

폴리스티렌/혼합용매 계에서 사슬의 팽창에 대한 새로운 스케일링 파라미터의 적용

박일현[†] · 이동일 · 황미옥 · 유영철 · 박기상

금오공과대학교 고분자공학과

(2006년 7월 3일 접수, 2007년 2월 15일 채택)

Application of a New Scaling Parameter to Chain Expansion in the Systems of Polystyrene/Mixed Solvents

Il Hyun Park[†], Dong Il Lee, Mi-Ok Hwang, Young-Chol Yu, and Ki Sang Park

Department of Polymer Science and Engineering,

Kumoh National Institute of Technology, Gumi, Gyungbuk 730-701, Korea

(Received July 3, 2006; accepted February 15, 2007)

초록 : 다양한 분자량의 폴리스티렌을 벤젠/*n*-헵탄, 1,4-다이옥산/이소프로판올, 1,4-다이옥산/*n*-헵탄과 같은 3 종류의 혼합용매 계에 녹인 뒤 온도 상승에 따른 사슬의 팽창거동을 Flory θ 온도 이상에서 점성도법으로 측정하였다. 온도 상승에 따라 두 종류의 영역, 즉 고분자 사슬이 팽창하는 영역과 수축하는 영역으로 구별되며, 분자량이 클수록 최대팽창온도가 높게 나타났다. 하나의 혼합용매 계 내에서는 ν/τ_c 파라미터로 서로 다른 분자량의 사슬 팽창에 대하여 만능성이 나타나지만 서로 다른 혼합용매 계 사이에서는 각각의 기울기를 보임으로써 만능성이 관찰되지 않았다. 그러나 새로운 실험적 $b^{2/3}\nu/\tau_c$ 파라미터를 도입할 경우 모든 혼합용매 계의 사슬 팽창의 데이터들은 하나의 직선 위에 놓임으로써 만능성은 다시 회복되었다. 여기서 τ 는 $(T-\theta)/\theta$ 로 τ_c 는 $(\theta-T_c)/T_c$ 로 각각 정의되며, T_c 는 임계용액온도를 의미하며, b 는 Schultz-Flory 식에서 $1/T_c$ 의 $1/M_w^{1/2}$ 에 대한 유효 기울기이다.

Abstract : The expansion behavior of polystyrene(PS) chains with various molecular weights has been investigated above Flory θ temperature by viscometry after dissolving in the three different mixed solvents systems such as benzene/*n*-heptane, 1,4-dioxane/isopropanol, and 1,4-dioxane/*n*-heptane. Two different regimes are observed as increasing temperature: one regime is for the expansion of chain and the other is for the contraction. For the higher molecular weight sample of PS, the higher peak temperature showing its maximum expansion is obtained. Within a certain system of PS/mixed solvents, the ν/τ_c parameter shows universality for the variation of molecular weight. But while each system of PS/mixed solvents has shown its own different slope, the universality breaks down in the overall system of mixed solvents. However after introducing a new empirical $b^{2/3}\nu/\tau_c$ parameter, all data points of three different systems have dropt on one master curve and the universality of chain expansion has recovered again. Here τ and τ_c are defined as $(T-\theta)/\theta$ and $(\theta-T_c)/T_c$, respectively and T_c is the critical solution temperature, and b of Schultz-Flory equation is corresponding to the effective slope in the plot of $1/T_c$ against $1/M_w^{1/2}$.

Keywords : scaling parameter, universality, polymer expansion, mixed solvents.

서 론

Flory의 θ 온도에서는 고분자 사슬의 말단거리가 Gaussian 분포를 하고 있으며, 사슬간의 인력과 반발력이 서로 상쇄되어 이상적 크기를 지니고 있다. 그러므로 상한임계용액온도(upper critical solution temperature)를 지닌 계에서는 고분자 용액의 온도를 θ 온도 이상으로 높이면 고분자 사슬이 팽창하고 θ 온도 이하로 낮추면 고분자 사슬이 수축한다는 것은 일반적으로 잘 알려진 사실이다.¹⁻³ 그리고 주어진 고분자/단일용매 계에서 θ 온도보다 높은

용액 온도에서 고분자 사슬의 팽창을 만능성(universality)있게 기술할 수 있는 파라미터에 대해서는 그간 국내외적으로 많은 과학자들의 연구가 계속 되어왔다.⁴⁻²¹

최근 Park 등은 고분자 사슬이 팽창 거동을 위한 새로운 만능성 파라미터로써 ν/τ_c 파라미터를 개발하였고, 이 ν/τ_c 파라미터를 이용하여 폴리스티렌(polystyrene ; PS)의 사이클로헥산(cyclohexane), 사이클로펜탄(cyclopentane), 트랜스-데카하이드로나프탈렌(trans-decahydronaphthalene) 및 메틸아세테이트(methyl acetate) 등 여러 용매계의 θ 온도 이하에서의 수축 및 θ 온도 이상에서의 팽창 현상까지도 만족할 만한 만능성을 보여 주었다.^{4,5} 여기서 τ 는 $(T-\theta)/\theta$ 로 τ_c 는 $(\theta-T_c)/T_c$ 로 각각 정의되며, T_c 는 임계용액온도를 의

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: ilhyun@kumoh.ac.kr

미한다. 이러한 결과로부터 이 τ/ζ 파라미터는 적어도 선형 PS의 모든 단일용매 계에서는 만능성을 나타낸다고 결론을 내렸다. 또한 화학구조가 다른 고분자 시료로써 폴리(메틸 메타크릴레이트) [poly (methyl methacrylate)]의 여러 θ 용매 계에서도 고분자 사슬의 팽창계수는 실험적인 오차 내에서 만능성을 나타내었다.^{5,6} 그러나 서로 다른 고분자의 계 사이에서는 단순히 τ/ζ 파라미터 대신 분자량 M 에 대한 교란되지 않은 사슬의 크기 R_0 의 척도(scaling) 상수로 개조된 $(MR_0^2)^{3/2} \tau/\zeta$ 파라미터를 사용할 경우 서로 다른 종류의 고분자의 모든 용매, 모든 분자량에 대하여 만능성을 보여준다는 사실도 밝혀졌다. 더 나아가서 고분자의 기하학적 구조가 서로 다른 경우, 즉 가지 달린 고분자의 일종인 별모양 고분자(star polymer)에 서도 $(MR_0^2)^{3/2} \tau/\zeta$ 파라미터는 좋은 만능성을 보여준다는 것이 Park 등에 의해 실험적으로 증명되었다.⁷

본 연구의 목적은 기존의 모든 연구에서는 단일 용매가 사용되었는데 단일 혼합 용매계가 사용될 경우에도 고분자 사슬의 팽창을 τ/ζ 파라미터로 기술할 수 있는지를 살펴보고자 한다. 이때 연구 대상의 고분자로써 폴리스티렌을 선정하였는데 그 이유는 첫째, 단분산성이며 10^6 g/mol 이상의 고분자량의 시료를 쉽게 구할 수 있으며, 둘째로 θ 온도 부근에서의 팽창 거동에 대한 많은 문헌 자료가 있기 때문이다. 본 연구에서는 혼합용매로써 벤젠/헵탄(benzene/*n*-heptane; Bz/Hep), 다이옥산/이소프로판올(1,4-dioxane/isopropanol; Dio/Isop), 그리고 다이옥산/헵탄(1,4-dioxane/*n*-heptane; Dio/Hep)의 3종류의 혼합용매 계를 선택하여 고분자 사슬의 팽창에 대해 알아보았다. 여기서 혼합용매를 표기할때 먼저 기재된 용매는 폴리스티렌에 대하여 좋은 용매(good solvent)이고, 뒤에 기재된 용매는 반응매(non-solvent)임을 밝혀둔다.

이론적 배경

고분자 사슬이 θ 온도 이상에서 배제부피 효과(excluded volume effect)에 의하여 나타나는 사슬 팽창에 대하여 그간 발표된 이론들을 크게 분류하여 보면 (1) 고전적인 Flory 타입의 평균장(mean field) 이론,^{1,2,8-11} (2) de Gennes 등에 의해 주장되어온 척도(scaling) 이론,^{3,12-15} (3) 또한 재규격화 그룹(renormalization group) 이론 등이¹⁶⁻¹⁹ 있으며, 이러한 이론들은 그간 많은 실험 결과들과 비교 검토되어 왔다. 그러나 이러한 이론들에서 사용된 변수 파라미터들을 만능성(universality)의 면에서 자세히 검토해 보면, 각 이론들은 그 나름대로의 문제점과 한계를 가지고 있다.

특히 널리 알려진 척도(scaling) 이론 중의 하나인 온도 blob 이론에서는 모든 종류의 고분자 사슬의 팽창(또는 수축)을 환산 blob 파라미터(reduced blob parameter), N/N_c 로써 기술하며 이 파라미터는 매우 좋은 만능성을 가지고 있는 것으로 보고되었다. 여기서 N 은 고분자 사슬의 단량체의 개수를 나타내며, N_c 는 이상적인 Gaussian 영역과 배제부피 영역 사이를 서로 구별시켜주는 이론적 사슬 크기(단위는 단량체의 개수로 표현)를 말하며 용매의 용해력 의존 상수이다. 즉 고분자의 부분 사슬(sub-chain)의 길이가 N_c 보다 짧으면 그 부분 사슬은 교란되지 않고 이상적인(ideal) 상태에 있으나, N_c 보다 길면 배제부피 효과에 의해 부분 사슬 길이가 팽창되어 있다고 간주하는 것이 온도 blob 이론의 핵심 부분이다. 사실상 온도

blob 이론에서 가장 중요한 역할을 하는 N/N_c 의 값은 용액 온도뿐만 아니라 주어진 고분자/용매 시스템에도 의존하는 값이 된다. 그러므로 온도 blob 이론과 실제 실험의 결과를 비교할 때, 온도 blob 이론에서는 모든 시스템에 있어서 N/N_c 가 만능성을 갖도록 이론적인 배경 없이 임의로 N_c 값을 조정한다는데 명백한 한계가 있는 것이다.^{13,14}

이러한 문제점을 해결하기 위해 Park 등은 척도화된 환산온도파라미터(scaled reduced temperature parameter)인 τ/ζ 를 제안하였고, 이를 이용하여 고분자 사슬 크기 R 의 팽창계수 α (expansion factor, $\alpha(T)=R(T)/R(\theta)$)의 만능성을 기술하였다.⁴⁻⁷ 여기서 τ/ζ 파라미터의 물리적인 주요 의미는, 고분자 사슬의 팽창 정도를 결정하는 용매의 용해 능력은 단순히 용액의 온도가 θ 온도로부터 얼마나 떨어져 있으나, 즉 $\Delta T(=T-\theta)$ 만으로 결정되는 것이 아니라 θ 온도와 그 고분자/용매 계의 임계온도 T_c 와의 온도차이, $\Delta T_c(=T-\theta)$ 에 대한 비의 값으로 용매의 용해 능력이 결정된다는 것이다. 실제로 본 연구에서 가장 중요한 τ/ζ 파라미터의 유도는 다음과 같다. 사슬팽창에 관한 Flory식인 식 (1)과 임계온도와 분자량과의 관계를 보여주는 Schultz-Flory 식인 식 (2)에서 $M^{1/2}$ 을 소거하면, 고분자 시스템의 팽창계수 α 는 이 척도화된 환산온도 파라미터(scaled reduced temperature parameter)인 τ/ζ 의 함수가 됨을 식 (3)에서 보여 주고 있다.⁴

$$\alpha^5 - \alpha^3 = 2C_m \psi [(T - \theta) / \theta] M^{1/2} \tag{1}$$

$$\frac{1}{T_c} = \frac{1}{\theta} \left(1 + \frac{b}{M^{1/2}} \right) \quad \text{if } M \gg M^{1/2} \tag{2}$$

$$\alpha^5 - \alpha^3 = 2.846 \times 10^{-24} (v^3 / V_1)^{1/2} (M / R_0^2)^{3/2} (\tau / \zeta) \tag{3}$$

여기서, $\alpha(T) = R(T) / R(\theta)$, $C_m = 1.423 \times 10^{-24} (v^2 / V_1) (M / R_0^2)^{3/2}$, $b = (V_1 / v)^{1/2} \psi$ 로 주어지며, v , V_1 , R_0^2 는 각각 용액 상에서 고분자의 그람당 부피(partial specific volume), 용매의 몰 부피(molar Volume), 고분자 사슬의 교란되지 않은 말단 거리의 제곱 평균값(unperturbed mean square end-to-end distance)을 의미한다. 여기서 팽창계수의 일반적인 정의는 Flory θ 온도에서의 사슬 반경에 대한 온도 T 에서의 사슬 반경의 비로써 주어진다. 그러나 식 (4)로써 정의된 고유점성도의 팽창계수 α_n^3 경우는 고유점성도가 사슬 반경보다는 부피의 개념이 내재해 있음으로 지수 3이 첨가되었다.

$$\alpha_n^3 = [\eta](T) / [\eta](\theta) \tag{4}$$

실 험

고분자 시료와 혼합용매 계. 팽창 거동 연구에서는 분자량이 클수록 같은 온도에서 팽창 정도가 크므로 고분자량의 시료가 적합하나 임계용액온도, T_c 를 측정하기 위해서는 저분자량의 시료도 또한 필요하다. 따라서 본 실험에 사용된 표준 PS 시료들은 Toyo Soda 와 Pressure Chemical 회사로부터 구입하였으며 특성 분석 결

Table 1. Characteristics of Polystyrene Samples

M_w (g/mol)	M_w/M_n	Maker
244000	1.06	Pressure chemical
582000	1.06	Pressure chemical
936000	1.06	Pressure chemical
1260000	1.05	Toyo soda
1450000	1.12	Pressure chemical
3840000	1.04	Toyo soda
5480000	1.15	Toyo soda

과는 Table 1에 나타내었다. 혼합용매 계로는 benzene/heptane (50.3/49.7, w/w), 1,4-dioxane/isopropanol (58.3/41.7, w/w), 1,4-dioxane/heptane (54.3/45.7, w/w)의 세 종류가 사용되었고, 실제 사용한 혼합용매 계의 조성은 가능하면 제 2차 비리알 계수 (the second virial coefficient; A_2)가 30 °C 부근에서 0이 되도록, 즉 Flory θ 온도가 30 °C 부근이 되도록 선택하였다.

점도계 보정 및 혼합용매의 점성도 본 연구에서는 혼합용매 계에서의 고유점성도를 측정하기 위하여 약 30 °C에서 최대 80 °C까지 실험하였다. 일부 측정 온도가 벤젠의 끓는 점(80.10 °C)에 매우 접근해 있어 본 연구를 올바르게 수행하기 위해서 용매의 휘발을 효과적으로 방지해야 한다. 따라서 밀폐된 모세관형 점도계(closed capillary type viscometer)를 이용하였으며, 점도계의 기기상수 보정은 벤젠을 표준용매로 사용했으며,²² 점도계의 최종 보정공식은 아래와 같이 식 (5)로 주어졌다.⁶

$$\eta/d = 4.4309 \times 10^{-3}t - 1.5574/t \quad (\text{c.p., g/mL, sec, 단위}) \quad (5)$$

점도계의 기기 상수가 정확하게 결정되었으므로 온도 변화에 따른 혼합용매 계의 흐름시간 및 혼합용매의 밀도로부터 혼합용매의 점성도 η 를 쉽게 계산할 수 있었고, 각각의 혼합용매계의 해당 조성에서의 온도와 점성도와의 관계는 식 (6)~(8)로 나타낼 수 있다.

$$\ln \eta = -4.269 + 1020.6/T \quad (\text{Bz/Hep.; cp, K, 단위}) \quad (6)$$

$$\ln \eta = -5.171 + 1544.3/T \quad (\text{Dio/Isop.; cp, K, 단위}) \quad (7)$$

$$\ln \eta = -4.962 + 1304.0/T \quad (\text{Dio/Hep.; cp, K, 단위}) \quad (8)$$

결과 및 토론

PS/혼합용매 계에서의 임계용액온도 T_c 및 θ 온도 측정. 실험 결과를 η/c 파라미터로 해석하기 위하여 필요한 각각의 시스템에서의 θ 온도와 T_c 값들을 본 실험에 앞서 결정하였다. 각각의 혼합용액 시스템에서 T_c 의 측정은 각 분자량의 임계농도 용액을 1 mL 바이알에 넣은 뒤 완전하게 밀폐시켜 조성의 변화를 방지하였으며, 이때 임계농도(critical concentration : ϕ_c volume fraction)를 정확히 알아야 하므로 본 실험에서는 이미 문헌에 보고되어 있는 PS 시료의 임계농도와 분자량의 관계식인 $\phi_c = 6.7 M_w^{-0.37}$ 을 사용하였다.²³ 본 실험에서는 사용된 고분자의 용액 농도가 정확히 임계농도가 아닌 약간 벗어난 농도에서 측정된다 할지라도 실험에서 구한

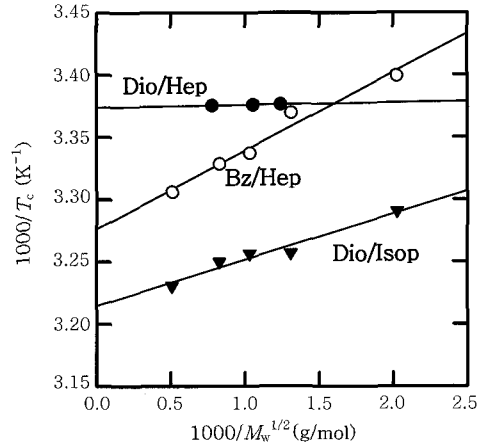


Figure 1. Molecular weight dependence of the critical solution temperature T_c in the various polystyrene/mixed solvents systems. The intercept of y-axis becomes the reciprocal value of Flory θ temperature.

상분리 온도와 실제 임계온도와의 차이는 작아서 실험적으로 받아들일 수 있었다. 한 예로 사용농도가 임계농도의 80% 수준(즉 농도의 오차가 20%)이라할지라도 임계온도에서는 약 0.01 °C 정도 오차가 발생하는 것으로 보고된 바가 있다.^{4,5} 실제 T_c 측정은 항온조의 온도를 시간당 2~3 °C 속도로 천천히 냉각시키면서 투과광의 세기가 급격히 감소되기 시작하는 온도로 결정하였다. 이때 사용된 기기는 Agilent(model 34970A)사의 디지털 멀티미터(6.5 digit : model PM2534)로써 항온조의 온도와 투과된 레이저광의 세기를 동시에 측정하여 GPIB 인터페이스를 통해 컴퓨터로 보내져 분석을 하였다.

이와 같은 방법으로 각각의 혼합용매 계에서 분자량이 다른 몇 개의 시료들에 대하여 상한임계용액온도(upper critical solution temperature), T_c 를 얻은 뒤 $1/T_c$ 를 $1/M_w^{0.5}$ 에 대하여 도시하면 y축 절편으로부터 각각의 θ 온도를 얻어 낼 수 있다. 이 때 얻어진 관계식으로부터 임의의 분자량에 대한 T_c 도 쉽게 계산할 수 있다. 여러 혼합용매 계에서 실험적으로 얻은 임계온도들과 분자량과의 관계를 도시한 것이 Figure 1이고, 각각의 직선들로부터 식 (9), (10), (11)을 얻었다. 각 식에서 y절편에 해당하는 값이 $1/\theta$ 에 해당하므로 최종적으로 PS/Dio/Hep, PS/Bz/Hep과 PS/Dio/Isop 계의 θ 온도는 각각 23.35, 32.14 °C와 37.92 °C로 결정되었다.

$$1/T_c = 2.012M_w^{-0.5} + 3.3727 \times 10^{-3} \quad (\text{PS/Dio/Hep system}) \quad (9)$$

$$1/T_c = 62.89M_w^{-0.5} + 3.2756 \times 10^{-3} \quad (\text{PS/Bz/Hep system}) \quad (10)$$

$$1/T_c = 36.98M_w^{-0.5} + 3.2147 \times 10^{-3} \quad (\text{PS/Dio/Isop system}) \quad (11)$$

특이한 것은 Figure 1에서 보여 주듯이 PS/Dio/Hep계의 경우 기울기가 PS/Bz/Hep계의 기울기의 대략 3% 정도 밖에 미치지 못하고 있다는 것이다. 이러한 결과는 분자량 변화에 따라 임계온도 변화가 상당히 적다는 것을 의미한다.

분자량 및 온도에 따른 팽창계수의 거동. 여러 분자량의 PS 시료

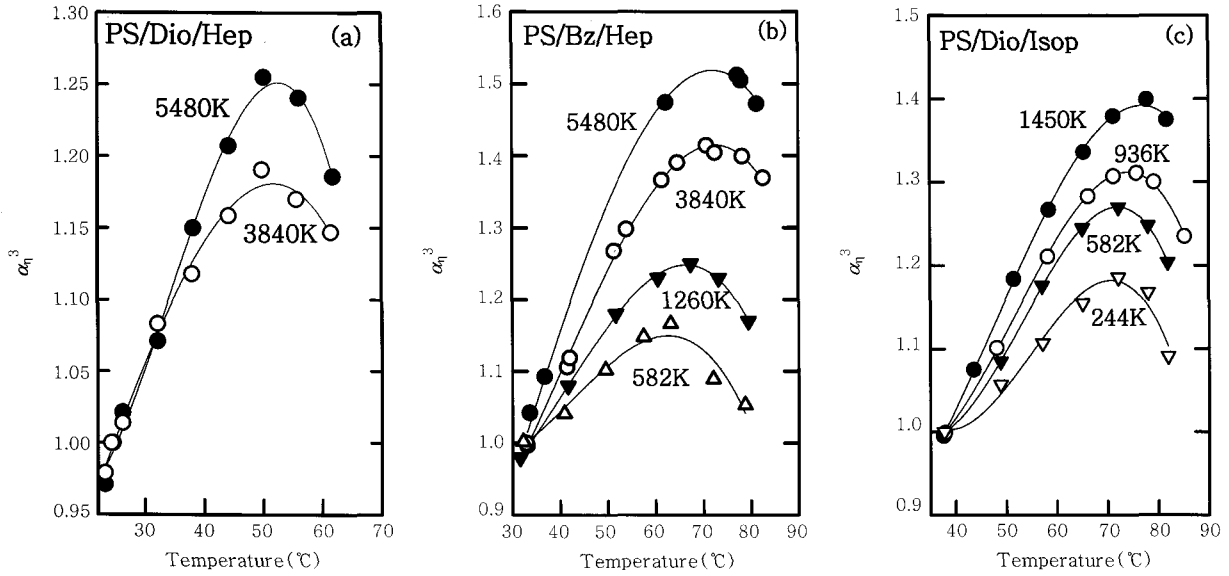


Figure 2. Plots of the expansion factor α_n^3 versus temperature at the various mixed solvents systems; (a) PS/1,4-dioxane/*n*-heptane system, (b) PS/benzene/*n*-heptane system, (c) PS/ 1,4-dioxane/isopropanol system. The weight averaged molecular weight of PS samples are expressed in the unit of g/mol.

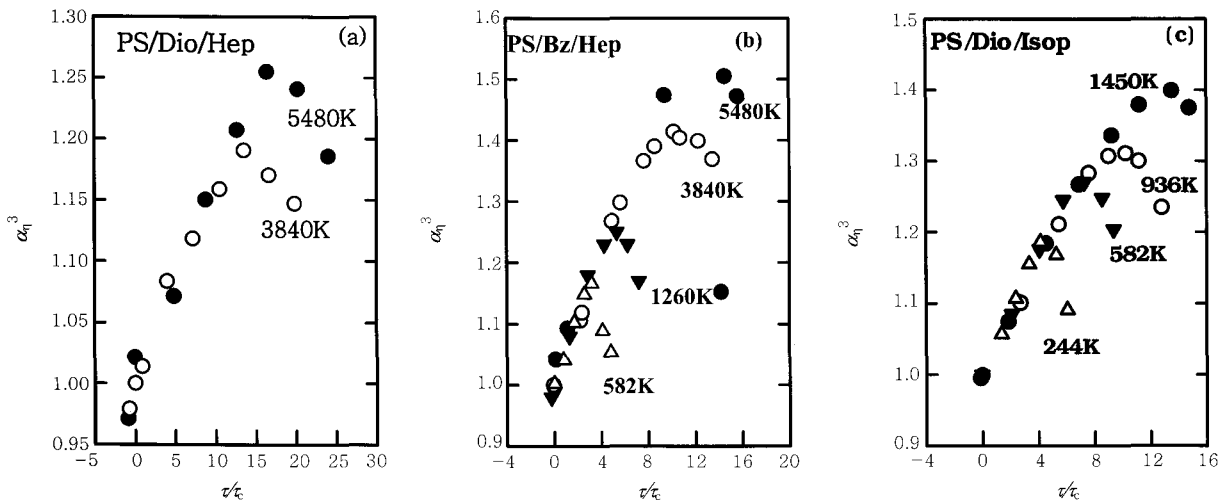


Figure 3. Plots of the expansion factor α_n^3 versus v/c parameter at the various mixed solvents systems; (a) PS/1,4-dioxane/*n*-heptane system, (b) PS/benzene/*n*-heptane system, (c) PS/1,4-dioxane/isopropanol system. The weight averaged molecular weight of PS samples are expressed in the unit of g/mol.

($M_w=0.244\sim 5.48\times 10^6$ g/mol) 들을 Bz/Hep과 Dio/Isop, Dio/Hep의 3 종류의 혼합용매 시스템에서 온도변화에 따른 고유점성도의 변화를 측정하여 보았다. Figure 2에서는 각각의 혼합용매 계에서의 온도변화에 따른 고유점성도의 팽창계수, α_n^3 의 변화를 보여주고 있다. 이때 관찰된 중요한 새로운 사실들은 다음과 같다. (i) 같은 계에서는 분자량이 클수록 온도 상승에 따른 팽창도가 더 크다. (ii) 온도가 상승함에 따라 고분자 사슬의 크기는 계속 팽창하다가 일정 온도를 넘어서면 수축하기 시작한다는 것이다. 이때 사슬이 최대 팽창이 일어나는 온도, 즉 최대팽창온도, T_b 는 대략 PS/ Dio/Hep계에서는 대략 50 °C, PS/Bz/Hep계에서는 65 °C, PS/Dio/Isop계에서는 75 °C 부근에서 나타났다. 이렇게 최대팽창온도 이상으로

온도를 증가시킬 경우 오히려 고분자 사슬 크기가 점차로 수축하는 현상이 일어났다. 이러한 현상은 단일용매 계에서는 일반적으로 하한임계용액온도(lower critical solution temperature) 부근에서 주로 관찰된다는 사실과 비교할 때 매우 흥미롭다.

이때 v/c 파라미터가 주어진 단일용매 계 내에서는 서로 다른 분자량에 대하여 만능성을 보여준다는 사실을 상기하면 PS/혼합용매 계에서도 만능성을 보일 것으로 예측된다. Figure 3에서는 x축으로 온도 대신 v/c 파라미터를 사용하여 고유점성도 팽창계수를 다시 도시한 것이다. 이때 같은 혼합용매 시스템 내에서는 비록 분자량이 다를지라도 v/c 파라미터 값이 같으면 사슬의 팽창거동에서는 같은 정도의 팽창을 보여 주고 있다. 따라서 v/c 파라미터는 적어도 주어

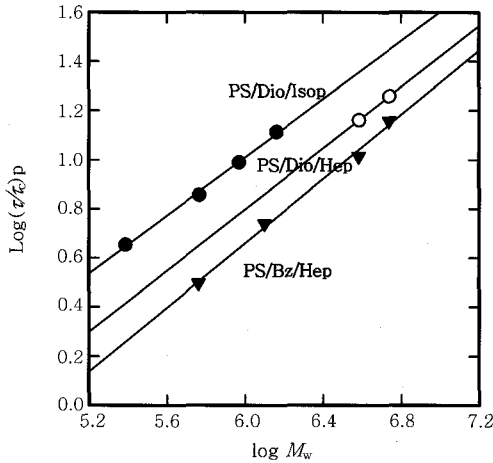


Figure 4. Log-log plots of the peak reduced temperature $(\tau/\tau_c)_p$ versus the molecular weight of the various PS/mixed solvents systems. The average value of the slopes of three systems was obtained as 2.9 ± 0.2 .

진 하나의 고분자/혼합용매 시스템 내에서는 분자량에 관한 한 만능성을 보여 주고 있다. 그러나 이러한 만능성은 Figure 3에서 보듯이 단지 최대팽창온도 T_p 에 도달하는 과정에서만 성립되고 T_p 이후의 수축과정에서는 만능성이 상실되는 것으로 관찰되었다.

최대팽창온도와 분자량과의 관계. Figure 3에서 얻은 최대팽창 환산온도 $(\tau/\tau_c)_p$ 를 해당 분자량에 대하여 log-log 스케일로 도시하여 본 것이 Figure 4이다. 그림에서 볼 수 있듯이 서로 매우 비슷한 기울기(2.9 ± 0.2)를 갖고 있다는 사실은 매우 흥미롭다. M_w 와 $(\tau/\tau_c)_p$ 사이의 실험적인 식을 식 (12), (13), (14)와 같이 얻었다. 이 식으로부터 각각의 혼합용매 시스템에서 분자량만 알면 고분자 사슬이 어느 특정 온도부터 수축하기 시작하는지도 예측 가능 하겠다.

$$(\tau/\tau_c)_p = 3.91M_w^{2.8} \quad (\text{PS/Dio/Isop system}) \quad (12)$$

$$(\tau/\tau_c)_p = 4.19M_w^{2.9} \quad (\text{PS/Dio/Hep system}) \quad (13)$$

$$(\tau/\tau_c)_p = 4.49M_w^{3.1} \quad (\text{PS/Bz/Hep system}) \quad (14)$$

$\alpha_n^5 - \alpha_n^3$ 과 d/τ_c 파라미터. Θ 온도에서 최대팽창온도 영역까지 실험으로 얻은 팽창계수 α_n^3 의 거동을 Figure 3에서 살펴보면 τ/τ_c 의 증가에 따라 곡선으로 증가함을 보여준다. 그러나 앞의 이론적 배경의 식 (3)에서 언급한 것과 같이 $\alpha^5 - \alpha^3$ 을 τ/τ_c 에 대하여 도시할 경우 직선으로 보여 주어야 한다. 따라서 혼합용매 시스템 내에서도 이러한 Flory 이론이 잘 맞는지를 검토하기 위하여 3 종류의 시스템에 대하여 $\alpha_n^5 - \alpha_n^3$ 을 τ/τ_c 에 대하여 도시해 본 것이 Figure 5이다. 이때 Figure 5에서는 수축 영역의 데이터를 제외하고 팽창 영역의 데이터만을 가지고 도시하였고, 비교를 위하여 단일용매 내에서의 PS 팽창 데이터도 함께 첨가시켰다. 이때 데이터들은 실험적 오차 내에서 각각 혼합용매 계에서 자신들만의 직선의 식을 보여주고 있다는 것은 사슬 팽창이 Flory의 이론식을 따르고 있음을 의미한다.

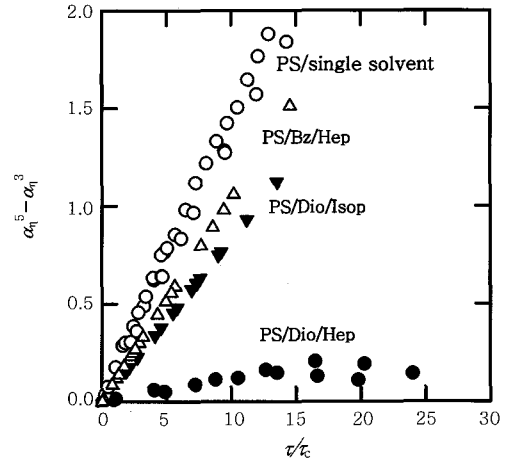


Figure 5. Plots of the expansion factor versus τ/τ_c parameter of polystyrene in the mixed solvent systems and the single solvent system.

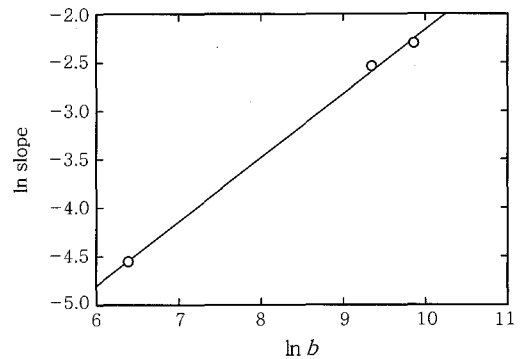


Figure 6. Plot of $\ln(\text{slope})$ versus $\ln b$ in the various PS/mixed solvents systems. Here the values of "slope" and "b" are obtained from Figure 5 and Figure 1, respectively.

그러나 Figure 5에서 혼합용매 계의 기울기는 PS의 단일용매 계의 기울기와 비교 시 항상 작은 값을 보여 주고 있으며, 또한 각각의 혼합용매 계의 기울기도 서로 일치하지 않아 τ/τ_c 파라미터는 모든 혼합용매 계를 통합할 수 있는 만능성을 갖고 있지 않다는 사실을 명확히 알 수 있다. 여기서 Figure 5를 자세히 분석하여 보면 PS/Dio/Hep 계에서의 기울기는 다른 혼합용매 계와 비교하여 볼 때 매우 낮은 값을 보여 주고 있는 것이 앞에서 언급한 임계용액온도 T_c 의 분자량 의존성을 조사한 Figure 1과 매우 흡사하다. 따라서 각 계의 b (즉 Figure 1의 유효 기울기)값과 Figure 5의 기울기 사이에 어떠한 관계식이 있는지를 살펴보기 위해 Figure 6에서는 b 와 기울기에 대한 log-log 스케일로 도시하여 보았더니 이들 사이에는 지수 식(power law)이 성립함을 실험적으로 알 수 있었다. 이때 관계식은 대략 기울기가 $b^{0.66}$ 이므로 간단히 $b^{2/3}$ 에 비례하는 것으로 근사시켰고 이러한 관계에 대한 이론적 근거는 현재 명확히 밝혀내지 못하고 있다.

d/τ_c 파라미터의 개조 이론식에서 볼 수 있듯이 $\alpha_n^5 - \alpha_n^3$ 는 τ/τ_c 만의 함수가 아니라 $(MR_0^2)^{3/2} \tau/\tau_c$ 의 함수로 주어진다. 따라서 만능성의 상실이 자기 다른 혼합용매계의 $(MR_0^2)^{3/2}$ 값의 차이에서 오는

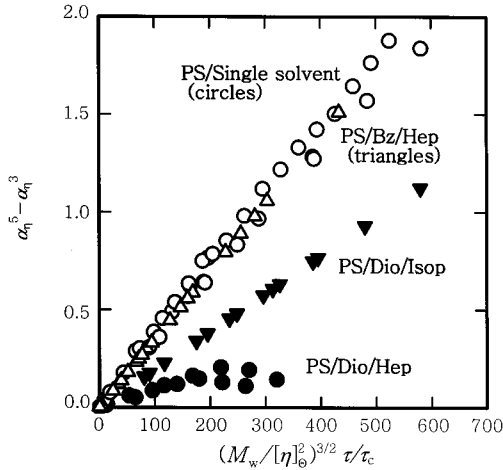


Figure 7. Plots of the expansion factor $a_n^5 - a_n^3$ versus $(M_w / [\eta]_\theta^2)^{3/2} v / v_c$ parameter in the various mixed solvents and single solvent systems.

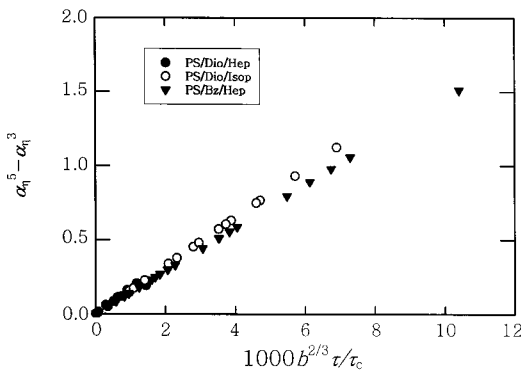


Figure 8. Plots of the expansion factor $a_n^5 - a_n^3$ of the polystyrene versus $b^{2/3} v / v_c$ parameter in various mixed solvent systems. All data point had fallen on one master curve. Thus $b^{2/3} v / v_c$ parameter shows good universality about the expansion of PS chains in the mixed solvents systems.

지를 살펴보았다. 우선 각각의 혼합용매계의 Flory θ 온도에서의 R_0 값을 광산란으로 새로 측정하는 대신 이미 θ 온도에서 측정된 고유점성도 $[\eta]_\theta$ 값으로부터 위의 척도화(Scaling) 상수 값을 예측하였다. 고분자 용액론에 의하면 $(M/R_0^2)^{3/2}$ 는 실험적으로 얻은 $(M_w / [\eta]_\theta^2)^{3/2}$ 와 비례하므로 $(M/R_0^2)^{3/2} v / v_c$ 대신 $(M_w / [\eta]_\theta^2)^{3/2} v / v_c$ 를 척도 파라미터로 삼아 Figure 7에서 다시 도시하여 보았으나 만능성을 전혀 보여주고 있지 않으며, 그 경향성은 Figure 5와 거의 같게 나타났다. 이러한 이유는 같은 분자량의 PS의 $[\eta]_\theta$ 가 각각의 혼합용매 계에서 그 값이 거의 같기 때문일 것이다. 따라서 만능성의 상실은 척도화 상수 차이에서 오는 것이 아니라 보다 근본적인 원인에서 오는 것으로 생각된다. 앞에서도 언급하였듯이 $a_n^5 - a_n^3$ 의 “slope”이 $b^{2/3}$ 에 비례함을 이용하여 우리는 새로운 만능 파라미터를 제안하고자 한다. 즉 v / v_c 대신 $b^{2/3} v / v_c$ 를 이용하는 것이다. 그러므로 $a_n^5 - a_n^3$ 을 $b^{2/3} v / v_c$ 에 대하여 다시 도시하여 본 것이 Figure 8이다. Figure 8에서 보듯이 PS의 모든 혼합용매 계의 실험 데이터는 거의 하나의 직선 위에 놓임으로써 앞의 접근법에 타

당성을 제공하고 있다. 혼합용매 계에서 b 의 값이 왜 만능 파라미터에 기여하는지는 앞으로 더 연구할 과제를 여기서 밝혀 둔다.

결론

본 연구에서는 polystyrene/dioxane/*n*-heptane, polystyrene/benzene/*n*-heptane과 polystyrene/1,4-dioxane/isopropanol의 3가지 혼합용매 계에서 온도변화에 따른 고분자 사슬의 팽창 거동을 조사하였다. 이때 단일용매 계에서 만능성을 보여 주는 v / v_c 파라미터를 가지고 혼합용매 계의 고분자 사슬의 팽창 거동에 대하여서도 적용가능한 지를 조사한 결과 θ 온도 이상에서의 PS/혼합용매 계는 PS/단일용매 계와 달리 팽창 영역과 수축 영역으로 구별되며, 실험의 주요 결론은 다음과 같다.

- (1) θ 온도 이상 최대팽창온도 이하의 온도 영역에서는 온도의 증가에 따라 PS 사슬의 크기가 팽창하였으며, 각각의 혼합용매 계 내에서는 v / v_c 파라미터가 분자량에 대하여 만능성을 보여주었다.
- (2) v / v_c 파라미터로 PS 사슬의 팽창계수를 기술할 때 서로 다른 혼합용매 시스템 사이에서는 만능성이 상실되었으며, 혼합용매 시스템과 단일용매 시스템 사이에서도 팽창곡선은 서로 일치하지 않았다.
- (3) Schultz-Flory 식에서 나타난 기울기 b 와 $a_n^5 - a_n^3$ 의 v / v_c 에 대한 기울기(Figure 6의 slope로 표시됨) 사이에는 지수 식(power law)이 성립한다는 사실이 실험적으로 얻어졌으며, 이때의 관계식은 slope $\sim b^{2/3}$ 으로 나타낼 수 있다.
- (4) 따라서 모든 혼합용매 계에서 v / v_c 파라미터 대신 실험적으로 얻은 $b^{2/3} v / v_c$ 파라미터를 사용한 결과 혼합용매 계의 모든 실험 데이터들은 하나의 직선 위에 놓인다는 사실이 밝혀졌다.
- (5) T_θ 이상에서는 다시 고유점성도가 감소하는데 그 이유는 혼합용매 계의 용액 온도가 높아짐에 따라 고분자 사슬 주위를 주로 둘러싸고 있는 좋은 용매의 일부가 활발한 분자운동으로 인하여, 사슬 밖으로 방출되고 그 자리에는 나쁜 용매가 고분자 사슬 주위로 모여드는 용매화 현상이 시작함으로써 발생하는 것으로 해석되며 이에 대한 광산란의 추가 연구가 필요하다.

감사의 글: 본 연구는 2004년도 금오공과대학교 학술 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. J. P. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University, Ithaca, NY, 1953.
2. H. Yamakawa, *Modern Theory of Polymer Solutions*, Harper & Row, New York, 1971.
3. P.-G. de Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell University, Ithaca, NY, 1979.
4. I. H. Park, J.-H. Kim, and T. Chang, *Macromolecules*, **25**, 7300 (1992).
5. I. H. Park, *Macromolecules*, **27**, 5517 (1994); **31**, 3142 (1998).
6. I. H. Park and M. J. Kim, *Polymer(Korea)*, **22**, 121 (1998).

7. I. H. Park, Y. C. Kim, and L. Yun, *Polymer(Korea)*, **27**, 255 (2003).
8. P.-G. de Gennes, *J. Phys. Lett.*, **36**, L55 (1975).
9. P.-G. de Gennes, *J. Phys. Lett.*, **39**, L299 (1978).
10. I. C. Sanchez, *Macromolecules*, **12**, 980 (1979).
11. I. C. Sanchez, *Macromolecules*, **17**, 967 (1984).
12. B. Farmoux, F. Boue, J. P. Cotton, M. Daoud, G. Jannink, M. Nierlich, and P.-G. de Gennes, *J. Phys. Fr.*, **39**, 77 (1978).
13. A. Z. Ackasu and C. C. Han, *Macromolecules*, **12**, 276 (1979).
14. A. Z. Ackasu, M. Benmouna, and S. Alkhafaji, *Macromolecules*, **14**, 147 (1981).
15. J. Francois, T. Schwartz, and G. Weill, *Macromolecules*, **13**, 564 (1980).
16. Y. Oono and M. Konomoto, *J. Chem. Phys.*, **78**, 520 (1983).
17. J. F. Douglas and K. F. Freed, *Macromolecules*, **17**, 2344 (1984).
18. J. F. Douglas and K. F. Freed, *Macromolecules*, **17**, 1854 (1984); **17**, 2354 (1984).
19. J. F. Douglas, J. Roovers, and K. F. Freed, *Macromolecules*, **23**, 4168 (1990).
20. A. Dondos, *Polymer*, **33**, 4375 (1992).
21. A. Dondos, *Macromolecules*, **26**, 3966 (1993).
22. B. Chu, Z. Wang, I. H. Park, and A. Tontixakis, *Rev. Sci. Instrum.*, **60**, 1303 (1989).
23. B. Chu and Z. Wang, *Macromolecules*, **21**, 2283 (1988); **22**, 380 (1989).