

형광 현미경을 이용한 비상용 고분자 블렌드 용액의 전단 균질화 연구

유재웅

한국과학기술연구원 광전자재료연구센터
(2003년 4월 1일 접수, 2003년 8월 8일 채택)

Shear Induced Homogenization Study of an Immiscible Polymer Blend Solution Using Fluorescence Microscope

Jae-Woong Yu

Opto Electronic Materials Research Center Korea Institute of Science and Technology,

P.O. Box 131, Cheongryang, Seoul 130-650, Korea

†e-mail : jwyu@kist.re.kr

(Received April 1, 2003; accepted August 8, 2003)

초록 : 형광 현미경을 이용하여 4-클로로-7-니트로벤조퓨라잔이 표지된 폴리스티렌과 폴리부타디엔 블렌드 디옥틸프탈레이트 용액의 전단력하에서의 상평형 거동을 관찰하였다. 형광 현미경과 위상차 현미경을 동시에 사용하여 형광이미지가 실제 블렌드용액의 모폴로지와 같음을 알 수 있었다. 형광 현미경을 이용하여 각 도메인에서 형광의 세기를 측정함으로써 도메인상 (폴리스티렌 풍부상)과 연속 매트릭스상 (폴리부타디엔 풍부상)이 외부에서 가해진 전단력에 의하여 조성비가 변화하는 것을 관찰하였다. 이렇게 측정되어진 전단력의 변화에 따른 조성 차이의 변화로부터 상분리 곡선이 이동함을 알 수 있었다.

ABSTRACT : Fluorescence microscope technique was employed for the characterization of phase separation behavior of a 4-chloro-7-nitrobenzofurazan labeled polystyrene (PS) / polybutadiene (PB) blend in dioctyl phthalate under steady shear. It was confirmed that the fluorescence microscope images reflect the real phase morphology by comparing with the images of phase contrast microscope. Comparing the fluorescence intensities from the phase separated domain (PS rich) and continuous phase (PB rich), the composition difference between these two phases were deduced. The observed shear dependence of compositional change is then used to confirm that the phase diagram is indeed shifted under the steady shear.

Keywords : homogenization, NBD-PS/PB blend, fluorescence microscope, phase diagram, steady shear.

1. 서론

외부 전단력에 따른 비상용성 고분자 블렌드의 상평형 거동 현상의 변화는 순수 과학적인 지식뿐만 아니라 블렌드의 실제 응용적인 측면에서 볼 때 중요하다. 비상용성 고분자 블렌드는 외부에서 전단력이 가해지면 평형상태에 도달하지 못하기 때문에 이런 연구는 비평형상태에서의 상평형거동에 대한 지식을 제공하며 실제 응용면에서는 전단력에 의하여 변화하는 도메인 사이즈와 그의 분포에 의해 고분자 블렌드의 품질이 바뀌기 때문에 매우 중요하다. 비록 용매를 포함하고 있는 시스템은, 즉 두 비상용성 고분자를 공통용매에 녹이는 것, 유사

이성분 상분리 (pseudo two phase separation) 이지만 실제 실험적인 측면에서 측정이 용이한 시스템이라는 장점이 있다. 1990년대에 강분리 한계영역 (strong segregation limit)에서의 고분자 블렌드의 (준희박용액¹⁻¹¹ 및 벌크상¹²⁻¹⁴), 예를 들면 폴리스티렌/폴리부타디엔 벌크 혹은 디옥틸프탈레이트 용액, 상평형에 관한 연구가 많이 행해졌다. 실험이 가능한 실제 벌크상 시스템은 오직 매우 낮은 분자량을 갖는 올리고머 수준의 고분자 블렌드이다. 폴리스티렌 ($M_w=2800$) /폴리부타디엔 ($M_w=3000$) 블렌드 정도만 되어도 임계점은 이미 130 °C이기 때문에 이 이상의 분자량을 갖는 고분자 블렌드는 폴리부타디엔의 열적 안정성에 문제가 있어 실험에 문제가 있었다.

전단력하에서의 비상용성 고분자 블렌드의 연구는 상평형 곡선이 전단력에 의해 이동하는 것인가? 즉 균질화가 일어나는 것인가? 균질화란 무엇을 의미하는가? 등과 같은 의문점을 해소시킬 수 있었다.¹⁵⁻¹⁷ 비록 수많은 연구가 행해졌지만 전단력에 의한 상평형곡선의 이동을 확실히 증명하는 결과는 많지 않다. 보통의 경우 광산란을 이용하여 분리된 도메인상의 사이즈가 작아지기 시작하다가 전단력이 계속 증가함에 따라 결국에는 산란이 없어지는 것으로부터 균질화가 이루어졌다고 유추하지만 이것은 단지 측정 방법에 따른 측정한계의 문제라는 주장이 제기되기도 하였다. 즉 주어진 강한 외부 전단력에 의해 도메인이 광 산란이나 중성자 산란에 의해 감지가 되지 않을 뿐이지 실제로는 매우 작은 도메인이 주어진 전단력하에서 남아 있을 수 있다는 것이다. 발광체가 표지된 고분자를 이용한 형광 현미경 방법은 상분리된 상으로부터의 형광의 세기를 측정하여 주어진 온도와 전단력하에서의 각 상사이의 조성 차이를 측정할 수 있다. 만약 도메인의 크기가 크게 변하지 않는 전단력의 조건에서 상분리된 도메인과 연속상 사이의 조성비가 바뀐다면 상평형 곡선이 이동하며 결국에는 균질화가 이루어진다고 결론지을 수 있다. 본 연구는 4-클로로-7-니트로벤조퓨라잔 (NBD)이 표지된 폴리스티렌 (NBD-PS)과 폴리부타디엔 블렌드의 디옥틸프탈레이트 용액 속에서의 상평형 거동을 형광 현미경 및 위상차 현미경을 이용하여 도메인과 연속상의 조성비의 차이를 측정하였다.

2. 실험

NBD가 표지된 폴리스티렌의 합성. 폴리스티렌에 발광체인 NBD를 표지시키는 합성법을 Figure 1에 나타내었다. 폴리스티렌 1 g을 ($M_w=96000$, $M_w/M_n=1.02$) 300 mL의 메틸렌클로라이드에 녹인 용액에 계산된 양의 (폴리스티렌의 스티렌 단량체 300개당 한개) *N*-하이드록시메틸프탈이미드를 20 mL의 메틸렌클로라이드에 녹인 용액을 천천히 첨가한다. 100 mL의 트리플로로아세트산과 0.5 mL의 트리메탄술포산을 촉매로 쓰기 위해 위의 폴리스티렌 용액을 잘 저어가며 실온에서 4시간에 걸쳐 천천히 첨가하였다.

중간체 (II)는 반응용액을 비용매인 메탄올에 천천히 적하함으로써 침전물로 걸러내어 얻을 수 있었다. 걸러진 중간체 (II)는 THF를 용매로 메탄올을 비용매로 하는 재침전법을 사용하여 정제한 후 건조하였다. 정제된 중간체 (II)를 100 mL의 THF에 녹인 후 2 mL의 하이드라진을 첨가한 후 2일 동안 환류시켰다. 아미노메틸화된

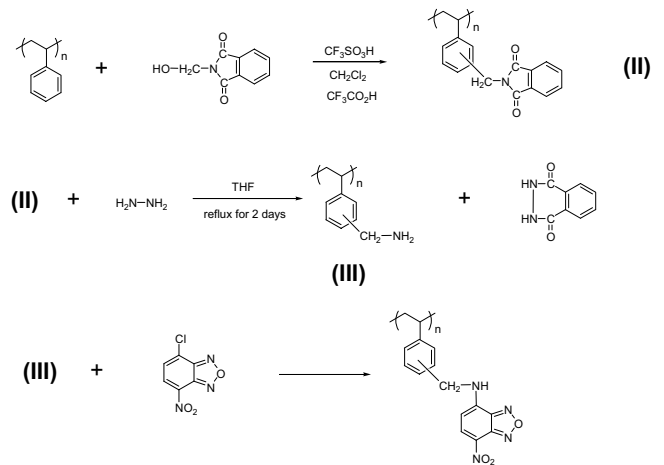


Figure 1. Dye-labeling reaction scheme.

폴리스티렌 (III)은 환류용액을 메탄올에 적하하여 침전물로 얻어 건조시켰다. 아미노메틸화된 폴리스티렌을 THF를 용매로 메탄올을 비용매로 하는 재침전법을 사용하여 세 번에 걸쳐 정제한 후 건조시킨 후 60 °C의 진공오븐에서 5일간 건조하였다. 건조된 아미노메틸화된 폴리스티렌을 100 mL의 THF에 녹인 후 과량의 4-클로로-7-니트로벤조퓨라잔을 첨가한 후 실온에서 24시간 동안 교반시켰다. 교반용액을 헥산에 침전시켜 NBD가 표지된 폴리스티렌을 얻은 후 반응되지 않은 발광체를 제거하기 위하여 여러 번 정제하여 (THF를 용매로/헥산을 비용매로) 건조하여 얻었다.

시료 및 실험장치. 무게비로 50:50되게 NBD가 표지된 폴리스티렌과 폴리부타디엔 ($M_w=22000$, $M_w/M_n=1.1$) 8 wt% 디옥틸 프탈레이트 용액을 만들어 0.2 μ m 테플론 필터로 필터하였다. 자체 제작된 전단력 실험장치에 대한 자세한 설명은 다른 논문에서 서술되어 있다.⁸ 형광 현미경을 구성하는 필터세트는 480 nm \pm 20 nm 락투과여기 광필터 (band pass excitation filter)와 480 nm \pm 20 nm의 광을 반사하는 다이크로익 거울 (dichroic mirror)과 510 nm 이상 장파장 투과 광필터로 구성되어 있다. 광원으로는 300 와트 Xenon 램프를 (ORC illuminator 6000) 사용하였고, 직접 제작된 현미경을 이용하여 평상시에는 위상차 현미경으로 이용하다 형광 현미경 필터세트를 광원과 시료 사이에 장착함으로써 형광 현미경으로 변환시켜 사용하였다. 모든 현미경 이미지는 고분해능 VHS 비데오로 녹화하여 frame grabber를 사용하여 디지털화 하였다.

3. 결과 및 토론

본 실험에 사용되어진 폴리부타디엔의 분자량과 분

자량 분산성은 $M_w = 22000$, $M_w/M_n = 1.10$ 이었으며 cis-1,4, trans-1,4 및 1,2의 미세구조성분은 각각 32, 60, 8 이다. 발광체 표지 시에 폴리스티렌의 분자량과 분자량 분산성의 약간의 변화를 일으켜 중량평균 분자량은 표지전의 96000에서 110000 g/mol로 변화하고, 분자량 분산성은 (M_w/M_n) 1.02에서 1.08로 변화함을 젤투과 크로마토그래피 (GPC)로 분석한 결과로 알 수 있었다. 또한 표지된 NBD의 총량은 폴리스티렌의 0.3 mol%이다. 준비된 고분자용액은 0.2 μm 테프론 필터로 거른 후 형광 현미경 장치가 부착된 전단력 실험장치에 주입하여 실험하였다. 폴리스티렌/폴리부타디엔 8 wt% 디옥틸 프탈레이트 용액의 임계조성비는 무게비로 20:80이고 본 실험에 사용된 무게비로 50:50인 폴리스티렌/폴리부타디엔 8 wt% 디옥틸 프탈레이트 용액의 흐림점은 77 $^{\circ}\text{C}$ 이다. Figure 2에 전단력이 없는 상태에서의 NBD-폴리스티렌/폴리부타디엔 8 wt% 디옥틸 프탈레이트 용액의 상평형 곡선을 나타내었다. 이때 임계온도는 86.5 $^{\circ}\text{C}$ 이다. 정지 상태에서의 조성 차이는 상평형 곡선으로부터 쉽게 얻을 수 있으며 아래와 같이 환산 온도 (reduced temperature, τ)의 지수함수로 표현될 수 있다.¹⁸

$$\Delta\Phi = A \tau^x \quad (1)$$

$$= A \left| \frac{T - T_c}{T_c} \right|^x$$

여기서 A 는 상수이고 T 는 온도이며 T_c 는 임계 온도이다. Figure 2에서 구한 상평형도를 이용하여 바이노달 곡선 상에서 여러 온도에서의 조성 차이의 값을 읽어 Figure 3에 나타난 것처럼 조성 차이와 환산 온도의 로

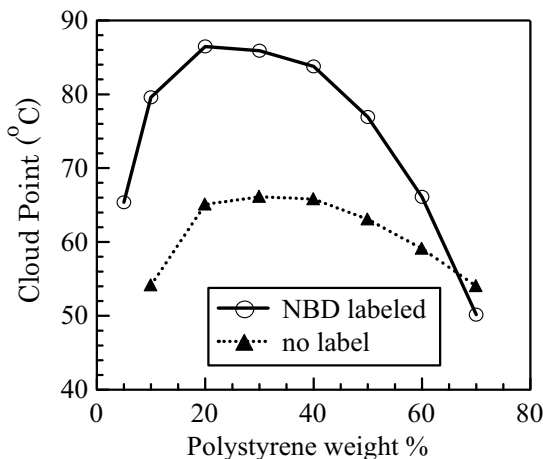


Figure 2. Phase diagram of NBD-PS/PB (50:50 by weight) in DOP.

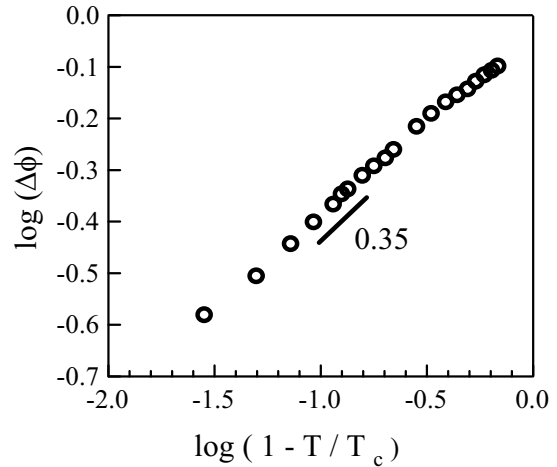


Figure 3. Log-log plot of the composition difference versus reduced temperature of NBD-PS/PB (50:50 by weight) in DOP.

그로그 함수로 표시하면 상수 A 와 지수 x 를 구할 수 있으며 아래 식과 같이 정지 상태에서의 조성 차이를 환산온도의 함수로 표시할 수 있다.

$$\Delta\Phi(\dot{\gamma}=0, T) = 0.90 \pm 0.01 |1 - T/T_c|^{0.35 \pm 0.01} \quad (2)$$

Figure 4에 NBD가 표지된 폴리스티렌/폴리부타디엔 8 wt% 디옥틸프탈레이트 용액의 위상차 현미경 이미지와 형광 현미경 이미지를 나타내었다. Figure 4에 나타난 바와 같이 형광 현미경으로 얻어진 이미지가 위상차 현미경으로부터 얻어진 이미지와 일치함을 보여준다. 즉 형광 현미경으로 얻어진 이미지가 실제 모폴로지와 같음을 보여준다. 그러나 위상차 현미경 이미지와는 다르게 형광 현미경 이미지에서는 표지된 고분자만이 발광하여 밝은상을 나타내게 된다. 본 연구 시스템에서는 오직 폴리스티렌만이 NBD로 표지되어 있기 때문에 형광 현미경의 이미지로부터 밝게 빛나는 도메인이 폴리스티렌이 풍부한 상이라는 것을 알 수 있다.

형광 현미경을 이용할 경우 두 가지의 장점이 있는데 첫 번째의 장점은 무엇보다도 상분리된 각 상을 구분할 수 있다는 것이고 또한 이 방법을 이용하면 도메인과 연속상 사이의 조성비의 차이를 알 수 있다는 것이다. 이와 같은 각 상을 구분할 수 있는 장점의 예는 다음과 같은 시스템에서 명확해진다.

조성이 무게비로 50:50인 NBD-폴리스티렌 ($M_w = 110000$) / 폴리부타디엔 ($M_w = 272000$) 3.20 wt% 디옥틸 프탈레이트 블렌드 용액을 이용하여 전단력 실험을 수행하는 경우 전단력이 증가하면서 상반전 (phase inversion) 현상

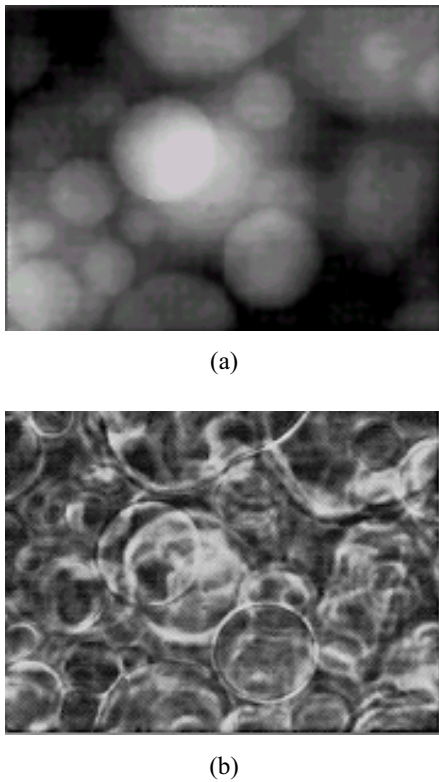


Figure 4. Microscope images at 22 °C for a shear rate of 0.005 sec^{-1} . (a) fluorescence microscope image and (b) phase-contrast microscope image.

이 일어남을 Figure 5에 나타낸 것처럼 형광 현미경을 이용하면 확실히 구분이 되나 위상차 현미경을 이용하면 이와 같은 현상을 관찰할 수가 없다. Figure 5의 왼쪽 이미지는 (a)와 (c) 형광 현미경 이미지이고 오른쪽 (b)와 (d)는 위상차 현미경 이미지이며 위쪽 두 이미지는 전단율이 0.005 sec^{-1} 이고 아래쪽 두 이미지는 전단율이 0.5 sec^{-1} 이다. 그림에서도 명확히 나타나듯이 형광 현미경 이미지에서는 전단율이 증가하면서 (0.005 sec^{-1} 에서 0.5 sec^{-1} 로) 낮은 전단율에서는 발광층이 도메인이었으나 증가된 전단율에서는 연속상이 발광함을 알 수 있다. 즉 낮은 전단율에서는 NBD-폴리스티렌이 풍부한 상이 도메인을 이루나 증가된 전단율에서는 NBD-폴리스티렌이 연속상을 이루는 상반전이 일어나게 된다.

Figure 6은 22 °C에서의 [이 온도에서의 냉각깊이 (quench depth)는 55 K임] 전단력의 변화에 따른 형광 현미경 이미지의 변화를 나타낸다. 각각의 이미지의 실제 사이즈는 $200 \mu\text{m}$ (가로) \times $160 \mu\text{m}$ (세로) 이다. 냉각깊이가 $[T_c - T]$, T_c 는 임계 온도] 클 때에는, 즉 22 °C에서의 경우처럼 냉각깊이가 55 K 정도 일때, 도메인은 주어진 전단력 하에서 거의 원형의 등방성이거나 낮은 신장률을 보이

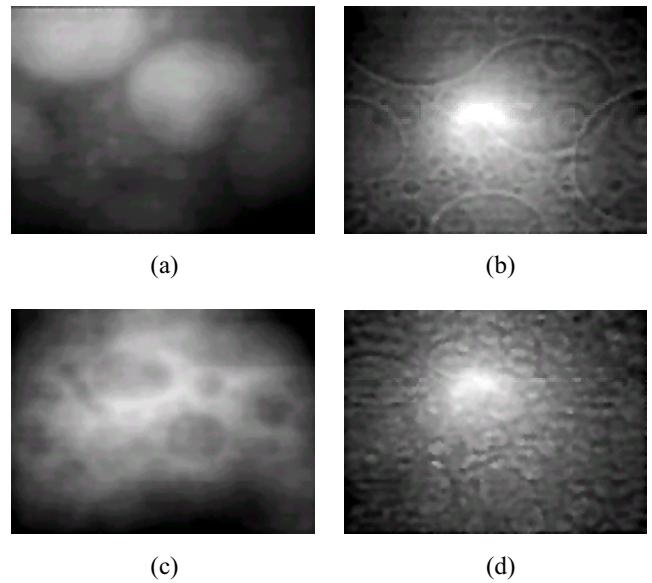


Figure 5. Microscopic images of 3.20 wt% 50:50 NBD-PS ($M_w=110000$) / PB ($M_w=272000$) in DOP at 22 °C. (a) fluorescence image at 0.005 sec^{-1} , (b) phase-contrast image at 0.005 sec^{-1} , (c) fluorescence image at 0.5 sec^{-1} , and (d) phase-contrast image at 0.5 sec^{-1} .

고, 도메인의 사이즈는 전단력이 증가함에 따라 감소한다. 냉각깊이가 중간정도일 때에는 ($T_c - T = 27 \text{ K}$), Figure 7에 나타낸 것처럼 도메인은 매우 약한 전단력 하에서도 (0.5 sec^{-1} 이상) 상당히 신장되어 있는 형태를 보여주다가 20 sec^{-1} 이상의 전단력에서는 띠 형태를 나타내게 된다.

형광 발광의 세기와 농도와의 상관관계를 알기 위하여 농도에 따른 형광 발광의 세기에 대한 조사를 먼저 하였다. 실제 실험에 사용되어지는 상분리가 일어나는 고분자 용액을 포함하는 여러 다른 농도의 샘플을 실험에 이용하였다. 자외선-가시광 흡수 스펙트럼을 먼저 측정하여 Beers-Lambert 법칙을 이용하여 용액의 정확한 농도를 알아내고 467 nm의 빛을 조사하여 형광 발광의 세기를 측정하였다. 농도에 따른 형광 발광의 세기 (I_f)는 농도의 로그함수의 형태를 띠고 있음을 알 수 있었다. 그러므로 형광 발광의 세기는 다음과 같이 NBD가 표시된 폴리스티렌의 농도의 로그함수로 표시할 수 있다.

$$I_f = a + k \log(d\Phi) \quad (3)$$

이때 a 는 농도를 조성으로 바꿔주는데 필요한 상수이고 Φ 는 도메인과 연속상의 조성이다. 위 식 (3)을 이용하여 도메인과 연속상으로부터 방출되는 형광 발광의 세기의 비인 R 을 얻을 수 있다.

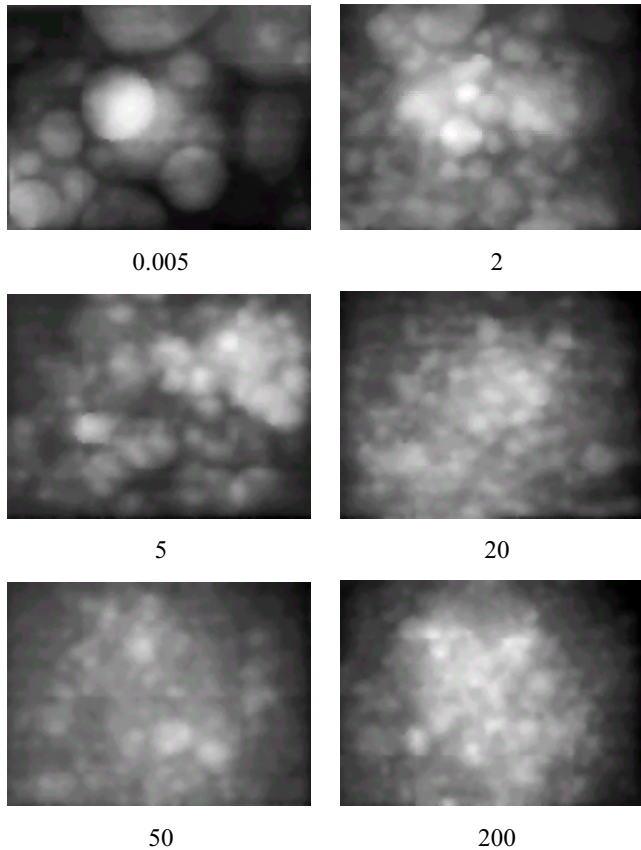


Figure 6. Microscopic images of 8 wt% 50:50 NBD-PS ($M_w=110000$) / PB ($M_w=22000$) in DOP at 22 °C at different shear rates. Quench depth is 55 K.

$$R = \frac{\Phi_{\text{domain(PSrich)}}}{\Phi_{\text{continuous phase(PSpoor)}}} \quad (4)$$

$$= \exp\left(\frac{I_{f,PSrich} - I_{f,PSpoor}}{k}\right)$$

조성비 R 과 상수 k 는 전단력이 가해지지 않는 상태에서의 상평형도로부터 얻을 수 있다. 식 (4)를 수학적으로 변형시키면 아래와 같이 바꿀 수 있다. 즉, 조성 차이, $\Delta\Phi$ 는

$$\Delta\Phi(\dot{\gamma}, T) = \Phi_{PS\ rich} - \Phi_{PS\ poor} \quad (5)$$

$$= \frac{R-1}{R+1}(\Phi_{PS\ rich} + \Phi_{PS\ poor})$$

여기서 조성 차이 $\Delta\Phi(\dot{\gamma}, T)$ 는 전단력, $\dot{\gamma}$ 와 온도, T 의

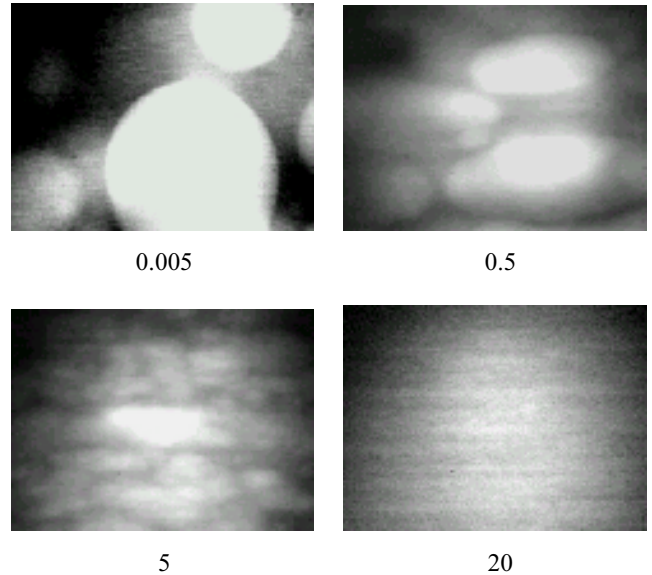


Figure 7. Microscopic images of 8 wt% 50:50 NBD-PS ($M_w=110000$) / PB ($M_w=22000$) in DOP at 50 °C at different shear rates. Quench depth is 27 K.

함수이다. $\Phi_{PS\ rich} + \Phi_{PS\ poor}$ 는 Zollweg와 Mulholland가¹⁹ 발표한대로 아래의 식처럼 실험적으로 구할 수 있다.

$$\Phi_{PS\ rich} + \Phi_{PS\ poor} = 2\phi_c + D|1 - T/T_c| \quad (6)$$

주어진 식에서 ϕ_c 는 임계 조성이고 D 는 상수이다. 정지상태 (quiescent state)에서의 $\Phi_{PS\ rich} + \Phi_{PS\ poor}$ 의 값은 상평형도로부터 얻을 수가 있다.

여러 온도에서 전단력을 변화시켜가며 측정된 도메인 크기와 연속상의 형광 발광의 세기를 비교하여 식 (5)를 이용하면 조성 차이 $\Delta\Phi(\dot{\gamma}, T)$ 를 얻을 수 있으며 이를 Figure 8에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 약한 전단력하에서도 전단력이 증가함에 따라 조성 차이가 감소함을 알 수 있다. 이것은 예상치 못하던 결과로 보통의 전단력에 의한 균질화 측정 장비인 소각 광산란 (small angle light scattering)으로는 얻을 수 없는 귀중한 결과이다. 광산란 및 위상차 현미경 이미지를 이용한 결과에서는 낮은 전단력에서는 도메인은 약간 뒤틀릴 뿐이고 전단력이 어느 정도 증가되면 작은 도메인으로 분할되는 것처럼 보일뿐이다. 그러나 이러한 예상치 못한 결과는 형광 현상의 민감성을 감안하면 탐지하기 쉽지 않는 작은 성분변화도 감지하는 것을 쉽게 설명할 수가 있다. 예를 들어 만약 NBD-폴리스티렌이 풍부한 상이 도메인을 형성하고 NBD-폴리스티렌이 적은 상 (즉 폴리부타디엔이 풍부한 상)이 연속상을 형성하는 블렌드 용액이 있

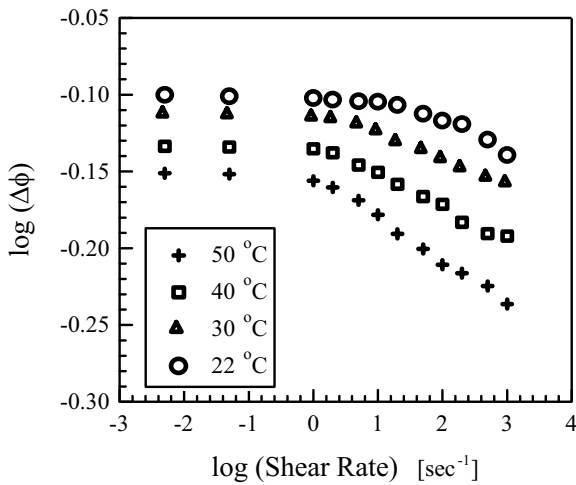


Figure 8. $\Delta\Phi(\dot{\gamma}, T)$ as a function of shear rate for four different temperatures.

고 이들의 조성비가 49:1이라고 가정할 때 (폴리스티렌과 폴리부타디엔은 잘 알려진 비상용성 액체이므로 이러한 조성비는 상당히 현실적인 예임), 매우 낮은 전단력하에서는 두상의 조성비는 49가 되고 전단력이 증가하여 두상의 비가 48:2가 되면 조성비는 24가 되기 때문에 조성비는 약 2%만 변화했지만 두 상으로부터의 형광 발광의 세기는 50%이상 차이가 나게 된다. 그러므로 낮은 전단력하에서도 형광 발광의 세기는 큰 변화를 일으킬 수가 있다.

상평형 곡선은 전단력이 가해져도 그 모양이 바뀌지 않으므로 정지상태에서 얻은 조성 차이의 값을 전단력에 따른 조성 차이를 구할 때 쓸 수가 있다. 이것을 이용하면 전단력하에서의 조성 차이를 온도의 함수로 표시하면

$$\Delta\Phi(\dot{\gamma}=0, T) = 0.19|T(\dot{\gamma}) - T_c(\dot{\gamma})|^{0.35} \quad (7)$$

$$= 0.19|T(\dot{\gamma}) - T_c(\dot{\gamma}=0) + \Delta T_c(\dot{\gamma})|^{0.35} \quad (7')$$

여기서 $T_c(\dot{\gamma}=0)$ 는 정지상태에 있을 때의 임계 온도이고 (즉 86.5 °C이다), $T(\dot{\gamma})$ 는 가해진 전단력하에서의 실험 온도이고 $\Delta T_c(\dot{\gamma})$ 는 가해진 전단력하에서의 임계 온도의 저하로 다음과 같이 정의 된다.

$$\Delta T_c(\dot{\gamma}) \equiv T_c(\dot{\gamma}=0) - T_c(\dot{\gamma}) \quad (8)$$

$\Delta\Phi(\dot{\gamma}, T)$ 와 $\Delta T_c(\dot{\gamma})$ 의 상관관계는 식 (7')로부터 얻을 수 있다. 또한 $\Delta T_c(\dot{\gamma})$ 가 전단력의 지수함수관계에

있다고 가정하면 다음과 같은 결과를 얻을 수 있다.

$$\left(\frac{\Delta\Phi(\dot{\gamma}, T)}{0.19}\right)^{1/0.35} - T_c(\dot{\gamma}=0) + T(\dot{\gamma}) = -\Delta T_c(\dot{\gamma}) \quad (9)$$

$$= -B(\dot{\gamma})^y$$

정지상태에서의 $\Phi_{PS\ rich} + \Phi_{PS\ poor}$ 의 값을 식 (9)에 대입하여 $\Delta\Phi(\dot{\gamma}, T)$ 의 초기 근사치를 얻을 수 있다. 이렇게 정지상태에서의 $\Phi_{PS\ rich} + \Phi_{PS\ poor}$ 의 값을 식 (5)에 주입시켜 얻은 초기 근사치값 $\Delta\Phi(\dot{\gamma}, T)$ 를 식 (9)에 대입하여 식의 왼쪽부분을 계산하여 $\Delta T_c(\dot{\gamma})$ 의 값을 얻을 수 있다. 이렇게 얻은 $\Delta T_c(\dot{\gamma})$ 을 전단력하에서 사용되어지는 다음과 같은 식 (6)의 변형식을 사용하면

$$\Phi_-(\dot{\gamma}) + \Phi_+(\dot{\gamma}) \quad (10)$$

$$= 2\Phi_c + D|1 - T(\dot{\gamma})/T_c(\dot{\gamma}=0)|$$

이와 같은 근사치의 대입과 이의 수정치를 얻는 방법을 반복하여 식 (9)의 지수 y 가 변하지 않고 상수 B 의 변화가 매우 적을 때까지 계속하면 아래와 같은 $\Delta T_c(\dot{\gamma})$ 와 $\Delta\Phi(\dot{\gamma}, T)$ 의 최종값을 얻을 수 있다.

$$\Delta T_c(\dot{\gamma}) \equiv 1.52 \pm 0.36(\dot{\gamma})^{0.44 \pm 0.05} \quad (11)$$

여기서 얻어진 지수값 0.44는 이성분 희박용액에 대한 Fisher-renormalization 값에서²⁰ 나타나는 0.47과 매우 근사한 값을 나타낸다.

이와 같은 발광물질 표지를 이용한 형광 현미경법은 기존의 소각 광산란을 이용하여 분리상 영역에서 산란 벡터를 0으로 삽입하는 방법보다 더 정확한 정보를 제공한다. Figure 8에 나타낸 것처럼 낮은 전단력하에서는 조성 차이는 전단력의 변화에 대해 크게 변화하지 않으나 어떤 전단력 상태에 이르면 조성 차이는 주어진 온도에서 급격히 변화하기 시작한다. 이와 같은 조성 차이의 전단력 의존도는 온도가 상승되어지면 더욱 심화되어진다. 이와 같은 변화는 현미경 이미지를 분석해 본 결과 도메인이 작은 크기로 쪼개지는 부분이라는 것을 알 수 있었다.

Figure 9에 전단력에 따른 조성 차이의 통합도표를 나타내었다. 이 그림은 Figure 8을 이용하여 낮은 전단력하에서는 조성 차이의 변화가 크지 않다는 가정하에서 양측에 임의의 상수값을 더하여 낮은 전단력하에서는 (즉 1 sec⁻¹ 이하의 전단력 실험치) 각 온도에서의 조성 차

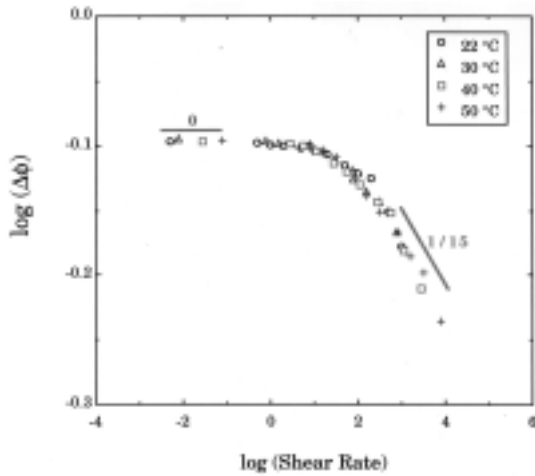


Figure 9. A master plot of $\log \Delta\Phi(\dot{\gamma}, T)$ vs $\log(\dot{\gamma})$.

이의 변화도가 동일하게 만들어 주어 얻은 실험적 도표이다. 이 그림으로부터 조성 차이는 아래와 같이 전단력의 지수함수로 표시됨을 알 수 있다.

$$\Delta\Phi(\dot{\gamma}, T) \sim (\dot{\gamma})^{1/15} \tag{12}$$

형광 현미경법의 구조적인 결함 때문에 주어진 실험 조건에서 50 °C 이상의 온도에서는 실험을 진행할 수가 없었다. 이와 같은 제약조건을 극복하려면 전단력 효과를 크게 하기 위해 더 분자량이 높은 고분자를 사용하고 흐림점을 낮추기 위해 더 희석된 용액을 사용하여야 가능하지만 현재의 실험 결과만으로도 낮은 전단력이 가해져도 상평형 곡선의 경계점이 이동한다는 것을 확실히 알 수 있다. 도메인이 깨어지기 시작하면 전단력의 작은 변화에도 조성 차이는 크게 변화하여 전단력이 계속 증가하면 결국에는 균질화된 혼합용액의 상태로 변화한다는 것을 알 수 있다.

4. 결론

형광 현미경을 이용하여 4-클로로-7-니트로벤조퓨라잔이 표지된 폴리스티렌과 폴리부타디엔 블렌드 디옥틸프탈레이트 용액의 전단력에 따른 상평형 거동을 관찰하였다. 형광 현미경을 이용한 방법은 전단력하에서의 고분자 블렌드 용액의 분석에 탁월한 효과를 보여줌을 알 수 있었다. 도메인상 (폴리스티렌 풍부상)과 연속 매트릭스상 (폴리부타디엔 풍부상)의 형광 발광의 세기를 측정함으로써 외부에서 가해진 전단력에 의하여 조성 차이가 변화하는 것을 관찰할 수 있었다. 가해진 전단력이 10 sec^{-1} 이하인 경우에는 도메인의 크기는 크게

변화하지 않지만 주어진 전단력하에서 조성 차이는 상당한 전단력의 영향성을 나타낼 수 있었다. 조성 차이가 외부에서 가해진 전단력에 의해 변화한다는 본 실험의 연구결과로부터 전단력이 가해지면 상평형 곡선의 경계점이 이동한다는 것을 확실히 알 수 있었다. 또한 매우 낮은 전단력하에서도 상평형 곡선의 경계점이 이동하는 결과로부터 상평형 곡선을 이동시키는 어떠한 특별한 전단력의 임계점이 존재하는 것이 아니라는 것을 알 수 있었다. 본 실험에서 사용된 시스템에서 전단력이 증가하면 조성 차이는 감소하며 (매우 낮은 전단력하에서도 감소함) 또한 이 변화는 매우 강한 온도 의존성을 보여줌을 알았다. $\Delta\Phi(\dot{\gamma}, T)$ 는 $(\dot{\gamma})^{1/15}$ 와 같은 전단력의 지수함수로 표현되고 마지막으로 임계 온도 저하는 $\Delta T_c(\dot{\gamma}) \cong 1.52(\dot{\gamma})^{0.44}$ 로 표시될 수 있음을 발견하였다.

감사의 글 : 본 실험에 이용된 장비를 사용하는데 편의를 돌봐준 미국표준기술연구소의 C. C. Han 박사에게 감사를 드립니다.

References

1. T. Hashimoto, T. Takebe, and S. Suehiro, *J. Chem. Phys.*, **88**, 5874 (1988).
2. T. Takebe and T. Hashimoto, *Polym. Comm.*, **29**, 227 (1988).
3. T. Takebe, R. Sawadka, and T. Hashimoto, *J. Chem. Phys.*, **91**, 4369 (1989).
4. T. Takebe, K. Fujioka, R. Sawadka, and T. Hashimoto, *J. Chem. Phys.*, **93**, 5271 (1990).
5. A. I. Nakatani, D. A. Waldow, and C. C. Han, *Rev. Sci. Instrum.*, **63**, 3590 (1992).
6. T. Hashimoto, T. Takebe, and K. Asakawa, *Physica A*, **194**, 338 (1993).
7. K. Fujioka, T. Takebe, and T. Hashimoto, *J. Chem. Phys.*, **98**, 717 (1993).
8. S. Kim, J.-W. Yu, and C. C. Han, *Rev. Sci. Instrum.*, **67**, 3940 (1996).
9. A. I. Nakatani, H. Kim, Y. Takahash, and C. C. Han, *Polym. Comm.*, **30**, 143 (1989).
10. D. A. Waldow, A. I. Nakatani, and C. C. Han, *Polymer*, **33**, 4635 (1992).
11. H. W. Choi, Y. J. Moon, B. J. Jung, and C. K. Kim, *Polymer (Korea)*, **26**, 245 (2002).
12. E. Hobbie, H. Kim, Y. Takahash, Y. Matsushita, A. Takano, B. J. Bauer, and C. C. Han, *J. Chem. Phys.*, **93**, 795 (1990).
13. E. Hobbie, D. W. Hair, A. I. Nakatani, and C. C. Han, *Phys. Rev. Lett.*, **69**, 1951 (1992).
14. E. Hobbie, A. I. Nakatani, and C. C. Han, *Modern Physics*

- Letters B*, **8**, 1143 (1994).
15. J. Janssen, A. Boon, and W. Agterof, *Colloids and Surface A*, **91**, 141 (1994).
 16. U. Sundararaj, Y. Dori, and C. W. Macosko, *Polymer*, **36**, 1957 (1995).
 17. M. Okamoto, K. Shiomi, and T. Inoue, *Polymer*, **36**, 87 (1995).
 18. T. Hashimoto, T. Takebe, and K. Asakawa, *Physica A*, **194**, 338 (1993).
 19. A. Zollweg and G. W. Mulholland, *J. Chem. Phys.*, **57**, 1021 (1972).
 20. M. E. Fisher and P. E. Scesney, *Phys. Rev. A*, **2**, 825 (1970).