Phys.*, **35(7)**, 2161 (1964).
4. R. B. Hemphill, *Rev. Sci. Ins.*, **39(6)**, 910 (1968).
5. P. A. Doyle, *J. Phys. D : Appl. Phys.*, **13**, 163 (1980).
6. J. E. May, *IRE Nat. Conv. Rec.*, **6**, Pt.2, 134 (1958).
7. E. P. Papadakis, *J. Acoust. Soc. Am.*, **42**, 1045 (1967).
8. E. P. Papadakis, *J. Acoust. Soc. Am.*, **47**, 806 (1976).
9. H. J. McSkimin, *J. Acoust. Soc. Am.*, **33**, 12 (1961).
10. R. L. Forgacs, *IRE Transaction on Instrumentation.*, **9**, 359 (1960).
11. B. Hartmann and Jacet Jarzynski, *J. Acoust. Soc. Am.*, **56**, 1469 (1974).
12. K. Masuzawa, N. Inoue, and T. Hasegawa, *J. Acoust. Soc. Am.*, **81**, 947 (1987).
13. K. J. Urick, *J. Appl. Phys.*, **18**, 983 (1947).
14. K. V. Sivakumar, E. Rajagopal, and S. V. Subrahmanyam, *Acustica.*, **43**, 266 (1979).
15. B. Hartmann, *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 3241 (1975).
16. J. I. Dunbar, A. M. North, R. A. Pethrick, and D. B. Steinhauer, *J. Polym. Sci.*, **15**, 263 (1977).
17. J. C. Heine and W. J. Snyder, *J. Chem. Eng. Data*, **29**, 175 (1984).
18. S. J. Synder and J. R. Synder, *J. Chem. Eng. Data*, **19**, 270 (1974).
19. N. G. Gereeze, *Acustica.*, **44**, 212 (1980).
20. P. Spickler, F. Ibrahim, S. Fast, D. Tannenbaum, S. Yun, and F. B. Stumpf, *J. Acoust. Soc. Am.*, **83**, 1388 (1988).
21. M. F. Haque and F. B. Stumpf, *J. Acoust. Soc. Am.*, **73**, 365 (1983).
22. M. Barder and R. Cerf, *Acustica.*, **23**, 31 (1970).
23. M. A. Cochran, *J. Chem. Soc. Faraday. Trans.*, **2**, **70**, 215 (1974).