

폴리(디알릴디메틸암모늄 클로라이드)와 음이온 계면활성제 도데실 황산 소듐의 상호작용에 따른 두 종류의 임계 응집 농도

김용철 · 박일현[†] · 양경모 · 조동환

금오공과대학교 고분자공학과

(2003년 11월 17일 접수, 2004년 1월 29일 채택)

Two Critical Aggregation Concentrations in Interaction of Poly(diallyldimethylammonium chloride) with Anionic Surfactant Sodium Dodecyl Sulfate

Yong-Chul Kim, Il Hyun Park[†], Gyeongmo Yang, and Donghwan Cho

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

188 Shinpyung-dong, Kumi, Kyungbuk 730-701, Korea

[†]e-mail : ilhyunpark@hanmail.net

(Received November 17, 2003; accepted January 29, 2004)

초록 : 반복 단위마다 양전하를 띠고 있는 폴리(디알릴디메틸암모늄 클로라이드) (PDADMAC)와 음이온 계면활성제인 도데실 황산 소듐 (SDS)와의 상호작용을 광산란법, 탁도법 및 형광법을 이용하여 조사하였다. 0.3 M NaCl 수용액에서의 PDADMAC는 마치 좋은 용매에서 팽창되어 있는 중성 고분자처럼 존재하나, SDS를 첨가함에 따라 이들 사이의 상호작용은 두 개의 임계 응집 농도로써 기술할 수 있었다. 첫번째, 사슬 내 임계 응집 농도에서는 하나의 고분자 사슬내에서 SDS의 마이셀화 과정으로써 $[SDS]/[DADMAC] \approx 0.06$ 정도에서 일어나며, 이 복합체 크기는 오히려 마이셀 형성되기 직전에 최대값을 나타내고, 마이셀이 형성된 후부터는 일부 고분자 사슬도 마이셀 형성에 참여하기 때문에 SDS 첨가에 따라 점차로 수축되기 시작하였다. 두번째, 사슬간 임계 응집 농도는 탁도법에 의해 $[SDS]/[DADMAC] \approx 0.5$ 에서 측정되었고, 이 두번째 임계 응집 농도 이상에서는 많은 마이셀들로 장식된 고분자 사슬들 사이의 응집화에 의한 거대한 응집체가 형성된다.

ABSTRACT : The interaction between poly(diallyldimethylammonium chloride) (PDADMAC) of positive charge per repeating unit and anionic surfactant, sodium dodecyl sulfate (SDS) has been investigated by light scattering, turbidimetry and fluorescence. Chain behavior of PDADMAC in 0.3 M NaCl aqueous solution seems like neutral polymer chain in good solvent. By adding SDS into PDADMAC solution, strong attractive interaction develops between them, and can be described with two kinds of critical aggregation concentration (CAC). First, at $[SDS]/[DADMAC] \approx 0.06$, intramolecular critical micellization of SDS occurs inside a single polymer chain. The maximum size of SDS-polymer complex is observed just before intramolecular CAC. Above intramolecular CAC, the size of this complex starts to shrink slowly due to involvement of polymer subchain in micelle. Second, intermolecular CAC is also observed at $[SDS]/[DADMAC] \approx 0.5$ by means of turbidimetry. Strong aggregation of polymer chains decorated with many micelles occurs after the second CAC, and huge aggregates have formed.

Keywords : poly(diallyldimethylammonium chloride), sodium dodecyl sulfate, critical aggregation concentration, light scattering, fluorescence.

1. 서론

지난 수십년 동안 전해질 고분자는 물에 녹일 수 있다는 성질과 농도 증가에 따라 상분리, 젤 형성 등의 특

특한 성질을 가지고 있어 많은 연구자들의 관심이 집중되었다.^{1,2} 특히 양이온 고분자와 음이온 계면활성제 시스템은 이들 사이의 강한 정전기적 상호작용 및 소수성 상호작용으로 인하여 순수 계면활성제만의 임계 마이셀

농도인 CMC (critical micelle concentration) 보다도 훨씬 묽은 농도에서 마이셀을 형성한다. 이때 고분자 사슬들도 계면활성제와 함께 마이셀을 형성하므로 이러한 임계 농도는 위의 CMC와 구분하기 위하여 CAC (critical aggregation concentration)라 명하기도 한다. 이러한 CAC는 여러 분자들간의 강한 소수성 및 친수성 상호작용의 영향으로 형성되는 것으로 그들의 구조는 고분자 사슬들에 계면활성제 마이셀들이 달려있는 모습으로 “구슬 목걸이 (necklace of beads)” 모델이 제안되었다. 이러한 모델의 실험적 증거는 형광법, NMR, 중성자산란 등의 여러 기기를 이용하여 많이 밝혀졌지만,^{3,5} 이 모델을 통해 CAC를 형성하는 과정에서의 사슬크기 및 구조 변화에 대한 보다 체계적인 광산란 연구는 비교적 드문 상황이다.^{6,8} 그 이유는 산란 실험기법이 분자간의 상호작용 및 고분자 사슬의 크기 변화에 매우 민감한 실험 기법이어서 복잡한 계에서는 실험 결과 해석이 용이하지 않기 때문일 것이다. 이러한 면에서 볼 때, 모든 반복 단위마다 양전하를 갖고 있는 폴리(디알릴디메틸암모늄 클로라이드) (PDADMAC)는 광산란의 매우 좋은 연구 대상이 될 수 있다. 그 이유는 PDADMAC는 부분적으로 전하를 띠고 있는 다른 고분자 사슬과 비교할 때 여러 가지 장점들을 갖고 있기 때문이다. (i) 100% 전하를 띠고 있어 전하 분포가 매우 단순한 사슬 구조이고, (ii) 반복 단위마다 존재하는 전하 때문에 수용성이 매우 높아 용매인 물에서 날개의 고분자 단위까지 녹일 수 있다는 것이다.

사실상 대략 60% 정도의 양전하를 띠고 있는 다른 고분자 사슬 (예 : 개조된 poly(4-vinyl pyridine))의 경우 사슬 안에 친수성과 소수성의 공존에 의한 자체적 응집 현상 때문에 수용액상에서 날개의 고분자로 존재하지 못하고 100 nm 이상의 거대한 응집체를 형성하고 있어⁹ 첨가된 계면활성제는 날개의 고분자 사슬과의 상호작용 및 부착 (binding)을 일으키는 것이 아니라 사실상 응집체에 부착하므로 응집체 표면 전하 분포, 응집체의 크기 및 구조에 의존하는 매우 복잡한 현상을 나타내게 된다.⁹ 이러한 점에서 PDADMAC는 상대적으로 매우 간단한 구조를 이루므로 본 연구에서는 PDADMAC를 선택하여, 음이온 계면활성제인 도데실 황산 소듐 (SDS)을 첨가하면서 얻어지는 SDS-PDADMAC 복합체 형성 단계 및 사슬의 구조 변화를 탁도법, 동적·정적 광산란, 형광법 등을 이용하여 조사하여 밝히고자 하였다.

2. 실험

재료. 본 실험에 사용한 PDADMAC는 Aldrich사에서 구매한 것으로 무게 평균 분자량이 450000 ± 50000 g/mol

정도인 것으로 알려졌으며, 이 PDADMAC 시료 (20 wt% 용액)의 묽은 용액을 만들어 동적 광산란법을 이용하여, 다분산도를 나타내는 Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) 식의 (광산란법 부분에서 자세히 설명 예정) β 파라미터 값을 측정하였더니 0.58로 얻어졌다. 이 수치는 분자량 분산도가 매우 높음을 의미하므로 보다 좁은 분산도의 시료를 얻기 위해서 20 wt% 원액을 5 wt% 수용액으로 묽힌 후, 50 mL 바이알에 40 mL의 PDADMAC 수용액을 집어넣고 원심분리기를 이용하여 3000 rpm에서 30 분간 원심분리를 시킨 후 상위 1/3 지점에서 약 10 mL를 취하였다. 원심분리된 고분자 수용액의 정확한 농도결정을 위하여 70 °C 진공오븐에서 여러 차례 감압하여 물을 증발시킨 후, PDADMAC 자체만의 무게를 측정하여 고분자의 농도를 측정하였다. 동적 광산란으로 측정할 결과 PDADMAC의 분자량은 820000 g/mol, 다분산성은 β 파라미터 값이 0.75 (cumulant 방법으로 분석시 대략 $M_w/M_n = 2.1 \pm 0.2$)로 측정되었다. 용매인 초순도 물은 Human Power II Plus로부터 얻어졌고, 음이온 계면활성제인 SDS (M.W. = 288.38 g/mol)는 Aldrich사에서, 형광탐침 물질인 pyrene은 Fluka사로부터 구매하여 추가 정제없이 그대로 사용하였다. 고분자 수용액과 SDS 수용액의 먼지를 제거하기 위하여 멤브레인 필터 (구멍 크기; 0.45 μ m)를 이용하였다. 이 실험 전반에 걸쳐 고분자 용액의 최적 농도로서 고분자 농도는 2.00×10^{-4} g/mL으로 하였으며 (Figure 1(a)참조), SDS의 기준용액 농도의 결정은 고분자 사슬이 존재하는 경우 SDS의 CAC가 순수 CMC (= 8.25 mM = 2.38×10^{-3} g/mL)보다 수십배 이상 묽어진다는 사실에 근거하여 순수 CMC보다 16배 정도 묽은 농도인 1.50×10^{-4} g/mL에서 일정하게 고정시켰다. 또한 일정한 이온세기 조건하에서 SDS-PDADMAC 복합체의 광산란 및 형광 실험을 하기 위하여 고분자 및 SDS 기준용액에 0.3 M NaCl과 2.0 μ M pyrene이 함유하도록 하였다. 15 mL 고분자 용액 (농도; 2.00×10^{-4} g/mL)에 연동펌프를 이용하여 SDS 기준용액을 $\sim 1.0 \times 10^{-2}$ mL/sec의 속도로 매우 서서히 첨가하였고, 원하는 양만큼 첨가된 후에는 광산란 실험을 위해 바이알 자체를 그대로 광산란 기기로 이동시켰다. 본 연구의 모든 실험은 25 ± 0.1 °C에서 실시하였다.

형광법. 형광탐침 물질인 파이렌 (pyrene: Py)은 메탄올에서 우선 2.0×10^{-3} M 용액으로 만든 뒤, 위의 용액 0.20 mL를 비어있는 200 mL 부피플라스크에 넣어 80 °C 오븐에서 1시간 동안 건조시켰다. 이때 부피플라스크 내부에 있는 메탄올은 모두 증발되고 극미량의 순수 Py만이 부피플라스크 벽면에 남아있게 한 뒤, 부피플라스크에 PDADMAC 용액, NaCl 그리고 초순수 물을 첨가하

었다.¹⁰ 위의 방법을 통해 0.3 M NaCl과 2.0 μM Py이 모두 녹아있는 PDADMAC 기준용액 (2.00×10⁻⁴ g/mL)을 제조하였다. 형광 세기는 Spectronic사의 Aminco-Bowman Series 2 Spectrometer를 사용하여 측정하였고, 특히 본 연구에서 사용된 흡광파장은 333 nm, 형광방출 스펙트럼은 파장범위 300~550 nm에서 측정하였으며 이때, 흡광과 방출 band pass는 각각 2 nm, 주사속도는 1 nm/sec로 하였다.

탁도법. 탁도계에서 633 nm의 He-Ne 레이저 (15 mW)를 광원으로 사용하였으며, 감지센서를 이용하여 투과광의 세기 변화를 에질런트 34970A를 이용하여 자동 측정하였다. 농도가 2.00×10⁻⁴ g/mL인 고분자 수용액 일정량 (15.0 mL)을 멤브레인 필터 (0.45 μm)를 거쳐 먼지가 제거된 청정 바이알 (50 mL용) 안으로 넣은 뒤, 이 고분자 용액을 일정속도로 교반하면서 SDS용액도 연동펌프를 통해 멤브레인 필터 (0.45 μm)를 거쳐 먼지를 제거시켜가면서 약 1.0×10⁻² mL/sec 속도로 천천히 첨가하였다. 본 실험에서는 탁도의 급격한 증가를 보여주는 농도를 CAC로 정의하였다.

광산란법. 본 실험실에서 광산란 기기는 직접 제작한 goniometer에 Brookhaven사의 감지시스템인 BI-DS을 부착시켰으며, 광산란용 레이저는 Ar 이온 레이저 (Lexel model 95)의 진공속에서의 파장 514 nm를 이용하여 측정하였다. 이때 수직 편광된 입사광 세기에 대한 수직 편광된 산란광 세기의 비에 해당하는 Rayleigh 비 R_v는 아래의 식과 같이 고분자의 농도 C와 산란각도 θ의 함수로 표시된다.

$$\frac{KC}{R_{v}} = \frac{1}{M_w P(\theta)} + 2A_2 C \quad (1)$$

여기서 P(θ)는 산란인자, A₂는 2차 비리알 계수이며, 시스템의 광학상수인 K는 4π²n₀²(dn/dc)²/N_Aλ₀⁴로부터 계산될 수 있다.

위의 식 (1)으로부터 PDADMAC 분자량을 계산하기 위한 고분자 농도 증가에 따른 굴절률 증가율인 dn/dc를 파장 514 nm에서 시차 굴절계 (differential refractometer)로 측정한 결과 순수한 물에서는 (dn/dc)_{25°C, 514nm} = 0.187 mL/g, 0.3 M NaCl 용액에서는 (dn/dc)_{25°C, 514nm} = 0.106 mL/g으로 얻어졌다. 일반적으로 Zimm plot 식인 식 (2)를 이용하여 용매의 산란광의 세기를 뺀 순수 고분자 용액의 산란광 세기 I_{ex}의 역수 1/I_{ex}를 산란벡터 q (=4πn₀sin(θ/2)/λ₀)의 제곱인 q²에 도시하면, PDADMAC의 다분산성 때문에 q²이 클수록 아래로 휘어지는 형태를 나타내므로 보다

넓은 q 영역대까지 선형화시키기 위하여 일종의 제곱 플롯 (square plot)인 식 (3)을 세웠다. 사실상 식 (3)은 식 (2)의 제곱 값에서 R_G⁴q⁴/9 값을 뺀 것과 같은 효과를 갖는다. 이후 본 실험에서는 정적 광산란법을 이용하여 고분자 무게 평균 분자량 (M_w)과 z-평균 회전 반경 (radius of gyration) R_G를 식 (3)을 이용하여 계산하였다.¹¹

$$P(\theta)^{-1} = 1 + R_G^2 q^2 / 3$$

(at low q and C → 0, Zimm plot) (2)

$$P(\theta)^{-2} = 1 + 2/3 \cdot R_G^2 q^2$$

(at low q and C → 0, Square plot) (3)

실제 광산란 실험에서 식 (3)의 제곱 플롯은 1/I_{ex}² = y₀ + (2/3)y₀R_G²q²로 도시되며 이때 y₀는 y축 절편값을 의미한다.

동적 광산란에서는 다분산성 시료의 시간상관함수 g⁽¹⁾(t)에 보다 잘 적용되는 Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) 함수인 식 (4)를 사용하여 분석하였다. 우선 실험적으로 Γ*를 얻은 뒤 z-평균 특성 선폭 <Γ>는 식 (5)를 이용하여 계산하였다. 여기서 Γ*는 이완시간 t*의 역수이며, 식 (5)에 나타난 Gam(x)는 수학의 Gamma 함수를 의미한다. 특히 β는 시료의 분산도와 직접적으로 연관되어 있는 파라미터로써 β=1일 경우 단분산성이며 β가 1보다 작아질수록 다분산성은 급격히 증가한다. 고분자 사슬의 병진확산계수 (translational diffusion constant), D는 산란벡터 q에서 측정된 z-평균 특성선폭 <Γ>과 식 (6)을 이용하여 계산되어지며, 이 확산계수 D와 Stokes-Einstein 식인, 식 (7)로부터 동력학적 반경 (hydrodynamic radius) R_H를 쉽게 계산할 수 있었다.¹¹⁻¹³ 여기서 k_B와 η₀는 각각 Boltzmann 상수와 용매의 점성도를 의미한다.

$$g^{(1)}(t) = a \cdot \exp[-(t/t^*)\beta] = a \cdot \exp[-(\Gamma^* t)\beta]$$

(KWW equation) (4)

$$\langle \Gamma \rangle = \Gamma^* \cdot \beta / \text{Gam}(1/\beta) \quad (5)$$

$$D = \langle \Gamma \rangle / q^2 \quad (\text{at low } q \text{ and } C \rightarrow 0) \quad (6)$$

$$R_H = k_B T / 6\pi\eta_0 D \quad (7)$$

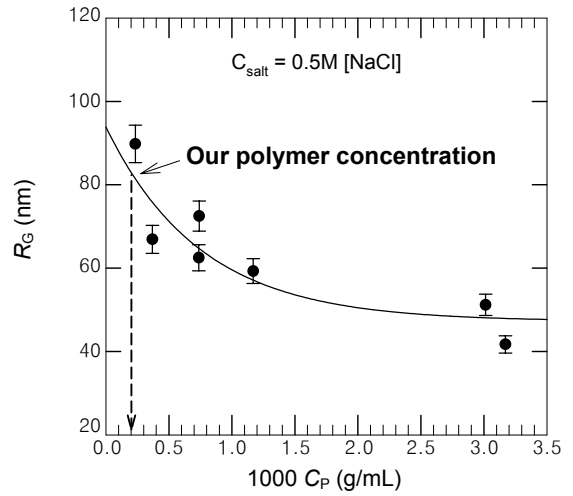
3. 결과 및 토론

PDADMAC 실험 최적조건 결정 및 CAC 측정. 폴

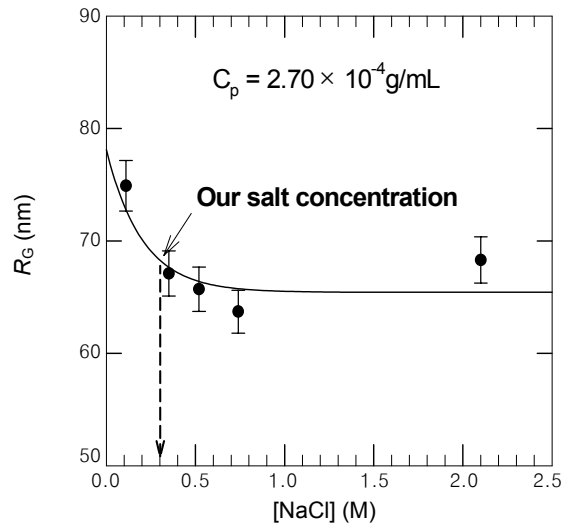
리이온의 형태인 PDADMAC 고분자의 분자량과 사슬 크기를 순수한 물에서 측정한다는 것은 산란광의 세기가 매우 약해져 실질적으로 매우 힘들다. 그 첫째 이유는 순수한 물에서 폴리이온인 PDADMAC 사슬은 분자 내 반발력에 의해 펼쳐져 있어 매우 큰 R_G 값을 보이므로 보통의 산란각도에서는 상쇄간섭이 매우 커져 산란광이 약해지며, 두번째로는, 순수한 물에서의 폴리이온의 2차 비리알 계수 A_2 는 이온세기가 높은 용액에서보다 수십배 이상 크므로 이 효과 또한 산란광의 세기를 낮추는 결과를 초래하기 때문이다.¹⁴ 이 두 가지 효과 때문에 순수 수용액에서 광산란 실험을 하는 대신 0.3 M NaCl 수용액에서 본 실험을 하였다.

이와 같은 실험조건을 결정하기 위한 예비실험 결과가 Figure 1에서 보여 주고 있다. Figure 1(a)는 NaCl의 농도를 0.5 M로 일정하게 유지한 뒤 고분자의 농도에 따른 R_G 의 변화를 측정한 그림으로써, $C=0$ 에서는 고분자 사슬의 R_G 가 대략 95 nm으로 얻어지나 $C=3.0 \times 10^{-3}$ g/mL의 농도에서는 고분자 사슬간의 상호작용으로 인해 대략 45 nm 정도의 겉보기 R_G 가 얻어지는 것을 알 수 있었다. 정확한 R_G 를 얻기 위해서는 아주 묽은 농도에서 실험을 해야 하지만 너무 묽은 농도에서는 산란광의 세기가 너무 약하여 정확한 데이터를 얻기가 힘들므로, 본 실험에서는 측정 가능한 최저의 고분자 농도인 2.0×10^{-4} g/mL에서 실행하였다. Figure 1(b)는 최적조건인 염의 농도를 구하기 위한 것으로 고분자의 농도를 2.70×10^{-4} g/mL로 고정시킨 뒤 NaCl의 농도를 변화시켜가면서 R_G 를 측정한 그림이다. Figure 1(b)에서 보듯이, $[NaCl]=0$ 인 경우는 반복단위마다 양전하를 갖고 있는 PDADMAC 고분자 사슬은 양전하끼리의 반발력이 매우 크므로 가능한 한 펼쳐진 상태로 존재하지만, NaCl의 첨가량이 증가할수록 반대이온 (counter-ion)에 의한 전하 가로막기 효과로 인해 PDADMAC는 중성고분자와 같은 상태로 변화하면서 고분자의 R_G 가 점점 감소하게 된다.¹⁵ 그리고 NaCl의 농도가 0.3 M 이상에서는 가로막기 효과가 거의 일정하게 유지되는 것으로 나타났기에, 본 시스템에서 염의 농도는 0.3 M NaCl로 결정하였다. 사실상 안전하게 더 높은 NaCl 농도의 사용도 고려해 보았으나, SDS 용액은 NaCl 농도 0.5 M 이상에서는 Kraft 온도가¹⁶ 대략 25 °C 정도에 해당하므로 용액 제조 시 온도변화에 따른 SDS의 결정화가 너무 쉽게 발생하므로 0.5 M 이상의 농도에서는 실험이 사실상 어려웠다. 또한 0.3 M NaCl에서의 PDADMAC의 크기는 0.5 M에서의 R_G 와 거의 비슷하므로 NaCl 농도를 0.3 M로 결정하여 실험을 하였다.

Figure 2에서는 올바른 겉보기 분자량과 R_G 를 구하기 위하여 사용한 산란광 세기 역수의 제곱플롯을 보여주



(a)



(b)

Figure 1. Plots of apparent R_G (a) as a function of PDADMAC concentration at a fixed $[NaCl]=0.5$ M and (b) as a function of NaCl concentration at a fixed PDADMAC concentration of $C_p=0.270$ g/L.

고 있다. Figure 2는 정적 광산란법에 의해 $(KC/R_w)^2$ 을 q^2 에 대하여 도시한 것이다.

앞에서 설명한 바와 같이 전체의 q^2 영역에서 선형으로 나타나므로 정확한 y축 절편과 기울기를 측정할 수 있었고, 위 플롯에서 R_G 는 90 nm로, 분자량은 $M_w=820000$ g/mol로 얻어졌다.

Figure 3은 탁도계를 이용하여 PDADMAC와 SDS간의 상호작용에 의한 고분자 사슬간 CAC (이후 “사슬간 CAC”로 명명함)를 측정한 것이다. 위의 그림에서 탁도 (turbidity)는 $1000 \times \log(I_0/I_t)$ 의 단위로 나타냈다. 여기서 광감지 센

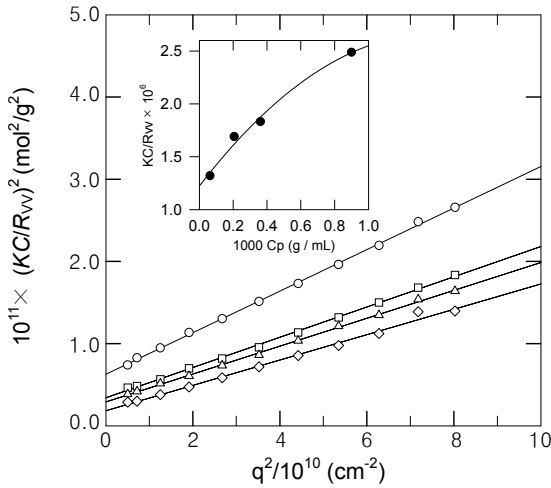


Figure 2. Plots of $(KC/R_{VV})^2$ vs q^2 at various PDADMAC concentrations. As mentioned in the text, very good linear relations were obtained in this square plot. From the inserted graph of KC/R_{VV} vs PDADMAC concentration, the weight-average molecular weight was estimated as $M_w = 820000$ g/mol.

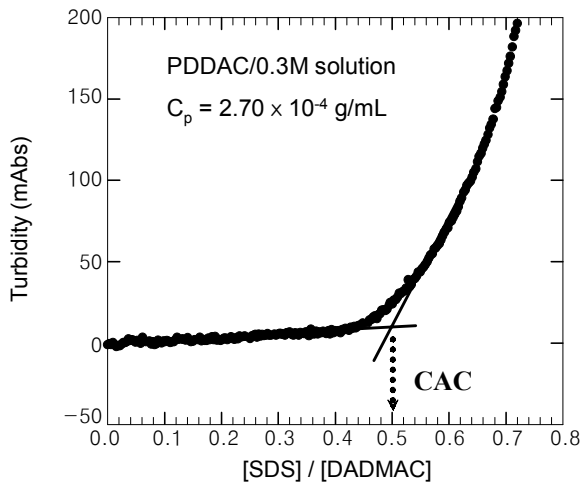


Figure 3. Turbidity curve as a function of $[SDS]/[DADMAC]$. Actually SDS solution of 1.50×10^{-4} g/mL was very slowly added into 15 mL of PDADMAC solution of $C_p = 2.0 \times 10^{-4}$ g/mL under the condition of 0.3 M NaCl. Critical aggregation concentration (CAC) as a turning point of turbidity was determined at $[SDS]/[DADMAC] = 0.5$.

서에서 측정된 I_0 는 SDS없이 단지 고분자만이 수용액안에 있을 때 측정된 투과광의 세기이며, I_s 는 SDS를 첨가하면서 실시간으로 측정되는 투과광의 세기이다. 사슬간 CAC에 도달하면 고분자 및 SDS간의 상호응집 작용에 의한 거대한 크기의 응집체가 형성되어 강한 산란현상이 일어나므로, 본 실험의 0.3 M NaCl 조건에서 농도 2.00×10^{-4} g/mL 고분자 용액의 CAC는 $[SDS]/[DADMAC]$

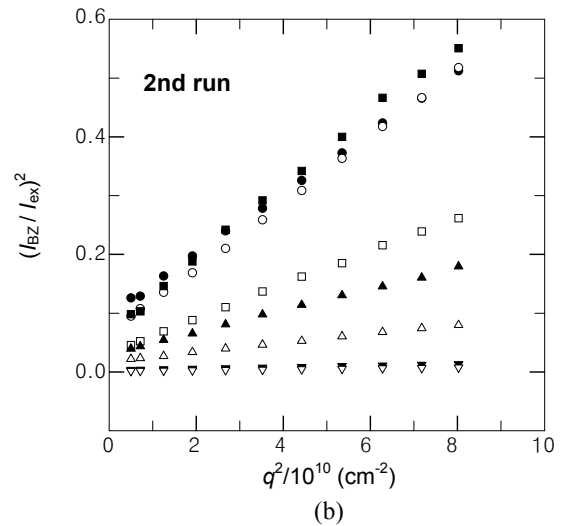
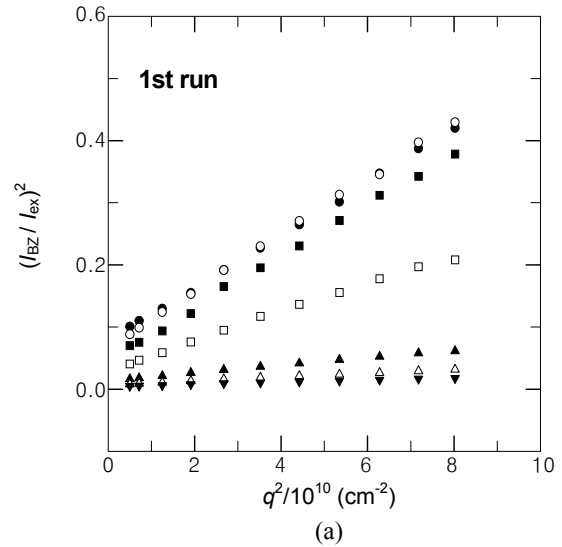


Figure 4. Plots of $(I_{BZ}/I_{ex})^2$ versus q^2 at the various conditions of $[SDS]/[DADMAC]$. (a) in the first run (symbols; \bullet : 0.0000, \circ : 0.0173, \blacksquare : 0.0352, \square : 0.0541, \blacktriangle : 0.1038, \triangle : 0.144, \blacktriangledown : 0.192) and (b) in the second run (symbols; \bullet : 0.0000, \circ : 0.0305, \blacksquare : 0.0467, \square : 0.0576, \blacktriangle : 0.0706, \triangle : 0.107, \blacktriangledown : 0.231, \triangledown : 0.276).

$= 0.50 \pm 0.01$ 에서 형성되는 것을 알 수 있었다. 이것은 양전하를 띤 단량체 개수의 1/2에 해당하는 SDS를 첨가하였을 때 사슬간 CAC가 일어남을 의미한다.

위의 결과는 반복단위의 60%에 양전하가 있는 개조된 poly(4-vinyl pyridine) (modified P4VP)의 경우 0.3 M NaCl 용액에서의 탁도가 3단계로 변화되고 첫번째 CAC가 $[SDS]/[charged\ modified\ P4VP] = 0.27$ 일 때 일어나는 것⁹ 비교할 때 뚜렷한 차이점을 보여주고 있다.

광산란 및 형광 실험결과. Figure 4는 고분자수용액에

첨가된 SDS양에 따른 I_{ex} 의 변화를 광산란의 표준용매인 벤젠의 산란광 세기 I_{BZ} 으로 규격화시켜 도시한 결과이다. 이미 앞에서 언급한 바와 같이 고분자수용액과 SDS 수용액 모두 0.3 M NaCl이 함유되어 있어 SDS용액 첨가에 따른 NaCl의 농도는 불변이 되도록 하였고, 실험방법도 2가지 방법이 시도되었다. 첫번째 시도 (Figure 4(a)의 1st run)의 경우, 고분자수용액 15 mL가 들어있는 바이알 1개에 SDS양을 조금씩 계속 누적 첨가하면서 광산란만을 측정하였으나, 두 번째 시도 (Figure 4(b)의 2nd run)에서는 15 mL 고분자수용액이 들어있는 여러 개의 바이알을 준비한 뒤, 각 바이알에 서로 다른 SDS의 양을 첨가시켜 개별 시료를 만든 뒤 동적 및 정적 광산란은 물론 형광 세기도 측정할 것이다. Figure 4(a) 및 4(b)의 정적 광산란 결과에서 특징적인 것은 SDS의 첨가량 즉, $[SDS]/[DADMAC] > 0.05$ 부터 기울기가 급격히 감소하기 시작함을 알 수 있었다. 따라서 이에 대한 자세한 분석 결과를 Figure 5 및 6에서 보여주고 있다.

Figure 5는 넣어진 SDS의 양 즉, $[SDS]/[DADMAC]$ 에 대한 산란각도 0° 에서의 산란광의 세기인 $I_{ex}(q=0)$ 를 반로그법 (semi-log)으로 도시한 것이다. 첫번째 시도나 두 번째 시도 모두 $[SDS]/[DADMAC]$ 비 값의 증가에 따른 기울기는 거의 일치하였으나, 산란광 세기의 절대값은 약 10% 서로 상이하게 나왔으나 실험적인 오차로 생각되어진다. 이 그림은 이후의 일련의 그림들 (Figure 6에서 Figure 11까지)과 달리 $[SDS]/[DADMAC]$ 가 약 0.06 부근에서 불연속적 변화없이 점진적으로 증가하는 모습을 보여준

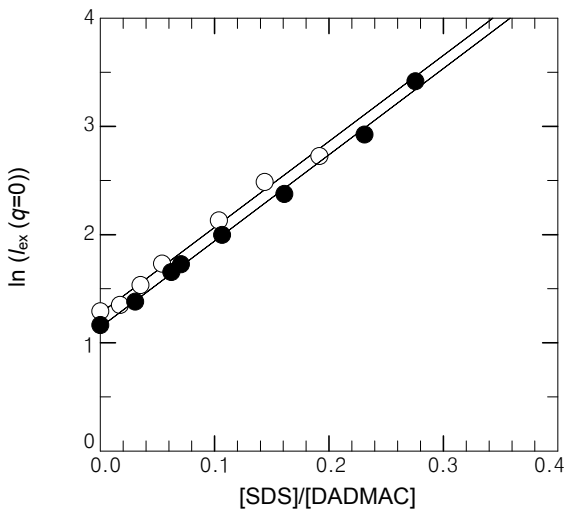


Figure 5. Plots of $\ln I_{ex}(q=0)$ versus $[SDS]/[DADMAC]$ at two different experimental conditions. The scattered intensity at $q=0$ didn't show any abrupt change during the addition of SDS solution into PDADMAC solution. ○ : the first run, ● : the second run.

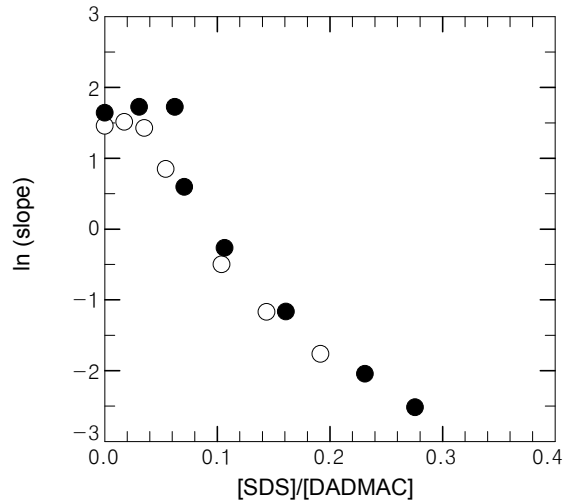


Figure 6. Plots of $\ln(\text{slope})$ versus $[SDS]/[DADMAC]$ at two different experimental conditions. The slope started to decrease at $[SDS]/[DADMAC] \cong 0.06$. ○ : the first run, ● : the second

다는 점이다. 그리고 $[SDS]/[DADMAC]$ 가 0.3에 이르면 산란광의 세기는 대략 10배 이상으로 증가하는 것에 주목된다. 이렇게 산란각도 0° 에서의 산란광의 세기가 대폭 증가한다는 것은 고분자 사슬에 SDS 부착 (binding)에 따른 분자량 효과만으로는 설명할 수 없고, 오히려 고분자 사슬에 SDS 부착에 따른 dn/dc 및 A_2 의 변화 그리고 사슬간 CAC 부근에서는 일부 고분자 사슬들의 응집 등이 더 지배적인 효과로 생각되어진다. 그러나 이들의 상대적인 기여도를 정량적으로 구분 및 분석하는 것은 현 단계에서는 매우 힘들다.

Figure 6은 Figure 4에서 얻은 직선의 기울기를 $[SDS]/[DADMAC]$ 의 양에 대해 도시한 것으로 $[SDS]/[DADMAC]$ 가 0.05~0.06까지는 거의 일정하거나 약간 증가하는 추세를 보이다가 0.06 (=6%)을 넘어서면 기울기는 급격히 감소하기 시작한다는 점에서 Figure 5의 $I_{ex}(q=0)$ 의 값의 변화와 전혀 다른 모습이다.

이렇게 기울기의 급격한 변화는 SDS가 부착된 PDADMAC 사슬 구조의 변화가 갑자기 일어나는 것으로 해석된다. 6% 영역대까지는 단순히 SDS분자가 고분자 사슬에 하나씩 날개로 부착되어 가는 영역이나, 6% 이상에서는 이미 부착된 SDS 분자들과 고분자 사슬의 일부분이 상호작용을 일으켜 구조적 변화가 일어나는 영역이라고 생각되어진다.

여기서 Figure 7은 SDS를 첨가하면서 발생하는 SDS-PDADMAC의 복합체의 R_G 의 변화를 도시하였다. 여기서 R_G 값은 앞의 Figure 4에서 얻은 기울기와 y축 절편 값으로부터 구해진다. $[SDS]/[DADMAC]$ 의 양에 따른 R_G 변화는 두 가지 SDS첨가 방법에서 거의 같은 경향성을

보이는데, [SDS]/[DADMAC] 값이 0.05~0.06에서 R_G 가 대략 115 nm로 최대가 되었다가 더 SDS가 첨가되어지면 R_G 는 다소 감소하다가, [SDS]/[DADMAC] 값이 0.1~0.2 사이에서는 R_G 가 일정하게 유지되었다. 또한 비 값이 0.25 이상에서는 다시 R_G 가 증가하는 경향을 보여주었고, 특히 [SDS]/[DADMAC]>0.3에서는 R_G 가 수백 nm로 급격히 증가하였다.

Figure 8은 복합체의 R_H 의 변화를 도시한 것이다. Figure 7

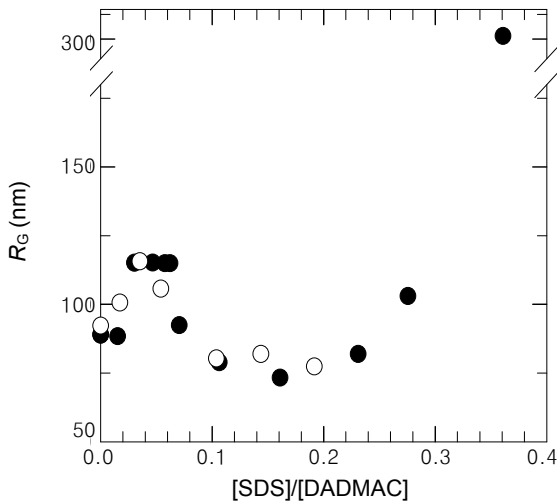


Figure 7. Variation of R_G of SDS-PDADMAC complex against [SDS]/[DADMAC] at the condition of [NaCl]=0.3 M. At the range of [SDS]/[DADMAC]<0.2, the maximum R_G value was obtained around [SDS]/[DADMAC]=0.05~0.06. ○ : the first run, ● : the second run.

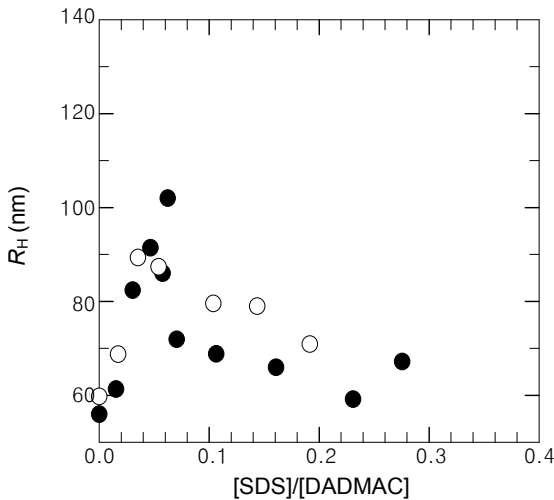


Figure 8. Variation of R_H of SDS-PDADMAC complex against [SDS]/[DADMAC] at the condition of [NaCl]=0.3 M. The maximum R_H value was obtained around [SDS]/[DADMAC] \approx 0.06. ○ : the first run, ● : the second run.

과 마찬가지로 [SDS]/[DADMAC]의 값이 0.06 부근에서 R_H 의 크기도 최대가 되었다가 추가로 첨가되는 SDS에 의하여 [SDS]/[DADMAC] \approx 0.24까지 R_H 는 서서히 감소되었다.

결론적으로 R_G 와 R_H 는 [SDS]/[DADMAC]가 약 0.06 부근에서 최대값을 보여주고 있는데, 이는 첨가해준 SDS에 의한 구조적인 변화가 발생하기 직전의 상태로 추측되어지고 이후에 발생하는 구조적인 변화는 Figure 9의 R_G/R_H 값을 이용하면 보다 쉽게 해석할 수 있었다. 일반적으로 중성 고분자 사슬이 좋은 용매 (good solvent) 조건에서는 R_G/R_H 가 약 1.54로 나타나는데, 우리의 실험에서도 SDS의 첨가전에는, R_G/R_H 의 비 값은 1.6으로 좋은 용매에서의 값과 거의 일치하였다.

[SDS]/[DADMAC]의 값이 0.06 까지는 R_G/R_H 가 1.6에서 1.2수준까지 점진적으로 감소하다가 [SDS]/[DADMAC]가 0.06 이상에서는 1.1~1.2 수준에서 일정하게 유지되었다. 참고로 R_G/R_H 값이 Flory θ 용매 조건에서는 1.23~1.28이고, 나쁜 용매 (poor solvent)의 극한값은 구형입자의 경우는 0.77이라고 잘 알려져 있다.¹⁷ 따라서, $R_G/R_H \leq 1.1 \sim 1.2$ 값만으로 분석하여 보면 PDADMAC 고분자는 SDS가 부착됨으로써 마치 용해력이 θ 용매 보다 못한 용매 조건하에 놓여 있는 것으로 볼 수 있겠다.

Figure 10은 [SDS]/[DADMAC]의 첨가량에 대한 분산도인 β 값을 도시한 그림이다. 앞의 그림인 Figure 6~Figure 9에서의 마찬가지로 [SDS]/[DADMAC] 비 값이 0.06을 중심으로 매우 다른 경향성을 보인다. [SDS]/[DADMAC]<0.06에서는 다분산성의 파라미터인 β 값은 0.75 정도에

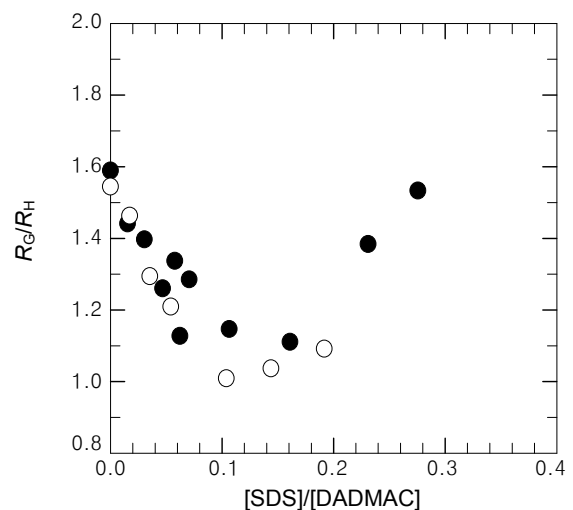


Figure 9. Variation of R_G/R_H of SDS-PDADMAC complex against [SDS]/[DADMAC] at the condition of [NaCl]=0.3 M. ○ : the first run, ● : the second run.

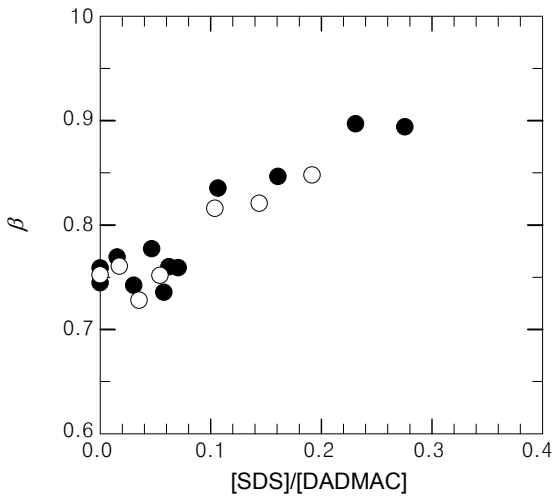


Figure 10. Variation of polydispersity parameter β of SDS-PDADMAC complex against $[SDS]/[DADMAC]$ at the condition of $[NaCl]=0.3$ M. The β values kept almost constant at the range of $[SDS]/[DADMAC]<0.06$ but started to increase with more addition of SDS. \circ : the first run, \bullet : the second run.

서 일정한 값을 보이다가 $[SDS]/[DADMAC]>0.06$ 영역에서는 SDS를 첨가함에 따라 분산도가 점차로 좁아지면서 β 값은 0.9까지 상승하게 된다. 앞의 여러 그림에서 보여준 바와 같이 $[SDS]/[DADMAC]$ 가 약 0.06 안팎에서 일어나는 복합체의 구조 변화는 친수성 환경에 첨가된 소수성 SDS의 알킬기가 고분자 사슬에 부착됨으로써 야기되는 구조적 변화로 생각되므로, 형광탐침 물질 Py을 이용한 형광법으로 복합체내의 극부극성의 변화를 조사하여 보았다. Figure 11은 SDS의 첨가량에 따른 수용액에서의 Py의 형광의 세기를 각각 도시하였다. Py은 5개의 뚜렷한 형광 피크를 갖고있는데 그 중 피크 I_1 (370 nm)과 피크 I_3 (381 nm)는 시스템의 극부극성 정보를 제공한다. 피크 I_1 은 주변의 미세 환경극성에 강하게 의존하며, 극성환경일수록 강한 I_1 의 세기를 나타내는 반면에 피크 I_3 는 용매의 극성에 영향을 거의 받지 않는 피크로서 내부 표준으로 사용 가능하다. 일반적으로 Py의 I_1/I_3 비 값은 극성 용매인 물의 경우 1.7, SDS 마이셀 내부에서는 1.1~1.3, 완전 비극성 용매인 사이클로헥산인 경우 0.58로 잘 알려져 있다.¹⁸⁻²⁰ 실험 결과 $[SDS]/[DADMAC]$ 가 약 0.06에서 I_1/I_3 비의 값이 1.58에서 1.4로 급격한 변화가 일어나는 것을 볼 수 있었다. I_1/I_3 값의 급격한 감소는 Py 분자들의 일부가 소수성이 상당히 큰 극부영역 안에 존재한다는 것을 의미하므로, 이것은 결국 마이셀과 같은 환경이 존재하는 것으로 해석할 수 있겠다. 따라서, $[SDS]/[DADMAC]$ 가 약 0.06에서는 이미 고분자에 부착된 SDS 분자들과 해당 고분자 사슬

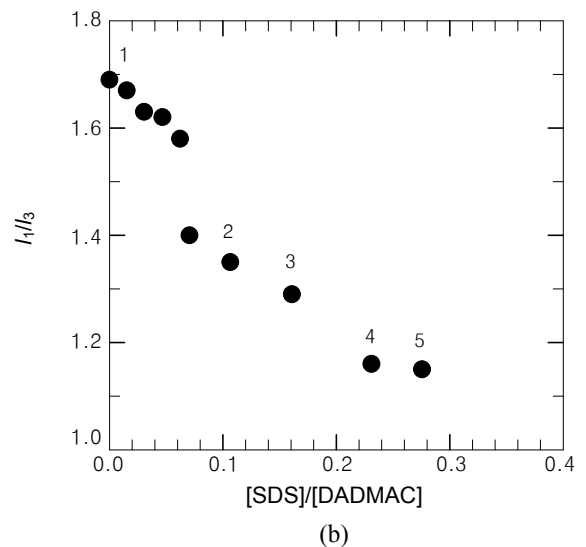
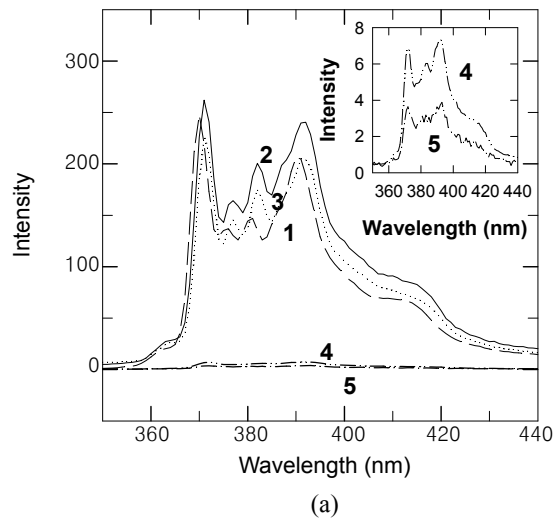


Figure 11. (a) Fluorescence emission spectra of pyrene probe at various conditions of $[SDS]/[DADMAC]$ in the system of PDADMAC/0.3 M NaCl solution. The weak spectra of #4 and #5 were scaled up in the insert in order to show their details. (b) Plots of the intensity ratio, I_1/I_3 at various conditions of $[SDS]/[DADMAC]$. Here the number means the condition of $[SDS]/[DADMAC]$ where fluorescence experiment was carried out.

의 일부분과 함께 고분자 사슬내에서 마이셀을 형성하기 시작하는 농도 (intramolecular critical aggregation concentration: 이후 “사슬내 CAC”로 명명함)로 생각되어진다. 그러나 아직도 용액내에 마이셀 수가 충분히 많지 않기 때문에 넣어준 Py의 일부만이 마이셀 안에 존재하고 아직도 상당수의 Py은 수용액내에 존재하므로 I_1/I_3 값은 1.4 정도에서 머무른 것으로 생각된다. $[SDS]/[DADMAC]$ 가 약 0.06은 하나의 고분자 사슬내에서 마이

셀이 만들어지기 시작하는 농도에 해당되나 아직 전반적인 고분자 사슬들간의 응집체가 형성되는 것은 아니므로 앞에서 언급한 탁도법에서 측정된 “사슬간 CAC”와 구별하기 위하여 앞에서 언급한 바와 같이 “사슬내 CAC”로 명명하였다. SDS-PDADMAC 복합체간의 상호작용으로 생성되는 거대한 응집체의 사슬간 CAC 농도는 형광법으로는 결정하는 것이 사실상 불가능하였는데 그 이유는 [SDS]/[DADMAC]가 약 0.06 이상에서는 마이셀들이 본격적으로 형성됨에 따라 dn/dc 및 A_2 등의 값이 급격히 변화하여 산란광이 매우 강하여져서 형광 세기를 올바르게 측정할 수 없기 때문이다. 이러한 사실이 Figure 11의 번호 4 및 5의 형광방출 스펙트럼의 세기가 매우 작게 나오는 이유이다.

SDS-PDADMAC 복합체 구조변화에 대한 분석. SDS와 PDADMAC 간의 복합체 구조변화는 대하여 다음과 같이 크게 4가지로 단계를 나눌 수 있는데, (i) [SDS]=0인 조건에서는 단지 NaCl만 0.3 M로 존재하므로 고분자의 모든 반복단위마다 양전하를 가지고 있고 물에 쉽게 용해 가능하고, 첨가된 NaCl의 가려막기 효과로²¹ 인해 PDADMAC는 좋은 용매 조건 하에서 녹아 있는 중성고분자와 유사한 형태를 띠고 있다. 따라서 R_G/R_H 가 약 1.6으로 얻어지며 고분자 사슬의 밀도분포는 정확히 Gaussian은 아니나 그와 비슷한 밀도분포를 갖는다고 생각되어진다. (ii) [SDS]/[DADMAC]<0.06, PDADMAC의 양전하와 SDS의 음전하간의 강한 정전기적 상호작용에 의해 고분자 사슬에 SDS가 부착되나 SDS는 아직 마이셀을 형성하지 못하고 있는 상황이다. 총 단량체의 6%가 SDS와 결합하였다면, 부착된 SDS는 대략 사슬당 최대 300개 ($820K/162 \times 0.06 = 304$)에 해당하며, 이는 아마도 주로 고분자 사슬 무게중심이 있는 내부보다는 사슬의 외곽쪽에 SDS가 많이 부착되어 전반적인 밀도분포가 Gaussian 형태보다는 밀도 구배가 작은 분포를 이루어져서 $R_G/R_H \approx 1.2$ 정도까지 된 것으로 추측된다. 물론 밀도 구배가 전혀 없는 구의 형태까지 가면 R_G/R_H 가 약 0.78로 될 것이다. 이렇게 사슬의 외곽쪽에 주로 SDS가 부착되면 당연히 R_G 및 R_H 모두 증가하는 결과를 얻게 된다. 그러므로 마이셀화가 시작하기 바로 직전까지는 위의 방법으로 고분자 사슬의 크기는 계속 증가하게 마련이다. (iii) $0.06 < [SDS]/[DADMAC] < 0.2$, 고분자 사슬내부에 부착된 SDS가 사슬내 CAC를 넘어서면서 마이셀화가 일어난다. 이때 중요한 사실은 고분자 사슬도 마이셀 형성에 참여하므로 고분자 사슬은 전반적으로 수축현상이 발생한다. 따라서 계속 생성되는 마이셀들로 인하여 측정되는 R_G 와 R_H 는 단순히 고분자 사슬만의 크기가 아니라 사슬내에 새롭게 형성되는 마이셀들과 사슬간의 복합체의 크기로 해석할

수 있고, 초기의 고분자 사슬만의 크기분산도와 비교할 때 새로운 복합체의 크기는 보다 균일하여져서 분산도 파라미터인 KWW의 β 값도 점차로 상승하게 된다. 그리고 형광법에서 측정된 I_1/I_3 값이 1.4에서 1.15 정도의 값으로 계속 점진적으로 감소하는 것도 역시 점점 더 많은 마이셀들이 생성되어 전반적인 소수성의 증가 때문인 것으로 생각되어진다. (iv) [SDS]/[DADMAC]>0.2에서는, R_G/R_H 의 값이 다시 1.6으로 나타났는데 이것은 일반적으로 중성고분자 사슬이 좋은 용매에 있을 때의 값으로써 이러한 값은 복합체의 실제 상황과 전혀 일치하지 않는 결과이다. 이러한 오류의 주원인은 R_G 계산에 오류가 존재하기 때문이다. Figure 7과 8에서 보면 R_H 는 매우 서서히 감소하는데 반해 R_G 는 갑작스레 증가하는 양상이 [SDS]/[DADMAC]>0.2에서 나타난다. 이것은 R_G 계산에 사용되는 y-축 절편 값인 $(I_{Bz}/I_{ex})^2_{q=0}$ 가 CAC에 인접할수록 새로운 종류의 요동 (fluctuation)에 영향을 받지만, 그 크기가 아직 수십 nm 정도는 아니므로 전반적인 상쇄간섭에는 직접적인 영향을 주지 않지만 $q=0$ 에서 산란광의 세기인 y축 절편값을 매우 크게 만들어 겉보기로 R_G 가 커지는 것처럼 나타난 것으로 추측되어진다. 따라서 이러한 효과를 제거한다면 [SDS]/[DADMAC]>0.2 영역대에서도 R_G/R_H 는 1.1 ± 0.1 정도에서 그대로 유지될 것으로 생각되어진다. 마지막 단계로 SDS를 더 첨가하면 마이셀에 많이 달려있는 고분자 사슬들 사이에 강한 소수성 상호인력에 의해서 마침내 거대한 응집체를 형성하게 되면서 사슬간 CAC에 도달하는 것으로 나타났다.

4. 결론

0.3 M NaCl 수용액 상태에서 SDS-PDADMAC 간의 상호작용으로 인한 구조적인 변화에 대해서 알아보았다. 실험 결과를 요약하면, (1) 0.3 M 이상의 NaCl 수용액에서 양전하를 가지는 고분자 사슬은 R_G 가 약 90 nm로 일정하게 유지한다. (2) 0.3 M의 NaCl이 첨가된 PDADMAC 수용액에 SDS를 첨가하면 복합체의 구조적인 변화는 Figure 12에서 보여주듯이 크게 4개의 부분으로 나누어지는데 (i) [SDS]/[DADMAC]<0.06 영역에서는 고분자 사슬에 SDS가 날개로 부착되어 있다. (ii) [SDS]/[DADMAC] \approx 0.06에서 고분자 사슬에 날개로 부착된 SDS들이 고분자 사슬과 함께 마이셀을 형성하는 농도인 사슬내 CAC로 추측되고, (iii) [SDS]/[DADMAC]>0.06 영역에서는 계속 첨가되어지는 SDS는 고분자 사슬에 새로운 마이셀들의 계속된 형성으로 고분자 사슬당 마이셀의 수가 증가되면서 고분자 사슬은 서서히 수축하기 시작한다. (iv) [SDS]/[DADMAC]>0.3 영역에서는 마이셀이 달려있는 고분자

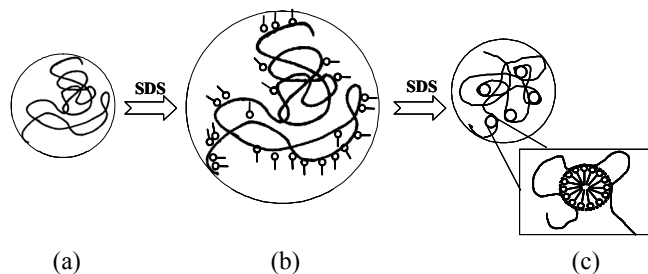


Figure 12. Schematic diagram of SDS-PDADMAC complex structure (a) at $[SDS]=0$, (b) at $[SDS]/[DADMAC] \cong 0.06$ and (c) at $0.06 < [SDS]/[DADMAC] < 0.2$ (Inserted square : a typical SDS micelle inside a polymer chain). Intermolecular CAC occurs at $[SDS]/[DADMAC] \cong 0.2$.

사슬간에 강력한 인력으로 거대한 응집체가 형성되기 시작한다. 여기서 광산란법에 의해 결정된 사슬간 CAC 값이 탁도법에 의해 결정된 사슬간 CAC 값과 다소 차이를 보이는 것은, 산란광 세기의 증가가 투과광 세기의 감소보다 훨씬 뚜렷하므로 광산란법에 의한 사슬간 CAC의 결정이 항상 낮게 나타나는 것은 당연하겠다. 그러므로 모든 단량체에 100% 전하를 띠고 있는 전해질 고분자에 반대전하를 갖는 계면활성제를 첨가 시에는 고분자 사슬내에서 마이셀이 처음 생성되는 사슬내 CAC와 마이셀이 달려있는 고분자 사슬들간의 응집에 따른 사슬간 CAC가 각각 뚜렷이 존재한다는 것이 본 실험에서 다시 한번 명확히 얻어졌다.

감사의 글 : 본 연구는 2002년도 금오공과대학교 학술연구비 지원에 의한 것으로 이에 감사드립니다.

References

1. A. J. Dualeh and C. A. Steiner, *Macromolecules*, **23**, 251 (1990).
2. X. Zheng and W. Cao, *Eur. Polym. J.*, **37**, 2259 (2001).
3. T. Takagi, K. Shirahama, K. Tsujii, and K. Kubo, *Tanpakushitu, Kakusan, Koso (Protein, Nucleic Acid, Enzyme, in Japanese)*, **21**, 811 (1976).
4. B. Cabane and R. Duplessix, *J. Physique*, **43**, 1529 (1982).
5. B. Cabane and R. Duplessix, *J. Physique*, **48**, 651 (1987).
6. J. Fundin and W. Brown, *Macromolecules*, **27**, 5024 (1994).
7. D. P. Norwood, E. Minatti, and W. F. Reed, *Macromolecules*, **31**, 2957 (1998).
8. E. Minatti, D. P. Norwood, and W. F. Reed, *Macromolecules*, **31**, 2966 (1998).
9. Y. C. Kim, I. H. Park, H. S. Sim, and E. J. Choi, *Polymer (Korea)*, accepted (2004).
10. M. Wolszczak and J. Miller, *J. Photochem. Photobiol. A.*, **147**, 45 (2002).
11. R. J. Roe, *Methods of X-ray and Neutron Scattering in Polymer Science*, Oxford University, New York, 2000.
12. M. Schmidt, In *Dynamic Light Scattering; The Method and Some Applications*, W. Brown, Editor, Clarendon, Oxford, 1993.
13. S. Matsuoka, *Relaxation Phenomena in Polymers*, Oxford University Press, 1992.
14. M. Nagasawa and A. Takahashi, "Light Scattering from Polyelectrolyte Solutions", in *Light Scattering from Polymer Solution*, M. D. Huglin, Editor, Academic, New York, p 671 (1972).
15. D. Myers, *Surface, Interfaces, and Colloids: Principles and Applications*, 2nd Ed., Chapter 14, John Wiley & Sons, Canada, 1999.
16. B. Jönsson, B. Lindman, K. Holmberg, and B. Kronberg, *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*, Chapter 2, John Wiley & Sons, England, 1998.
17. S. W. Park, T. Chang, and I. H. Park, *Macromolecules*, **24**, 5729 (1991).
18. K. Kalyansundaran 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. E. E. Makhaeve, H. Tenhu, and A. R. Khokhlov, *Macromolecules*, **31**, 6112 (1998).