Polymer (Korea) Vol. 26, No. 2, pp 227 236 (2002)

열가역적인 Poly(vinylidene fluoride)/Propylene Carbonate 겔 시스템에서의 Pregel 상태 : 1. Core-Shell 모델

박 일 현†

금오공과대학교 고분자공학과

(2001년 11월 10일 접수, 2002년 1월 28일 채택)

Pregel State of Thermoreversible Poly(vinylidene fluoride)/Propylene Carbonate Gel System: 1. Core-Shell Model

Il Hyun Park†

Department of Polymer Science and Engineering, Kumoh National University of Technology, Kumi, Kyungbuk 730-701, Korea

†e-mail : ilhyunpark@hanmail.net

(Received November 10, 2001;accepted January 28, 2002)

요 약 : 열가역적인 polyvinylidene fluoride(PVDF)/propylene carbonate(PC)의 매우 묽은 농도에서의 pregel 상태의 구조를 레이저 광산란법으로 조사한 결과 겔형성농도의 100배 이상 묽은 농도 조건에서도 PVDF 사슬은 낱개로 용해되어 있는 것이 아니라 많은 PVDF 사슬들이 응집된 거대한 구형 상태로 존재하며 이때의 응집체의 분산도는 상당히 낮으며 용액온도 40 ℃에서 회전반경 R_G는 232 nm, 동력학적 반경 R_H는 407 nm로 측정되었다. R_H/R_G=1.75의 커다란 비 값, 극소점을 갖는 정적 광산란 패턴 등으로부터 예측하건대 이 응집체의 구조는 core-shell 형태의 구형이며, 이때 내부 core의 반지름은 대략 215 nm, 외부 shell의 두께는 192 nm가 되며, shell 부분에서의 PVDF의 단량체 밀도는 core 부분의 단량체 밀도의 약 7.5% 수준에 머무르는 것으로 판명되었다.

ABSTRACT : The structure of pregel state in thermoreversible poly(vinylidene fluoride) (PVDF)/propylene carbonate(PC) system was investigated by laser light scattering. It was found that the PVDF chain did not exist as a separate chain even in a very dilute concentration(i.e. 100 times more dilute than the gel formation concentration) but as a large spherical aggregate with the radius of gyration R_G of 232 nm and the effective hydrodynamic radius R_H of 407 nm at 40 ℃. Based upon experimental results such as R_H/R_G ratio of 1.75 and the pattern of scattering intensity with a minimum, a core-shell type sphere model was suggested as a structure of the aggregate. According to this model, the radius of core part was estimated as 215 nm, the shell thickness as 192 nm, and the ratio of monomer density of the shell part to that of the core part as about 0.075.

Keywords : *thermoreversible gel, poly(vinylidene fluoride), light scattering, core-shell model.*

서 론

Poly(vinylidene fluoride)(PVDF) 고분자는 화학적 성질은 물론, 전기적 또는 기계적 성질이 매우 뛰어나 최근에 많은 연구가 진행되고 있고 이러한 연구 추세의 배경에는 이 고분자가 갖고 있는 매우 우수한 압전성(piezoelectricity) 및 열전성(pyroelectricity)때문이라고 볼 수 있겠다.[1-3] 그러나 최근에 들어와서는 이 PVDF 고분자에서 흥미있는 용액특성이 발견되었는데 이것은 acetophenone, cyclohexanone, gbutyrolactone 등의 용매에서 열가역적인 겔을 형성할 수 있다는 것이다.[4-10] 그리고 이 중의 몇가지 용매에서 형성된 겔은 매우 투명하므로 광학적 연구로서도 큰 관심의 대상이 되고 있다.[4]

여기서 열가역적인 겔은 고분자 용액의 온도를 낮출 때 나타나는 물리적인 가교 만으로도 3차원적인 겔이 형성되며 다시 온도를 높이면 졸로의 변환이 가역적으로 일어날 수 있는 시스템을 말한다. 이러한 열가역적인 형성 과정에 대하여 매우 다양한 메카니즘이 제안되었다.[5] 특히 무정형 고분자에서는 단순한 액체-액체 상분리 또는 유리질화가 수반된 액체-액체 상분리가 주된 메카니즘으로 알려진 것에 비해 결정성 고분자에서 물리적 가교점 역할을 하는 것들로서 미세 결정, 또는 접혀진 사슬, 또는 fringe가 있는 미셀구조 등이 제시되었고, 일반적으로 결정성 고분자의 열가역적인 겔의 형성이 순수한 무정형 고분자 사슬의 열가역적 겔 형성보다 훨씬 더 복잡한 메카니즘을 따르는 것으로 여겨지고 있다.[5,6]

이렇게 열가역적인 겔을 형성할 수 있는 고분자 중에서 PVDF는 비교적 최근에 밝혀졌기 때문에 PVDF의 열가역적인 겔의 논문들에서는 주로 겔과 졸의 농도-온도 상그림, 겔형성농도가 용액온도, 또는 용매에 어떻게 의존하는가 등의 연구가 주로 발표되고 있는 상황이다.[4,6-10] 최근 국내에서도 위의 시스템의 겔화 과정에 일어나는 동적탄성률 변화를 rheometer를 이용하여 체계적으로 연구하기 시작하였다.[11,12] 그러나 결정성 고분자의 경우에는 졸에서 겔로 넘어가는 전이 영역에서 고분자 사슬의 형태의 변화도 당연히 수반될 것으로 생각되지만 이러한 전이 영역에서의 PVDF 사슬의 형태 전이에 대한 연구는 거의 전무한 형편이다. 따라서 본 연구의 주요 관점은 PVDF 고분자 용액인 졸 상태에서의 사슬의 형태를 우선 조사한 뒤 겔형성농도로 서서히 접근해 가면서 이 사슬형태의 변화를 광산란으로 추적해보고자 한 것이 연구의 초기의 목적이었다. 그러나 겔형성농도의 100배 이상 묽은 농도에서조차 PVDF는 낱개의 사슬로 존재하지를 못하고 많은 사슬들이 응집되어 있는 것으로 나타나 우선 이 응집체의 구조 및 형태를 밝히고자 하는 것이 이 논문의 주요 내용이 되겠다.

이론적 배경

Core-Shell 구형 입자의 회전반경. 구형 입자의 전체 반경은 R_2, core 부분의 반경을 R_1이라하고, 또한 core에서의 산란입자인 단량체 밀도를 ρ_1, 두께가 R_2-R_1 인 shell에서의 단량체의 밀도를 ρ_2라 하고, 각각의 부분에서의 단량체의 밀도분포가 균일하다고 가정하면 이 core-shell 입자의 회전반경 R_G는 다음과 같이 계산될 수 있다.[13]

$$R_G^2 = \int_0^{R_2} r^2\ r(r)4pr^2\,dr \Big/ \int_0^{R_2} r(r)4pr^2\,dr \tag{1}$$

$$= \frac{3}{5}\left[\frac{r_1R_1^5 + r_2(R_2^5 - R_1^5)}{r_1R_1^3 + r_2(R_2^3 - R_1^3)}\right]$$

$$= \frac{3}{5}\left[\frac{R_1^5 + x(R_2^5 - R_1^5)}{R_1^3(1-x) + xR_2^3}\right]$$

여기서 $x(=\rho_2/\rho_1)$는 core부분의 단량체 밀도에 대한 바깥 shell 부분의 밀도의 비를 의미한다.

Core-Shell 구형 입자의 정적 산란광의 세기. 산란 벡터 q에서의 산란광의 전기장의 진폭을 $A(q)$, 산란광의 세기를 $I(q)$라 하면 이들은 아래와 같이 주어진다.[14-16]

$$A(q) \propto \int_0^{R_2} r(r)\,4p^2 \frac{\sin qr}{qr}\,dr \tag{2}$$

$$= r_1\frac{4p}{q^3}(\sin qR_1 - qR_1\cos qR_1) +$$

$$r_2\frac{4p}{q^3}[(\sin qR_2 - qR_2\cos qR_2) - (\sin qR_1 - qR_1\cos qR_1)]$$

$$= \frac{4p}{q^3}[(1-x)(\sin qR_1 - qR_1\cos qR_1) - x(\sin qR_2 - qR_2\cos qR_2)]$$

$$I(q) = A(q)^2 \tag{3}$$

$$\approx I_o\exp(-R_G^2q^2/3) \qquad \text{(Guinier equation)}$$

여기서 $q(=4\pi n\sin(\theta/2)/\lambda_o)$는 입사광의 파장 λ_o, 용매의 굴절률 n과 산란각도 θ로부터 계산되어지며 주어진 q에서 얻어진 산란광의 세기는 실험적으로 Guinier 식을 통해서 이 입자의 회전반경 R_G가 측정될 수 있다.

동적 광산란에서의 동력학적 반경. 동적 광산란에서

측정되는 시간상관함수 $G^{(2)}(t)$는 특성선폭(characteristic linewidth) Γ의 분포가 넓지 않다는 조건하에서 다음과 같이 cumulant 방법에 의하여 멱급수로 전개시킬 수 있다.[13,17]

$$<I(t)I(0)>=G^{(2)}(t)=\text{baseline}+ a\cdot\exp(-2<\tilde{A}>t+m_2t^2-\frac{1}{3}m_3t^3+\cdots) \quad (4)$$

여기서 $G(\Gamma)$는 특성선폭 Γ의 분포함수이고, μ_n은 주어진 $G(\Gamma)$ 분포도의 n차 cumulant를 의미한다. $<\Gamma>$는 특성선폭의 z-평균값으로 수학적으로 아래와 같이 정의된다.

$$<\tilde{A}>=\int_0^\infty \tilde{A}\, G(\tilde{A})d\tilde{A}, \quad m_n=\int_0^\infty (\tilde{A}-<\tilde{A}>)^n\, G(\tilde{A})d\tilde{A} \quad (5)$$

특히 q와 C가 0으로 갈 때의 $<\Gamma>/q^2$는 병진운동 확산계수 D가 되며 이것은 아래의 Stokes - Einstein 식에 의하여 동력학적 반경인 R_H가 계산되며, 이 입자의 분포는 variance의 값으로 예측할 수 있다. 특히 고분자 사슬의 경우 $M_z/M_w \simeq 1+4\times$variance로 잘 알려져 있다.[17]

$$D=\lim_{q,C\to 0}<\tilde{A}>/q^2 \quad (6)$$

$$R_H=k_BT/6ph_oD \qquad \text{(Stokes - Einstein eqn)} \quad (7)$$

$$\text{variance}=m_2/<\tilde{A}>^2 \quad (8)$$

실 험

재 료. 본 실험에서 사용된 PVDF는 Aldrich사(cat. no. 18270 - 2)로부터 구매한 것이고 norminal 분자량은 534000 g/mol이며, 실제 분자량을 광산란법으로 측정할 수 없었는데 그 이유는 현재 기기의 상한 온도인 80 ℃ 온도 영역대까지 거의 모든 용매에서 PVDF가 낱개의 사슬로 존재하지 않고 응집체로 존재하기 때문이었다. 그러므로 분자량대신 측정된 고유점도는 *N,N*- dimethylacetamide(DMAC) 용액 130 ℃에서 78.1 mL/g으로 얻어졌다. 또 고분자 시료의 head - to - tail에 대한 head - to - head의 비는 ^{1}H - NMR (Bruker DPX - 200MHz)로 조사해 본 결과 약 10.5%정도 되는 것으로 나타났고, PVDF의 용융점(T_m)은 du Pont 910 DSC(differential scanning calorimeter)로 질소 분위기 하에서 10 ℃/min로 가열시 T_m=163.5 ℃로 측정되었다(Table 1 참조). 또한 propylene carbonate(PC)는 Aldrich사 제품을 사용하였다.

Table 1. Physical Properties of Poly(vinylidene fluoride) Sample

molecular weight(nominal)	534,000 g/mol	Aldrich
intrinsic viscosity	78.1 mL/g	in DMAC[a] at 130 ℃
melting point	163.5 ℃	
heat of fusion: ΔH_m	6.69, 5.95 kJ/mol	refs. 24, 25
crystalinity[b]	38.7 wt%	
head - to - tail : head - to - head	1.00 : 0.105	
density	ref.[26]	
crystalline state(β form)	1.795 g/mL	
amorphous state	1.68 g/mL	
refractive index	ref. 26	
crystalline state: n_c	1.429	
amorphous state: n_a	1.382	

[a] DMAC; *N,N*- dimethylacetamide.
[b] Crystalinity was calculated with $\ddot{A}H_{m}$=6.69 kJ/mol.

광산란 기기. 동적 광산란에서는 주로 514 nm의 Ar 이온 레이저(Lexel model 95)를 정적 광산란에서는 633 nm의 He - Ne gas 레이저를 사용하였고 이때 입사광은 수직으로 편광된 빛이며 산란광은 편광 프리즘을 이용하여 수직방향과 수평방향을 분리하여 측정할 수 있도록 하였다. 사용된 광산란기기는 home - made goniometer에 Brookhaven사의 detector 시스템인 BI - DS을 부착시켰으며 동적 광산란을 위한 상관기(autocorrelator)는 Brookhaven 사의 BI - 9000AT를 이용하여 homodyne 조건하에서 산란광 세기의 시간상관함수를 얻었다.

광산란용 시료 제조: 광산란용 용액을 제조하기 위하여 90 ℃ oven에서 분말상 PVDF를 PC에 완전히 녹인 뒤 용액의 먼지를 제거시키려고 1 μm membrane filter나 0.7 - 1.2 μm glass fiber의 depth filter를 시도하였으나 일단 녹은 PVDF 사슬의 거대한 응집체 형성에 의해 불가능하였다. 따라서 먼지와 고분자 용액의 밀도 차이를 이용한 원심분리법이 사용되었다. 용액의 온도를 50 ℃ 정도에서 유지시킨 뒤 4000 rpm

으로 30분간 회전시킨 뒤 먼지 없는 중간 용액 부분을 청정 피펫(pipet)으로 먼지가 없는 청정 vial에 옮긴 뒤 광산란 실험을 하였다. 이때 응집체의 일부도 원심분리에 의해 분리됨으로써 일어나는 농도 변화를 differential refractometer로 감지한 결과 약 23 wt% 감소하는 것으로 나타났으므로 실제 농도 계산에 이를 보정하여 주었다. 실제 광산란 실험은 40 ℃에서 주로 이루어졌으나 광산란 실험전에 160 ℃ oven에서 10여분간 방치하여 존재할지도 모르는 미용해 결정성 PVDF 사슬을 다시 한번 충분히 녹도록 시도한 뒤 측정하였으나 별다른 차이는 없었다.

결과 및 고찰

dn/dC. 본 실험을 통해 PVDF/PC 시스템도 PVDF/γ-butyrolactone 시스템처럼[4] 투명한 겔로 밝혀졌다. 투명한 원인을 살펴보기 위하여 고분자 농도에 따른 굴절률증가율인 *dn/dC* 값을 측정하여 Figure 1에 plot하여 보았다. 그 결과 파장 633 nm, 온도 40 ℃에서 *dn/dC*= - 0.0175 mL/g로 얻어 졌는데 이렇게 작은 *dn/dC* 값은 고분자의 굴절률과 용매의 굴절률이 거의 일치하기 때문이며 이러한 조건에서는 산란광의 세기가 약하게 된다. 따라서 PC 용매로 대략 10% 정도의 고농도 고분자 용액으로부터 만든 겔도 매우 투명하게 보이는 이유도 이렇게 작은 *dn/dC* 값이 주원인인 것으로 설명되어진다. 일반적으로 Rayleigh-Gans 산란이론을 적용시키려면 입자의 크기 *R*과 용매의 굴절률에 대한 입자의 굴절률의 비 *m*과 입사광의 파장 λ_o 사이에 식(9)의 조건이 만족되어야 한다. 만약에 식(9)의 파라미터 값이 1 수준이거나 1 보다 클 경우에는 Mie 산란이론을 적용해야 한다고 잘 알려져 있다.[14,18]

$$\frac{4pR|m-1|}{l_o} \ll 1 \tag{9}$$

본 연구 시스템의 경우 응집체의 반경(이에 대한 자세한 논의는 다음 section에서 할 예정) *R*은 407 nm, λ_o=633 nm, m - 1 0.01 이므로 위의 파라미터 값은 0.08 정도로써 1보다 매우 작아 Mie 산란이론 도입없이 일반적인 묽은 고분자 용액에 적용하는 Rayleigh-Gans 산란이론을 그대로 적용시킬 수 있었다.

정적 광산란 패턴. Figure 2에서 보여주는 바와 같이 q^2에 대한 산란광의 세기를 semi-log plot한 결과 정적 광산란의 세기는 산란각도 *q*가 커짐에 따라

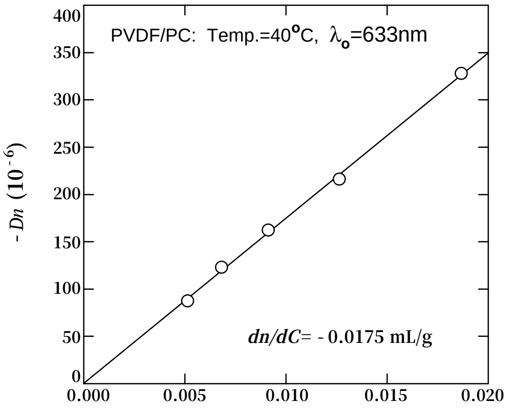

Figure 1. Plot of - *Än* versus polymer concentration at ëo=633 nm, temperature=40 ℃ in poly(vinylidene fluoride)/propylene carbonate system. As the refractive index of polymer was smaller than that of solvent, the negative value of *dn/dC* was obtained.

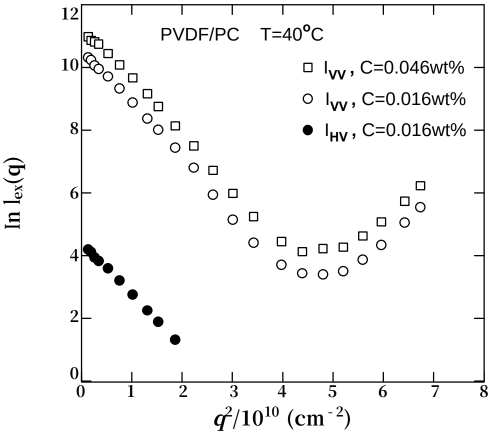

Figure 2. Semi-log plot of the excess scattering intensity versus q^2 at the various concentrations and two different polarizations of scattetred light. I_{HV} intensity was of the order of approximately 0.2% compared with I_{VV} intensity at the same concentration but the slope of I_{HV} was almost the same as that of I_{VV}.

급격히 감소되다가 q^2=4.6×10^{10} cm^{-2}에서 1차 극소치를 가진 뒤 다시 상승하는 모습을 보여 주고 있다. 이러한 산란광 세기는 Figure 2에서 보여주듯이 농도 의존성은 단순히 산란광의 세기의 상수배에 해당되어 산란각도의 의존성은 두 농도의 경우 거의 같은 것으로 나타났다. 위의 실험 결과로부터 두 가지 사실이 정성적으로 쉽게 예측 가능하다. (i) 매우 커다란 산란각도 의존성으로부터 산란체입자가 수십 nm 정도의 단순한 고분자 사슬이 아니라 수백 nm의 거대한 응집체임을 쉽게 알 수 있었고, (ii) 극소점이 존재하는 산란 패턴은 응집체의 형태가 구형임을 간접적으로 의미한다. 막대형이나 판상형 산란체의 경우 산란광의 세기는 산란각도(정확히 qR 또는 qL 여기서 R은 판상형의 장축 반지름, L은 막대형의 장축 길이)가 커질수록 점진적으로 감소만 하는 경향이 있을 뿐 극소점은 존재하지 않기 때문이다.[15,16]

이와 같은 경우 입자의 회전반경 R_G는 Guinier plot의 기울기로부터 계산되어질 수 있으므로 회전반경은 232 nm로써 측정되었고 이는 예측대로 상당히 거대한 응집체임이 틀림없다. 또한 극소점의 q 값인 q_{min}=2.14×10^5 cm^{-1}은 산란입자에 대한 또 다른 정보를 주고 있다. 즉 소각산란이론에 따르면 단분산의 균일 구형입자의 산란광의 1차 극소점은 이론적으로 $q_{min}R$=4.493으로 잘 알려져 있고[15] 이 관계로부터 구형 입자의 기하학적 반경 R을 계산하면 R=210 nm이 된다. 균일한 구형입자의 반경 R과 회전반경 R_G와의 관계식인 R_G=0.775R로부터 회전반경 R_G를 계산하면 163 nm가 된다. 그러나 앞서 언급한 바와 같이 낮은 q 영역대의 초기 기울기로부터 얻어진 실제 회전반경 232 nm와 극소점의 q_{min} 값으로부터 구한 회전반경 163 nm가 서로 일치하지 않는 문제점이 발생하게 된다. 이 문제의 해결은 동력학적 크기를 논의한 후 R_H/R_G 비를 다루는 section에서 언급하게 될 것이다.

Depolarized 정적 광산란. 일반적으로 수직 편광된 입사광에 대하여 수직 편광된 산란광의 세기인 R_{VV}를 주로 측정하지만 본 실험에서는 감지기 앞에 놓여있는 편광 프리즘을 90도 회전시킴으로써 수평 편광된 산란광의 세기인 R_{HV}도 측정하여 보았다. 그 결과 $(R_H/R_{VV})_{q\to0,\ C\to0}$~2×10^{-3}으로써 아주 미약하게 존재하는 것으로 나타났다. 이 값이 만일 고분자 사슬의 이방성에 의한 것이라면 이러한 산란광의 이방성 효과는 아래 식과 같이 고분자의 이방성 분자파라미터인 d 와 상호 연관되어 있어야 한다.[19]

$$(R_{HV}/R_{VV})_{q\to0,\,C\to0} = \frac{3d^2}{5+4d^2} \tag{10}$$

분자 이방성이 존재할 경우에는 입사광 및 산란광이 모두 수직 편광인 VV 조건에서는 오히려 겉보기 회전반경 $R_{G,app}$가 얻어지고, 산란광이 수평 편광인 HV 조건에서는 아래와 같이 실제 R_G가 얻어진다.[19]

$$R^2_{G,app} = R^2_G\left(\frac{1-\frac{4}{5}d+\frac{4}{7}d^2}{1+\frac{4}{5}d^2}\right) \tag{11}$$

$$I_{VV} = I_o \exp(-R^2_{G,app}\, q^2/3) \tag{12}$$

$$I_{HV} = I_o' \exp(-R^2_G\, q^2/7) \tag{13}$$

따라서 PVDF 실험의 경우 실험적으로 측정된 $(R_{HV}/R_{VV})_{q\to0}$=2×10^{-3}를 가지고 이방성 분자 파라미터를 계산하여 보면 δ=0.06 정도가 되며, VV 실험에서 얻어지는 겉보기 $R_{G,app}$는 실제 R_G보다 약 2.6% 작게 측정됨을 δ 값과 식(11)을 이용하여 예측할 수 있었다. 그러나 이 정도의 오차는 R_G 측정의 실험적 오차 한계 수준이므로 VV 실험에서도 거의 실제 R_G 값을 준다고 할 수 있겠다. 만일 $R_{G,app} \simeq R_G$라면 I_{HV}와 I_{VV}를 동시에 Guinier plot을 할 때 식(12)와 식(13)에 의하면 I_{HV} 기울기는 I_{VV} 기울기의 3/7 정도가 되어야 하는데 실제 실험 결과는 Figure 2에서 보여 주듯이 거의 같은 기울기 값이 얻어졌다. 이것도 서로 상충되는 실험 결과로써 이러한 모순을 해결하기 위하여서는 레이저에서 방출되는 수직 편광된 입사광의 편광도가 완전하지 못하여 약 0.2% 수준의 수평 편광된 빛이 나오는 것이 주원인으로 추정된다. 즉 HV 실험에서 측정된 것은 분자의 이방성 때문에 발생한 HV 산란광이 아니라 수평 편광 입사광에 대한 수평 편광 산란광의 세기인 I_{HH}로 보는 것이 타당할 것이다. 수평 편광 입사광의 세기가 전체

의 0.2% 수준일 지라도 산란입자의 크기가 상당히 크므로 최소한 낮은 산란각도(q <50°)에서는 측정할 만한 I_{HH} 산란광의 세기가 나올 수 있었던 것으로 여겨진다. 또 이런 사실은 다음 부분의 동적 광산란에서도 다시 한번 입증되었음을 미리 밝혀둔다.

동적 광산란. 고분자 용액의 동적 광산란에서도 VV 또는 HV 산란광을 가지고 시간상관함수를 측정할 수 있으며, 이 경우 이론적으로 HV의 동적산란인자함수인 $I_{HV}(q,t)$에는 $I_{VV}(q,t)$와는 달리 지수함수항에 회전운동 확산계수 Q_r을 포함하고 있다.[13]

$$I_{VV}(q,t) = I_{iso}(q,t) + \frac{4}{3} I_{HV}(q,t) \simeq I_{iso}(q,t) \tag{14}$$

$$I_{iso}(q,t) = Na^2 \exp(-q^2 Dt) \tag{15}$$

$$I_{HV}(q,t) = \frac{1}{15} Nb^2 \exp\left[-(6\grave{E}_r + q^2 D)t\right] \tag{16}$$

$$\grave{E}_r = \frac{3k_B T}{16ph_o R_H^3} \quad \text{(for sphere of radius } R_H\text{)} \tag{17}$$

여기서 N은 산란입자의 수밀도이며 a와 b는 분자의 등방성 및 이방성 편광률 상수값이다. 대체적으로 유연한 고분자 사슬에서는 I_{VV} 세기가 I_{VH} 세기에 비해 월등히 크므로 I_{VV}는 Iiso로 근사시킬 수 있고 이 경우 $I_{iso}(q,t)$는 $q \to 0$에서 병진운동 확산계수 D만의 함수로 주어진다. 또한 대략 0.016% 농도에서는 고분자의 농도가 충분히 묽기 때문에 측정된 병진운동 확산계수 D와 Stokes-Einstein 식을 이용하면 곧바로 동력학적 반경 R_H를 계산할 수가 있었다. 그 결과 R_H=407 nm의 결과가 얻어졌으며, Figure 3에서 보여준 $G^{(2)}(t)$의 semi-log plot은 초기 기울기가 상당한 지연시간 영역대까지 거의 직선에 가까우므로 매우 분산도가 낮을 것으로 예측되며 실제 varience는 0.008±0.002 정도로 나타났다. 이 산란광의 시간상관함수인 $G^{(2)}(t)$를 Brookhaven사의 non-negatively contrained least square method의 software를 이용하여 분석해 본 결과 Figure 4에서 보여 주는 바와 같이 매우 좁은 분포도가 얻어졌다. 여기서도 만약에 I_{HV} 산란광이 실제로 고분자의 이방성에 의하여 발생된 것이라면 주어진 산란각도 q에서의 HV 동적 실험에서의 특성선폭 Γ는 $(6Q_r + q^2 D)$로써 VV 실험에서

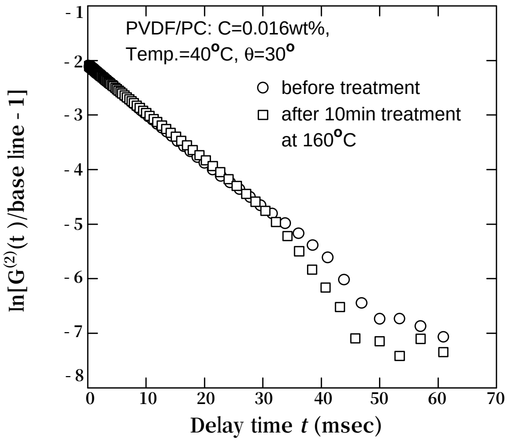

Figure 3. Semi-log plot of $(G^{(2)}(t)$ - baseline)/base line versus delay time. There was no difference in the initial slope of the intensity time correlation function before and after treatment for 10 min. at 160 ℃.

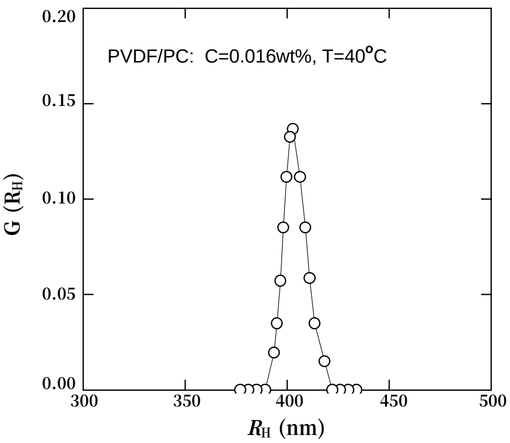

Figure 4. The size distribution of the aggregates. The $G(R)$ value of y-axes is proportional to the scattered intensity

얻은 특성선폭인 q^2D(예: 46.7Hz at θ=36°)보다도 항상 6 Q_r(≃6×2.9=17.4 Hz) 만큼 더 커야하는데 Figure 5에서 보는 바와 같이 거의 겹치는 것으로 보아 다시 한번 I_{HV}의 산란광의 세기는 입사광의 편광도가 완전한 수직이 아니기 때문에 발생한 것으로 실제는 I_{HH} 인 것으로 여겨진다. 이러한 문제는 앞으로 매우 정밀한 편광 프리즘(입사광 편광도=$I_{HV}/I_{VV}<10^{-5}$

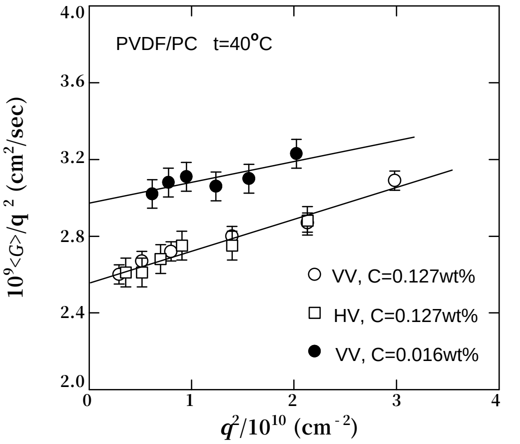

Figure 5. Plots of $<\Gamma>/q^2$ versus q^2 at the various polymer concentrations and two different polarization conditions of scattered light.

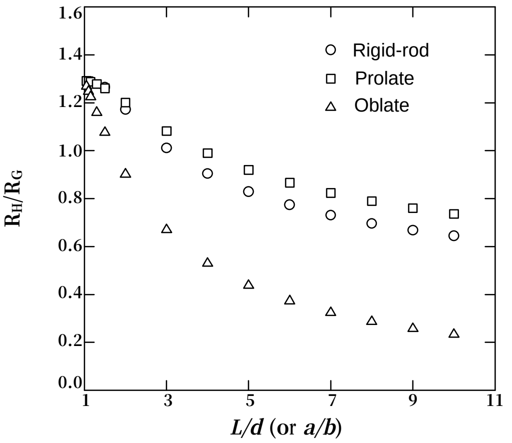

Figure 6. The ratio of R_H/R_G as a function of the aspect ratio of L/d(or a/b) for three typical anisotropic particles such as rigid - rod, prolate and oblate.

정도)을 레이저 앞에 설치하여 해결할 예정이다.

R_H/R_G 비. Guinier plot의 R_G와 동적 광산란의 R_H로부터 PVDF 입자의 R_H/R_G를 계산해 보면 대략 1.75 (=407/232 nm)가 된다. 이러한 비의 값은 일반적인 유연한 고분자 사슬에서는 도저히 얻어질 수 없는 비의 값이다. 즉 좋은 용매 조건에서는 R_H/R_G 0.65, Floy theta 조건에서는 R_H/R_G=0.78 0.81, 나쁜 용매의 극한값은 구형입자의 R_H/R_G 값인 1.291로 잘 알려져 있다.[21]

이렇게 매우 커다란 R_H/R_G 비를 가지는 이유로서 일단 두가지 사항을 고려할 수 있는데 그 중 하나는 입자의 다분산성이고 또 다른 하나는 이 입자내의 밀도의 불균일성 즉 내부밀도가 균일한 것이 아니라 중심으로부터의 거리에 의존하는 경우일 수도 있다. 첫 번째 이유로서 거론된 분산성은 동적 광산란 실험으로부터 구한 입자반경의 분포도 및 variance를 근거로 하여 다분산성의 가능성은 전혀 없다. 실제 컴퓨터로 산란광의 패턴을 모사한 결과 단순히 균일한 구형입자(또는 균일한 이방성 입자)의 분포도만을 조절함으로써 위와 같은 산란광 패턴 계산은 거의 불가능하였다. 따라서 남은 결론은 이와 같은 매우 커다란 R_H/R_G 값은 산란입자가 단순한 구형입자가 아니라 보다 복잡한 내부구조에 기인하는 것으로 볼 수 있겠다.

Figure 6에서는 균일한 막대형, 균일한 prolate 또는 oblate형 세 가지의 가장 대표적인 비구형(non - spherical) 이방성 입자의 경우, 단축과 장축의 비 a/b, 막대형의 경우는 막대 지름에 대한 길이의 비 L/d (=X_R) 값에 대하여 R_H/R_G가 어떻게 변화하는지를 이론식 식(18) - (20)에 의거하여[20,22] 살펴보았다. 이 모든 경우가 1.29(사실상 이 값은 hard sphere의 R_H/R_G 값임)를 넘지 못한 것으로 보아 이 응집체 입자가 단순한 이방성 입자일 가능성은 거의 없다. 또 앞에서 언급한 바와 같이 분자 이방성에 의한 I_{HV} 광산란 세기가 전혀 없다는 실험적 결과도 위의 계산 결과와 일치한다.

$$R_H/R_G=\left[\frac{1}{2(\mathrm{In}X_R+0.312+\frac{0.56}{X_R}-\frac{0.100}{X_R^2})}\right]/\left(\frac{1}{12}+\frac{1}{8X_R^2}\right)^{1/2} \quad (\text{Rigid}-\text{rod}) \quad (18)$$

$$R_H/R_G=\left[\frac{(1-\frac{b^2}{a^2})^{1/2}}{\mathrm{In}[1+(1-\frac{b^2}{a^2})^{1/2}]}\right]/\left[\frac{(1+\frac{2b^2}{a^2})^{1/2}}{\sqrt{5}}\right] \quad (\text{Prolate}: a>b) \quad (19)$$

$$R_H/R_G=\left[\frac{\tan^{-1}(\frac{a^2}{b^2}-1)^{1/2}}{\frac{a^2}{b^2}-1}\right]/\left[\frac{(2+\frac{b^2}{a^2})^{1/2}}{\sqrt{5}}\right] \quad (\text{Oblate}: a>b) \quad (20)$$

그러므로 모델의 시작점은 PVDF 응집체는 완전한 등방성을 갖으며 동시에 분산도는 매우 낮은 구형 입자인 것이다. 앞에서도 언급했듯이 정적 광산란에서 극소점이 나타나는 것을 보면 pregel 상태에서의 형태는 일종의 구형임을 알려 주고 있으므로 결국 입자의 형태의 모델로써 제안할 수 있는 것은 core-shell 또는 hollow sphere 모델 등이다. 그런데 속이 비어 있는 hollow sphere model에서는 shell의 두께가 전체 구의 기하학적 반지름 R에 비해 얇을수록 $R_G = R_H = R$이 되므로 $R_H/R_G = 1$이 되며,[23] 또 역으로 두께가 두꺼울수록 일반적인 hard sphere에 접근함으로 $R_H/R_G = 1.29$가 됨으로써[23] 그 가능성이 없다. 또한 밀도가 중심부에서 표면으로 갈수록 선형으로 감소하는 경우에도 $R_H/R_G = 1.75$ 값이 결코 얻어질 수 없음이 식(1)을 변형한 식에 의하여 확인할 수 있었다.

따라서 본 논문에서는 주로 core-shell 모델을 가지고 산란실험 결과의 해석을 시도하였으며, 이 경우에 전체의 기하학적 반지름 R과 core의 반지름 R_1, 그리고 core 부분과 shell 부분에서의 산란체 즉 PVDF 단량체의 밀도 비를 계산해 내는 문제가 제기된다. 여기서 core 부분과 shell 부분의 단량체의 밀도는 서로 다르지만 각각의 부분에서는 균일하며 core 부분의 밀도가 더 큰 것으로 가정하였다. 특히 shell부분에서의 단량체의 균일한 밀도와 일반적인 고분자 사슬의 non-draining 효과를 고려하면 동적 광산란으로 측정된 유효한 동력학적 반경인 R_H는 바로 입자의 기하학적 반지름 R이 된다.

이와 같이 일단 기하학적 반경이 확정된 다음에는 두 가지의 변수 즉 내부의 core의 반지름 R_1과 core와 shell의 밀도 비 $x(=\rho_{shell}/\rho_{core})$의 값에 따라, 응집체 입자의 회전반경 R_G는 식(1)에 의하여, 산란광의 산란 패턴은 식(2)에 의하여 결정되어지며, 여기서 산란패턴을 근사적으로 간단히 검증하는 방법으로써 본 연구에서는 산란광의 세기가 극소점이 되는 산란각도 즉 q_{min}을 선택할 예정이다. 즉 실험적 측정량인 회전반경 R_G와 산란광 세기의 극소점 q_{min}이 동시에 만족되는 R_1과 x값이 존재하면 core-shell 모델은 상당한 타당성을 지닌 모델이 된다.

실제 접근법으로서 내부 core 반지름 R_1을 일정하게 고정시킨 뒤 밀도의 비 x를 변화시키면서 전체 입자의 회전반경 R_G의 변화를 Figure 7에서 plot하여 보았다. Figure 7에서 R_1이 200에서 260 nm까지 30%정도 변화하여도 측정값 $R_G = 232$ nm를 나타낼 수 있는 x의 범위는 7.5±0.5% 수준을 벗어나지 않는다는 사실이 얻어졌다. 다음 단계로서는 단량체 밀도 비 x값을 고정시키고 내부 core의 반지름 R_1을 변화시킬 경우 식(2)로부터 계산된 산란광의 세기 $I(q)$의 1차 극소점의 q_{min}^2을 얻은 뒤 그 결과를 R_1에 대하여 q_{min}^2의 변화를 Figure 8에서 plot하여 보았다. Figure 8에서 x의 0.05에서 0.125까지 변화하더라도 $q_{min}^2 = 4.6\times10^{10}$ cm^{-2}이 얻어질 수 있는 R_1의 영역은 215±5 nm로 매우 제한되어 있다. 따라서 이것은 두 변수 R_1과 x가 비교적 서로 상관도가 적어 상당히 독립적으로 작용한다는 것을 의미하므로 위와 같은 방법으로 밀도 비와 내부 core 반지름 R_1을 예측할 수 있었다. 그 결과 내부 core의 반지름은 대략 215 nm이며 shell 부분의 밀도는 core 부분의 약 7.5% 수준인 것으로 나타났다.

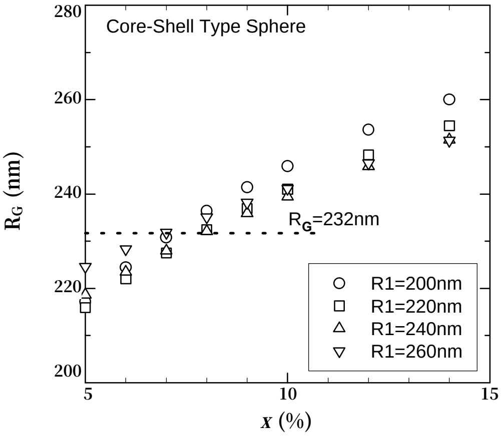

Figure 7. The x dependence of R_G at the various conditions of R_1. In order to obtain the experimental value of R_G of 232 nm, x shoud be 7.5±0.5%.

최근에 Cha와 Chang 등은 거대한 polystyrene latex 입자의 수용액에서의 산란광의 세기를 Mie 산란 이론을 근거로하여 $I_{VV}\sin^4(\theta/2)$를 $\sin(\theta/2)$에 대하여 plot함으로써 구형입자의 구조를 분석할 수 있음을 보고하였다.[18] 본 실험 데이타도 이들의 방법에 따라 분석할 수도 있겠으나 앞에서 언급한 바와 같이 고분자-용매간 굴절률이 거의 일치함으로써 Mie

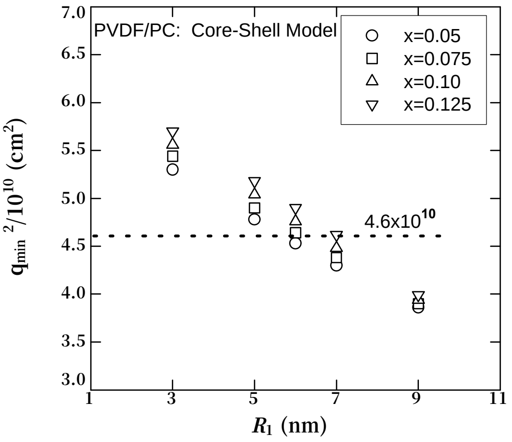

Figure 8. The R_1 dependence of $q_{min}{}^2$ at the various conditions of x. In order to obtain the experimental value of $q_{min}{}^2$ of 4.6×10^{10} cm^{-2}, R_1 should be 215±5 nm.

산란이론 대신에 간단한 Rayleigh - Gans 이론만으로 분석하였음을 다시 밝혀둔다.

이와 같이 pregel 상태에서의 PVDF의 응집체의 구조를 밝혔으니 앞으로 본 실험실에서의 연구는 고분자의 농도가 겔형성농도에 접근함에 따라 열가역적인 겔에서의 중요한 역할을 하는 분기점이 어떻게 형성되는가를 조사, 연구하여 볼 예정이다.

결 론

1. PVDF/propylene carbonate 계에서 겔형성농도 (1 2 wt%)보다 100배 이하의 농도조건 하에서도 고분자 사슬이 낱개 단위로 녹아 있지 않고 거대한 응집체로 존재하고, 입자의 크기 분포는 매우 균일한 것으로 나타났다.

2. 이 응집체의 구조는 분자 이방성이 거의 없는 구형의 입자로써, 40 ℃에서 입자의 동력학적 반경 R_H은 407 nm, 회전반경 R_G은 232 nm 정도로 측정되었다.

3. 특히 R_H/R_G 비의 값 1.75는 유연한 고분자 사슬이나, 단순한 막대형 또는 판상형의 입자에서는 도저히 얻어질 수 없는 값으로써, 이 응집체의 구조 및 형태가 core - shell 타입의 구형을 가정할 때 얻을 수 있었다.

4. Core와 shell 각각의 부분에서 균일한 밀도 분포를 가정한 경우 PVDF 응집체 core 부분의 반지름은 215 nm, shell의 두께는 192 nm이며 shell 부분에서의 밀도는 core부분에서의 밀도의 약 7.5%정도에 해당되는 것으로 예측되었다.

감사의 글 : 본 연구 논문은 1997년 금오공과대학교 학술연구비 지원에 의한 것으로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. J. E. Dohany and J. S. Humphrey, "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", ed. by H. F. Mark et al., vol. 17, p. 532, John Wiley and Sons, New York, 1989.
2. T. T. Wang, J. M. Herbert, and A. M. Glass, "The Application of Ferroelectric Polymers", Blakie & Sons Ltd., London, 1988.
3. H. S. Nalwa, "Ferroelectric Polymers", part 1, Marcel Dekker, New York, 1995.
4. J. W. Cho, H. Y. Song, and S. Y. Kim, *Polymer*, 34, 1024 (1993).
5. J. - M. Guenet, "Thermoreversible Gelation of Polymers and Biopolymers", Academic Press, New York, 1992.
6. S. Mal, P. Maiti, and A. K. Nandi, *Macromolecules*, 28, 2371 (1995).
7. A. K. Dikshit and A. K. Nandi, *Macromolecules*, 31, 8886 (1998).
8. S. Mal and A. K. Nandi, *Polymer*, 39, 6301 (1998).
9. S. Mal and A. K. Nandi, *Langmuir*, 14, 2238 (1998).
10. S. Mal and A. K. Nandi, *Macromol. Chem. Phys.*, 200, 1074 (1999).
11. B. S. Kim, K. W. Song, I. H. Park, and J. O. Lee, *Proceedings of 99 Pusan- Kyeongnam/Kyushu-Seibu Joint Symposium on High Polymers and Fiber*, 135 (1999).
12. S. T. Baek, R. Lee, B. S. Kim, K. W. Song, I. H. Park, and J. W. Lee, *Abstracts of The Polymer Society of Korea*, 26, 131 (2001).
13. J. S. Higgins and H. C. Benoit, "Polymers and Neutron Scattering", chapter 6, Clarendon Press, Oxford, 1994.

14. B. J. Berne and R. Pecora, "Dynamic Light Scattering", John Wiley & Sons, New York, 1976.
15. R. J. Roe, "Methods of X-ray and Neutron Scattering in Polymer Science", Oxford University Press, New York, 2000.
16. J. S. Higgins and H. Benoit, "Polymers and Neutron Scattering", Clarendon Press, Oxford, 1994.
17. M. Schmidt, "Dynamic Light Scattering: The Method and Some Application", ed. by W. Brown, chapter 8, Clarendon Press, Oxford, 1993.
18. J. H. Cha, Master Thesis, Pohang University of Science and Technology, 1995.
19. B. Chu, C. Wu, and J. R. Ford, *J. Colloid Interface Sci.*, 105, 473 (1985).
20. G. Fytas and A. Patkowski, "Dynamic Light Scattering: The Method and Some Application", ed. by W. Brown, chapter 10, Clarendon Press, Oxford, 1993.
21. S. W. Park, T. Chang, and I. H. Park, *Macromolecules*, 24, 5729 (1991).
22. P. S. Russo, "Dynamic Light Scattering: The Method and Some Application", ed. by W. Brown, chapter 12, Clarendon Press, Oxford, 1993.
23. J. H. van Zanten, *J. Chem. Phys.*, 102, 9121 (1995).
24. K. Nakagawa and Y. Ishida, *J. Polym. Sci.*, B11, 2153 (1973).
25. G. J. Welch and R. L. Miller, *J. Polym. Sci.*, B14, 1683 (1976).
26. J. E. Mark, "Polymer Data Handbook", Oxford University Press, Oxford, 1999.