

고분자 음전해질 및 양전해질의 염 농도에 따른 용액 속에서의 형태변화

양재영 · 손대원[†] · 김남정*

한양대학교 화학과, *삼육대학교 화학과

(1999년 4월 27일 접수)

Conformations of Anionic and Cationic Polyelectrolytes in Various Salt Concentration Solutions

Jaeyoung Yang, Deawon Sohn[†], and Nam-Jeong Kim*

Department of Chemistry, Hanyang University, Haengdang Dong 17, Seungdong Ku, Seoul, Korea

*Department of Chemistry, Sahmyook University, 223 Kongneung 2-Dong, Nohwon Ku, Seoul, Korea

[†]e-mail : dsohn@email.hanyang.ac.kr

(Received April 27, 1999)

요약: H₂O/NaCl 용액 속에서 두개의 다른 고분자 전해질, polystyrene sulfonate (PSS, Mw=500 k, 70 k)와 polyallylamine (PAA, Mw=70 k)의 염 농도 변화에 따른 형태 변화를 점도계, 동적 광산란, 주사 전자 현미경을 이용하여 관찰하였다. 용액 속에서 고분자 전해질의 성질은 반대이온 세기, 고분자 전해질의 펼친 길이와 고분자 전해질의 종류에 따라 영향을 받는다. 서로 반대 전하를 띤 PSS, PAA의 점성도는 염의 농도가 높을수록 감소하고 염의 농도가 감소함에 따라 모두 증가했다. 또 광산란 실험에서 염 농도를 0.0 M에서 0.5 M까지 증가시키기에 따라 PSS와 PAA의 수화 반경은 점점 작게 되고 낮은 염 농도에서 이들의 상관 함수는 두개의 확산 계수를 나타내는 이중 지수 함수를 나타내었다. 또한 고분자 전해질 용액에서 염에 대한 영향성을 시각화하기 위해 시료를 동결 건조 후 주사 전자 현미경을 사용하여 그 형상을 관찰했다. 염의 첨가가 없는 용액에서 PSS와 PAA의 형상은 매끈한 표면을 나타내었다. 반면 염의 농도가 증가함에 따라 작은 많은 낱알들이 PSS와 PAA의 매끈한 표면과 공존하는데, 이것을 통해 PSS와 PAA 용액의 광산란 실험에서 확산 계수가 두개로 나타나는 원인을 설명하였다.

ABSTRACT: The conformational change of two different polyelectrolytes, polystyrene sulfonate (PSS) and polyallylamine (PAA), in H₂O/NaCl was investigated as a function of the ionic strength using viscometer, light scattering (LS), and scanning electron microscope (SEM). The behavior of polyelectrolyte depended on the ionic strength of the solution, the contour length of the polymer, and the type of polyion. The viscosity of the high ionic strength sample was lower at all polymer concentrations and increased by decreasing the salt concentration. When we increased the salt concentration from 0.0 M to 0.5 M, the hydrodynamic radius decreased, and the correlation functions of the light scattering showed double exponential in the low salt condition. To visualize the conformational change of the polyelectrolyte at different salt conditions, SEM was used after freeze-drying the sample. In the salt free solution the images of PSS and PAA showed a smooth surface. The polyelectrolyte, however, generate many small aggregated grains by increasing the salt concentration. Based on these experiments, we propose a model of conformational change due to the electrostatic interaction at various ionic strengths.

Keywords: polyelectrolyte, polystyrene sulfonate, polyallylamine, salt effect, light scattering, O-E transition.

서 론

다중 이온, 반대 이온, 동전하 이온들로 구성된 고분자 전해질 용액에서의 고분자의 존재형태는 고분자 물리 화학에서 가장 논쟁이 되는 분야이다. Poisson-Boltzman의 정전기적 위치에너지 방정식에 기초한 이론적인 접근방법은 작은 이온-다중 이온 결합,¹ 반대 이온 응축,^{2,3} scaling법칙⁴ 등으로 발전하였다. 실험적으로는, 정적 또는 동적 광산란,⁵ 작은 각 X선 또는 중성자 산란⁶ 등의 다양한 실험 기기를 이용한 새로운 기술들이⁷⁻⁹ 고분자 전해질 계에 적용되어져 왔다. 고분자 전해질의 동력학은 작은 분자 이온과 고분자 사슬을 따라 존재하는 전하들 사이의 정전기적인 힘에 의해 결정된다. 고농도의 염 용액에서 고분자 전해질은 전하를 띠지 않는 일반적인 고분자와 같이 행동하지만 낮은 염 농도에서 특이한 성질을 나타낸다. 용액상에서 "Bragg peak"와 같은 작은 각 X선 산란 자료가 보고되었으며, bovine serum albumin (BSA),¹⁰ NaPSS와¹¹ tRNA에서 측정된 정전기적 상호작용에 의해 발생하는 다중 구역 구조에 의한 것으로 알려져 있다. 다른 예는 extraordinary-ordinary (E-O 혹은 O-E) 전이인데 이는 임계 염 농도에서 확산 계수가 크게 작아지며 두 가지의 확산을 나타내는 현상인데 poly(L-lysine)/KBr계에서¹² 이러한 전이가 처음 발표되었다. 이후에도 NaPSS,¹³ DNA와¹⁴ BSA을¹⁵ 포함하여 지금까지 많은 고분자 전해질에서 이러한 O-E전이 관찰되어 왔다. 이러한 확산 계수의 감소는 염 용액에서 고분자의 형태 변화의 영향 때문이라고 생각되는데 이 형태 변화는 여러 다양한 이온 세기 조건에서 DLVO이론으로 설명되는 정전기 이중 층의 두께 변화 때문인 것으로 인식되고 있다. 다양한 염 농도 조건에서 고분자 전해질 이온에 관한 팽창은 일반적인 현상으로 받아들여지고 있지만 팽창 정도의 한계는 아직까지 적절히 규명되어지지 않고 있다. 이 논문에서는 다양한 염 농도 조건에서 서로 반대 전하의 다중 이온을 가진 PSS와PAA의 형태구조를 점도계와 동적 광산란 장치를 이용하여 고분자 전해질의 특이성을 파악하였다. 또한 냉동 동결 건조기와 주사 전자 현미경을 사용하여 고분자 전해질의 특이성을 설명할 수 있는 다른 정보를 추가하였고 다중 이온의 차이에 따른 형태 변화의 차이를 다양한 염

농도에서 시각화할 수 있었다. 즉, 점도계를 사용하여 전반적인 형태 변화의 경향을 나타내었고 광산란 실험에서만 나타나는 빠르고 느린 확산 계수를 설명하기 위해 고분자 전해질의 형태 변화를 주사 전자 현미경을 이용하여 가시화하였다.

실 험

시 약. 수용액 속에서 고분자 전해질의 형태 변화와 정전기적 상호작용을 이해하기 위해, (-) 전하를 띠고 분자량이 $M_w=500000$ 과 $M_w=70000$ 인 polystyrene sulfonate sodium salt (NaPSS), (Scientific Polymer Products Inc.)와 (+) 전하를 띠고 분자량이 $M_w=70000$ 인 polyallylamine hydrochloride (PAH), (Aldrich Chem. Co.)를 사용하였으며 NaPSS의 분자량 분포도 (M_w/M_n)는 3.0이하이다. Na와 HCl을 제거하기 위해 먼저 NaPSS, PAH을 각각 고농도로 2차 증류수에 녹여 dialysis bag (Sigma Chemical Company)에 넣어 완충 용액에서 처리하였다. 이 용액을 ultrafiltrator (Amicon)를 이용해 농축시키고 냉동기에서 6~7시간 이상 냉동시킨 후 동결 건조기 (Ilshin Lab Co., Ltd/Model: FD5508)를 이용하여 -40 °C, 1 mTorr 조건에서 30~40시간 동안 완전히 건조시켰다. 여기서 정제와 용액 제조를 위해 사용된 모든 증류수는 Milli-Q purification system (Millipore Ltd.)으로 정제된 것을 사용하였다. NaCl (analytical grade, Duksan Pharmaceutical Co., Ltd.)은 더 이상의 정제 없이 사용하였다.

점도계. Brookfield사의 LVDV-III cup/bob (spindle: SC-18)과 cone/plate (spindle: CP-40) 점도계를 사용하여 일정한 고분자 농도 10 mg/mL에서 PSS ($M_w=500$ k, 70 k)와 PAA ($M_w=70$ k) 각각의 점도 변화를 염 농도를 0.0 M에서 0.1 M까지 측정하였다. 온도 변화를 조절하기 위하여 점도계의 spindle은 water jacket과 항온조 (Neslab Instrument, Inc.)로 연결하였고 실험 전과정 동안 25 ± 0.1 °C로 조절되었다. Cone/plate의 경우 점도와 사용된 spindle과의 관계는

$$\text{전단응력 (dynes/cm}^2\text{)} = \frac{3T}{2\pi r^3}$$

$$\text{전단율 (sec}^{-1}\text{)} = \frac{\omega}{\sin e\theta}$$

$$\text{점도 (centipoise)} = \frac{\text{전단응력} \times 100}{\text{전단율}}$$

여기서, T 는 원판의 torque (dyne-cm)의 합이고 ω 는 cone의 회전속도 (rad/sec), r 은 cone의 반경 (cm), θ 는 cone의 각 (degree)이다.

동적 광산란 기기에 의한 분석. 각기 다른 이온 세기 조건에서 고분자 전해질의 동적인 움직임을 관찰하기 위하여 AVL사의 광산란 기기를 사용하였다. 사용된 광원은 Uniphase 헬륨/네온 레이저로 파장은 632.8 nm이고 최대 파워는 30 mW이다. 검출기로는 ALV/PM-PD preamplifier/discriminator와 EMI PM-28B 전원 공급 장치로 이루어진 ALV/SO-SIPD/DUAL 검출기를 사용하였다. Correlator로는 288 exponentially spaced channel이 가능한 ALV-5000/E/WIN multiple tau digital correlator를 사용하였으며 이것의 최소, 최대 real sampling time는 각각 10^{-6} , 100 s이다. 열적 변화를 최소화하고 coherence area를 넓히기 위해 렌즈 (focal length: 200 mm)를 사용하여 입사광의 지름을 최소로 하였고 400 μ m pinhole을 거쳐 산란된 광을 PMT로 분석하였다. 모든 실험은 25 ± 0.1 °C에서 행하였다.

주사 전자 현미경. 다양한 염 농도에서 PSS와 PAA 형태변화를 관찰하기 위해 주사 전자 현미경 (Jeol JSM-35CF)을 사용하였다. 이 주사 현미경은 EDS (energy dispersive X-ray spectrometer)와 WDS (wavelength dispersive X-ray spectrometer)로 구성되어 있고 분해능은 25 Å까지이고 최대 확대 능은 300000배이다. 각각의 다른 이온 세기 조건에서 시료를 냉동기로 6~7시간 동결시킨 후 30~40시간 동안 동결 건조기로 완전히 건조시켜 금 코팅 (두께 200~300 Å)을 한 뒤 한 시료당 최소 3~4곳 이상의 다른 부분을 관찰하였다. 코팅의 두께는 $d = kIt$ 의 식으로 유도되는데 I (mA)는 플라즈마 전류, V (kV)는 공급된 전압, t (s)는 뿌려진 시간이고 k 는 상수로 여기서는 0.17이다.

결과 및 고찰

점도 측정에 의한 분석. Fig. 1은 NaCl 농도를 0

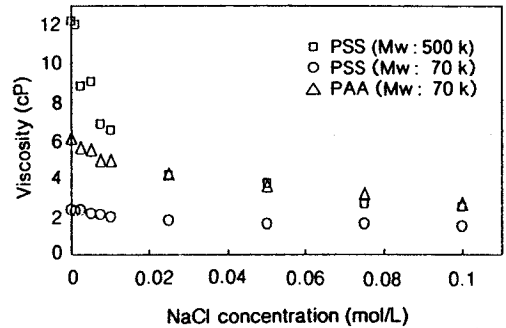


Figure 1. Viscosity of two different polyelectrolytes, PSSs (Mw=500 k and 70 k) and PAA (Mw=70 k), as a function of salt condition at 25 °C.

~0.1 M까지 변화를 주면서 각각의 분자량이 500 k 과 70 k인 음이온 고분자 전해질, PSS와 분자량이 70 k인 양이온 고분자 전해질, PAA의 점성도를 비교하였고 이때 두 고분자 전해질의 농도 (Cp)는 10 mg/mL로 실험하였다. 고분자의 농도 10 mg/mL는 Odijk 등이¹⁶ 제시한 isotropic model에 부합하는 임계 농도보다 작기 때문에 고분자 전해질이 서로 다른 것과 상호 작용을 하지 않는 것으로 고려하였다.

분자량이 500 k인 PSS의 점성도가 가장 높았고 변화폭도 가장 크게 나타났다. 양이온 고분자 전해질인 PAA (Mw=70 k)의 점성도는 같은 분자량을 가지고 음이온 고분자 전해질인 PSS (Mw=70 k)에 비해 더 높고 큰 변화를 나타냈다. PSS (Mw=500 k)와 PAA (Mw=70 k)의 점성도의 변화는 대부분 염의 농도가 0.0005 M과 0.05 M사이에서 큰 폭으로 떨어졌으며 0.005 M이후에는 그다지 큰 변화가 나타나지 않았다. 상대적으로 PSS (Mw=70 k)에서의 점성도의 변화는 아주 작았는데 이것은 이온 세기 변화에 따른 PSS의 형태 변화가 미미했기 때문이다. 일반적으로, 고분자 전해질의 형태는 이온 세기가 감소함에 따라 전기적 이중층에 의한 분자 내부의 정전기적 반발력의 증가로 펼쳐지고 전기 이중층은 Debye의 screening length에 따라 변하는데 PSS

의 Debye screening length $\left\{ \frac{1}{\chi} = \left(\frac{\epsilon \kappa T}{8 \pi N e^2 z^2} \right)^{\frac{1}{2}} \right\}$ 는 0.005 M과 0.05 M에서 각각 2.45 nm, 7.74 nm이다. 여기서 N 은 단위 부피당 이온의 수이고, z 는 이온가, e 는 정전하이다. 또한 고분자 전해질 용액에서

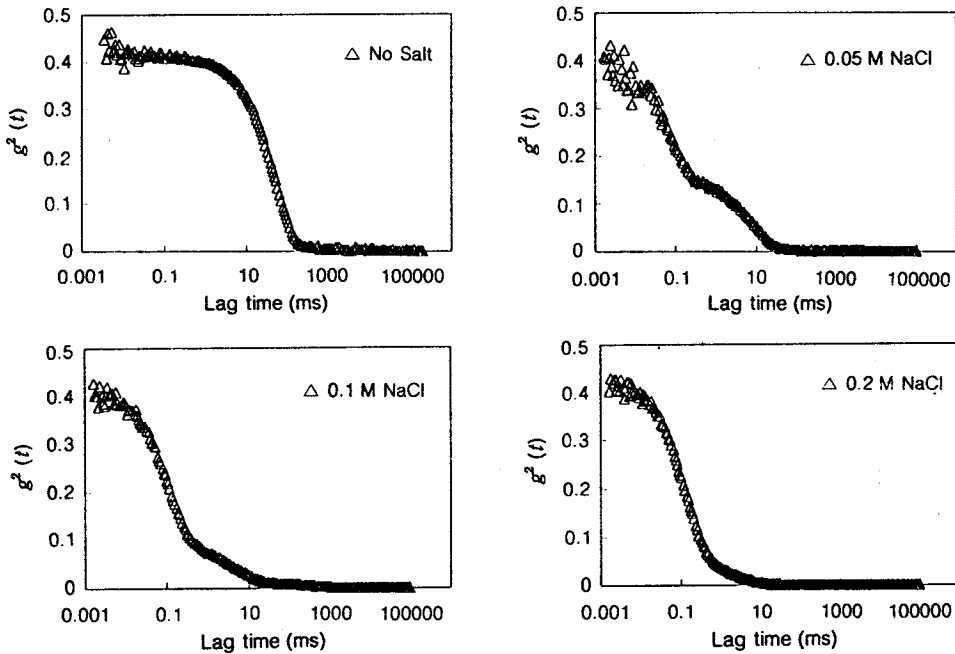


Figure 2. Autocorrelation functions of PSS ($M_w=500$ k) at salt free, 0.05 M, 0.1 M, and 0.2 M NaCl conditions measured at 632.8 nm wavelength, 60 degree angle, and 25 °C.

반대 이온은 Debye-Huckel 또는 Manning의 반대 이온 응축 이론에 따라 분포하는데 이온 세기가 증가함에 따라 염의 가리움 효과로 인해 전기 이중층의 두께는 감소하게 되고 분자 내부 상호 반발력이 감소된다. 이렇듯 강한 이온 세기 환경에서 퍼지려는 힘은 약한 이온 세기 환경에서의 힘에 비해 훨씬 감소하게 되고 이것은 분자량과 고분자 전해질의 이온 밀도(이온의 수/펼쳐진 길이) 등에 비례한다. 이것으로 위 Fig. 1에서 처럼 염의 농도가 증가함에 따라 분자량의 크기가 큰 PSS ($M_w=500$ k)가 PSS ($M_w=70$ k), PAA ($M_w=70$ k)에 비해 현저하게 점성도가 감소하는 원인을 설명할 수 있다. 또한 PSS ($M_w=70$ k)와 PAA ($M_w=70$ k)의 점성도 변화 곡선의 차이는 PSS의 다중 이온의 전하가 사이클로 헥산기의 공명 구조에 의해 안정화되어 PAA의 다중 이온의 전하에 비해 전하 세기가 약하고, 같은 분자량에서 전하의 밀도도 적음으로 염의 이온 세기 변화에 따라 고분자 전해질 이온의 상호 반발력의 변화가 작기 때문이다.

동적 광산란에 의한 특성. Fig. 2, 3, 4는 $C_p=$

10 mg/mL농도에서 각각 PSS ($M_w=500$ k), PSS ($M_w=70$ k), PAA ($M_w=70$ k)의 시간에 따른 상관함수를 염 농도에 따라 비교하였다. 동적 광산란 실험에서 세기 자동상관 함수(intensity autocorrelation function)는

$$g^{(2)}(t) = 1 + f |g^{(1)}(t)|^2$$

여기서 t 는 lag time, f 는 instrumental parameter ($0 \sim 1$ 까지의 값)이다. 강하게 산란하는 입자에서 f 는 최대값을 가지나 이번 실험에서 상대적으로 낮은 coherence를 보충하기 위해 입사광을 pin hole을 통과시켜 초점을 맞춤으로서 신호를 극대화하였다.

다양한 염 농도에서 두개의 다른 고분자 전해질, PSS와 PAA, 모두 자동상관 함수의 확산은 이온 세기가 커짐에 따라 빨라졌다. 또한 염의 농도를 0 M에서 0.1 M까지 증가시킬 때, PSS ($M_w:500$ k), PSS ($M_w:70$ k)와 PAA ($M_w:70$ k) 모두 0.005 M과 0.1 M에서 두개의 분산계수를 나타내는 이중지수 상관함수를 나타내었다(빠른 분산계수: D_1 , 느린

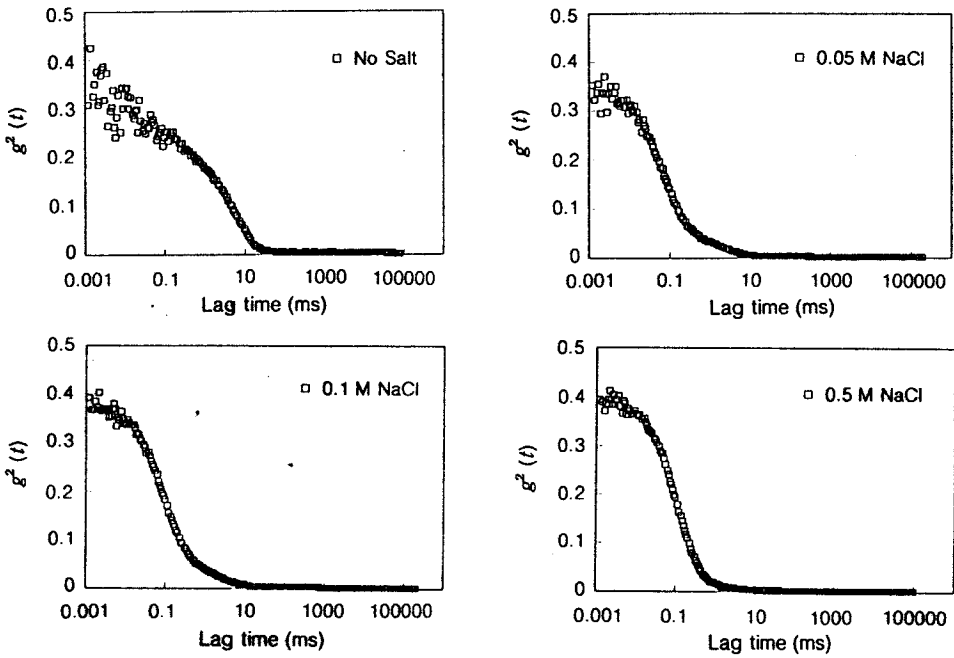


Figure 3. Autocorrelation functions of PSS ($M_w=70$ k) at salt free, 0.05 M, 0.1 M, 0.2 M NaCl conditions measured at 632.8 nm wavelength, 45 degree angle, and 25 °C.

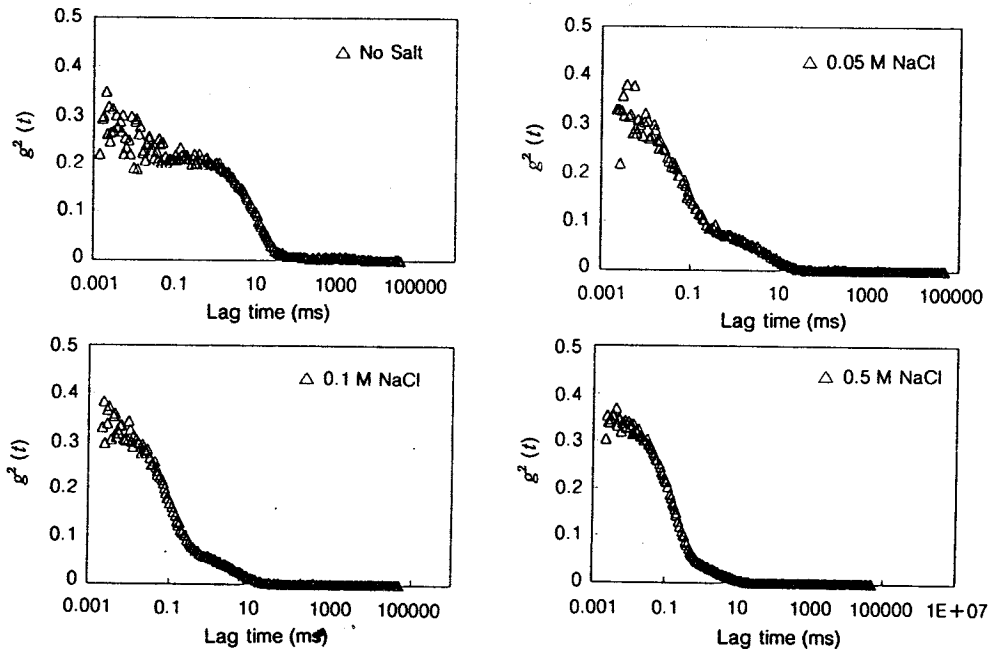
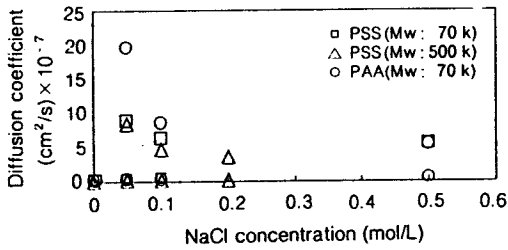


Figure 4. Autocorrelation functions of PAA ($M_w=70$ k) at salt free, 0.05 M, 0.1 M, 0.5 M NaCl conditions measured at 632.8 nm wavelength, 45 degree angle, and 25 °C.



NaCl Conc.	diffusion (1)		diffusion (2)		diffusion (3)	
	Ds	Df	Ds	Df	Ds	Df
0	1.97E-09	No	3.04E-08	No	1.14E-08	No
0.005	-	-	3.11E-08	No	1.39E-08	No
0.05	1.20E-08	8.32E-7	3.83E-08	8.84E-07	2.55E-08	1.95E-06
0.1	1.46E-08	4.68E-07	4.52E-08	6.27E-07	3.07E-08	8.52E-07
0.2	2.29E-08	3.55E-07	-	-	-	-
0.5	-	-	No	5.49E-07	4.96E-08	5.32E-7

Figure 5. Diffusion coefficients of (1) PSS (Mw=500 k), (2) PSS (Mw=70 k), and (3) PAA (Mw=70 k) at various salt conditions.

분산계수: D_s).

Fig. 5에서는 PSS (Mw=500 k), PSS (Mw=70 k), PAA (Mw=70 k), 각각에 대해 확산 계수를 구하였다. 확산 계수에서 환산되는 고분자 전해질의 수화 반경은 이온 세기가 증가함에 따라 분자량이나 다중 이온의 종류에 관계없이 모두 감소 경향을 나타내는데 점성도에서처럼 0~0.05 M 염 농도에서 급격한 감소를 나타낸다. 이것은 PSS나 PAA가 이온 세기가 증가함에 따라 규칙적으로 펼쳐진 형태에서 오그라지는 형태로 구조변화를 나타내는 것으로 매질의 이온 세기가 증가함에 따라 전기 이중층의 두께가 줄어들음으로 분자 내부의 상호 반발력이 점차 감소하여 마침내는 전하를 띠지 않는 일반적인 고분자 형태로 존재하기 때문이다. 또한 같은 분자량을 가지고 반대의 다중 이온을 가진 고분자 전해질 PSS (Mw=70 k)와 PAA (Mw=70 k)의 수화반경 감소 경향도 점성도 결과에 나타난 것과 같이 PAA (Mw=70 k)가 PSS (Mw=70 k)에 비해 더 큰 감소를 나타내는데 이러한 경향은 점성도에서 나타난 것과 같은 이유로 고분자 전해질 이온의 전하 밀도 차이와 전하 세기 차이로 인한 고분자 전해질의 형태 변화의 차이로 설명할 수 있다. 두개의 서로 다른 고분자 전해질 (PSS, PAA) 모두 염의 첨가가 없을 때에는

느린 모드만 존재하다가 매개체의 염의 농도가 증가함에 따라 빠른 확산이 생겨 느린 확산 모드와 빠른 확산 모드가 공존한다. 또한 아주 강한 이온 세기에서는 느린 확산 모드가 사라지고 빠른 확산 모드만 나타나는데 이것은 염이 없는 조건에서는 PSS (Mw=500 k, 70 k), PAA (Mw=70 k) 모두 고분자 전해질 이온의 전기적 반발력에 의해 생성되는 규칙적 다중 사슬 구조가 산란을 일으켜 하나의 느린 확산만이 나타나고, 염의 농도가 증가함에 따라 고분자의 전기적 반발력이 감소함으로 인하여 생성된 구조에서의 산란과 규칙적 다중 사슬 형태에 의해 나타나는 산란이 공존하여 두개의 확산 모드가 나타나게 되는 것으로 사료된다. 또한 아주 강한 이온 세기 조건에서는 일반적인 고분자처럼 행동하는 단일 사슬 고분자 각각의 산란만이 존재하게 되어 빠른 확산만이 나타나기 때문이다.

그림에 나타난 두개의 분산 계수는 poly(L-lysine)의 광산란 실험에서 Lin등에¹² 의해 처음으로 발표된 O-E전이로 아직까지 논쟁의 쟁점이 되고 있는 문제이다. Sedlak 등은¹⁷ 이것을 농도와는 무관한 다중 이온과 반대 이온과 결합하여 분산하고 이때의 D_s 는 용액에서 긴 다중 사슬의 구조를 반영하기 때문이라고 제안했으며 Schmitz 등은¹⁸ 주변 이온 분위기의 밀도 요동에 의해 안정화된 "temporal aggregates"로, Reed 등은¹⁹ 시료를 만드는 동안 오염된 조그마한 불순물이 D_s 를 유발시키는 것이라고 주장하고 있다.²⁰ 또한 Drifford 등은²¹ 낮은 이온 세기의 용액에서 형성된 고분자 전해질 이온의 temporal domain, 또는 불안정한 클러스터가 느린 분산계수와 연관있다고 결론내리고 있다. 그러나 다른 측정기구는 관찰되지 않는 이런 독특한 현상은 이전의 실험적 접근방법으로는 이해되기 어려우며, Fig. 2, 3, 4에서 나타나는 현상들 즉, 염의 농도가 증가함에 따라 느린 확산은 점차 사라지고 빠른 확산이 우세해지는 현상에 대해 다른 접근 방법이 필요하게 되었다.

주사 전자 현미경을 이용한 형태학적 특성. 광산란 실험에서 나타난 독특한 성질을 설명하기 위한 다른 접근 방법으로 고분자 전해질 이온의 형태변화를 시각화하기 위해 주사 전자 현미경을 사용하였다. Fig. 6, 7은 주사 전자 현미경을 이용하여 다른 이온 세기 조건에서 고분자 전해질의 형태와 염 농도와의 관계

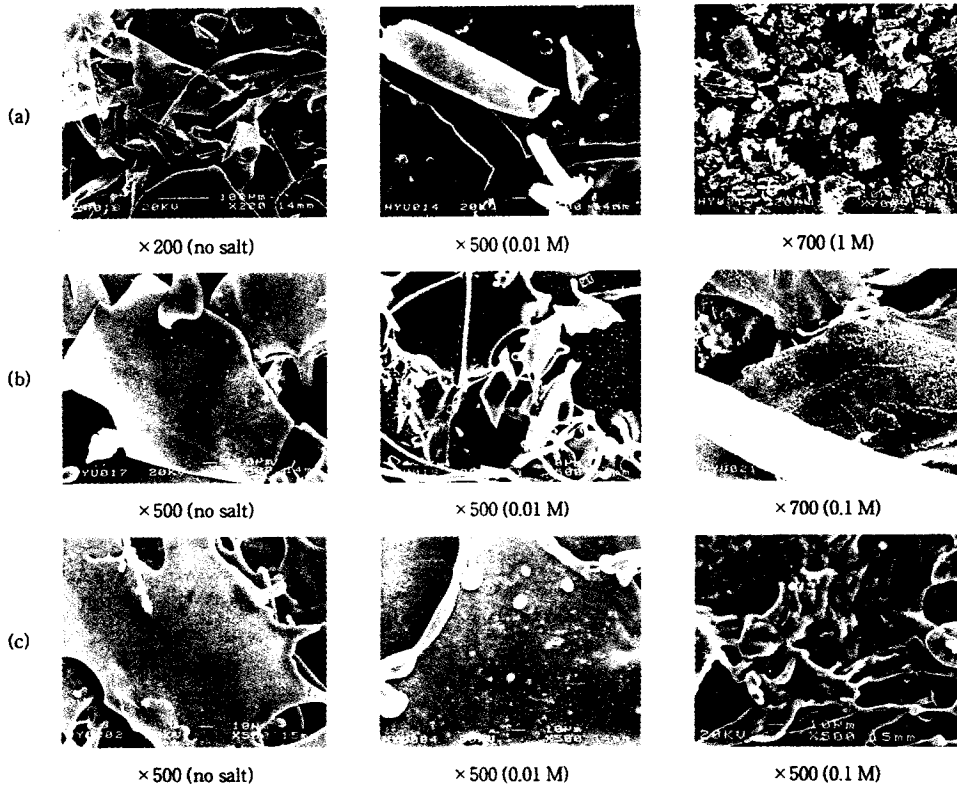


Figure 6. Electron microscope images of PSS ($M_w=500$ k, $M_w=70$ k) and PAA ($M_w=70$ k) with low magnification. (a) Images of PSS ($M_w=500$ k) prepared from salt free, 0.01 M, and 1 M NaCl solutions. (b) Images of PSS ($M_w=70$ k) prepared from salt free, 0.01 M, and 0.1 M NaCl solutions. (c) Images of PAA ($M_w=70$ k) prepared from salt free, 0.01 M, and 0.1 M NaCl solutions.

를 알아보기 위해 동결 건조 후 PSS ($M_w=500$ k, 70 k), PAA ($M_w=70$ k)의 형상을 저배율과 고배율로 관찰한 것이다.

위 그림에서 보는 바와 같이 (a), (b)와 (c)의 경향성은 분자량이나 고분자 전해질 이온의 종류에 상관없이 염이 없는 조건에서는 얇은 판과 같은 구조를 지나나 염의 농도가 증가함에 따라 판의 끝부분부터 밀려 들어가 오그라드는 구조를 나타낸다.

Fig. 7은 Fig. 6과 같은 조건에서 좀 더 자세한 관찰을 위해 고배율로 관찰한 형상들로 PSS, PAA 각각의 표면을 좀더 면밀히 관찰한 것이다. Fig. 7(a)는 염이 없는 조건으로 매우 매끄러운 표면을 가지고 나무 껍질이 벗겨지는 것과 같은 모양을 나타내며 그 내부는 잘 정렬된 층이 관찰된다 (Fig. 7(a) 화살표 부분). 이것으로 매끄럽고 균일한 얇은 판 구조를 지

니게 하는 어떤 일정한 동질의 힘이 존재하는 것을 유추할 수 있다. 0.01 M 염 농도에서 매끄러운 얇은 판 조각 위에 작은 알갱이들이 존재하는데 이 농도에서 동적 광산란 장치로 관찰된 두개의 느리고 빠른 확산이 공존하는 지역이다. 이때의 알갱이들의 크기는 200~300 Å이며, 염의 농도가 증가할수록 판 조각의 표면은 점점 거칠어지고 알갱이들의 수가 증가하는데 1M 염 농도에서는 매끄러운 표면을 전혀 관찰할 수 없었다. (a)에 비해 단지 분자량이 작은 PSS ($M_w=70$ k)의 형상인 Fig. 6과 Fig. 7의 (b)에서도 이런 경향성이 관찰되었다. 염이 없는 용액에서 PSS ($M_w=70$ k)의 표면도 매끄러운 표면을 나타내었고 이온세기가 증가함에 따라 작은 알갱이들의 수가 증가하였다. Fig. 6과 Fig. 7의 (c)는 PAA ($M_w=70$ k)의 표면을 관찰한 것으로 이것 또한 두

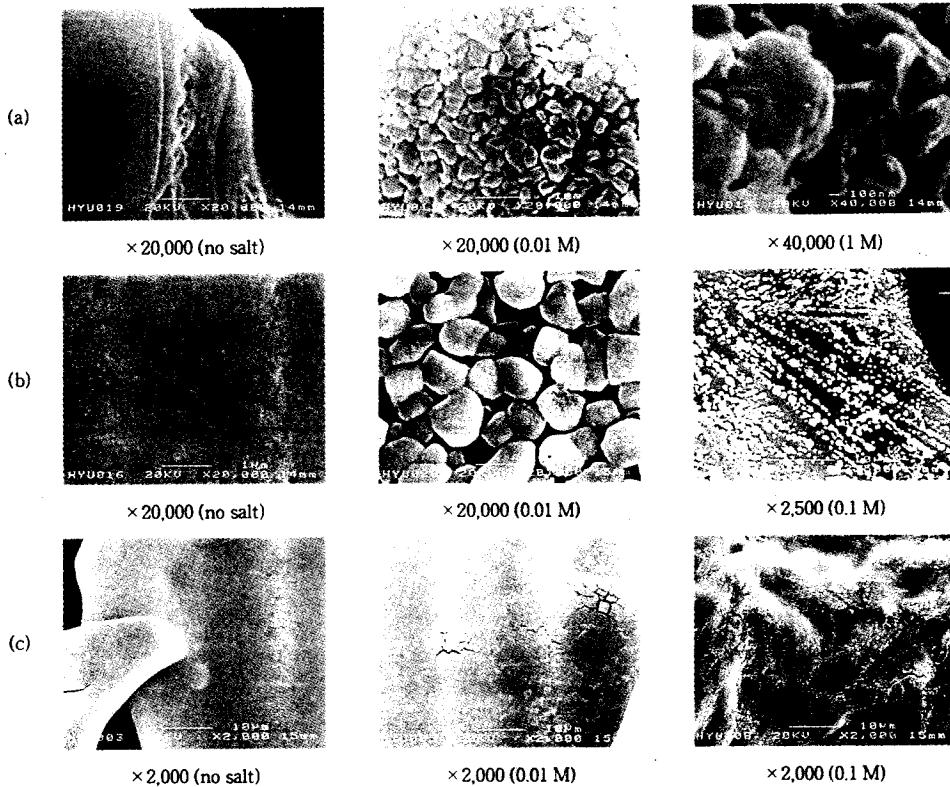


Figure 7. Electron microscope images of PSS ($M_w=500$ k, $M_w=70$ k) and PAA ($M_w=70$ k) with high magnification. (a), (b), (c) are images from PSS ($M_w=500$ k), PSS ($M_w=70$ k) and PAA ($M_w=70$ k), respectively. Each sample is prepared from salt free, 0.01 M, 0.1 M, and 1M NaCl solutions.

PSS의 경우처럼 정전기적 상호작용의 경향은 같았다. 그러나 0.01 M 염 농도에서 나타난 것과 같이 형성된 입자의 모양은 PSS의 표면 위에 있는 둥근 알갱이 모양의 입자와는 달리 표면에 박힌 각을 이루는 불규칙한 격자 모양을 띠고 있는데 이것의 크기는 수~수십 Å으로 PSS의 경우보다 훨씬 작았다. 이러한 차이는 고분자 전해질의 골격에 달린 작용기가 다르기 때문이다. 이것으로부터 이온 세기를 증가시킬 때 PAA의 동적 광산란 실험에서 나타나는 두 확산 계수 (D_s , D_l)를 불규칙한 모양을 띠고 있는 알갱이와 이것을 품고 있는 얇은 판이 공존하기 때문인 것으로 설명할 수 있다. 또한 Fig. 5에서 관찰한 것과 같이 PSS, PAA 모두 이온 세기가 증가함에 따라 빠르고 느린 확산이 존재하다 강한 이온 세기에서는 오직 빠른 확산만이 존재하게 되는데 이것은 고분자 전해질이 강한 이온 세기 조건에서는 전하를 띠지 않는 고

분자와 같이 행동을 하게 됨을 의미한다. 용액상에서의 형태를 동결 건조 후의 형태변화로 유추하는 것은 염의 결정화 등 여러 요인을 고려하여야 한다. 본 연구에서는 전자현미경을 이용한 염농도 변화에 대한 상대적 형태변화를 통해 광산란과 점도 실험을 비교하는데 초점을 맞추었다.

결론

1) 염이 없는 용액 속에서 PSS ($M_w=500$ k), PSS ($M_w=70$ k)와 PAA ($M_w=70$ k)는 퍼진 형태로 존재하고, 분자량의 차이와 고분자 전해질 이온의 이온 종류에 따라서 모두 일정한 경향성을 유지한다.

2) 이온 세기가 증가함에 따라 고분자 전해질 이온의 형태 구조는 얇은 판의 끝부분이 점차 오그라들

고 이 얇은 판과 작은 알갱이들이 같이 공존하는 구조를 가진다. 이것이 동적 광산란 실험에서 빠르고 느린 확산이 나타나는 이유로 이 역시 고분자 전해질의 분자량과 이온의 종류에 따라 일정한 경향성을 나타낸다.

3) 이온 세기가 증가함에 따라 고분자 전해질 음이온(PSS)과 고분자 전해질 양이온(PAA)에서 형성되는 각기 다른 모양의 작은 입자는 고분자의 골격에 위치한 작용기의 차이 때문이며 동적 광산란 실험에서 나타나는 빠른 확산의 원인이 된다.

4) 아주 강한 이온 세기 용액에서의 고분자 전해질은 오그라들어 뭉쳐 층을 이룬 형태가 지배적이며 작은 입자들은 관찰되지 않았다. 이것은 전하 상호작용이 사라진 것을 의미하며 이온을 카치지 않는 고분자와 같은 행동유형을 나타낸다. 이번 실험의 중요 목적은 다양한 염이온 농도변화에 따른 고분자 전해질의 특이성을 나타내는 영역에 대한 시각화를 시도한 것이다. 이 영역에서 염의 농도가 증가함에 따라 PSS의 제 이차 비리얼 계수와 radius gyration는 감소하며²² 점성도 또한 염의 농도가 증가함에 따라 감소한다. 그러나 동적 광산란 실험과 주사 전자 현미경으로 확인한 바에 의하면 두개의 다른 경쟁적인 모드가 나타나는데 동적 광산란 실험에서 느린 모드는 매끈한 표면의 불안정한 클러스터에 의한 것이라 추측되며 빠른 모드는 작은 알갱이들에 의해 나타나는 것으로 보여진다.

감사의 글: 이 논문은 1998년도 한양대학교 교내 연구비에 의해 연구되었기에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- (a) L. Belloni and M. Drifford, *J. Phys. Lett.*, **46**, 1183 (1985). (b) M. J. Stevens and S. J. Plimpton, *Eur. Phys. J. B*, **2**, 341 (1998).
- C. F. Anderson and Jr. M. T. Record, *Ann Rev. Phys. Chem.*, **33**, 191 (1982).
- M. M. Noyola and A. V. Rendon, *Phys. Rev. A.*, **32**, 3596 (1985).
- T. Odijk, *Macromolecules*, **12**, 688 (1979).
- M. Drifford, L. Dalbiez, and A. K. Chattopadhyaya, *J. Coll. Inter. Sci.*, **105**, 587 (1985).
- N. Ise, T. Okubo, K. Yamamoto, H. Matsuoka, H. Kawai, and M. Fujimura, *J. Chem. Phys.*, **78**, 541 (1983).
- B. Ware, *Adv. Coll. Inter. Sci.*, **4**, 1 (1974).
- D. F. Hodgson and E. J. Amis, *J. Chem. Phys.*, **91**, 2635 (1989).
- M. Levij, J. de Bleiser, and M. Leyte, *Chem. Phys. Lett.*, **83**, 183 (1981).
- H. Matsuoka, N. Ise, T. Okubo, S. Kunugi, H. Tomilama, and Y. Yoshikawa, *J. Chem. Phys.*, **83**, 378 (1985).
- (a) N. Ise, T. Okubo, S. Kunugi, H. Matsuoka, K. Yamamoto, and Y. Ishii, *J. Chem. Phys.*, **81**, 3294 (1984). (b) H. Dautzenberg and N. Karibyants, *Macromol. Chem. Phys.*, **200**, 118 (1999).
- S. C. Lin and J. M. Shurr, *Biopolymer*, **17**, 425 (1978).
- M. Drifford and J.-P. Dalbiez, *Biopolymer.*, **24**, 1501 (1985).
- M. Drifford and J.-P. Dalbiez, *J. Physique Lett.*, **46**, L311 (1985).
- K. S. Schmitz, L. Mei, and J. Gauntt, *J. Chem. Phys.*, **78**, 5059 (1983).
- P. Wissenburg, T. Odijk, P. Cirkel, and M. Mandel, *Macromolecules*, **28**, 2315 (1995).
- M. Sedlak and E. J. Amis, *J. Chem. Phys.*, **96**, 826 (1992).
- K. Schmitz, "An Introduction to Dynamic Light Scattering by Macromolecules", Academic Press Inc., San Diego, CA, USA, 1990.
- X. Li and W. F. Reed, *J. Chem. Phys.*, **94**, 4568 (1991).
- M. Sedlak, *Macromolecules*, **28**, 793 (1995).
- M. Drifford, J.-P. Dalbiez, M. Delsanti, and L. Belloni, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **100**, 829 (1996).
- N. Brochov and H. Eisenberg, *Macromolecules*, **27**, 1440 (1994).