

부분적으로 4차아민화된 폴리(4-비닐피리딘)과 음이온 계면활성제인 도데실 황산 소듐과의 응집체 형성

김용철 · 박일현[†] · 심후식 · 최이준

금오공과대학교 고분자공학과

(2003년 9월 1일 접수, 2004년 3월 10일 채택)

Aggregation of Partially Quarternized Poly(4-vinylpyridine) with Anionic Surfactant Sodium Dodecyl Sulfate

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

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

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

[†]e-mail : ilhyunpark@hanmail.net

(Received September 1, 2003; accepted March 10, 2004)

초록 : 폴리(4-비닐피리딘)의 질소 원자에 메틸기를 부착시켜 4차아민화시켜서 부분적으로 개질된 폴리(4-비닐피리딘)를 얻었고, 부분 개질된 폴리(4-비닐피리딘)의 구조를 수용액상에서 레이저 광산란 및 형광법 등을 이용하여 조사한 결과, 자기 응집현상에 의하여 핵-껍질 구조를 가지고 있는 것으로 나타났다. 즉 사슬의 소수성 부분은 상호작용에 의하여 중심부에 모여있고, 4차화된 아민의 양전하를 가진 친수성 부분은 바깥쪽을 형성하고 있었다. 이 고분자 수용액에 음이온 계면활성제인, 도데실 황산 소듐을 첨가하면 이들 사이에 임계 응집 농도가 존재하며, 이 임계 응집 농도는 특히 NaCl 농도 0.1 M 이상에서는 급격히 감소하는 경향을 보여주었다. 또한 계면활성제의 첨가에 따라 생성된 고분자-계면활성제의 복합 응집체의 입자 크기 변화 등을 동적 광산란으로 측정 분석하였다.

ABSTRACT : Modified poly(4-vinylpyridine) was obtained by partial quarternization of nitrogen atoms in pyridine rings of poly(4-vinylpyridine) with methyl group. By means of laser light scattering and fluorescence, it was found that this modified polymer chains were aggregated in the aqueous solution and its structure was core-shell type. The hydrophobic parts of the chains were densely condensed in core part and the hydrophilic part of quarternized amine with positive charge formed the shell part. In the mixed system of modified poly(4-vinylpyridine) and anionic surfactant, sodium dodecyl sulfate, it was observed that a critical aggregation concentration existed and that this critical concentration was suddenly decreased above 0.1 M NaCl. The size change of aggregates was also investigated by dynamic light scattering while sodium dodecyl sulfate was added into polymer solution upto the critical aggregation concentration.

Keywords : quarternized poly(4-vinylpyridine), sodium dodecyl sulfate, critical aggregation concentration, hydrophobic interaction, dynamic light scattering.

1. 서론

고분자 사슬에 전하를 갖고 있는 전해질고분자 (poly-electrolyte)는 수용액 상에서 사슬간 또는 사슬 내의 전하간의 강력한 장거리 상호작용이 가능하다. 특히, 이러한 전해질고분자 수용액에 반대 전하를 띤 계면활성제를 첨가하면 분자들 사이에 강한 정전기적 상호작용에 의해

응집 (aggregation)이 발생한다. 이러한 응집은 용액의 점성도 증대, 젤 형성, 상분리 등의 여러 현상들을 유발시키는 것으로 문헌에 보고되었다.^{1,2} 위의 이러한 특성을 이용하여 제약, 생약, 식품, 페인트, 코팅제, 건강 보조 상품, 및 화장품 등등 산업 전반에 걸쳐 광범위하게 응용되고 있다.³ 그러므로 이러한 전해질고분자와 계면활성제간의 상호작용에 대한 정확한 이해를 통한 물성 향상을

위하여 정적·동적 광산란,^{4,6} 탁도법,⁶ 투석법,⁷ 표면장력계,⁸ 형광법,^{4,9-13} 점성도법^{2,7} 이용하여 현재까지 많은 연구가 진행되고 있다. 또한 최근의 연구 경향은 고분자의 개질을 통해 고분자 사슬에 친수성을 점진적으로 증가시킬 때, 계면활성제와의 상호작용으로 인한 용액 물성 변화와 상분리 현상들에 대한 연구가 위의 기법들을 통해 활발히 진행되고 있다.^{2,14}

일반적으로 계면활성제는 친수성기와 소수성기를 동시에 가지고 있으므로, 수용액상에서 어느 특정 농도 이상에서는 마이셀이 형성되는 임계 마이셀 농도 (critical micelle concentration; CMC)가 존재하며, 이러한 CMC는 계면활성제의 종류마다 차이는 있지만 대체로 음이온 계면활성제의 경우 CMC는 $10^{-1} \sim 10^{-3}$ M 정도인 것으로 알려졌다.¹⁵ 그러나 수용액상에 고분자 사슬이 추가로 존재하면 계면활성제들이 고분자 사슬의 일부와 함께 거대한 마이셀의 일종인 응집체를 형성하게 되므로, 이 특성농도를 CMC와 구별되게 임계 응집 농도 (critical aggregation concentration; CAC)라 부르며, 일반적으로 해당 계면활성제의 CMC보다 10~100배 이상 더 높은 농도에서 이런 응집체가 형성되는 것으로 보고되었다.¹⁵ 그 이유는 고분자와 계면활성제간의 소수성 및 정전기적 인력에 의한 협동 부착 (cooperative binding) 효과에 의해서 계면활성제가 고분자 사슬에 부착되면서 매우 높은 농도에서도 쉽게 응집이 형성되어지기 때문일 것이다.¹³ 이러한 특성은 여러 가지 인자들에 의하여 영향을 받게 되는데, 특히 고분자 사슬의 전하 밀도, 수용액의 이온세기, 계면활성제의 종류, 그리고 온도 등의 효과가 보고되어져 있다.^{2,13}

매 반복 단위마다 전하가 존재하는 폴리이온이나 또는 정반대로 전하가 전혀 없는 중성 고분자들의 상호작용에 대하여는 많은 연구가 진행되었다. 그러나 주사슬의 상당한 부분에 전하를 띠고 있으면서 동시에 다른 부분은 소수성인 고분자의 경우에는 전하간의 상호작용뿐만 아니라 소수성 상호작용도 매우 중요한 역할을 하는 복잡한 시스템이다. 이렇게 전하 및 소수성이 혼합된 고분자 사슬의 수용액에, 계면활성제 첨가에 따른 구조변화 및 상호작용에 대한 광산란의 연구 결과는 상대적으로 많지 않아 구조 및 상호작용에 대한 많은 의견들이 제시되고 있는 상태이다. 이 연구에서는 주사슬의 단량체의 60%가 양전하를 갖고, 나머지 40%는 소수성 단량체로 유지되도록 개질된 폴리(4-비닐피리딘) (modified P4VP)을 연구 대상의 고분자로 선택하였다. 이 고분자 수용액은 계면활성제가 존재하지 않는 조건에서도 자기 스스로 응집화 (self-assembling)하여 핵-껍질 (core-shell) 구조를 띠고 있다는 점에서 기존의 연구와 차별화되었으며, 이 구조를 광

산란법과 형광법으로 조사하였다. 뿐만 아니라 NaCl의 존재하에서 음이온 계면활성제인 도데실 황산 소듐 (sodium dodecyl sulfate; SDS)과 개질 고분자간의 CAC가 NaCl의 농도에 어떻게 의존하는지도 측정하였고, 개질 고분자 사슬의 응집체가 SDS의 초기 첨가 단계에서 탈응집화 (deaggregation) 과정이 어떻게 일어나는지도 광산란법으로 조사하여 보았다.

2. 실험

재료. 본 실험에서 사용한 폴리(4-비닐피리딘)은 Scientific Polymer Products사로부터 구매하였으며, 본 실험실의 광산란 기기를 이용해서 무게 평균 분자량을 측정된 결과 $M_w = 7.7 \times 10^4$ g/mol로 얻어졌다. 폴리(4-비닐피리딘)의 개질은 논문에 보고된 방법대로 $(\text{CH}_2\text{O})_2$ 를 이용하여 폴리(4-비닐피리딘) 고분자의 일부 질소 원자에 메틸기를 붙였고,¹⁶ 원소 분석 결과 본래의 비닐피리딘과 4차화된 비닐피리딘의 몰비는 대략 1.0:1.5로 얻어졌다. 따라서 전체의 단량체 가운데 60%가 양전하를 띤 친수성부분으로, 약 40%가 소수성인 비닐피리딘부분으로 구성되어 있다. 용매인 초순수물은 Mirae 과학사의 MR-RU 2490을 이용해서 정제되었고, 도데실 황산 소듐 (SDS)은 Aldrich사로부터, 파이렌 (pyrene; py)은 Fluka사로부터 각각 구매한 뒤 추가 정제없이 그대로 사용하였다. 광산란용 고분자 수용액과 SDS 수용액은 멤브레인 필터 (구멍 크기 ; 0.45 μm)를 이용하여 먼지 제거를 하였다. 이 실험 전반에 걸쳐 고분자 및 SDS 기준용액의 농도는 각각 2.00×10^{-4} 와 1.56×10^{-4} g/mL로 일정하게 고정시켰다. 또한 다양한 NaCl 농도를 갖고 있는 5 mL 고분자 용액 (농도 ; 2.00×10^{-4} g/mL)에 SDS 용액을 연동펌프를 이용하여 1.0×10^{-2} mL/sec의 속도로 매우 서서히 첨가하였다. 일정량의 SDS가 첨가된 후에 광산란 실험을 위하여 바이알 자체를 그대로 광산란 기기로 이동시켰다. 이때 모든 실험은 25 ± 0.1 °C에서 실시하였고, 주의 사항으로는 개질된 P4VP 수용액이 제조 5일 후부터는 일부 고분자 입자들이 서서히 더 큰 규모로 응집되어 필터 통과시 상당량 걸러지는 현상이 일어났으므로 일단 제조한 샘플은 5일 이내에 모든 실험을 마쳤고, 만일 5일이 지나면 다시 새로운 용액을 만들어 실험을 진행하였다.

형광법. 고분자 수용액에 형광 탐침물질 py를 용해시켜 (농도 : 0.7 μM) 평형상태에 완전히 도달하도록 24시간 방치한 후, Spectronic사의 Aminco-Bowman Series 2 Spectrometer를 사용하여 형광세기를 측정하였다. 여기에 사용된 흡광 파장은 333 nm, 형광 방출 스펙트럼은 파장 범위 300~550 nm에서 측정하였으며, 흡광과 방출 스

펙트럼의 허용폭 (band pass)은 각각 2 nm, 주사속도는 1 nm/sec로 하였다.

탁도법. 탁도계는 633 nm He-Ne 레이저 (15 mW)를 광원으로 사용하였으며, 투과광의 세기 변화는 감지센서를 이용하여 에질런트 34970A로 자동 측정하였다. 농도 2.00×10^{-4} g/mL인 고분자 수용액 일정량 (5.0 mL)을 멤브레인 필터 (0.45 μ m)를 통해 20 mL용 바이알에 투입하였다. 투입된 고분자용액을 교반하면서 멤브레인 필터 (0.45 μ m)를 거쳐 먼지가 제거된 SDS 용액을 연동펌프를 통해 1.0×10^{-2} mL/sec 속도로 매우 천천히 첨가하였다. 이때 탁도의 급격한 증가를 보여주는 농도를 CAC로 정의하였고, NaCl의 여러 농도조건 하에서 위와 같은 방식으로 CAC를 측정함으로써 NaCl 농도 의존성을 관찰 조사하였다.

광산란. 앞의 탁도 실험에서 SDS가 일정량 첨가된 후에 용액의 바이알을 그대로 광산란 기기로 이동시켜 정적 및 동력학적 반경을 측정하였다. 이때 사용한 광산란기기는 실험실에서 직접 제작된 goniometer에 Brookhaven사의 감지 시스템 BI-DS를 부착시켰으며 광산란용 레이저는 Ar 이온레이저 (Lexel model 95)의 파장 514 nm를 이용하여 측정하였다. 고분자 수용액상에서의 입자의 회전 반경 (radius of gyration ; R_G)은 정적 광산란법의 식 (1)을 이용해서 구하였다.

$$\frac{KC}{R_{VV}} \cong \frac{1}{M_w} \left(1 + \frac{q^2 R_G^2}{3}\right) \quad (1)$$

$$K = 4\pi^2 n_0^2 (dn/dc)^2 / N_A \lambda_0^4, \quad q = 4\pi n_0 \sin(\theta/2) / \lambda_0$$

여기서, K 는 시스템의 광학상수, q 는 산란벡터의 크기, R_{VV} 는 수직편광 입사광에 대한 수직편광 산란광의 세기를 의미하는 Rayleigh 비, C 는 g/mL 단위의 고분자 용액의 농도, n_0 는 용매의 굴절률을 각각 의미한다. 정확한 R_G 를 얻기 위해서는 $C \rightarrow 0$ 으로 외삽시켜야 하는데 본 실험의 초기 고분자 농도인 2.00×10^{-4} g/mL가 이미 상당히 묽은 농도에 해당하고, 또 추가로 계면활성제 용액이 도입되면서 3~4배 더 묽어짐에 따라 실험 전반에 걸쳐 농도 효과는 없다고 가정하였다. 산란각도는 $30^\circ \sim 135^\circ$ 영역에서 측정하여 식 (1)을 이용하여 수용액상에서의 고분자 사슬의 R_G 를 계산하였다.¹⁷

고분자 사슬의 병진 확산계수 (translational diffusion constant), D 는 산란벡터 q 에서 측정된 z -평균 특성선폭 $\langle \Gamma \rangle$ 를 이용하여 식 (2)으로부터 계산되어지며, 이 확산계수 D 와 스톡스-아인슈타인 (Stokes-Einstein)식인 식 (3)으로부터 동력학적 반경 (hydrodynamic radius; R_H)도 쉽게 계산할 수 있다.

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

$$R_H = \frac{k_B t}{6\pi\eta_0 D} \quad (3)$$

여기서 k_B 와 η_0 는 각각 Boltzmann 상수와 용매의 점성도를 의미한다. 또한, 산란각도를 0° 로 외삽하여야 하지만 실험 진행상 산란각도 40° 에서 측정한 값을 그대로 식 (2)에 대입하여 계산하였다.¹⁸

3. 결과 및 토론

수용액상에서의 개질된 P4VP의 구조. 개질된 P4VP는 4차화 되지 않은 피리딘과 4차화된 피리딘의 평균비가 1.0 : 1.5는 평균적으로 주사슬의 탄소 원자 기준으로 약 30%의 탄소 원자에 부착된 피리딘 고리에 양전하가 하나씩 존재하는 것을 의미한다. 따라서 이 고분자는 소수성과 아울러 친수성을 갖고 있는 부분적 전해질 고분자로 볼 수 있겠다. 이러한 양전하의 존재 때문에 본래의 불용성 고분자가 물에 녹을 수 있는 수용성 고분자로 변환되는 것으로 나타났다. 이때 수용액상에서 이 고분자 사슬이 어떤 상태로 존재하고 있는지, 즉 이러한 친수성과 소수성의 비 (60 : 40)가 SDS와의 상호작용에 어떤 영향을 주는지를 알아보기 위하여, 일차적으로 먼저 묽은 고분자 수용액 (2.00×10^{-4} g/mL)에서의 구조 및 거동을 광산란으로 측정하여 보았다. Figure 1은 정적 광산란 세기를 산란각도에 따라 도시한 것으로서, 일반

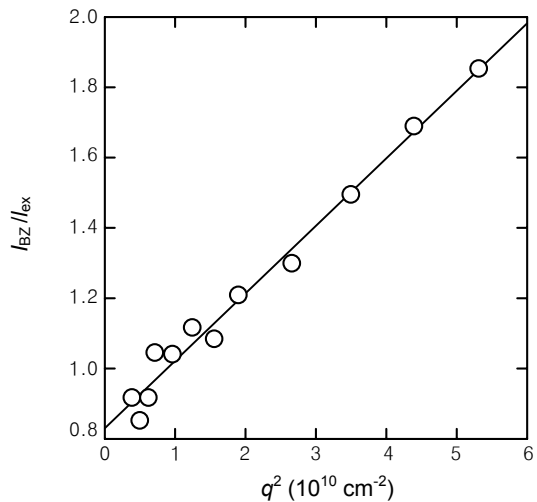


Figure 1. Plot of I_{Bz}/I_{ex} versus q^2 at the concentration $C_p = 2.00 \times 10^{-4}$ g/mL of partially quarternized poly (4-vinylpyridine).

적으로 고분자의 회전반경 R_G 는 직선의 기울기로부터 구할 수 있다.

그 결과 R_G 가 약 83 nm로 측정되었다.¹⁷ 여기서 측정된 용액의 산란광의 세기에서 용매인 물의 산란광의 세기를 제거한 순수한 용질만에 의한 산란광의 세기인 I_{ex} 를 기준 용매인 벤젠의 산란광의 세기인 I_{bz} 로 나누어 줌으로써 규격화시켰다. 동적 광산란으로 측정된 고분자의 동력학적 반경, R_H 의 분포는 Figure 2에서 보여주듯이 $R_H=20\sim30$ nm에서는 매우 약한 피크가 존재하는데 이는 대략 날개의 고분자 사슬 크기로 예측된다. 그러나 전체 산란광 세기의 97% 이상은 분산도가 매우 좁고, 평균 크기 $R_H\sim200$ nm에 주로 모여 있는 것으로 나타났다. 이렇게 매우 큰 R_H 값을 가진 개질된 P4VP가 용액상에서 날개의 고분자 사슬로 존재하는 것이 아니라 거대한 응집체를 형성하는 것으로 결론을 내릴 수 있었다. 이런 사실에 덧붙여 R_H/R_G 비 값이 대략 2.40로 얻어진 것은 일반적인 고분자 사슬에서는 도저히 얻어질 수 없는 비의 값이다. 즉, 좋은 용매 (good solvent) 조건에서는 $R_H/R_G\sim0.65$, Flory Θ 용매 조건에서는 $R_H/R_G=0.78\sim0.81$, 특히 나쁜 용매 (bad solvent)의 극한값은 구형입자의 R_H/R_G 값인 1.291로 잘 알려져 있다.¹⁹ 우리 측정값이 이렇게 커다란 R_H/R_G 비 값을 가질 수 있는 구조는 응집체 내부 밀도가 외부 밀도에 비해 매우 큰 핵-껍질 구조에서나 가능하겠다. 따라서 이 응집체는 밀도가 균일한 단순한 구형 입자가 아니라, 개질된 P4VP가 수용액 상에서 용해되면서, 자기 응집현상에 의해 거대한 핵-껍질 구조를 형성하고 있는 것으로 생각되어진다. 만약에 이 고분자 사

슬이 물을 싫어하는 소수성 부분과 물을 좋아하는 친수성 부분이 각각 상당히 긴 사슬길이에 존재하는 다중블럭 (multi-block)의 구조로 되어 있다면, 소수성 부분들은 강한 소수성 상호작용에 의해서 서로 응집되어 핵을 형성하면서 내부에 존재하게 되고, 반대로 4차화된 친수성 사슬 부분은 물을 좋아하므로 입자의 바깥 부분을 차지하게 될 것이다. 이때 친수성 부분의 양전하 사이에서 작용하는 반발력에 의하여 가능한 한 서로 멀리 떨어져 있게 되므로 사슬들은 성긴 형태가 되면서 바깥 영역을 차지하고, 바깥 영역에서의 단량체의 밀도는 내부에서의 단량체의 밀도보다 상당히 낮은 값을 갖게 된다. 그러나 성긴 바깥 층 구조에서도 용매인 물이 마음대로 빠지지 못하는 구조 즉, non-draining 구조로 형성되므로 이 응집체는 매우 커다란 R_H 값을 나타낼 것으로 생각되어진다. 이중블럭 (di-block) 공중합체 고분자가 특정 용매에서 위와 같은 구조를 갖고 있음은 여러 논문에서 이미 많이 보고되었다. 우리의 경우와 완전히 일치하지는 않지만, 100% 폴리이온인 폴리(염화 디메틸디알릴암모늄) (PDADMAC)도 중성 계면활성제인 TX-100과 음이온 계면활성제인 SDS와 함께 존재하면, 그들의 구조도 수용액 상에서 이와 비슷한 핵-껍질 구조를 갖는다고 문헌에 보고된 바도 있다.⁶

만약 핵 부분이 물이 거의 배제된 상태로 소수성 그룹만으로 조밀하게 이루어져 있다면 핵 부분의 국부 극성 (local polarity)은 외부 수용액의 극성과는 매우 다를 것이라 추측된다. 이런 국부극성의 차이는 형광을 발하는 탐침 물질인 파이렌을 이용하여 측정할 수 있었다. Figure 3에서는 순수한 물과 고분자 수용액 (2.00×10^{-4} g/mL)에 각각 파이렌의 농도를 0.7 μ M로 만든 뒤, 순수한 물과 고분자 수용액에서의 파이렌의 형광의 세기를 각각 도시하였다. 파이렌은 5개의 뚜렷한 형광 피크를 갖고 있는데 그 중 피크 I_1 (~ 370 nm)과 피크 I_3 (~ 381 nm)는 시스템의 국부 극성 정보를 제공한다. 피크 I_1 은 주변의 미세 환경 극성에 강하게 의존하며, 극성 환경일수록 강한 I_1 의 세기를 나타내는 반면에 피크 I_3 는 용매의 극성에 영향을 거의 받지 않는 피크로써 내부 표준으로 사용 가능하다. 일반적으로 파이렌의 I_1/I_3 비 값은 극성 용매인 물의 경우 1.7, SDS 마이셀 내부에서는 1.1~1.3, 비극성 용매인 시클로헥산인 경우 0.58로 잘 알려져 있다.¹¹⁻¹³ 우리의 실험 결과 순수한 물에서는 1.68, 개질된 P4VP 고분자 수용액에서는 1.36의 값으로 측정되었다. 이러한 $I_1/I_3=1.36$ 값은 SDS 마이셀 안에서의 값과 비슷하므로, 고분자 응집체의 핵 부분에서의 국부적인 환경은 SDS 마이셀 내부와 매우 비슷한 환경이라는 것을 의미한다. 따라서 고분자의 소수성 사슬부분은 수용액 상에서 자

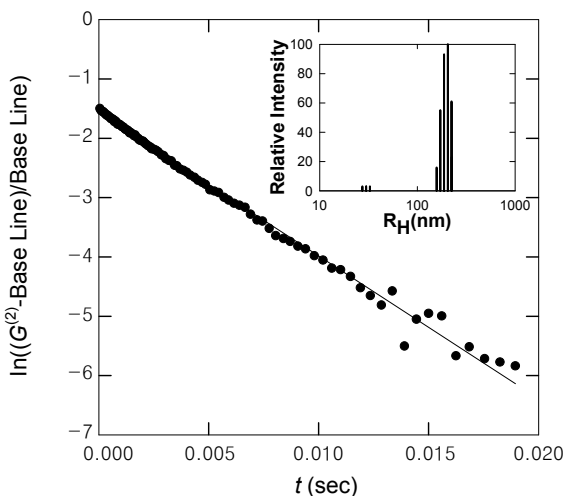


Figure 2. Plots of $\ln G^2(\tau)$ versus q^2 at scattering angle $\theta=40^\circ$ and the hydrodynamic size distribution of modified sample at $C_p = 2.00 \times 10^{-4}$ g/mL. Good linearity of $\ln G^2(\tau)$ means narrow size distribution which can be clearly shown at the inserted graph.

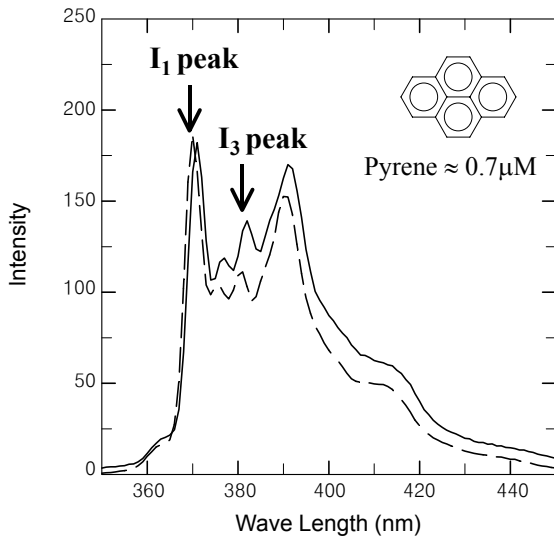


Figure 3. Fluorescence spectra of pyrene in aqueous solution without modified P4VP (--) and with modified P4VP (—). Experiment conditions; [pyrene] = 0.7 μ M, λ_{exc} = 333 nm, I_1 = 370 nm, and I_3 = 381 nm. I_1 and I_3 are the first and the third vibronic peaks in the emission spectra of pyrene, respectively and two spectra have been normalized with I_1 peak intensity.

기공집에 의해 마이셀처럼 응집체를 형성하며 전반적인 구조는 핵-껍질 구조라는 것을 형광법으로 재확인할 수 있었다.

개질된 P4VP의 수용액상에서의 CAC 측정. Figure 4에서는 NaCl의 여러 농도 조건하에서 개질된 P4VP 고분자 수용액에 SDS 용액을 ~ 0.01 mL/sec 속도로 천천히 첨가할 때 탁도의 변화를 보여주고 있다. 탁도 (turbidity)는 $1000 \times \log(I_0/I)$ 의 단위로 나타냈다. I_0 는 단지 고분자 수용액만 있을 때 측정된 투과광의 세기이며, I 는 SDS를 첨가하면서 실시간으로 측정되는 투과광의 세기이다. CAC에 도달하면 고분자 및 SDS간의 상호 응집 작용에 의한 거대한 크기로 응집되면서 강한 산란 현상이 일어나며, CAC를 넘어서면 시스템은 우유빛 색깔로의 변화가 일어나며 불투명하여진다. 염인 NaCl이 전혀 존재하지 않는 경우, 농도 2.00×10^{-4} g/mL 고분자 용액의 CAC는 3.1×10^{-4} M에서 측정되었고, 이는 순수한 SDS만의 CMC인 8.3×10^{-3} M에 비해 약 1/27 수준으로써 부분적 전해질 고분자의 존재가 SDS의 임계농도를 매우 낮추었음을 확인할 수 있었다.

또한, CAC의 NaCl 농도 의존성을 보기 위하여 여러 종류의 NaCl의 농도 조건 하에서 탁도 실험을 하였다. SDS 첨가 시에 수반되는 NaCl의 농도 변화를 제거하기 위하여 SDS 용액도 고분자 용액과 같은 NaCl 농도 조건으로 만들어 첨가하였다. 0.1 M까지는 NaCl의 농도가

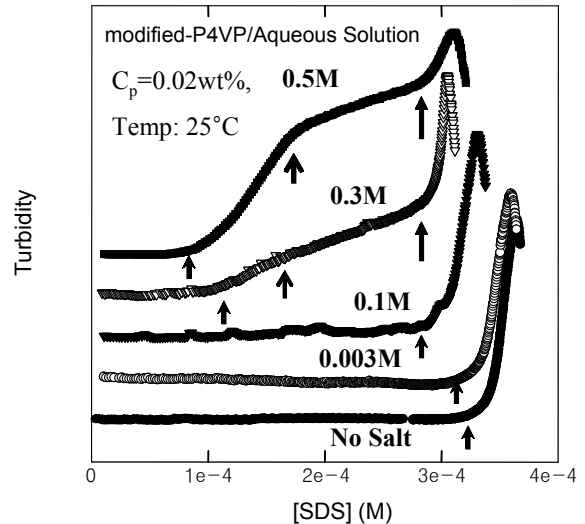


Figure 4. Plots of turbidity of solution versus [SDS] (M) at the various NaCl concentration from 0 to 0.5 M. For comparison, each plot was shifted by certain amount of turbidity. Critical aggregation concentration (CAC) was defined as a turning point where turbidity started to increase suddenly.

커질수록 CAC는 매우 서서히 감소하다가 NaCl의 농도가 0.2 M이 되면 CAC가 급격히 작아지고 0.2 M 이상에서는 다시 CAC의 NaCl 농도 의존성이 매우 약하게 되는 것을 보여주고 있다.²⁰ 즉 NaCl의 농도가 0.1 M과 0.2 M사이에서 CAC가 급격히 감소하는 전이현상이 존재하는 것으로 추측된다. 또한, 염의 농도가 0.2 M 이상에서는 전해질 고분자, SDS 그리고 염의 복합적인 상호작용으로 3단계 응집현상을 보여주고 있고, 둘째 단계의 응집은 SDS의 농도가 1.7×10^{-4} M에서, 마지막 응집현상은 2.8×10^{-4} M에서 일어나고, 이것은 NaCl 0.1 M 이하에서의 CAC 값인 3.1×10^{-4} M과 매우 비슷한 값이란 점에서 흥미로운 결과이다.

Figure 5에서는 Figure 4에서 얻은 첫째 응집 농도 CAC의 로그값인 $\log CAC$ 를 NaCl의 농도에 따라 도시하였다. 닫힌 삼각형 (\blacktriangle), 열린 삼각형 (\triangle)은 문헌상의 데이터로써, 고분자가 전혀 존재하지 않는 순수 SDS만의 CMC로써, NaCl의 농도가 0~0.6 M에서 $\log CMC$ 값이 지수 함수적으로 감소하는 것을 보여 주고 있다.^{21,22} 그러나 개질된 P4VP가 2.00×10^{-4} g/mL의 농도로 존재하는 경우, 두 종류의 개질된 P4VP 시료의 데이터가 도시되었다. 닫힌 원 (\bullet)은 $R_H \sim 200$ nm인 소수성 : 친수성의 비가 60 : 40 인 본 실험의 개질된 P4VP 시료이고, 열린 원 (\circ)은 친수성과 소수성의 정확한 비는 밝혀지지 않았지만 $R_H = 70$ nm인 이 시료는 추측하건대 친수성 부분이 보다 많은 개질된 P4VP이다. 그들의 경향을 살펴보

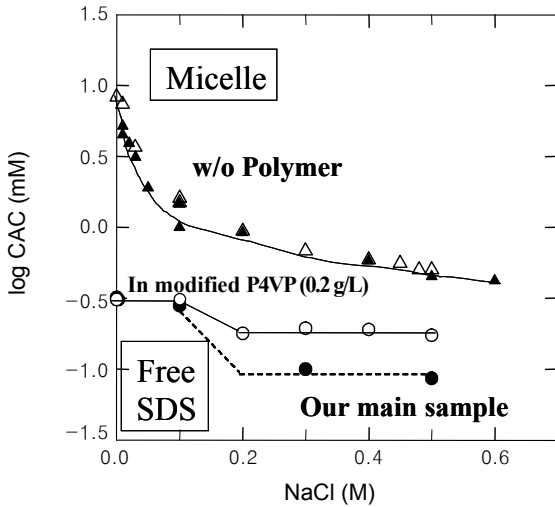


Figure 5. Log plots of CAC versus NaCl concentration. In general, the presence of modified P4VP decreased CAC at all range of NaCl concentration.

면 NaCl의 농도에 따른 logCAC의 값은 크게 2개의 다른 값을 보이는데, 0~0.1 M까지는 CAC가 거의 일정하다가, 0.1M에서 0.2 M 사이에서 CAC의 급격한 변화가 일어나고, 그 이상의 NaCl 농도에서는 다시 CAC가 서서히 감소하는 것으로 나타났다. 참고로 Figure 5에서 데이터들을 잇는 곡선 위의 부분은 SDS가 마이셀 또는 고분자와 함께 응집된 상태로 존재하는 영역이고, 그 곡선 아래에서는 SDS가 용액상에서 응집 현상없이 날개로 존재하는 영역이다.

개질된 P4VP 응집체의 크기에 대한 염의 효과. Figure 6에서는 SDS가 전혀 존재하지 않는 상태에서 단지 NaCl의 농도만을 변화시킬 때 고분자 응집체의 크기를 도시한 것이다. 그림은 NaCl의 농도 영역을 2개의 영역으로 나눌 수 있는데, NaCl의 농도가 1×10^{-4} M 이하에서는 자기 응집화된 고분자 입자는 약 200 nm의 R_H 를 그대로 유지하고 있지만, 1×10^{-4} M 이상의 NaCl 농도에서는 급격한 R_H 의 감소를 보여준다. 즉, 고분자의 양전하 주변에 보다 많은 Cl^- 이온으로 둘러싸여서 겉보기 중성 사슬로 존재하려는 경향 때문에, 거대한 응집체보다는 작은 크기의 입자로 존재하는 것이 에너지적인 관점에서 유리한 것으로 생각되어 진다. 또한, 0.03 M 이상에서는 응집현상이 거의 사라지고 약 $R_H=16$ nm 정도의 날개의 고분자 사슬로 존재하는 것으로 관측되었다.

Figure 7에서는 NaCl이 전혀 존재하지 않고 초기에 넣어준 SDS의 농도에 따른 고분자 응집체의 R_H 의 변화를 도시한 것이다. 앞의 Figure 6에서처럼 이곳에서도 2개의 영역으로 나눌 수 있는데, 영역 I에서는 고분자 1

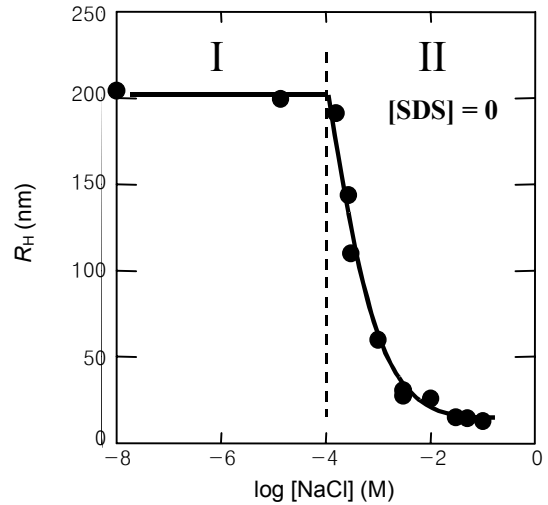


Figure 6. NaCl effect on R_H of modified P4VP aggregate without adding SDS. Here polymer concentration was kept constant as $C_p = 2.00 \times 10^{-4}$ g/mL.

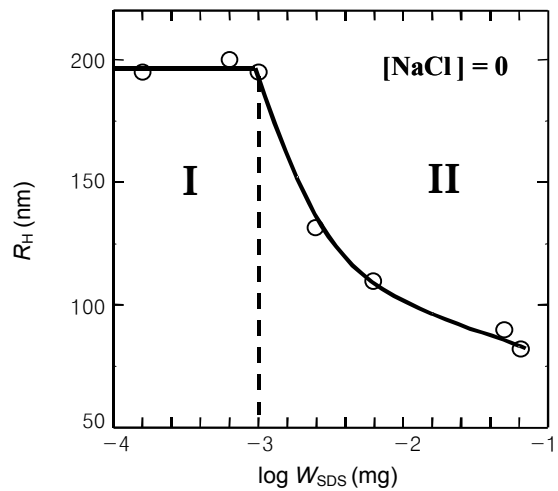


Figure 7. SDS effect on R_H of modified P4VP aggregate without adding NaCl. After adding of 0.1 mg SDS to 5 mL polymer solution, [SDS] eventually became 6.15×10^{-5} M.

mg당 ($5 \text{ mL} \times 2 \times 10^{-4} \text{ g/mL} = 1 \text{ mg}$) 첨가된 SDS의 양이 0.001 mg 될 때까지는 응집체 크기가 그대로 유지하지만, SDS를 0.1 mg까지 첨가하는 영역 II에서는 응집체의 크기가 200에서 80 nm로 계속 감소된다. 그 이유는 SDS도 양이온과 음이온으로 구성되어 있는 화합종이므로, NaCl 같이 일종의 염의 효과 (Figure 6 참조)를 유발한다고 볼 수 있겠다. 그러나 어느 정도 이상의 SDS가 첨가된 후에는 다시 고분자 사슬과 SDS 간의 정전기적 상호작용에 따른 응집효과가 나타나기 시작하여 Figure 8에서 보여주듯이 50 nm이하의 크기로는 감소되지 않는다는 점

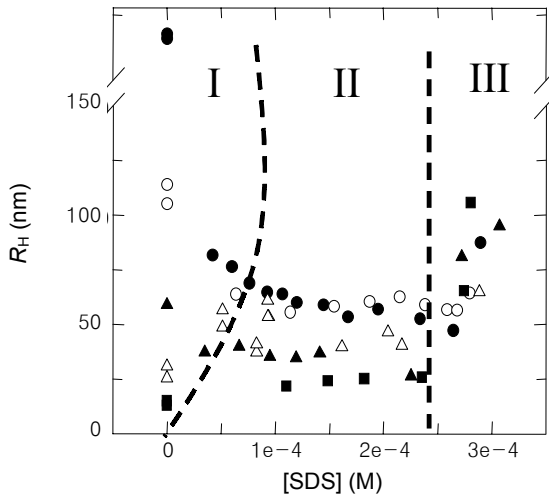


Figure 8. The change of R_H of modified P4VP aggregate by adding SDS under the various concentration of NaCl. The turning point from region II to region III can be defined as CAC determined by light scattering. NaCl concentration: 0 M (●), 0.3 mM (○), 1.0 mM (▲), 3.0 mM (△) and 30 mM (■).

에서 순수한 염인 NaCl의 경우와 구별되었다.

Figure 8에서는 다양한 농도의 NaCl 조건하에서 SDS를 서서히 첨가할 때 CAC에 도달 전까지 모든 과정에서의 R_H 의 변화를 보여 주고 있다. 이 그림에서도 일정한 경향성이 보이는데 대체로 3개의 영역으로 나눌 수 있었다. 특히 염의 농도가 작은 ($[NaCl] < 1.0$ mM) 조건에서는 고분자 사슬의 응집체가 핵-껍질 구조로 자기 응집화 되어 있으며 이 경우 입자에는 NaCl과 SDS 모두 고분자 사슬의 양전하 가로막기 효과로 인한 고분자 응집체의 탈응집 현상이 SDS의 부착효과에 따른 크기 증대 효과를 상쇄한 영역이므로 크기가 작아지는 영역이며 (영역 I),²³ 그 다음으로는 CAC에 도달하기 직전까지 R_H 가 거의 일정하게 유지되는 영역인 영역 II가 존재하였다. 그 이유는 이미 영역 I에서 고분자 사슬의 양전하마다 SDS의 음전하가 정전기적 상호작용을 통해 1:1로 거의 모두 부착되었고 계속 첨가되어지는 SDS는 고분자에 부착되는 것이 아니라 수용액 상에서 자유롭게 돌아다니므로 고분자의 R_H 에 아무런 영향을 주지 않는 것이라고 생각되어진다. 영역 II와 영역 III의 경계점인 CAC에서는 여러 고분자 사슬의 소수성 부분들과 자유 SDS가 함께 마이셀을 형성함으로써 크기가 급격히 증가하게 되며, 결국은 거대한 응집체를 형성하는 지점이다. CAC 이후에 더 SDS를 첨가하면 불투명하게 됨으로써 광산란법으로 R_H 를 더 이상 측정할 수 없었다.

그러나 NaCl의 농도가 3 mM 이상에서는 고분자 사슬의 크기가 $R_H = 20 \sim 25$ nm 정도로써 핵-껍질 구조가 아

니라 거의 날개의 고분자 사슬 상태로 존재하여 영역 I에서는 SDS를 첨가할수록 고분자 사슬의 크기가 서서히 증가하다가 영역 II에서는 일정하게 유지된다. 앞에서 언급한 것과 마찬가지로 영역 III에서는 CAC 이후의 영역에 해당된다.

4. 결론

개질된 P4VP/water 시스템에서 존재하는 입자들의 크기 및 첨가된 SDS양과 NaCl의 농도에 따라 수용액 상에서의 CAC 거동을 알아보았다. 실험 결과를 3가지로 요약할 수 있는데 (1) 정적·동적 광산란법 그리고 형광실험 결과, 소수성과 친수성의 단량체의 몰 비가 대략 1.0:1.5인 개질된 P4VP는 고분자 수용액 상태에서 자기 응집현상을 나타내며 그 결과 거대한 핵-껍질 구조를 갖고 있다. 이 구조의 중심 핵부분은 중성의 P4VP 부분으로, 껍질 부분은 4차화된 친수성 부분으로 이루어졌을 것으로 추측되어진다. (2) 자기 응집된 개질된 P4VP의 크기와 구조는 NaCl 농도와 계면활성제 (SDS)의 농도에 매우 민감하다. (3) 특히 NaCl의 농도가 1×10^{-3} M 이하에서 고분자 수용액에 SDS를 천천히 첨가하면 입자크기 변화에 따라 크게 세 가지 영역으로 나눌 수 있었다. 즉, 초기 단계에서는, NaCl과 SDS의 전하 가로막기 효과로 인한 탈응집 효과에 의하여 R_H 의 감소가 일어나고, 두번째 단계에서는, 첨가되는 SDS는 모두 수용액상에 자유로운 상태로 존재하므로 R_H 는 일정하게 유지되다가, 마지막 단계로써 SDS가 더 이상 자유로운 상태로 존재할 수 없는 농도 즉, CAC에 도달하면서 여러 고분자 사슬들과 함께 마이셀을 만들면서 새로운 거대한 응집체를 만들게 된다. 이때 분자간 상호작용으로 R_H 와 탁도가 급격히 증가한다. 또한 (4) NaCl 농도에 따른 CAC의 갑작스런 변화가 일어나는 전이 영역이 존재하는데, 탁도법으로는 이 전이 영역의 NaCl 농도 0.1~0.2 M 사이인 것으로 얻어졌다.

감사의 글 : 본 연구 논문은 2002년 금오공과대학교 학술연구비 지원에 의한 것으로 이에 감사드립니다.

References

1. P. L. Valint, Jr., and J. Bock, *Macromolecules*, **21**, 175 (1988).
2. X. Zheng, and W. Cao, *Eur. Polym. J.*, **37**, 2259 (2001).
3. D. Myers, *Surface, Interfaces, and Colloids: Principles and Applications* 2nd Ed., Chapter 2, John Wiley & Sons, Canada, 1999.
4. K. Esumi, K. Kuwabara, T. Chiba, F. Kobayashi, H. Mizutani,

- and K. Torigoe, *Colloids. Surf. A*, **197**, 141 (2002).
5. F. R. Hallett, G. Riess, and M. D. Croucher, *Macromolecules*, **24**, 87 (1991).
 6. Y. Li, P. L. Dubin, H. Dautzenberg, U. Luck, J. Hartmann, and Z. Tuzar, *Macromolecules*, **28**, 6795 (1995).
 7. J. Xia, H. Zhang, D. R. Rigsbee, P. L. Dubin, and T. Shaikh, *Macromolecules*, **26**, 2759 (1993).
 8. B. M. Folmer and B. Kronberg, *Langmuir*, **16**, 5987 (2000).
 9. M. Wolszczak and J. Miller, *J. Photochem. Photobiol. A*, **147**, 45 (2002).
 10. J. L. Mura, G. Riess, and M. D. Croucher, *Macromolecules*, **24**, 1033 (1991).
 11. K. Kalyanasundaram and J. K. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 2039 (1977).
 12. I. Capek, *Adv. Colloid Interf. Sci.*, **97**, 91 (2002).
 13. H. Ringsdorf, J. Venzmer, and F. M. Winnik, *Macromolecules*, **24**, 1678 (1991).
 14. R. Tanaka, J. Meadows, P. A. Williams, and G. O. Phillips, *Macromolecules*, **25**, 1304 (1992).
 15. B. Jönsson, B. Lindman, K. Holmberg, and B. Kronberg, *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*, Chapter 2, John Wiley & Sons, U.K., 1998.
 16. H. S. Sim, Thesis of Master Degree, Kumoh National University of Technology, 2002.
 17. R. J. Roe, *Methods of X-ray and Neutron Scattering in Polymer Science*, Oxford University, New York, 2000.
 18. W. Brown, *Dynamic Light Scattering: The Method and Some Applications*, Clarendon, Oxford, 1993.
 19. S. W. Park, T. Chang, and I. H. Park, *Macromolecules*, **24**, 5729 (1991).
 20. G. Gunnarsson, G. B. Jönsson, and H. Wenerstrom, *J. Phys. Chem.*, **84**, 3114 (1980).
 21. H. W. Stache, *Anionic Surfactants Organic Chemistry, Surfactant Science Series 56*, Chapter 5, Marcel Dekker, New York, 1996.
 22. R. Zana, *Surfactant Solutions, Surfactant Science Series 22*, Chapter 3, Marcel Dekker, New York, 1987.
 23. E. E. Makhaeve, H. Tenhu, and A. R. Khokhlov, *Macromolecules*, **31**, 6112 (1998).