

상전이 온도 근처에서 관찰되는 MEEP-물로 구성된 두 종류 섞임체의 유전상수 비정상성

조창호, 서영석, 김세창*, 김영백**,

배재대학교 물리학과

* 배재대학교 생물학과

** 배재대학교 화학과

Dielectric Constant Anomaly near the Consolute Point of a Binary Mixture of MEEP and water

Chang-Ho Cho, Young-Seok Seo, Sei-Chang Kim and Young-Baek Kim

Dept. of Physics, PaiChai University

Poly[bis(methoxyethoxyethoxy)phosphazene] : MEEP와 물로 구성된 두 종류 섞임체의 유전 상수를 임계온도 근처에서 측정하고 유전상수의 비정상성이 일어나는 온도와 농도를 사용하여 공존곡선을 얻었다. 공존곡선으로부터 얻어진 MEEP-물의 임계온도와 임계농도는 각각 71°C, 5.5%이었다. 상전이 온도 근처에서 유전상수의 임계지수, θ 는 0.85였다. 유전상수의 주파수 의존도인 Maxwell-Wagner효과에 대해서 논의한다.

Dielectric constant was measured near the consolute point of a binary mixture of water and Poly[bis(methoxyethoxyethoxy)phosphazene], MEEP. Dielectric constant changed incontinuously at phase separation temperature. These critical temperatures were temperature plotted against the concentration to obtain coexistence curve. The critical temperature and the critical concentration were 71°C, 5.5% as determined from the coexistence curve, respectively. The critical exponent of dielectric constant, θ , was 0.85. The dependence of dielectric constant on frequency is discussed in this report.

Key words : MEEP, Dielectric Constant, Maxwell-Wagner effect, coexistence curve, water-MEEP binary system

I. 서 론

두 종류 액체 섞임체의 consolute point 근처에서 유전 상수의 비정상적인 동태를 이해하기 위하여 이론¹⁾ 및 실험적으로²⁾ 많은 연구가 진행되고 있다. 임계 섞임체의 유전 상수에 있어서 액체-액체 전이의 동태는 기체-액체 전이와 같은 지수 법칙을 따른다.

Sengers 는 임계점에서 유전상수의 비정상 동태에 관한 이론을 발표하였는데³⁾ 임계 농도에서 유전상수의 온도에 대한 미분이 발산하는 것은 두 종류의 지배적인 기여가 있는데 온도의 압력에 대한 임계온도의 변화율에 비례하는 온도 팽창계수의 발산과 인가하는 전기장의 제곱에 대한 임계온도라고 발표하였다. 임계점에서 두 종류 액체 섞임체 유전상수의 실험적 결과들은

Mistura 와 Sengers 등에 의한 열역학 모델에 기본을 둔 이론과 일치한다고 보고하였다.^{1,3)} 액체-액체 임계 섞임체에 있어서 유전상수의 온도와 주파수 의존성은 아직도 완전하게 이해되고 있지 않다. 이 논문의 목적은 두 종류 임계 섞임체인 MEEP를 합성하여 이들을 시료로하여 임계점 근처에서 유전상수의 온도와 주파수 의존성에 대한 실험적 관측과 연구를 하는데 있다.

II. 이론적 배경

A) 공존곡선

폴리머 용액의 위상도표는 농도의 변화에 대한 상전이 온도 변화 그래프에서 두 가지 형태로 분류할 수 있다. 위 임계용액 온도(upper critical solution temperature: UCST) 경우는 농도의 함수로서 온도의 극대치가 존재하는 폴리머이다. 폴리머의 분자량이 증가함에 따라서 더 높은 온도와 더 낮은 농도로 움직이려는 경향이 있다. 다른 하나는 농도의 함수로서 온도가 극소값을 가지고 오목한 형태이다. 극소점은 폴리머의 분자량이 증가함에 따라서 더 낮은 온도와 더 낮은 농도로 가려는 경향이 있는 점으로서 아래 임계용액 온도 (lower critical solution temperature: LCST)라 한다. 폴리머 용액의 온도가 LCST 보다 높거나 UCST 보다 낮을 때에는 불혼화가 일어난다. 폴리머의 분자량을 증가시키면, UCST가 증가하며 LCST가 낮아진다 그래서 완전한 섞임에 대한 온도 영역을 작아지게 만든다. 최근 polystyrene 용액에서 UCST와 LCST 짝의 값이 보고 되었다.⁴⁾

B) 유전상수

일정한 압력에서 두 종류 액체 섞임체가 임계 농도에 접근하면, 임계온도 근처에서 축척항에 대한 보정이 포함된 유전상수, ϵ , 식을 Sengers 등이 다음과 같이 유도하였다.³⁾

$$\epsilon = A_0 + A_1 t + A_2 t^\theta + A_3 t^{(\theta+\Delta)} + \dots \quad (1)$$

여기에서 A_0 는 정전 유전율이고, θ 는 유전율 임계지수로서 $\theta = 1 - \alpha$ 로 주어지며 α 는 열용

량 임계지수이다. t 는 환산온도로서 $t = (T - T_c) / T_c$ 이고, T_c 는 상전이 온도이다. Δ 는 축척지수 보정인자로서 되틀맞춤무리의 계산에 의하면 그 값이 약 0.51로 주어진다.⁵⁾ A_0, A_1, A_2, A_3 는 상수로서 유전매질의 성질에 따라 다르다. 일반적으로 유전상수는 온도, 주파수와 밀도의 함수이다. 일정한 주파수와 밀도에서는 식(1)과 같이 표현된다. 그리고 Goulon, Greffe 와 Oxtoby 는 두종류 액체 혼합체의 유전상수를 현상학적으로 분석하고,⁶⁾ Oxtoby 와 Metiu 의 방울모델과⁷⁾ Wagner의⁸⁾ 정전기 모델을 결합하여 역시 식(1)을 유도하였다.

C) Maxwell-Wagner 효과

액체-액체 임계점 근처에서 유전상수의 동태에 대한 실험적인 사실은 Maxwell-Wagner(MW) 효과 때문에 상당히 복잡하다. MW 효과는 비균질 계에서 일어날 수 있는 낮은 주파수 유전분산이다. 그리고 MW효과 이유는 두 종류의 액체를 섞어서 한 계를 만들 때, 두 상 사이 켄두리의 경계면에 전도 전하가 쌓이게 되기 때문이며, 이러한 전하는 주파수에 의존하는 특성을 가진다. 상전이 온도에서 멀리 떨어진 곳의 두 종류의 섞임체는 완전히 균질한 계이나, 상전이 온도 근처에서는 거대한 크기의 농도 요동 때문에 어느 정도 비균질성을 보인다. 실제로 정지 유전상수는 MW 유전분산이 일어나는 주파수보다 훨씬 높은 곳에서 측정할 값을 말한다. 기름속의 물 혹은 물속의 기름과 같은 미소 유제 유전체의 동태와 유사한 기초를 두고, Thoen 등은 임계 두 종류 섞임체의 임계 온도 근처에서 $\Delta\epsilon_{MW}$ 의 온도 의존성에 대한 방울 모델을 만들었다. 그 결과는 다음과 같다.⁹⁾

$$\Delta\epsilon_{MW} \approx (T - T_c)^{-(\nu-\beta)} \quad (2)$$

III. 실험

A) 시료합성

Poly[bis(methoxyethoxyethoxy)phosphazene]은 hexachlorocyclotriphosphazene을 bulk melt polymerization하여 얻어낸 polydichlorophos-

phazene과 sodium hydrided와 methoxyethoxyethanol의 반응을 통하여 얻어낸 sodium methoxyethoxyethoxide를 THF에서 반응시켜 합성하였다. 이러한 반응 과정이 그림1에 그려져 있다. 약 8시간동안 반응 후, THF를 날려보내고 투석 방법을 통하여 잔류하는 methoxyethoxyethoxide와 NaCl을 제거하였다. 물을 날려보내고 얻어진 고분자를 다시 THF에 녹이고 hexane에서 재침전시켜 정제하였다. 재침전은 2회 이상 수행하였다. 이렇게 합성한 MEEP를 유전 상수 측정 시료로 사용하였다.

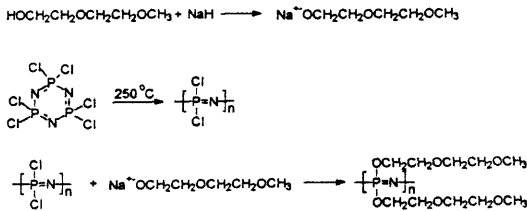


그림 1. 시료 MEEP 합성 개요

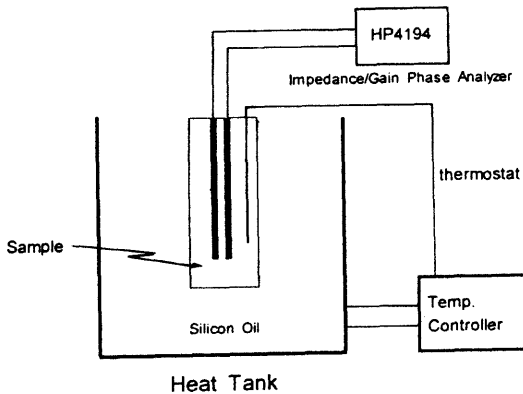


그림2. 유전상수 측정장치

B) 실험준비

본 실험의 유전 상수를 측정하기 위한 실험장비는 Impedance/Gain-phase Analyzer (HP 4194)를 사용하였다. 시료용기는 10x10x100mm크기로서 주문하여 사용하였고, 극 사이의 길이는 0.1, 0.5, 1mm 로 제작하여 양극을 시료용기 속에 넣어서 유전상수를 측정하였다. 시료에 균일한 온도분포를 주기 위하여 시료용기는 다시 실리콘(Shin-Etsu Silicone : Shin-Etsu Chemical

Co., Ltd) 기름 용기속에 넣어서 온도를 제어하였다. 온도 조절장치는 제작하여 실리콘 기름 용기에 그림2와 같이 부착하였으며, 온도 측정 범위는 0.05℃까지 측정가능하도록 설계하였다. MEEP시료의 농도를 각각 1.9%, 3.2%, 8% 등을 가지고 반복하여 실험하였다.

IV. 결과 및 논의

그림3은 MEEP 의 공존곡선으로서 MEEP는 수용액에서 LCST 행동함을 알 수 있다. 오목한 곡선의 내부에 해당하는 조성을 가진 균일계는 존재하지 않는다. 그러한 조성을 가진 계가 존재한다면 즉시 2개의 상으로 분리된다. 오목한 부분의 외부에 해당하는 조성을 가진 계는 균일계로 두 성분이 완전히 혼합된다. 그림 3으로부터 임계농도와 상전이 온도는 각각 (5.5 ± 0.05)%와 (71 ± 0.5)℃임을 알 수 있다. 그림 4는 상전이가 일어나기까지 MEEP의 유전상수 변화를 나타내고 있다. 농도는 각각 1.9, 3.2, 8%이고, 주파수는 100Hz, 100kHz, 1MHz에서 유전을 변화를 관찰 하였다. 실험값과 식(1)을 최소자승법에 의하여 그린 그림이 실선이다. 이때 유전을 임계지수, θ_c 는 (0.85 ± 0.02)이었다.

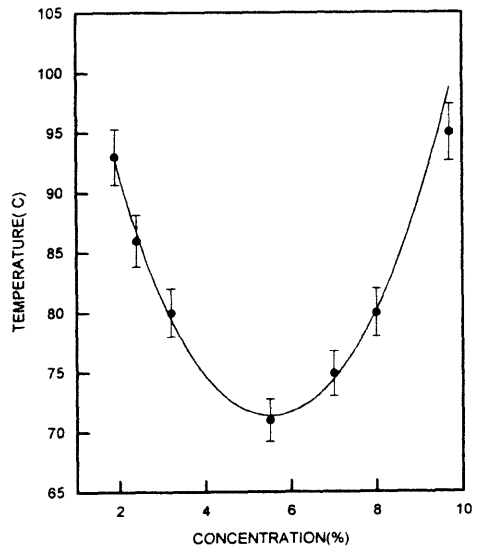
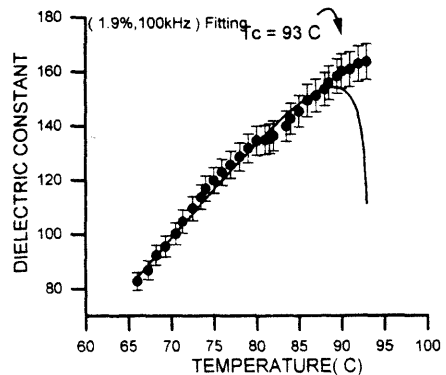
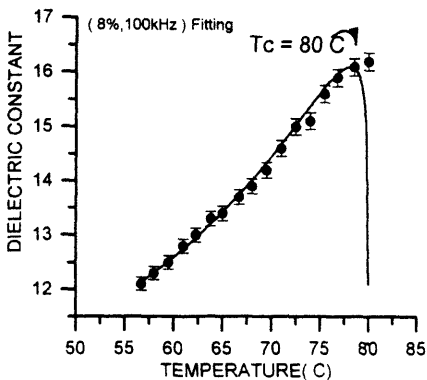
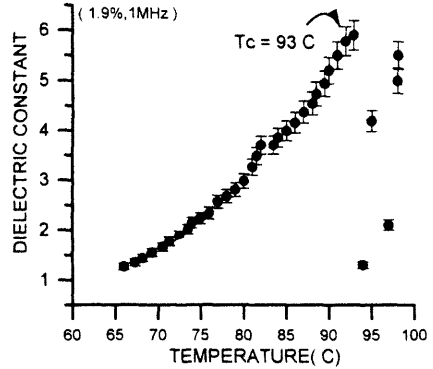
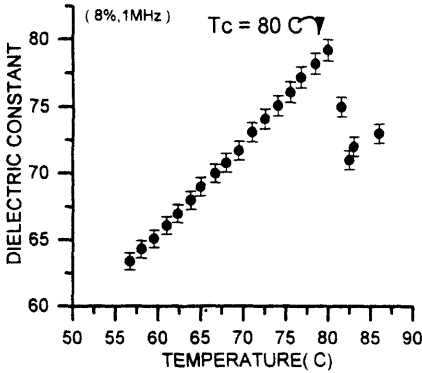
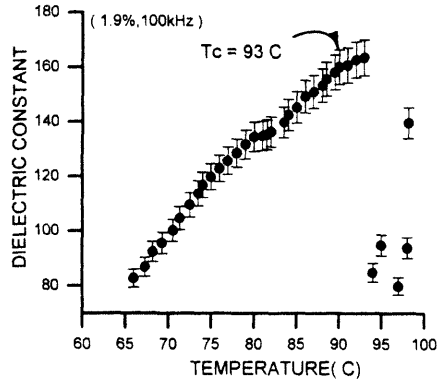
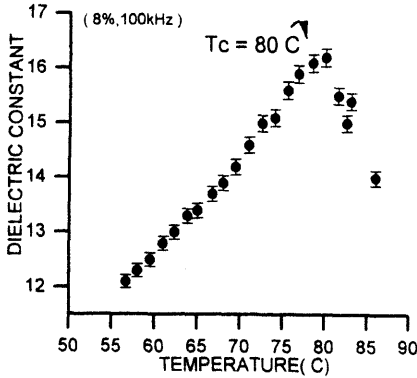


그림3. MEEP+물 공존곡선

MW효과를 관찰하기 위하여 주파수 100KHz와 1MHz의 유전상수의 변화를 관찰한 결과가 그림5 이었다. 식(2)와 실험값과의 최소 자승법에 의한 그림이 그림5의 실선이다. 분산효과의 크기는 $\Delta\epsilon_{MW} = \epsilon(1kHz) - \epsilon(1MHz)$ 를 나타낸다. 여기에서 상전이 온도 근처의 유전율 변화의

상대치 즉 유전율 변화율이 주파수 의존도만을 관측하기 위해서 온도에 의존성이 없는 량을 각각 제거함으로써 규격화시켰다. 이 경우 MS효과에 의한 임계지수 $(\nu-\beta) = (0.3 \pm 0.05)$ 이었다. 3차원 Ising 모델에 의한 값 $(\nu-\beta) = 0.305$ 와 근사하게 같음을 보이고 있다.



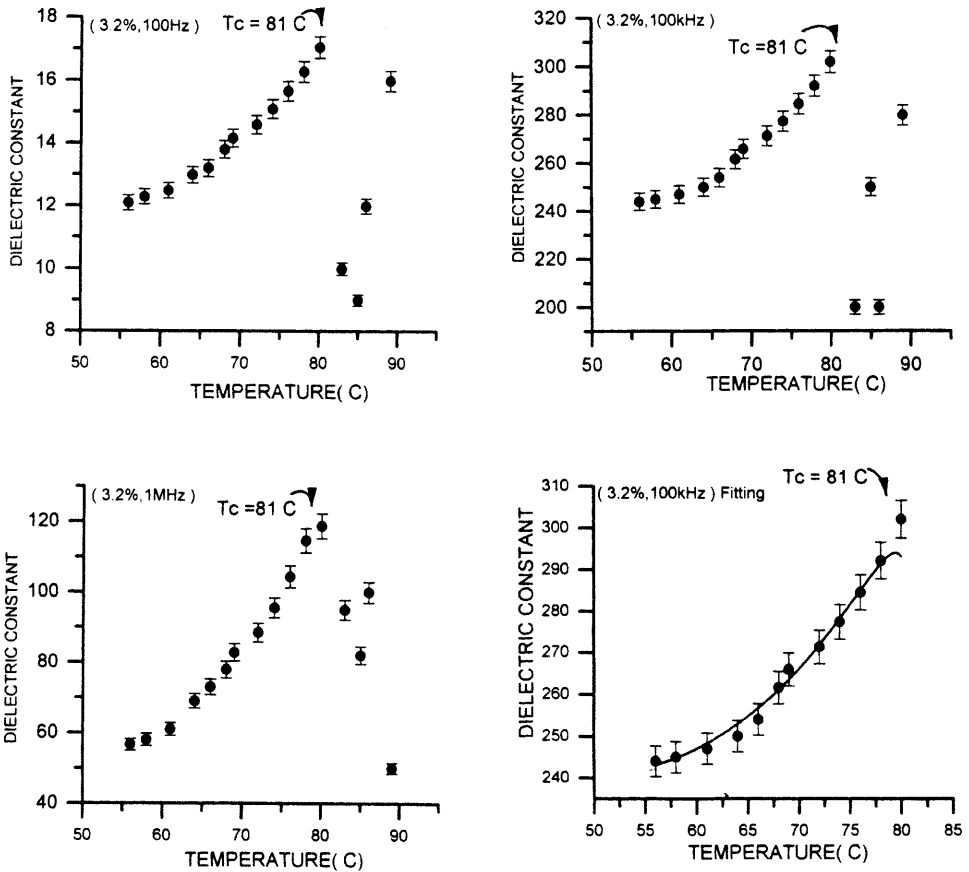


그림4. 상전이 온도 근처에서 (MEEP + 물)의 유전상수 변화와 최소자승법에 의한 임계지수 계산 (1.9% : 10kHz, 3.2% : 100Hz, 100kHz, 1MHz, 8% : 100kHz, 1MHz)

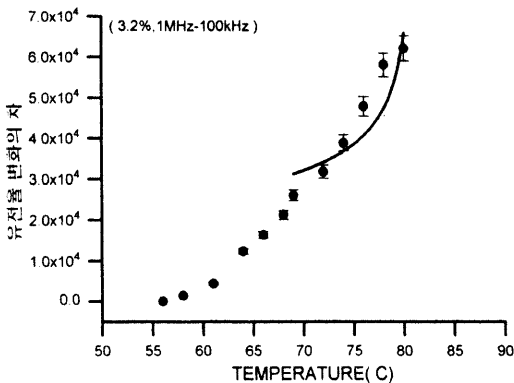


그림5. Maxwell-Wagner 효과

감사의 말씀

본 논문은 95년도 배재대학교 교내학술연구비 지원에 의하여 수행된 연구의 일부로 이에 감사를 드립니다.

참고 문헌

1. Mistura, J. Chem. Phys. 59, 4563 (1973)
G.Stell and J.S. Hoyer, Phys. Rev. Lett. 33, 1268 (1974).
2. J.Thoen, R.Kindt, and W.Van Dael, Phys.

- Lett. 76A, 445(1980).
3. J.V.Sengers, D.Bedeaux, P.Mazur, and S.C. Geer, *Physica. A104*, 573 (1980).
 4. S.Saeki, N.Kuwahara, S.Konno, and M. Kaneko, *Ma- cromol. 6*, 247 (1973).
 5. J.V.Sengers and J.M.H. Levelt Sengers, *Ann Rev. Phys. Chem. 37*, 189 (1986)
 6. J.Goulon, J.L.Greffe, and D.W.Oxtoby, *J. Chem. Phys. 70*, 4742 (1979)
 7. D.W.Oxtody and H.Metiu, *Phys. Rev. Lett. 36*, 1092 (1976)
 8. K.W.Wagner, *Phys. Rev. B5*, 4529 (1973)
 9. J.Thoen, R.Kindt, W.VanDael, M.Merabet, and T.K.Bose, *Physica A 156*, 92(1989)