

# Poly (sodium 4-styrenesulfonate)/ 물 이성분용액의 초음파 음속 및 흡수계수측정

## Ultrasonic Velocity and Absorption Measurements for Poly (sodium 4-styrenesulfonate) and Water Solutions

배 종 림\*  
(Jong-Rim Bae)

대구대학교 자연과학대학 물리학과

(접수일자: 2004년 5월 24일; 수정일자: 2004년 9월 13일; 채택일자: 2004년 10월 6일)

Poly (sodium 4-styrenesulfonate) 수용액에 대한 3 MHz의 초음파 음속측정과 0.2-2.2 MHz의 범위에 대한 흡수계수를 측정하였다. 음속은 펄스법을 사용하여 농도 5-25 wt%, 온도 10-90 °C에 대하여 측정한 결과, 농도 25, 20, 15, 10, 5 wt%에 대한 음속의 최대치 온도는 각각 55, 59, 63, 67, 71 °C이었다. 흡수계수측정은 광 회절 초음파 공명법을 사용하여 농도 5-25 wt%, 20 °C에서 행하였다. 그 결과, 200 kHz 부근에서 고분자 chain의 부분운동에 의한 완화현상을, 1 MHz 부근에서는 술폰기 (SO<sub>3</sub>)의 proton의 전이에 의한 완화현상을 각각 관측하였다. 흡수계수와 점성은 농도와 함께 증가하였으나 온도증가에 대해서는 감소하였다.

**핵심용어:** Poly (sodium 4-styrenesulfonate) 수용액, 초음파 음속, 흡수계수, 초음파 완화, 점성

**투고분야:** 초음파 및 탄성과 분야 (4.6)

Both ultrasonic velocity at 3 MHz and absorption coefficient in the frequency range of 0.2-2 MHz were measured for poly (sodium 4-styrenesulfonate) aqueous solution over the concentration range of 5 to 25 % by weight. Pulse echo overlap method was employed to measure the ultrasonic velocity over the temperature range of 10-90 °C and the high-Q ultrasonic resonator method was used for the absorption coefficient measurement at 20°C. The velocity exhibited a maximum value at approximately 55, 59, 63, 67, and 71 °C in 25, 20, 15, 10, and 5 wt% solutions, respectively. The velocity increased with poly (sodium 4-styrenesulfonate) concentration at a given temperature. The concentrations dependences of the relaxation frequency and amplitude showed that the relaxation around 200 kHz is related to the structural fluctuations of polymer molecules, such as the segmental motions of the polymer chains and that around 1 MHz resulted from the proton transfer reaction of the oxygen sites of SO<sub>3</sub>. Both the absorption and the shear viscosity increase with the polymer concentration, but decrease with temperature.

**Keywords:** Poly (sodium 4-styrenesulfonate) aqueous solution, Ultrasonic velocity, Absorption coefficient, Ultrasonic relaxation, Shear viscosity

**ASK subject classification:** Ultrasonic and elastic waves (4.6)

### I. 서론

고체나 액체의 구조와 성질을 연구하는 방법중의 하나

로 초음파를 이용한 방법은 재료자체의 변형을 일으키지 않고 안전하고 비 파괴적인 일반적인 수단으로 고체의 탄성계수, 재료들의 두께, 결합 등과 같은 여러 물성 측정에 사용된다. 그래서 액체나 용액 등의 동역학을 조사하는 방법으로 초음파 측정은 유효한 수단의 하나이다 [1,2]. 음파는 그 주파수 혹은 파장에 대응해서 물질 중의 여러 가지 자유도와 결합하여 그 양상을 음속, 흡수

책임저자: 배 종 림 (jongrim@daegu.ac.kr)  
712-714 경상북도 경산리 진랑읍 내리리 15  
대구대학교 자연과학대학 물리대학  
(전화: 053-850-6434; 팩스: 053-850-6439)

(흡수계수)의 스펙트럼으로 알려준다. 예를 들면 열역학적으로 평형상태에 있는 계에 대하여 음파가 계를 혼란 상태로 만들고 그 혼란된 계가 새로운 질서 즉 평형상태로 되돌아가려고 하는 동적과정인 초음파 완화현상은 계의 주파수 응답이라는 스펙트럼으로 나타난다[3].

따라서 poly (sodium 4-styrenesulfonate) 수용액에 대한 초음파 음속 및 흡수스펙트럼은 그 수용액에 대한 고분자 행위의 기초적인 정보를 제공하여 준다. Poly (sodium 4-styrenesulfonate)는 물을 정화하는데 사용되기 때문에 이에 대한 초음파 측정은 물에서 이들 고분자들의 행위에 대한 유용한 정보를 제공하여 준다. 그러므로 수용액에서 비교적 단순한 고분자의 행위에 대한 기초적인 정보를 얻는 것은 흥미 있는 일이다. 실험에 사용된 poly (sodium 4-styrenesulfonate)의 평균 분자량은 70,000이고, 화학식은  $[-CH_2CH(C_6H_4SO_3Na)]_n$  이며 단분자의 분자량은 206이다.

R. Esquivel-Sirvnt, S. S. Yun, and F. B. Stumpf 은 poly (sodium 4-styrenesulfonate)수용액에 대해 여러 가지의 농도와 25-45 °C의 온도범위에서 초음파 음속측정을 행하였다[4]. 그들은 농도에 따른 음속의 증가는 용질의 존재로 용액이 보다 더 단단한 구조로 형성되기 때문이라고 암시했다. 그러나 그들은 온도에 따른 음속의 증가에 대한 메커니즘을 설명하지 못하였다. 또한 그들은 이들 고분자용액의 음속측정을 온도 45 °C 이하에서 행하였기 때문에 음속의 극대치를 관측할 수 없었

다. 더구나 그들은 21 MHz에서만 흡수치를 측정하였기 때문에 초음파완화현상을 관측할 수 없었다.

본 연구는 poly (sodium 4-styrenesulfonate) 수용액의 여러 가지 농도 (5-25 wt%)에 대해 온도 10-90 °C의 범위에 걸쳐 3 MHz의 음속측정을, 주파수 0.2-2.2 MHz에 대한 흡수계수측정을 행하였다. 그 결과, 농도에 따른 음속의 최대치를 구하였고 고분자 분자의 운동에 의한 초음파 완화현상을 관측하였다. 음속의 최대치는 농도가 높을수록 낮은 온도 쪽으로 이동하는 것을 알 수 있었고, 온도에 따른 음속의 변화는 물에 대한 음속의 온도의존성을 반영하고 있음을 알았다.

## II. 실험방법

실험에 사용한 시료는 99 %의 고 순도 poly (sodium 4-styrenesulfonate)의 분말로 Aldrich Chemical Company 제품이다. 측정농도는 5, 10, 15, 20, 25 wt%이고 증류수와 분말의 무게는 정밀 천칭으로 정밀하게 측정하였다. 고분자 분말 시료를 3차 증류수에 녹인 후 약 24 시간 혼합기로 혼합시켰다. 측정한 온도의 범위는 10-90 °C이다. 모든 농도의 값은 무게농도이다. 음속은 펄스 에코 중첩법으로 3 MHz에서 측정했다[5]. 교류 발전기에서 나온 구형 주파수는 분류기를 거쳐 펄스를 트

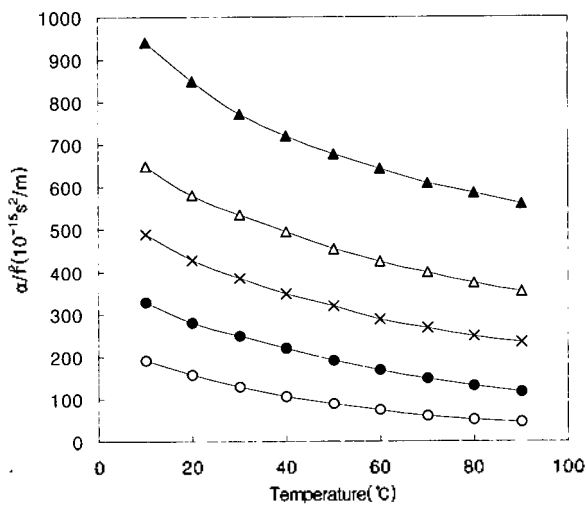


그림 1. 온도함수에 대한 poly (sodium 4-styrenesulfonate)수용액의  $\alpha/f^2$ . 그림에서 ○, ●, ×, △, ▲는 각각 농도 5, 10, 15, 20, 25 wt%을 나타낸다. 여기서 측정주파수(f)는 1 MHz이다.

Fig. 1.  $\alpha/f^2$  versus temperature for poly (sodium 4-styrenesulfonate) with water. The symbols ○, ●, ×, △ and ▲ represent concentration 5, 10, 15, 20 and 25 % by weight, respectively.

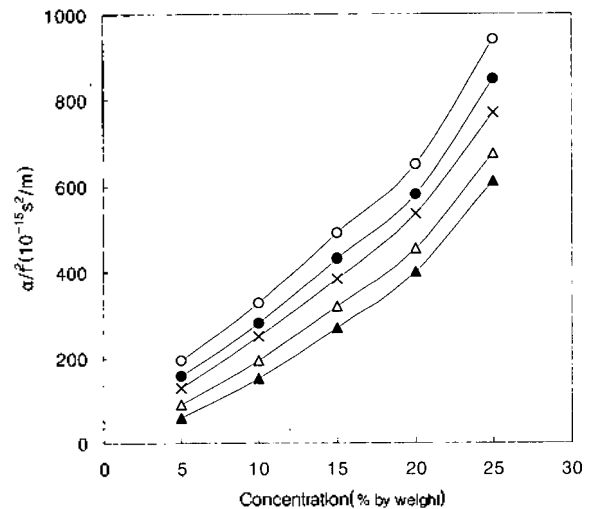


그림 2. 농도함수에 대한 poly (sodium 4-styrenesulfonate)수용액의  $\alpha/f^2$ . 그림에서 ○, ●, ×, △, ▲은 각각 10, 20, 30, 50, 70 °C를 나타낸다. 여기서 측정주파수(f)는 1 MHz이다.

Fig. 2.  $\alpha/f^2$  versus concentration for poly(sodium 4-styrenesulfonate) with water. The symbols ○, ●, ×, △ and ▲ represent temperature 10.0, 20.0, 30.0, 50 and 70.0 °C, respectively.

리거하여 송신측의 수정 진동자에서 초음파 펄스를 여기한다. 수정진동자는 직경이 20 mm이고 전극의 유효 직경은 10 mm이며 기본진동수는 3 MHz이다. Poly (sodium 4-styrenesulfonate) 수용액을 전과한 펄스와 에코 펄스들은 수신측의 수정 진동자에 의해 수신되고 증폭기를 거친 후 오실로스코프 상에서 관찰된다. 여기서 초음파 펄스는 평행하게 고정된 2개의 진동자 사이를 왕복하면서 감쇠가 일어나 제3, 제4 혹은 그 이상의 echo가 완전히 감쇄하지 않은 상태에서 다음의 펄스를 발생시키면 앞의 에코 펄스들과 간섭이 일어나 펄스의 형태가 변화하게 된다. 그래서 교류 발진기의 주파수를 액체의 흡수계수에 대응해서 분류기에서 적당한 분주율을 선택하여 이 영향이 나타나지 않도록 한다. 시간축 트리거의 주파수를 교류 발진기로 조절해서 제1펄스와 제2펄스의 파형이 겹쳐지도록 하면, 트리거의 주기는 초음파 펄스가 일회 왕복하는 시간과 같아진다. 주기는 주파수 측정기에 의해 정확히 측정되어지므로 높은 정확도의 음속 측정이 가능하다. 음속 ( $v$ )은 주파수 측정기로부터 읽은 주파수  $f$ 와 거리  $l$ 로서  $v=2 \cdot l \cdot f$ 로부터 구할 수 있다. 음속 측정의 정확도는  $\pm 0.1\%$  이다.

흡수계수측정은 광 회절 초음파 공명법을 사용하였다 [6]. 공명기는 수정진동자와 오목반사판으로 구성되어 있다. 수정진동자에 연속파를 보내면서 공명기내에 정상파를 만든다. 이 정상파의 파면에 평행하게 광을 입사시키면 Raman-Nath 회절이 일어나고 회절광은 광 헤

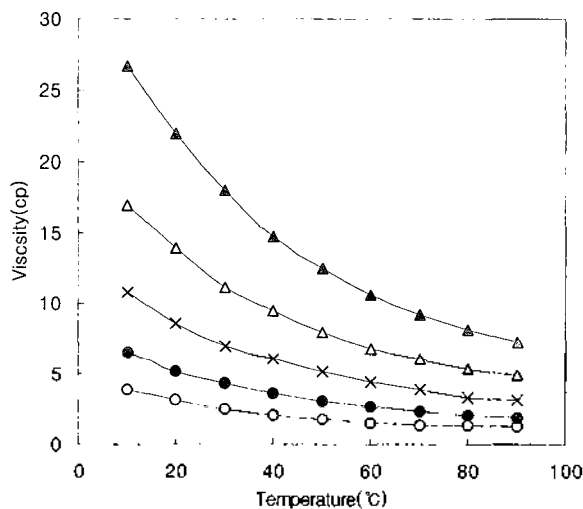


그림 3. 농도함수에 대한 poly (sodium 4-styrenesulfonate)수용액의 점성. 그림에서 ○, ●, ×, △, ▲은 각각 농도 5, 10, 15, 20, 25 wt%를 나타낸다.

Fig. 3. Shear viscosity versus temperature for poly (sodium 4-styrenesulfonate) with water. The symbols ○, ●, ×, △ and ▲ represent concentration 5, 10, 15, 20 and 25 % by weight, respectively.

테로다인법을 사용하여 음파신호를 검출한다. 광원은 He-Ne laser (15 mW)를 사용했다. 공명 스펙트럼을 얻기 위해서 0.01 Hz까지 분해 가능한 흡수발생기의 주파수를 변화시키고 동시에 수신기로부터 나온 신호를 오실로스코프에 저장한다. 점성측정은 Brookfield rotating-cylinder 점성계를 사용하였다.

### III. 결과 및 논의

#### 3.1. 초음파 흡수계수와 점성측정

그림 1과 2는 온도와 농도의 함수로 주파수 1 MHz에 대한 초음파 흡수계수를 각각 보이고 있다. 그림 1은 측정된 농도 (5-25 wt%) 전부의 값을 나타내고 있지만 그림 2는 측정값들의 혼잡을 피하기 위해 10, 20, 30, 50, 70 °C에 대한 것만 나타내고 있다. 그림 1에서 각각의 농도에서 흡수계수는 온도의 증가와 함께 감소하고 농도의 증가와 함께 증가하였다. 온도에 따른 흡수계수의 변화율은 높은 온도일수록 감소하는 경향을 보이고 있다. 또한 poly (sodium 4-styrenesulfonate) 수용액의 흡수계수는 온도가 높을수록 감소하고 있다. 그림 2에서 각

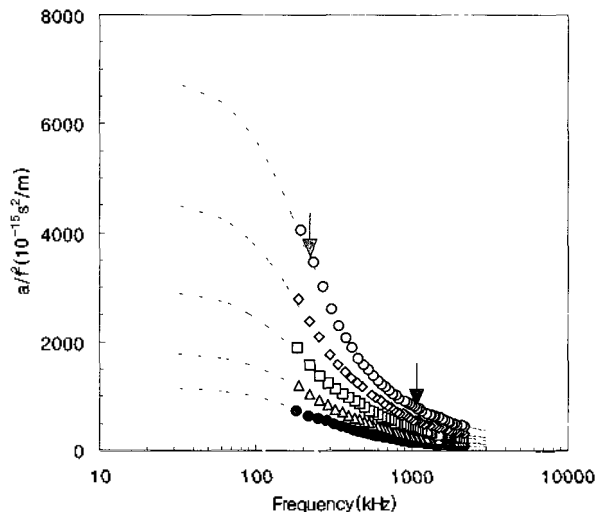


그림 4. 주파수함수에 대한 poly (sodium 4-styrenesulfonate)수용액의  $a/f^2$  측정온도는 20 °C이고 ○, ●, ×, △, ▲은 각각 농도 5, 10, 15, 20, 25 wt%를 나타낸다. 실선들은 측정된 data에 가장 잘 맞게 식(1)을 이용하여 fitting한 이중완화곡선이다. 화살표는 완화주파수를 나타낸다.

Fig. 4.  $a/f^2$  versus frequency for poly (sodium 4-styrenesulfonate) aqueous solutions at 20°C. The symbols ●, △, □, ◇, and ○ represent concentrations 5, 10, 15, 20 and 25 % by weight, respectively. The solid lines represent double relaxation curves fitted to the data. The arrows indicate relaxation frequencies for the curve at concentration 25wt%.

각의 온도의 흡수치는 농도 0-20 wt%의 범위에서 농도와 함께 선형적으로 증가하고 있지만 20 wt%보다 높은 농도에서는 급격히 흡수치가 증가함을 알 수 있다.

그림 3은 각각의 농도에서 온도의 증가와 함께 점성은 감소함을 보이고 있다. 농도의 변화에 따른 점성의 변화는 선형적으로 변화하지 않고 있음을 알 수 있다. 점성의 변화는 낮은 온도에서 더 크고 농도가 진할수록 온도 의존성이 강함을 보이고 있다. 물에 고분자 용질을 첨가함에 따라 점성이 증가하는 이유는 물분자와 고분자와의 상호작용에 의한 것일 것이다. 정확하게 말하면 물분자와 poly (sodium 4-styrenesulfonate)의 술폰기 (SO<sub>3</sub>)와의 결합일 것이다. 이 결합은 술폰기의 O<sub>3</sub>에 물분자가 수소결합을 하다는 것을 의미한다.

그림 4는 20 °C, 주파수 0.2-2.2 MHz의 범위에 대한 poly(sodium 4-styrenesulfonate) 수용액의 초음파 흡수계수를 보이고 있다. 그림에서 농도 5-10 wt%에 대한 흡수치는 주파수에 따라 거의 변화하지 않고 있다. 그러나 20 wt%에서 α / f<sup>2</sup>은 주파수 감소와 함께 급격히 증가하고 있다. Poly (sodium 4-styrenesulfonate) 수용액의 완화현상은 식(1)과 같이 이중완화현상으로 나타낼 수 있다[7].

$$\frac{\alpha}{f^2} = \sum_{i=1}^2 \frac{A_i}{1 + (\frac{f}{f_i})^2} + B \quad (1)$$

여기서 f<sub>i</sub>는 주파수, α는 초음파 흡수계수, f<sub>r</sub>는 완화 주파수이고, A는 완화진폭, B는 고전흡수치를 나타낸다. 이중완화현상의 경우 밑첨자 1과 2는 각각 낮은 주파수와 높은 주파수의 완화현상을 나타낸다. 그림에서 실

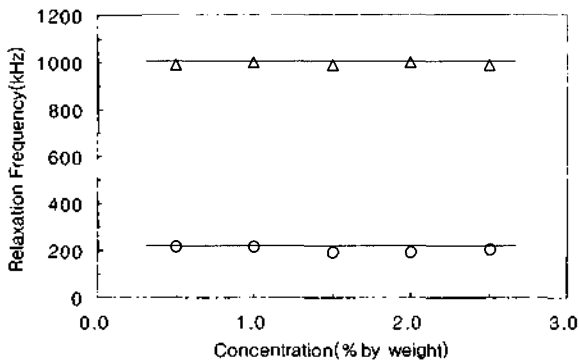


그림 5. 농도함수에 대한 완화주파수  
Fig. 5. The concentrations dependence of relaxation frequency for relaxations C<sub>1</sub>(○) and C<sub>2</sub>(△). The solids lines are drawn for a visual guide.

선은 측정된 주파수범위에서 poly(sodium 4-styrenesulfonate) 수용액의 초음파 완화를 이중완화현상으로 가정하고 식(1)을 사용하여 실험치에 가장 잘 맞도록 fitting한 것이다. 이 fitting에서 완화 파라미터 A<sub>i</sub>, f<sub>i</sub>, B가 구해진다. 화살표는 농도 25 wt%에 대한 완화주파수를 나타낸다. 여기서 C<sub>1</sub>과 C<sub>2</sub> 각각 낮은 주파수의 완화와 높은 주파수의 완화를 나타낸다.

그림 5와 6은 각각 농도에 대한 완화주파수 (f<sub>r</sub>)와 완화진폭 (A<sub>i</sub>)를 나타낸다. 그림5에서 완화주파수는 C<sub>1</sub>=0.2 MHz 그리고 C<sub>2</sub>=1 MHz으로 농도에 따라 일정함을 알 수 있다. 그러나 그림 6에서 완화진폭은 농도에 따라 증가함을 알 수 있다. 그림에서 C<sub>1</sub>의 완화진폭은 농도와 함께 지수함수적으로 급격히 증가하지만, C<sub>2</sub>은 농도와 함께 선형적으로 증가함을 알 수 있다. 따라서 그림4에서 두개의 완화현상은 농도에 따라 각각 다른 의존성을 보이고 있음을 알 수 있다.

Poly (sodium 4-styrenesulfonate) 수용액의 음파에 의한 완화현상의 메카니즘은 고분자 chain의 부분운동, 술폰기 (SO<sub>3</sub>)의 proton의 전이에 의한 수소결합, 고분자와 물분자와의 상호작용 등으로 생각할 수 있다[8]. 일반적으로 고분자와 물분자의 상호작용에 의한 완화시간은 0.1 MHz에서 2 GHz에 걸쳐 아주 넓게 분포되어 있다 [8]. 그리고 고분자수용액에서 수소결합과 연관된 Proton의 전이에 의한 완화주파수는 약 1-5 MHz이다 [9]. Shigeo Kato 등은 poly (acrylic acid)의 수용액에 대한 초음파 측정에서 고분자 chain의 부분운동에 의한 초음파 완화 현상은 1 MHz이하에 존재한다고 보고했다 [10]. 그러므로 C<sub>2</sub>은 술폰기 (SO<sub>3</sub>)의 proton의 전이에

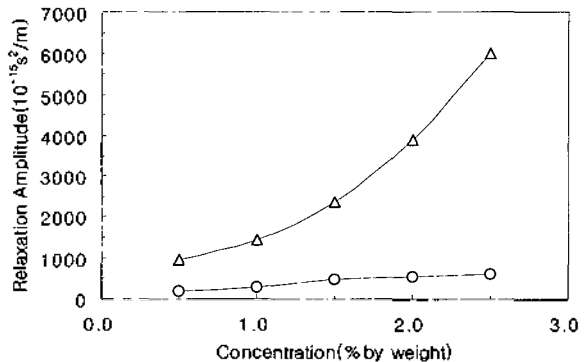


그림 6. 농도함수에 대한 완화진폭  
Fig. 6. The concentrations dependence of relaxation amplitude for relaxations C<sub>1</sub>(○) and C<sub>2</sub>(△). The solids lines are drawn for a visual guide.

의한 완화,  $C_1$  은 고분자 chain의 부분운동에 의한 완화로 생각되어진다. 그러나 이 메커니즘에 대한 정확한 해석을 위해서는 50-100 kHz에 대한 저주파수 영역에 대한 초음파 흡수측정을 행하여야한다.

### 3.2. 음속측정

그림 7는 온도에 따른 poly (sodium 4-styrenesulfonate) 수용액의 농도 5-25 wt%에 대한 음속을 나타내고 있다. 음속은 물에 대한 음속의 온도 의존성을 반영하고 있음을 알 수 있다. 음속은 주어진 온도에서 농도가 증가할수록 증가하였다. 또한 주어진 농도에서 온도가 증가할수록 음속도 증가하였다. Poly (sodium 4-styrenesulfonate)가 용액에 더해지면 밀도도 증가되기 때문에 농도의 증가는 압축률의 감소를 의미한다. 일반적으로 액체의 음속  $V$ 는  $V=(E/\rho)^{1/2}$ 로 나타내어진다. 여기서  $E$ 와  $\rho$ 는 각각 체적탄성률과 밀도를 나타낸다. Poly (sodium 4-styrenesulfonate)의 밀도는 농도의 증가와 함께 단조롭게 약간 감소하지만 음속의 변화는 밀도의 변화보다 더 많이 변화한다. 따라서 음속변화는 탄성률이 관여하고 있는 것으로 예상된다. 이 원인에 대하여 정성적인 고찰을 하면 poly(sodium 4-styrenesulfonate)의 농도가 증가함에 따라 고분자의 술폰기( $SO_3$ )그룹과 물과의 수소결합으로 액체의 구조가 보다 단단하게 되는 것과 관계되어진다.

그림 8에서 각 농도의 음속 최대치는 순수한 물에서의

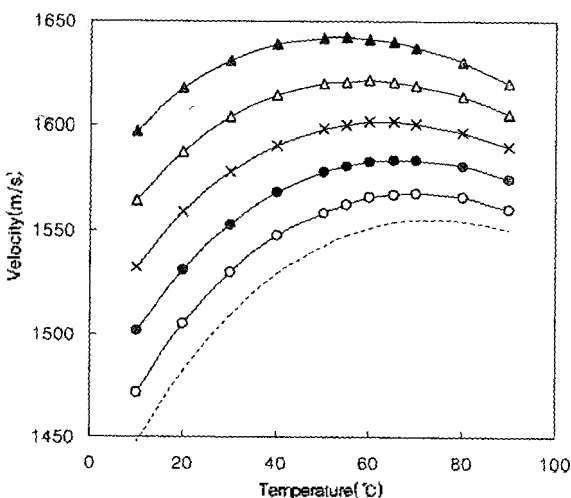


그림 7. 온도 (10-90 °C)함수에 대한 poly (sodium 4-styrenesulfonate) 수용액의 음속. O, ●, X, Δ, ▲, --- 은 각각 농도 5, 10, 15, 20, 25 wt%와 물을 나타낸다.

Fig. 7. Ultrasonic velocity for poly (sodium 4-styrenesulfonate) aqueous solutions at different concentrations and temperatures (10-90 °C). The symbols O, ●, X, Δ, Δ and --- represent concentration 5, 10, 15, 20 and 25 % by weight and pure water, respectively.

것보다 낮은 온도에서 최대치를 갖는다. 그러나 이들 농도에서의 초음파 음속은 순수한 물에 대한 음속의 온도 의존성을 강력히 반영하고 있다. 순수한 물에서의 최대 음속의 온도는 약 74 °C이다[11]. 고분자용액의 음속의 최대치가 물보다 낮은 온도에 존재하는 것은 고분자와 물 사이의 상호관계로 인한 물의 구조변화에 의한 것으로 해석된다. 5, 10, 15, 20, 25 wt%의 농도에서의 음속의 최대치는 각각 71, 67, 63, 59, 55 °C이다. 각 농도에서의 음속의 최대치는 농도가 증가할수록 낮은 온도 쪽으로 이동하였고 최대 음속은 순수한 물보다 대략 13-90 m/s 높았다.

## IV. 결론

Poly (sodium 4-styrenesulfonate) 수용액에 대한 초음파 측정을 농도 5-25 wt%, 온도 10-90 °C의 비교적 넓은 범위에 대해 행하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. Poly (sodium 4-styrenesulfonate) 수용액의 음속은 순수한 물에 대한 음속의 온도 의존성을 반영하고, 농도 25, 20, 15, 10, 5 wt%에 대한 음속의 최대치 온도는 각각 55 °C, 59 °C, 63 °C, 67 °C, 71 °C였다.
2. 주파수 0.2-2 MHz의 범위에서 poly (sodium 4-styrenesulfonate) 수용액의 초음파 완화현상은 200 kHz 부근에서 고분자 chain의 부분운동에 의한 것으로, 1 MHz 부근에서는 술폰기 ( $SO_3$ )의 proton의 전이에 의한 것으로 각각 관측되었다.
3. 주어진 온도에서  $\alpha/f^2$ 는 10 wt% 농도이하에서는 농도와 함께 선형적으로 증가하였다. 그러나 20 wt%이상의 농도에서는 갑자기 증가하였다.

## 참고 문헌

1. J.-R. Bae and Seung Yun, "Ultrasonic Velocity and Absorption in Binary Solutions of Silicon Dioxide and Water" Jpn. J. Appl. Phys., 37, 2801-2802, 1998.
2. J.-R. Bae and Jeong-Koo Kim, "Ultrasonic Velocity and Absorption Measurements upon a Gelation of Egg White" J. Kor. Phys. Soc., 32, 686-690, 1998.
3. J.-R. Bae, J.-K. Kim, and M.-H. Yi, "Ultrasonic Velocity and Absorption Measurements for Polyethylene glycol and Water Solutions" Jpn. J. Appl. Phys., 39, 2946-2947, 2000.
4. R. Esquivel-Sirvat, S. S. Yun, and F. B. Stumpf, "Absorption

- and Velocity of Ultrasound in Binary Solutions of Poly (sodium 4-styrenesulfonate) and Water" J. Acoust. Soc. Am., **95**, 557-558, 1994.
5. 배종림, "초음파 pulse의 다중반사에 의한 액체의 초음파 속도 및 흡수측정", *응용물리*, **5**, 136-141, 1992.
6. Jong-rim Bae and Myung-Ha Lee, "High-Q Ultrasonic Resonator using Optical Diffraction for Liquids" J. Kor. Phys. Soc., **29**, 40-43, 1996.
7. John E. Stuehr, "Ultrasonic Method", in *Techniques of Chemistry* (John Wiley & Sons, Inc., 1986) edited by Claude F. Bernasconi, 247-303.
8. P.-K. Choi, J.-R. Bae, and K. Takagi, "Ultrasonic Spectroscopy in Bovine Serum Albumin Solutions" J. Acoust. Soc. Am., **87**, 874-881, 1990.
9. K. Takagi, *Ultrasonic Handbook* (Maruzen, Tokyo, 1999), Chap6, 229-226.
10. S. Kato, N. Yamauchi, H. Nomura, and Y. Miyahara, "Ultrasonic Relaxation Study of Aqueous Solutions of Poly (acrylic acid)" *Macromolecules*, **18**, 1496-1504, 1985.
11. V. A. Del Grosso and C. W. Mader, "Speed of Sound in Pure Water" J. Acoust. Soc. Am., **52**, 1442-1446, 1972.

---

### 저자 이력

---

- 배종림 (Jongrim Bae)  
한국음향학회지 제19권 제4호 참조