

수정진동자를 이용한 폴리스티렌의 결정화 측정

이기성, 김병철, 김영한*
 동아대학교 화학공학과
 (yhkim@mail.donga.ac.kr*)

Measurement of Polystyrene Crystallization Using a Quartz Crystal Resonator

Ki Seong Lee, Byoung Chul Kim, Young Han Kim*
 Dept. of Chem. Eng., Dong-A Univ.
 (yhkim@mail.donga.ac.kr*)

서론

중합반응의 중합도가 고분자의 성질을 결정하는 중요한 요인이며, 이러한 성질은 고체 물질의 형태학적 구조에 영향을 미치기 때문이다. 고분자의 열역학적 특성은 중합도를 파악하는데 좋은 기준이 된다. 그리고 열분석기는 고분자 재료의 특성 측정에 많이 활용된다. 열분석기 DSC는 고분자 재료의 열역학적 특성 측정에 널리 이용되고 있다.

수정 진동자는 수정판을 가로 지르는 교류 전기장 내에 설치된 두 개의 금속전극 사이에 얇은 수정이 있는 구조로 구성되어 있으며, 공명 진동에서 결정의 진동운동의 원동력이 된다. 이 진동은 결정과 그 전극의 접촉면에서의 유동적 성질과 질량 변화에 민감하다. 예를 들어 9 MHz 진동자는 공진 주파수 측정으로부터 1.4 ng/Hz 의 질량 변화¹⁾와 공진 저항으로부터 4.3×10^{-6} Pa·s/Ω로 변화가 관찰되었다²⁾. 수정진동자는 민감하기 때문에 측정된 진동자의 접촉면에 접근하여 micro단위로 상의 변화를 결정하는데 활용될 수 있다. 냉각 결정화에서 결정의 형성과 성장을 수정진동자를 이용하여 결정화의 최초 순간의 측정, 준안정구역의 폭, 결정화 과정과 용해 사이의 이력현상의 측정과 결정핵 생성을 관찰하는 데 이용되었다³⁾. 또한, 수정 진동자는 묽은 라우릴산 수용액의 결정화와 에스테르화의 관찰에도 사용하였다⁴⁾.

본 연구에서는 고분자 재료의 상전이 온도에서의 변화를 수정진동자 주파수의 변화로 알아보도록 하였으며 측정의 결과는 열분석기기(DSC)를 이용하여 측정되어진 결과와 비교하였다. 제안한 장치의 시험은 폴리스티렌을 시료로 사용하였다.

본론

시약

폴리스티렌은 평균분자량(Mw) ~400,000(GPC) 이며, 녹는점이 212 °C인 시료(90% isotactic, Sigma-Aldrich Inc., U.S.A., Code No. 450383)를 사용하였다.

분석기

열량분석은 열분석기기인 시차주사열량계 (DSC, TA Instruments Inc., U.S.A., Model Q-10)를 사용하였다.

실험장치

본 연구에 사용된 전체 실험 장치를 Fig. 1.에 도시하였다. 수정진동자가 들어갈 황동 모듈을 중심으로 모듈의 아랫부분에 카트리지 히터를 연결되어 있으며 모듈에 관한 사항은 Fig. 2.에 나타내었다. 모듈의 재질은 황동으로 되어있으며, 높이는 84.4 mm, 직

경은 25.3 mm이며, 덮개는 수정진동자가 들어가는 곳의 아래, 윗부분에 두께 1 mm의 유리판을 사용하여 고정할 수 있도록 하였으며 수정진동자의 옆 부분에 온도 센서를 설치하여 수정진동자가 있는 곳의 온도를 바로 측정할 수 있도록 하였으며, 또한 그 온도를 제어할 수 있도록 하였다. 카트리리지 히터와 수정진동자 사이에 냉각흐름관을 설치하였으며, 물의 흐름을 제어하여 냉각할 수 있도록 하였다. 모듈 밖의 온도 변화로 인한 영향을 없애기 위해 두께 3cm의 유리섬유 단열재를 사용하여 단열하여 실험할 수 있도록 하였다. 또한, 온도의 제어는 온도조절기(HANYOUNG ELECTRONIC CO. LTD, MODEL : NP-200)를 사용하여 온도를 제어할 수 있도록 하였다. 수정진동자는 8 MHz의 기본 주파수를 가지는 AT-cut 수정진동자(Sunny Electronics Co., Korea)는 수정판의 직경이 9 mm이고, 두께가 0.2 mm이며, 수정진동자의 전극은 직경이 5 mm로 은으로 된 것을 사용 하였다. 또한, 수정진동자와 주파수 카운터와의 연결은 잡음을 최소화하기 위하여 연결선은 짧게 하여 연결할 수 있도록 하였으며 수정진동자의 응답주파수 및 공진저항은 자가 제작한 주파수 카운터를 사용하여 측정되도록 하였으며, 신호로 변환된 공진주파수 및 공진저항은 PC로 전송되어 실시간 측정 및 데이터 처리에 사용되었다.

3. 실험 방법

실험에 사용된 폴리스틸렌은 Tetrahydrofurna(THF, J.T.Baker Inc.) 30 ml를 정확히 채취하여 50 ml 삼각플라스크에 넣고 폴리스틸렌 3 g을 넣어 마그네틱 바를 사용하여 핫플레이트에서 온도를 약 70 °C로 가열하며 1시간 동안 서서히 교반하여 녹였다. 이렇게 준비 되어진 시료를 실온에서 식혀서 실험 준비가 끝나면 마이크로 피펫을 사용하여 0.1 ul 채취하여 수정진동자의 은전극위에 도포하였다. 은전극위에 도포되어진 폴리스틸렌에 남아 있는 THF를 완전히 없애기 위하여 건조기에 도포되어진 수정진동자를 넣어서 150 °C에서 약 10분간 건조하였다. 시료가 도포되어 건조된 수정진동자를 황동 모듈에 장착하고 주파수가 안정화되면 조건에 따라 온도를 3, 4 °C/min 속도로 가열하여 최고 온도가 240°C가 되면 5분간 온도를 지속시켰다가, 2 °C/min의 온도로 냉각하여 40 °C까지 떨어뜨렸다. 이때 온도 조절은 온도조절기를 사용하였으며 자동으로 조절되도록 하였으며, 슬라이드막스를 사용하여 열을 가열할 수 있도록 하였고 냉각시 온도 조절은 슬라이드막스와 황동모듈에 장착된 냉각관에 냉각수를 투입하여 조절할 수 있도록 하였다. 이러한 실험 사항은 PC로 실시간 확인하며, 저장하였다.

결과 및 고찰

황동 모듈에 장착된 폴리스틸렌이 도포된 수정진동자에 슬라이드막스를 사용하여 가열시 온도는 40 °C ~ 240 °C 로 올라갈 때 4 °C/min 속도로 가열 하였으며 5분간 240 °C의 온도로 지속하다가 2 °C/min의 속도로 40 °C까지 냉각하였을때의 공진 주파수, 공진 저항과 온도의 그래프를 Fig. 3.에서 보여주고 있다. 여기서 온도 변화에 따라 주파수는 같이 올라갔다가 떨어지는 것을 알수가 있는데 여기서 주파수는 온도가 올라가면 일정한 속도로 같이 상승을 폴리스틸렌이 녹으면서 주파수는 변화를 보이면서 올라가다가 다시 냉각시에는 폴리스틸렌이 굳어가면서 결정화로 인해 온도에 따라 여러 가지 변화를 보여주고 있다. 공진저항은 온도가 올라가면 감소하였다가 다시 상승하는 것을 보여주고 있다. 이와 같이 실험한 결과를 온도 3 °C/min 속도로 상승하여 2 °C/min 속도로 냉각하고 있을때의 온도 변화에 따른 공진 주파수의 변화를 Fig. 4.에 보여주고 있는데 온도가 상승할 때 208.8 °C에서 주파수의 변화가 보였으며, 온도가 2 °C/min의 속도로 하강할 때에는 220.6 °C, 209.2 °C, 184.5 °C, 165.7 °C에서 변화가 보였다. Fig. 6은 온도가 4 °C/min 속도로 상승하였다가 2 °C/min 속도로 냉각하고 있을때의 온도변화에 따른 주파수변화를 보여주고 있다. 여기서 가열하고 온도가 상승하고 있을때는 190.2 °C에서 변화

가 보였으며, 냉각시에는 211.6 °C, 188.5 °C, 159.1 °C에서 주파수의 변화가 보였다. 이와 같은 온도에 따른 주파수의 변화와 비교하기 위하여 열분석기인 DSC를 사용하여 같은 가열속도와 냉각속도의 방법으로 측정하여 보았다. Fig. 5.는 3 °C/min속도로 가열하여 2 °C/min의 속도로 냉각할 때의 DSC그림이며, Fig. 7.는 4 °C/min속도로 가열하여 2 °C/min의 속도로 냉각할 때의 DSC그림이다.

결론

중합체의 단계 변이를 모니터링하여 관찰하는 장치를 제안하고 폴리스티렌을 사용하여 그 성능을 조사하였다. 제안된 장치는 수정진동자를 이용하고 공진주파수를 모니터링하여 결정화 과정의 변이현상을 관찰할 수 있으며 온도와 공진주파수의 동시 측정결과로부터 고분자 중합체의 용융과 냉각 시 결정성장에 변화가 일어나는 지를 알아낼 수 있었다. 이와 같은 결과를 DSC 분석의 결과와 비교하여 본 연구에서 제안된 장치의 성능을 조사하였다.

참고문헌

1. Choi, K. J.; Kim, Y. H.; Chang, S. M.; Egawa, A.; Muramatsu, H. *Anal Chim Acta*, 386, 229 (1999).
2. Muramatsu, H.; Tamiya, E.; Karube, I. *Anal Chem*, 60, 2142 (1988).
3. Joung, O.J.; Kim, Y.H.; Fukui, K. *Sens Actuat B: Chem*, 105, 464 (2005).
4. Maeda, K.; Kim, B. C. Kim, Y. H. Fukui, K. *Anal Chim Acta*, 558, 337(2006).

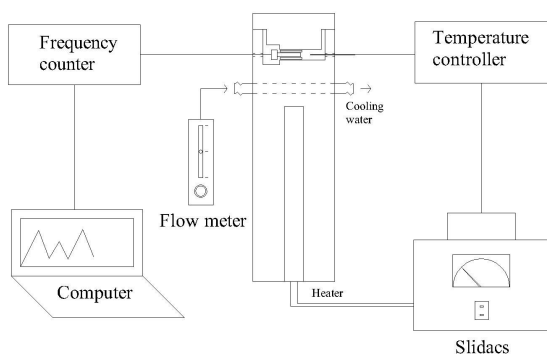


Fig. 1. A schematic diagram of experimental setup

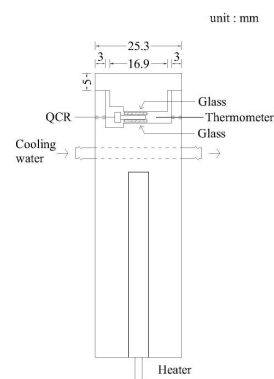


Fig. 2. A schematic diagram of resonator cell module

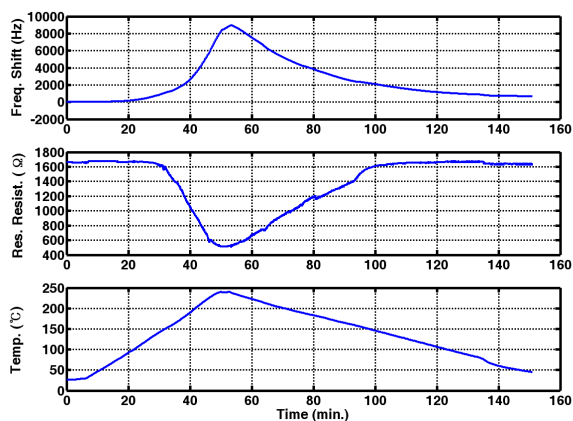


Fig. 3. Variation of resonant frequency, resonant and temperature raising at a rate of 4 C/min, cooling at a rate of 2 C/min.

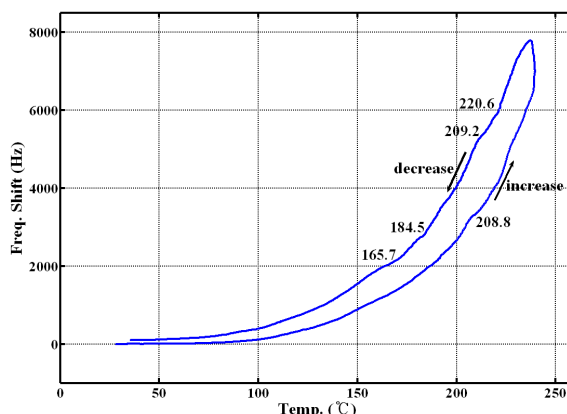


Fig. 4. Variation of resonant frequency with temperature raising at a rate of 3 C/min, cooling at a rate of 2 C/min. The numbers are the temperatures at the moment of pattern change in the frequency variation.

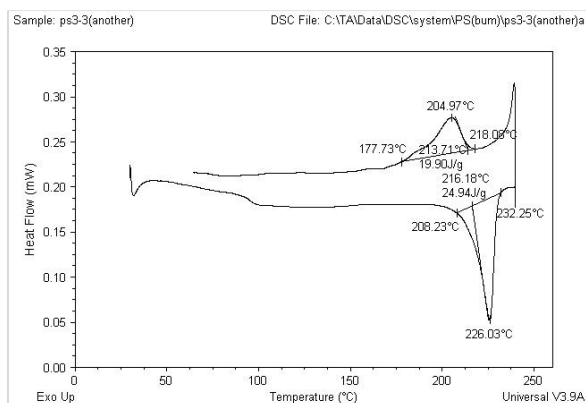


Fig. 5. Plot of DSC thermo-analysis raising at a rate of 3 C/min, cooling at a rate of 2 C/min.

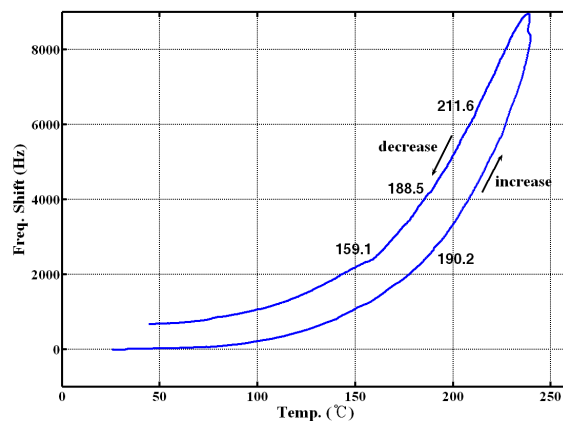


Fig. 6. Variation of resonant frequency with temperature raising at a rate of 4 C/min, cooling at a rate of 2 C/min. The numbers are the temperatures at the moment of pattern change in the frequency variation.

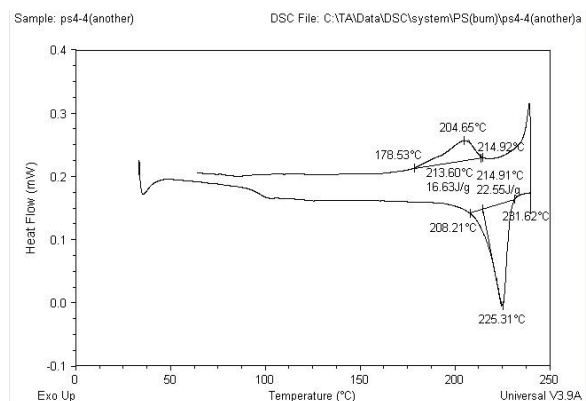


Fig. 7. Plot of DSC thermo-analysis raising at a rate of 4 C/min, cooling at a rate of 2 C/min.