

초음파를 이용한 이성분 고분자 용액의 상거동에 관한 연구

이 상 대·문 경 식·최 형 도·윤 호 규·문 탁 진†

고려대학교 재료공학과
(1996년 9월 12일 접수)

Study on Phase Behavior of Binary Polymer Solution Using Ultrasonic Technique

Sang-Dai Lee, Kyoung-Sik Moon, Hyoung-Do Choi, Ho-Gyu Yoon, and Tak-Jin Moon†

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

(Received September 12, 1996)

요약: 초음파 분석법을 이용하여 polystyrene (PS)과 cyclohexane 및 methyl acetate 용액의 상 분리 거동을 고찰하였다. 초음파의 흡수는 온도 증가에 따라 증가하는 경향을 보였으며 특정 온도에서 피크를 나타내었다. 이 피크에 해당하는 온도가 cloud-point로써 이들 온도로부터 UCST (upper critical solution temperature) 거동을 나타내는 상태를 작성할 수 있었으며, 기존의 측정결과와도 좋은 일치를 보였다. 또한 온도에 따른 고분자 용액의 초음파 흡수곡선 및 상태도로부터 용액의 초음파 흡수는 용매의 용해도, 고분자의 분자량 및 고분자 함량에 따라 다르게 거동한다는 것을 알 수 있었다. 초음파의 음속은 온도가 증가할수록 선형적인 감소를 보였으나 상거동과 관련된 특별한 관계를 관찰할 수 없었다.

ABSTRACT: Phase behaviors of PS/cyclohexane and PS/methyl acetate binary solutions were investigated by using ultrasonic technique. Ultrasonic absorption of these solutions was increased with temperature and an upward peak was observed at a specific temperature. The peak temperature was considered to be the cloud-point, which was well agreed with reference data, and the phase diagram of UCST behavior could be determined from these points. Our experimental results showed that the ultrasonic absorption behavior of the proposed sample was affected by the molecular weight of polymer, polymer concentration, and solvent. The ultrasonic velocity was linearly decreased with temperature, however, there was no correlation between the cloud-point temperature and the ultrasonic velocity.

Keywords: ultrasonic velocity, absorption, binary polymer solution, phase behavior.

서 론

이성분 고분자 용액에서의 상거동은 light scattering, TOA¹ 등과 같은 방법에 의해 연구되어 왔으나 이러한 기존의 방법들은 조작이 어렵고 고가이며, 분석할 수 있는 성질에 제약이 있다. 반면 재료의 구조와 성질을 연구하는 방법 중의 하나인 초음파법을 이용한 장치는 그 구성이 비교적 간단하고 조작이 간편하다.

이와 같은 초음파법을 이용한 물성연구는 초기에 고체의 탄성계수와 고체 내에서의 음속의 온도, 압력, 주파수 등의 의존성을 연구하기 위하여 수행되어 왔으며, 또한 초음파법은 재료들의 두께나 결함 등을 영구적인 변형 없이 측정하는 데 사용되어 왔다.²⁻⁴ 이러한 초기의 연구를 바탕으로 고분자의 가교도, 모폴러지, 응력 완화, 단열 압축도 그리고 고분자 블렌드의 상용성 등 다양한 분야에 응용되고 있다.⁵⁻⁷ 초음파 측정방법 또한 꾸준한 개발과 개선이 이루어지고 있

다. 지금까지 개발된 초음파 측정법으로는 May와⁸ Papadakis에⁹ 의해 개발된 pulse-echo overlap법, McSkimin에¹⁰ 의해 제안된 pulse-superposition법, 액체시료 중에서의 화학반응 등에 기인해서 일어나는 음속의 미소분율의 측정에 쓰이는 sing-around법,¹¹ Hartmann과 Jarzynski에¹² 의해 고안된 결정성 고분자의 융점 이상에서 음속을 측정할 수 있는 immersion법 등이 있다.

Sin 등은¹³ pulse-echo overlap법에 의해 PEO (polyethylene oxide)/물 이성분 용액의 음속에 관한 연구를 발표한 바 있다. 이와 같은 초음파 분석법들을 이용한 고분자의 물성연구는 지난 수 십년 동안 많은 사람들에 의해 연구되어 왔으나 아직은 그 응용이 미흡한 분야의 하나이다. 그러나 현재에도 측정방법의 개선이 지속적으로 이루어지고 있고 이러한 초음파법을 이용한 고분자 물성의 연구영역 또한 넓어지고 있다. 초음파의 음속과 흡수를 이용한 고분자 물성의 연구는 고분자 용액, 고분자 고체에만 국한되지 않고 고분자 블렌드, 복합재료에 이르기까지 그 응용 가능성이 높다.

본 연구에서는 기존의 방법들보다 간단하고 측정정밀도가 높은 디지털 오실로스코프와 고전압 펄스발생기로 구성된 실험장치를 이용하였으며 pulse-echo overlap법을 개선한 펄스에코법에 의하여 PS/cyclohexane과 PS/methyl acetate 고분자 용액에서의 초음파의 음속과 흡수를 측정하였다. 초음파의 흡수를 측정하므로써 고분자 사슬의 움직임이나 입자에 의한 산란 등에 의하여 일어나는 음파 에너지의 흡수를 관찰하여 고분자와 용매 사이에 일어나는 상호작용의 변화를 분석하였다. 또한 온도, 고분자의 분자량 및 고분자의 부피비를 변화시키면서 PS/cyclohexane과 PS/methyl acetate 이성분 용액에서의 상거동을 관찰하여 그 결과로부터 상태를 작성하였다.

실 험

용액제조. 본 실험에서는 PS/cyclohexane과 PS/methyl acetate의 두 종류의 이성분 용액을 사용하였다. 상거동에 대한 분자량 분포의 영향을 감소시키기 위해 고분자 성분으로는 낮은 분자량 분포 (MWD)를 가지는 PS (Aldrich Co.)를 사용하였다.

Table 1. MWD (Molecular Weight Distribution) of PS

molecular weight	43500	775000	1260000
MWD	1.01	1.01	1.05

며 분자량의 영향을 관찰하기 위해 각각 1260000, 775000, 43500의 분자량을 가지는 PS를 사용하였다. 각 분자량에 대한 분자량 분포를 Table 1에 나타내었다. 흡수에 대한 고분자 성분의 함량비의 영향을 관찰하기 위해 PS/cyclohexane 시스템에서는 PS의 부피비를 0.038, 0.076, 0.116, 0.157, 그리고 0.242로 변화시켰으며 PS/methyl acetate 시스템에서는 PS의 부피비를 0.0044, 0.0089, 0.0178, 0.0356, 0.0535, 0.0715, 그리고 0.0896으로 각각 변화시켰다. 용매로는 고순도 cyclohexane (Junsei Chemical Co.)과 methyl acetate (Shinyo Pure Chemicals Co.)시약을 사용하였으며 distillation과 Watman 정제법을 사용하여 정제하였다. UCST를 나타내는 용액을 만들기 위해서 cyclohexane, methyl acetate를 용매로 선택하였다.

실험장치. Fig. 1은 펄스에코법에 의한 초음파의 음속 및 흡수 측정장치의 개요도를 나타낸 것이다. 실험장치는 크게 고전압 펄스발생기와 ultrasonic cell 그리고 디지털 오실로스코프 (Lecroy 9350A)의 세 부분으로 구성된다. 고전압 펄스발생기에서 펄스가 발생되며 출력펄스의 최대 전압은 1.5 kV이며 펄스의 폭은 10 ns이다. 고전압 펄스발생기에서 발생된 펄스는 ultrasonic cell의 송신측 수정진동자를 진동시킨다. 이때 수정진동자에서 초음파가 발생되며 이 초음파는 고분자 용액을 통과하여 수신측 수정진동자로 전달된다. 수신측 수정진동자에서 초음파는 다시 전기적 신호로 변환되며 이 신호가 디지털 오실로스코프에 의해 검출된다. 본 실험에서 수정진동자에서 발생하는 초음파의 주파수는 3 MHz로 고정하였다. 3 MHz의 주파수는 수정진동자의 공진주파수에 해당되며 수정진동자의 크기에 의해 고정된다. Ultrasonic cell의 단면을 Fig. 2에 나타내었다. 백금이 부착된 송신측 수정진동자와 수신측 수정진동자가 각각 황동관의 양 끝단에 부착되어 있다. 고분자 용액은 두 수정진동자의 사이에 있는 황동관 내에 채워진다. Ultrasonic cell내의 용액의 온도를 일정하게 유지하기 위하여 0.1 °C의 오차 범위 내의 온도를 유지할 수

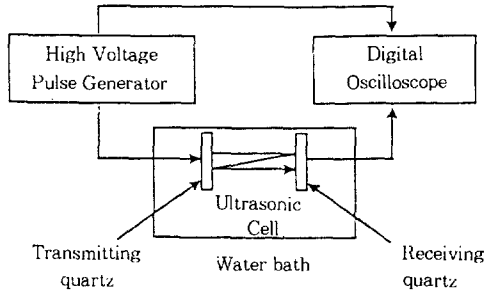


Figure 1. The block diagram of the experimental apparatus.

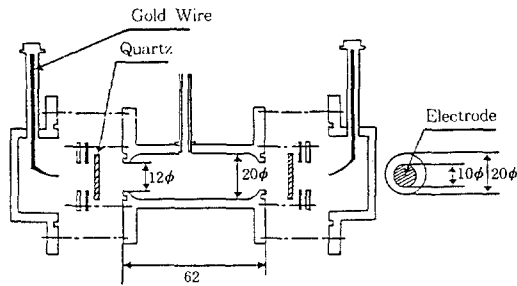


Figure 2. The structure of the Ultrasonic cell.

있는 water bath를 사용하였다.

음속과 흡수의 측정. 초음파의 음속은 다음과 같은 관계식에 의해 결정된다.

$$C = 2l \left(\frac{1}{\Delta t} \right) \quad (1)$$

여기에서 C 는 초음파의 음속이며 l 은 수정진동자 간의 거리 (62 mm)이고 Δt 는 첫 번째와 두 번째 펄스에코의 시간차이다. 위 식 (1)에서 l 은 고정되어 있으므로 오실로스코프 화면상의 파형으로부터 Δt 를 구하면 초음파의 속도를 얻을 수 있다.

초음파의 흡수는 첫 번째와 두 번째 펄스에코의 진폭비로부터 구할 수 있다. 흡수는 진폭비, R 에 비례하며 R 은 다음과 같이 나타낸다.

$$R = \frac{A_1}{A_2} \quad (2)$$

여기에서 A_1 와 A_2 는 각각 첫 번째와 두 번째 펄스에코의 진폭에 해당된다. 이들 진폭도 오실로스코

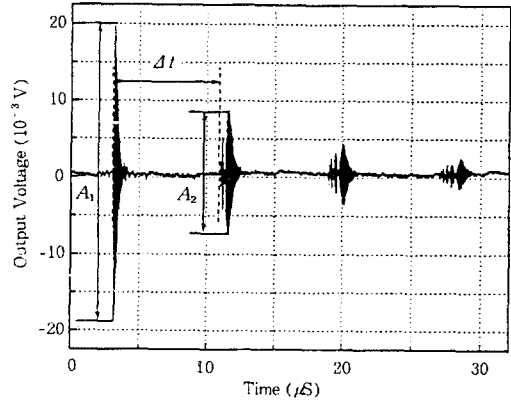


Figure 3. The typical shape of pulse-echo train; A_1 and A_2 are the amplitude of the 1st and 2nd pulse echo, respectively, and Δt is time difference between the 1st and 2nd pulse echo.

프 화면상의 파형으로부터 구할 수 있다.

파형의 전형적인 모양은 Fig. 3과 같다. Fig. 3에서 각각의 피크들을 펄스에코라 한다. 이러한 일련의 펄스에코들은 고전압 펄스발생기에서 발생되는 단 하나의 펄스에 의해 나타난다. Δt 는 첫 번째와 두 번째 펄스에코의 시작 시간간의 차이에 해당되며 이로부터 초음파의 속도를 구할 수 있다. 초음파의 흡수는 첫 번째와 두 번째 펄스에코의 진폭비로부터 구하며 진폭비는 그림에서 나타난 A_1 과 A_2 로부터 구할 수 있다. 이러한 측정법은 pulse-echo overlap법과 유사하지만 펄스에코의 겹침을 이용하지 않았으므로 본 논문에서는 이를 펄스에코법이라 명명하였다. 그림에서와 같이 일련의 펄스에코가 발생하는 것은 초음파의 일부분이 수정진동자의 표면에서 반사되기 때문이다.

본 방법에 의하여 고분자 용액에서의 상거동을 고찰하기 위하여 물에서의 음속을 측정하여 Gerecze의¹⁴ 결과와 비교, 검토하여 본 실험장치 및 방법에 대한 신뢰성을 확립하였다. 초음파의 음속과 흡수는 12~40 °C의 온도범위내에서 승은 및 냉각하여 측정하였고, 승은시와 냉각시의 측정결과가 유사하였다.

결과 및 고찰

Fig. 4는 순수한 cyclohexane과 methyl acetate의 흡수를 나타낸 것이다. 순수한 용매에서의 흡수는

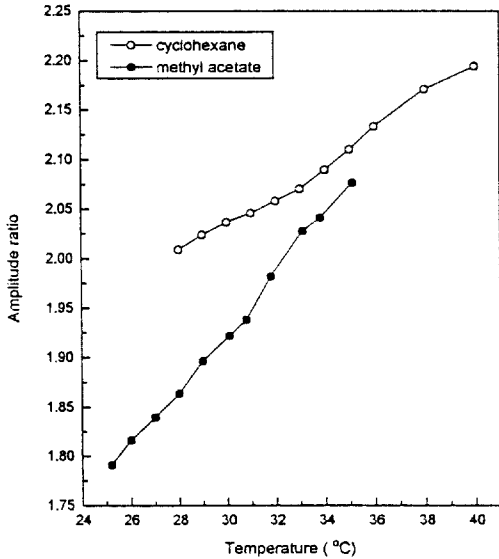


Figure 4. The relationship between amplitude ratio and temperature for pure cyclohexane and methyl acetate.

온도가 증가함에 따라 거의 선형적인 증가를 나타내었다. 이는 온도가 증가함에 따라 분자들의 운동이 활발해지고 이로 인해 음파의 산란이 커져서 흡수가 증가했기 때문이다. 측정 온도 범위 내에서 cyclohexane에서의 흡수가 methyl acetate에서의 흡수보다 큰 것으로 나타났으나 온도에 따른 흡수의 증가 정도는 methyl acetate에서 더 큰 것으로 나타났다.

Fig. 5는 PS의 분자량이 1260000이며 부피비가 0.038인 PS/cyclohexane 시스템의 흡수곡선이다. 이 곡선에서 피크들을 관찰할 수 있으며, 피크가 나타나는 영역을 제외한 다른 영역에서는 용액에서의 흡수가 순수한 용매에서와 같이 온도에 따라 거의 선형적으로 증가하기 때문에 이러한 피크가 나타나는 것은 PS의 첨가에 의한 것으로 판단할 수 있다. 30.5 °C 부근에서 피크가 나타나는 데 이 온도가 상전이 온도 (cloud-point)로써 Scultz와 Flory의 결과와¹⁵ 잘 일치하였다. Cloud-point보다 낮은 온도에서 고분자 용액 시스템은 두 개의 상을 가지며 cloud-point보다 높은 온도에서는 하나의 상을 가진다. 상전이 이하의 낮은 온도에서는 고분자 입자가 단단히 결속되어 있다가 이들 입자들이 상전이 온도에 가까워지면서 고분자와 용매와의 친화성 증가에

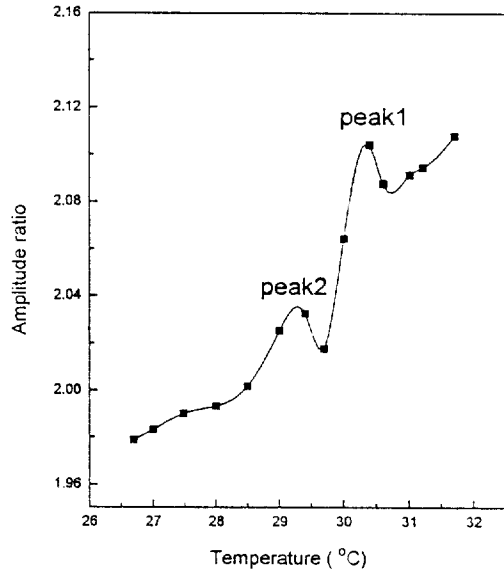


Figure 5. Ultrasonic absorption behavior for PS/cyclohexane solution. The molecular weight and volume fraction of PS are 1260000 and 0.038, respectively.

따라 고분자 입자내로의 용매의 침투가 용이해져 입자의 크기가 커지고 고분자 세그먼트로부터 여타의 세그먼트가 분리되기 시작하여 상전이 온도에 이르러서는 완전한 분리가 이루어지게 된다. 따라서 입자들이 커지고 분산되면서 입자에 의한 산란이 커지므로 흡수가 증가하여 상전이 온도까지 흡수가 증가한다. 상전이 온도 바로 위의 온도에서는 고분자 사슬들이 분리되므로 입자에 의한 산란 효과는 감소하면서 용액이 하나의 상으로 변함에 따라 초음파 흡수량이 감소한다. 보다 높은 온도에서 흡수가 거의 선형적으로 증가하는 영역은 용액이 하나의 상으로 된 구간이며 이 영역에서의 흡수거동은 순수한 용매에서와 유사하다. 29.5 °C 부근에서 또 다른 하나의 작은 피크를 관찰할 수 있다. 이러한 피크가 나타나는 이유는 분명하지 않으나 펜던트 그룹이나 사슬 말단의 움직임에 의한 것이라고 추정하며 명확한 메커니즘을 위해서는 좀 더 연구가 필요할 것으로 사료된다.

Fig. 6은 분자량이 1260000인 PS/cyclohexane 용액에서 PS 부피비에 따른 흡수곡선이다. 각 부피비에 따른 흡수곡선의 피크는 각각의 상전이 온도를 나타낸다. 초음파의 흡수는 PS의 부피비에 따라 증가하였으며 이는 고분자 성분인 PS의 증가로 인하여

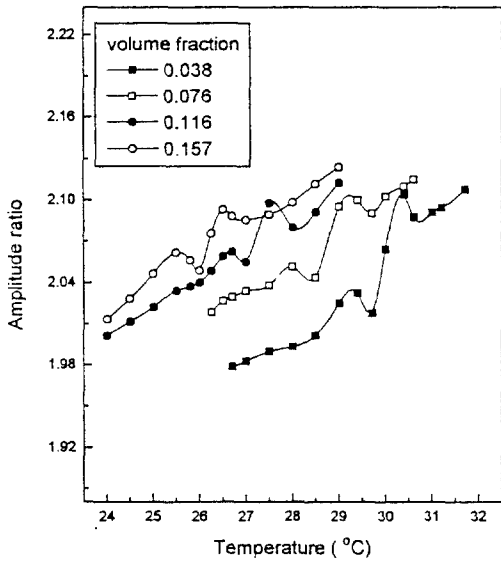


Figure 6. The relationship between amplitude ratio and temperature for PS/cyclohexane solution. The molecular weight of PS is 1260000.

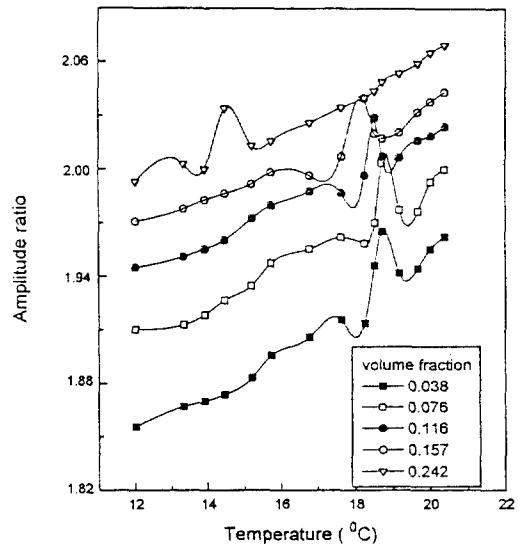


Figure 8. The relationship between amplitude ratio and temperature for PS/cyclohexane solution. The molecular weight of PS is 43500.

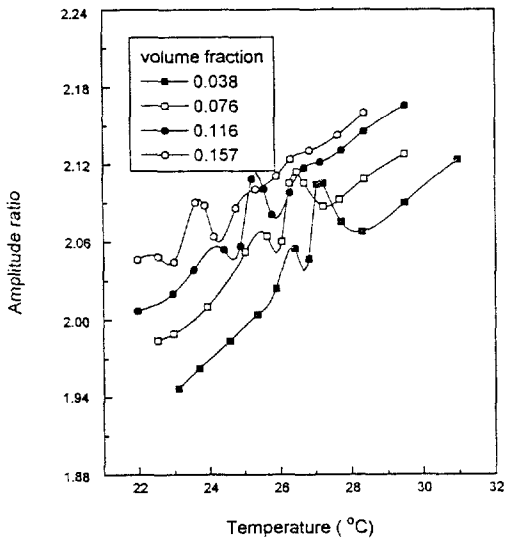


Figure 7. The relationship between amplitude ratio and temperature for PS/cyclohexane solution. The molecular weight of PS is 775000.

흡수가 증가하는 것으로 생각된다.

Fig. 7과 Fig. 8은 각각 분자량 775000과 43500의 PS에 관한 흡수곡선이다. 분자량에 따라 피크의 위치만 달라졌으며 전반적인 곡선의 모양은 Fig. 6과

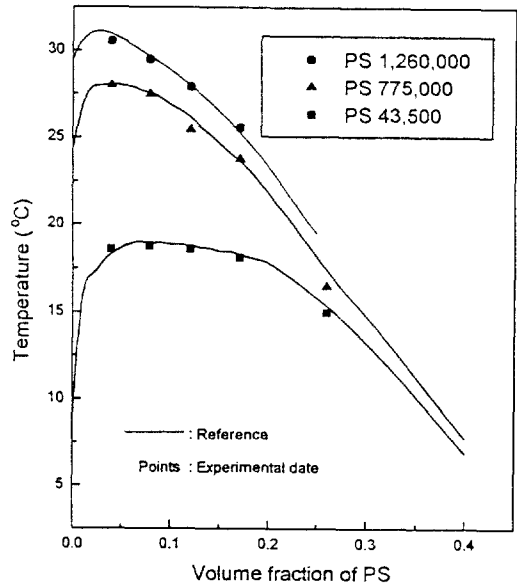


Figure 9. The phase diagram of PS/cyclohexane system.

유사하다는 것을 알 수 있다.

Fig. 9는 Fig. 6, Fig. 7, 그리고 Fig. 8로부터 얻은 결과를 토대로 작성한 상태도이며 각각의 분자량에 대하여 UCST 거동을 나타냈다. UCST는 분자

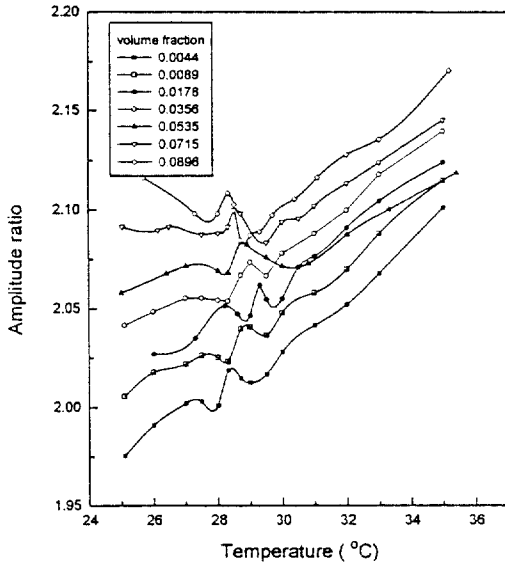


Figure 10. The relationship between amplitude ratio and temperature for PS/cyclohexane solution. The molecular weight of PS is 775000.

량이 증가함에 따라 높아졌으며, 이것은 분자량이 증가할수록 고분자 사슬의 길이가 길어지고 이로 인해 이 사슬들을 팽윤시키고 분리하는데 더 많은 에너지 즉, 더욱 높은 온도가 필요하기 때문이다. 이 그림에서 실선은 Scultz와 Flory의¹⁵ 결과이며 점선은 본 실험에 의한 결과로 이들 결과를 비교하면 초음파 측정법으로부터 매우 정확한 데이터가 얻어진다는 것을 알 수 있었다.

PS의 분자량이 775000인 PS/methyl acetate 용액에 관한 흡수곡선을 Fig. 10에 나타냈다. 이 그림에서 부피비가 0.0044, 0.0089, 0.0178, 0.0356, 0.0535, 그리고 0.0715인 흡수곡선들은 PS/cyclohexane 시스템에서의 흡수곡선들과 비슷한 흡수거동을 나타내었다. 그러나, 부피비가 0.0896에 해당하는 흡수곡선에서 승온시 흡수가 온도에 따라 감소하다가 하나의 피크만을 보이는 것은 methyl acetate에 대한 PS의 용해도가 cyclohexane에 대한 PS의 용해도보다 낮기 때문이라고 판단된다. 이러한 흡수거동은 0.0896 이상의 부피비에서 나타날 것으로 예상된다.

Fig. 11은 Fig. 10으로부터 PS/methyl acetate 용액에 관한 상태도를 작성한 것이다. 이 시스템에서

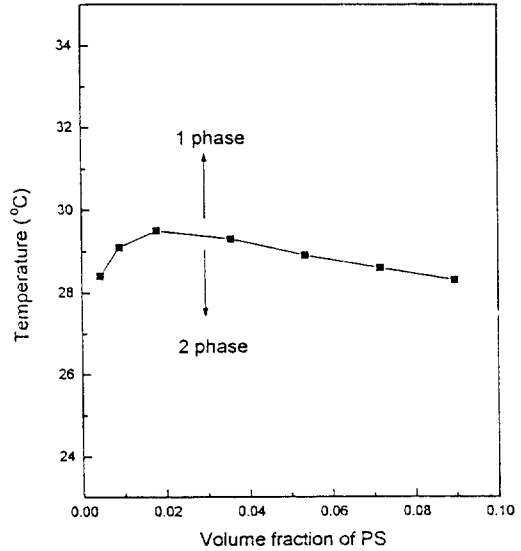


Figure 11. Phase daigram of PS/methyl acetate system. The molecular weight of PS is 775000.

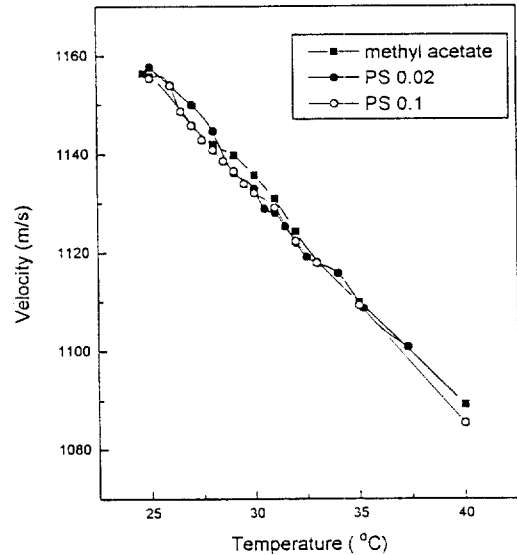


Figure 12. The relationship between velocity and temperature for PS/methyl acetate solution at various PS contents.

는 오직 한 분자량만을 선택하였지만 PS의 분자량에 따라 UCST가 높아진다는 것을 예상할 수 있다. Fig. 9와 Fig. 11을 비교하면 동일한 분자량의 PS

에 대해 PS/methyl acetate 시스템의 UCST가 PS/cyclohexane 시스템의 UCST보다 더 높은 것을 알 수 있었다. 이것은 methyl acetate에 대한 PS의 용해도가 cyclohexane에 대한 것보다 낮기 때문이라고 판단된다.

Fig. 12는 온도에 따른 PS/methyl acetate 용액의 초음파의 음속을 온도의 변화에 따라 나타낸 것이며 음속은 온도에 따라 거의 선형적으로 감소함을 알 수 있었다. 그러나 초음파의 음속과 상전이 거동에 대해서는 특별한 연관성을 관찰할 수 없었다.

결 론

펠스에코법에 의해 측정된 PS/cyclohexane과 PS/methyl acetate 이성분 용액의 초음파 음속 및 흡수에 따른 상거동을 관찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 이성분 용액에 대한 온도와 초음파 흡수 관계 그림에서 피크가 관찰되었으며 이 피크에 해당되는 온도가 본 시스템에서의 UCST거동을 나타내는 상전이 온도임을 알았다.
2. 이성분 용액에서의 흡수는 고분자 성분의 부피비가 높아질수록 증가하였다.
3. 초음파 측정법을 이용하여 고분자 용액의 상태를 작성할 수 있다. 이들 상태도로부터 상전이 온도는 고분자의 분자량이 증가함에 따라 높아지며 동일한 분자량에 대해 PS/methyl acetate 시스템의 UCST가 PS/cyclohexane 시스템의 것보다 높다는

것을 알 수 있었다.

4. 초음파의 음속은 온도증가에 따라 거의 선형적으로 감소하였으며 상전이 거동을 관찰할 수 없었다.

참 고 문 헌

1. Y. C. Bae, S. M. Lambert, D. S. Soane, and J. M. Prausnitz, *Macromolecules*, **24**, 4403 (1991).
2. R. B. Hemphill, *Rev. Sci. Instrum.*, **39**, 910 (1968).
3. H. J. McSkimin and P. A. Andreatch, Jr., *J. Appl. Phys.*, **35**, 2161 (1964).
4. H. B. Huntington, *Solid State Physics*, **7**, 213 (1958).
5. K. V. Sivakumar, E. Rajagopal, and S. V. Surbrahmanyam, *Acustica*, **43**, 266 (1979).
6. B. Hartmann, *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 3241 (1975).
7. J. C. Heine and W. J. Snyder, *J. Chem. Eng. Data*, **29**, 175 (1984).
8. J. E. May, *IRE. Nat. Conv. Rec.*, **6**, Pt. 2, 134 (1958).
9. E. P. Papadakis, *J. Acoust. Soc. Am.*, **42**, 1045 (1976).
10. H. J. McSkimin, *J. Acoust. Soc. Am.*, **33**, 12 (1961).
11. R. L. Forgacs, *IRE Transaction on Instrumentation*, **9**, 359 (1960).
12. B. Hartmann and J. Jarzynski, *J. Acoust. Soc. Am.*, **56**, 1469 (1974).
13. W. G. Shin, T. J. Moon, J. L. Bae, and W. S. Paik, *Polymer(Korea)*, **17**, 637 (1993).
14. N. G. Gerecze, *Acustica*, **44**, 212 (1980).
15. A. Scultz and P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 4760 (1952).