

폴리(비닐 알코올) 수용액의 준희박농도 영역에서 사슬 거동에 대한 수소결합의 효과

박일현[†] · 유영철 · 박기상 · 이동일 · 류원석*

금오공과대학교 고분자공학과, *영남대학교 섬유패션학부

(2006년 3월 6일 접수, 2006년 4월 12일 채택)

Hydrogen Bond Effect on Chain Behavior at the Semidilute Regime of Poly(vinyl alcohol) Aqueous Solution

Il Hyun Park[†], Young-Chol Yu, Ki Sang Park, Dong Il Lee, and Won Seok Lyoo*

Department of Polymer Science and Engineering,

Kumoh National Institute of Technology, Gumi 730–701, Korea

*School of Textile, Yeungnam University, Gyongsan 712–749, Korea

(Received March 6, 2006; accepted April 12, 2006)

초록 : 어택틱 폴리(비닐 알코올) (PVA) 수용액 시스템의 준희박농도에서의 고분자 사슬의 구조 및 거동을 살펴보기 위하여, 온도 25 °C에서 광산란 실험을 실시하였다. 산란 벡터 q 에서 얻은 산란광의 세기 $I(q)$ 는 Onstein–Zernike 식으로 해석이 불가능하여 단순히 $I(q) \sim q^{-m}$ 을 이용하여 fractal 차원 m 을 얻었다. 그 결과 농도 3 wt% 이상에서는 $m=2.6 \pm 0.3$ 으로 일정하게 유지되었다. 동적 광산란으로 얻은 시간상관함수에는 항상 빠른 거동과 느린 거동의 두 종류가 공존하였으며, 빠른 거동의 협동확산계수는 reptation 이론의 농도의존지수 값($=3/4$)과 달리 농도 의존성이 거의 나타나지 않았다. 또한 느린 거동은 거대한 크기의 불균일 영역대의 운동으로 해석되며, 이 거동의 농도지수는 -3.0 으로써 매우 강한 농도 의존성을 보여 주었다. 이 불균일 영역대의 형성에는 어택틱 PVA의 $-OH$ 기 4개의 메소(meso)가 입체 규칙적으로 배향한 부분이 매우 중요한 역할을 하는 것으로 생각되어진다.

Abstract : In order to investigate the structure and dynamics of atactic poly(vinyl alcohol) (PVA)/water system, laser light scattering experiment has been done in the semi-dilute concentration regime at 25 °C. The scattering intensity $I(q)$ can be analyzed with the fractal equation of $I(q) \sim q^{-m}$ instead of Onstein–Zernike type equation. The fractal dimensionality m was found to be constant after reaching the plateau value of $m=2.6 \pm 0.3$ above $C=3$ wt%. The time correlation function of dynamic light scattering has always two different modes such as fast mode and slow one. The cooperative diffusion of fast mode showed concentration independence contrary to the reptation theory's concentration dependent exponent of $3/4$. The slow mode can be interpreted as the motion of large scale heterogeneities and its strong concentration dependence is apparent with a large negative exponent of -3.0 . It is considered that the stereo-regular arrangement with four successive meso units of $-OH$ plays as a key role in forming such heterogeneity.

Keywords : poly(vinyl alcohol), semidilute, hydrogen bond, light scattering, slow mode.

서 론

폴리(비닐 알코올) (poly(vinyl alcohol) : PVA)은 최근에 LCD 디스플레이용 편광 필름으로 대량 소비되고 있는 산업적으로 매우 중요한 고분자 물질이다.^{1,2} 그러나 이 고분자는 수용액상에서 매우 강력한 수소결합 등을 갖고 있을 뿐만 아니라, 이들 고분자의 주 사슬은 동시에 소수성도 강하게 작용하는 것으로 알려졌다.¹ 그러므로 이러한 소수성 작용으로 다이메틸설폭사이드(dimethyl sul-

foxide : DMSO)와 같은 용매에 10~30% 정도 H_2O 를 가하면 분자량이 낮은 PVA 고분자는 비교적 용이하게 젤화 또는 상분리하는 사실이 다양한 산란 실험 등으로 잘 알려졌다.^{3–8} 최근에는 신디오택틱(syndiotactic) PVA의 DMSO/ H_2O 혼합용매계에서는 매우 높은 신디오택틱 성질 때문에 젤 형성이 농도 4% 이하에서도 가능하고, 이러한 젤 형성 농도는 입체 규칙성 정도에 매우 민감하다는 것이 보고되었다.^{9–11} 그러나 입체 규칙성이 없는 어택틱(atactic) PVA 고분자의 수용액에서 초차 용액 특성분석이 어려운 이유 중의 하나는 고분자 사슬내의 비닐아세테이트(vinyl acetate)가 얼마나 검화되었느냐 즉 검화도(degree of saponi-

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

fication) 증가에 따라 강력한 수소결합이 발생하므로 물성 변화가 매우 크기 때문이다.¹ 특히 95% 이상의 고검화도의 PVA 고분자의 수용액상에서의 광산란 실험은 다음과 같이 주로 젤화 과정에 대한 광산란 보고가 주를 이루고 있는 상황이다. 예를 들면 수용액상에서의 PVA 고분자와 보랙스(borax) 분자와의 회합,¹² 또는 PVA 고분자와 가교제 역할을 하는 콩고레드(Congo red) 염료^{13,14} 또는 글루타알데히드(glutaraldehyde)와^{15,16} 같은 다양한 경화제를 통한 PVA의 수용액상에서의 화학적 젤화 과정 등에 대한 동적 광산란 실험 등이 현재 보고되었다. 특히 1990년 W. Brown¹⁵ 등과 1996년 B. Nyström¹⁶ 등은 각각 분자량 110000과 53000 g/mol(99% 검화도)의 어택틱의 PVA 수용액 상에서 동적 광산란 실험을 실시하였다. 그러나 이들의 실험 조건을 자세히 살펴보면 글루타알데히드로 가교시키기 전후의 상태를 서로 비교하기 위하여 순수한 물 대신 강산인 HCl을 첨가한 pH=1.5~2.4의 수용액에서 광산란 실험 결과를 보고하였다. 따라서 강산 HCl에 의하여 PVA의 일부 -OH기가 -OH₂⁺로 변환되어 이오노머 성질을 일부 띠고 있을 가능성이 있으므로 엄밀하게 중성 PVA 고분자의 수용액 계로 보기에는 다소 무리가 있다. 본 실험에서는 Brown이 사용한 PVA의 분자량과 비슷하고 검화도가 95%인 어택틱 PVA 시료를 선택하여 농도를 1 wt%대에서 8 wt%(= 겹침농도의 대략 7배에 해당)까지 매우 광범위한 준희박(semi-dilute) 농도영역대에서 정적 및 동적 광산란을 통하여 수소결합의 존재가 고분자 사슬 거동에 어떻게 영향을 미치는지를 살펴보았다. 상기 조건에서 고분자 사슬들은 수소결합과 겹침농도(overlap concentration) 효과가 공존하는 이 시스템에서 사슬 운동은 농도에 어떻게 의존하는가를 de Gennes의 reptation 이론과¹⁷ 상호인력이 작용하는 고분자 용액계에 대한 Ngai 이론¹⁸ 등으로 실험 결과를 분석 검토하여 보았다. 또한 이를 위한 동적 광산란의 시간상관함수(time correlation function : TCF) 분석은 최근에 CONTIN¹⁹ 프로그램이나 NNLS(non-negatively constrained least squares)²⁰ 분석법 등으로 이루어지고 있으나, 이 방법들은 동적 광산란으로 얻은 시간상관함수를 10~20개의 단순지수함수(single exponential)들의 합으로써 분석하여 이완시간의 자세한 분포도를 알 수 있다는 것이 장점이지만, 동시에 단점으로는 20~40개의 파라미터(지수함수 하나당 2개의 파라미터 즉 해당 이완시간과 그의 기여도)로 분석되므로 쌍봉 분포와 같은 경우에는 시간상관함수의 바탕값(base line)의 작은 요동(fluctuation)만으로도 쌍봉 형태의 분포도에 민감한 변화를 가져올 수 있다. 그러므로 위의 분석법을 지양하고, 단순지수함수와 확장지수함수(stretched exponential)의 합으로써의 시간상관함수를 해석한 Ngai의 접근법을 채택하였다. 매우 상이한 두 가지 거동 즉 빠른 거동과 느린 거동이 공존하는 준희박용액 시스템에서^{17,21-29} fitting 파라미터 수를 대폭 줄인 뒤, 바탕값에 덜 예민한 평균 이완시간과 분포폭을 얻을 수 있었고, 이러한 방법을 통해 얻은 결과를 토대로 수소결합과 사슬의 입체규칙성 등이 용액 거동에 어떠한 영향을 주는지를 조사 검토하였다.

실 험

시약 및 재료. 본 연구에서 사용된 PVA의 시료는 Aldrich

(#363111-50)로부터 구매하여 사용하였으며, 이 시료의 검화도 95%는 NMR로 무게 평균 분자량 9.0×10^4 g/mol, 다분산도 $M_w/M_n \sim 2$ 는 광산란법으로 측정하였다. 25 °C 수용액 시스템에서의 고유점성도는 85 mL/g으로 얻어졌으며, 이러한 값은 2000년 J. C. J. F. Tacx 등이 보고한 30 °C 수용액상에서의 Mark-Houwink 식인 $[\eta] = 6.51 \times 10^{-2} M_w^{0.628}$ 로³⁰ 계산한 값 84.1 mL/g과 좋은 일치를 보이고 있다. 또한 이 고분자는 혼합용매 DMSO/H₂O(=8:1:w/w) 25 °C에서의 측정된 묽은 용액에서의 확산계수는 $D_0 = 1.78 \times 10^{-7}$ cm²/sec로 얻어졌다. 본 실험에서 모든 시료가 혼합용매 대신 강한 수소결합을 할 수 있는 순수한 물이 사용되었다. 광산란용 준희박용액 제조에 있어서 일부 녹지 않은 미세입자가 소량이라도 존재하면 산란광의 세기에 커다란 영향을 줄 수 있으므로 온도 90 °C 정도에서 12시간 이상 계속 휘저어주면서 1차로 녹였으며, 2차로 130 °C 오븐에서 ~1시간 정도의 추가 처리를 통해 고검화도 PVA가 완전히 용해되도록 하였다. 이때 사용된 탈이온 증류수는 케이텍사의 탈이온 증류수기(Duplex 150H)로 제조되었다. 먼지를 제거시켜 광학적으로 깨끗한 시료를 만들기 위하여서는 우선 고분자 용액을 80 °C 정도로 가열하여 용액의 점성도를 대폭 낮춘 뒤 먼지 제거용 크린 벤치(clean bench) 안에서 Whatman사의 유리섬유 필터(농도 < 4% : 1.6 μm의 GF/A, 농도 > 4% : 2.7 μm의 GF/D)를 이용하여 제조하였다.

광산란 기기 및 분석법. 광산란 기기의 광원으로서는 $\lambda_0 = 514$ nm의 Ar 이온레이저가 광원으로 사용되었고, goniometer는 실험실 자체제작 되었으며, 동적 광산란을 위한 시간상관기기는 Brookhaven사의 BI-2000AT가 사용되었다. 굴절률 일치용 용매가 채워진 vat 안에서의 온도는 0.05 °C까지 조절되며 모든 실험은 25 °C에서 실시하였다. 특히 동적 광산란으로 실제로 측정된 산란광세기의 시간상관함수 $G^{(2)}(q, \tau)$ 는 식 (1) 또는 식 (2)를 통해 전기장의 세기의 시간상관함수 $g^{(1)}(q, \tau)$ 로 변환시킬 수 있다.

$$G^{(2)}(q, \tau) = A(1 + B|g^{(1)}(q, \tau)|^2) \quad (1)$$

$$\sqrt{B}g^{(1)}(q, \tau) = [(G^{(2)}(q, \tau) - A)/A]^{1/2} \quad (2)$$

위의 식에서 $q(=4\pi\sin(\theta/2)/\lambda_0)$ 는 산란벡터의 크기로 주어지며, A 는 바탕값(base line), τ 는 상관함수의 지연시간(delay time)을 각각 뜻하고, B 는 광학 맥놀이 효율의 coherence 인자이며 0과 1사이의 값을 갖는다. 본 연구의 PVA 수용액 시스템의 농도 영역이 겹침 농도 이상의 준희박(semi-dilute) 농도이므로 고분자 사슬의 동적 거동이 단순한 하나의 모드만 존재하는 것이 아니라 두 개의 사슬 거동이 존재한다. de Gennes의 reptation¹⁷ 이론에 따르면 빠른 사슬 거동은 사슬의 협동운동(cooperative movement)로 잘 알려졌으나 느린 거동에 대한 확실한 이론은 아직 정립되어 있지 않다. 현재 고분자 사슬의 자기확산(self-diffusion)운동이나 또는 밀도의 느린 요동(slow density fluctuation) 현상 등으로 이해되고 있는 상황이다. 느린 거동의 정확한 원인에 대하여서는 계속 논의 대상이나 이들의 수학적 기술의

근거로써 최근 준회박 농도영역대에서 상호작용하는 단분산성 고분자 사슬의 경우 Ngai의 식에 따르면 두개의 지수함수의 합으로 $g^{(1)}(r)$ 를 기술할 수 있다고 발표하였다. 빠른 모드(fast mode) 거동은 단순지수함수로 표시할 수 있고, 느린 모드(slow mode) 거동에서는 Kohlrausch-Williams-Watts (KWW)²⁹ 식인 $\exp[-(t/\tau^*)^{1-n}]$ 형태의 확장지수함수로써 기술 가능하며 이때 이완시간 τ^* 의 q 의존성은 $q^{-2/(1-n)}$ 로 주어진다. 이는 그의 이론의 요지이다. n 은 1보다 작은 값으로 시스템에 의존하는 값이다. 위와 같은 확장지수함수는 광산란 데이터 분석에 많이 사용되고 있으나 q 의존성(즉 n 값)에 관하여서는 아직도 많은 논란이 있다.^{16,31} 그러나 현재 우리의 시스템의 경우 고분자 자체가 다분산($M_w/M_n \sim 2$)을 갖으며, 동시에 빠른 거동의 확산운동은 뒤에서 언급한 바와 같이 단분자 사슬의 확산계수와 거의 일치하므로 단순지수함수로 사용하는 것은 문제가 될 수 있겠다. 그러므로 위의 Ngai의 식을 다분산 시스템에 맞도록 수정이 필요하며 이러한 수정은 빠른 모드의 거동의 단순지수함수를 느린 거동에서처럼 확장지수함수로 대체시킨 뒤 얻어진 규격화된 시간상관함수 $g_n^{(1)}(\tau) (\equiv \sqrt{\beta} g^{(1)}(\tau))$ 는 다음과 같이 기술할 수 있다.

$$g_n^{(1)}(\tau) = a_f \exp[-(\tau/\tau_f)^\gamma] + a_s \exp[-(\tau/\tau_s)^\beta] \quad (3)$$

여기서 a_f 와 a_s 는 산란광의 세기중에서 빠른 운동과 느린 운동의 각각의 기여도를 의미하며 이들의 합 $a_f + a_s$ 는 1이 된다. 그리고 τ_f 는 빠른 거동의 초기유효이완시간을, τ_s 는 느린 거동의 초기유효이완시간을 각각 의미하며 이 값과 분산지수들로부터 실제의 평균이완시간은 다음과 같이 계산되어진다.

$$\tau_f \equiv \int_0^\infty \exp[-(\tau/\tau_f)^\gamma] d\tau = (\tau_f/\gamma) \Gamma(1/\gamma) \quad (4a)$$

$$\tau_s \equiv \int_0^\infty \exp[-(\tau/\tau_s)^\beta] d\tau = (\tau_s/\beta) \Gamma(1/\beta) \quad (4b)$$

여기서 $\Gamma(x)$ 는 gamma 함수를 의미한다. 따라서 실험적으로 구한 규격화된 시간상관함수(이후로는 간단히 $g^{(1)}(r)$ 로 표시함)를 Sigma Plot(V.8) 프로그램의 비선형 Marquardt fitting 알고리즘을 이용하여 5개의 파라미터 즉 a_s , τ_f , γ , τ_s , β 를 구할 수 있다. 여기서 β , γ 는 KWW 식의 다분산성을 알려주는 분산지수로써 0과 1사이의 값을 가지며, 단분산성일 경우 1이 되며, 다분산성이 클수록 1로부터 멀어진다. 본 실험에서 사용된 고분자의 다분산 $M_w/M_n \sim 2$ 이므로 이에 대응하는 KWW 분산지수(매우 묽은 농도의 시간상관함수를 KWW식으로 분석한 결과를 의미함)는 대략 0.9에 해당되므로 빠른 사슬 운동의 확장지수함수의 γ 를 0.9로 고정시킨 뒤 이를 제외한 4개의 파라미터를 얻어냄으로써 시간상관함수를 해석하였다. γ 를 고정시키지 않고 변수로 놓고 분석하여도 γ 의 값은 대략 0.9 ± 0.02 안에 놓이기 때문에 실질적으로 다른 변수들에 대한 영향은 작은 것으로 나타났다.

결과 및 토론

PVA 수용액 시료의 안정성. DMSO와 물의 혼합용매에서 제조

된 고검화도의 PVA 고분자 용액은 온도에 따라 상분리 현상과 젤화 현상이 서로 경쟁적이다. 일반적으로 분자량이 높을수록 낮은 온도에서 상분리보다는 젤화 과정이 더 우세하다고 알려졌다. 그러므로 고분자 3.96 wt% 수용액 시료를 $\sim 25^\circ\text{C}$ 에서 8일간 방치할 경우 시간에 따라 어떻게 변화하는지를 보여주었다. Figure 1에서 보여 주고 있는 것처럼 측정된 광산란 세기의 변동이 무질서함을 보여 주고 있으므로 적어도 용액 제조 후 8일까지는 시간의존 상분리 및 응집현상은 거의 일어나지 않는다는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 본 연구에서는 시료 제조 후 1주일 이내에 광산란 실험을 모두 마침으로써 어떠한 응집현상의 효과도 피할 수 있었다.

정적 산란광의 세기 분석. 농도 1.09에서 8.24 wt%까지 PVA 고분자 시료의 산란광의 세기를 산란각도 24° 에서부터 120° 까지 변화시켜가면서 측정한 결과를 Figure 2에서 보여 주고 있다. Figure 2의 I_{ex} 는 고분자 용액의 산란광 세기에서 용매의 산란광 세기를 제거한 순수한 고분자 사슬만의 기여분(excess intensity)을 의미하며, 이 I_{ex} 를 같은 조건에서의 측정된 표준 용매 벤젠의 산란광 세기인 I_{bz} 으로 나누어줌으로써 규격화시켰고, 이들의 비 값을 산란벡터의 제곱인 q^2 및 농도에 대하여 도시하

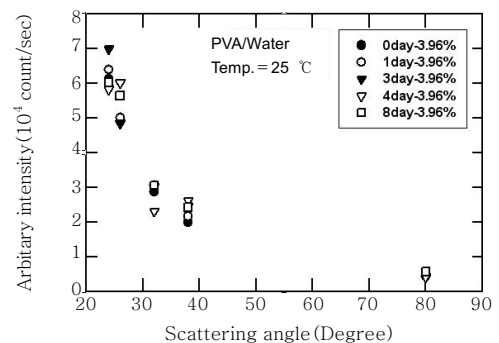


Figure 1. Change of the scattered intensities of 3.96 wt% PVA aqueous solution for 8 days. No significant change indicates that there is no time-dependent phase separation in PVA solution at 25°C .

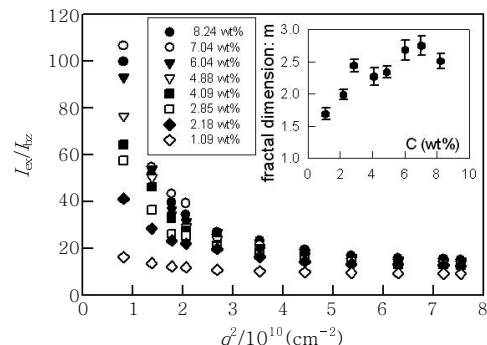


Figure 2. Plots of the normalized scattered intensities vs q^2 at various PVA concentrations. In the inserted graph, the fractal dimensionality of m obtained from the equation of $I_{ex}(q)/I_{bz} = q^{-m} + b$ has reached the plateau value of $m = 2.6 \pm 0.2$ above $C = 2.85$ wt%.

여 보았다. 뒤에서도 자세히 언급하겠지만 PVA 고분자 사슬의 경우에는 수소결합 등의 작용으로 일부 고분자가 응집된 불균일 영역(heterogeneous region)이 존재하며 이들이 산란 세기의 주성분으로 기여하는 것으로 생각된다. 또한 이러한 불균일 영역에 의한 산란은 단순한 Onstein-Zernike 식인 $I(q)^{-1} = a/(1 + \zeta_s^2 q^2)$ 로는 fitting이 불가능하였다. 여기서 ζ_s 는 농도 요동의 정적 상관거리(static correlation length)를 의미한다. 만약 PVA 시스템의 불균일 영역대의 크기를 ζ_{hetero} 로 정의하고 그 크기가 적어도 100 nm 이상이라면 정적 광산란 실험의 모든 q 영역대에서 $\zeta_{\text{hetero}} q \geq 1$ 이 성립되므로 불균일 영역대의 프랙탈(fractal) 구조의 차원 m 은 바탕 값 b 를 포함한 다음의 식을 이용하여 계산할 수 있었다.^{32,33}

$$I(q) = q^{-m} + b \quad (5)$$

Figure 2에서 보여주듯이 프랙탈 차원은 농도 1.09 wt%의 약 1.7에서부터 증가하기 시작하여 농도 2.85 wt% 이상에서는 일정한 프랙탈 차원 값(대략 2.6 ± 0.3)에서 일정하게 유지됨을 알 수 있었다. 이 시료의 수용액상에서의 고유점성도 $[\eta]$ 가 85 mL/g이므로 이 시료의 겹침농도 C^* 를 $1/[\eta]$ 로 정의할 경우 $C^* \sim 1.17$ wt%이므로 2.85 wt%는 대략 겹침농도의 2.4배에 해당한다고 볼 수 있다. 즉 겹침농도의 2.4배 정도에 이르면 불균일 영역대의 프랙탈 구조가 완성되어 고분자 농도가 계속 증가하여도 프랙탈 구조에는 변화가 더 이상 일어나지 않고 일정하게 유지된다는 것을 보여주고 있다.

동적 광산란의 시간상관함수(TCF)의 분석법 및 타당성. 서론에서 언급한 바와 같이 동적 광산란의 시간상관함수는 CONTIN 프로그램 등으로 분석할 수도 있으나 이 방법들은 보통 수십 개의 변수 파라미터로 분석되므로 바탕선의 약간의 요동에도 쌍봉 분포도 모양에 민감한 변화를 가져올 수 있어 최근에는 준회박용액이나 응집현상이 존재하는 시스템에서 단순지수함수와 확장지수함수의 합으로 분석하려는 시도가 많이 보고되었다. 그러나 두 개의 확장지수함수의 합으로 TCF를 해석하려는 시도는 매우 제한적으로 보고되었다.^{16,34} 우선 Figure 3에서는 산란각도 75°에서 규격화된 $g^{(1)}(\tau)$ 가 농도의 증가에 대한 변화를 보여주고 있다.

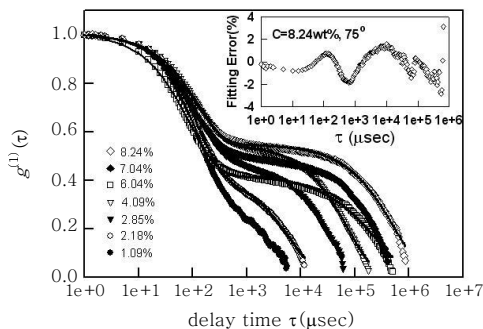


Figure 3. Plots of the normalized time correlation functions at various PVA concentrations. In the inserted graph, the relative fitting error were shown to be within $\pm 2\%$. All the time correlation functions were measured at the fixed scattering angle 75°.

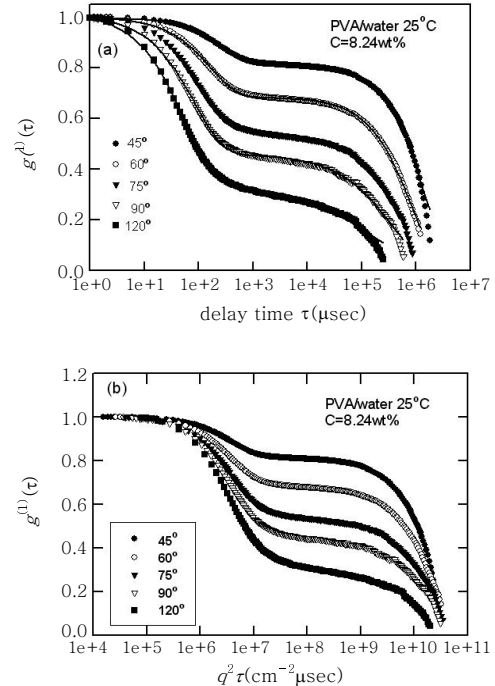


Figure 4. Change of the normalized time correlation functions with respect to (a) delay time τ and (b) the normalized delay time $q^2 \tau$ at various scattering angles. All the time correlation functions were measured at the fixed PVA concentration of 8.24 wt%.

농도가 1%대에서 8.2%로 증가할 때 지연시간은 100배 이상 커지고, 또한 느린 거동의 기여도가 대폭 상승되고 있다. Figure 3의 삽입그림은 앞에서 언급한 두 개의 확장지수함수로 fitting시에 발생하는 상대오차를 도시한 것으로써 이 그림에서 볼 수 있듯이 지연시간이 0.5초(8.24%, 75°의 경우)까지는 상대오차 $\pm 2\%$ 안에 있고 마지막 3~5개의 지연채널(delay channel)에서만 오차가 10% 이상 급격히 커짐을 보여 주고 있다. 따라서 TCF의 분석에서 전체 시간대에 걸쳐 제멋대로의 불규칙적인 작은 오차는 식 (3)의 타당성을 입증하고 있다. Figure 4(a)에서는 농도 8.24%에서 산란각도에 따라 TCF가 어떻게 변화하는지를 보여준다. 이때 낮은 산란 각도에서는 느린 거동의 기여도가 매우 높으나 산란각도가 증가하면서 그의 기여도는 급속히 감소함을 보여 준다. Figure 4(b)에서는 x축의 지연시간 τ 을 산란벡터의 제곱을 통해 $q^2 \tau$ 로 규격화시켰을 때의 TCF를 보여주고 있다. 이 그림에서는 빠른 거동과 느린 거동의 이완 현상이 x축 상의 거의 비슷한 위치에서 일어나고 있음을 알 수 있고, 이것은 각각의 확산운동이 q^2 의존성을 갖고 있다는 것을 의미하므로 각각의 확산운동을 q^2 에 대하여 도시하여 분석할 수 있겠다.

동적 광산란에서의 빠른 거동. 앞에서 언급한 바와 같이 시간상관함수 $g^{(1)}(\tau)$ 를 두 개의 확장지수함수의 합으로 분석한 결과 얻어진 τ_0 를 식 (4)을 이용하여 평균이완시간 τ_i 를 계산할 수 있다. 이러한 방법으로 얻어진 평균이완시간의 역수는 평균 특성선폭(characteristic linewidth) $\langle \Gamma \rangle$ 로 해석되고 Figure 5에서

는 $\langle \Gamma_t \rangle / q^2$ 를 q^2 에 대하여 도시하여 보았다. 그 결과 $\langle \Gamma_t \rangle / q^2$ 는 q^2 에 대하여 거의 기울기가 0인 선형의 관계를 갖고 있으므로, $\langle \Gamma_t \rangle / q^2$ 의 q 의존성은 매우 미약하여 $\langle \Gamma_t \rangle$ 가 q 의 제곱에 의존한다는 사실을 다시 확인하였다. 이러한 빠른 거동은 물리적으로 얹혀있는 두 점 사이에 있는 사슬 부분(즉 de Gennes의 용어로 blob)의 협동확산(cooperative diffusion) 운동으로 해석될 수 있으며 $q=0$ 에서의 극한값을 각각의 농도에서 구한 뒤, 이 값을 빠른 사슬 운동의 확산계수인 D_s 로 정의하였다. Figure 5의 삽입 그림에서는 D_s 가 농도에 어떻게 의존하는가를 보여주고 있다. 일반적으로 빠른 모드의 거동은 de Gennes의 scaling 이론에 따르면 좋은 용매에서 $3/4$ 지수(즉 $D_s \propto C^{3/4}$)를 갖는다고^{17,21,22} 잘 알려져 있고, 정적 및 동적 상관거리(correlation length)를 통해 폴리스티렌(PS)/벤젠과 같은 시스템들에서 실험적으로 확립되어 있다.³⁵ 그러나 본 실험의 결과는 놀랍게도 농도 의존성이 거의 나타나지 않았다. 특히 농도가 0으로 갈 때의 D_s 의 값은 대략 $1.9 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 로써 묽은 용액의 확산계수 값인 $D_0 \approx 1.8 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 와 거의 일치한다는 사실이 놀랍다. 현재로써 이러한 실험적 결과의 설명으로써는 두 경우가 가능할 것 같다. 첫째로 PVA도 $3/4$ 라는 지수 값을 보여야 하는데 PVA는 중성 고분자인 PS와 달리 강한 수소결합이 존재하므로 농도가 증가할수록 이들의 상호 작용의 결과 협동 모드(cooperative mode)가 점차로 느려져서 협동확산계수의 농도 의존성 지수는 거의 0의 수준까지 접근하였고, 그 결과 묽은 용액에서의 단일 고분자 사슬의 확산계수와 일치하게 되었다고 보는 견해와 둘째로는 대부분의 PVA 고분자 사슬들은 수소결합에 의하여 단단한 구형(hard sphere) 응집체로 응집되어 있고 일부 PVA 사슬들이 날개로 존재하여 빠른 모드의 거동은 사실상 용매 상에서 자유롭게 거동하는 고분자 사슬의 운동으로 가정할 수도 있겠다. 그러나 후자의 경우에는 고분자 사슬의 전반적인 얹힘 현상을 배제하고, 단순한 구형 응집체만 존재하므로 PVA 수용액 농도의 증가에 따라 점성도가 급증하는 현상을 도저히 설명할 수 없어 사실상 두 번째 설명의 타당성은 거의 없다.

동적 광산란에서의 느린 거동. 앞에서 언급한 바와 같이 규격화된 시간상관함수(TCF) $g^{(1)}(\tau)$ 를 두 개의 확장지수함수의 합으로 분석하면 느린 거동의 초기 유효이완시간인 τ_{sl} 이 얻어지며

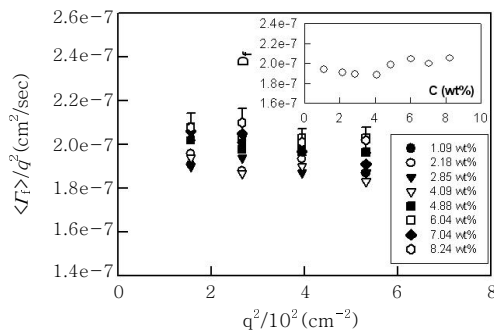


Figure 5. Plots of $\langle \Gamma_t \rangle / q^2$ vs q^2 at various PVA concentrations. In the inserted graph, $D_s (\equiv \langle \Gamma_t \rangle / q^2)_{q=0}$ was plotted against C .

식 4(b)를 이용하여 느린 거동의 평균이완시간 τ_s 를 계산할 수 있다. 느린 거동의 평균 특성선폭(characteristic linewidth) $\langle \Gamma_s \rangle (\equiv 1/\tau_s)$ 를 얻은 뒤 그림에서 $\langle \Gamma_s \rangle / q^2$ 를 q^2 에 대하여 반로그법으로 도시하여 보았다. Figure 6에서 볼 수 있듯이 느린 거동의 특징은 사슬의 빠른 거동과 달리 $\langle \Gamma_s \rangle / q^2$ 의 경우 농도가 1 wt% 정도 8 wt%로 약 8배 증가할 때 $\langle \Gamma_s \rangle / q^2$ 의 값은 100배 이상 내려질 정도로 매우 높은 농도 의존성을 보여 주었으나, 각 농도에서 $\langle \Gamma_s \rangle / q^2$ 의 q 의존성은 빠른 운동의 경우보다는 다소 높지만 Ngai 이론식에서 언급한 지수 n (즉 $\langle \Gamma_s \rangle \sim q^{2/(1-n)}$)을 정밀하게 측정할 정도는 아니었다. 그러므로 빠른 거동에서처럼 $q=0$ 에서의 $\langle \Gamma_s \rangle / q^2$ 의 값을 D_s 로 정의하고 이러한 느린 거동의 확산계수 D_s 가 규격화된 농도인 $C[\eta]$ 에 어떻게 의존하는가를 Figure 7에서 보여주고, 이때 농도 의존성 기울기가 대략 -3.0 에 접근하는 것으로 나타났다. de Gennes의 reptation 이론에 따르면 준회박용액에서 자기확산계수(self-diffusion coefficient)의 이론적 농도 의존성은 좋은 용매에서는 $-7/4$, 이상용매(theta solvent)에서는 -3 으로 잘 알려져 있다.^{17,22} 따라서 본 실험 조건이 대체로 좋은 용매에 해당하므로(Mark Houwink 식의 지수가 대략 0.63 정도임) 실험치 -3.0 은 다소 외외의 결과로 보여진다. 그러나 1989년 Wheeler와 Lodge가 poly(vinyl methyl ether) (PVME)/o-fluorotoluene 준회박용액을 굴절률 일치 매트릭스로 삼은 뒤 탐침 고분자로써 선형 PS 사슬을 극소량 첨가한 뒤 PS 사슬의 거동을 동적 광산란으로 조사하였다.²⁴ 그 결과

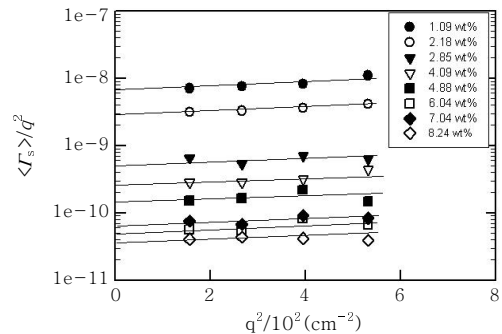


Figure 6. Semi-log plots of $\langle \Gamma_s \rangle / q^2$ vs q^2 at various PVA concentrations.

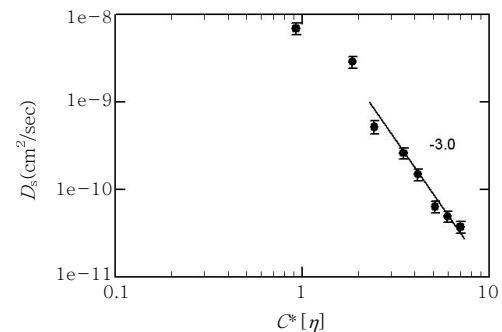


Figure 7. Log-log plot of D_s with respect to the normalized PVA concentration of $C[\eta]$. The guide line means the slope corresponding to the exponent of -3.0 .

탐침 입자 PS의 확산계수는 매트릭스 PVME 농도에 대하여 지수 -3.3 (즉 $D \sim C^{-3.3}$)을 관찰함으로써 좋은 용매의 이론적 값인 $-7/4$ 와 일치하지 않음을 보고하였다. 이러한 3성분계의 Lodge의 탐침입자 실험조건은 2성분계의 우리의 실험조건과 상이하지만, 그들의 실험 결과가 PVA 사슬의 느린 거동의 농도 의존성 지수 -3.0 와 매우 비슷하다는 것은 흥미롭다.

그러면 본 실험에서 -3.0 이라는 강한 농도 의존성이 어떻게 얻어졌을까 하는 점이다. 이에 대한 1차 설명으로써 일반적으로 동적 확산란에서 측정되는 물리량인 상호확산(mutual diffusion)의 느린 거동이 다른 사슬들로부터 만들어진 미로 즉 튜브 안에서 이동하는 하나의 고분자 사슬의 자기확산계수라는 주장은 최근에 들어와서 점차로 배제되고 있다.³¹ 그 이유는 완전 화학적으로 가교된 겔에서조차 느린 거동이 관찰되고 있기 때문이다.^{15,16} 일부 보고에 따르면 느린 거동은 느린 밀도 요동(slow density fluctuation)일 것이라는 주장도 있으며, 특히 1997년 Heckmeier 등은 PS/톨루엔 시스템에서³⁴ 1998년 Stepanek 등은 PS/벤젠 시스템에서³⁶ 농도 10% 이상에서 매우 느린 거동을 관찰하였고 이런 느린 운동은 거대 크기의 불균일성(heterogeneities)이 존재하기 때문인 것으로 해석하였다. 이때 그들의 크기는 대략 $100 \sim 300$ nm 영역에 이를 것이라고 계산하였다. 따라서 수소결합조차 갖고 있지 않는 PS가 벤젠이나 톨루엔과 같은 매우 좋은 용매에 녹아 있을 때조차 거대한 크기의 불균일 영역대가 발생하는데 본 연구의 PVA/H₂O 시스템에서는 강력한 수소결합이 있으므로 PS에 비해 10배 이상 낮은 농도에서도 거대 크기의 불균일 영역은 쉽게 만들어 질 수 있을 것으로 예측된다. 또 우리의 느린 거동이 단순한 밀도 또는 농도 요동이 아닌 이유는 정적 확산란의 산란광의 세기가 정적 상관거리 ξ_s 를 내포한 Onstein-Zernike 타입의 식으로 해석 가능해야만 하는데 앞의 정적 확산란에서 논의한 것처럼 실제로 Onstein-Zernike 식으로는 fitting이 불가능하고 오히려 프랙탈 구조를 보여주는 식인 $I(q) \propto q^{-m}$ 이 보다 좋은 해석을 제공하기 때문이다. 또한 이러한 불균일 영역의 존재는 Figure 4(b)의 농도 8 wt%의 TCF는 산란각도가 커짐에 따라 느린 거동의 기여도가 급격히 작아진다는 것은 느린 거동을 하는 실체의 크기(즉 산란체의 크기)가 매우 크다는 것을 간접적으로 의미한다. 그러면 PVA 1~2% 정도의 농도에서조차 무엇이 어떻게 커다란 불균일 영역을 만들 수 있을까 하는 점이다. 일반적인 비극성 고분자가 비극성 용매에 녹아 있는 시스템(예: PS/벤젠)에서와 달리 PVA 수용액에서는 강한 수소결합을 할 뿐 아니라 겔 형성 농도 이상에서는 상온에서도 물리적 겔(physical gel)을 형성할 수 있다고 알려져 있다. 보고된 바에 의하면 신디오택틱 PVA(syn-PVA)에서는 보통 7단위 정도가 연속되는 입체규칙성이 겔 형성에서 매우 중요한 역할을 한다고 보고되어 있다.³⁷ 7 단위의 $-OH$ 가 교차로 7 단위가 교차로 펼쳐지면 4 단위는 위로 3 단위는 아래로(혹은 역배열도 가능) 배향하게 된다. 따라서 평균 4 단위 정도가 하나의 방향으로 규칙성 있는 배향을 할 경우 이들 사이에는 배향성있는 강한 응집력이 존재하는 것으로 생각되어진다. 4 단위 정도의 배향이 응집체 형성에 중요하다는 또 다른 예를 살펴보면, 수소결합은 아니지만 CF_2- 단위가 4개 연속적으로 있는 플루오로알킬(fluoroalkyl)기의 불화

에스터(fluorinated ester)에서도 F 원자들 사이의 강한 인력 때문에 국부적인 분리 현상과 함께 메소 상 층까지 형성할 수 있다고 Wilson 등이 보고하였다.^{38,39} 위의 이유를 근거로 폴리(비닐리덴 플루오라이드)(poly(vinylidene fluoride):PVDF) 고분자에 있어서도 적어도 4개의 $-CH_2-CF_2-$ 단위가 연속적인 머리-꼬리(head-to-tail) 식으로 연결될 때 이들 사이에 강한 응집력이 존재하여 대부분의 PVDF는 용매 상에서 수백 nm의 응집체로 존재한다는 것이 광산란으로 확인되어 보고되었다.^{40,41} 본 연구에 사용된 시료는 신디오택틱 PVA가 아니라 어택틱(atactic) 고분자이므로 이 시료에서 $-OH$ 기가 적어도 4번 연속 메소 m으로 존재하는 mmmm 형태의 입체 규칙성은 라세믹(racemic; r) r과 m이 불규칙적으로 제멋대로 배향된 경우보다 훨씬 더 큰 배향 응집력을 나타낼 것으로 생각된다. 따라서 같은 사슬내의 또는 다른 사슬간의 이런 입체 규칙성 부분(즉 mmmm을 이루는 부분)들 간에 응집이 발생하여 상당한 크기의 불균일 영역을 만들며, 이것이 PVA 수용액의 강한 산란 현상의 주요 요인으로 해석된다. Ovenall의 PVA의 NMR 분석에 의하면⁴² 대부분의 어택틱 PVA에서 $rr=26 \sim 28\%$, $mm=21 \sim 22\%$, $mr=50 \sim 52\%$ 수준이며, 이러한 어택틱 PVA 내에서도 mmmm의 양은 약 8% 정도가 되는 것으로 분석 되었다. 이러한 8% 정도의 mmmm 양은 PVA 1%대의 낮은 농도에서도 불균일성 영역을 발생시킬 수 있는 충분한 근거를 제공하는 것으로 생각된다. 만약 25 °C에서의 물의 점성도 $\eta_0(=0.890$ c.p.)와 Stokes-Einstein 식($\xi_{hetero} = k_B T / 6 \pi \eta_0 D_s$)을 이용하여 불균일성의 크기를 대략적으로 계산한다면, 가장 높은 농도에서의 $D_s \sim 4 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 값으로부터 대략 ξ_{hetero} 는 $\sim 90 \mu\text{m}$ 정도로 계산되어진다. 그러나 이러한 값은 상기 용액을 상온 25 °C에서 5 μm 멤브레인 필터로 쉽게 필터할 수 있으나 1 μm 필터로는 불가능하다는 실험적 사실에 비추어 볼 때, 불균일 영역의 규모는 적어도 수 백 nm 크기를 가질 것이 확실하며, 농도가 진할수록 점성도가 높아져 이 영역의 이완 운동은 점점 더 느리게 운동하는 것으로 생각되어진다.

Figure 8에서는 $g^{(1)}(\tau)$ 에서의 느린 거동이 전체 산란광 세기에 대한 상대적 기여도인 a_s 를 산란벡터 q^2 에 대하여 도시하여 본 것이다. 이 경우 q^2 가 증가할수록 기여도 a_s 가 감소하는 경향을 보여준다. 또한 전체적인 농도 효과는 농도 4 wt%까지는 급격히 증가하다가 그 이상에서는 거의 일정하게 유지되는 경향을 삽입 그림에서 뚜렷이 보여 주고 있다. 이러한 경향은 앞의 정적 확산란에서 논의한 프랙탈 차원이 농도 2.85 wt% 이상에서는 일정한 값을 보여 주는 것과 비슷한 경향이다. Figure 9에서는 느린 거동의 KWW식에서 사용된 분산지수 β 가 세 개의 산란각도 45°, 75°, 120°에서 농도에 어떻게 의존하는지를 보여 주고 있다. 낮은 산란각도 45°에서의 분산지수 β 는 농도 의존성이 실험 오차 내에서 거의 일정하게 유지되나, 높은 산란각도인 120°에서의 β 값은 농도가 2.85 wt%가 될 때까지 급격히 감소하였다. 이러한 이유는 낮은 산란 각도에서는 큰 스케일의 불균일 영역의 전체운동을 관찰하지만 높은 산란각도에서는 상대적으로 빠른 부분의 운동도 함께 관찰되어 느린 운동의 이완시간의 분포 폭이 넓어지기 때문인 것으로 여겨진다. $C > 2.4C^*$ 이상

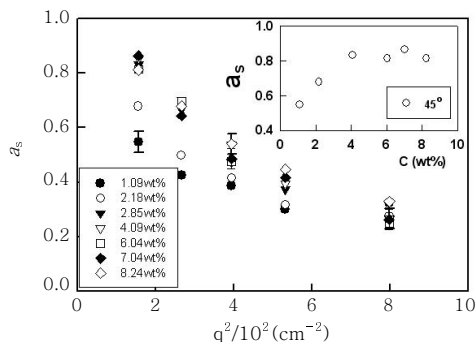


Figure 8. Change of the amplitude of slow mode, a_s with respect to q^2 at various PVA concentrations. In the inserted graph, a_s has reached the plateau value of ~ 0.83 above $C \sim 4$ wt%.

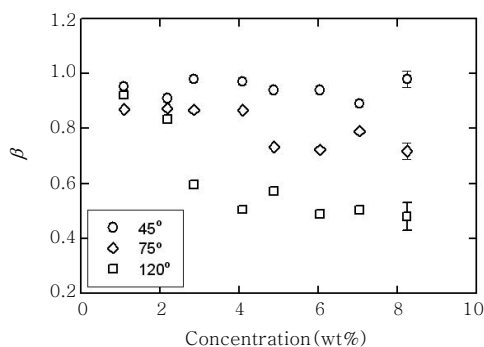


Figure 9. Change of the polydispersity index β of KWW equation with respect to PVA concentration at various scattering angles.

에서는 불균일 영역의 이완시간의 분포 폭이 거의 일정하게 유지된다는 사실은 앞에서 언급한 다른 실험 결과들과 좋은 일치를 보여 주고 있다.

결론

어택틱 PVA/H₂O 수용액 시스템의 준회박용액에서 광산란 실험을 통해 다음과 같은 사실들이 밝혀졌다. 산란광의 세기는 Onstein-Zernike 식으로 해석이 불가하였고 오히려 프랙탈 개념으로 해석 가능하여 프랙탈 차원 m 을 얻은 결과 농도가 증가할수록 프랙탈 차원 값은 증가하여 대략 농도 2.85 wt% 부근에서부터 농도에 무관하게 $m = 2.6 \pm 0.3$ 으로 일정하게 유지되었다. 동적 광산란으로 얻은 시간상관함수를 두 개의 KWW식의 합으로 분석하였으며, 분석 결과는 상대오차 2% 내외에서 좋은 일치를 보여 주었다. 준회박용액 농도대의 시간상관함수에는 항상 빠른 거동과 느린 거동의 두 종류가 공존하였고, 빠른 거동의 협동확산계수는 농도에 무관하게 묶은 농도의 확산계수 D_0 와 비슷한 값을 보여 주었다. PVA 고분자 시스템에서는 농도가 커질수록 더 많은 수소결합에 의해 점차로 더 느려지기 때문에 de Gennes 등이 예측한 농도 의존성 지수 3/4가 ~ 0 으로 감소된 것으로 해석 된다. 또한 느린 거동은 대략 PVA의 -OH기

4개 정도가 입체 규칙적으로 배향한 부분이 강한 응집력을 나타내어 상당한 크기의 불균일 영역대를 형성시켰으며, 이들의 거동이 느린 확산운동으로 나타난 것으로 해석된다. 이들의 농도 의존성 지수 값은 대략 -3.0 정도로 얻어졌으나 이 운동을 이상 용매에서의 고분자 사슬의 자기확산 운동으로 해석은 잘못된 것으로 생각된다. 이러한 농도 의존 지수 값에 대한 합리적 설명은 더 많은 추가 실험 및 이론적 분석이 필요하다.

감사의 글 : 본 연구는 산업자원부 지방기술혁신사업(RTI04-01-04) 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. C. A. Finch Editor, *Poly(vinyl alcohol) : Developments*, John Wiley, New York, 1992
2. J. P. Kim and D. H. Song, *Polym. Sci. Technol. (Korea)*, **15**, 31 (2004).
3. W. Wu, M. Shibayama, S. Roy, H. Kurokawa, L. D. Coyne, S. Nomura, and R. Stein, *Macromolecules*, **23**, 2245 (1990).
4. T. Kanaya, M. Ohkura, K. Kaji, M. Furusaka, M. Misawa, H. Yamaoka, and G. D. Wignall, *Physica B*, **180/181**, 549 (1992).
5. K. Kanaya, M. Ohkura, K. Kaji, M. Furusaka, and M. Misawa, *Macromolecules*, **27**, 5609 (1994).
6. T. Kanaya, M. Ohkura, H. Takeshita, K. Kaji, M. Furusaka, H. Yamaoka, and G. D. Wignall, *Macromolecules*, **28**, 3168 (1995).
7. C. Hara and M. Marsuo, *Polymer*, **36**, 603 (1995)
8. T. Kanaya, H. Takeshita, Y. Nishikoji, M. Ohkura, K. Nishida, and K. Kaji, *Supramol. Sci.*, **5**, 215 (1998).
9. J. H. Choi, S.-W. Ko, B. C. Kim, J. Blackwell, and W. S. Lyoo, *Macromolecules*, **34**, 2964 (2001).
10. W. S. Lyoo, J. H. Kim, J. H. Choi, B. C. Kim, and J. Blackwell, *Macromolecules*, **34**, 3982 (2001).
11. W. S. Lyoo, S. Chvalun, H. D. Ghim, J. P. Kim, and J. Blackwell, *Macromolecules*, **34**, 2615 (2001).
12. C. Y. Chen and T.-L. Yu, *Polymer*, **38**, 2019 (1997).
13. F. Ikkai, M. Shibayama, S. Nomura, and C. C. Han, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **34**, 939 (1996).
14. F. Ikkai and M. Shibayama, *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 4946 (1999).
15. L. Fang and W. Brown, *Macromolecules*, **23**, 3284 (1990).
16. A.-L. Kjoniksen and B. Nyström, *Macromolecules*, **29**, 7116 (1996).
17. P.G. de Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell University Press, Ithaca, NY, 1979.
18. K. L. Ngai, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **64**, 1 (1996).
19. S. W. Provencher, *Macromol. Chem.*, **180**, 201 (1979)
20. E. F. Grabowski, and I. D. Morrison, "Particle Size Distributions from Analyses of Quasi-Elastic Light Scattering Data", in *Measurement of Suspended Particles by Quasi-Elastic Light Scattering*, B. E. Dahneke, Editor, John Wiley, NY, p 200 (1983).

21. W. Brown, and T. Nicolai, "Dynamic Properties of Polymer Solutions", in *Dynamic Light Scattering: The Method and Some Applications*, W. Brown, Editor, Clarendon Press, Oxford, p 272 (1993).
22. I. Teraoka, *Polymer Solutions: An Introduction to Physical Properties*, Wiley, NY, Chap. 4, 2002.
23. L. Leger, H. Hervet, and F. Rondelez, *Macromolecules*, **14**, 1732 (1981).
24. L. M. Wheeler and T. P. Lodge, *Macromolecules*, **22**, 3399 (1989).
25. N. A. Rotstein and T. P. Lodge, *Macromolecules*, **25**, 1316 (1992).
26. K. A. Streletzky and G. D. J. Phillies, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, **36**, 3087 (1998).
27. R. O'connell, H. Hanson, and G. D. J. Phillies, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, **43**, 323 (2005).
28. J. Kanatharana, J. Sukpisan, A. Sirivat and, S. Q. Wang, *Polym. Eng. Sci.*, **36**, 2986 (1996).
29. G. Williams and D. C. Watts, *Trans. Faraday Soc.*, **66**, 80 (1970).
30. J. C. J. F. Tacx, H. M. Schoffeleers, A. G. M. Brands, and L. Teuwen, *Polymer*, **41**, 947 (2000).
31. C. Wu and T. Ngai *Polymer*, **45**, 1739 (2004).
32. D. Stauffer and A. Aharony, *Introduction to Percolation Theory*, Taylor & Francis, London, 1992.
33. M. Hofer, "Basic Concepts in Static and dynamic light scattering: Application to colloids and polymers", in *Neutron, X-ray and Light Scattering: Introduction to an Investigation Tool for Colloidal and Polymeric Systems*, P. Lindner, and T. Zemb, Editors, North-Holland, NY, 1991.
34. M. Heckmeier, M. Mix, and G. Strobl, *Macromolecules*, **30**, 4454 (1997).
35. P. Wiltzius, H. R. Haller, D. S. Cannell, and D. W. Schaefer, *Phys. Rev. Lett.*, **51**, 1183 (1983).
36. P. Stepanek and W. Brown, *Macromolecules*, **31**, 1889 (1998).
37. K. Shibatani, *Polym. J.*, **1**, 348 (1970).
38. L. M. Wilson and A. C. Griffin, *Macromolecules*, **27**, 1928 (1994).
39. L. M. Wilson, *Macromolecules*, **28**, 325 (1995).
40. I. H. Park, *Polymer(Korea)*, **26**, 227 (2002).
41. I. H. Park, J. E. Yoon, Y. C. Kim, L. Yun, and S. C. Lee, *Macromolecules*, **37**, 6170, (2004).
42. D. W. Ovenall, *Macromolecules*, **17**, 1458 (1984).