세팔 별모양 폴리스타이렌 사슬의 팽창에 대한 만능 환산 온도 파라미터의 적용

박일현† ·김용철·Ling Yun

금오공과대학교 고분자공학과

(2003년 3월 18일 접수, 2003년 4월 22일 채택)

Application of Universal Scaled Reduced Temperature Parameter to the Three-Arm Star Polystyrene

Il-Hyun Park†, Yong-Chul Kim, and Ling Yun

Department of Polymer Science and Engineering

Kumoh National Institute of Technology, Kumi, Kyungbuk 730-701, Korea

†e-mail: ilhyun@kumoh.ac.kr

(Received March 18, 2003;accepted April 22, 2003)

초록 : 세팔 별모양 폴리스타이렌 (PS, M_w=2.80×10^5, 2.49×10^6 g/mol)**의 여러 종류의 사슬 크기를** t-decalin **용액의 온도** 20 70 ℃ **사이에서 점성도법, 레이저 광산란법을 이용하여 측정하였다. 별모양 고분자들의 팽창이 만능성을 갖기 위하여서는 그들 자신의 교란되지 않은 회전 반경** $R_{G,Br,o}$**이 포함된** $(N/R_{G,Br,o}{}^2)^{3/2}$ t/t_C **파라미터가 사용될 것으로 예측하였으나, 실험 결과는 오히려 선형 폴리스타이렌 고분자의 교란되지 않은 회전 반경이 사용된** $(N/R_{G,Li,o}{}^2)^{3/2}$ t/t_C **파라미터가 보다 우수한 만능성을 보여 주었다. 이러한 이유는 가지 효과가** t/t_C(=$[(T-Q_{Tc})/Q_{Tc}]/[(Q_{Tc}-T_c)/T_c]$)**부분에서 이미 반영되어 척도 상수** $N/R_{G,o}{}^2$ **부분에서는 나타나지 않는 것으로 생각되어진다. 여기서** N**은 고분자 사슬을 이루고 있는 단량체의 개수,** Q_{Tc}**는 고분자의 분자량이 무한대일 때의 임계 용액 온도로써의** Q **온도를 각각 의미한다.**

ABSTRACT : Various chain sizes of 3-arm star polystyrenes (PS, M_w=2.80×10^5, 2.49×10^6 g/mol) in t-decalin solution were measured at the temperature range of 20 70 ℃ by means of viscometry and laser light scattering. In order to show universality in the expansion factor of 3-arm star polymer, it was expected that $(N/R_{G,Br,o}{}^2)^{3/2}$ t/t_C would be used as an universal parameter, where $R_{G,Br,o}$ was the unperturbed radius of gyration of star PS. However, much better universality had been observed when $(N/R_{G,Li,o}{}^2)^{3/2}$ t/t_C parameter of the linear PS was used even for the 3-arm star PS. It could be explained if branching effect had been already taken into account in the part of t/t_C (=$[(T-Q_{Tc})/Q_{Tc}]/[(Q_{Tc}-T_c)/T_c]$). Here N and Q_{Tc} stand for the number of monomer unit in a single polymer chain and a kind of theta temperature as the critical solution temperature T_c of the infinite molecular weight, respectively.

***Keywords* :** *expansion factor, universality, star polymer, scaled reduced temperature parameter.*

1. 서론

고분자 용액상에서 고분자 사슬의 크기 및 거동에 대하여서는 그동안 많은 연구가 진행되어 왔다. 특히 용액의 온도를 Flory의 Q 온도 이상으로 높이면 팽창하고, Q온도 이하에서는 사슬이 수축하여 고분자 사슬내에서의 단량체의 밀도 분포가 Gaussian 분포곡선에서 균일분포를 갖는 구 (hard sphere)의 형태까지도 도달할 수 있다는 것이 이미 잘 알려져 있다.[1-5] 그렇지만 하나의 고분자/용매 계에서 Q온도보다 높은 온도에서 고분자 사슬이 얼마나 팽창하느냐를 정량적으로 다루는 문제와 또 이러한 팽창을 만능성 (universality)있게 기술할 수 있는 파라미터의 형태에 관해서는 그간 국내외적으로 많은 과학자들의 연구가 계속되어 왔다. 특히 고분자 사슬이 Q 온도 이상에서 배제 부피 효과 (excluded volume effect)에 대한 이론들은 고전적인 Flory type의

평균장 (mean field) 이론[1,2,4,5] de Gennes 등의 스케일링 (scaling) 이론[3,6-9] Feed 등의 renormalization group 이론[10-13] 등이 자주 인용되며, 이러한 이론들은 그간 많은 실험 결과들과 비교 검토되어 왔다. 그러나 이러한 이론들에서 제시된 변수 파라미터를 만능성이라는 면에서 자세히 검토해 보면, 각 이론들은 그 나름대로의 문제점과 한계가 있다. 예로써 스케일링 이론의 한 형태인 온도 blob 이론에서는 모든 고분자 사슬의 팽창(또는 수축)을 환산 blob 파라미터 (reduced blob parameter)인 N/N_τ로써 기술하고 있으며, 이는 만능성이 매우 좋은 것으로 보고되었다.[7] 여기서 N은 고분자 사슬안에 존재하는 단량체의 개수를 나타내며, N_τ는 이상적인 Gaussian 영역과 배제부피 영역을 구분해 주는 온도 의존 상수이다. 즉 고분자 사슬의 일부분 (sub-chain)의 길이가 N_τ 보다 짧으면 그 부분의 사슬은 교란되지 않은 이상적인 상태에 있으나, N_τ 보다 길면 배제부피 효과에 의해 이상적인 상태로부터 벗어나 그 부분의 사슬이 팽창되어 있다고 간주하는 것이 온도 blob 이론의 핵심 부분이다. 그러나 N_τ 의 값은 용액 온도뿐만 아니라 주어진 고분자/용매 시스템에도 의존하는 상수로써, 모든 시스템에 있어서 N/N_τ 가 만능성을 보이기 위하여서는 적절한 이론적 근거 없이 임의로 N_τ 값을 조정한다는 것이 blob 이론의 명백한 한계이다.[7,8]

최근에 Dondos 등은 앞서 언급한 온도 blob 이론의 문제점인 임의적 조정이 필요없는, 보다 발전한 파라미터로써 만능분자 blob 파라미터 (universal molecular blob parameter)인 N/N_C를 제안하였다.[14,15] 여기서 N_C는 Dondos가 제안한 실험식인 $N_C = 0.37a^{-7.7}$로부터 쉽게 구할 수 있으며, a는 연구대상 고분자/용매계의 Mark-Houwink 식의 지수로써, 이것은 실험적으로 쉽게 구할 수 있는 물리량이다. 이러한 Dondos 제안의 장점으로는 임의적인 조정과정이 필요 없다는 것이나, 실험식의 지수 7.7이 매우 큰 값이어서 a의 3% 오차는 곧바로 N_C에서는 20% 이상의 오차를 유발한다는 단점을 또한 갖고 있다. 그러나 1990년대부터 고분자 사슬의 팽창계수, $\alpha(=R(T)/R(\Theta))$를 기술하기 위하여 Park 등이 제안한 새로운 만능환산 온도 파라미터 t/t_C는 이론적 근거도 갖고 있을 뿐만 아니라, 실험적으로도 훨씬 정확하게 측정할 수 있는 Θ 온도와 임계 용액 온도 T_c에 기반을 둔 파라미터로써 이미 여러 종류의 고분자에 적용하여 만족할 만한 만능성을 보여주었다.[16-20] 여기서 환산 온도 t는 $(T\text{-}\Theta)/\Theta$로, 환산 임계 온도 t_C는 $(\Theta\text{-}T_c)/T_c$로서 정의된다.

이때 이 파라미터의 물리적인 의미는 다음과 같이 생각할 수 있다. 고분자 사슬의 팽창 정도를 결정하는 용매의 용해 능력은 단순히 주어진 용액의 온도가 Θ온도로부터 단순히 얼마나 멀리 떨어져 있느냐 (즉 $DT=T\text{-}\Theta$)에 의하여 결정되는 것이 아니라 Θ온도와 그 고분자/용매 시스템의 임계 온도 T_c와의 온도 차이 (즉 $DT_c=\Theta\text{-}T_c$)에 대한 비 값이 클수록 용매의 용해 능력이 증가된다는 것이다. 최근에 이러한 파라미터 t/t_C를 화학적 구조가 전혀 다른 고분자에게까지 확장 적용하기 위하여 단량체의 개수 N과 교란되지 않은 말단거리의 제곱 (R_o^2) 사이의 척도 상수인 $(N/R_o^2)^{3/2}$를 곱한 $(N/R_o^2)^{3/2}\ t/t_C$ 파라미터를 제안하여 폴리스타이렌 (polystyrene:PS), 폴리메틸메타크릴레이트 (polymethyl methacrylate: PMMA), 폴리부타디엔 (polybutadiene: PBD) 등에 적용하여 좋은 만능성을 보여 주었다.[18-20]

앞에서 연구 조사된 고분자들의 공통점은 사슬구조가 모두 선형이라는 것이다. 따라서 본 논문의 주제는 위의 제안된 환산 온도 파라미터가 과연 가지달린 고분자에서도 만능성을 보여 주는 가를 조사하는 것이다. 그 이유는 일반적으로 가지 달린 고분자는 선형 고분자와 비교할 때 분자내의 단량체끼리의 상호작용이 크며, 같은 분자량 조건 하에서 사슬의 크기가 감소하므로 앞에서 언급한 N/R_o^2 척도 상수 값도 많이 변화하기 때문에 $(N/R_o^2)^{3/2}\ t/t_C$ 파라미터가 가지 달린 고분자에서는 어떻게 적용해야 하는지를 검토하는 일은 매우 의미있는 실험일 것이다. 만약 만능성을 갖지 못한다면 그 원인이 무엇이고, 또 만능성을 회복하기 위하여 어떻게 개조시켜야 하는지를 살펴보고자 한다. 본 연구의 대상으로써 선택한 가지 달린 고분자는 모든 팔의 길이가 정확히 같은 별모양 고분자를 선택하여 상기 파라미터의 적용성 여부를 검토하였다.

2. 이론적 배경

t/t_C 파라미터.[16] 본 연구에서 가장 중요한 파라미터인 t/t_C의 유도는 사슬 팽창에 관한 Flory 식인 식 (1)과 임계 용액온도 T_C와 분자량 M과의 관계를 보여 주는 Schultz-Flory식인 식 (2)에서 $M^{1/2}$를 소거하면, 주어진 고분자 시스템의 팽창계수 α는 이 스케일 환산 온도 파라미터 t/t_C의 함수가 됨을 식 (3)에서 보여주고 있다.

$$\acute{a}^5 - \acute{a}^3 = 2C_m Ø[(T-Q)/Q]M^{1/2} \qquad (1)$$

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

$$\acute{a}^5 - \acute{a}^3 = 2.846\times10^{-24}(v^3/V_1)^{1/2}(M/R_o^2)^{3/2}(\tau/\tau_C) \qquad (3)$$

여기서 $C_m = 1.423 \times 10^{-24}(u^2/V_1)(R_o^2/M)^{-3/2}$, $b = (V_1/u)^{1/2}/y$ 로 주어지며, 이때 u, V_1, R_o^2는 각각 고분자의 그람당 부피, 용매의 몰부피, 고분자 사슬의 교란되지 않은 말단거리의 제곱평균값을 의미한다.

그러나 위의 식 (1)은 선형 고분자의 팽창에 관하여 주로 적용되는 식이고 가지 달린 고분자 시료에 대한 사슬크기 팽창계수에 관한 식은 Candau 등에 의하여 식 (4)로 나타내어진다.[21]

$$\alpha^5 - \alpha^3 = 2C_m\psi[(T-Q)/Q]M^{1/2}g^{-3/2} + C'g^{-3}/\alpha^3 \quad (4)$$

$$\alpha^5 - \alpha^3 \doteqdot 2.846\times10^{-24}(v_3/V_1)^{1/2}(M/R_o^2)^{3/2}(\tau/\tau_C)g^{3/2} \quad (\text{if } \alpha \gg 1) \quad (5)$$

$$g = \frac{3f-2}{f^2} \text{ (at the ideal state of a regular f-arm star polymer)} \quad (6)$$

특히 식 (4)는 식 (1)과 비교시 우변에 하나의 항이 더 있으며, 이 두번째 항은 3분자간의 상호작용을 고려하는 상수 C'와 팽창계수 α가 결합된 항으로써 특히 좋은 용매로 넘어 갈 때 (즉 $\alpha \gg 1$경우)에는 두번째 항을 무시할 수 있다. 이 경우에는 앞에서와 같이 식 (2)와 결합하여 가지 달린 고분자에 적용될 수 있는 식 (5)가 유도된다. 여기서 $g(=R^2_{G,Br}/R^2_{G,Li})$ 파라미터는 같은 분자량 조건 하에서 선형 고분자의 회전 반경에 대한 가지 달린 고분자의 회전 반경의 비의 제곱으로 정의되며, 특히 별모양 고분자의 경우, 이론적인 식 (6)으로부터 선형 고분자와 비교하여 별모양 고분자 사슬크기가 얼마나 작게 나타날 지를 예측할 수 있다.

고유점성도. 묽은 용액 조건 하에서 용액의 점성도 h가 고분자 농도 C(g/mL)에 어떻게 의존되는 가는 다음과 같은 Huggins 관계식 식 (7) 또는 Kraemer 관계식 식 (8)로 나타낼 수 있다.

$$(h-h_o)/h_oC = h_{red} = [h] + k_H[h]^2C \quad (7)$$

$$\ln(h/h_o)/C = h_{inh} = [h] - k_K[h]^2C \quad (8)$$

여기서 h_o는 용매의 점성도, $[h]$는 고유점성도, h_{red}는 환산비점도, h_{inh}는 inherent viscosity, k_H과 k_K는 각각 Huggins 계수와 Kraemer 계수를 의미한다. 여기서 고유점성도와 분자량을 이용하여 고분자 사슬크기의 한 종류인 점도반경 $R_v(=(3M[h]/10p N_A)^{1/3})$을 계산할 수 있겠다. 여기서 N_A는 아보가드로 상수를 의미한다.

정적 광산란. 무한 희박 농도조건 ($C\to0$)에서는 산란각도 q에 따른 산란광의 세기 R_{vv}가 산란각도에 어떻게 의존하는지를 식 (9)가 보여주고 있다.[22] 식 (9)의 산란인자 $P(\theta)$로부터 회전 반경 (R_G)을 구할 수 있다.

$$\frac{HC}{R_{VV}} = \frac{1}{M_W P(\theta)} \quad (\text{at } C\to0)$$
$$\doteqdot \frac{1}{M_W}\left(1+\frac{K^2R_G^2}{3}\right) \quad (\text{at } KR_G<1) \quad (9)$$

단, $H = 4\pi^2 n_o^2(dn/dC)^2/(N_A\lambda_o^4)$, $K = 4\pi n_o\sin(\theta/2)/\lambda_o$

여기서 H는 시스템의 광학상수, K는 산란 벡터의 크기, R_{vv}는 수직편광 입사광 (파장 : λ_o)에 산란각도 θ에서의 수직편광 산란광의 세기를 의미하는 Rayleigh 비, C는 고분자 용액농도 (g/mL 단위), n_o는 용매의 굴절률, M_w는 무게평균 분자량을 각각 의미한다. 특히 Flory Θ 온도 부근에서는 고분자 사슬이 이상 영역에 속하여 있으므로 단분산성의 제멋대로 사슬의 산란인자 $P(x)$에 관한 Debye 식 $[P(x)=(2/x^2)(e^{-x}+x-1),\ x=(KR_G)^2]$을 사용하여 회전 반경을 구할 수도 있다. 이러한 경우에 식 (9)보다 사용할 수 있는 산란각도 범위가 보다 넓어져서 (보통 $KR_G<2$ 정도까지) 높은 산란각도에서 구한 산란광도 이용할 수 있어 정확한 R_G 값을 얻어 낼 수 있다.

동적 광산란. 고분자 사슬이 용액 상에서 브라운 운동을 계속하기 때문에 산란광의 세기는 시간에 따라서 요동하게 된다. 이 요동하는 산란광의 세기 $I(t)$를 시간상관기기 (time correlator)에 보내지면 산란광 세기의 시간상관함수 (time correlation function)로부터 산란광의 전기장의 시간상관함수인 $|g^{(1)}(t)|$가 얻어 질 수 있다. 특히 다분산성 고분자 시료에서 z-평균 특성선폭 $<\Gamma>$를 $|g^{(1)}(t)|$로부터 구하기 위하여 cumulant 방법이 주로 사용되며 이 방법은 식 (10)에서와 같이 $\ln|g^{(1)}(t)|$를 Γt의 멱급수로 전개시킨 것이다.[23]

$$\ln|g^{(1)}(t)| = -<\Gamma>t + (1/2!)(m_2/<\Gamma>^2)(<\Gamma>t)^2 + ... \quad (10)$$

$$<\Gamma>/K^2 = D_o(1+k_gK^2Rg^2)(1+k_DC) \quad (11)$$

$\ln|g^{(1)}(t)|$의 초기 기울기로부터 구한 z-평균 $<\Gamma>$는 산란벡터 K 및 고분자 농도 C에 의존하며, 고분자 사슬의 브라운 운동에 따른 병진확산계수 D_o와는 식 (11)를 통하여 서로 연관되어 있다. 여기서 m_2는 특성선폭 분포도의 2차 모멘트이고, k_g는 고분자 사슬의 물리적 구조 및 분산도 지수에 의존하는 상수이며, k_D는 확산계수의 제2차 비리알계수로 해석된다. 만약에 낮은 산란

각도 ($KR_G \ll 1$)와 매우 묽은 농도 ($C \ll 1$)에서는 식 (11)은 $D_o = \langle \Gamma \rangle / K^2$로 근사된다. 확산계수 D_o가 얻어지면 Stokes-Einstein 식인 식 (12)로부터 동력학적 반경 R_H도 용이하게 계산할 수 있다.

$$R_H = k_B T / 6\pi \eta_o D_o \qquad \text{(Stokes-Einstein 식)} \qquad (12)$$

여기서 k_B와 η_o는 각각 Boltzmann 상수와 사용된 순수 용매의 점도를 의미한다.

3. 실험

고분자시료 및 Θ용매. 본 연구에서 사용할 가지달린 고분자 시료는 구조적으로 별모양이며 단분산성이어야 한다. 뿐만 아니라 용액 온도 변화에 따른 고분자 사슬의 크기 변화를 뚜렷이 살펴보기 위하여서는 고분자량(대략 $M_w > 10^6$ g/mol)의 시료가 필요하며 동시에 몇 개의 임계 용액 온도 (T_c)를 측정하기 위하여서 분자량이 낮은 시료도 필요하다. 또한 Θ온도도 상온부근에 위치해야 상분리 실험 등이 용이하게 실시될 수 있다. 현재로서 이러한 조건들을 가장 잘 만족시키는 고분자 시료는 별모양 PS 고분자이며, Θ용매로는 trans-decahydronaphthalein (t-decalin)이 사용되었다. 세 팔의 길이가 서로 정확히 같은 세팔 별모양 PS를 Polymer Sources 사로부터 구매하여 본 연구에 사용하였다. 그러나 상업적으로 판매하는 세팔 별모양 PS 고분자는 단지 두 종류의 분자량만이 존재하는 것이 본 실험의 한계로 작용하였다. 연구에서 사용된 세팔 별모양 PS의 광산란으로 측정된 특성분석 결과가 Table 1에 실려 있다. 특히 고분자량의 별모양 PS 시료에는 반응하지 않은 팔 하나 짜리 고분자 등이 일부 포함되어 있어 분산도가 넓은 것으로 측정되었기에 benzene/cyclohexane (w/w=1/4) 혼합용매에 녹인 뒤 (별모양 고분자 1 wt%) 고분자 용액 20 mL 정도에 nonsolvent인 methanol를 매우 천천히 (0.2 mL/hour) 가하면서 분별침전시켜 얻은 시료를 본 실험에 사용하였다. 이러한 과정을 거쳐 최종적으로 얻은 2.49 M ($= 2.49 \times 10^6$ g/mol) 시료의 분산도는 $M_w/M_n = 1.30$ 정도로써 분자량이 작은 0.28 M ($= 2.80 \times 10^5$ g/mol) 시료의 분산도인 1.07보다는 약간 큰 값을 보여주고 있다. 2.49 M 시료에 대해 Shultz 분포 식 (13)을 가정한 뒤[24] 0.28 M 시료와 같은 분산도 조건하에서의 R_G 및 R_H의 값을 다음 식들을 이용하여 구한 뒤 Table 1에 괄호 안에 기록하였다.

$$w(\mathrm{M})\mathrm{dM} = \lambda^{Z+1} + 1\ \mathrm{M}^{Z} e^{-\lambda \mathrm{M}} \mathrm{dM} / G(Z+1) \qquad (13)$$

$$\lambda = Z/M_n = (Z+1)/M_w = (Z+2)/M_z \qquad (14)$$

$$R_w^2 = R_z^2 (Z+1)/(Z+2) \qquad (15)$$

여기서 $\Gamma(x)$는 gamma 함수를, R_w와 R_z는 각각 무게평균 및 z- 평균 반경을 의미하고 2.49 M 시료의 Z 값은 동적 광산란의 variance ($= m_2 / \langle \Gamma \rangle^2$)로부터 예측한 M_z / M_w로부터 Z=3.8로 추정하였다.

또 선형 PS의 Θ온도에서의 회전 반경의 척도 상수 $R_G^2/M_w = 9.4 \times 10^{-18}$ cm^2/(g/mol)를 이용하여 2.49 M 시료의 g 파라미터 값을 계산한 결과 $g = 0.87[= (45.1/48.4)^2]$로 나와 식 (6)의 이론적인 g 값인 0.78보다 다소 크게 얻어졌다.

세팔 별모양 PS/t-Decalin계의 Θ온도. t/t_C 파라미터를 이용하여 실험 결과의 만능성을 조사하는데 꼭 필요한 기준온도는 연구 시스템의 Θ온도와 각 분자량 시료의 임계용액온도 T_c이다. 따라서 고분자 사슬 크기의 변화 측정 실험에 앞서 먼저 주어진 시스템의 T_c 값들을 정확히 결정하기 위하여 항온조의 온도를 1 2 ℃/hour 속도로 냉각시키면서 용액시료의 투과광의 세기와 온도가 동시에 컴퓨터에 자동 기록되는 탁도계 (automatic recording turbidimeter)를 이용하여 여러 농도에서의 상분리온도 (T_p)를 ±0.02 ℃ 오차 내에서 결정하여 Figure 1에 도시하였다. 세팔 별모양 PS/t-decalin 계에서는 분자량이 다른 두개의 시료들에 대해 T_c를 얻은 뒤 $1/T_c$를 $1/M_w^{1/2}$에 관하여 Figure 2에 도시하였고, 비

Table 1. Characteristics of 3-Arm Star Polystyrene Samples

M_w (10^6 g/mol)	M_w/M_n	$R_{G,Br,o}$* (nm)	$R_{H,Br,o}$* (nm)	$[\eta]_\Theta$* (mL/g)	R_V (nm)	R_G/R_H	R_V/R_H
0.28	1.07	-	11.7	44.1	12.5	-	1.07
2.49	1.30	47.5	37.2	137.6	37.9	1.28	1.02
	(1.07)**	(45.1)**	(35.3)**			(1.28)**	(1.07)**

* The unperturbed values measured at Θ_{Tc} temperature(=22.2 ℃) in t-decalin.
** The expected values on the assumption of the same polydispersity as the 0.28 M sample.

교를 위하여 같은 용매에서의 선형 PS의 임계 온도도 함께 도시하였다. Figure 2에서 보여 주듯이 세팔 PS의 Θ_{Tc} 온도는 선형 고분자의 Θ온도 20.6 ℃에 비해 1.6 ℃ 높은 22.2±0.2 ℃로 얻어졌다.

$$\frac{1}{T_c}=\frac{1}{295.37}+\frac{0.06370}{\sqrt{M_W}} \qquad \text{(3-arm star PS/t-decalin) (16)}$$

$$C_c(\text{wt\%})=8.5\times10^2\,M_w^{-0.40} \qquad \text{(3-arm star PS/t-decalin) (17)}$$

또한 세팔 별모양 고분자의 임계 용액 농도 C_c의 분자량

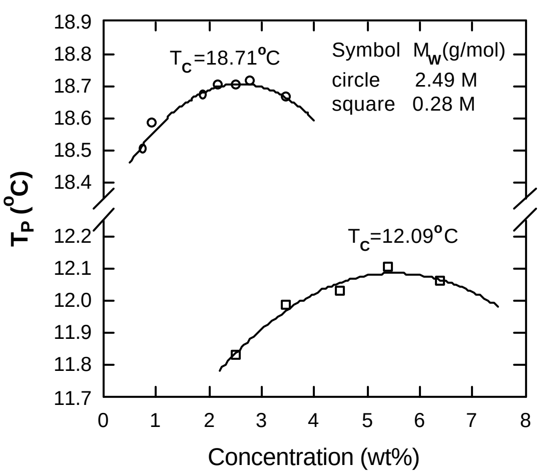


Figure 1. Concentration dependence of the phase transition temperature T_P in t-decalin solution of two 3-arm PS samples. The peak point of T_P curve was considered as a critical point.

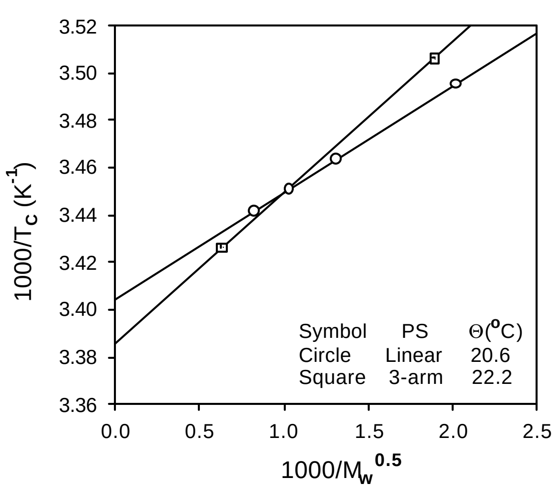


Figure 2. Plots of $1/T_c$ vs $1/M_w^{1/2}$ in the linear and 3-arm star PS/t-decalin.

의존지수는 −0.40±0.05로써 선형 고분자의 의존지수[25,26] −0.38과 비슷한 값을 보여 주었다. 본 연구에서 가장 중요한 시료인 2.49 M 고분자 시료의 제2차 비리알 계수 A_2를 광산란으로 여러 온도에서 측정하였다. A_2=0가 되는 Flory Θ온도, Θ_{A2}는 Figure 3에서 보여 주듯이 23.0±0.3 ℃로 측정되었고, 또 다른 Θ온도인 Θ_{Tc} (=22.2 ℃)와 비교할 때 Θ_{A2}가 대략 0.8 ℃ 높게 나타났다. 이는 Benoit 등이 지적하였듯이[21] 일반적으로 가지달린 고분자에서 Flory Θ온도 (본 논문의 Θ_{A2}에 해당)는 팽창계수 α=1이 되는 온도인 Θ_α 보다 높다고 알려졌다. 만약 $\Theta_\alpha \simeq \Theta_{Tc}$라면, 본 실험 결과도 이와 비슷한 경향을 보여 주는 것으로 여겨진다.

고분자 사슬 크기 측정. 고분자 사슬 크기의 측정은 정적 광산란, 동적 광산란 및 점성도법을 이용하였다. 점성도법에서는 주로 사용된 농도 범위가 0.7 3×10⁻³ g/mL 정도이므로 inherent viscosity의 농도 의존성은 Kraemer 계수로써 보정하였으며, 광산란 측정에서는 Brookhaven사의 광산란기기 (BI9000AT)가 사용되었으며 광원으로써는 Ar 이온레이저 (Lexel model 95)의 파장 514 nm가 사용되었다. 특히 동적 광산란 측정은 낮은 산란 각도와 매우 묽은 용액 (C 2×10⁻⁴ g/mL 정도)에서 실시하였으므로 고분자 사슬간의 상호작용으로 인한 보정은 필요하지 않았다.

4. 결과 및 토론

고유점성도의 팽창계수와 분자량 의존성. 분자량이 다른 두 개의 세팔 별모양 PS 시료들 (M_w=0.28 M, 2.49 M)의 용액 온도 변화에 따른 고유점성도의 변화를 측정

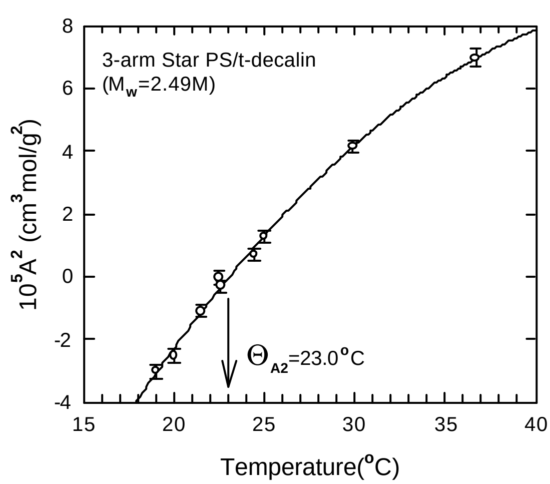
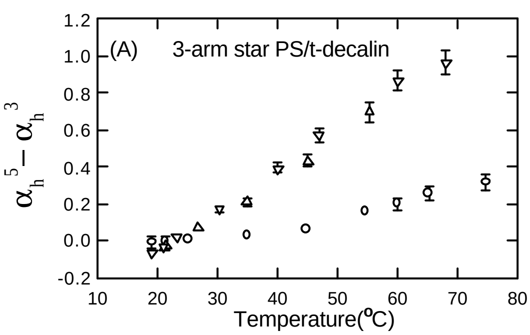


Figure 3. Plot of the second virial coefficient, A_2 as a function of temperature in a 3-arm star PS (2.49 M)/t-decalin.

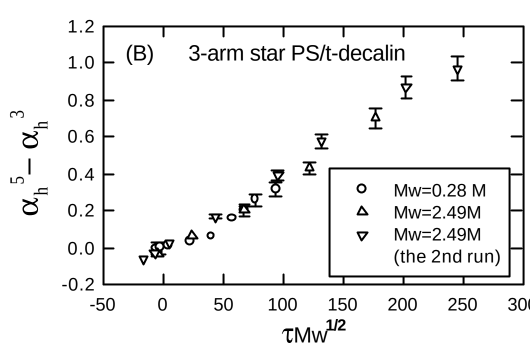
하였다. Figure 4에서는 점성도 팽창계수로부터 계산된 $\alpha_\eta^5-\alpha_\eta^3$를 온도 T와 $\tau M_w^{1/2}$에 대하여 각각 도시하여 본 결과 이론의 예측대로 분자량 의존성은 $1/M_w^{1/2}$ 파라미터를 사용하여 제거시킬 수 있었다.

회전 반경, 동력학적 반경 및 고유점성도의 팽창계수의 상호 비교. 고유점성도의 팽창계수는 실질적으로 부피 팽창을 의미하므로 $\alpha_\eta^3(=[\eta](T)/[\eta](Q))$ 으로 표기하고, 회전 반경의 팽창계수는 정적 크기 (static radius)를 의미함으로 이들의 팽창계수는 $\alpha_S(=R_G(T)/R_G(Q))$ 로, 동력학적 반경의 팽창계수는 $\alpha_H(=R_H(T)/R_H(Q))$ 로 정의된다. 용액의 온도를 상승시킴으로써 이들의 값들이 어떠하게 팽창하는 지를 Figure 5에서 보여주었다. 그림에서 고유점성도의 팽창계수의 1/3승인 α_η가 동력학적 반경의 팽창계수인 α_H와 거의 일치하는 것으로 나타남으로써 고유점성도와 분자량으로 계산되는 사슬의 점도반경인 R_v도 동력학적 반경의 일종임이 다시 증명되었다. 그리고 고분자 용액의 온도를 높일 때 정적 크기인 회전 반경의 팽창이 다른 두 종류의 동력학적인 반경들보다 팽창이 월등하게 크게 얻어지는 것도 Figure 5에서 볼 수 있었고 이는 PMMA 실험에서도 유사한 결과를 얻은 바 있다.[19]

만능비 (universal ratio)인 R_G/R_H 값이 용액 온도에 대하여 어떻게 변화하는지를 Figure 6에서 살펴보았다. Renormalization group 이론의 Oono와 Kohmoto는[10] 선형 고분자의 경우 Θ온도에서 R_G/R_H=1.24, Douglas와 Freed는[27] 1.29 라고 예측하였다. 물론 이들의 값은 초기의 Kirkwood나[28] Zimm이[29] 예측한 값인 1.504 또는 1.479 보다는 다소 작은 값이다. 반면에 좋은 용매 영역에서는 R_G/R_H 비가 1.562가 될 것으로 Oono와 Kohmoto는 보고하였고,[27] 그러나 온도 blob 이론에서는 이 값이 1.86 정도가 될 것으로 예측하고 있다.[7,8] 실질적인 본 실험의 결과는 Θ_{Tc} 온도에서 R_G/R_H는 1.30±0.03 정도로써 renor-



(A)



(B)

Figure 4. Plots of $\alpha_\eta^5-\alpha_\eta^3$ of intrinsic viscosity as a function of temperature (A) and $\tau M_w^{1/2}$ parameter (B) in the system of 3-arm star PS/t-decalin.

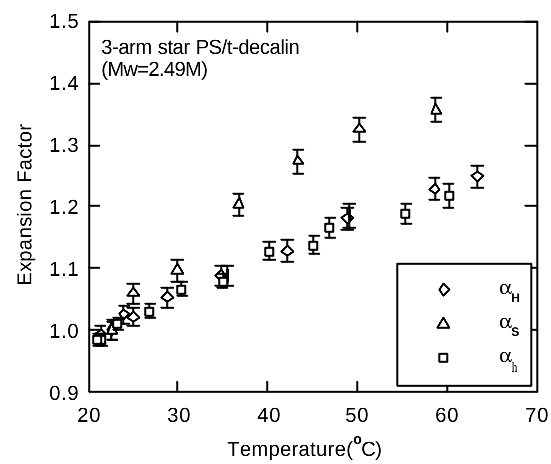


Figure 5. Plots of three kinds of expansion factors, α_H, α_S and α_h as a function of temperature in the system of 3-arm star PS (2.49M)/t-decalin.

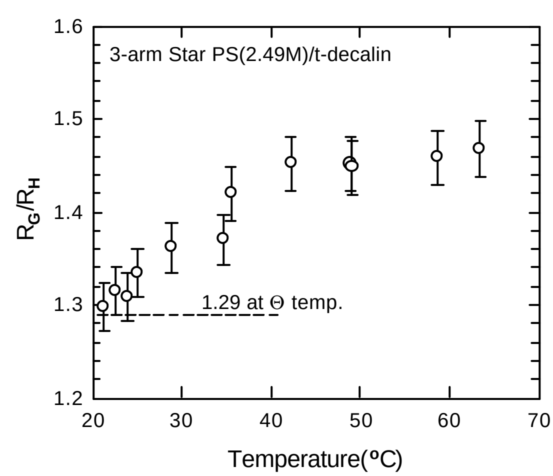


Figure 6. Plot of universal ratio of R_G/R_H as a function of temperature in the system of 3-arm star PS (2.49 M)/t-decalin.

malization group 이론 중 특히 Douglas와 Freed가 선형 고분자에서 예측한 값과 비슷한 값을 Figure 6에서 보여 주고 있다. 그 첫째 이유는 별모양 고분자의 경우 R_G와 R_H 모두 가지 효과 (branching effect)에 의해 크기가 감소되어 그 비는 크게 변화하지 않을 것으로 예측되며, 둘째 이유는 세팔의 경우 가지 효과가 상대적으로 작기 때문인 것으로 생각된다. 그리고 용액의 온도가 높아지면서 이 만능비는 점차로 증가되어 용액온도 64 ℃ 부근에서는 1.47까지 커졌다.

고유점성도의 팽창계수와 두 종류의 Θ온도의 효과. 다음은 본 실험에서 중요한 파라미터인 $\tau/\tau_C[=(\frac{T-Q}{Q})/(\frac{Q-T_C}{T_C})]$를 계산하려면 Θ 온도와 임계온도가 필요하다. T_c는 탁도실험으로 ±0.02 ℃까지 정확히 측정하였고, Θ 온도는 앞에서 언급한 바와 같이 두 종류의 Θ 온도 즉 Θ_{A2}와 Θ_{Tc}가 존재하는데, 이들의 효과를 살펴보기 위하여 각각의 Θ온도로 계산된 t/t_C를 이용하여 팽창계수를 Figure 7과 Figure 8에서 도시하여 보았다. 온도를 Θ_{A2}로 치환한 경우 t/t_C<5에서는 선형 PS의 만능곡선에 다소 접근하였으나, t/t_C>5에서는 선형의 만능곡선에 대해 완전히 벗어난 모습을 보여줌으로써 총체적으로 Θ_{Tc}가 Θ_{A2}보다 더 좋은 만능성을 보여주는 Θ 온도가 됨을 알았다. 그럼에도 불구하고 Θ_{Tc}의 경우도 자세히 살펴보면 t/t_C>5 영역에서는 좋은 일치를 보여 주고 있으나 t/t_C<5에서는 약간 벗어나 있음을 관찰할 수 있었다. t/t_C<5 영역에서 이러한 약간의 불일치 모습을 나타내는 것이 본 실험의 측정 문제인지 또는 가지 달린 고분자의 고유한 가지 효과 인지는 Figure 8 자체 만에서는 명확하게 판단할 수 없었다. 그러나 뒤에서 다시 자세히 언급할 예정인 Figure 12를 미리 살펴보면, 화학구조가 전혀 다른 선형 PMMA 고분자의 동력학적 반경 R_H의 팽창과[20] 세팔 별모양 PS의 팽창으로 계산된 $(N/R_{G,Li,o}^2)^{3/2}$ t/t_C 파라미터로 도시한 결과 서로 매우 좋은 일치를 보여 주고 있다. 따라서 Figure 8에서 다소 벗어나는 현상은 일부 실험적인 측정 문제로 여겨진다. 그리고 앞으로의 모든 결과 비교검토는 Θ_{Tc}를 $a=1$이 되는 Θ_α 온도로 가정하였다.

고유점성도의 팽창계수와 g 파라미터의 효과. 가지달린 고분자의 팽창계수의 식 (5)에서 $\alpha_\eta^5-\alpha_\eta^3$ 항은 $(M_w/R_o^2)^{3/2}$ $g^{-3/2}$ t/t_C 파라미터의 함수꼴로 표기되며, 이때 척도 상수 M_w/R_o^2 안에 있는 R_o는 선형 고분자의 말단거리를 의미하므로 g 파라미터를 괄호 안으로 넣은 뒤 $(M_w/gR_o^2)^{3/2}$를 다시 정리하면 $(M_w/R_{o,Br}^2)^{3/2}$로써 표기될 수 있다. 이것의 물리적 의미는 Benoit의 식에서[21] 가지 달린 고분자사슬의 교란되지않은 말단거리의 제곱인 $R_{o,Br}^2$와 해당 고분자의 분자량 M_w와의 척도 상수가 사용되어야 한다는 것을 의미한다. 그러나 본 연구에서는 데이터 분석에 꼭 필요한 척도 상수 계산에 말단거리 (교란되지 않은)의 사용 대신에 Θ_{Tc}에서의 회전 반경 (교란되지 않은)인 $R_{G,Br,o}$ 값을 사용하고자 한다. 그 이유는 선형 고분자의 경우 Θ 온도에서 $R_o^2=6R_G^2$로 이론적 관계식이 잘 성립되어 있어 아무런 문제없이 말단거리를 계산할 수 있다. 그러나 가지 달린 고분자에서는 교란되지 않은 말단거리의 정의가 매우 애매한 물리량이 되기 때문이다. 따라서 이론적인 교란되지 않은 말단거리를 사용하는 대신에 어떠한 고분자 형태에서도 실험적으로 측정 가능한 교란되지 않은 회전 반경을 사용함으로써 실험 결과 분석을 가능하게 하기 위함이다. Figure 9에서 선형 고분자

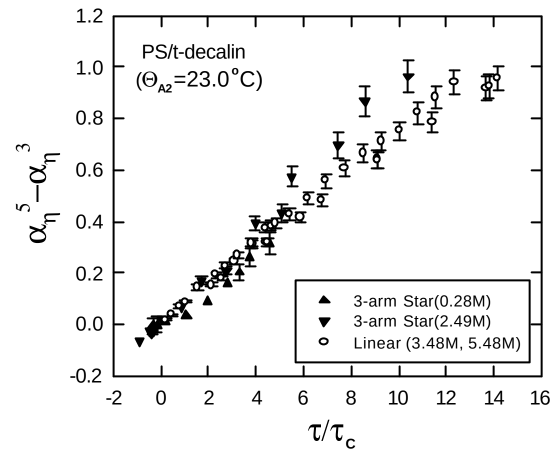


Figure 7. Plots of $\alpha_\eta^5-\alpha_\eta^3$ as a function of t/t_C in the systems of 3-arm star and linear PS/t-decalin. Here values of t/t_C parameter were calculated using Θ_{A2}=23.0 ℃.

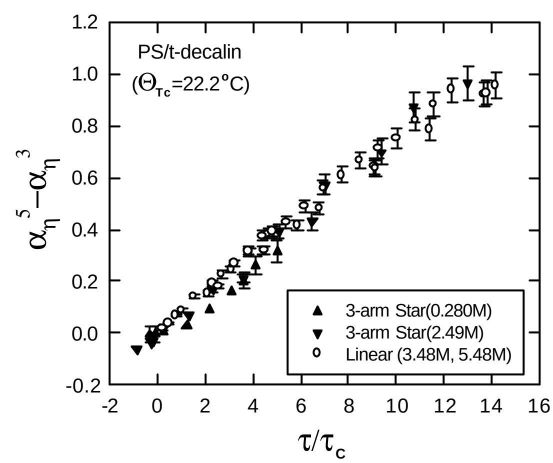


Figure 8. Plots of $\alpha_\eta^5-\alpha_\eta^3$ as a function of t/t_C in the system of 3-arm star and linear PS/t-decalin. Here values of t/t_C parameter were calculated using Θ_{Tc}=22.2 ℃.

는 그들의 $(M_w/R_{G,Li,o}{}^2)^{3/2}$, 별모양 고분자는 그들의 $(M_w/R_{G,Br,o}{}^2)^{3/2}$를 사용하여 도시하여 보았다.

Figure 9에서 볼 수 있듯이 별모양 고분자의 데이터들은 선형 PS 고분자 것과 비교할 때 모두 오른쪽으로 치우쳤음이 관찰되었다. 이는 일반적으로 가지 달린 고분자의 g 값이 1보다 작기 때문에 $(M_w/R_{G,Br,o}{}^2)^{3/2}$, 값이 $(M_w/R_{G,Li,o}{}^2)^{3/2}$보다 훨씬 더 크게 계산되며, 결국은 모든 별모양 고분자의 팽창계수 데이타들을 오른쪽으로 이동하는 효과가 나타난 것으로 추정할 수 있겠다. 그러므로 Figure 10에서는 Benoit 이론에서 제시한 g 파라미터를 척도 상수 안에 도입하지 않고 오히려 선형 PS 고분자의 척도 상수 값을 별모양 PS 고분자에서도 사용하여 도시한 경우이다. 이 경우에 별모양 PS 고분자의 팽창계수는 선형 PBD를 제외한 선형 PS와 선형 PMMA 고분자의 팽창계수와 비교적 좋은 일치를 보여 주고 있다. 즉 이것은 별모양 고분자에서 그 자체의 척도 상수 $(M_w/R_{G,Br,o}{}^2)^{3/2}$를 사용하는 것이 오히려 만능성을 떨어뜨린다는 것을 의미한다. 이러한 이론과 실험 사이의 갈등을 해결할 수 있는 첫번째 설명은 t/t_C 파라미터로 변환시킬 때 g 파라미터 효과가 이미 t_C에 반영되었다고 가정할 수 있다. 이것은 Figure 2에서 보듯이 세팔 별모양 PS의 경우 임계 용액 온도인 T_c의 분자량 의존성이 선형 고분자보다 더 크게 얻어졌으므로 아마도 임계용액온도에서 g 파라미터 효과가 흡수된 것이 아닌가 생각되어 진다. 비록 가능성이 낮지만 또 다른 가정은 Benoit 이론 자체에 문제가 있어, 처음부터 g 파라미터가 식 (5)에 개입되지 않는 것이 오히려 올바른 식이라면, 본 실험의 결과를 설명할 수 있겠다. 다음부터는 만능성 파라미터 계산에 있어서 고분자 사슬의 사슬구조 즉 가지 여부에 무관하게 (적어도 별모양에서는) 항상 선형 고분자의 척도 상수 $M_w/R_{G,Li,o}{}^2$를 사용하여 계산하였다.

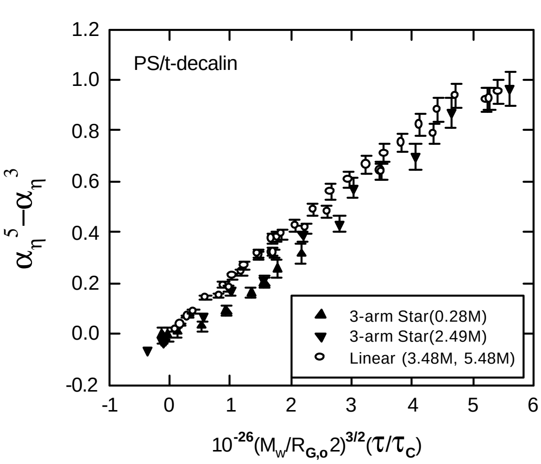


Figure 9. Plots of $\alpha_\eta^5-\alpha_\eta^3$ as a function of $(M_w/R^2_{G,o})^{3/2}$ t/t_C in the systems of 3-arm star and linear PS/t-decalin. Here $M_w/R^2_{G,Br,o}$ and $M_w/R^2_{G,Li,o}$ were used as their scaling constants for star PS polymers and for linear PS samples, respectively.

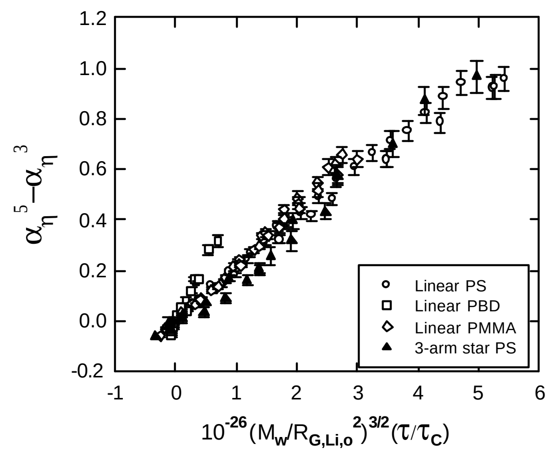


Figure 10. Plots of $\alpha_\eta^5-\alpha_\eta^3$ as a function of $(M_w/R^2_{G,Li,o})^{3/2}$ t/t_C in the systems of linear PS, linear PBD, linear PMMA, and 3-arm star PS. Here the scaling constant of linear PS polymer was used for star PS polymers and their scaling constants were used for other linear polymer samples.

가장 일반적인 만능성 파라미터의 제안. Figure 10의 만능곡선에서 벗어나 있는 PBD 마저 포함시킬 수 있는, 즉 화학구조와 사슬구조가 다른 일반적인 모든 고분자의 경우에도 만능성을 보여줄 것으로 생각되어지는 $(N/R_{G,Li,o}{}^2)^{3/2}$ t/t_C 파라미터를 이용하여 팽창계수를 Figure 11에서 도시하여 보았다. 물론 여기서도 이미 앞서 발표된 논문에서 사용된 $(N/R_o{}^2)^{3/2}$ t/t_C 파라미터와[18-20] 비교하면 교란되지 않은 말단거리 R_o 대신에 선형 고분자의 (별모양 고분자임에도 불구하고) 교란되지 않은 회전반경인 $R_{G,Li,o}$를 사용했다는 점에서 서로 구별된다. Figure 11에서 보듯이 모든 팽창계수 데이타는 하나의 만능곡선 (master curve) 위에 놓이는 것이 다시 한번 확인되었다. 따라서 $(N/R_{G,Li,o}{}^2)^{3/2}$ t/t_C 파라미터는 화학구조 및 사슬구조 (최소한 별모양과 선형)가 다른 모든 고분자 사슬에서 보편적으로 사용될 수 있는 파라미터임이 증명되었다. 이러한 만능 환산 온도 파라미터가 단지 고유점성도 뿐만아니라 동적 광산란에서 측정된 동력학적 반경에서도 적용 가능하다는 것을 보여 주기 위하여 Figure 12에서 α_H를 $(N/R_{G,Li,o}{}^2)^{3/2}$ t/t_C 파라미터에 대하여 도시하여 보았다. 이 그림에서는 Figure 8 또는 Figure 11에

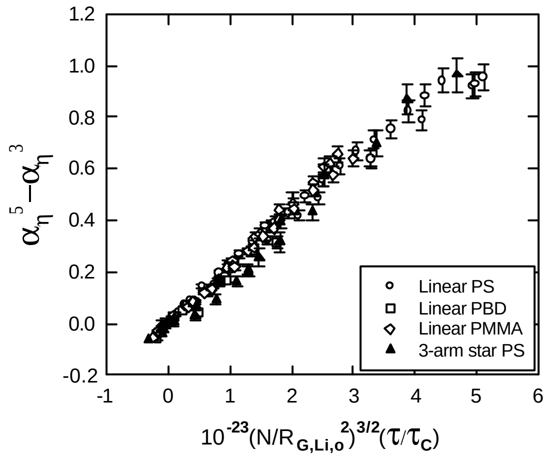


Figure 11. Plots of $\alpha_\eta^5-\alpha_\eta^3$ as a function of $(N/R_{G,Li,o}^2)^{3/2}$ $\boldsymbol{t/t_C}$ in the systems of linear PS, linear PBD, linear PMMA, and 3-arm star PS. Here all calculation in $(N/R_{G,Li,o}^2)^{3/2}$ $\boldsymbol{t/t_C}$ was the same as $(M_w/R_{G,Li,o}^2)^{3/2}$ $\boldsymbol{t/t_C}$ parameter except substitution of molecular weight M_w with the number of monomer in a single chain *N*.

서 나타난 별모양 고분자 팽창계수의 초기단계에서의 약간의 불일치가 전혀 나타나지 않고 전반적으로 매우 좋은 만능성을 보여 주므로 Figure 8과 Figure 11에서의 불일치는 만능파라미터의 문제는 아니라고 볼 수 있겠다.

5. 결론

1) 별모양 가지 달린 고분자에서도 분자량이 서로 다를 경우, 팽창계수는 단순히 $\tau M_w^{1/2}$ 만으로도 척도화 시킬 수 있었다. 그러나 화학구조는 같으나 사슬구조가 다른 별모양 고분자를 모든 선형 고분자들의 만능곡선에 일치시키기 위하여서는 이론에서 예측하였듯이 가지 달린 고분자의 교란되지 않은 회전 반경 $R_{G,Br,o}$이 포함된 $(N/R_{G,Br,o}{}^2)^{3/2}$ $\boldsymbol{t/t_C}$가 아니라 오히려 선형 고분자의 교란되지 않은 회전 반경이 사용된 $(N/R_{G,Lr,o}{}^2)^{3/2}$ $\boldsymbol{t/t_C}$ 파라미터가 사용되어야 한다는 것이 관찰되었다.

2) 이러한 사실은 점성도의 팽창이나, 유체역학적 반경의 팽창에서 모두에서 발견되었고, 선형 고분자의 교란되지 않은 반경이 사용되는 이유는 $\boldsymbol{t/t_C}$ 부분에서 이미 고분자의 가지 달린 효과를 내포하고 있는 것으로 추측된다. 즉 가지 달린 고분자의 임계용액온도가 같은 분자량의 선형 고분자의 임계 온도보다 더 급격히 Θ 온도로부터 멀어지는 현상의 관찰이 위의 사실을 설명해 주고 있다. 그러나 보다 더 정확한 판단을 위하여서는 분자량이 다른 세팔 별모양 PS 고분자와 팔의 수가 보다 많은 별모양 고분자들의 추가 실험이 필요하다.

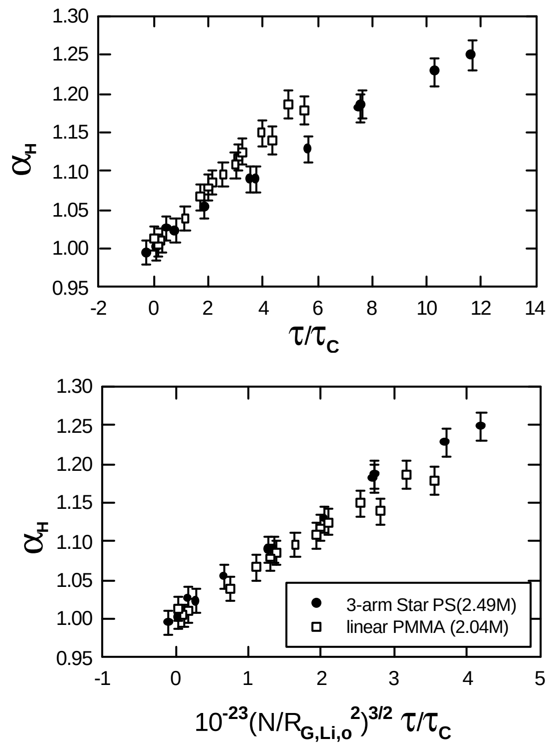


Figure 12. Plots of the expansion factor of hydrodynamic radius, $\boldsymbol{\alpha_H}$ as a function of $\boldsymbol{t/t_C}$ and $(N/R_{G,Li,o}^2)^{3/2}$ $\boldsymbol{t/t_C}$ in the systems of 3-arm star PS and linear PMMA.

3) 세팔 별모양 PS/t-decalin 계에서의 고유점성도 팽창계수 α_η의 온도에 따른 변화는 거의 α_H의 변화와 거의 일치하는 것으로 나타났고, 이와 유사한 사실은 이미 발표된 PMMA/*n*-butyl chloride 계에서도[20] 관찰한 바가 있다. 위의 결과는 $\alpha_\eta^3=\alpha_S^2\alpha_H$ 일 것이라는 Weill 이론과는[30] 상당히 차이를 보여 주고 있으나, 고유점성도는 유체역학적 특성이 매우 강하게 나타나는 물리량이라는 것을 고려하면 당연한 결과일 수도 있다.

감사의 글 : 본 연구는 2001년도 한국학술진흥재단의 선도연구자 지원사업비에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

References

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. P.-G. de Gennes, *J. Phys. Lett.*, **36**, L55 (1975); **39**, L299, (1978).
5. I. C. Sanchez, *Macromolecules,* **18**, 1487 (1978); **21**, 2123 (1982).
6. B. Farnoux, F. Boue, J. P. Cotton, M. Daoud, G. Jannink, M. Nierlich, and P.-G. de Gennes, *J. Phys. Fr.*, **39**, 77 (1978).
7. A. Z. Ackasu, and C. C. Han, *Macromolecules*, **12**, 276 (1979).
8. A. Z. Ackasu, M. Benmouna, and S. Alkhafaji, *Macromolecules,* **14**, 177 (1981).
9. J. Francois, T. Schwartz, and G. Weill, *Macromolecules,* **13**, 564 (1980).
10. Y. Oono and M. Kohmoto, *J. Chem. Phys.,* **78**, 520 (1983).
11. J. F. Douglas and K. F. Freed, *Macromolecules*, **17**, 7300 (1984).
12. J. F. Douglas and K. F. Freed, *Macromolecules*, **17**, 2344 (1984).
13. J. F. Douglas, J. Roovers, and K. F. Freed, *Macromolecules*, **23**, 4168 (1990).
14, A. Dondos, *Polymer,* **33**, 4375 (1992).
15. A. Dondos, *Macromolecules,* **26**, 3966 (1993).
16. I. H. Park, J.-H. Kim, and T. Chang, *Macromolecules,* **25**, 7300 (1992).
17. I. H. Park, *Macromolecules*, **27**, 5517 (1994).
18. I. H. Park, *Macromolecules*, **31**, 3142 (1998).
19. I. H. Park and M. J. Kim, *Polymer(Korea),* **22**, 121 (1998).
20. M. J. Kim and I. H. Park, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **22**, 1255 (2001).
21. F. Candau, P. Rempp, and H. Benoit, *Macromolecules*, **5**, 627 (1972).
22. M. B. Huglin, (ed.), *Light Scattering from Polymer Solutions*, Academic Press, New York, 1972.
23. W. Brown, (ed.), *Dynamic Light Scattering: The Method and Some Applications*, Claredon Press, Oxford, 1993.
24. A. R. Shultz, *J. Am. Chem. Soc.,* **76**, 3422 (1954).
25. B. Chu and Z. Wang, *Macromolecules,* **21**, 2283 (1988).
26. K. Q. Xia, X. Q. An, and W. G. Shen, *J. Chem. Phys.*, **105**, 6018 (1996).
27. J. F. Douglas and K. F. Freed, *Macromolecules,* **17**, 1854 2354 (1984).
28. J. G. Kirkwood and J. Riseman, *J. Chem. Phys.*, **16**, 565 (1948).
29. B. H. Zimm, *J. Chem. Phys*., **24**, 269 (1956).
30. G. Weill and des Cloizeaux *J. Phys. (Paris),* **40**, 99 (1979).