

## Poly(methyl methacrylate)/*n*-Butyl Chloride 계에서 척도화된 환산온도파라미터에 의한 사슬 팽창 거동 해석

박일현<sup>†</sup> · 김명주

금오공과대학교 고분자, 섬유디자인공학부

(1997년 10월 18일 접수)

### Analysis of the Expansion Behavior of Poly(methyl methacrylate) Chains in *n*-Butyl Chloride by the Scaled Reduced Temperature Parameter

Il Hyun Park<sup>†</sup> and Myung Ju Kim

School of Polymer and Textile Design, Kumoh National University of Technology, Kyungbuk 730-701, Korea

<sup>†</sup>e-mail : ilhyun@knut.kumoh.ac.kr

(Received October 18, 1997)

요약: 고분자량의 폴리메틸메타크릴레이트 (PMMA) 를 theta ( $\Theta=41.8^\circ\text{C}$ ) 용매인 *n*-butyl chloride (BC)에 녹인 뒤 용액의 온도를 높혀가면서 고분자 사슬의 팽창 거동을 레이저 광산란법 및 점성도법을 이용하여 조사하였다. 팽창계수  $\alpha$ , 고분자 사슬의 유효역학적 반경  $R_H$ 에 대한 회전 반경  $R_G$ 의 비인  $R_G/R_H$ , 및 Kraemer계수  $k_K$ 와 같은 사슬 팽창과 연관된 물리량들을 Flory의 팽창계수  $\alpha$ 에 관한 식과 임계온도  $T_C$ 에 관한 Schultz-Flory 식으로부터 유도하여 얻은 척도화된 환산온도파라미터  $\tau/\tau_C$ 로 해석하였다. 여기서 환산온도와 환산임계온도는 각각  $\tau=(T-\Theta)/\Theta$ ,  $\tau_C=(\Theta-T_C)/T_C$ 로 정의된다. 이  $\tau/\tau_C$  파라미터는 PMMA의 두 개의 서로 다른 분자량에 대하여 만능성을 보여주고 있으며, 또한 만능비  $R_G/R_H$ 도 theta 온도에서 1.26, 용액 온도가 높아지면서 ( $\tau/\tau_C=5.5$  부근) 1.45 정도까지 관측되었는데 이러한 측정값은 renormalization group 이론으로부터의 예측과 좋은 일치치를 보여주고 있다. PMMA의 BC 용매계에서의 고유점성도의 팽창계수  $\alpha_\eta^3$ 은 완전히  $\alpha_\eta^3=\alpha_H^3$ 은 아니지만  $\alpha_H^3$ 에 상당히 접근해 있는 것으로 보아 Weill의 예측 ( $\alpha_\eta^3=\alpha_S^2\alpha_H$ )과는 다소 다르게 나타났다. 여기서  $\alpha_S$ 와  $\alpha_H$ 는 각각 회전반경과 유효역학적 반경의 팽창계수를 의미한다.

ABSTRACT: Expansion behavior of poly(methyl methacrylate) (PMMA) chains of high molecular weights dissolved in *n*-butyl chloride (BC) was investigated near the theta temperature ( $\Theta=41.8^\circ\text{C}$ ) by means of viscometry and laser light scattering. The expansion factor  $\alpha$ , the universal ratio of the radius of gyration  $R_G$  to the effective hydrodynamic radius  $R_H$ , and Kraemer coefficient  $k_K$  were analyzed in terms of the scaled reduced temperature parameter  $\tau/\tau_C$ , where  $\tau=(T-\Theta)/\Theta$ ,  $\tau_C=(\Theta-T_C)/T_C$ , which was derived from the Flory equation for the expansion factor and the Schultz-Flory equation for the critical solution temperature  $T_C$ . The above-mentioned quantities for PMMA samples of two different molecular weights have shown the universality as the solvent power is increased, when plotted as a function of the  $\tau/\tau_C$  parameter. Especially, the  $R_G/R_H$  ratio was obtained as 1.26 at the  $\Theta$  temperature, and 1.45 at  $\tau/\tau_C=5.5$ . These agreed well with the values from the renormalization group theory. However the expansion factor of the intrinsic viscosity,  $\alpha_\eta^3$ , was found to be rather close to  $\alpha_H^3$ , which was different from Weill's theoretical prediction of  $\alpha_\eta^3=\alpha_S^2\alpha_H$ , where  $\alpha_S$  and  $\alpha_H$  mean the expansion factors of  $R_G$  and  $R_H$ , respectively.

Keywords: poly(methyl methacrylate), laser light scattering, viscometry, expansion factor, scaled reduced temperature parameter.

## 서론

상한임계용액온도 (upper critical solution temperature) 부근에서 고분자 용액의 온도를 Flory의  $\theta$  온도 이상으로 높이면 고분자 사슬이 팽창한다는 것은 일반적으로 매우 잘 알려진 사실이다.<sup>1-3</sup> 그러나 주어진 폴리머/용매계에서  $\theta$  온도보다 높은 온도에서 고분자 사슬이 과연 얼마나 팽창하느냐 하는 문제와 또 이러한 팽창을 만능성 있게 기술할 수 있는 파라미터의 꼴에 관해서는 그간 국내외적으로 많은 과학자들의 연구가 계속되어 왔다. 특히 고분자 사슬이  $\theta$  온도 이상에서 배제 부피 효과 (excluded volume effect)에 의해 나타나는 사슬 팽창에 대하여 그간 발표된 이론들을 크게 분류하여 보면 (1) 고전적인 Flory type의 평균장 (mean field) 이론,<sup>1,2,4,5</sup> (2) de Gennes 등에 의해서 주창되어온 척도 (scaling) 이론,<sup>3,6-9</sup> (3) 또한 renormalization group 이론<sup>10-13</sup> 등이 있으며, 이러한 이론들은 그간 많은 실험 결과들과 비교 검토되어 왔다. 그러나 이러한 이론들에서 사용된 변수 파라미터들을 만능성 (universality)이라는 면에서 자세히 검토해 보면, 각 이론들은 그 나름대로의 문제점과 한계가 있다.<sup>14,15</sup> 그간 본 연구실에서는 고분자 사슬의 팽창 정도인 팽창 계수 (expansion factor,  $\alpha(T) = R(T)/R(\theta)$ )를 기술하기 위하여 새롭게 척도화된 환산온도파라미터 (scaled reduced temperature parameter)로써  $\tau/\tau_c$ 를 제안하였다.<sup>14,15</sup> 여기서 환산온도 (reduced temperature)  $\tau$ 는  $(T-\theta)/\theta$ 로, 환산임계온도 (reduced critical temperature)  $\tau_c$ 는  $(\theta-T_c)/T_c$ 로서 정의된다. 이  $\tau/\tau_c$  파라미터의 물리적인 의미는 다음과 같이 생각할 수 있다. 고분자 사슬의 팽창 정도를 결정하는 용매의 용해 능력은 단순히 주어진 용액의 온도가  $\theta$  온도로부터 얼마나 멀리 떨어져 있느냐, 즉  $\Delta T (=T-\theta)$ 에 의하여 결정되는 것이 아니라  $\theta$  온도와 그 고분자/용매 계의 임계온도  $T_c$ 와의 온도 차이, 즉  $\Delta T_c (= \theta - T_c)$ 에 대한 비의 값이 클수록 용매의 용해 능력이 증가된다는 것이다. 최근 본 연구실에서 이러한  $\tau/\tau_c$  파라미터를 이용하여 폴리스티렌 (PS)의 cyclohexane, methyl cyclohexane, cyclopentane, trans-decalin, 및 methyl acetate 등 여러 용매계의  $\theta$  온도 이하 영역에서의 수축은<sup>14</sup> 물

론  $\theta$  온도 이상 영역에서의 팽창현상까지도<sup>15</sup> 만족할 만하게 만능성을 보여주었다. 이러한 결과로부터 이  $\tau/\tau_c$  파라미터는 적어도 선형 PS 고분자의 모든 용매 계에서는 만능성을 나타낸다고 결론을 내릴 수가 있었다. 따라서 본 실험에서는 비극성 고분자 PS와 다른 화학적 구조를 가지며, 또한 유연한 선형 고분자 (flexible linear polymer)인 poly(methyl methacrylate) (PMMA)를 연구 대상 고분자로 선정하여 이 고분자에서도  $\tau/\tau_c$  파라미터가 분자량 및 용매에 대하여 만능성을 보일 수 있는지에 대한 일단계 조사로 PMMA의 용매인 *n*-butyl chloride에서 팽창계수, Kraemer 계수 및 고분자 사슬의 유효역학적 반경  $R_H$ 에 대한 회전반경  $R_G$ 의 비인  $R_G/R_H$  등이 고분자 용액의 온도 상승에 따라 어떻게 변화하는지를  $\tau/\tau_c$  파라미터로 해석해 보는 것이 본 논문의 주요 목적이다.

## 이론적 배경

$\tau/\tau_c$  파라미터. 본 연구에서 가장 중요한  $\tau/\tau_c$  파라미터의 유도는 다음과 같다. 사슬 팽창에 관한 Flory 식인 식 (1)과 임계온도와 분자량과의 관계를 보여주는 Schultz-Flory 식인 식 (2)에서  $M^{1/2}$ 를 소거하면 식 (3)이 얻어지며, 이 식으로부터 주어진 고분자 시스템의 팽창계수  $\alpha$ 는 이 척도화된 환산온도 파라미터  $\tau/\tau_c$ 의 함수가 됨을 보여주고 있다.<sup>14,15</sup>

$$\alpha^5 - \alpha^3 = 2C_m\psi[(T-\theta)/\theta]M^{1/2} \quad (1)$$

$$\frac{1}{T_c} = \frac{1}{\theta} \left( 1 + \frac{b}{M^{1/2}} \right) \text{ if } M \gg M^{1/2} \quad (2)$$

$$\alpha^5 - \alpha^3 = 2.846 \times 10^{-24} (v^3/V_1)^{1/2} (M/R_0^2)^{3/2} (\tau/\tau_c) \quad (3)$$

여기서  $C_m = 1.423 \times 10^{-24} (v^2/V_1) (M/R_0^2)^{3/2}$ ,  $b = (V_1/v)^{1/2} / \psi$ 로 주어지며, 이때  $v$ ,  $V_1$ ,  $R_0^2$ 는 각각 고분자의 부분 비부피 (partial specific volume), 용매의 몰부피 (molar volume), 고분자 사슬의 교란되지 않은 말단 거리의 제곱평균값을 의미한다.

고유점성도와 대수점성도. 묽은 용액 조건하에서 고분자 용액의 점성도  $\eta$ 가 고분자 농도  $C$ 에 어떻게

의존되는 가는 다음과 같은 Kraemer식 식 (4)로 나타낼 수 있다.<sup>16</sup>

$$\ln(\eta/\eta_0)/C = \eta_{inh} = [\eta] - k_K[\eta]^2 C \quad (4)$$

여기서  $\eta_0$ 는 용매의 점성도,  $[\eta]$ 는 고유점성도 (intrinsic viscosity),  $\eta_{red}$ 는 환산점성도 (reduced specific viscosity),  $\eta_{inh}$ 는 대수점성도 (inherent viscosity),  $k_K$ 는 Kraemer 계수를 각각 의미한다.

정적 광산란 (Static Light Scattering).<sup>17</sup> 무한 희박 용액조건 ( $C \rightarrow 0$ )에서는 산란각도  $\theta$ 에 따른 산란광의 세기  $R_{VV}$ 가 산란각도에 어떻게 의존하는지를 식 (5)에서 보여주고 있다. 식 (5)의 산란인자  $P(\theta)$ 로부터 회전반경 (radius of gyration:  $R_G$ )을 구할 수 있다.

$$\begin{aligned} \frac{HC}{R_{VV}} &= \frac{1}{M_w P(\theta)} \quad (\text{at } C \rightarrow 0) \\ &\doteq \frac{1}{M_w} \left( 1 + \frac{K^2 R_G^2}{3} \right) \quad (\text{at } KR_G \ll 1) \end{aligned}$$

$$H = \frac{4\pi^2 n_0^2 (dn/dC)^2}{N_A \lambda_0^4}, \quad K = \frac{4\pi n_0 \sin(\theta/2)}{\lambda_0} \quad (5)$$

여기서  $H$ 는 고분자/용매계의 광학상수,  $K$ 는 산란벡터의 크기,  $R_{VV}$ 는 수직평균 입사광 (파장:  $\lambda_0$ )에 대한 수직편광 산란광의 세기를 의미하는 Rayleigh ratio,  $C$ 는 고분자 용액 농도 (g/mL 단위),  $n_0$ 는 용매의 굴절률을 각각 의미한다. 특히 Flory  $\Theta$  온도 부근에서는 고분자 사슬이 이상 영역 (ideal regime)에 속하여 있으므로 random coil 사슬의  $P(\theta)$ 에 관한 Debye식인  $P(x) = (2/x^2)(e^{-x} + x - 1)$ 을 사용하여 회전반경을 구할 수 있다. 이러한 경우에 식 (5)보다 사용할 수 있는 산란각도 범위가 보다 넓어져서 보통  $KR_G < 2$  정도의 높은 산란각도에서의 산란광의 세기도 이용할 수 있어 높은 분자량 사슬의  $R_G$ 를 보다 정확히 얻어낼 수 있다는 장점이 있다. 물론 이 식의 한계는 단분산성 사슬과 이상적인 사슬 (ideal random coil)에서만 가능하다는 것이다. 여기서  $x = (KR_G)^2$ 을 의미한다.

동적 산란광 (Dynamic Light Scattering).<sup>18</sup> 고분

자 사슬은 용액 상에서 브라운 운동을 계속하기 때문에 산란광의 세기는 시간에 따라 요동하게 된다. 이 요동하는 산란광의 세기  $I(t)$ 를 시간상관기기 (time correlator)에 보내지면 산란광 세기의 시간상관함수 (time correlation function)  $G^{(2)}(t)$ 가 얻어지고 이 함수는 산란광의 전기장 (electric field)의 시간상관함수인  $|g^{(1)}(t)|$ 와 아래와 같이 연관되어 있다.

$$\langle I(t)I(0) \rangle = G^{(2)}(t) = A \cdot (1 + b |g^{(1)}(t)|)^2 \quad (6)$$

$$\begin{aligned} |g^{(1)}(t)| &= \int G(\Gamma) \exp(-\Gamma t) d\Gamma \\ (\text{for polydisperse sample}) \end{aligned} \quad (7)$$

일반적으로 다분산성 (polydisperse)의 고분자 시료에서는 특성선폭 (characteristic linewidth)  $\Gamma$ 가  $G(\Gamma)$ 라는 분포를 가지므로 Z-평균 특성선폭  $\langle \Gamma \rangle$ 를 구하기 위하여서는 cumulant 방법이 주로 사용되며 이 방법은 다음과 같이  $\ln |g^{(1)}(t)|$ 를  $\Gamma t$ 의 멱급수로 전개시킨 것이다.

$$\begin{aligned} \ln |g^{(1)}(t)| &= -\langle \Gamma \rangle t + (1/2!) (\mu_2 / \langle \Gamma \rangle^2) (\langle \Gamma \rangle t)^2 \\ &\quad - (1/3!) (\mu_3 / \langle \Gamma \rangle^3) (\langle \Gamma \rangle t)^3 + \dots \quad (8) \end{aligned}$$

여기서 cumulant들은  $\langle \Gamma \rangle = \int \Gamma G(\Gamma) d\Gamma$ ,  $\mu_n = \int (\Gamma - \langle \Gamma \rangle)^n G(\Gamma) d\Gamma$  ( $n=2, 3, \dots$ )로써 정의된다. 고분자 사슬의 병진확산계수 (translational diffusion constant)  $D$ 는 식 (9)과 같이 산란각도  $K$ , 고분자 농도  $C$ 와 연관되어 있다. 여기서  $f$ 는 고분자 사슬의 물리적 구조 및 다분산성 지수에 의존하는 상수이며,  $k_D$ 는 확산계수의 제2차 비리알계수로 해석된다.

$$\langle \Gamma \rangle / K^2 = D(1 + fK^2 R_G^2)(1 + k_D C) \quad (9)$$

만약에 낮은 산란각도 ( $KR_G \ll 1$ )와 매우 묽은 농도 ( $C \ll 1$ )에서는 식 (9)는 식 (10)으로 근사되어 질 수 있고, 확산계수  $D$ 가 얻어지면 Stokes-Einstein 식으로부터 유효역학적 반경 (effective hydrodynamic radius)  $R_H$ 도 용이하게 계산할 수 있다.

$$D = \langle \Gamma \rangle / K^2 \quad (10)$$

$$R_H = k_B T / 6\pi\eta_0 D \quad (11)$$

여기서  $k_B$ 와  $\eta_0$ 는 각각 Boltzmann 상수와 사용된 용매의 점성도를 의미한다.

### 실 험

시료. 본 연구에서 사용된 단분산성의 poly(methyl methacrylate) (PMMA) 시료는 Pressure Chemical 회사로부터 구입하였으며 특성분석 결과는 Table 1에 실려 있다. PMMA의  $\Theta$  용매로 사용된 *n*-butyl chloride (BC)는 Merck 회사의 것으로 더 이상의 정제없이 그대로 사용하였다.

점도계 보정. PMMA/BC 계에서는 측정 온도가 용매의 끓는점 (78 °C)에 매우 접근하여 있으므로 휘발을 효과적으로 방지하기 위하여  $\angle$ 자 모양의 밀폐형 모세관 점도계를 제작하여 사용하였다.<sup>19</sup> 뿐만 아니라 이 점도계를 항온 수조 (water bath) 안에서 효과적으로 사용하기 위한 점도계 걸개도 제작하여 외부의 손잡이로부터 용이하게 점도계를 회전시켜 용매 (또는 고분자 용액)를 걸가지 튜브 (side tubing)를 통해 윗방 (upper chamber)으로 보내질 수 있도록 고안되었으며, 이러한 점도계 및 점도계 걸개에 대한 내용은 이미 발표한 논문<sup>19</sup> 자세히 기록되어 있다. 이때 정확한 점성도를 구하려면 이 점도계의 기기 상수를 확정하여야 하는데 본 실험에서는 벤젠을 표준 용매로 사용하였다. 벤젠의 밀도와 점성도의 온도 의존성은 참고문헌에 다음과 같이 정확히 나와 있다.<sup>20</sup>

$$d = 0.8736 + 1.051 \times 10^{-3} (T - 298.15) \quad (12)$$

$$\eta = \frac{64.104}{(T - 260.82) + \sqrt{(T - 260.82)^2 + 3375.84}} \quad (13)$$

여기서  $d$ 와  $\eta$ 는 밀도 (g/mL 단위)와 점성도 (centi poise 단위)를 의미하고,  $T$ 는 절대온도이다. 주어진 온도에서 참고문헌의  $\eta/d$  데이터와 실제 측정된 흐름시간  $t$ 를 수학적으로 식 (14)를 이용하여 기기 상수  $a$ ,  $b$ 를 얻었다.

**Table 1. Characteristics of Poly(methyl methacrylate) Samples**

$M_w$ ( $10^4$ g/mol)	$M_z/M_w^a$	$R_{G,o}^b$ (nm)	$R_{H,o}^b$ (nm)
33	1.10	×	×
106	1.18	25.5	22.3
156	1.09	30.7	24.0
204	1.08	35.5	28.0

<sup>a</sup>  $M_z/M_w$  is calculated using the relation of  $M_z/M_w = 4 \cdot \text{variance} + 1$ , where the value of variance is obtained from the second cumulant in the dynamic light scattering. <sup>b</sup> These unperturbed radii are measured at 41.8 °C in *n*-butyl chloride solution.

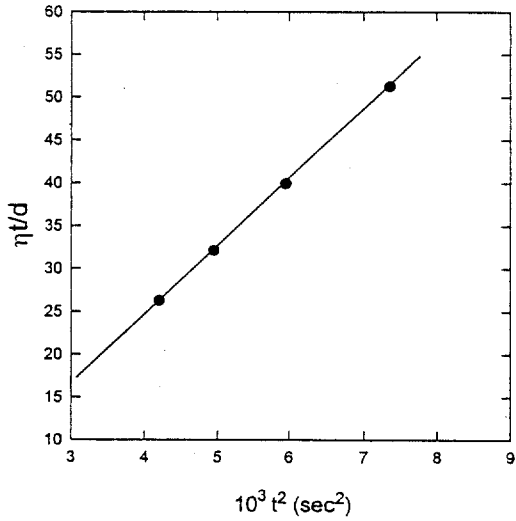
$$\frac{\eta}{d} = at - b/t \quad (14)$$

실제 Fig. 1에서는  $\eta t/d$ 를  $t^2$ 에 도시하였는데 이 경우는 실험 결과가 선형의 그래프로 나타나며, 기기와 절편으로부터  $a$ 와  $b$ 가 구하여지면 임의의 흐름 시간에 대해 정확히 동력학적 점성도 (kinematic viscosity :  $\eta/d$ )가 계산되어 질 수 있다. 상기의 방법으로 구한 *n*-butyl chloride의 점성도와 온도와의 관계식은 아래와 같다.

$$\eta_0 = 1.906 \times 10^{-2} \exp(927.2/T) \quad (15)$$

(*n*-butyl chloride, centi poise unit)

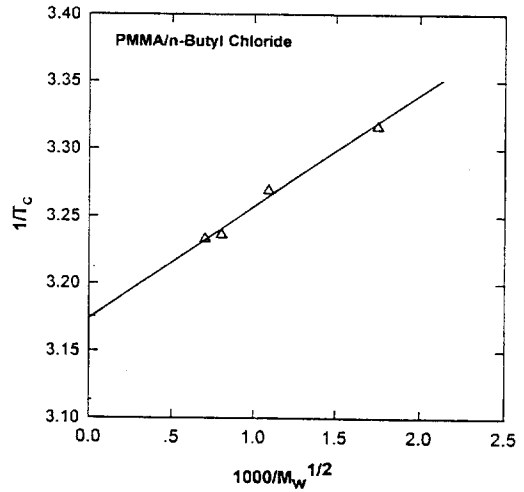
PMMA/BC계의 임계용액온도 및  $\Theta$ 온도 측정. 측정된 여러 실험결과를  $\tau/\tau_c$  파라미터로 해석하기 위하여서는 가장 중요한 기준 온도는 주어진 시스템의  $\Theta$ 온도와 임계용액온도 (critical solution temperature,  $T_c$ )이다. 사실상 PMMA의 사슬팽창에 관한 많은 실험 결과가 이미 문헌에 보고되었으나, 이들 실험 결과를 직접 본 연구에 사용할 수 없는 가장 커다란 이유중의 하나는 측정된 PMMA 시료에 대한 정확한  $T_c$ 와  $\Theta$ 온도 값이 문헌에 함께 보고되어 있지 않기 때문이다. 따라서 본 실험에 앞서 먼저 주어진 시스템의  $\Theta$  온도와  $T_c$  값들을 정확히 결정하였다. 이때 임계온도를 측정하려면, 임계농도 (critical concentration :  $\phi_c$  volume fraction 단위)를 정확히 알아야 하는데 PMMA 고분자 시료의 임계농도와 분자량과의 관계식  $\phi_c = 6.8M^{-0.37}$ 은 이미 문헌에 보고된 바가 있어<sup>21</sup> 그 식을 그대로 사용하였다. 본 실험에서 사용된 고분자 용액의 농도가 정확히 임계



**Figure 1.** Plot of  $\eta t/d$  versus  $t^2$  for the benzene solvent in the closed capillary viscometer. The variation of the flow time  $t$  was given by the temperature change of the water bath.

농도가 아니고 약간 벗어난다 하여도 측정된 상분리 온도와 실제 임계온도와의 차이는 매우 작아 실험적인 오차 내에서 받아드릴 수 있다. 한 예로 사용된 농도가 임계농도의 80% 수준(즉 농도의 오차가 20%)이라 할지라도 임계온도에서는 약 0.005 °C 정도 오차가 발생하는 것으로 보고된 바 있다.<sup>14</sup> 물론 이러한 것은 상분리 공존곡선이 임계농도 부근에서 매우 평평한 모습을 가진다는 것을 생각해 볼 때 쉽게 이해할 수 있다. 항온조의 온도를 1-2 °C/hour 속도로 서서히 냉각시키면서 투과광의 세기와 온도가 동시에 컴퓨터에 자동 기록되는 탁도계(automatic recording turbidimeter)를 이용하여 각각의 상분리 온도를  $\pm 0.02$  °C 오차 내에서 결정하였다. 위와 같은 방법으로 각각의 용매 계에서 분자량이 다른 몇 개의 PMMA 시료들에 대해  $T_C$ 를 얻은 뒤  $1/T_C$ 를  $1/M_w^{1/2}$ 에 관하여 도시하면  $y$ 축 절편으로부터  $\Theta$  온도(=41.8 °C), 기울기로부터 식 (2)의  $b$ (=0.0855)를 각각 얻어낼 수 있었다(Fig. 2 참조).

**고분자 사슬 크기 측정.** 고분자 사슬 크기의 측정은 정적 광산란, 동적 광산란 및 점성도법을 이용하였다. 점성도법에서는 주로 사용된 농도범위가  $1-4 \times 10^{-3}$  g/g 정도이므로 대수점성도  $\eta_{inh}$ 의 농도 의존

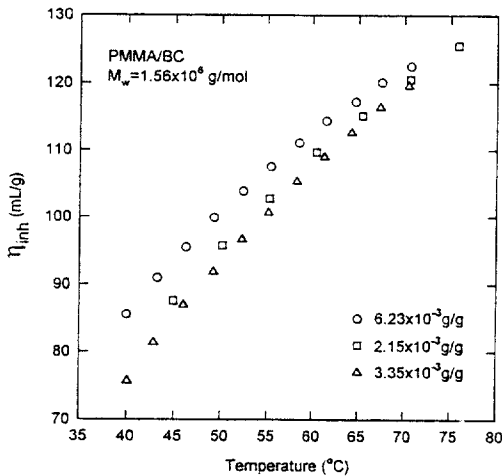


**Figure 2.** Molecular weight dependence of the critical solution temperature  $T_C$  in the poly(methyl methacrylate)/*n*-butyl chloride (PMMA/BC) system.

성은 Kraemer 계수로써 보정하였으며, 동적 광산란에서는 낮은 산란각도와 매우 묽은 용액( $C < 1 \times 10^{-4}$  g/g 정도)에서 실시하였으므로 농도에 의한 보정은 필요하지 않았다. 보다 자세한 과정 및 결과는 '결과 및 고찰'에서 논할 예정이다.

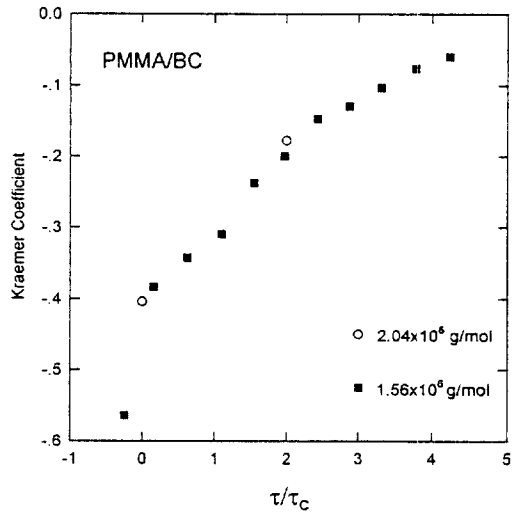
### 결과 및 고찰

**고유점성도  $[\eta]$  측정.** 분자량이 큰 PMMA 시료들( $M_w = 1.56 \times 10^6, 2.04 \times 10^6$  g/mol)의 용액 온도 변화에 따른 대수점성도( $\eta_{inh}$ )의 변화를 측정하여 보았다. Fig. 3은 PMMA/*n*-butyl chloride (PMMA/BC)계의 세 개의 다른 농도에서 온도에 따른 대수점성도의 변화를 보여 주고 있다. 위의 그림에서 알 수 있는 것은 온도가 상승함에 따라 용매가 좋은 용매 영역(good solvent regime)으로 이동하므로 고분자 사슬의 크기는 팽창하고 이에 따라  $\eta_{inh}$ 도 증가함을 볼 수 있다. PMMA/BC 경우 온도 71 °C 정도에서 3개의 서로 다른 농도의  $\eta_{inh}$ 가 거의 비슷한 값을 보여 주는 것은 이 온도 부근에서 Kraemer 계수가 0에 가깝기 때문에 농도 의존성이 약한 것이다. 위와 같이 3개의 다른 농도에서 측정된  $\eta_{inh}$  값을  $C \rightarrow 0$ 으로 보내면 고유점성도( $[\eta]$ )와 Kraemer 계수  $k_K$ 를 실험적으로 얻어 낼 수 있었고 그 결과를 Fig. 4



**Figure 3.** Temperature dependence of the inherent viscosity  $\eta_{inh}$  at various polymer concentrations in the PMMA/BC system.

에서 보여 주고 있다. 이와 같이 일단 Kraemer 계수가 얻어진 뒤 분자량이 다른 PMMA 시료 경우에는 일단 주어진 온도에 대응하는  $\tau/\tau_c$  파라미터 값을 구한 뒤 임의의 한 농도에서 측정된  $\eta_{inh}$  값을 위에서 구한 Kraemer 계수로 농도 의존성을 보정함으로써 고유점성도  $[\eta]$ 를 구할 수 있는데, 이러한 과정에서는 식 (4)의 오른쪽 두번째 항에서  $[\eta]$ 를  $\eta_{inh}$ 로 근사시킨 식 (16)이 사용되었다. 이때 온도에 의존하는 Kraemer 계수  $k_K$ 는 같은 고분자/용매 계에서는  $\tau/\tau_c$ 만의 함수라는 가정하에서 이루어졌고, 이러한 가정은 두가지 면에서 검토되었다. 우선 분자량이 다른 시료를 선택하여 임의의 온도에서 정확히  $k_K$ 를 구한 뒤 같은  $\tau/\tau_c$ 값에서 Kraemer 계수가 서로 일치하는지를 조사한 결과가 Fig. 4에서 보여 주고 있다.  $\Theta$  온도 ( $\tau/\tau_c=0$ )와  $\tau/\tau_c=2$  부근에서  $2.04 \times 10^6$  g/mol 시료의  $k_K$  값과  $1.56 \times 10^6$  g/mol 시료의  $k_K$ 는 매우 좋은 일치 보여 주고 있다. 두번째로 이와 같은 방법으로 예측한 Kraemer 계수의 값과 실제 값 사이에 최대  $\Delta k_K = 0.1$ 의 오차가 있을 경우라도 그에 따른 고유점성도의 오차를 계산하여 보면 대략 2% 정도 ( $\Delta k_K \eta_{inh} C = 0.1 * 100 \text{ mL/g} * 0.0025 \text{ g/mL} = 0.025$ )에 지나지 않으므로 이 정도의 오차는 실험적으로 받아들여질 수 있다.



**Figure 4.** Plots of the Kraemer coefficient  $k_K$  versus  $\tau/\tau_c$  parameter in the PMMA/BC system.

$$\eta_{inh} = [\eta] - k_K [\eta]^2 C \approx [\eta] - k_K \eta_{inh}^2 C \quad (16)$$

$R_G$ 와  $R_H$  측정. Fig. 5에서는 분자량  $2.04 \times 10^6$  g/mol의 PMMA/BC 계의 경우 산란인자  $R(K^2)$ 가 온도와 산란각도  $K^2$ 에 따라 어떻게 변화하고 있는지를 보여 주고 있다.  $1/P(K^2)$ 의 초기 기울기가 회전반경 (정확히  $R_G^2/3$ )이라는 것을 상기할 때 온도 상승에 따라 고분자 사슬의 회전반경이 계속 증가되고 있음을 알 수 있다. Fig. 6에서는 분자량  $2.04 \times 10^6$  g/mol 시료를 50.3°C에서  $\langle \Gamma \rangle / K^2$ 를  $K^2$ 에 대하여 도시하여 보았는데 산란각도 의존성이 매우 약한 것으로 나타났다. 이론적 배경에서 언급한 방법으로 구한  $R_G$ 와  $R_H$  값을 Fig. 7에서 온도에 관하여 도시하여 보았고 이때  $R_G$ 와  $R_H$  모두 온도 증가에 따라 단조 증가함이 관찰되었다.

Fig. 8에서는 만능비 (universal ratio) 성격을 가진  $R_G$ 와  $R_H$  값이  $\tau/\tau_c$ 에 대하여 어떻게 변화하는지를 살펴보았다. Renormalization group 이론을 이용하여 Oono와 Kohmoto는  $\Theta$  온도에서  $R_G/R_H = 1.24$ ,<sup>22</sup> Douglas와 Freed는  $R_G/R_H = 1.29$ 이라고<sup>23</sup> 예측하였다. 물론 이들의 값은 초기의 Kirkwood나<sup>24</sup> Zimm이<sup>25</sup> 예측한 값인 1.504 또는 1.479보다는 작은 값이다. 반면에 좋은 용매 영역에서는 Oono와 Kohmoto는  $R_G/R_H = 1.562$ , 온도 blob 이론에서는<sup>7,8</sup> 이 값이

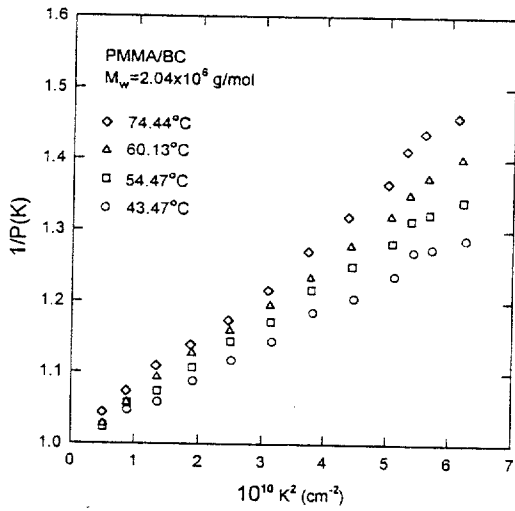


Figure 5. Plots of  $1/P(K)$  versus  $K^2$  at the various solution temperatures in the PMMA/BC system.

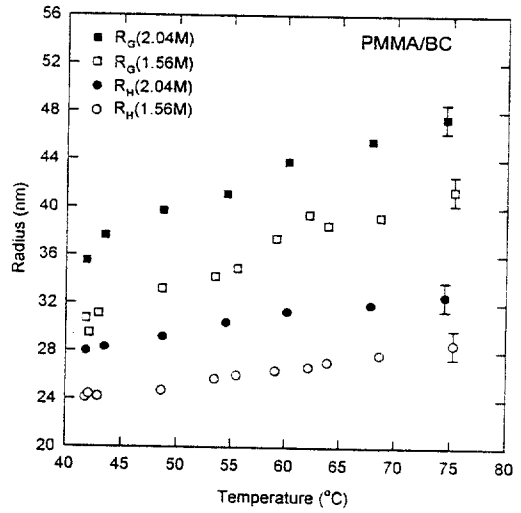


Figure 7. Variation of  $R_G$  and  $R_H$  as a function of temperature in the PMMA/BC system.

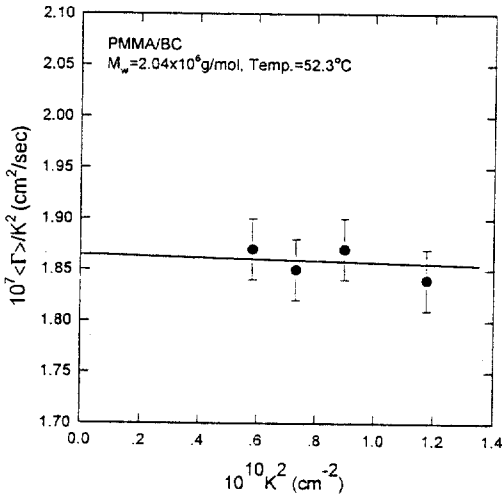


Figure 6. Plot of  $\langle \Gamma \rangle / K^2$  versus  $K^2$  in the PMMA/BC system.

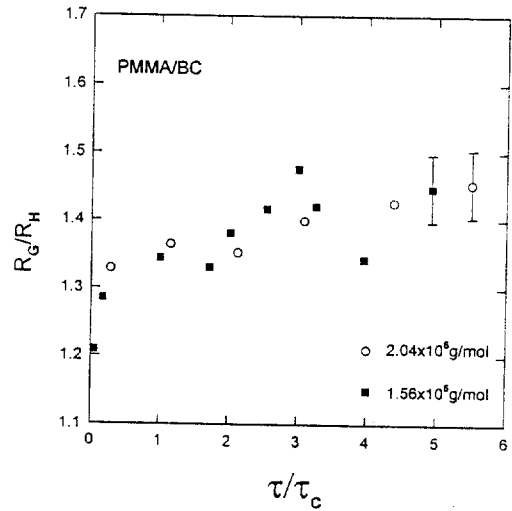


Figure 8. Plot of  $R_G/R_H$  ratio versus  $\tau/\tau_c$  parameter in the PMMA/BC system.

1.86 정도가 될 것으로 보고하였다. Fig. 8에서 볼 수 있듯이 본 실험의 결과는  $\Theta$ 온도에서  $R_G/R_H$ 는  $1.26 \pm 0.03$  정도로써 renormalization group 이론이 예측한 값과 좋은 일치를 보여 주고 있다. 그리고 용액의 온도가 높아지면서 이 만능비의 값은 점차로 증가되어  $\tau/\tau_c = 5.5$  정도에서는  $R_G/R_H$ 가 1.45까지 커졌지만 좋은 용매 영역에 완전히 도달하지 못했기 때문

에  $R_G/R_H = 1.56$ 에는 미치지 못하였다. 또한 두개의 서로 다른 분자량에서 얻어진  $R_G/R_H$  비가 실험적 오차 내에서 서로 겹치는 것은 다시 한번 같은  $\tau/\tau_c$  가 서로 다른 분자량에 대해 만능성을 갖고 있음을 보여 주는 좋은 예라 할 수 있다.

팽창계수  $\alpha$ 와  $\tau/\tau_c$  파라미터. 본 실험에서는 세 종류의 팽창계수가 측정되었는데 여기서 팽창계수의 정

의는 Flory  $\Theta$  온도에서의 사슬 반경에 대한 온도  $T$ 에서의 사슬 반경의 비로써 다음과 같이 식 (17)~(19)로써 주어진다. 단 고유점성도의 경우는 반경의 비보다는 부피의 비의 개념이므로 지수 1 대신 3으로 대체되었다.

$$\alpha_S = R_G(T)/R_G(\Theta) \quad (17)$$

$$\alpha_H = R_H(T)/R_H(\Theta) \quad (18)$$

$$\alpha_\eta^3 = [\eta](T)/[\eta](\Theta) \quad (19)$$

Fig. 9에서는  $\tau/\tau_c$  파라미터에 대하여 PMMA의 광산란법에 의하여 측정된 두 종류의 팽창계수가 어떻게 증가하는지를 보여주고 있다. 이 그림으로부터 볼 수 있듯이, 같은  $\tau/\tau_c$  파라미터 값에 대하여 (즉 용매의 용해력이 같은 조건임) 정적인 크기 (static size)를 나타내는 회전반경의 팽창계수  $\alpha_S$ 가 유체역학적인 반경의 팽창계수  $\alpha_H$ 보다 더 급격히 증가하는 것으로 나타났다. 이러한 사실은 회전반경은 공간적으로 서로 멀리 떨어져 있는 단량체 단위들의 기여가 더 중요한 반면에<sup>26</sup> 유체역학적 상호작용 (hydrodynamic interaction)에 근간을 둔  $R_H$  반경에서는 서로 가까이 인접한 단량체 단위들의 상호작용이 더 큰 기여를 한다는 것을 고려하면<sup>27</sup> 정성적으로 쉽게 이해될 수 있고, 이러한 사실은 온도 blob 이론의 예측과도 일치한다.<sup>7,8</sup> 결론적으로  $\tau/\tau_c$  파라미터는 고유점성도  $[\eta]$ , 회전반경  $R_G$ , 유체역학적 반경  $R_H$  등의 모든 종류의 팽창계수 및 Kraemer 계수에 대하여 분자량에 관한 한 만능성을 보여 주고 있음을 알 수 있다.

최근에 고유점성도의 팽창계수에 관하여서 서로 다른 이론들이 제시되었다. 그 중의 하나는 고유점성도를 일종의 유체역학적인 반경 (hydrodynamic radius)이라고 보는 관점에서 고유점성도의 팽창계수는 동적 광산란에서 측정된 유체역학적 반경의 세제곱  $R_H^3$ 과 같은 팽창도를 보인다는 이론 (즉  $\alpha_\eta^3 = \alpha_H^3$ )과 또 다른 관점으로 척도 (scaling) 이론에 근거하여 Weill 등은 고유점성도의 팽창에는 사슬의 정적 크기 성질도 들어 있어  $\alpha_\eta^3 = \alpha_S^2 \alpha_H$ 라고 보는 것이다.<sup>28</sup> 특히 최근에 일부 고분자에서는 이러한 Weill

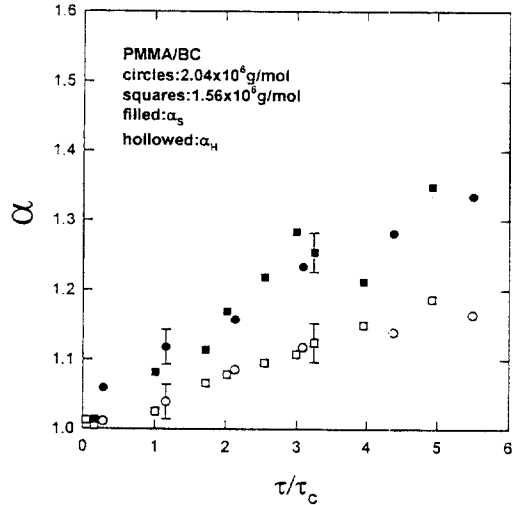


Figure 9. Plots of two different expansion factors  $\alpha_S$  and  $\alpha_H$  versus  $\tau/\tau_c$  parameter in the PMMA/BC system.

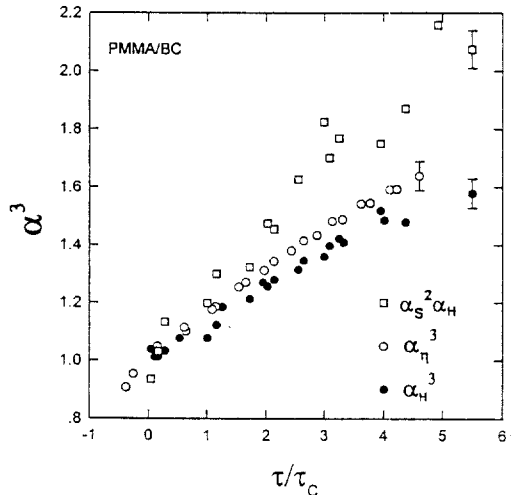


Figure 10. Plots of three different expansion factors  $\alpha_\eta^3$ ,  $\alpha_S^2 \alpha_H$  and  $\alpha_H^3$  versus  $\tau/\tau_c$  parameter in the PMMA/BC system.

의 이론의 타당성이 입증되기도 하였다.<sup>29</sup> 따라서 PMMA/BC계에서는 어떠한 이론이 보다 타당한지를 조사하기 위하여  $\alpha_\eta^3$ ,  $\alpha_S^2 \alpha_H$ ,  $\alpha_H^3$  각각을  $\tau/\tau_c$ 에 대하여 도시하여 보았다. Fig. 10에서 볼 수 있듯이  $\alpha_\eta^3$ 은  $\alpha_S^2 \alpha_H$ 와  $\alpha_H^3$  사이에 놓여 있지만  $\alpha_H^3$  쪽에 보다 접근하여 있어 완전히  $\alpha_\eta^3 = \alpha_H^3$ 은 아니지만 고유



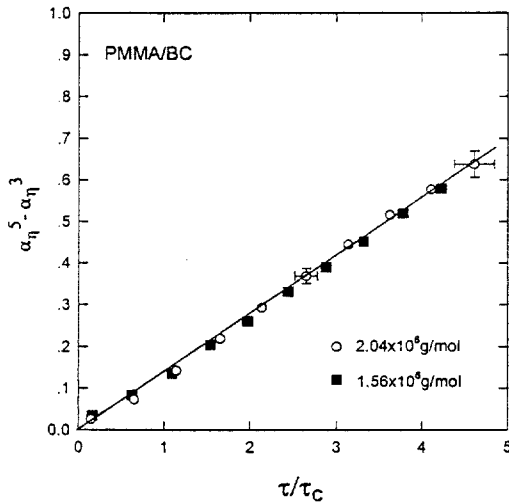


Figure 11. Plot of  $\alpha_n^5 - \alpha_n^3$  versus  $\tau/\tau_c$  parameter in the PMMA/BC system.

점성도는 유체역학적 회전반경이라는 특성이 매우 강한 것으로 해석할 수 있었다.

$\alpha^3$ 은  $\tau/\tau_c$ 에 대하여 곡선으로 나타나지만 이론적 배경에서 언급한 바와 같이 Flory식의  $\alpha^5 - \alpha^3$ 은  $\tau/\tau_c$ 에 대하여 직선이어야 한다. 따라서 이러한 Flory 이론이 과연 잘 맞는지를 검토하기 위하여 팽창계수들 중에 하나인  $\alpha_n^5 - \alpha_n^3$ 을  $\tau/\tau_c$ 에 대하여 도시하여 본 것이 Fig. 11이다. 모든 데이터들이 실험적 오차 내에서 직선의 식을 잘 만족시키고 있다는 것은 Flory의 평균장 이론으로 온도 근처에서의 사슬팽창을 타당하게 기술할 수 있다는 것을 의미하는 것이다.

### 결 론

1.  $\tau/\tau_c$  파라미터로 용매의 용해력을 나타낼 경우 여러 종류의 팽창계수 (즉  $\alpha_n^3$ ,  $\alpha_s$ , 및  $\alpha_H$ ), Kraemer 계수 및  $R_G/R_H$  등은 분자량에 관하여 만능성을 보여 주고 있다. 물론 식 (1)의  $\tau M_w^{1/2}$  파라미터도 주어진 하나의 용매계에서 분자량 변화에 대하여 만능성을 보여주지만 본 논문에서 제시한  $\tau/\tau_c$  파라미터는 주어진 한 고분자의 다른  $\Theta$  용매계에서도 적용 가능하다는 데 그 장점이 있는 것이다. 이러한 사실은 폴리스티렌 고분자의 경우 본 연구자에 의해 이미 실험적으로 증명되었고,<sup>14,15</sup>  $\tau/\tau_c$  파라미터가

PMMA의 여러  $\Theta$  용매들에 대하여서도 만능성을 보인다는 것은 다음에 준비하는 논문에서 보다 자세히 다룰 예정이다.

2. 만능비인  $R_G/R_H$ 가  $\Theta$ 온도에서는 1.26이며, 용액 온도 상승 (즉 용매의 용해력 증가)에 따라 1.45 정도 까지 관측되었는데 이러한 측정값은 renormalization group 이론으로 부터의 예측과 일치함을 보여 주고 있다.

3. Poly(methyl methacrylate)/*n*-butyl chloride계  $\Theta$ 온도 부근에서 고유점성도의 팽창계수  $\alpha_n^3$ 는 완전히  $\alpha_n^3 = \alpha_H^3$ 은 아니지만  $\alpha_H^3$ 쪽에 상당히 접근해 있는 것으로 보아 척도 이론으로부터의 Weill 예측( $\alpha_n^3 = \alpha_s^2 \alpha_H$ )보다는 유체역학적 특성을 강하게 갖고 있는 것으로 해석할 수 있었다.

4. 팽창계수들 중에 하나인  $\alpha_n^5 - \alpha_n^3$ 을  $\tau/\tau_c$ 에 대하여 도시하면 직선의 식으로 나타나며 이것은 Flory의 평균장 이론에 의거한 접근이 적어도 온도 부근에서의 고분자 사슬의 팽창에 관하여서는 상당한 타당성을 가지고 있다는 것을 의미한다.

감사의 글: 본 연구는 한국과학재단 핵심전문과제 (과제번호: KOSEF 961-0301-003-1) 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

### 참 고 문 헌

1. J. P. Flory, "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University, Ithaca, NY, 1953.
2. H. Yamakawa, "Modern Theory of Polymer Solutions", Harper & Row, New York, 1971.
3. P.-G. de Gennes, "Scaling Concepts in Polymer Physics", Cornell University, Ithaca, NY, 1979.
4. P.-G. de Gennes, *J. Phys. Lett.*, **36**, L55 (1975); **39**, L299 (1978).
5. I. C. Sanchez, *Macromolecules*, **18**, 1487 (1978); **21**, 2123 (1982).
6. J. Des Cloizeaux, *J. Phys. Lett.*, **39**, L151 (1978).
7. A. Z. Ackasu and C. C. Han, *Macromolecules*, **12**, 276 (1979).
8. A. Z. Ackasu, M. Benmouna, and S. Alkhafaji, *Macromolecules*, **14**, 177 (1981).
9. J. Francois, T. Schwartz, and G. Weill, *Macromolecules*,

- 13, 564 (1980).
10. Y. Oono and M. Kohmoto, *J. Chem. Phys.*, **78**, 520 (1983).
  11. J. F. Douglas and K. F. Freed, *Macromolecules*, **17**, 7300 (1984).
  12. J. F. Douglas and K. F. Freed, *Macromolecules*, **17**, 2344 (1984).
  13. J. F. Douglas, J. Roovers, and K. F. Freed, *Macromolecules*, **23**, 4168 (1990).
  14. I. H. Park, J.-H. Kim, and T. Chang, *Macromolecules*, **25**, 7300 (1992).
  15. I. H. Park, *Macromolecules*, **27**, 5517 (1994).
  16. M. Bohdanecky and J. Kovar, "Viscosity of Polymer Solutions", Elsevier, New York, 1982.
  17. P. Kratochvil, "Light Scattering from Polymer Solutions", ed. by M. B. Huglin, p.333-384, Academic Press, 1972.
  18. Petr Stepanek, "Dynamic Light Scattering : The Method and Some Applications", ed. by W. Brown, chapter 4, Clarendon Press, Oxford, 1993.
  19. B. Chu, Z. Wang, I. H. Park, and A. Tontisakis, *Rev. Sci. Instrum.*, **60**, 1303 (1989).
  20. J. A. Riddick, W. B. Bunger, T. K. Sakano, "Organic Solvents", Wiley, New York, 1986.
  21. K.-Q. Xia, X.-Q. An, and W.-G. Shen, *J. Chem. Phys.*, **105**, 6018 (1996).
  22. Y. Oono and M. Kohmoto, *J. Chem. Phys.*, **78**, 520 (1983).
  23. J. F. Douglas and K. F. Freed, *Macromolecules*, **17**, 1854, 2354 (1984).
  24. J. G. Kirkwood and J. Riseman, *J. Chem. Phys.*, **16**, 565 (1948).
  25. B. H. Zimm, *J. Chem. Phys.*, **24**, 269 (1956).
  26. The radius of gyration  $R_G$  is defined as  $(1/N^2) \sum_{n=1}^N (N-n) \langle R_n^2 \rangle$ , where  $R_n$  is the end-to-end distance of a subchain with  $n$  monomers. Since according to the temperature blob theory the subchain larger than the blob size can be modeled with the exponent  $\nu (=3/5)$  of good solvent regime, the longer subchain than the shorter one contributes more to the determination of the radius of gyration.
  27. Since the effective hydrodynamic radius is defined as the reciprocal form of  $R_H^{-1} = (1/N^2) \sum_{n=1}^N (N-n) \langle R_n^{-1} \rangle$ ,  $R_H$  is more sensitive to the shorter subchain which can be still belong to the gaussian statistics.
  28. G. Weill and J. des Cloizeaux, *J. Phys. (Paris)*, **40**, 99 (1979).
  29. I. H. Park and E.-J. Choi, *Polymer*, **37**, 313 (1996).