

## 폴리(비닐 아세테이트)/디메틸설폭사이드 계에서 동적 광산란법에 의한 탐침입자의 배제층 연구

전국진 · 장진호\* · 박일현†

금오공과대학교 고분자공학과, \*금오공과대학교 소재디자인공학과  
(2014년 6월 20일 접수, 2014년 9월 26일 수정, 2014년 10월 1일 채택)

## Studies on Depletion Layer of Probe Particles in the System of Poly(vinyl acetate)/Dimethyl Sulfoxide by Dynamic Light Scattering

Guk Jin Jeon, Jinho Jang\*, and Il Hyun Park†

Department of Polymer Science and Engineering, Kumoh National Institute of Technology, Gumi, Kyungbuk 730-701, Korea

\*Department of Materials Design Engineering, Kumoh National Institute of Technology, Gumi, Kyungbuk 730-701, Korea

(Received June 20, 2014; Revised September 26, 2014; Accepted October 1, 2014)

**초록:** 고분자와 용매의 굴절률이 서로 일치되어 자체 산란광의 세기가 극소화된 시스템인 폴리(비닐 아세테이트) (PVAc)/디메틸설폭사이드(DMSO) 계에 폴리스티렌 라텍스 탐침입자(표시 직경 200 nm)를 소량 첨가한 뒤 동적 광산란법으로 용액의 PVAc 농도에 대한 입자의 확산 거동을 정밀하게 조사하였다. 구형 입자의 확산확산계수의 농도 의존성은 확산농도  $C[\eta]$ 의 신장지수함수로 분석할 수 있었고, 묽은 농도에서는 배제층의 두께가 일정하게 유지되었으나 초기 준희박 농도인  $1 \leq C[\eta] \leq 2.5$  범위에서는 배제층의 사슬농도 의존지수가 -0.8로써 이론적 계산치 -0.85와 일치하였다. 그러나 보다 높은 농도에서는 배제층의 두께가 이론적 예측보다 급속히 감소하는 현상 또한 관찰되었으며, 그 원인은 인접한 탐침 입자들 사이에 존재하는 Oosawa 인력 때문인 것으로 설명할 수 있었다.

**Abstract:** In the system of poly(vinyl alcohol) (PVA)/dimethyl sulfoxide, the refractive index of polymer was very well matched to that of solvent and thus its scattered intensity could be minimized. After adding small amount of polystyrene latex particle (nominal diameter 200 nm), diffusion behavior of only probe particle was investigated against the concentration of polymer matrix by means of dynamic light scattering. The polymer concentration dependence of its reduced diffusion coefficient was able to be analysed with the stretched exponential function of the reduced concentration  $C[\eta]$ . In very dilute concentration regime, the depletion layer kept constant but at the early semi-dilute regime of  $1 \leq C[\eta] \leq 2.5$ , the concentration-dependent exponent of depletion layer  $\delta$  was appeared to be -0.8 which was very close to theoretical one of -0.85. However it was also observed at the higher concentration that its layer thickness decreased more abruptly than theoretical expectation and this phenomenon was ascribed to Oosawa type attractive interaction between adjacent latex particles.

**Keywords:** light scattering, refractive-index matching, depletion layer, semi-dilute, Oosawa interaction.

## 서 론

고분자 용액 매트릭스에 기능성 입자들이 분산되어 있는 경우, 매트릭스를 구성하는 사슬의 분자량, 농도, 및 구조 등을 조절함으로써 기능성 입자들의 확산운동을 용이하게 조절할 수 있기 때문에 이 주제는 산업적으로<sup>1</sup> 또 생체학적으로<sup>2</sup> 매우 중요하며, 이론적으로도 입자 크기와 고분자 용액의 상관거리(correlation length:  $\xi$ )와의 비, 입자 표면에서의 사슬

흡착, 또는 입자 표면으로부터의 사슬의 배제와 같은 다양한 상호작용 관점에서도 연구가 활발히 진행되고 있다. 특히 고분자 사슬과 입자간의 상호작용은 탐침입자의 운동을 결정하는데 매우 중요한 역할을 담당한다. 만약 사슬과 입자 사이에 화학결합 또는 강한 인력이 존재하면 입자 표면에 고분자 사슬들이 흡착하지만,<sup>1,3-8</sup> 일반적인 경우에는 고분자 사슬이 입자 표면으로부터 일정거리 밖으로 배제되는 것이 일상적이다. 사슬들이 입자 표면에서 일정 거리 밖으로 배제될 경우, 이 특성거리를 사슬 배제층(depletion layer)으로 정의하며<sup>4,9,10</sup> 이러한 배제층이 클수록 입자의 확산운동은 예측보다 빨라질 것이다. 본 연구에서 다룰 주제는 첨가된 입자가 사슬 크기

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: ilhyun@kumoh.ac.kr

©2015 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

보다 훨씬 큰 경우에, 배제층은 입자 운동에 어떠한 역할을 하며, 이 효과를 실험적으로 측정하여 기존의 이론식과 검토하여 보고자 한다. 실제 예로 고분자 용액에 분산되어 있는 도료용 입자 시스템과 유사하며, 앞에서 언급한 배제층을 조절함으로써 입자의 분산 안정성을 대폭 높일 수 있고, 콜로이드 입자의 응집 및 상분리 현상을 상당 기간 지연시킬 수 있겠다.

입자 주위에 형성된 사슬 배제층에 대한 이론적인 검토는 초기에 Oosawa와<sup>11,12</sup> Vrij에<sup>13</sup> 의하여 이루어졌다. 그 후 실험들의 결과로 배제층의 존재가 입증되었고,<sup>10,14-18</sup> 본 연구실에서도 폴리(비닐 알코올) 용액 상에서 구형 탐침 입자의 확산 운동과 사슬의 배제층 사이에 어떠한 관계가 있는지를 실험적으로 조사하였다.<sup>19</sup> 실제 열역학 관점에서 배제층 형성을 간단히 설명하면 다음과 같다. 만약 용액에 존재하는 고분자 사슬을 강제입자 표면으로 계속 접근시키면 고분자 사슬 형태(conformation)는 코일(coil)에서 평평한(flat) 형태로 변화가 일어나야 하므로, 이 과정은 엔트로피 감소를 수반시켜 사슬의 Gibbs 에너지는 증가하게 된다. 따라서 사슬 끝이 입자 표면에 도달하는 순간, 더 이상의 표면으로의 접근은 열역학적으로 불리하므로, 이 특정적 위치 이하에서는 고분자의 농도가 점차로 감소하게 되어 사슬 배제층이라 일컫게 된다. 최근 Feeler,<sup>14</sup> Tuinier<sup>17,18</sup> 및 Vincent<sup>20,21</sup> 등에 의하면, 배제층의 두께는 (i) 매우 묽은 농도에서는 농도와 무관하게 사슬의 회전반경(radius of gyration)의 크기와 같으며, (ii) 겹침농도(overlap concentration:  $C^*$ )이상의 준희박용액에서는 고분자 용액의 상관거리(correlation length:  $\xi$ )와 밀접하게 연관되어 있다고 보고하였다. 또한 고분자 용액 속에서 입자가 확산할 때 사슬 배제층때문에 입자 주위에 낮아진 점성도를 유효점성도(effective viscosity:  $\eta_{eff}$ ) 또는 미시점성도(microviscosity)라 명명하며, 이 값은 일반적인 점도계로 측정한 고분자 용액의 점성도(bulk viscosity:  $\eta_{bulk}$ )보다 항상 작게 얻어진다. 위의 두 종류의 점성도들의 상대적 비로부터 배제층의 두께를 계산할 수 있는 이론식이 최근에 Vincent에 의해 보고되었다.<sup>20,21</sup> 여기서 입자의 유효점성도  $\eta_{eff}$ 는 Stokes-Einstein 식 (1)을 사용하여 입자의 반경  $R$ , 및 용액 내에서의 확산계수  $D$ 로부터 쉽게 구할 수 있다.

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta_{eff}R} \quad (\text{Stokes-Einstein Eqn.}) \quad (1)$$

위식에서  $k_B$ 와  $T$ 는 Boltzmann 상수와 용액의 절대온도를 각각 의미한다. 이러한 사슬 배제층에 관한 현재까지의 연구들은 주로 고분자를 수용액에 녹인 뒤 PS 탐침입자를 첨가하여 연구하였으나 물의 굴절률은 고분자의 굴절률보다 매우 작아 고분자 사슬 자체의 산란광 세기를 무시할 수 없으므로 많은 연구들이 주로 묽은 고분자 농도에서 많은 실험을 하였고, 최근에 Lee 등은 새로운 중성자 반사법(neutron reflectivity)

을 사용하여 폴리스티렌 고분자의 배제층이 농도에 어떻게 의존하는가를 측정 보고하였다.<sup>22</sup>

최근 본 연구실에서는 수용액계 사용 대신 고분자 굴절률과 상당히 접근한 폴리(비닐 알코올)(poly(vinyl alcohol): PVA)/디메틸설폭사이드(dimethyl sulfoxide: DMSO)계를 사용하여 폴리스티렌 라텍스(polystyrene latex) 입자의 확산계수 및 배제층을 조사하였다.<sup>19</sup> 위의 PVA/DMSO계의 농도에 따른 굴절률 변화율인  $dn/dC$ 는 대략 0.053 mL/g으로써 물의 경우보다 대폭 낮추었어도 아직도 PVA의 산란광 세기를 원하는 수준까지 제거시키지는 못하였다. 그러므로 준희박 용액의 높은 농도에서는 고분자 사슬의 확산 모드와 입자의 확산 모드가 커플링되어 함께 나타났으므로 이에 대한 분리 및 제거 과정이 수반되어 불편하였고, 데이터 해석에도 세심한 주의가 필요하였다.

그러나 이번 연구에서는 고분자와 용매간의 굴절률이 거의 완벽하게 일치하는 새로운 용액 매트릭스로서 폴리(비닐 아세테이트)(PVAc)/DMSO 시스템을 찾아내어 준희박 농도에서도 사슬에 의한 산란광 세기를 순수 용매의 산란광 세기 수준까지 낮출 수 있었다. 이러한 시스템에서는 폴리스티렌 라텍스 구형 탐침입자를 최소량만 넣어도 탐침입자의 순수한 산란광이 얻어지므로, 실험 결과 분석이 용이하게 이루어질 수 있었다. 그리고 지난 실험에서는 PVA 시료의 분산도가  $M_w/M_n \sim 2$  정도이었으나, 본 실험에서는 PVAc를 분별분리(fractionation)하여  $M_w/M_n \sim 1.5$  수준으로 낮추었다. 따라서 보다 향상된 실험 조건에서 농도 변화에 따른 배제층의 두께 측정 실험을 하고, 이 결과를 이론과 비교 검토하는 것이 본 연구의 목적이 되겠다.

## 이론적 고찰

**구형 입자 표면 부근에서의 사슬농도 및 점성도 분포.** 고분자 사슬들의 사슬 형태(conformation)에 변화가 일어날 때까지 입자의 표면으로 접근해 간다면, 그 과정은 Gibbs 에너지 관점에서 비우호적 과정이다. 그 결과 고분자 사슬의 농도는 입자 표면으로 접근할수록 점차 낮아지므로 이 특성거리를 사슬 배제층이라 정의하였다. 이러한 사슬 배제층 형성에 대한 Tuinier 이론에 따르면<sup>14</sup> 입자 표면으로부터의 거리  $x$ 에서 반복 단위체의 농도 분포함수  $\rho(x)$ 는 사슬 배제층  $\delta$ 으로 거리를 스케일시킨  $x/\delta$ 의 함수로서 de Gennes의 함수 또는 단순한 지수함수로 표현 가능하다고 알려졌다.<sup>14,19</sup> 따라서 위치에 대한 농도 분포식이 존재한다면 당연히 위치에 따른 점성도 분포식,  $\eta(x)$ 도 존재할 것이며, 이에 대한 식은 최근에 Vincent가 다음과 같이 제안하였다.<sup>9</sup> 그의 이론에 의하면 입자 표면(즉  $x=0$ )에서의 국부적 점성도는 순수한 용매의 점성도  $\eta_0$ 로 되지만, 거리  $x$ 가 배제층 두께  $\delta$ 를 훨씬 넘어서면 본래의 용액점성도  $\eta_{bulk}$ 로 접근함을 식 (2)에서 보

여주고 있다.<sup>23</sup>

$$\eta(x) = \frac{\eta_{\text{bulk}}}{1 + (\eta_{\text{bulk}}/\eta_0 - 1)\exp(-x/\delta)} \quad (2)$$

일반적으로 반경  $R$ 인 구형 입자가 점성도  $\eta_{\text{bulk}}$ 인 유체에서 운동할 때 느끼는 마찰계수  $\zeta$ 는 Stokes 식인  $\zeta = 6\pi\eta_{\text{bulk}}R$ 로 기술되지만, 만약 위에서 언급한 바와 같이 사슬 배제층이 존재하면 구형 입자가 실제로 느끼는 점성도는 유효점성도  $\eta_{\text{eff}}$ 이므로 Stokes 식은 다음과 같이 수정된다. 여기서,  $f_c$ 는  $\eta_{\text{bulk}}$ 에 대한  $\eta_{\text{eff}}$ 의 비를 의미한다.

$$\zeta = 6\pi\eta_{\text{eff}}R = 6\pi\eta_{\text{bulk}}f_cR \quad (3)$$

최근 Vincent 이론에 따르면, 이 보정상수  $f_c$ 는 반지름  $R$ 의 입자 주변의 상대적 점성도 분포식  $f(x) = \eta(x)/\eta_{\text{bulk}}$ 를 적분함으로써 아래와 같이 얻어질 수 있으며,<sup>9</sup> 이 논문에서는 식 (4)를 “Vincent의 점성도-배제층 이론식”으로 명명하였다. 이 식의 의미는 측정 가능한 점성도라는 물리량으로부터 사슬 배제층  $\delta$ 를 계산할 수 있다는 점일 것이다.

$$\frac{\eta_{\text{eff}}}{\eta_{\text{bulk}}} \equiv f_c = \left[ 1 + \frac{2\delta}{R} \left( \frac{\eta_{\text{bulk}}}{\eta_0} - 1 \right) \right] / \left[ 1 + \frac{3\delta}{R} \left( \frac{\eta_{\text{bulk}}}{\eta_0} - 1 \right) \right] \quad (4)$$

**사슬 배제층에 대한 Tuinier 이론.** 구형 입자 주위에 형성된 고분자 사슬 배제층 크기를 Tuinier의 스케일링 이론의 관점에서 살펴보면, 우선 무한 희박농도 조건에서 배제층 두께  $\delta_0$ 는 고분자의 회전반경  $R_G$ 에 비례하지만, 준희박 용액의 농도 영역 대에서는 사슬 얽힘(entanglement)에 의해 형성된 농도 blob 크기 즉 상관거리  $\xi$ 에 비례한다고 보고하였다.<sup>18</sup>

$$\delta_0 \approx R_G \quad (\text{at } C < C^*) \quad (5)$$

$$\delta \approx \xi \quad (\text{at } C > C^*) \quad (6)$$

특히 좋은 용매(good solvent)에서는 준희박 용액의 상관거리가 농도에 대하여  $-3/4$ 의 지수를 갖는 것으로 잘 알려져 있으므로 결국 배제층의 두께도 같은 지수로 스케일링할 것이다.

$$\delta \sim (C/C^*)^{-v(3v-1)} \quad (\text{at } C > C^*) \quad (7)$$

여기서,  $v$ 는 사슬 회전반경의 분자량 의존 지수로서 좋은 용매에서는 0.6으로 잘 알려져 있으므로, 위의 지수 값은 -0.75가 된다.

**사슬 배제층에 대한 Vincent의 실용식(Pragmatic Theory).** 두 개의 평행한 평면 사이에 고분자 사슬들을 위치시켜 놓고, 두 판 사이의 거리를 삼투압(다음의 Oosawa 응집이론에서 자세히 설명됨)으로 계속 좁혀 가면, 어느 특성거리 이하에서는 고분자 사슬들의 변형에 따른 반발력을 느끼게 되므로 결국 삼투압과 평형을 이룰 것이다. 이 때 얻어지는 특성

거리는 앞에서 언급한 고분자 사슬의 배제층의 두께를 의미한다. 또한 이 배제층 두께  $\delta$ 는 고분자 사슬의 농도에 의존하고, 무한 희박농도에서의 배제층은  $\delta_0$ 로 표기하였다. 최근 Vincent는 이러한 힘의 평형을 이용하여 고분자 용액의 농도, 즉 부피 분율  $\phi$ 와 사슬 배제층 두께  $\delta$  사이의 관계식인 식 (8)을 유도하였으며,<sup>21</sup> 본 논문에서는 이를 “Vincent 실용식(pragmatic theory)”으로 명명하였다.

$$\frac{\delta}{\delta_0} - \frac{1}{\delta} = \frac{1}{2v_1} \left( \frac{v_2}{\phi} \right)^{2/3} \left[ \ln(1-\phi) + \phi \left( 1 - \frac{1}{N} \right) + \chi \phi^2 \right] \quad (8)$$

여기서,  $v_1$ 은 용매 하나의 분자부피(molecular volume),  $v_2$ 는 고분자의 비부피(partial specific volume)이며,  $N$ 은 고분자 사슬의 통계학적 반복단위의 개수(즉 Kuhn's segment 개수),  $\chi$ 는 고분자-용매간의 Flory-Huggins  $\chi$  파라미터를 의미한다. 특히 무한 희박용액에서의 배제층  $\delta_0$ 는 사슬의 회전반경으로 근사할 수 있다고, 즉  $\delta_0 \approx R_G$ 로 알려져 있다. 고분자-용매간의 Flory-Huggins  $\chi$  파라미터는 사슬의 회전반경의 팽창인자  $\alpha$ ( $\equiv R_G/R_{G,0}$ )와 식 (9)를 이용하면 용이하게 계산 가능하다. 여기서,  $R_{G,0}$ 는 교란되지 않은 상태 즉 Flory theta 온도 조건에서의 회전반경을 의미한다.

$$\alpha^5 - \alpha^3 = (1 - 2\chi)(M/M_0)^{1/2} (C_\infty/6)^{-3/2} \quad (9)$$

$M$ 과  $M_0$ 은 각각 고분자의 분자량, 반복단위 단량체의 분자량을 의미하며,  $C_\infty$ 는 특성비로서 고분자 사슬의 고유상수이다.

**고분자 용액에서 구형 입자의 Oosawa 응집 이론.** Oosawa는 그의 논문에서<sup>11,12</sup> 고분자의 용액 안에 분산되어 있는 거대 구형 입자들은 고분자 사슬 때문에 응집 현상이 일어날 수 있음을 이론적으로 밝혔다. 그의 이론에 따르면 브라운 운동을 하는 입자 하나가 다른 입자에 접근하여 각자의 배제층 영역이 서로 겹쳐지면 두 입자 사이에는 인력이 발생하여 응집 현상으로 이어진다고 발표하였다. 즉, 배제층이 겹쳐진 영역과 그 바깥 영역은 마치 삼투압 실험에서 반투과성 막을 경계로 용매와 고분자 용액이 서로 분리되어 있는 경우와 물리적으로 동일하여 삼투압이 발생하며, 이 삼투압은 궁극적으로 구형 입자들을 서로 끌어당기는 인력으로 작용한다는 것이 Oosawa의 핵심 이론이다.<sup>11</sup> 이러한 인력의 크기가 열운동에 의한 입자 분산력보다 클 때 입자들은 응집현상을 일으키게 된다. 즉 배제층 겹침 영역(즉 용매만 존재하는 영역)에 있는 용매 분자들이 고분자 용액 영역으로 빠져나가려는 강한 삼투압이 응집현상의 구동력(driving force) 역할을 하는 것이다. 결론적으로 (i) 고분자 농도가 진할수록 삼투압은 더욱 커질 것이며, (ii) 용액 안에 존재하는 구형 입자의 수밀도(number density)가 많을수록 상호 접근의 기회가 많아지므로, 이러한 응집현상은 보다 쉽게 발생할 것이다.

실 험

$$D = \lim_{q \rightarrow 0} \langle \Gamma \rangle / q^2 \tag{11}$$

**시약 및 재료.** 표기 분자량이 500000 g/mol인 폴리(비닐 아세테이트)(poly(vinyl acetate), PVAc)는 Aldrich(Cat# 387932)에서 구입하였으며, 디메틸설폭사이드(dimethyl sulfoxide: DMSO) 용매도 Aldrich(No. 34869)에서 구입하여 추가적인 정제없이 사용하였다. 200 nm의 폴리스티렌(PS) 라텍스 입자는 Duke Scientific(No. 3200A)에서 구입하였으며, 이 입자의 정확한 직경은 동적 광산란으로 25 °C, DMSO 용매에서 측정된 결과 204.8 nm로 나왔고, 이 값을 실제 계산에는 이 값을 사용하였지만, 본문에서 언급할 때에는 간단히 200 nm 입자로 표기하였다. PVAc/DMSO 매트릭스 용액 내에서 이 탐침입자의 농도는 대략 1.5 µg/mL 수준을 유지하였다.

**광산란법.** 광산란 기기는 광원으로 파장 λ<sub>0</sub>=514.5 nm의 Ar 이온레이저를 사용하였고, goniometer는 실험실 자체 제작한 것이며, 사용된 PVAc 시료들의 무게평균 분자량 M<sub>w</sub>와 회전반경 R<sub>G</sub>는 다음과 같은 Zimm 관계식으로 분석하였다.<sup>24,25</sup>

$$\frac{HC}{R_{VV}} = \frac{1}{M_w} \left( 1 + \frac{1}{3} R_G^2 q^2 \right) + 2A_2 C \dots \text{ (Zimm plot eqn.)} \tag{10}$$

여기서, H는 광학상수로서 4π<sup>2</sup>n<sup>2</sup>(dn/dC)<sup>2</sup>/N<sub>A</sub>λ<sub>0</sub><sup>4</sup>이며, R<sub>VV</sub>는 입사광과 산란광이 모두 수직 편광 조건에서 고분자 용액의 산란광 세기인 Rayleigh 비 값이며, q는 산란벡터의 크기로서 4πsin(θ/2)/λ<sub>0</sub>로서 주어진다. A<sub>2</sub>는 2차 비리알 계수로서 고분자 사슬과 용매간의 상호작용을 알려주며, 회전반경 R<sub>G</sub>는 무한 희박용액 조건하에서 q<sup>2</sup>에 대한 기울기 값으로부터 계산된다.

동적 광산란에서는 디지털 상관기로부터 직접 측정되는 산란광세기 I(t)의 시간 상관함수(time correlation function: TCF)인 g<sup>(2)</sup>(τ)(=⟨I(t)I(t+τ)⟩)를 전기장 E(t)의 시간상관함수인 g<sup>(1)</sup>(τ)(=⟨E(t)E(t+τ)⟩)로 변환시킨 뒤, CONTIN 분석법을 이용하여 지수함수들의 합으로 분석할 수 있으며, 이때 특성선폭(characteristic linewidth) I의 분포도인 G(I)가 얻어진다.<sup>26</sup> 그러나 일반적으로 확산계수 D는 z-평균 특성선폭 ⟨I⟩를 q<sup>2</sup>에 대하여 도식한 뒤 식 (11)을 이용하여 초기 기울기로부터 얻어진다. 이렇게 희박용액에서 얻은 확산계수 D로부터 Stokes-Einstein 식 (1)을 이용하여 동력학적 유효반경(hydrodynamic radius, R<sub>H</sub>)을 구할 수 있다.<sup>26</sup>

실제 동적 광산란은 온도 25 °C에서 산란각도 범위 최소 30°에서 최대 90° 사이에서 5개의 산란 각도를 선택하였으며, 또 주어진 산란각도에서 하나의 TCF를 얻기 위한 실험시간(duration time)은 평균 ~10분 정도 사용하였다.

**점성도 측정.** 모세관 점도계를 이용하여 순수 용매 벤젠의 온도를 20~50 °C까지 변화시켜가면서 흐름시간 t<sub>f</sub>를 측정하였다. 해당 온도에서의 용매의 점성도 η와 밀도 d의 문헌 값을 찾은 뒤, 관계식 η/d = at<sub>f</sub> + b/t<sub>f</sub>을 이용하여 모세관 점도계의 기기상수 a와 b를 결정하였다. 온도 25 °C에서의 PVAc/DMSO 묽은 용액의 점성도를 환원점성도(reduced viscosity: η<sub>red</sub> ≡ η<sub>sp</sub>/C = (η - η<sub>0</sub>)/(η<sub>0</sub>C))로 변환시킨 뒤 Huggins 식을 이용하여 고유점성도를 얻었다. 여기서, η와 η<sub>0</sub>는 각각 용액의 점성도 및 용매의 점성도를 의미하며, 이와 같은 방법으로 얻은 시료의 고유점성도 값들은 Table 1에서 보여주고 있다.

PVAc/DMSO계의 준희박 용액의 점성도는 cone-and-plate 타입의 Brookfield 점도계(Model:LVDV-II+PCP)로 Newtonian 영역에서 측정하였다. 그리고 묽은 농도 용액에서 Brookfield 점도계로 측정된 점성도 값과 모세관 점도계로 얻은 점성도 값을 상호 일치시킴으로써 Brookfield 점도계를 보다 정확히 보정할 수 있었다.

**분별분리 및 PVAc 시료 특성분석.** Aldrich사의 표기 분자량 M-500000 g/mol의 PVAc 시료는 분산도(M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>~2.3)가 높아 본 실험에 적합하지 못하기 때문에 분별분리(fractionation)를 실시하여 분산도를 낮추었다. 분별과정은 좋은 용매로 PVAc/메탄올 5 wt% 용액을 만든 뒤, 비용매인 물을 서서히 첨가함으로써 높은 분자량의 PVAc를 침전으로 가라앉힌 뒤 이를 회수/건조시켜 다시 메탄올에 녹인 뒤 재차 물을 가하면서 분산도가 낮고, 분자량이 높은 PVAc를 침전물로 얻어내는 연속 용액분별법(successive solution fractionation)을 택하였다.<sup>27</sup> 이와 같은 방법으로 분자량이 가장 높은 시료(code: F3D3)를 광산란 분석한 결과 무게평균 분자량이 970000 g/mol 됨을 Figure 1에서 보여주고 있다. 이와 같이 분별분리한 시료들의 분자량 및 분자량 분포도를 광산란법 및 GPC(Model: Waters E 2695, Column model: Waters Styragel HR 3, 4, 5E)로 분석한 결과를 Table 1에 실었다. 참고로 시

Table 1. Characteristic Molecular Properties of Poly(Vinyl Acetate) Samples

Sample code	M <sub>w</sub> (g/mol)	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> (by GPC)	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> (by LS)	[η] (mL/g) (DMSO)	[η] (mL/g) (Methanol)	R <sub>G</sub> (nm)	R <sub>H</sub> (nm)
Original	549000	2.35	2.08	na*	na	na	na
F3D3	970000	1.46	1.49	195	123	34.3	27.2
F2DU	384000	1.37	1.50	113	70	18.4	13.4
F2UD	234000	1.42	1.37	84	52	18.0	13.0

\*na: non-available.

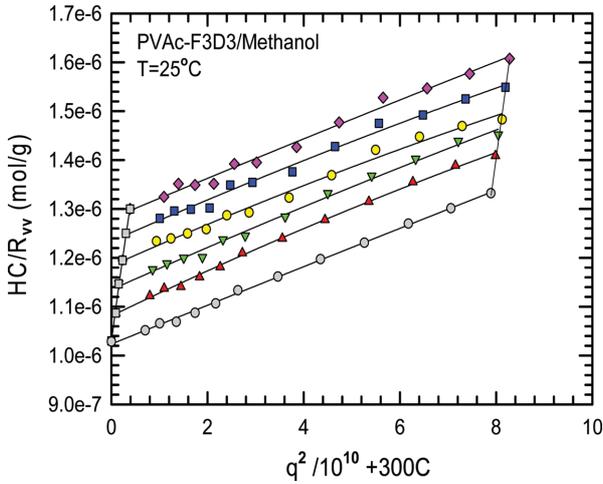


Figure 1. Zimm plot of F3D3-PVAc sample.

료 코드명에서 사용된 F 문자와 숫자는 실행한 분별 분리한 횟수를 뜻하며, 다음에 나오는 영문자 D(down) 또는 U(up)는 아래 침전용액 또는 위의 맑은 용액을 각각 의미한다. 예로서, F2DU는 2번 연속 분별분리를 실시하였고, 첫 번째 분별분리의 아래 침전(D 의미)을 다시 녹여 용액을 만든 후, 두 번째 분별분리에서는 위의 맑은 용액(U 의미)에서 채취된 시료임을 의미한다. PVAc 시료들을 정적, 동적 광산란법으로 메탄올에서 분석한 사슬 특성인 회전반경  $R_G$ , 동력학적 반경  $R_H$  값들을 Table 1에 기록하였다. 참고로 PVAc 고분자는 DMSO 용매에서는 산란광이 거의 없어 측정이 불가능하므로 분자량 및 반경( $R_G$  및  $R_H$ ) 등은 25 °C 메탄올 용액에서 측정하였다.

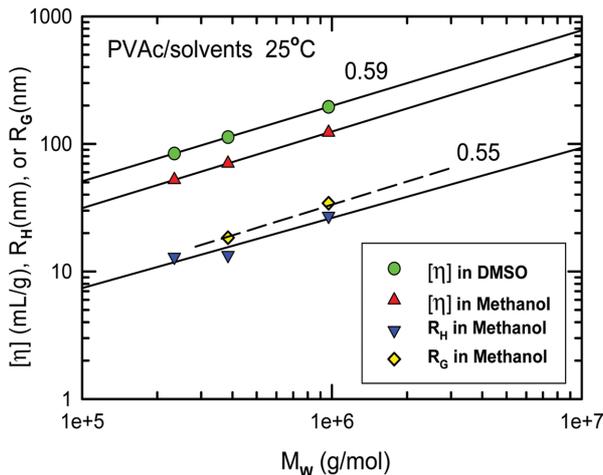


Figure 2. Intrinsic viscosity  $[\eta]$ , hydrodynamic radius  $R_H$  and radius of gyration  $R_G$  against the molecular weight of three polymer samples of F3D3, F2DU and F2UD. Light scattering measurement had been only done at methanol because of its too weak scattering intensity in dimethyl sulfoxide (DMSO) solution.

이렇게 얻은 PVAc 고분자 시료들의 모든 분자특성 값들을 분자량에 대하여 이중 로그로 도시한 것이 Figure 2이며, 아래와 같은 상호 관계식들로 정리하였다.

$$[\eta]=5.59 \times 10^{-2} M_w^{0.59} \text{ (at DMSO) (Mark-Houwink eqn.) (12)}$$

$$[\eta]=3.14 \times 10^{-2} M_w^{0.60} \text{ (at Methanol) (Mark-Houwink eqn.) (13)}$$

$$R_H=1.31 \times 10^{-2} M_w^{0.55} \text{ (at Methanol) (14)}$$

$$R_G=2.00 \times 10^{-2} M_w^{0.55} \text{ (at Methanol) (15)}$$

여기서, DMSO 및 메탄올은 모두 PVAc에 대하여 같은 수준의 좋은 용매로서 고유점성도의 지수는 0.59~0.60을 보여주고 있고, PVAc의 반경( $R_G$  및  $R_H$ )은 분자량에 대하여 지수 0.55로 스케일링됨을 Figure 2에서 보여주고 있다.

**PVAc의 가지달린 정도 조사.** PVAc는 중합방법에 따라 멋대로 가지달린 구조(randomly branched structure)로도 얻어질 수 있다. 따라서 본 실험에 사용된 PVAc의 구조를 알기 위하여 PVAc F3D3 시료를  $CDCl_3$  용매에 녹인 뒤  $C^{13}$  NMR (Bruckner 500 MHz)로 조사하여 보았다. Britton 등에 의하면, PVAc의 가지달린 정도(degree of branching)는 식 (16)으로 얻어진다고 보고하였다.<sup>28</sup>

$$\text{mol\% of branches} = \frac{100 \times 0.8 \times I_{60-62}}{0.5 [I_{24-74} - 0.2 \times I_{60-62}]} \text{ (16)}$$

여기서,  $I_{60-62}$ 는 NMR 스펙트럼에서 화학적 이동(chemical shift) 위치 60~62 ppm 사이에 존재하는 피크의 세기(즉 면적)로서, 이것은 가지점(branching point)의 존재를 알려주는 지표 역할을 한다고 알려졌다. Figure 3에서 보여준 F3D3의  $C^{13}$  NMR 스펙트럼을 조사한 결과 이 영역대에는 피크가 없으며

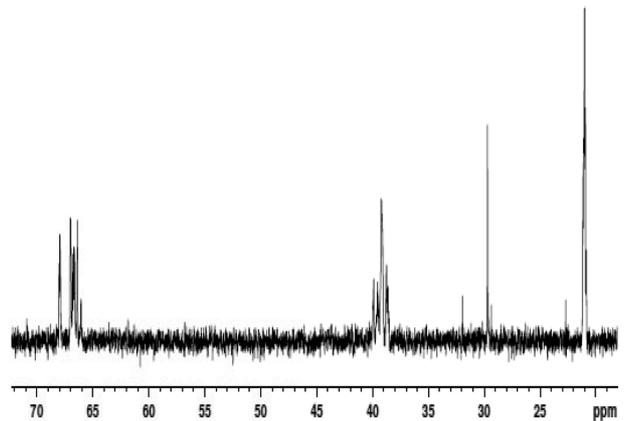


Figure 3.  $^{13}C$  NMR spectrum for samples of F3D3-PVAc/ $CDCl_3$ . Here the peak assignments of  $^{13}C$  NMR spectrum of PVAc are following:  $\delta_c=21.2$  for acetated  $CH_3$ ;  $\delta_c=29.5\sim 32.0$  for inverted  $CH_2$  + side-chain branch  $\beta-CH_2$ ;  $\delta_c=39.0\sim 41.5$  main chain  $CH_2$ ;  $\delta_c=65.5\sim 70.0$  main chain  $CH$ .<sup>28</sup>

로 실험에 사용된 시료는 완전한 선형 고분자임을 알 수 있었다.

**PVAc/DMSO/Probe 용액 제조.** 높은 점성도의 준희박(semi-dilute) PVAc/DMSO 용액을 필터하기 위하여 일상적으로 사용하는 멤브레인 필터대신 보다 유량(flow rate)이 큰 미세 유리섬유 필터(glass microfibre filter; pore size=0.45 μm, Whatman, Cat. No. 6902-2504)로 20분간 연속 필터하므로써 먼지가 제거된 시료를 얻을 수 있었다. 이 시료에 소량의 라텍스 탐침입자의 첨가는 다음과 같이 실시하였다. 본래의 1 wt% 라텍스 모액의 수용액을 먼지가 제거된 DMSO 용매로 40배 묽힘으로써 2.5×10<sup>-2</sup> wt% 라텍스 DMSO 용액을 얻은 후, 먼지가 제거된 4 mL 정도의 고분자 용액(7 mL 바이알 안에 들어 있음)에 상기 라텍스 용액 25 μL를 첨가하여 최종 탐침입자의 농도는 대략 1.5×10<sup>-4</sup> wt% 수준으로 유지할 수 있었다. 미량의 수분 첨가에 따른 PVAc/DMSO 매트릭스 용액 농도의 변화는 무시할 수 있었으며, 라텍스 탐침입자가 첨가된 광산란 시료는 다시 50 °C 오븐에서 6시간 이상 방치함으로써 라텍스 입자 표면에 소량 남아 있을 수 있는 물마저도 완전히 매트릭스 즉 DMSO 용액 안으로 빠져 나가도록 하였다.

### 결과 및 토론

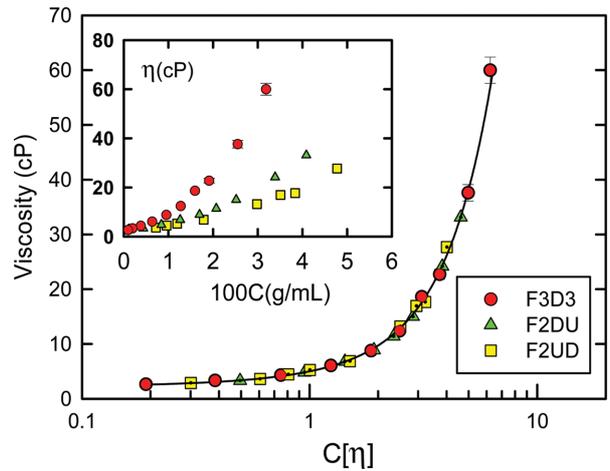
**PVAc/DMSO계의 용액 점성도 분석.** 배제층의 두께는 실제 고분자용액의 거시적인 용액점성도  $\eta_{bulk}$ 와 탐침입자의 동적 확산운동으로부터 측정된 유효점성도  $\eta_{eff}$ 를 서로 비교함으로써 얻어지므로, 우선 용액점성도의 농도 의존성에 대한 분석은 필수적이다. 일정 온도에서 용액점성도  $\eta_{bulk}$ 는 분자량  $M_w$  및 농도  $C$ 의 함수로서 이에 대한 다양한 실험식들이 제안되었으나, 본 논문에서는 Kulicke-Keniewske 식을 사용하였다. 우선  $1/[\eta]$ 를 겹침농도  $C^*$ 로 사용하여 농도  $C$ 를 환산농도  $C[\eta]$ 로 변환하면 Kulicke-Keniewske 식은 다음과 같다.<sup>29,30</sup>

$$\eta/\eta_0 = 1 + C[\eta] + a(C[\eta])^2 + b(C[\eta])^m \quad (17)$$

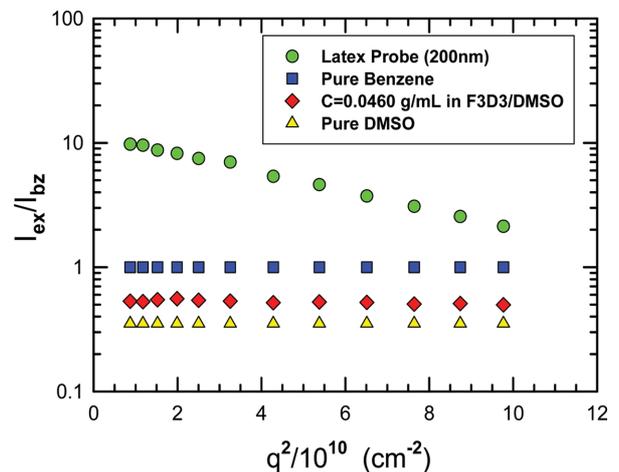
Figure 4에서는 3종류의 PVAc 시료를 DMSO 용매에 녹였을 때 농도에 따른 점성도의 변화를 보여 주고 있다. 분자량이 가장 큰 시료인 F3D3가 같은 농도 조건에서 가장 큰 점성도를 나타낸 것은 당연한 결과이며, 환산농도  $C[\eta]$ 로 변환한 뒤 점성도를 다시 도시하면 모든 데이터들이 만능곡선 위에 놓여졌다.

$$\eta = 2.165[1 + C[\eta] + 2.879 \times 10^{-9}(C[\eta])^2 + 0.3156(C[\eta])^{2.244}] \quad (at C[\eta] > 0.1) \quad (18)$$

**PVAc/DMSO의 산란세기.** 고분자 굴절률과 용매의 굴절률을 근접시켜 고분자 사슬로부터 나오는 산란광의 세기를 최



**Figure 4.** Bulk solution viscosity as a function of the reduced concentration  $C[\eta]$  for various PVAc samples. In the inserted graph, original concentration of each PVAc sample was used.

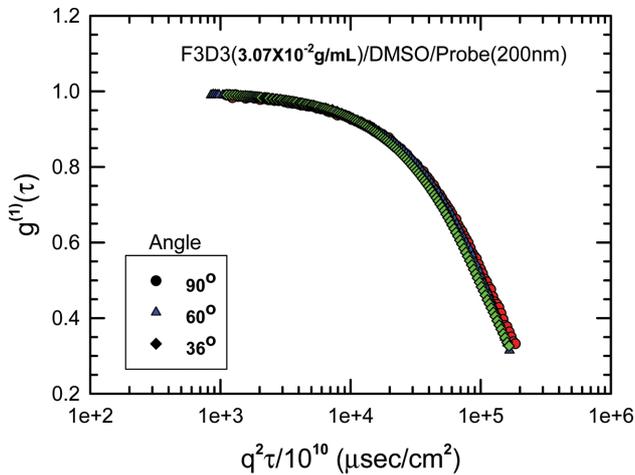


**Figure 5.** The normalized scattering intensities against  $q^2$  for several scattering systems. Here the excess intensity of F3D3-PVAc/DMSO of  $C=0.0460$  g/mL appeared lower than that of pure solvent benzene.

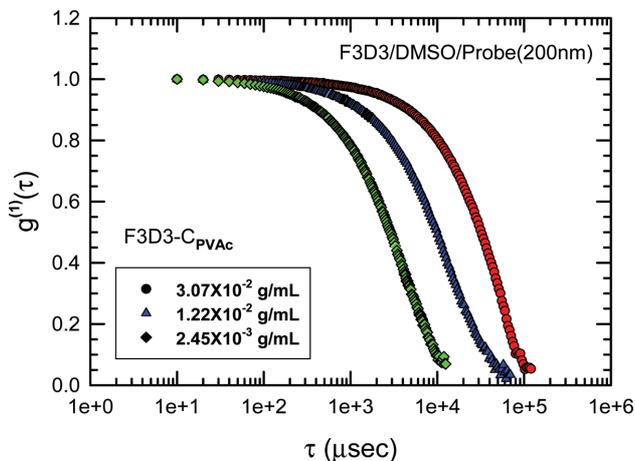
소화시킨 시스템은 실질적으로 탐침입자만의 산란광을 갖게 되므로 광산란 실험 결과의 해석은 매우 용이하게 진행시킬 수 있겠다. DMSO 및 벤젠 등의 순수용매들의 산란광의 세기와 PVAc F3D3( $C=4.60 \times 10^{-2}$  g/mL)을 DMSO에 녹인 용액과 라텍스 탐침입자가  $\sim 1.5 \times 10^{-4}$  wt%의 농도로 들어있는 F3D3/DMSO/probe 용액에서 용매 DMSO의 산란광의 세기를 빼 산란광의 세기( $I_{ex}$ )를 순수 벤젠의 산란광 세기( $I_{bz}$ )로 나누어 준 비의 값인  $I_{ex}/I_{bz}$ 을 산란각도에서 대하여 도시한 것이 Figure 5이다. PVAc 농도  $4.60 \times 10^{-2}$  g/mL는 겹침 농도의 8배에 해당하는 높은 농도이지만, 이 용액의 산란광의 세기는 순수 용매 DMSO의  $\sim 1.5$ 배, 순수 벤젠의  $\sim 1/2$  수준에 머물러 있음이 이 그림에서 보여주고 있다. 물론 탐침입자 용

액도 120° 높은 산란각도에서는 상쇄 간섭 때문에 단지 벤젠의 2배 수준에 그쳤다. 고분자의 농도, PVAc/DMSO의 산란광의 세기, PVAc의 분자량으로부터 해당 시스템의  $dn/dc$  값을 역산하여 보았더니 절대값  $\sim 0.003 \text{ mL/g}$ 이 얻어졌고, 실제 시차굴절계로부터 어렵게 측정된  $dn/dc$  값은 대략  $-0.003 \pm 0.001 \text{ mL/g}$ 로서 서로 비슷하였다.

Figure 6에서는 분자량이 가장 큰 시료 F3D3의 준회박 용액농도인  $3.07 \times 10^{-2} \text{ g/mL}$ 에서 서로 다른 산란각도에서 얻은 탐침입자의 TCF인  $g^{(1)}(\tau)$ 를 지연시간(delay time)  $\tau$ 로 도시하는 대신 스케일된 지연시간  $q^2\tau$ 에 대하여 도시한 것이다. 3개의 서로 다른 산란각도에서 얻은 상관함수가 거의 일치함으로써 평균 특성선폭  $\langle I \rangle$ 가  $q^2$ 에 비례한다는 사실을 보여주고 있다. 즉 탐침입자의 산란광 세기가 급격히 감소하는 높



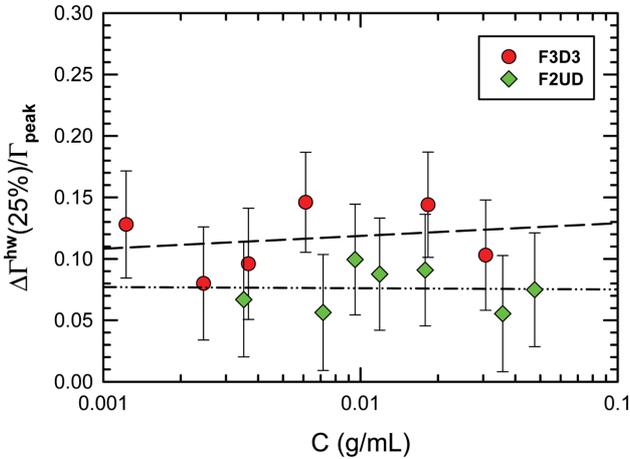
**Figure 6.** Time correlation functions of F3D3-PVAc/DMSO/Probe (200 nm) with  $C_{\text{PVAc}} = 3.07 \times 10^{-2} \text{ g/mL}$  against the scaled delay time at various scattering angles.



**Figure 7.** Time correlation functions (TCF) of F3D3-PVAc/DMSO/Probe system at various  $C_{\text{PVAc}}$  concentrations of  $2.45 \times 10^{-3} \text{ g/mL}$ ,  $1.22 \times 10^{-2} \text{ g/mL}$ , and  $3.07 \times 10^{-2} \text{ g/mL}$ .

은 산란각도 90°에서조차 고분자 사슬의 빠른 운동(탐침입자의 확산운동에 비하여 상대적으로 빠름)이 전혀 나타나지 않았다. 이러한 이유는 용매와의 굴절률 일치에 의하여 고분자 사슬의 산란광 세기가 거의 사라졌기 때문이며, 그 결과 탐침입자의 확산계수  $D$ 는 식 (11)을 이용하여 간단히 구할 수 있었다. Figure 7에서는 고분자의 농도가  $2.45 \times 10^{-3}$ 에서  $3.07 \times 10^{-2} \text{ g/mL}$ 로 약 12.5배 증가 시 최종 지연시간도 대략 10배 증가함을 보여준다. 그러나 더 중요한 사항은 농도의 증가에도 불구하고, TCF의 형태는 깨끗한 단일 모드 모습을 띠고 있다는 사실이다. 참고로 Eom 등이 최근에 보고한 폴리(비닐 알코올)(PVA)/DMSO/probe 시스템에서는 PVA의 농도가 증가함에 따라 고분자 사슬 자체의 확산운동이 빠른 지연시간 대에 나타났고,<sup>19</sup> 이 모드의 기여도가 고분자의 농도 증가와 함께 커졌다는 사실과 비교해 볼 때 본 실험에서 얻은 TCF는 매우 단순한 모습을 보여 주었다.

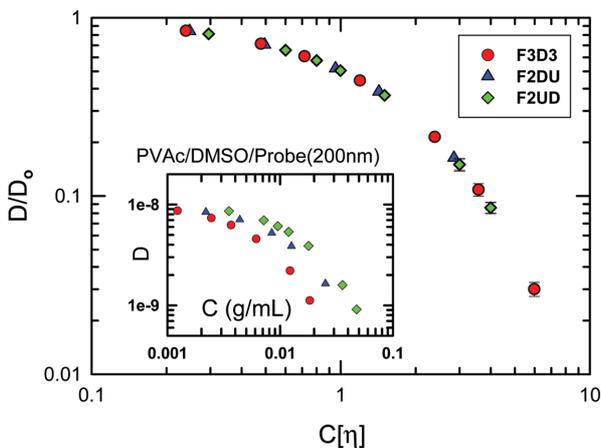
**탐침입자의 확산운동의 분포도 변화조사.** 고분자의 얽힘 상태(entangled state) 속에서 구형 탐침입자가 움직일 때 사슬에 의한 탐침입자의 확산운동 지연이 모든 입자에 대하여 동일하게 발생하는지 또는 입자마다 불균일하게 일어나는 것을 살펴보았다. 이러한 조사의 근거는 최근의 Phillies 등은 고분자 수용액에서 Kohlrausch-Williams-Watts(KWW) 식인  $g^{(1)}(\tau) = A_0 \exp(-\tau/\tau^*)^\beta$ 로 탐침입자의 시간 상관함수(TCF)를 조사한 결과,<sup>31</sup> 고분자 용액의 농도가 커질수록  $\beta$ 가 작아지는 경향, 즉 확산계수 분포가 점차로 더 커지는 현상을 관찰하였다. 그러나 우리의 TCF에서는 KWW식으로 분석이 불가능하였으므로, 그 대신 CONTIN 방법을 이용하여 자세한 특성선폭 분포도  $G(I)$ 를 우선 구한 뒤, 다음과 같은 과정을 거쳐 비교적 재현성 있는 분산도 파라미터 값을 구할 수 있었다.  $G(I)$  분포도에서 최대 기여도(즉 최대 산란광의 세기)를 갖는  $I$ , 즉  $I_{\text{peak}}$ 와 25%(최대 기여도 기준의 기여도를 보여주는  $I_{25\%}$ 의 위치들을 각각 구한다. 분포도는 대체로 중심 피크에 대하여 대칭적으로 얻어졌으며, 이 차이 값  $\Delta I^{\text{hw}}(25\%) (=|I_{\text{peak}} - I_{25\%}|)$ 을 얻은 뒤,  $I_{\text{peak}}$ 에 대한 비, 즉  $\Delta I^{\text{hw}}(25\%) / I_{\text{peak}}$ 도 하나의 분산도 파라미터로 여길 수 있었다. 여기서 25% 수준의 위치를 이용한 이유는  $G(I)$  분포도에서 양끝 꼬리 부분(tailing of distribution)의 모습은 분석에 사용되는 초기 설정 값에 매우 민감하게 대응하므로 이를 배제하여 보다 재현성 높은 분산도 파라미터를 얻기 위함이었다. 그 결과 Figure 8에서 볼 수 있듯이 F2UD에서는 분포도 파라미터가 0.08로 농도에 무관하게 거의 일정하게 나타났으나 F3D3 시료에서는 0.11에서 0.13 정도로 매우 미약하게 증가하는 추세를 보여 주었다. 그러나 순수한 용매에서 직접 측정된 직경 200 nm 라텍스의  $\Delta I^{\text{hw}}(25\%) / I_{\text{peak}} = 0.012 \pm 0.04$ 인 것을 고려하면 탐침입자의 특성선폭  $I$ 의 분산도는 상당히 좁으며 고분자 농도와 연관 없이 일정하게 유지된다고 볼 수 있다. 여기서 Phillies 등이 보고한 결과와 서로 다른 이유는 아마도



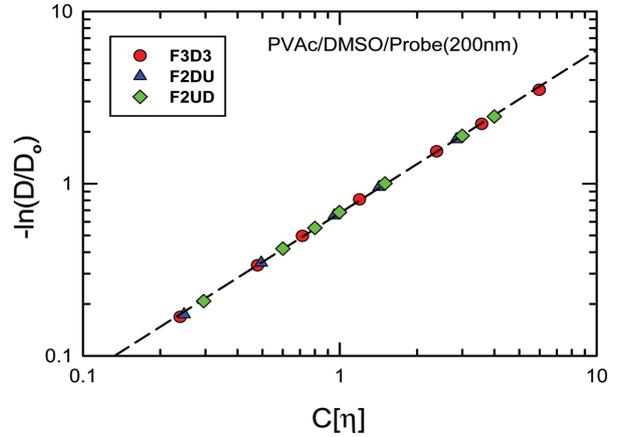
**Figure 8.** The normalized half-linewidth,  $\Delta\Gamma^{hw}(25\%)/\Gamma_{peak}$  of latex probe with diameter 200 nm as a function of polymer concentration at two different PVAc samples.

본 실험에서는 (i)고분자 사슬의 산란광을 완전 제거시켜 순수한 탐침입자의 산란광만을 가지고 실험을 하였고, (ii) CONTIN 방법이 KWW 식보다 더 정밀한 분석법이므로 위와 같은 결과가 얻어진 것으로 생각된다.

**신장 지수함수에 의한 분석.** 분자량이 다른 3개의 PVAc 시료의 다양한 농도에서 표시 직경 200 nm 탐침입자의 확산계수  $D$ 를 측정하였다. 이렇게 얻어진 확산계수를 매트릭스 용액의 농도에 대하여 도시한 것이 Figure 9이다. 같은 농도에서는 매트릭스의 분자량이 클수록 느린 확산계수를 보여주고 있다. 그러나 용액 상에서의 탐침입자의 확산계수  $D$ 를 순수 용매 DMSO에서의 확산계수  $D_0$ 로 나눈 확산확산계수 (reduced diffusion coefficient)  $D/D_0$ 를 환산농도  $C[\eta]$ 에 대하여 도시하면 모든 데이터들이 하나의 곡선 상에 놓임을 Figure



**Figure 9.** Log-log plot of the reduced diffusion coefficient  $D/D_0$  as a function of the reduced concentration  $C[\eta]$  at various PVAc samples. In the inserted graph, the measured diffusion coefficient of each sample was plotted against its original concentration.

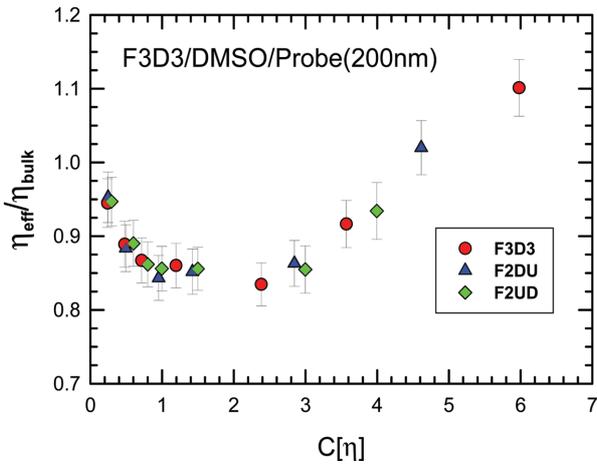


**Figure 10.** The negative logarithm of the reduced diffusion coefficient,  $-\ln(D/D_0)$  against the reduced concentration  $C[\eta]$  at various PVAc samples.

9에서 잘 보여준다. 참고로 Figure 4에서도 PVAc/DMSO 용액점성도를 환산농도  $C[\eta]$ 에 대하여 도시할 때도 이와 비슷한 결과가 얻어짐을 이미 앞에서 언급하였다. 탐침입자의 확산계수의 농도 및 분자량 의존성을 설명하는 두 가지 모델을 거론하였는데 그중의 하나는 Phillies 등이 언급한 신장지수함수(stretched exponential function) 모델로서 사슬의 분자량  $M$  및 농도  $C$  그리고 입자의 반경  $R$ 을 독립적인 변수로 간주하여,  $D=D_0\exp(\alpha C^m M^p R^q)$ 로 표기하지만,<sup>31-33</sup> 이에 대하여 스케일링 농도 이론(scaled concentration theory)에서는 입자 반경  $R$ 이 고정되어 있을 경우 환산농도(즉,  $C[\eta]$  또는  $C/C^*$ )만을 변수로 하는 새로운 신장지수함수 식인  $D=D_0\exp(\alpha'(C[\eta])^n)$ 을 제안하여 분자량과 농도 의존성을 동시에 모두 만족시킬 수 있다고<sup>34,35</sup> 보고하였다. 따라서 본 실험 결과가 스케일링 농도 이론에 잘 따르는 가를 알 수 있도록,  $D/D_0$ 의 음의 로그 값인  $-\ln(D/D_0)$ 를 환산농도  $C[\eta]$ 에 대하여 다시 log-log 도시한 것이 Figure 10이다. 그림에서 볼 수 있듯이 대체로 모든 확산계수  $D/D_0$  데이터들은 기울기가 0.95인 하나의 직선 위에 놓여 있었으며, Phillies 등이 측정된 지수 값의 범위인 0.8~1.0 안에 들어오며,<sup>31,33</sup> 특히 Eom 등이 PVA/DMSO 계에서 얻은 탐침입자 확산계수의 지수 값인 1.0과 비교 시 매우 비슷하였다.<sup>19</sup> 그러나 Figure 10을 엄밀히 그래프를 살펴보면 환산농도 2 이상에서는 완전한 직선보다는 약하지만 서서히 직선으로부터 벗어나는 경향도 관찰할 수 있기 때문에 이러한 실험적 사실을 정확히 반영하기 위하여 이론적인 1차 함수식 대신에 다음과 같은 2차 함수의 실험식을 세워  $D/D_0$  및  $\eta_{eff}/\eta_{bulk}$  계산에 사용하였다.

$$\log(-\ln(D/D_0)) = -0.1644 + 0.9511(\log C[\eta]) - 0.04878(\log C[\eta])^2 \quad (19)$$

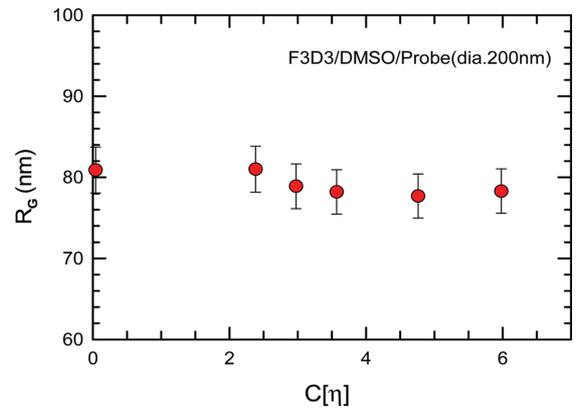
**용액점성도에 대한 유효점성도의 비.** Vincent 점성도-배제



**Figure 11.** Ratio of effective viscosity to bulk viscosity,  $\eta_{\text{eff}}/\eta_{\text{bulk}}$  against the reduced concentration  $C[\eta]$  at various PVAc samples.

층 이론식인 식 (4)로부터 사슬 배제층의 두께를 계산하려면 PVAc/DMSO 매트릭스의 용액점성도,  $\eta_{\text{bulk}}$ 와 탐침입자의 확산계수로부터 얻어지는 유효점성도  $\eta_{\text{eff}}$ 를 필요로 한다. 즉 이때 유효점성도는 반지름  $R$ 이 정확히 결정된 구형 탐침입자가 느끼는 용액의 국소적인 점성도로서 그 값은 동적 광산란으로 측정된 입자의 확산계수  $D$ 와 변형된 Stoke-Einstein 식인  $\eta_{\text{eff}} = k_B T / 6\pi R D$ 로부터 계산할 수 있다.

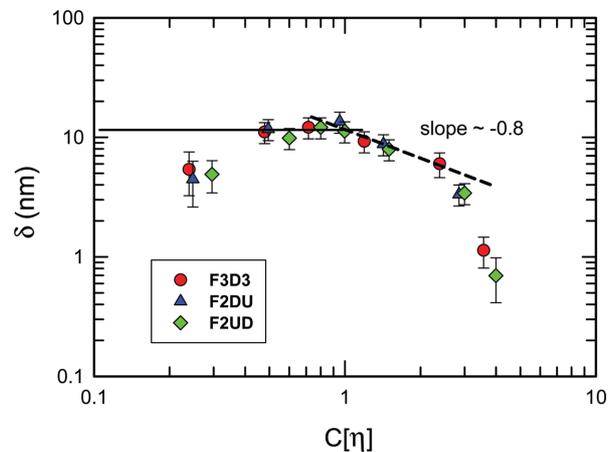
Vincent 이론식 식 (4)는 매우 묽은 농도에서  $\eta_{\text{eff}}/\eta_{\text{bulk}} \approx 1$ 이 되고, 농도가 매우 높을 경우( $\eta_{\text{bulk}}/\eta_0 \rightarrow \infty$ )에는  $\eta_{\text{eff}}/\eta_{\text{bulk}}$ 가 2/3로 접근함을 보여주고 있다. Figure 11은 각각의 PVAc 시료에서 탐침입자(표시직경 200 nm)로 측정된  $\eta_{\text{eff}}/\eta_{\text{bulk}}$ 를 환산농도에 대해 도시한 그래프이다. Vincent 이론식에서 예측한대로 농도가 진해질수록, 이 값은 1로부터 감소하는 경향을 보이다가  $C[\eta] \approx 2$  부근에서 최소값  $\eta_{\text{eff}}/\eta_{\text{bulk}} \approx 0.83$ 에 도달한 뒤, 환산농도가 커짐에 따라 이 값은 다시 증가하는 경향을 나타내었다. 이러한 결과는 농도가 커질수록  $\eta_{\text{eff}}/\eta_{\text{bulk}}$  값이 2/3로 접근할 것이라는 이론적 예측과 어긋나는 현상이다. 특히  $C[\eta] > 4.5$  이상에서는  $\eta_{\text{eff}}/\eta_{\text{bulk}} > 1$ 이 되는 모습까지 보여 주고 있다. Vincent의 점성도-배제층 이론에서는  $\eta_{\text{eff}}/\eta_{\text{bulk}}$  값이 결코 1을 초과할 수 없다는 사실을 상기할 때, 이 현상은 탐침입자들 사이에 Oosawa 인력이 작용하여 입자의 확산을 느리게 한다고 생각되므로 탐침입자의 정적 산란광의 세기를 측정 한 뒤 Guinier 식인  $I = I_0 \exp(-R_G^2 q^2/3)$ 으로 산란입자의 회전반경을 분석하여 보았다.<sup>36</sup> Figure 12는 Guinier 식으로 얻은 회전반경  $R_G$ 를 환산농도에 대하여 도시한 것으로, 측정된 모든 회전반경은 직경 204.8 nm의 구형입자의 이론적  $R_G$  값인 79.3 nm ( $=102.4 \text{ nm} \times 0.6^{1/2}$ )과 거의 실험 오차 내에서 같은 값을 보여주므로, 이 실험의 농도 영역 내에서는 탐침입자들이 아직 응집체 형성을 하지 않았음을 의미한다. 이 수준의 입자간 인력은 확산운동을 느리게 하지만 입자들의 응



**Figure 12.** Radius of gyration  $R_G$  of latex probe particle (diameter=200 nm) against the reduced concentration  $C[\eta]$  of F3D3 sample.

집체 형성에는 미흡하여 매우 느린 과정으로 서서히 일어날 것으로 생각된다. 물론 더 높은 농도인  $C[\eta] > 8$  이상에서는 실제 탐침입자의 신속한 응집이 발생하여  $R_G$ 가 90 nm 이상으로 관찰되었음을 알려준다.

본 연구에서 측정된  $\eta_{\text{eff}}/\eta_{\text{bulk}}$  및  $\eta_{\text{bulk}}/\eta_0$ 와 식 (4)를 이용하여 배제층의 두께를 계산한 뒤 그 결과를 Figure 13에서 보여 주고 있다. 앞에서 언급한 바와 같이  $C[\eta] > 4.5$ 에서는  $\eta_{\text{eff}}/\eta_{\text{bulk}} > 1$ 이 되어 계산이 불가하므로 배제층 계산에서 제외시켰다. Figure 13에서 보듯이 겹침농도( $C[\eta] \approx 1$ )이전, 즉 묽은 농도에서는 배제층의 두께가 대체로 12 nm로 일정하게 유지되다가 겹침농도를 지나면서부터 배제층의 두께가 감소되는 현상을 보여주고 있다. 특히  $1 \leq C[\eta] \leq 2.5$  영역대에서의 감소 기울기는 대략 -0.8로 나타났다. 이러한 사실은 겹침농도 이상에서 사슬의 운동을 기술할 때, 하나의 사슬을 단량체들의 단순한 연결로 보는 것 보다는 오히려 농도에 따라 크기 변화를 갖는 농도 blob의 연속체로 사슬을 구성한 뒤, 이에 따라 scaling 이론 등을 적용하는 것이 준희박 용액 상에서의 다양



**Figure 13.** Thickness of depletion layers as a function of the reduced concentration  $C[\eta]$  at various PVAc samples.

한 물리 현상을 이해하는데 매우 용이하다. 특별히 좋은 용매 조건(즉,  $v=0.60$ )에서 농도 blob의 크기는 농도 의존 지수  $-3/4$ 을 갖는 것으로 잘 알려져 있다. 그러나 본 실험의 경우 PVAc 사슬의 회전반경의 분자량 의존성 지수가  $v=0.55$ 이므로, 배제층의 농도 의존 지수인  $-v/(3v-1) \approx -0.85$ 가 되어 실험적 결과와 비교적 좋은 일치치를 보여주고 있다. 그러나 위의 지수가 유지되는 농도 영역은 매우 좁았으며, 농도가 이 범위 이상으로 커질수록 배제층의 두께는 앞의 이론적 예측과 달리 급격히 감소하는 경향을 보여 주고 있다. 이것은 Figure 11에서 보여준  $\eta_{eff}/\eta_{bulk}$  값이 해당 농도 영역 내에서 급격히 증가하는 현상과 상호 연관되어 있다. 이 현상은 앞서서도 이미 언급한 바와 같이 탐침입자간에 작용하는 Oosawa 인력에 의한 것으로 이를 제거하려면 탐침입자의 농도를 대폭 뚫혀 입자간 거리를 증가시키는 방법 외에는 없을 것이다. 그러나 이 경우에는 산란광의 세기가 너무 약해 측정 자체가 불가능하므로 실험의 제한 요소로 작용할 것이다.

덧붙여  $C[\eta]=0.2\sim 0.3$  부근에서 배제층의 두께가 상당히 작게 나온 이유는 묽은 농도에서는 용액점성도와 유효점성도 사이의 차이가 매우 적어 각각의 측정값에서 발생한 작은 오차조차도 최종적인 배제층의 두께에서는 큰 오차로 나타나기 때문인 것으로 생각된다. 여기서 한 가지 지적해야 할 사항은 실험에서 얻은 배제층의 두께가 고분자의 사슬의 반경과 무관하게 일정하게 나왔다는 점이다. 이러한 사실은 실험적인 오차 때문에 기인된 것으로 볼 수 없고, 오히려 Vincent의 점성도-배제층 이론식이 갖고 있는 한계 때문인 것이다. 실험적인  $\eta_{eff}/\eta_{bulk}$  및  $\eta_{bulk}/\eta_0$ 의 분자량에 대한 의존성은 오직 환산 농도만을 통하여 개입되므로, 만약 환산농도가 같을 경우  $\eta_{eff}/\eta_{bulk}$  및  $\eta_{bulk}/\eta_0$  값은 분자량과 무관하게 같은 값으로 얻어지며 최종적으로 식 (4)에서의  $\delta R$  값도 같아지게 된다. 그러므로 고정된  $R$ (탐침입자의 반경)과 동일한 환산농도에서는 배제층의 두께가 사슬 크기와 무관하게 같은 값으로 얻어질 수 밖에 없는 것이다.

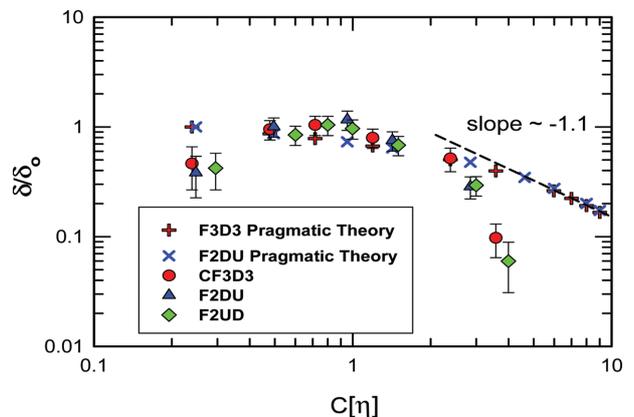
**Vincent의 실용식으로부터 배제층 계산.** Vincent의 실용식(pragmatic theoretical equation) 식 (8)은 고분자의 부피 분율  $\phi$ 로부터 배제층 두께  $\delta$ 를 계산하는 이론식으로서 이 식은 식 (4)와 다르게, 실험적 측정의 물리량과는 연관성이 전혀 없어 배제층의 두께를 실험적으로 결정할 수 있는 방법을 제공하지 못한다. 그러나 농도에 대한 배제층의 두께의 변화는 명확하게 보여 줄 수 있으므로 다음과 같은 절차를 따라 그 값을 계산하였다. 우선 25 °C에서의 용매 DMSO의 밀도 1.095 g/mL와 PVAc의 밀도 1.191 g/mL로부터<sup>37</sup> 근사적인 용매 분자부피와 고분자 사슬의 몰부피는 각각  $v_1 \approx 0.1185 \text{ nm}^3$  및  $v_2 \approx 1.40 \times 10^{-24} M_w \text{ cm}^3/\text{mol}$ 로 얻었다. 다음은 PVAc 고분자의 C-C 단일결합의 길이를  $l=0.154 \text{ nm}$ , C-C 결합의 투영각을  $\theta=70.53^\circ$ , 사슬의 특성비를  $C_\infty \approx 9.2 \pm 0.4$ 로 근사할 경우,<sup>37</sup> PVAc의 이론적인 Kuhn segment 길이인  $b(=C_\infty l/\cos(\theta/2))$ 는

1.735 nm가 되므로 PVAc 사슬의 Kuhn segment의 개수  $N$ 은  $N=C_\infty n^2/b^2 \approx 0.145(M/M_0)$ 로 얻어졌다. 여기서,  $n$ 은 주사슬에 존재하는 C-C 단일결합의 수,  $M$ 과  $M_0$ 는 고분자 사슬 및 반복단위 단량체의 분자량(PVAc의 경우 86.1 g/mol)을 각각 의미한다.

다음으로 필요로 하는 물리량은 Flory-Huggins의  $\chi$  파라미터이다. 즉 앞에서 구한 Kuhn 길이  $b$  및 이론적 Kuhn segment의 개수  $N$ 으로부터 사슬의 교란되지 않은(unperturbed) 말단거리  $R_0$ 는  $R_0=bN^{1/2}$ 로 주어지며, 이어서 교란되지 않은 회전반경  $R_{G_0}$ 는  $R_{G_0}^2=R_0^2/6$ 으로부터 계산 가능하다. 여기에 교란되지 않은 상태 즉 theta 용매 조건에서 비닐계 고분자의 Fox-Flory 파라미터  $\Phi=[\eta]_\theta M/(6^{3/2}R_{G_0}^3)=2.45 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ 로 잘 알려져 있으므로,<sup>36</sup> 임의의 분자량  $M$ 에서 교란되지 않은  $R_{G_0}$  값과 교란되지 않은  $[\eta]_\theta$ 의 계산은 용이하다. 실제 PVAc/DMSO계에서 고분자 사슬의 팽창도를 알려주는 부피팽창인자(volume expansion factor)인  $\alpha_n^3$ 는 실험치 고유점성도  $[\eta]_{DMSO}$  값과 이론치  $[\eta]_\theta$  값과 식  $\alpha_n^3=[\eta]_{DMSO}/[\eta]_\theta$ 로부터 구할 수 있다. 여기서, 고유점성도의 부피팽창계수는 회전반경의 팽창인자  $\alpha(=R_G/R_{G_0})$ 의 세제곱과 서로 동일하다. 즉  $\alpha_n^3 \approx \alpha^3$ 라고 가정하면, 다음과 같이 Flory-Huggins  $\chi$  파라미터를 구할 수 있겠다.<sup>24</sup>

$$\alpha^5 - \alpha^3 \approx \left( \frac{[\eta]_{DMSO}}{[\eta]_\theta} \right)^{5/3} - \left( \frac{[\eta]_{DMSO}}{[\eta]_\theta} \right) \approx (1-2\chi)(M/M_0)^{1/2} (C_\infty/6)^{-3/2} \quad (20)$$

실제로 F3D3 및 F2DU 시료의 경우,  $[\eta]_\theta$  계산값은 87.1과 54.8 mL/g으로 각각 계산되었고, Table 1의  $[\eta]_{DMSO}$ 의 값들을 이용하여 최종적으로 F3D3의  $\chi$  파라미터 값은 0.486으로 F2DU의 경우는 0.482으로 각각 얻어졌다. 이렇게 구한  $\chi$  파라미터와 무한 희박용액에서의 배제층  $\delta_0$ 는 사슬의 회전반경



**Figure 14.** The scaled depletion layer,  $\delta_0^5$  as a function of the reduced concentration  $C[\eta]$  at various PVAc samples. The pragmatic theoretical values were also shown for comparison with our experimental data.

과 같다(즉  $\delta_0 \approx R_G$ )는 사실을 이용하여 “Vincent 실용식”인 식 (8)로부터 환산 배제층 두께  $\delta\delta_0$ 를 구할 수 있었고, 이 값을 환산농도에 대하여 로그-로그 그래프로 도시한 것이 Figure 14이다. 그리고 이 값을 “Vincent 점성도-배제층 이론식”으로부터 구한 배제층과 상호 비교를 하기 위하여 Figure 13의 데이터를 환산배제층 두께인  $\delta\delta_0$ 로 변환한 뒤 Figure 14에 다시 도시하였다. 실용식으로부터 계산된 배제층은 그림에서 보듯이 그 상대적 두께가 농도의 증가에 따라 계속 감소하지만, 일정한 기울기는 Tuinier의 예측과는 다르게 준회박 농도의 시작점인  $C[\eta]=1$ 에서 나타나는 것이 아니라 오히려 농도가 진한  $C[\eta]>5$  영역에서 -1.1 정도로 나타났다. 그의 의존지수도 Tuinier 이론의 예측치인 -0.85보다 약간 크게 나왔다는 점에서 특징적이다. 전반적으로 실험 결과와 실용식의 예측과는 상당한 차이를 보여주고 있으나 그 대부분은  $C[\eta]>3$ 부터 Oosawa 인력이 나타나는 농도 영역대와 일치한다는 점을 상기해 볼 때, 보다 올바른 검토를 하려면 무엇보다도 탐침입자의 농도를 대폭 낮추어 Oosawa 인력을 제거시켜야 하겠으나, 다른 한편으로는 실험을 가능케 하는 최소한의 산란광의 세기가 필요하다는 점에서 입자의 양을 무한대로 뭉치지 못하는 실질적 어려움이 있다.

## 결 론

1. PVAc/DMSO계의 준회박 용액 점성도는 cone-and-plate 점도계로, 회박용액의 점성도는 모세관 점도계를 이용하여 각각 측정하였다. 이렇게 얻어진 점성도를 환산농도인  $C[\eta]$ 로 도시하였을 때 분자량이 다른 PVAc 시료의 용액점성도는 하나의 곡선 위에 놓였다.

2. PVAc/DMSO 계의  $dn/dc$  값은 대략 -0.003 mL/g 수준으로서 준회박 용액에서 조차 고분자의 산란광의 세기는 거의 용매 수준이며, 그 결과 소량의 PS 라텍스 탐침입자를 첨가시켜도 순수한 TCF를 얻을 수 있으므로 비교적 용이하게 광산란 실험 및 데이터 해석을 실시할 수 있었다.

3. 위와 같이 산란광이 거의 제거된 PVAc/DMSO 계에서 고분자의 농도의 변화에 따른 탐침입자의 환산환산계수  $D/D_0$ 를 환산농도  $C[\eta]$ 에 대하여 도시할 경우 전체 농도 영역에서 하나의 곡선 상에 놓였으며, 신장지수함수로 표기할 때 해당 지수 값은 0.95로 문헌치의 범위 안에 속하였다.

4. 각 농도에서 측정된 용액점성도와 유효점성도로부터 사슬의 배제층 두께를 계산하여 본 결과 준회박 용액의 초기 영역( $1 \leq C[\eta] \leq 2.5$ )의 매우 좁은 범위 내에서만 Tuinier 이론과 일치하는 지수로서 -0.8로 얻어졌고, 고분자 사슬의 농도가  $C[\eta]>3$ 로 커질 경우 배제층 두께는 급격히 감소하는 경향이 나타났는데 그 이유는 탐침입자간에 작용하는 Oosawa 인력 때문인 것으로 생각된다.

5. Vincent의 실용식(pragmatic theory)으로 배제층의 농도

의존성을 계산하여 본 결과  $C[\eta]>5$  이상에서 지수가 -1.1로 나타났으며, 전반적으로 우리의 실험 결과와는 상당한 차이를 보여주고 있다. 그러나 농도  $C[\eta]>3$ 부터 Oosawa 인력이 나타난다는 점을 고려해 볼 때, 서로 올바르게 비교하려면 무엇보다도 탐침입자의 농도를 대폭 낮추어야 하겠다. 그러나 또 다른 한편으로는 실험적 측정을 가능케 하는 산란광의 세기가 필요하다는 점에서 실험적 어려움을 갖고 있다.

**감사의 글:** 본 연구는 금오공과대학교 2012년도 교내학술연구비 지원 사업으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

1. D. Napper, *Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersion*, Academic Press, London, 1983.
2. A. S. Verkman, *Trends Biochem. Sci.*, **27**, 27 (2002).
3. R. Varogui and P. Dejardin, *J. Chem Phys.*, **66**, 439 (1977).
4. T. M. H. M. Sheutjens and G. J. Fleer, *J. Phys. Chem.*, **84**, 178 (1980).
5. M. Stuart, F. Waajen, T. Cosgrove, B. Vincent, and T. Crowley, *Macromolecules*, **17**, 1825 (1984).
6. K. Vaynberg, N. J. Wagner, R. Sharma, and P. Martic, *J. Colloid Interface Sci.*, **205**, 131 (1998).
7. Y.-W. Choi, S. Lee, K. Kim, P. S. Russo, and D. Sohn, *J. Colloid Interface Sci.*, **313**, 469 (2007).
8. Y.-W. Choi, K. Kim, J. Y. Kim, Y. Lee, and D. Sohn, *Colloids Surf. A*, **315**, 7 (2008).
9. E. Donath, A. Krabi, M. Nirschl, V. M. Shilov, M. I. Zharkikh, and B. Vincent, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **93**, 115 (1997).
10. C. W. Hoogendam, J. C. W. Peters, R. Tuinier, A. de Keizer, M. A. Cohen Stuart, and B. H. Bijsterbosch, *J. Colloid Interface Sci.*, **207**, 309 (1998).
11. S. Asakura and F. Oosawa, *J. Chem. Phys.*, **22**, 1255 (1954).
12. S. Asakura and F. Oosawa, *J. Polym. Sci.*, **33**, 183 (1958).
13. A. Vrij, *Pure Appl. Chem.*, **48**, 471 (1976).
14. G. J. Fleer, A. M. Skvortsov, and R. Tuinier, *Macromolecules*, **36**, 7857 (2003).
15. J. Hu, R. Wang, and G. Xue, *J. Phys. Chem.*, **110**, 1872 (2006).
16. A. M. Zhickov, *J. Colloid Interface Sci.*, **313**, 122 (2007).
17. G. J. Fleer, A. M. Skvortsov, and R. Tuinier, *Macromol. Theory Simul.*, **16**, 531 (2007).
18. T.-H. Fan, K. G. Dhont, and R. Tuinier, *Phys. Rev. E*, **75**, 11803 (2007).
19. H. S. Eom and I. H. Park, *Polym. Korea*, **36**, 628 (2012).
20. E. Donath, A. Krabi, G. Allen, and B. Vincent, *Langmuir*, **12**, 3425 (1996).
21. B. Vincent, *Colloids Surf.*, **50**, 241 (1990).
22. L. T. Lee, O. Guiselin, A. Lapp, B. Farnoux, and J. Penfold, *Phys. Rev. Lett.*, **67**, 2838 (1991).
23. H. Bumler, B. Neu, S. Iovtchev, A. Budde, H. Kiesewetter, R. Latza, and E. Donath, *Colloids Surf. A*, **149**, 389 (1999).

24. W. W. Graessley, *Polymeric Liquids & Network: Structure and Properties*, Garland Science, New York, 2004.
25. M. G. Huglin, *Light Scattering from Polymer Solutions*, Academic, New York, 1972.
26. W. Brown, *Dynamic Light Scattering: The Method and some Application*, Clarendon, Oxford, 1993.
27. K. Kamide, *Thermodynamics of Polymer Solutions: Phase Equilibria and Critical Phenomena*, Elsevier Science, Amsterdam, 1990.
28. D. Britton, F. Heatley and P. A. Lovell, *Macromolecules*, **31**, 2828 (1998).
29. W. M. Kulicke and R. Keniowske, *Rheol. Acta*, **23**, 75 (1984).
30. A. Ren, P. E. Ellis, S. B. Ross-Murphy, Q. Wang, and P. J. Wood, *Carbohydr. Polym.*, **53**, 401 (2003).
31. K. A. Streletzky and G. D. J. Phillies, *Macromolecules*, **32**, 145 (1999).
32. G. D. J. Phillies, *Macromolecules*, **21**, 3101 (1988).
33. K. L. Ngai and G. D. Phillies, *J. Chem. Phys.*, **105**, 8385 (1996).
34. C. N. Onyenemezu, D. Gold, M. Roman, and W. G. Miller, *Macromolecules*, **26**, 3833 (1993).
35. D. Gold, C. N. Onyenemezu, and W. G. Miller, *Macromolecules*, **29** 5700 (1996).
36. O. Glatter and O. Kratky, *Small Angle X-ray Scattering*, Academic Press, New York, 1982.
37. J. Brandrup, E. H. Immergut, and E. A. Grulke, Editors, *Polymer Handbook*, 4th ed., John Wiley&Sons, New York, 1999.