

동적 광산란법에 의한 폴리(비닐 알코올)/디메틸설폭사이드/ 폴리스티렌 라텍스 계에서의 고분자 사슬 배제층 측정

엄효상 · 박일현[†]

금오공과대학교 고분자공학과

(2012년 3월 9일 접수, 2012년 5월 3일 수정, 2012년 5월 4일 채택)

Measurement of Polymer Chain Depletion Layer in the Poly(vinyl alcohol)/Dimethyl Sulfoxide/Polystyrene Latex System by Dynamic Light Scattering

Hyo Sang Eom and Il Hyun Park[†]

Department of Polymer Science and Engineering, Kumoh National Institute of Technology, Gyungbuk 730-701, Korea
(Received March 9, 2012; Revised May 3, 2012; Accepted May 4, 2012)

초록: 폴리(비닐 알코올)(PVA)/디메틸설폭사이드 용액에 폴리스티렌 라텍스 구형입자(직경 범위: 100~300 nm)를 소량 첨가한 뒤, 구형 입자 표면에 형성된 사슬 배제층 두께가 사슬의 농도에 따라 어떻게 의존하는지를 동적 광산란법으로 조사하였다. 묽은 용액 농도에서는 배제층의 두께가 PVA 사슬의 회전반경의 $63\pm 3\%$ 수준에서 일정하게 유지되었으나 준희박 용액 농도의 초기 영역인 $1.5 \leq C[\eta] \leq 3$ 범위에서는 배제층 두께 δ 의 고분자 농도 의존성은 이론치 -0.75 와 비슷한 $\delta \sim C^{-0.8}$ 로 얻어졌다. 보다 높은 농도 $C[\eta] > 3$ 이상에서는 배제층의 두께가 급격히 감소하는 것으로 나타났는데 그 이유는 탐침입자간 Oosawa 인력에 의하여 유발된 응집효과가 그 원인인 것으로 설명할 수 있었다.

Abstract: The polymer concentration dependence of depletion layer was investigated by means of dynamic light scattering after the very small amount of polystyrene spherical latex particles was added into the matrix solution of poly(vinyl alcohol)(PVA)/dimethyl sulfoxide. At the dilute regime, the magnitude of depletion layer kept constant at the level of $63\pm 3\%$ of the radius of gyration of the corresponding PVA chain. Next, at the early semi-dilute regime of $1.5 \leq C[\eta] \leq 3$, polymer concentration dependence of the layer thickness δ was obtained as $\delta \sim C^{-0.8}$, and this experimental value was very close to theoretical one of -0.75 . However it was observed above $C[\eta] > 3$ that its thickness decreased abruptly, and this was ascribed to aggregation effect of latex particles which was driven by Oosawa type attractive interaction.

Keywords: depletion layer, semi-dilute, effective viscosity, aggregation, light scattering.

서 론

고분자 용액에 분산되어 있는 구형 탐침입자의 운동은 그동안 많은 관심을 갖고 연구가 진행된 주제로서 특히 입자의 확산운동이 고분자 사슬의 분자량 및 농도에 대하여 어떻게 의존하는지, 그리고 탐침입자 자체 크기의 효과 등은 어떠한지에 대하여 다양한 연구가 진행되고 있으며, 이것은 산업적으로¹ 또 생체학적으로도² 매우 중요한 토착이기 때문이다. 본 연구에서는 첨가된 입자 크기가 사슬 하나의 크기보다 훨씬 큰 경우를 대상으로 다룰 예정이며, 실제 예로써 도료에서는 색상용 입자가 침전 방지용으로 첨가된 고분자 사슬 용

액에서 분산상으로 존재한다. 이때 고분자 사슬과 입자간의 상호작용은 탐침입자의 운동을 이해하는데 매우 중요한 역할을 하므로, 만약 사슬과 입자 사이에 화학결합이 가능하거나, 강한 인력이 존재한다면 고분자 사슬들은 입자 표면에 흡착할 것이지만,³⁻⁶ 일반적으로는 다른 가능성, 즉 고분자 사슬이 입자 표면으로부터 일정거리 밖으로 배제되는 경우가 보편적이다. 여기서 사슬들이 입자 표면에서 일정 거리 밖으로 밀쳐질 경우에 이러한 특성거리를 사슬 배제층(depletion layer)으로 정의하며,^{4,7,8} 이러한 배제층이 얇을수록 입자의 확산운동은 더 느려질 것이다.

이러한 배제층의 존재 가능성에 대하여 1954년 Askura와 Oosawa에^{9,10} 의하여 제안되었고, 1976년 다시 Vrij 등에¹¹ 의하여 이론적 검토가 이루어졌다. 그 이후 실험들의 결과로 배제층의 존재가 입증되었고,^{8,12-16} 본 논문에서는 사슬과 입자

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

사이에 수소결합 등 별도의 인력이 존재하지 않는 일반적 조건에서 사슬 배제 현상과 입자의 확산운동 사이에 어떠한 관계가 있는지를 실험적으로 검토하여 보려고 한다. 특히 Oosawa 이론에서는 탐침입자 크기가 고분자 사슬의 크기에 비하여 클 경우, 형성된 배제층의 존재로 입자들의 상분리를 유도할 수 있다고 알려졌다.

배제층 발생에 대한 열역학적 설명은 다음과 같다. 고분자 사슬이 입자 표면으로 계속 접근한다면 고분자 사슬 형태 (conformation)가 코일(coil) 상태에서 평평한(flat) 형태로의 변화는 불가피하며, 이러한 변화에는 엔트로피 감소가 수반되어 결국 사슬의 Gibbs 자유에너지의 증가를 초래한다. 따라서 사슬 끝이 입자 표면에 닿는 위치에 도달하면, 사슬의 진행은 멈추며, 표면으로 더 근접하는 것은 실질적으로 불가능하겠다. 그러므로 이러한 특징적 위치를 지나서 표면으로 접근하여 갈수록 고분자의 농도는 계속 감소하므로 사슬 배제층이 형성되며, 더 나아가서 고분자 농도의 증가에 따라 사슬 배제층의 두께가 얇아지는 현상도 Figure 1에서 잘 보여 주고 있다.

최근의 Louis와 Feeler, Tuinier 및 Vincent 등의 논문에 의하면 배제층의 두께는 (i) 묽은 용액조건에서는 농도와 무관하게 사슬의 회전반경(radius of gyration)의 크기와 같으며, (ii) 겹침농도(overlap concentration; C^*) 이상의 준희박 용액의 영역에서는 고분자 용액의 상관거리(correlation length: ξ)와 밀접하게 연관되어 있다고 보고하였다.^{12,15-17,19} 또한 실험 측정의 관점에서 Vincent는 고분자 용액 속에서 탐침입자가 확산할 때 사슬 배제층의 존재때문에 느끼는 점성도를 유효점

성도(effective viscosity: η_{eff}) 또는 미시점성도(microviscosity)라 명명하였으며, 이는 점도계로 측정되는 고분자 용액점성도(bulk viscosity: η_{bulk})보다 항상 작은 값으로 얻어지며, 이들의 상대적 비로부터 배제층의 두께를 계산할 수 있다고 보고하였다.^{18,19} 물론 수소결합과 같은 특별 효과에 의하여 고분자 사슬이 입자 표면에 흡착될 경우에는 흡착된 사슬때문에 입자가 느끼는 유효점성도는 용액점성도보다 크게 얻어질 수도 있겠다. 여기서 사슬 배제층을 소유한 입자의 유효점성도는 구형입자의 반경 R , 입자의 확산계수 D 와 Stokes-Einstein 식 (1)에 의하여 쉽게 구할 수 있겠다.

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

이러한 사슬 배제층에 관한 1997년 Vincent 등의 논문에서는⁷ Stokes 마찰계수와 배제층의 두께, 탐침 입자의 반지름과 고분자 용액 및 순수 용매의 점성도 사이에 존재하는 상관관계를 밝혀냈다. 이러한 사슬 배제층의 응용의 실례로써 텍스트란(dextran) 고분자 용액에 분산되어 있는 적혈구의 응집 및 역과정의 탈응집 현상은 적혈구 표면에서의 폴리머 배제층 크기가 매우 중요한 역할을 하므로 텍스트란의 분자량과 농도의 변화로 이를 조절할 수 있는 것으로 알려졌으며, 이러한 배제층이 존재할 경우 전기영동(electrophoresis) 결과에도 영향을 미치는 것으로 보고되었다.²⁰⁻²² 또한 페인트 제품과 같이 콜로이드 분산의 안정성(stability)이 매우 중요한 경우에도 이 배제층의 크기에 의하여 콜로이드 입자의 응집과 상분리 현상까지 일어날 수 있으므로 배제층을 매우 작게 하거나, 또는 완전히 없애주기 위하여 입자 표면에 고분자 사슬을 흡착시킬 수도 있겠다.

본 논문에서는 폴리(비닐 알코올)(poly(vinyl alcohol): PVA)의 좋은 용매(good solvent)인 디메틸설폭사이드(dimethyl sulfoxide:DMSO)에 녹여 고분자 매트릭스 용액을 제조하였고 위 용액에 폴리스티렌 라텍스(polystyrene latex) 입자를 첨가한 뒤 입자의 확산계수를 동적광산란법으로 측정한 뒤 식 (1)을 통하여 유효점성도를 계산하였고 이를 바탕으로 배제층을 계산한 뒤 농도 의존성을 조사하여 보았다. 이때 PVA/DMSO 계의 고분자 농도에 따른 굴절률 변화율인 dn/dC 는 대략 0.053 mL/g으로써 물의 경우보다 매우 낮아 PVA의 산란광세기를 대폭 낮출 수 있어 탐침입자의 운동의 해석을 보다 용이하고 명확하게 할 수 있다는 장점을 지니고 있다.

현재까지의 배제층에 대한 연구들은 주로 고분자를 수용액에 녹인 뒤 PS 탐침입자를 첨가하여 연구하였으나 물의 굴절률은 고분자의 굴절률보다 매우 작으므로 거의 모든 연구 시스템들은 주로 묽은 고분자 농도에서 실험을 하였고, 최근에는 Lee 등은 새로운 중성자 반사법(neutron reflectivity)으로 폴리스티렌 고분자의 배제층 농도 의존성을 측정 보고하였다.²³ 본 연구 시스템에서는 PVA의 용매로써 물 대신 고분

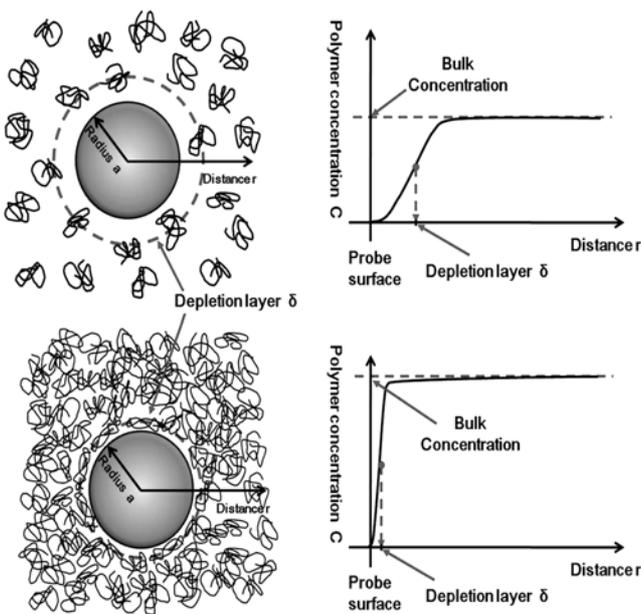


Figure 1. Polymer concentration profile near the surface of probe particle.

자와 굴절률이 흡사한 DMSO를 사용함으로써 고분자의 농도를 보다 높여, 겹침농도 이상의 영역에서도 동적 광산란법으로 배제층의 두께 측정을 시도하였다는 점이 차별화된 연구라 볼 수 있겠다.

이론적 고찰

표면 주위에서의 사슬 분포. 고분자 용액 안에 탐침 입자를 도입하면 앞에서 언급한 열역학적 이유 때문에 고분자 사슬의 농도는 입자 표면에 가까울수록 농도가 점차로 낮아져서 입자 표면 주위에는 고분자 농도 결핍층이 존재하게 되며, 이 특성거리를 사슬 배제층이라 정의할 수 있다. 이러한 사슬 배제층 형성에 대한 Tuinier 이론에 따르면¹² 표면으로부터의 거리 x 만큼 떨어진 곳에서의 반복단위체인, 즉 단량체 농도의 분포함수 $\rho(x)$ 는 결국 사슬 배제층의 두께 δ 가 포함된 de Gennes의 함수 또는 보다 단순한 지수함수 형태인 식(1)로 표현 가능하다.¹²

$$\rho(x) = \tanh^2(x/\delta) \text{ or } (1 - \exp(-x/\delta)) \quad (2)$$

여기서, 농도 분포함수 $\rho(x)$ 의 특징은 표면에서는 0이지만, 무한대의 $x = \infty$ 일 때는 $\rho(\infty) = 1$, 즉, 본래 농도(bulk concentration)로 환원됨을 보여주고 있다. 특히 단량체가 존재하지 않을 확률 $1 - \rho(x)$ 을 전 공간에 대하여 적분하면 배제층 두께 δ 는 아래와 같이 계산된다.

$$\delta = \int_0^\infty [1 - \tanh^2(x/\delta)] dx = \int_0^\infty [1 - (1 - \exp(-x/\delta))] dx \quad (3)$$

여기서, 배제층 두께 δ 는 입자 표면으로 접근할수록 사슬의 농도가 얼마나 빨리 감소하는지를 알려주는 특성거리(characteristic distance)로써 Figure 1에서 농도 분포함수와 함께 배제층의 모습을 보여주고 있다.

입자 표면 근처에서의 Vincent 점성도 분포식. 탐침입자 표면 주위에서 농도 분포식이 존재하면 당연히 위치에 따른 점성도 분포식, $\eta(x)$ 도 존재한다는 사실을 Vincent가 제안하였으며,⁷ 그의 모델에 의하면 입자 표면 $x = 0$ 에서의 점성도 $\eta(x = 0)$ 는 용매 점성도 η_0 이지만 표면으로부터의 거리 x 가 배제층 두께 δ 를 넘어서면 결국은 본래 고분자 용액(bulk 상태)의 점성도인 η_{bulk} 로 접근하는 과정을 식 (4)에서 알 수 있다.²⁰

$$\eta(x) = \frac{\eta_{\text{bulk}}}{1 + (\eta_{\text{bulk}}/\eta_0 - 1)\exp(-x/\delta)} \quad (4)$$

반지름 R 인 구형 입자의 표면 부근에서의 점성도 분포식 $\eta(x)$ 를 무단위 점성도 분포함수인 $f(x) = \eta(x)/\eta_{\text{bulk}}$ 로 변환하면 다음과 같이 표현가능하다.

$$f(x)^{-1} = 1 + (\eta_{\text{bulk}}/\eta_0 - 1)\exp(-x/\delta) \quad (5)$$

일반적으로 반경 R 인 입자가 점성도 η_{bulk} 인 유체에서 운동할 때 느끼는 마찰계수 ζ 는 Stokes 식 $\zeta = 6\pi\eta_{\text{bulk}}R$ 로 기술되지만, 사슬 배제층이 존재할 경우 구형 입자가 실제 느끼는 점성도는 유효점성도 η_{eff} 이므로 본래 용액점성도 η_{bulk} 에 대한 유효점성도 η_{eff} 의 비인 f_c 를 도입하면 다음과 같이 기술할 수 있다.

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

결국 이 문제의 포인트는 위의 f_c 값과 배제층 두께 사이를 이론적으로 어떻게 연관시켜 계산하느냐로 귀결된다. 최근 Vincent 이론에 따르면, 이 보정상수 f_c 는 입자(반지름 R) 주변의 상대적 점성도 분포식 $f(x)$ 를 적분함으로써 구할 수 있었다.⁷

$$f_c = \left(1 + 2\frac{\eta_{\text{bulk}}K}{R}\right) \left(1 + 3\frac{\eta_{\text{bulk}}K}{R}\right) \quad (7)$$

식 (7)에 도입된 상수 K 는 점성도 분포 연관식에서 위치 x 를 0에서 ∞ 까지 적분한 상수이며 최종적으로 계산된 K 값에는 사슬 배제층 두께 δ 가 포함되어 있다.

$$K \equiv \frac{1}{\eta_{\text{bulk}}} \int_0^\infty (f(x)^{-1} - 1) dx = \left(\frac{1}{\eta_0} - \frac{1}{\eta_{\text{bulk}}}\right) \delta \quad (8)$$

위와 같이 얻어진 K 값에서 배제층을 계산할 수 있으므로 다음의 식 (9)를 “Vincent의 점성도-배제층 이론식”으로 명명하였다.⁷

$$\frac{\eta_{\text{eff}}}{\eta_{\text{bulk}}} \equiv f_c = \left[1 + \frac{2\delta}{R} \left(\frac{\eta_{\text{bulk}}}{\eta_0} - 1\right)\right] \left[1 + \frac{3\delta}{R} \left(\frac{\eta_{\text{bulk}}}{\eta_0} - 1\right)\right] \quad (9)$$

사슬 배제층에 대한 Tuinier 이론. 구형 입자 주위에 형성된 고분자 사슬 배제층 크기를 Tuinier의 스케일링 이론의 관점에서 살펴보면, 우선 무한 희박 농도 조건에서 배제층 두께 δ_0 는 고분자의 회전반경 R_G 에 비례하지만, 준희박 용액대에서는 사슬 얽힘(entanglement)에 의해 형성된 농도 blob 크기 즉 상관거리 ξ 에 비례한다고 보고하였다.¹⁵

$$\delta_0 \approx R_G \quad (\text{at } C < C^*) \quad (10)$$

$$\delta \approx \xi \quad (\text{at } C > C^*) \quad (11)$$

특히 좋은 용매에서는 준희박 용액의 상관거리가 농도에 대하여 $-3/4$ 의 지수를 갖는 것으로 잘 알려져 있으므로 결국 배제층의 두께도 같은 지수로 스케일링할 것이다.

$$\delta \sim (C/C^*)^{-0.75} \quad (\text{at } C > C^*) \quad (12)$$

고분자 용액에서 구형입자의 Oosawa 응집 이론. Oosawa는 그의 논문에서^{9,10} 고분자의 용액 안에 분산되어 있는 거대 구형 입자들은 고분자 사슬때문에 응집(aggregation) 현상이 일어날 수 있음을 이론적으로 밝혔다. 그의 이론에 따르면 브라운 운동중인 하나의 구형입자가 우연히 다른 구형입자에 접근하여 상호간의 배제층 영역이 겹치면 두 입자 사이에 인력이 발생하여 응집 현상으로 이어진다고 발표하였다. 즉, 두 입자 사이의 배제층이 겹치는 영역과 바깥 고분자 용액 영역은, 마치 삼투압 측정 장치에서 반투과성 막을 경계로 용매와 고분자 용액이 분리되어 있는 경우와 흡사하여, 삼투압이 발생하며, 이 삼투압은 궁극적으로 구형입자들을 서로 끌어당기는 인력으로 작용한다는 것이 Oosawa의 핵심 이론이다. 이러한 인력의 크기가 열운동에 의한 입자 분산력보다 클 때 입자들은 응집현상을 일으키게 된다. 즉, 배제층 영역(즉, 용매만 존재하는 영역)의 용매 분자들이 고분자 용액 영역으로 빠져나가기려는 강한 삼투압이 응집현상의 구동력(driving force) 역할을 하는 것이다. 결론적으로 (i) 고분자 농도가 진할수록 삼투압은 더욱 커질 것이며, (ii) 용액 안에 존재하는 구형입자의 수밀도(number density)가 많을수록 상호 접근의 기회가 많아지므로, 이러한 응집현상은 보다 쉽게 발생할 것이다.

실 험

시약 및 재료. 본 실험에 사용된 고검화도(98% 이상) 어택틱 폴리(비닐 알코올)(PVA)은 모두 Aldrich에서 구입하여 사용하였으며 이들의 분자량 범위는 17000에서 120000 g/mol에 걸쳐 있고 M_w/M_n 는 대략 1.8~2.0 정도로 얻어졌다. 이 시료들에 대한 자세한 분자 특성분석은 Table 1에 기록하였다. 여기서 기록된 분자량은 본 실험실의 광산란 기기로 직접 측정된 무게평균 분자량이며, 분자량 순서에 따라 샘플코드를 표기하였다. PVA 고분자의 용매로 사용된 디메틸설폭사이드(dimethyl sulfoxide:DMSO)는 알드리치(Aldrich: No. 34869)에서 구입하였으며 추가적인 정제없이 바로 사용하였다. Duke Scientific으로부터 구입하여 사용한 폴리스티렌(PS) 라텍스 탐침입자는 직경 100 nm(Cat. No. 3100A), 200 nm (No. 3200A), 300 nm(No. 3200A)의 3 종류였으며, 라텍스 입자의 반경은 동적 광산란법으로 확인하여 본 결과 실험적 오차인 1~2% 내에서 서로 일치하였다.

점성도 측정. PVA 시료의 용액의 점성도는 온도 25 °C, 농도 0.1~6 wt% 영역대에서 cone-and-plate 타입의 Brookfield 점도계(Model LVDV-II+PCP)로 shear rate 0.1~30 sec⁻¹ 영역에서 측정하였으며, 상기 영역에서 점성도 값은 일정하므로 PVA/DMSO계의 모든 농도의 점성도는 모두 Newtonian 영역에서 측정되었다.

PVA/DMSO/Probe 용액 제조. 광학적으로 깨끗한, 즉 먼지 없는 PVA/DMSO 용액을 만들기 위하여 겹침농도보다 3 배 이상 높은 용액에서는 1.0 μm 멤브레인 필터를, 그 이하의 묽은 용액은 0.5 μm 멤브레인 필터를 사용하였다. 이 매트릭스 용액에 첨가할 탐침입자인 PS 라텍스 수용액을 DMSO 용매에 100배 묽힌 뒤, 이 묽힌 용액 1 방울(~25 μL) 정도를 약 5 mL 정도 PVA 매트릭스 용액에 넣어주었다.

동적광산란. 산란광세기의 시간상관함수(time correlation function:TCF)인 $g^{(2)}(\tau) (= \langle I(t)I(t+\tau) \rangle)$ 는 Brookhaven사의 BI-2000AT 디지털 시간상관기기(digital time correlation)를 이용하여 온도 25 °C에서 측정하였고, 이를 전기장의 시간상관함수인 $g^{(1)}(\tau) (= \langle E(t)E(t+\tau) \rangle)$ 로 변환시킨 후 CONTIN, Cumulant 분석법 등을 통하여 얻은 평균 특성선폭(average characteristic linewidth) $\langle \Gamma \rangle$ 로부터 확산계수 D 를 얻어낼 수 있으며 이에 대한 자세한 설명은 여러 관련 논문 및 문헌에서 보고되어 있다.^{24,25} 동력학적 유효반경(hydrodynamic radius: R_H)은 Stokes-Einstein 식 (1)을 이용하여 확산계수로부터 구할 수 있다.

$$g^{(1)}(\tau) = \sum_i G(\Gamma_i) \exp(-\Gamma_i \tau) \tag{13}$$

$$\langle \Gamma \rangle = \int_0^\infty \Gamma G(\Gamma) d\Gamma \tag{14}$$

$$D = \lim_{q^2 \rightarrow 0} \langle \Gamma \rangle / q^2 \tag{15}$$

여기서, q 는 산란벡터의 크기로써 $4\pi n \sin(\theta/2) / \lambda_0$ 로 주어지며, n 은 용매의 굴절률, θ 는 산란각도, λ_0 는 진공에서의 레이저광의 파장(본 실험의 경우, 514.5 nm)을 각각 의미한다.

결과 및 토론

PVA/DMSO 계의 점성도. Figure 2에서는 PVA/DMSO 계

Table 1. Characteristic Molecular Properties of Poly(vinyl alcohol) Samples

Sample code	Molecular weight M_w (g/mol)	Intrinsic viscosity $[\eta]$ (mL/g)	Hydrodynamic radius R_H (nm)	Degree of hydrolysis	Aldrich catalog no.
AH	120000	231	14.2	99%	363065
BH	88000	177	12.1	98%	363154
MH	31000	81.4	6.79	99%	363138
LH	17000	54.0	4.70	98%	348406

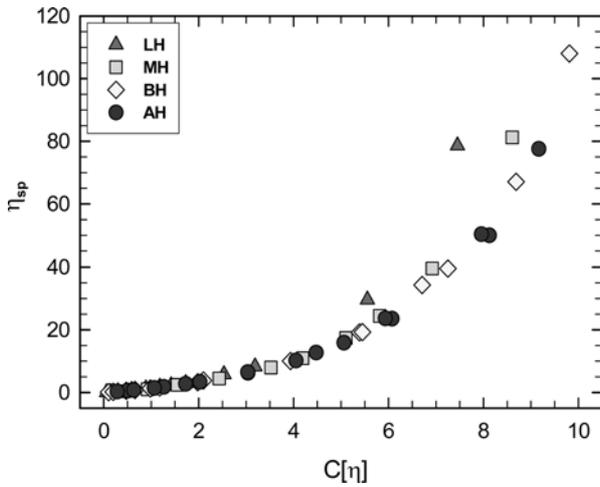


Figure 2. Plots of the specific viscosity, η_{sp} as a function of the reduced concentration $C[\eta]$ at various PVA samples.

의 비점성도(specific viscosity: η_{sp})를 환산농도(reduced concentration)에 대하여 도시하였다. 스케일링 이론에 따라 농도 C 대신 환산농도인 C/C^* 에 관하여 도시하면, 준희박 농도 영역대에서는 분자량 효과가 없어서 모두 하나의 곡선 위에서 겹친다고 보고되었으나 본 시료들의 경우 LH와 MH는 환산농도 5~7 부근부터 서서히 벗어나기 시작하는 것을 확인할 수 있었다. 참고로 본 논문에서는 각 시료의 고유점성도의 역수($1/[\eta]$)를 겹침농도(overlap concentration) C^* 로 정의하였다. 이렇게 일부 PVA 시료에서 점성도가 더 증가하는 경향은 얽힘(entanglement) 현상뿐만 아니라 또 다른 원인이 존재한다는 것을 의미하며 이에 대한 언급은 이미 앞서 발표한 논문에서 설명하였다.²⁴ 준희박농도 영역까지의 PVA 용액의 비점성도는 다음과 같이 환산농도의 멱급수로 기술하였는데 이는 일종의 수정된 Kulicke-Keniewske 식으로 볼 수 있겠다.^{26,27}

$$\eta_{sp} \equiv \frac{\eta_{bulk} - \eta_0}{\eta_0} = C[\eta] + aC[\eta]^2 + bC[\eta]^3 + cC[\eta]^4 \quad (16)$$

각 시료들에 대한 위식의 계수들을 확립한 후, 임의의 농도에서의 η_{bulk} 를 계산할 수 있었고, 여기서 η_0 는 용매 DMSO의 점성도를 의미한다.

PVA/DMSO 계의 산란세기 영향. Figure 3에서는 PVA/water, PVA/DMSO, PVA/DMSO/Probe의 3 종류의 계에서 나오는 산란광 세기를 서로 비교하여 보여주고 있다. 모두 동일한 고분자 농도임에도 불구하고 가운데의 PVA/DMSO 계는 PVA/water 계에 비하여 산란광 세기가 매우 약해, 탐침입자의 운동만을 연구하기에는 DMSO가 물보다 더 적합한 용매임을 알 수 있다. 이미 실험 부분에서 언급한 것과 같이 PVA-AH/DMSO 계의 농도 $C_{PVA} \sim 7.5 \times 10^{-3} \text{ g/mL}$ (~ 겹침농도의 1.2배에 해당)에서 직경 200 nm 탐침입자인 라텍스를 $\sim 5 \times 10^5$

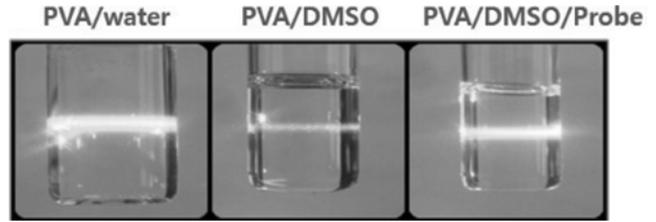


Figure 3. Comparison of the scattering light intensity among the systems of PVA/water, PVA/DMSO, and PVA/DMSO/Probe. Here all systems have the same PVA-AH polymer concentration of $C_{PVA} \sim 7.5 \times 10^{-3} \text{ g/mL}$ and in the last, the probe concentration of PS latex of diameter 200 nm is around $C_{probe} \sim 5 \times 10^{-5} \text{ g/mL}$.

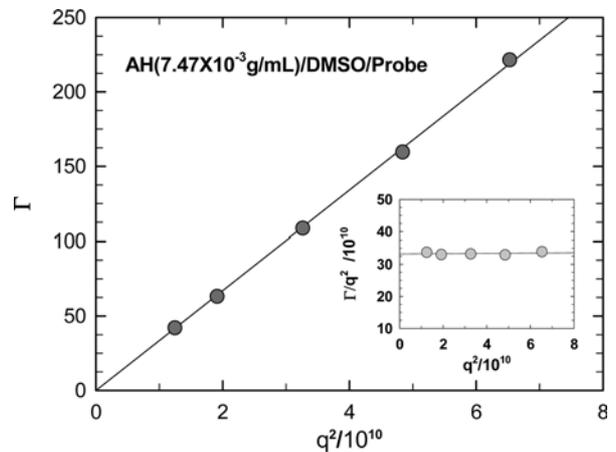


Figure 4. Plot of Γ versus q^2 at AH solution with $C=7.47 \times 10^3 \text{ g/mL}$. The inserted graph shows that the value of Γ/q^2 is independent of the scattering angle q .

g/mL 정도로 첨가하였을 때, 라텍스 입자로부터의 산란광의 세기는 고분자 자체 산란광의 세기보다 30배 이상으로 충분히 커서, 탐침입자의 평균특성선폭 $\langle \Gamma \rangle$ 은 간단한 Cumulant 방법으로 구할 수 있음을 Figure 4에서 보여 주고 있다. 산란 벡터 크기의 제곱 q^2 에 대한 $\langle \Gamma \rangle/q^2$ 의 값은 Figure 4 삽입그림에서 보듯이 모든 산란각도에서 같은 값을 나타내므로 확산계수 D 를 쉽게 계산할 수 있었다.

그러나 PVA 농도가 점차로 증가하여 겹침농도 C^* 가 대략 ~3배 이상으로 커지면 고분자 사슬 자체의 산란광 세기를 더 이상 무시할 수 없게 되어 그 기여도가 시간상관함수(time correlation function: TCF)에 뚜렷이 나타나기 시작하였다. Figure 5는 라텍스용액 농도 $C_{probe} = 5.0 \times 10^{-5} \text{ g/mL}$ (참고로 라텍스 입자 질량만의 농도로 환산 시 대략 $5.0 \times 10^{-7} \text{ g/mL}$ 에 해당함)로 유지하면서 PVA-MH 농도를 0.0190에서 0.0515 g/mL 로 증가시킬 때 TCF의 거동을 살펴보았다. 폴리머의 농도가 작을 경우에는 깨끗한 TCF로써 단 하나의 이완거동만 나타났으나 MH 고분자 농도가 0.0515 g/mL 로 증가하면 20~30 μsec 시간대에서 빠른 이완 현상이 추가로 관찰되었으

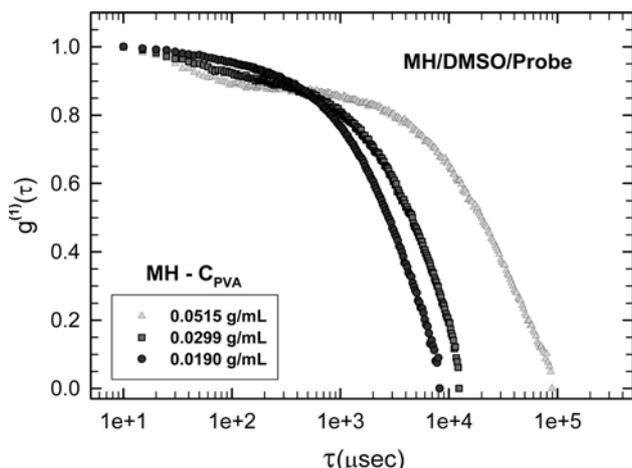


Figure 5. Plots of time correlation function (TCF) at various C_{PVA} concentrations in the system of PVA-MH/DMSO/Probe, and the concentration of the probe with diameter=200 nm was fixed as 5.0×10^{-5} g/mL.

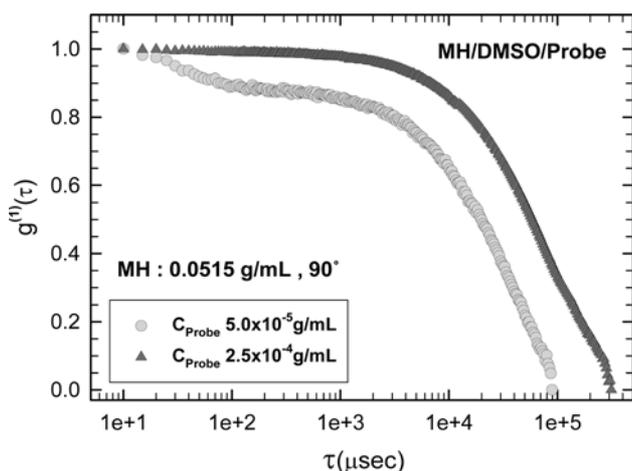


Figure 6. Comparison between two time correlation functions measured at two different probe concentrations of 200 nm but at the same MH concentration of $C_{PVA}=5.15 \times 10^{-2}$ g/mL and $\theta=90^\circ$.

며, 이러한 거동은 고분자의 준회박농도 이상에서 주로 도입되는 사슬 얽힘(chain entanglement)에 의한 빠른 협동운동(fast cooperative motion)으로 추정된다. 이러한 추정이 올바른지를 확인하기 위해 탐침입자의 농도를 5배로 증가시킨 시료의 TCF를 측정된 결과 Figure 6에서 보듯이 빠른 운동은 완전히 사라졌다. 만약 빠른 이완현상이 탐침입자로부터 기인하는 것이라면 탐침입자의 농도와 상관없이 항상 존재해야 하지만 그림에서 보듯이 완전히 사라졌다는 것은 Figure 5의 빠른 운동이 고분자 사슬 운동에 기인한다는 것을 증명하고 있다. 그러나 Figure 6을 자세히 살펴보면, 고분자의 빠른 운동은 사라졌지만, TCF의 마지막 채널의 지연시간이 $\sim 9 \times 10^4$

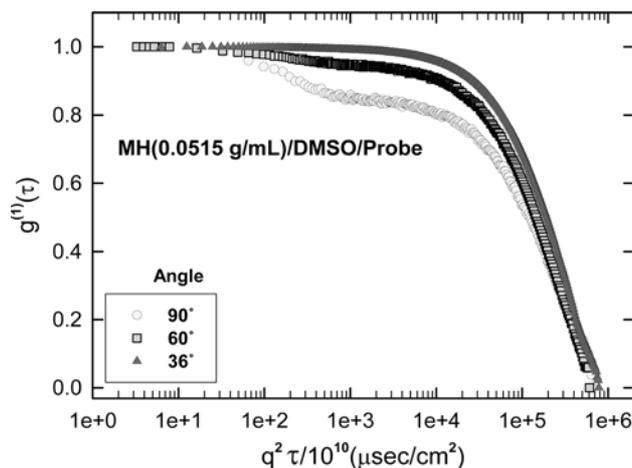


Figure 7. Plots of time correlation functions obtained at various scattering angles in the system of PVA-MH/DMSO/Probe with $C_{PVA}=5.15 \times 10^{-2}$ g/mL and $C_{probe} \sim 5 \times 10^{-5}$ g/mL.

에서 $\sim 3 \times 10^5$ μsec 로의 3배 이상 커져 즉, 탐침입자의 거동은 더 느려지는 효과가 나타났다. 이러한 효과는 탐침입자 농도를 증가시키기에 따라 입자간의 응집의 결과로써 이에 대한 자세한 설명은 뒤에서 다시 언급할 예정이다.

Figure 7에서는 PVA MH의 농도를 0.0515 g/mL, 탐침입자의 농도를 $C_{probe} = 5 \times 10^{-5}$ g/mL로 고정시킨 후 다양한 산란각도에의 TCF 변화를 보여주고 있다. 산란각도 90°에서는 Figure 5에서도 언급하였듯이 사슬의 빠른 거동이 나타났으나, 산란각도를 36°로 낮출 경우 빠른 거동이 TCF에서 사라졌다. 그 이유는 산란각도가 낮아질수록 사슬의 산란광의 세기는 거의 일정한 값으로 유지되지만, 거대 탐침입자의 산란광세기는 급격히 커지므로, 사슬의 산란광의 기여도는 상대적으로 약해진다. 따라서 탐침입자의 농도를 높이지 않고 단지 산란각도의 조절만으로도 PVA 사슬의 빠른 거동을 제거시킬 수 있었다. 그러나 낮은 산란각도에서는 지지분한 빛(stray light)의 개입 및 지연시간(delay time)의 증가가 필수적으로 수반되어 올바른 TCF 측정을 보다 어렵게 할 수 있으므로 본 실험에서는 두 방법을 적절히 혼합 사용하여 올바른 TCF를 얻었으며 이로부터 특성선폭 $\langle \Gamma \rangle$ 을 구한 뒤 식(15)를 이용하여 탐침입자의 확산계수 D_{probe} 를 계산하였다.

용액점성도와 유효점성도간의 비. Vincent 이론식으로부터 사슬 배제층의 두께를 계산하려면 PVA/DMSO 계의 용액점성도 η_{bulk} 와 탐침입자로부터의 유효점성도 η_{eff} 의 값을 각각 필요로 한다.⁷ 이때 주어진 농도 C에서의 $\eta_{eff}(C)$ 는 반경 R_{probe} 의 구형 탐침입자의 확산계수 $D_{probe}(C)$ 로부터 아래와 같이 구하여 진다.

$$\eta_{eff}(C) = \frac{k_B T}{6\pi R_{probe} D_{probe}(C)} \quad (17)$$

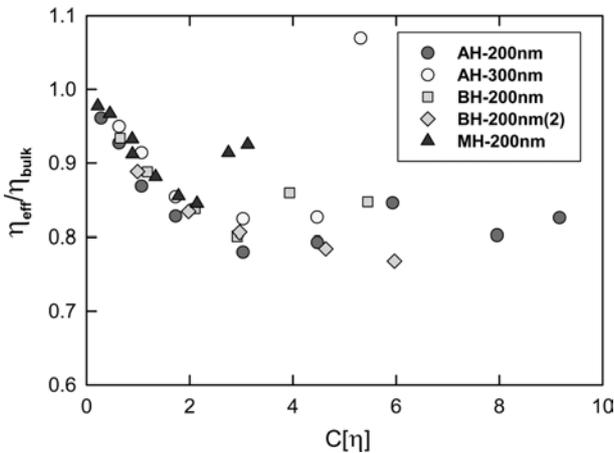


Figure 8. Plots of the ratio of effective viscosity to bulk viscosity against the reduced concentration $C[\eta]$ of various PVA samples. At high concentration, some data have shown a strong upturn trend. The symbols of BH-200nm(2) stand for the data set which was measured under the condition of twice higher concentration of probe particle compared to the square symbols of BH-200 nm.

Vincent 이론식 식 (9)에서 $\eta_{\text{eff}}/\eta_{\text{bulk}}$ 값이 매우 높은 농도에 서는 ~ 1 이지만, 농도가 증가할수록 $2/3$ 로 접근함을 알 수 있다. 실제로 여러 PVA 시료와 여러 농도에서 얻어진 $\eta_{\text{eff}}/\eta_{\text{bulk}}$ 비의 값을 환산농도에 대하여 도시한 것이 Figure 8이며, 이 그림을 살펴보면, 농도가 커질수록 비 값은 점차로 작아지다가 비의 값의 감소는 ~ 0.75 정도 부근에서 멈추었고, 오히려 특정 농도 이상에서는 반대로 증가하는 현상이 관찰되었다. 특히 일부 시료(예: AH-300 nm)에서는 $\eta_{\text{eff}}/\eta_{\text{bulk}}$ 이 1 이상의 값도 나타났다. 이것은 탐침입자의 유효점성도가 본래의 용액점성도보다 실제로 커졌다고 보는 대신 탐침입자의 확산운동이 갑자기 느려졌다고 보는데, 다음과 같은 가능성에서 원인을 살펴볼 수 있겠다. (i) 첫째로 탐침입자 표면에 고분자 사슬이 흡착되어 이에 따른 입자의 확산운동이 대폭 느려졌을 경우와 (ii) 둘째로는 탐침입자들이 서로 응집하여 큰 입자로 변화되어 확산운동이 느려진 경우를 각각 고려할 수 있겠다. 그러나 본 연구 시스템은 화학구조상 고분자 사슬 흡착이 일어나지 않는 시스템이므로 이 현상은 높은 고분자 농도에서 발생하는 탐침입자 응집에 기인한 것으로 여겨진다. Figure 8의 BH-200 nm(2)의 표시는 매트릭스로부터의 산란광의 효과를 극소화시키려고, 탐침입자의 농도를 2배 더 높여서 측정된 데이터들이다. 환산농도 3 이하에서는 모두 오차 내에서 서로 일치하는 것으로 나타났으나, 환산농도 3 이상에서는 탐침입자들의 높은 농도 때문에 더 쉽게 응집되어 위로 올라가는 현상이 나타나 두 집단간의 차이를 보이기 시작하였다.

탐침입자의 응집현상. 만약 높은 고분자 농도에서 탐침입자들이 응집되어 새로운 입자를 형성한다면 이 응집체의 크

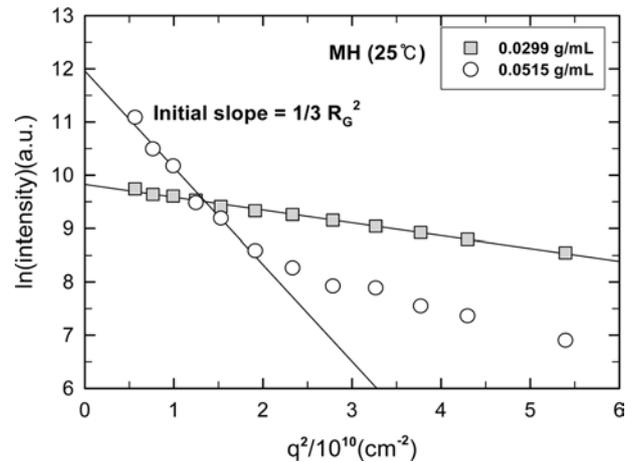


Figure 9. Logarithmic plots of the scattered light intensity of latex probe versus the scattering vector q^2 at two different concentrations of MH polymer. The radius of gyration of probe particle, R_G can be calculated from the initial slope. Its nominal diameter is 200 nm and its concentration is fixed as $C_{\text{probe}} \sim 5 \times 10^{-5}$ g/mL.

기는 정적 광산란에서 회전반경(R_G)으로 확인될 수 있을 것이다. Figure 9는 매트릭스 고분자의 농도가 커질수록 산란광의 세기가 산란각도에 어떻게 의존하는 가를 보여 주고 있다. 입자반경이 100 nm 이상일 경우에는 Zimm 플롯식보다는²⁸ 아래의 Guinier 식을 이용하여 보다 정확한 R_G 값을 얻을 수 있다.²⁹

$$I = I_0 \exp(-R_G^2 q^2 / 3) \quad (\text{Guinier eqn.}) \quad (18)$$

여기서, 구형입자의 경우 기하학적 반지름 R 과 회전반경의 R_G 비는 이론적으로 $R_G/R = \sqrt{3/5} = 0.775$ 이므로, 반경 100 nm의 탐침입자의 경우 R_G 는 대략 77.5 nm가 된다. Figure 9에서 MH의 농도가 $C_{\text{PVA}} = 0.0299$ g/mL에서는 탐침입자의 R_G 가 79 nm로써 응집현상이 발생하지 않았지만 농도를 0.0515 g/mL로 증가시켰더니 R_G 가 ~ 233 nm로 커졌으므로 응집체 형성을 확인할 수 있었다. 또한 y축의 절편값 즉, 탐침입자의 산란광의 세기도 9배($e^{12.0}/e^{9.8} = 9.02$) 정도 증가하여 분자량 관점에서도 큰 입자가 형성되었음을 거듭 확인할 수 있었다. 실질적으로 입자의 회전반경을 3배 증가시키려면 사슬 흡착만으로는 도저히 설명할 수 없고, 탐침입자들의 자체 응집으로 보는 것이 타당하겠다. 그 이유는 (i) 고분자 사슬이 PS 라텍스 표면 위에 강한 흡착을 일으킬 만한 특별한 상호작용이 없으며, (ii) 이론부분에서 언급한 Oosawa 이론에 의하면^{9,10} 사슬 배제층을 갖고 있는 커다란 탐침입자들이 서로 접근할 경우 배제층들이 서로 공유되면서 발생하는 강한 삼투압 때문에 탐침입자 응집현상을 일으킬 수 있기 때문이다.

다음은 입자의 크기(직경 200 nm)와 입자 농도($C_{\text{probe}} = 5.0 \times 10^{-5}$ g/mL)를 고정시킨 후 입자의 응집을 일으키는 고분

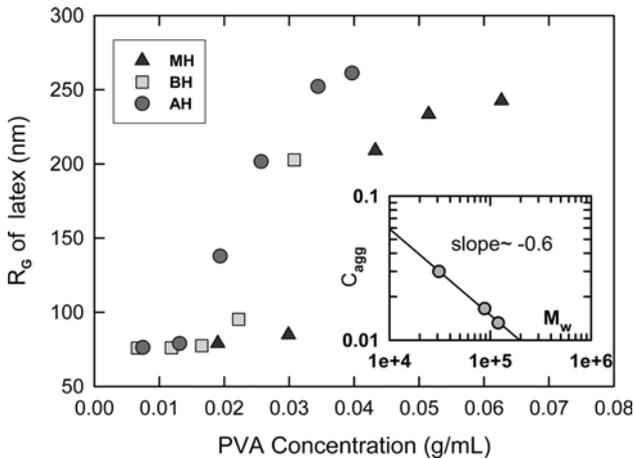


Figure 10. Change of the radii of gyration of latex probe particle as a function of polymer concentration at various PVA samples. The nominal diameter of latex is 200 nm and the concentration of latex solution in PVA solution is fixed as $C_{probe}=5 \times 10^{-5}$ g/mL. The inserted graph shows a double logarithmic plot of PVA concentration for probe aggregation, C_{agg} against the weight average molecular weight.

자의 농도 C_{agg} 를 조사하기 위하여, 고분자 농도에 대하여 응집체의 크기(회전반경)의 변화를 도시하여 본 것이 Figure 10이다. 이 그림으로부터 매트릭스의 분자량이 클수록 더 낮은 고분자 농도에서 탐침입자의 응집현상이 일어나며, 이렇게 응집을 일으키는 고분자의 특성농도인 C_{agg} 를 다시 분자량에 대하여 이중 로그로 도시하였을 때 대략 -0.60 지수를 가지고 있음을 Figure 10의 삽입그림으로부터 알 수 있었다.

Vincent 점성도-배제층 이론에 의한 사슬 배제층 계산. Figure 8에서 얻은 AH, BH, MH의 η_{eff}/η_{bulk} 비 값을 Vincent 점성도-배제층 두께식인 식 (9)에 대입하여 얻은 배제층 두께를 환산농도 $C[\eta]$ 에 대하여 도시한 것이 Figure 11이다. 특히 환산농도가 1.5 이하의 묽은 농도 영역에서는 시료들의 배제층의 두께가 일정한 값인 $\delta_{o,AH}=12.4 \pm 1.3$ nm, $\delta_{o,BH}=12.1 \pm 1.8$ nm, $\delta_{o,MH}=6.7 \pm 1.0$ nm로 얻어졌다. 이는 Tuinier의 배제층 이론인 겹침농도 이하(즉, $C[\eta] \leq 1$) 농도 영역에서는 사슬 배제층 두께가 폴리머 사슬의 회전반경과 같은 값으로 일정하게 유지된다는 사실과 비교할 때 정성적으로는 일치하지만, 측정된 절대값을 검토하면 각 시료의 배제층 두께는 해당 시료의 회전반경($R_G \cong 1.5 R_H$ 수준³⁰)의 대략 63 ± 3% 수준에 머물고 있다. 다음으로 환산농도 1.0 이상의 농도에서는 배제층 두께의 농도 의존성 지수가 -0.75로 될 것으로 Tuinier 이론은 예측하였으나,^{12,15} 실제 본 실험에서는 $1.5 \leq C[\eta] \leq 3$ 의 매우 좁은 농도 영역에서만 -0.8의 지수를 보여 주었다. 특히 지수 -0.8이 유지되는 최고 농도인 $C[\eta]=3$ 부근이 입자들의 응집현상을 일으킬 수 있는 농도인지를 확인하기 위하여 앞의 Figure 10을 살펴보았다. 즉, Figure 10에서 AH 시료의 경

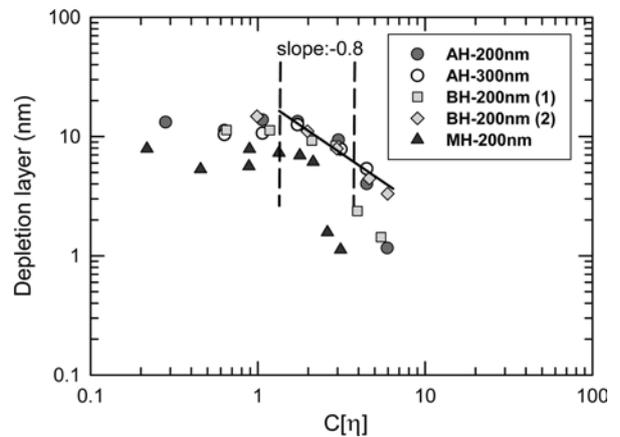


Figure 11. Double logarithmic plots of depletion layers as a function of the reduced concentration of $C[\eta]$ at PVA-AH, BH, and MH samples. Some data of AH and BH have shown the slope of -0.8 in the range of $1.5 \leq C[\eta] \leq 3$. The symbols of BH-200 nm(2) stand for the data set which was measured under the condition of twice higher concentration of probe particle compared to the square symbols of BH-200 nm(1).

우 응집농도는 0.013 g/mL 이상일 것으로 예상되고 이 농도를 환산농도로 변환하면 대략 $C[\eta] \sim 3 (=0.013 \text{ g/mL} \cdot 231 \text{ mL/g})$ 이 얻어지므로 $C[\eta] \leq 3$ 영역에서는 응집이 아직 일어나지 않았음을 확인할 수 있었다. 이를 바탕으로 환산농도 3 이상에서의 배제층의 급격한 감소는, 즉 기울기가 -0.75를 크게 벗어나게 만든 원인은, 탐침입자 응집이 발생되어 단일 입자의 확산 대신 응집체의 확산이 측정되었음에도 불구하고, 단순히 식 (9)를 적용하였기에 그 결과 단일입자(즉 응집체가 아닌)의 배제층의 두께가 대폭 감소되어 확산이 느려진 것으로 해석하기 때문일 것이다. 따라서 응집현상을 억제하여 배제층의 농도 의존성 지수 -0.75를 보다 넓은 농도 영역에서 관찰하려면 (i) 현재의 PVA 고분자의 다분산지수 $M_w/M_n \sim 1.8$ 보다 단분산의 시료로 대체하는 방법과 (ii) 또 다른 방법은 결국 고분자의 굴절률과 용매의 굴절률을 완전히 일치시켜 사슬로부터의 산란을 대폭 줄이고, 탐침입자의 농도를 극소화시킬 경우 가능할 수 있겠다. 현재 시스템의 dn/dC 값의 1/5 이하의 값을 갖는 poly(vinyl acetate)/DMSO 계에서 보다 체계적인 배제층 연구 수행을 계획하고 있음을 참고로 밝혀 둔다.

결론

PVA/DMSO 계의 다양한 농도 조건에서 cone-and-plate 점도계로 용액의 점성도를 측정하였고, 상기 고분자 용액에 PS 라텍스 탐침입자를 소량 첨가한 뒤 이 탐침입자의 확산운동을 통하여 얻어진 유효점성도와 시스템의 용액점성도를 서로 비교하여 탐침입자 주변에 형성된 사슬 배제층의 두께를

Vincent 점성도-배제층 이론으로 분석하였다.

(1) PVA/DMSO 계의 용액점성도를 환산농도 $C[\eta]$ 에 대하여 도시하였을 때 $C[\eta] < 5$ 에서는 용액의 점성도가 하나의 만능곡선에 놓였으나 환산농도 값이 5 이상에서는 만능곡선으로부터 서서히 벗어나는 현상이 관찰되었다.

(2) PVA/DMSO/Probe 계에서 PVA 농도가 환산농도의 3배 이상이 될 경우 PVA/DMSO 매트릭스 자체의 산란광 세기의 기여도가 점차 증대되어 사슬의 빠른 거동이 10~100 μsec 시간대에서 나타났으며, 이 빠른 거동 효과는 탐침입자인 라텍스의 농도를 소량 추가하거나, 또는 낮은 산란각도에서 측정함으로써 제거시킬 수 있었고, 그 결과 탐침입자만의 확산운동을 얻어낼 수 있었다.

(3) 고분자 사슬의 특정농도 이상에서는 첨가된 탐침입자들의 응집현상이 발견되었으며, 이 현상은 Oosawa 응집현상으로서 사슬 배제층에서 기인된 삼투압이 응집의 구동력 (driving force) 역할을 하는 것으로 밝혀졌다.

(4) Vincent의 점성도-배제층 식을 이용하여 분석한 결과 환산농도 $C[\eta] \leq 1.5$ 에서는 배제층 두께가 회전반경의 63% 수준에서 농도에 무관하게 일정하게 유지되었고, $1.5 \leq C[\eta] \leq 3$ 영역에서는 이론적 농도 의존 지수인 -0.75와 비슷한 -0.8이 얻어졌으며, 그 이상의 농도에서는 입자의 응집현상 때문에 겉보기 배제층이 급격히 감소하는 경향을 보였다. 따라서 배제층의 농도 의존성을 보다 정확히, 그리고 보다 넓은 농도범위에서 측정하려면 단분산의 고분자 시료와 굴절률이 정확히 일치되는 용매의 사용이 필요한 것으로 사료된다.

감사의 글: 본 연구는 2010년 금오공과대학교 연구비 지원에 의해 이루어진 것으로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- D. Napper, *Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersion*, Academic Press, London, 1983.
- A. S. Verkman, *Trends Biochem. Sci.*, **27**, 27 (2002).
- R. Varogui and P. Dejaridin, *J. Chem. Phys.*, **66**, 439 (1977).
- T. M. H. M. Sheutjens and G. J. Fleer, *J. Phys. Chem.*, **84**, 178 (1980).
- M. Stuart, F. Waajen, T. Cosgrove, B. Vincent, and T. Crowley, *Macromolecules*, **17**, 1825 (1984).
- K. Vaynberg, N. J. Wagner, R. Sharma, and P. Martic, *J. Colloid Interf. Sci.*, **205**, 131 (1998).
- E. Donath, A. Krabi, M. Nirschl, V. M. Shilov, M. I. Zharkikh, and B. Vincent, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **93**, 115 (1997).
- C. W. Hoogendam, J. C. W. Peters, R. Tuinier, A. de Keizer, M. A. Cohen Stuart, and B. H. Bijsterbosch, *J. Colloid Interf. Sci.*, **207**, 309 (1998).
- S. Asakura and F. Oosawa, *J. Chem. Phys.*, **22**, 1255 (1954).
- S. Asakura and F. Oosawa, *J. Polym. Sci.*, **33**, 183 (1958).
- A. Vrij, *Pure & Appl. Chem.*, **48**, 471 (1976).
- G. J. Fleer, A. M. Skvortsov, and R. Tuinier, *Macromolecules*, **36**, 7857 (2003).
- J. Hu, R. Wang, and G. Xue, *J. Phys. Chem.*, **110**, 1872 (2006).
- A. M. Zhickov, *J. Colloid Interf. Sci.*, **313**, 122 (2007).
- G. J. Fleer, A. M. Skvortsov, and R. Tuinier, *Macromol. Theory Simul.*, **16**, 531 (2007).
- T.-H. Fan, K. G. Dhont, and R. Tuinier, *Phys. Rev. E*, **75**, 11803 (2007).
- A. A. Louis, P. G. Bolhuis, and E. J. Meijer, *J. Chem. Phys.*, **116**, 10547 (2002).
- E. Donath, A. Krabi, G. Allen, and B. Vincent, *Langmuir*, **12**, 3425 (1996).
- B. Vincent, *Colloids Surf.*, **50**, 241 (1990).
- H. Bäumlér, B. Neu, S. Iovtchev, A. Budde, H. Kiesewetter, R. Latza, and E. Donath, *Colloids Surf. A*, **149**, 389 (1999).
- H. Bäumlér, E. Donath, A. Krabi, W. Knippel, A. Budde, and H. Kiesewetter, *Biorheology*, **33**, 333 (1996).
- E. Donath, A. Budde, E. Knippel, and H. Bäumlér, *Langmuir*, **12**, 4832 (1996).
- L. T. Lee, O. Guiselin, A. Lapp, B. Farnoux, and J. Penfold, *Phys. Rev. Lett.*, **67**, 2838 (1991).
- H. S. Eom and I. H. Park, *Polymer(Korea)*, **34**, 415 (2010).
- W. Brown, *Dynamic light scattering: The Method and Some Application*, Clarendon, Oxford, 1993.
- W. M. Kulicke and R. Keniowske, *Rheol. Acta*, **23**, 75 (1984).
- A. Ren, P. E. Ellis, S. B. Ross-Murphy, Q. Wang, and P. J. Wood, *Carbohydr. Polym.*, **53**, 401 (2003).
- M. G. Huglin, *Light Scattering from Polymer Solutions*, Academic, New York, 1972.
- O. Glatter and O. Kratky, *Small Angle X-ray Scattering*, Academic Press, New York, 1982.
- W. W. Graessley, *Polymeric Liquids & Network: Structure and Properties*, Garl and Science, New York, 2004.