

고분자 반응에 의한 거의 완전 4차화된 폴리(4-비닐피리딘)의 합성 및 도데실 황산 소듐과의 응집 특성

심후식 · 최이준[†] · 김용철 · 박일현

금오공과대학교 고분자공학과

(2006년 9월 24일 접수, 2006년 11월 4일 채택)

Synthesis of Almost Fully Quarternized Poly(4-vinylpyridine)s by Polymer Reaction and Aggregation Property with Sodium Dodecyl Sulfate

Hoo-Sik Sim, E-Joon Choi[†], Young-Chul Kim, and Il Hyun Park

Department of Polymer Science and Engineering, Kumoh National Institute of Technology,

1 Yangho-dong, Gumi, Gyungbuk 730-701, Korea

(Received September 24, 2006; accepted November 4, 2006)

초록 : 분자량이 다른 두 가지 폴리(4-비닐피리딘) (Mw=50 kg/mol 및 200 kg/mol) 을 알킬기의 탄소수(m)를 변화시키면서 N-알킬화시켜 이온성 고분자를 합성하였다. 알킬화제로서 디메틸 설페이트(m=1) 및 브롬화 알칸(m=5, 8, 12, 16 및 22)을 사용하였다. 합성한 이온성 고분자의 조성은 NMR 분광분석법 및 원소분석법을 사용하여 결정하였다. 그 결과로써 거의 완전한 4차 알킬화 반응에 의해 전해질 고분자가 얻어졌음을 알 수 있었다. 합성한 전해질고분자의 수용액에 도데실 황산 소듐(SDS)을 첨가 시 발생하는 탁도 변화를 조사하여 임계응집농도(CAC)를 결정하였으며, 이러한 CAC가 고분자의 분자량, N-알킬기의 길이 및 NaCl의 농도 변화에 어떻게 의존하는가를 조사하였다. 결과로써 폴리(4-비닐피리딘)의 분자량이 클수록 또한 알킬 결사슬의 길이가 길수록 더 적은 양의 SDS 첨가로도 응집체가 형성되었음을 알 수 있었다.

Abstract : Quarternized poly(4-vinyl pyridine)s have been prepared by the reaction of poly(4-vinyl pyridine)s (Mw=50 kg/mol and 200 kg/mol) and alkylating agents varying the carbon numbers of the alkyl groups (m): dimethyl sulfate (m=1) as well as bromoalkane (m=5, 8, 12, 16, and 22) was used as an alkylating agent. The degree of alkylation was determined by using an elemental analysis and NMR spectroscopy. As a result, polyelectrolytes were obtained by the almost full alkylation of poly(4-vinyl pyridine)s. The critical aggregation concentration (CAC) was determined by measuring the change of turbidity occurred by addition of sodium dodecyl sulfate (SDS) into aqueous solution of quarternized poly-(4-vinyl pyridine)s, and the dependence of molecular weight of polymer, the length of N-alkyl group and concentration of NaCl upon CAC was investigated. As a result, as the molecular weight or the length of alkyl group was increased, less amount of SDS could induce the aggregation.

Keywords : fully quarternized poly(4-vinyl pridine), critical aggregation concentration, polyelectrolyte, turbidity, sodium dodecyl sulfate.

서 론

이온성 고분자(ionic polymer)란 고분자 사슬에 이온결합을 내포하고 있는 경우를 일컬으며, 결합 이온의 함량에 따라 크게 아이오노머(ionomer) 및 전해질고분자(polyelectrolyte)로 나누어진다. 일반적으로 이온의 함량이 15~20%일 때 아이오노머라 부르며, 주 사슬에 전하적으로 중성인 반복단위가 함께 있는 공중합체로서 주로 열가소성 수지에 적용되어진다.¹ 이에 반해서 통상 전해질고분

자는 거의 모든 반복단위에 이온을 포함하고 있어 수용액상에서 중성고분자와는 달리 주사슬이 갖고 있는 이온간 반발력의 영향으로 사슬 형태는 제멋대로 엉켜있지 않고 영김이 풀어져 막대형 사슬(rod-like chain)이 된다. 전해질고분자의 수용액에 염(예로써 NaCl)을 첨가하게 되면 전해질고분자에 있는 이온 주위를 반대 전하를 띤 염 이온들이 둘러싸게 되어, 다시 수용액 속에서 중성고분자처럼 마구잡이 사슬형태(random coil)를 갖게 된다.²

전해질고분자는 수용액 상에서 사슬간 또는 사슬내 전하간의 강력한 정전기적 상호작용이 가능하다. 이러한 전해질고분자 수용액에 반대 전하를 띤 계면활성제를 첨가하면 사슬 사이에 강한 소수

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

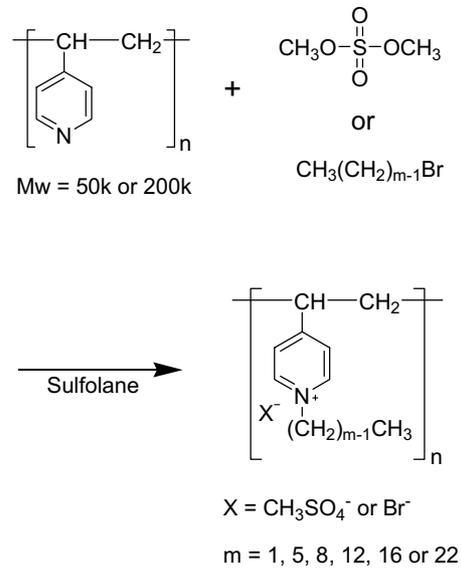
성 상호작용이 생겨서 응집(aggregation)이 발생한다.³⁻⁹ 이러한 응집은 용액의 점성도 증대, 젤 형성, 상분리 등의 여러 현상들을 유발시킨다고 문헌에 보고되었다.¹⁰ 현재까지 전해질고분자와 계면활성제간의 상호작용에 대한 정확한 이해를 통한 물성 향상을 위하여 여러 가지 실험방법으로 연구가 진행되어 오고 있다.¹¹⁻²¹ 이처럼 수용액상에서 고분자 사슬이 계면활성제와 함께 존재하게 되면 계면활성제들이 특정 농도에서 고분자 사슬의 일부와 함께 거대한 미셀의 일종인 응집체를 형성하게 되며, 이러한 농도를 임계 미셀 농도(critical micelle concentration, CMC)와 구별하여 임계 응집농도(critical aggregation concentration, CAC)라 부른다. 고분자와 계면활성제간의 소수성 및 정전기적 인력에 의한 협동 부착(cooperative binding) 효과 때문에 계면활성제가 고분자에 부착되면 매우 묽은 농도에서도 쉽게 응집이 형성되어지며, 일반적으로 해당 계면활성제의 CMC보다 10~100배 이상 묽은 농도에서 CAC가 발생된다고 보고되었다.²²

본 연구에서는 분자량이 다른 두 가지 폴리(4-비닐피리딘) (poly(4-vinylpyridine), P4VP; Mw=50 및 200 kg/mol)의 N-위치에 결합시킬 알킬기의 탄소수(m)를 변화시키면서 4차 알킬화하여 전해질고분자를 합성하였다. 합성한 전해질고분자의 구조는 IR, NMR 및 원소분석법을 이용하여 확인하였다. 전해질고분자의 수용액에 도데실 황산 소듐(sodium dodecyl sulfate, SDS) 첨가 시 발생하는 탁도 변화를 조사하여 CAC를 결정하였으며, 이러한 CAC가 고분자의 분자량, N-알킬기의 길이 및 NaCl의 농도 변화에 어떻게 의존하는가를 조사하였다.

실 험

시약 및 기기. 설향란(sulfolane; tetrahydrothiophene 1,1-dioxide), 브롬화 알칸, 디메틸설페이트(dimethyl sulfate, DMS) 등은 Aldrich사의 제품을 사용하였고, 각각 50 kg/mol과 200 kg/mol의 무게 평균 분자량(Mw)을 가지는 폴리(4-비닐피리딘) (P4VP)은 Scientific Polymer Products사의 제품을 사용하였다. IR 분광분석은 Jasco사의 300E FT/IR 분광분석기를 사용하여 수행하였다. NMR 실험에서는 Bruker사의 DPX 200 MHz NMR 분광분석기를 사용하였으며 테트라메틸실란(TMS) 또는 사용한 용매의 중수소화되지 않은 피크를 기준으로 하여 화학적 이동도 값을 얻었다. 원소분석은 Elementar사의 Vario EL 원소분석기를 사용하여 수행하였다.

합성. N-4차 알킬화된 P4VP는 Scheme 1에 보여준 반응경로를 따라 합성되었다.²³ 모든 전해질고분자는 알킬화제와 P4VP 단량체를 일대일 당량으로 동일 반응 조건하에서 합성하였으므로 여기서는 한가지 합성 예만을 대표적으로 기술한다: 둥근 바닥 삼구 플라스크(100 mL)에 P4VP(Mw=50 k 및 200 k) (1.3 g; 0.01 mol)를 넣고 여기에 용매로써 설향란 40 mL를 첨가한 후 60 °C로 가열하여 용해시켰다. 용해시키는데 걸리는 시간은 고분자의 분자량이 클수록 증가하였다. 얻어진 투명한 반응 용액에 DMS(m=1) 혹은 브롬화 알칸(m=5, 8, 12, 16 및 22)을 같은 당량비(0.01 mol)로 첨가하여 70 °C에서 3일간 반응시켰다. 반응이 종결된 후 실온까지 냉각시킨 반응혼합물을 에틸아세테



Scheme 1. Synthesis of polyelectrolytes.

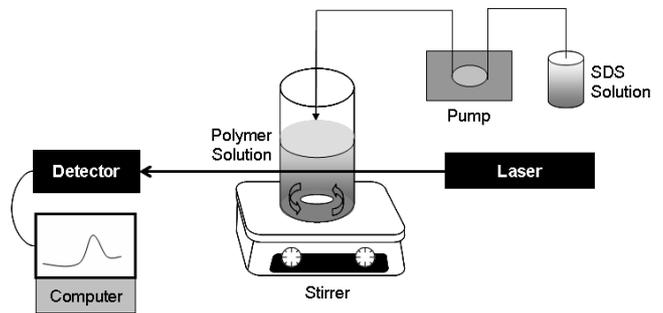


Figure 1. Schematic representation for turbidity measurement. Experimental conditions: temperature=25 °C; polymer concentration=2.0 × 10⁻⁴ g/mL; SDS concentration=1.6 × 10⁻⁴ g/mL; feeding rate=1.0 × 10⁻² mL/min.

이트에 부어 침전물을 생성시켰다. 침전물은 조해성이 커서 여과법을 사용하여 분리할 수 없었으므로, 원심분리법을 사용하여 회수하였다. 이렇게 얻어진 생성물을 클로로포름/에틸아세테이트를 용매/비용매 쌍으로 하여 재침전시켜 정제하였다. 이후 생성물을 에틸아세테이트에 넣어 보관하였다.

탁도법. N-4차 알킬화된 P4VP의 CAC는 Figure 1에서 보여준 장치를 사용하여 탁도 측정 실험을 수행하여 결정하였다. 탁도계는 633 nm He-Ne 레이저(15 mW)를 광원으로 사용하였으며, 투과광의 세기 변화는 감지센서를 이용하여 에질런트 34970A로 자동 측정하였다. 먼저 농도가 2.0 × 10⁻⁴ g/mL인 고분자 수용액 일정량(5.0 mL)을 25 °C 항온조 속에서 온도가 일정하게 유지되고 있는 20 mL 바이알에 투입하였다. 투입된 고분자 용액을 교반하면서 여기에 농도가 1.6 × 10⁻⁴ g/mL인 SDS 용액을 연동 펌프를 통해 1.0 × 10⁻² mL/sec 속도로 매우 천천히 첨가하였다. 이때 탁도가 급격한 세기 변화를 보이는 농도를 CAC로 정의하였다.

Table 1. The Yields and the Results of Elemental Analysis of Polyelectrolytes

Sample code	Yield ^a , wt%	Molecular formula	Elemental analysis ^b , wt%		
			C	H	N
50k/C ₁	91	C ₉ H ₁₃ NO ₄ S · 2H ₂ O	41.59 (40.44)	6.43 (6.41)	2.86 (5.24)
200k/C ₁	98	C ₉ H ₁₃ NO ₄ S · 2H ₂ O	40.29 (40.44)	6.74 (6.41)	1.18 (5.24)
50k/C ₅	93	C ₁₂ H ₁₈ BrN · 2H ₂ O	50.43 (49.32)	7.30 (7.59)	4.22 (4.79)
200k/C ₅	96	C ₁₂ H ₁₈ BrN · 2H ₂ O	49.69 (49.32)	7.30 (7.59)	4.22 (4.79)
50k/C ₈	91	C ₁₅ H ₂₈ BrN · 2H ₂ O	57.13 (53.89)	8.33 (8.44)	4.49 (4.19)
200k/C ₈	90	C ₁₅ H ₂₈ BrN · 2H ₂ O	51.86 (53.89)	7.52 (8.44)	3.18 (4.19)
50k/C ₁₂	93	C ₁₉ H ₃₂ BrN · 2H ₂ O	56.89 (58.45)	8.93 (9.29)	3.02 (3.59)
200k/C ₁₂	91	C ₁₉ H ₃₂ BrN · 2H ₂ O	57.99 (58.45)	8.68 (9.29)	3.56 (3.59)
50k/C ₁₆	90	C ₂₃ H ₄₀ BrN · 6H ₂ O	54.70 (53.27)	8.99 (10.11)	1.71 (2.70)
200k/C ₁₆	90	C ₂₃ H ₄₀ BrN · 6H ₂ O	54.63 (53.27)	8.92 (10.11)	1.89 (2.70)
50k/C ₂₂	92	C ₂₉ H ₅₂ BrN · 6H ₂ O	56.30 (57.79)	9.34 (10.70)	1.65 (2.32)
200k/C ₂₂	95	C ₂₉ H ₅₂ BrN · 6H ₂ O	56.65 (57.79)	9.58 (10.70)	1.75 (2.32)

^aThe product yields listed were calculated by using a theoretical yield of the anhydrous of the product. ^bThe values in parentheses are theoretical ones.

결과 및 토론

전해질고분자의 합성. 본 연구에서는 폴리(4-비닐피리딘) (P4VP; Mw=50 및 200 kg/mol)의 *N*-알킬화 정도를 원소분석법과 NMR 분광분석법을 사용하여 분석하였다. Table 1에 P4VP 및 합성한 전해질고분자의 수득률 및 원소분석 결과를 나타내었다. 무수물의 이론적 수득률로부터 계산된 전해질고분자의 퍼센트 수득률은 90~98%이었다. 그러나, 퍼센트 수득률 값을 근거로 예측되는 알킬화 정도의 경향이 원소분석법이나 NMR 분광분석법으로부터 예상되는 경향과 서로 일치하지 않았다. 이것은 퍼센트 수득률 값이 고분자의 알킬화 반응 정도를 나타내기 보다는, 단순히 얼마나 많은 생성물이 회수되었는가에 대한 정보만을 알려주고 있음을 의미한다. 일반적으로는 원소분석에서 얻어진 질소의 질량 백분율의 값이 100% 알킬화 가정하에 계산된 값보다도 적어, 알킬화 정도를 결정하는데 직접 활용할 수 없었는데, 이와 유사한 경향은 다른 문헌에서도 이미 보고된 바 있었다.²³ 그러나 50k/C₈의 경우에는 수화물에서 상대적으로 질소의 질량 백분율의 실험치가 계산치보다 커서, 이 조성이 다른 조성보다 덜 알킬화되었음을 알 수 있었다. 50k/C₈의 질소의 질량 백분율 값으로부터 이 공중합체의 조성비(알킬화된 반복단위 대 비알킬화 반복단위의 비)는 95 : 5로 계산되었다. 한편, 원소분석 결과로부터 얻은 C 및 H 원소의 조성 백분율로부터 *N*-알킬기의 탄소수(*m*)가 1, 5, 8 및 12인 고분자는 두 분자의 물을 함유하는 수화물이었으며, *m*=16 및 22인 경우 여섯 개의 물 분자를 함유하는 수화물임을 알 수 있었다. 알킬기의 탄소수가 16 및 22인 경우 생성물인 고분자염이 침전되는 과정에서 물분자를 내포할 수 있는 사슬 사이의 빈 공간의 크기가 알킬기의 탄소수가 이보다 적은 경우(*m*=1, 5, 8, 및 12)에 비하여 상대적으로 커짐을 의미하나, 더 분명한 결론을 내리기 위해서는 보다 정밀한 결정학적 연구가 필요하다.

Figure 2 및 Figure 3에 분자량이 다른 두 가지 P4VP 및 *N*-4차 알킬화된 P4VP의 방향족 프로톤의 NMR 공명피크를 *m*의 크기에 따라 순차적으로 도시하였다. 이들 NMR 분광분석도로부터 얻은 화학적 이동도 값을 Table 2에 정리하여 나타내었다.

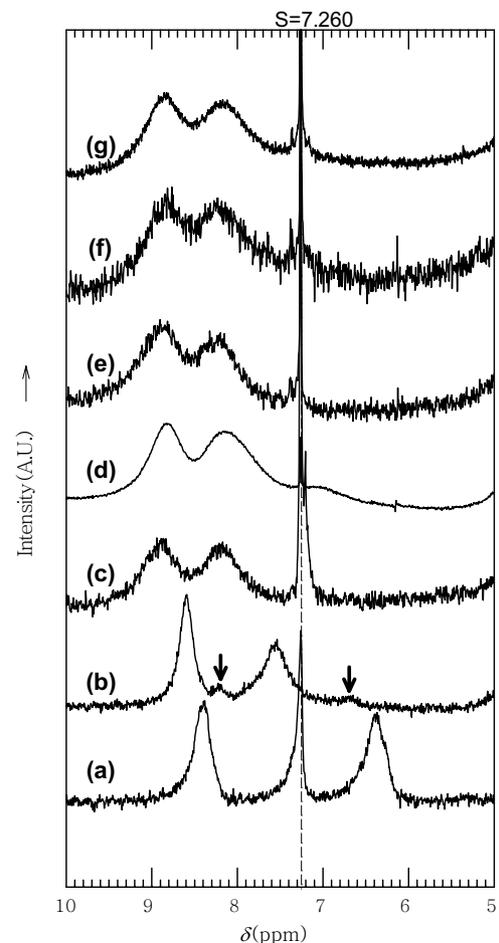


Figure 2. ¹H NMR spectra of polymers (s=CDCl₃ except for 50 k/C₁): (a) P4VP (Mw=50 k), (b) 50 /C₁ (s=DMSO-d₆), (c) 50k/C₅, (d) 50k/C₈, (e) 50k/C₁₂, (f) 50k/C₁₆, and (g) 50k/C₂₂. The arrow indicates the peak for aromatic protons of unreacted parts in the repeating units.

반응 전, 피리딘 고리에 있는 질소가 전하를 띠지 않는 P4VP의 방향족 프로톤의 NMR 공명피크는 분자량(Mw=50 k 및 200 k)

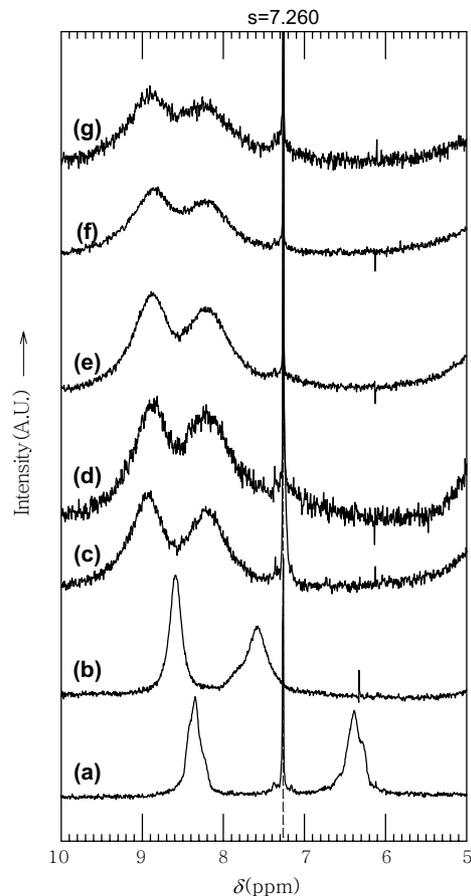


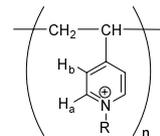
Figure 3. ^1H NMR spectra of polymers ($s=\text{CDCl}_3$ except for $200\text{k}/\text{C}_1$): (a) P4VP ($M_w=200\text{ k}$), (b) $200\text{k}/\text{C}_1$ ($s=\text{DMSO}-d_6$), (c) $200\text{k}/\text{C}_5$, (d) $200\text{k}/\text{C}_8$, (e) $200\text{k}/\text{C}_{12}$, (f) $200\text{k}/\text{C}_{16}$, and (g) $200\text{k}/\text{C}_{22}$.

의 크기에 따라 8.38, 6.37 ppm (Figure 2(a) 참조) 및 8.35, 6.39 ppm (Figure 3(a) 참조)에서 각각 나타났다. 만약 P4VP가 완전하게 알킬화되지 못하고 부분적으로 알킬화 반응이 진행되었다면, 이온성 반복단위와 중성 반복단위를 함께 갖는 공중합체가 얻어지게 된다. 이럴 경우 이온성 반복단위의 방향족 프로톤의 공명 피크의 화학적 이동도 값과 중성 반복단위의 방향족 프로톤의 값이 서로 다르므로 5~9 ppm의 범위에서 NMR 공명 피크가 총 4개 나타날 것으로 예상된다. Figure 2 및 Figure 3에서 알 수 있듯이 알킬화 반응 후 피리딘 고리의 질소가 양전하를 띠어 방향족 프로톤의 화학적 이동도 값이 높아져 8.59~8.91 ppm 및 7.54~8.26 ppm 범위에서 2개의 공명 피크만이 나타났다. 이로써 P4VP의 *N*-위치가 거의 정량적으로 4차 알킬화되었음을 확인할 수 있었다. 또한, 만일 P4VP가 부분적으로 알킬화되었지만 완전 양성자화에 의하여 화학적 이동도가 증첩되어져 NMR 피크가 2개만 나왔는지 여부를 확인하기 위하여, NaOH 및 NH_3 등의 염기성 시약으로 생성물을 재차 닦아주어 질소에 결합된 양성자의 제거를 시도하여 보았다. 결과로써 반응전 P4VP의 방향족 프로톤에 해당하는 화학적 이동도 값에서는 새로운 NMR 피크가 나타나지 않았으며, 원래의 전해질고분자의 화학적 이동도 값과 동

Table 2. The Solubility in Water and the Chemical Shifts of Aromatic Protons for Polyelectrolytes

Sample code ^a	Water solubility	Chemical shift of aromatic proton, ppm	
		H_a	H_b
50k/P4VP	insoluble	8.38	6.37
200k/P4VP	insoluble	8.35	6.39
50k/ C_1	soluble	8.59	7.54
200k/ C_1	soluble	8.59	7.57
50k/ C_5	soluble	8.87	8.17
200k/ C_5	soluble	8.89	8.22
50k/ C_8	insoluble	8.83	8.17
200k/ C_8	insoluble	8.82	8.22
50k/ C_{12}	insoluble	8.90	8.23
200k/ C_{12}	insoluble	8.89	8.21
50k/ C_{16}	insoluble	8.77	8.23
200k/ C_{16}	insoluble	8.81	8.23
50k/ C_{22}	insoluble	8.83	8.17
200k/ C_{22}	insoluble	8.91	8.26

^a50k/P4VP and 200k/P4VP stand for poly(4-vinylpyridine) with $M_w=50\text{ k}$ and 200 k , respectively. ^bRepeating unit for alkylated P4VP and labeling aromatic protons for NMR assignments:



일한 위치에서만 공명 피크를 보여주었다. 이로써 NMR 분광분석 방법으로 P4VP의 피리딘 고리의 질소가 본 실험 조건에서 완전히 4차 알킬화되었다는 사실을 더욱 확고하게 입증할 수 있었다. 그러나, 이러한 사실이 모든 P4VP 사슬이 친핵성 치환 반응을 100% 진행하였음을 반드시 의미하지는 않는다. 오히려 이미 앞에서 언급한 바와 같이 그 수득률이 100%가 아니었던 점으로부터 미루어 보아 부분적으로 알킬화된 일부 공중합체는 정제 과정에서 제거되었을 가능성이 높다. 한편, DMS를 알킬화제로 사용하여 얻은 전해질고분자($m=1$)가 브롬화 알칸을 사용하여 얻은 나머지 다른 전해질고분자들($m=5, 8, 12, 16$ 및 22)보다 방향족 프로톤의 화학적 이동도가 상대적으로 낮은 ppm 값을 보였는데, 이는 *N*-알킬기의 길이가 다른데 기인한다고 보다는 얻어진 전해질고분자의 반대 음이온 종류가 메틸 설페이트 및 브롬화 음이온으로 서로 다른데 기인한다고 설명될 수 있겠다.

원소분석 결과에 의하면 $50\text{k}/\text{C}_8$ 의 경우만 유일하게 부분적 *N*-알킬화가 일어났다는 추정이 가능한 반면, NMR 분광분석의 결과로부터 $50\text{k}/\text{C}_1$ 의 경우만 유일하게 피리딘 고리의 방향족 프로톤의 화학적 이동도 값에 해당하는 8.59, 7.54 ppm에서 2개의 주 피크와 더불어 8.22, 6.70 ppm에서 피리딘 고리의 방향족 프로톤에 해당하는 두 개의 부피크가 약하게 나타남으로써 (Figure 2(b) 참조) 완전한 알킬화가 일어나지 않았음을 알 수 있었다 (조성비 = 91 : 9). 이처럼 두 분석법으로부터 얻은 결과가 일치하지 않는 것은 단순히 원소분석 결과로부터 얻은 알킬화 정도에는 부정확성이 있음을 의미하는 것이다. 즉 NMR 분석의 경우 그 화학적 이동도

및 적분비 값이 수분의 존재에 거의 영향 받지 않으나 원소분석의 경우 질소의 질량 백분율 값이 크게 달라질 수 있다.

P4VP는 알킬화 반응이 진행됨에 따라 반응 초기에 이온성 반복 단위를 부분적으로 갖는 공중합체 즉, 아이오노머를 생성하게 된다. 이 이온성 고분자는 소수성과 아울러 친수성을 모두 갖고 있는 부분적 전해질고분자로 볼 수 있겠다. 이때 주사슬에 양전하가 존재하게 되어 본래 물에 불용성 고분자가 수용성 고분자로 변환되나, *N*-알킬기의 탄소수 *m*이 8 이상부터는 완전 4차화된 전해질고분자가 합성되었을지라도 결합된 긴 알킬기의 소수성 때문에 강한 응집력이 존재하여 다시 물에 불용성이 되었다. 이러한 경향은 부분적으로 4차화된 P4VP가 매우 큰 동력학적 반경 값($R_H \sim 200$ nm)을 갖는 이유가 수용액 상에서 날개의 고분자 사슬로 존재하기 보다는 소수성에 의해 거대한 응집체를 형성하기 때문으로 보고한 최근의 연구 발표와도²⁴ 서로 일치되는 결과이다. 또한 커다란 R_H/R_G 비(즉, 동력학적 반경 R_H 와 정적인 회전반경 R_G 사이의 비) 값을 근거로 앞에서 언급한 응집체 내부 구조로써 핵-껍질 구조가 제안되었다. 즉, 이 응집체는 밀도가 균일한 단순 구형 입자가 아니라, 자기 응집현상에 의해 거대한 핵-껍질 구조를 형성하게 된다. 따라서 부분 알킬화된 P4VP가 수용액 상에서 용해될 때 고분자 사슬이 물을 싫어하는 소수성 부분과 물을 좋아하는 친수성 부분이 각각 상당히 긴 사슬 길이로 존재하는 다중블럭(multi-block)의 구조로 되어 있으므로, 소수성 부분들은 강한 소수성 상호작용에 의해서 서로 응집되어 밀도가 높은 핵을 형성하면서 내부에 존재하게 되고, 반대로 4차-알킬화된 친수성 사슬 부분은 물을 좋아하여 입자의 바깥 부분을 차지하게 된다. 이때 친수성 부분의 양전하 사이에서 작용하는 반발력에 의하여 사슬들은 가능한 한 서로 멀리 떨어져 있게 되어 성긴 형태가 되면서 바깥 영역을 차지하게 되리라 본다. 그러나 성긴 바깥 층 구조에서도 극성 용매인 물이 마음대로 빠지지 못하는 구조, 즉 non-draining 구조가 형성되므로 이 응집체는 광산란 측정 결과 매우 큰 R_H 값을 나타내게 된다고 보고되었다.²⁴ 본 연구에서 *N*-치환기의 길이가 더 길어지거나 또는 고분자의 분자량이 더 커질 때 여전히 알킬화 반응이 완전히 진행되어진다는 실험 결과는, 물의 유전율상수 78.3과 설포란 유전율상수 43.3을 비교할 때, 본 연구의 설포란 용액상계에서 껍질부분이 매우 성긴 구조라 용매 및 알킬화제 분자가 자유롭게 드나들 수 있는 핵-껍질 구조가 형성되었을 가능성보다는, 알킬기의 종류에 무관하게 모든 고분자 사슬이 반응 초기부터 풀려져진 상태로 존재할 가능성이 훨씬 더 높다고 추정된다.

전해질고분자의 응집 특성. 탁도측정은 합성된 이온성 고분자 중 수용성을 가지는 탄소수(*m*)가 1 및 5인 경우에만 실시할 수 있었고, 탁도 측정 장치의 모식도를 Figure 1에 도시하였다. 우선 수용성을 갖는 이온성 고분자를 증류수에 녹여 수용액을 만든 뒤 이에 SDS를 서서히 첨가하면서 탁도를 측정하였다. 초기에는 SDS 함량이 늘어가면서 완만한 탁도의 증가를 보이다가 급격히 탁도가 커지는 부분을 CAC로 잡았다. 이온성 고분자에는 질소의 양이온과 C_1 의 경우 메틸 설페이트 음이온과 C_5 의 경우 브롬의 음이온이 있는데, 첨가된 SDS 음이온은 앞에서 언급한 음이온을 떼어내고 자신이 질소의 양이온과 강한 정전기적 상호작용을 하게 된다(Figure 4). 탄소수가 많은 SDS가 이온성 고분자에 부착될수록 고분자 사슬

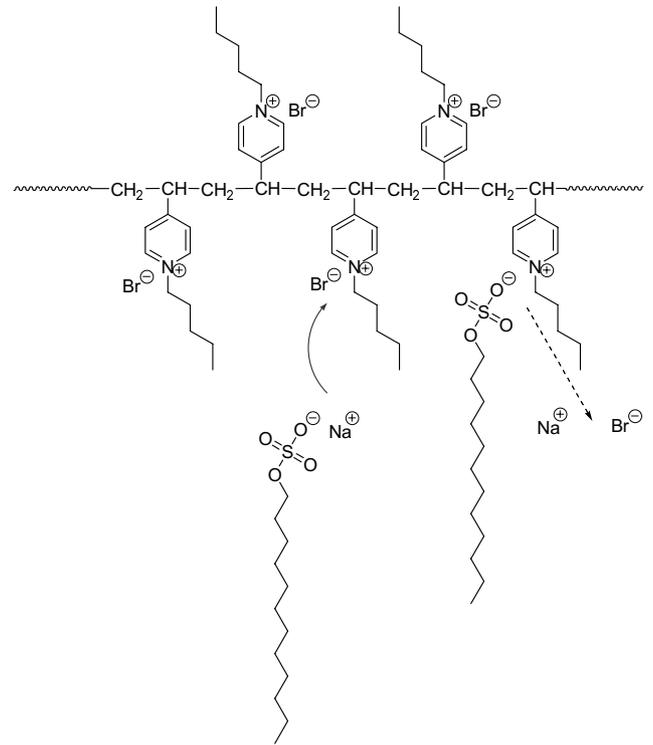


Figure 4. The cooperative mode of polyelectrolyte/SDS complex.

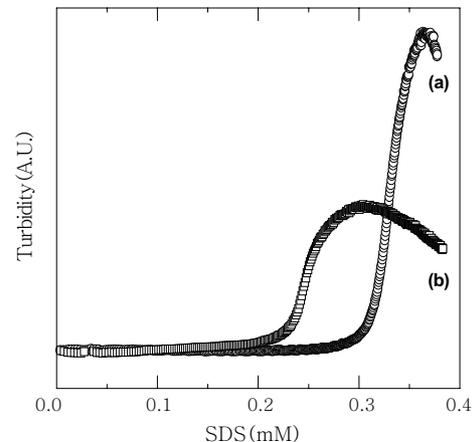


Figure 5. Plots of turbidity versus [SDS] for two different molecular weights of polyelectrolytes: (a) 50k/ C_1 and (b) 200k/ C_1 .

은 소수성을 갖게 되어 물에서 날개의 고분자 사슬로 녹아 있지 못하고 고분자들은 서로 응집하게 된다. Figures 5~8에서 x축은 첨가되는 SDS의 양을 mM 단위로 나타내었으며, y축은 레이저 빛이 샘플을 통과하지 못하고 응집된 이온성 고분자에 의해 산란되는 정도를 알려주는 탁도로 표시하였다. 탁도 측정시 세 가지의 조건을 변화시켜 가면서 실험을 행하였다: 첫째는 주사슬의 길이는 다르나(즉 P4VP 분자량이 다를 때) 결사슬의 길이가 같을 때(Figure 5), 둘째는 동일한 분자량에서 결사슬의 길이가 다를 때(Figures 6, 7), 셋째는 동일한 분자량과 동일한 결사슬의 길이에서 수용액의 NaCl 농도를 변화시켰다(Figure 8). 세가지 실험의 결과로 얻어진 CAC

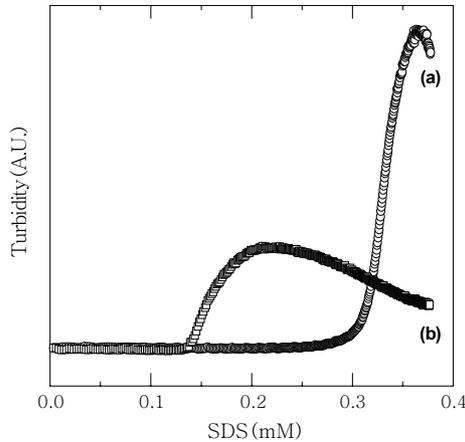


Figure 6. Plots of turbidity versus [SDS] for two different *N*-alkyl groups: (a) 50k/*C*₁ and (b) 50k/*C*₅.

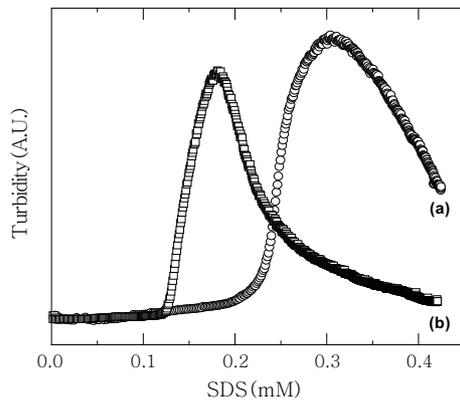


Figure 7. Plots of turbidity versus [SDS] for two different *N*-alkyl groups: (a) 200k/*C*₁ and (b) 200k/*C*₅.

값은 Table 3에 요약되어 있다. 주요 결론으로써 주사슬과 결사슬의 길이가 길수록 즉 고분자 내의 소수성 부분의 절대적 길이가 증가할수록 적은 양의 SDS로도 응집이 발생하여 낮은 농도에서 CAC가 관찰되었다. 염의 첨가 효과로써는 서론 부분에서도 언급하였듯이 수용액에서의 NaCl 농도에 따라 고분자의 형태가 급격히 변화하는데, NaCl 염이 전혀 없을 때는 고분자 사슬은 매우 큰 반경을 지니면서 서로 강한 정전기적 반발력이 존재하여 응집이 어려우나 염을 추가적으로 첨가하면 이온성 고분자가 일반 중성고분자의 성격을 띠게 되며, 정전기적 반발력은 대폭 약해져서 고분자 사슬의 크기는 응축되어진다. 이때 소량의 SDS 부착만으로도 고분자 사슬에 보다 많은 소수성을 주게 되므로 고분자 사슬내 응축이 점차로 고분자간 응축 즉 응집현상으로 발전하게 된다. 이때 염의 농도가 0.2 M 및 0.4 M로 증가할 때, 즉 높은 이온세기하에서는 전해질 고분자, SDS 그리고 염의 3가지 화학종간의 복합적인 상호작용으로 2단계 응집현상을 보여 주고 있다. Table 3에서 50k/*C*₁의 경우 염의 농도가 0.2 M과 0.4 M일 때 1차 응집은 0.06~0.08 mM 부근에서 일어나며, 2차 응집은 0.31~0.32 mM에서 일어남을 알 수 있다. 이와 같이 1차 응집 및 2차 응집의 CAC는 염의 농

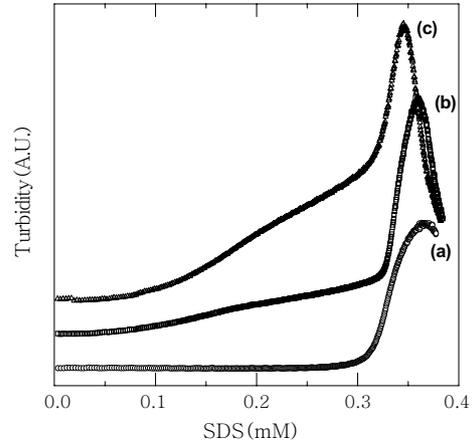


Figure 8. Plots of turbidity versus [SDS] for 50k/*C*₁ at three different NaCl concentration: (a) No salt, (b) 0.2 M, and (c) 0.4 M. For comparison, each plot was shifted by certain amount of turbidity.

Table 3. Critical Aggregation Concentration (CAC) Depending on Solution Condition

Polyelectrolytes used	Condition of solution	CAC of P4VP/SDS ^a , mM
50k/ <i>C</i> ₁	No salt	0.31
50k/ <i>C</i> ₁	0.2 M NaCl	~0.06, 0.32
50k/ <i>C</i> ₁	0.4 M NaCl	~0.08, 0.31
50k/ <i>C</i> ₅	No salt	0.13
200k/ <i>C</i> ₁	No salt	0.21
200k/ <i>C</i> ₅	No salt	0.12

^aCAC was defined as an onset point where turbidity started to increase suddenly as sodium dodecyl sulfate (SDS) was added in aqueous polymer solution.

도에 대한 의존성은 크게 나타나지 않았으나, 1차 응집 이후 2차 응집에 이르는 구간의 기울기는 0.4 M에서 2배 이상 훨씬 높게 나타났다. 여기서 NaCl 존재하의 2차 응집의 CAC 값들은 염이 전혀 존재하지 않았을 때의 CAC인 0.31 mM 값과 비슷하며 탁도의 기울기도 매우 급하게 증가하므로 이것이 SDS에 의한 주응집효과로 여겨지며, 염 존재하에서만 발생하는 1차 응집은 고분자 자체의 음이온과 SDS의 음이온이 서서히 교체되면서 고분자간 약한 응집이 일부 발생하는 것으로 추측된다.

Figure 5 및 Figure 6에서 보듯이 CAC 부근에서의 탁도 변화가 주사슬의 길이(고분자의 분자량)가 짧을수록, 또는 결사슬(*N*-알킬기)의 길이가 짧을수록 CAC 이후의 탁도 변화의 기울기가 매우 급하며, 탁도의 절대값도 높게 나타났다. 이러한 이유는 CAC 이후 생성되는 응집체의 크기가 분자량이 크거나 결사슬이 긴 경우 보다 급격히 증가하고 이에 기인한 산란효과도 급격히 커지기 때문일 것으로 생각되어진다. 탁도 측정 시 첨가된 SDS의 함량이 CAC를 훨씬 넘어서면 탁도가 최대값을 거친 뒤 감소하는 현상을 보여주는데 이것은 CAC를 통해 형성된 거대한 응집체들의 자체 무게 때문에 더 이상 용액 상에서 균일하게 존재하지 못하고 서서히 밀로 침강하기 때문에 발생하는 현상이다.

결 론

본 연구에서는 분자량이 각각 50 및 200 kg/mol인 poly(4-vinylpyridine)의 *N*-위치를 탄소수가 다른 알킬기로 4차화시킨 이온성 고분자를 합성하였다. 얻어진 이온성 고분자의 조성은 NMR과 원소분석법을 사용하여 분석하였으며, 결과로써 완전 알킬화가 가능하여 전해질고분자가 얻어졌음을 알 수 있었다. 이처럼 본 연구에서 이온화 반응이 정량적으로 진행되어졌다는 사실이 일견 P4VP의 피리딘 염이 고분자 반응에서 근접기 효과(neighboring group effect)를 갖는다고 알려져 있는 일반적 사실에²⁵ 역행하는 것처럼 보이나, 원리상으로는 동일하여 모순이 없다고 볼 수 있겠다. 즉 근접 효과에서는 근접한 아민염간의 상호 반발 작용으로 알킬화 시약의 분자간 반응성이 떨어져 아민염이 정량적으로 합성될 수 없는 것으로 설명되어 지나, 본 연구의 실험 조건 하에서는 사슬내 피리딘 염간의 상호 반발 작용에 의해 고분자 사슬이 펼쳐지게 되어 완전 알킬화가 가능해졌다고 설명할 수 있겠다. 이러한 이온성 고분자의 임계응집농도(CAC)를 측정하기 위해 탁도 측정 실험을 수행하였으며, 그 결과로써 P4VP의 분자량이 클수록 또한 알킬 결사슬의 길이가 길수록 더 적은 양의 SDS 첨가로도 응집체가 형성된다는 것을 알 수 있었다. 이는 고분자 분자량 및 *N*-알킬 사슬의 길이가 길수록 소수성이 더 증가하기 때문인 것으로 설명될 수 있다. 또한 NaCl을 첨가시 전해질고분자, SDS 그리고 염의 복합적인 상호작용으로 2단계의 응집현상을 보여 주었으며, 특히 1차 응집에서는 수용액의 NaCl 농도가 어느 수준 이상일 경우(보통 0.1 M 이상),²⁴ 즉 이온 세기(ionic strength)가 상당히 큰 경우에는 SDS의 음이온이 이온성 고분자의 음이온을 때어내기가 상대적으로 쉬워지고 이 음이온이 떨어져 나갈 때마다 약한 응집이 서서히 발생하는 것으로 추측되나, 이에 관한 보다 정확한 메카니즘의 규명은 향후 추가 실험을 통해 밝힐 예정이다.

감사의 글 : 본 논문은 2004년 금오공과대학교 학술연구비 지원에 의하여 이루어졌으며 저자들은 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. R. Jerome and M. Mazurek, *Ionomers*, M. R. Tant, K. A. Mauritz, and G. L. Wilkes, Editors, Blackie Academic and Professional, London, Chap. 1, p. 3 (1997).
2. (a) H. Dautzenberg, W. Jaeger, J. Kötz, B. Philipp, Ch. Seidel, and D. Stscherbina, *Polyelectrolytes*, Hanser Publishers, Munich, Chap. 3, p. 112 (1994); (b) S. Förster, M. Schmidt, and M. Antonietti, *J. Phys. Chem.*, **96**, 4008 (1992).

3. Y. Wang, K. Kozue, H. Qingrong, and L. D. Paul, *Macromolecules*, **32**, 7128 (1999).
4. O. E. Philippova, D. Hourdet, R. Audebert, and A. R. Khokhlov, *Macromolecules*, **29**, 2882 (1996).
5. O. Anthony and R. Zana, *Langmuir*, **12**, 1967 (1996).
6. O. Anthony and R. Zana, *Langmuir*, **12**, 3590 (1996).
7. H. Okuzaki and Y. Osada, *Macromolecules*, **28**, 4554 (1995).
8. A. Ciferri, *Macromol. Chem. Phys.*, **195**, 457 (1994).
9. K. Hayakawa, J. P. Santerre, and J. C. Kwals, *Macromolecules*, **16**, 1642 (1983).
10. X. Zheng and W. Cao, *Eur. Polym. J.*, **37**, 2259 (2001).
11. K. Esumi, K. Kuwabara, T. Chiba, F. Kobayashi, H. Mizutani, and K. Torigoe, *Colloid Surface A*, **197**, 141 (2002).
12. F. R. Hallett, G. Riess, and M. D. Croucher, *Macromolecules*, **24**, 87 (1991).
13. Y. Li, P. L. Dubin, H. Dautzenberg, U. Luck, J. Hartmann, and Z. Tuzar, *Macromolecules*, **28**, 6795 (1995).
14. J. Xia, H. Zhang, D. R. Rigsbee, P. L. Dubin, and T. Shaikh, *Macromolecules*, **26**, 2759 (1993).
15. B. M. Folmer and B. Kronberg, *Langmuir*, **16**, 5987 (2000).
16. M. Wolszczak and J. Miller, *J. Photochem. Photobio. A*, **147**, 45 (2002).
17. J. L. Mura, G. Riess, and M. D. Croucher, *Macromolecules*, **24**, 1033 (1991).
18. K. Kalyanasundaram and J. K. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 2039 (1977).
19. I. Capek, *Adv. Colloid Interf. Sci.*, **97**, 91 (2002).
20. H. Ringsdorf, J. Venzmer, and F. M. Winnik, *Macromolecules*, **24**, 1678 (1991).
21. R. Tanaka, J. Meadows, P. A. Williams, and G. O. Phillips, *Macromolecules*, **25**, 1304 (1992).
22. B. Jonsson, B. Lindman, K. Holmberg, and B. Kronberg, *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*, John Wiley & Sons, U.K., Chap. 2 (1998).
23. (a) D. Navarro-Rodriguez, Y. Frère, and P. Gramain, *Mackromol. Chem.*, **192**, 2975 (1991); (b) D. Navarro-Rodriguez, D. Guillon, and A. Skoulios, *Mackromol. Chem.*, **193**, 3117 (1992).
24. Y.-C. Kim, I. H. Park, H.-S. Sim, and E.-J. Choi, *Polymer (Korea)*, **28**, 154 (2004).
25. Y. Frère and P. Gramain, *Macromolecules*, **25**, 3184 (1992).