

광산란법에 의한 중성고분자/나트륨 도데카노에이트 수용액계에서의 임계응집농도 거동 연구

장한웅 · 박일현[†]

금오공과대학교 고분자공학과

(2016년 5월 10일 접수, 2016년 6월 13일 수정, 2016년 6월 18일 채택)

Studies on Behaviors of Critical Aggregation Concentration in Neutral Polymer/ Sodium Dodecanoate Aqueous Solution System by means of Light Scattering Method

Han Woong Jang and Il Hyun Park[†]

Department of Polymer Science and Engineering, Kumoh National Institute of Technology, Gumi, Kyungbuk 39177, Korea

(Received May 10, 2016; Revised June 13, 2016; Accepted June 18, 2016)

초록: 중성 고분자 폴리비닐피롤리돈 및 폴리에틸옥사졸린과, 음이온 계면활성제 나트륨 도데카노에이트의 3상계 수용액에서 형성되는 임계응집농도(cac)를 광산란법으로 측정하였고, 고분자의 농도, 분자량, 그리고 화학구조에 대한 cac 실험 결과를 Nagarajan 모델 및 Andelman 이론 등으로 분석하였다. 특히 분자량이 충분히 클 경우, cac의 고분자 농도 의존성은 v 자형 거동으로 나타났으나, 분자량이 낮은 시료에서는 서서히 감소하는 현상으로 일어났다. 여기서 고분자 농도 C 대신 환산농도 $C[\eta]$ 로 변환시킨 뒤 cac를 재도시하면, 분자량이 다른 시료들의 cac 값들은 서로 겹쳐졌으나, 화학구조가 상이한 경우에는 사슬 유연성이 추가로 도입된 새로운 농도 파라미터 $C[\eta](M_w/R_0^2)^{3/2}$ 가 사용될 때 cac들의 겹침이 일어났다.

Abstract: The critical aggregation concentration (cac) has been investigated by means of laser light scattering method in the tertiary aqueous solution systems of neutral polymer/anionic surfactant, where poly(vinyl pyrrolidone) or poly(ethyl oxazoline) are used as neutral polymers and sodium dodecanoate as an anionic surfactant. According to Nagarajan model and Andelman theory, it has been analyzed how experimental cac values depend on the polymer concentration, its molecular weight and chemical structure. Especially, for higher molecular weight (M_w) samples, the v-shape behavior of cac is observed as increasing polymer concentration. However, for much lower M_w samples, monotonically and very slowly decreasing trend of cac is observed. When cac data from the samples of only different M_w are replotted against the reduced concentration $C[\eta]$ instead of C , they are all overlapped. For the polymer samples of different chemical structures, the term of chain flexibility should be added to the reduced concentration. When such a new parameter of $C[\eta](M_w/R_0^2)^{3/2}$ is used, final overlapping of all cac data has been obtained.

Keywords: critical aggregation concentration (cac), light scattering, sodium dodecanoate, poly(vinyl pyrrolidone), poly(ethyl oxazoline).

서 론

친수성과 소수성을 모두 갖고 있는 양쪽성 분자인 계면활성제와 고분자 사이의 상호 작용은 최근에 많은 관심을 갖고 연구가 활발하게 진행되고 있다. 이 시스템의 응용성은 매우 넓어서 기존의 연관된 산업은 물론 새로운 제약 및 바이오

테크놀러지 산업에서도 많이 사용된다.¹⁻³ 특히 최근에는 미국을 비롯한 유럽에서 오일 회수(oil recovery)⁴ 및 세일 가스 회수 등 에너지 연관 산업에서도 커다란 응용 분야를 개척해 가고 있는데 그 이유는 3성분계인 고분자/계면활성제 수용액 상은 단순 2성분계의 고분자 수용액 또는 계면활성제 수용액과 달리 다양한 물성 변화가 손쉽게 일어날 수 있기 때문이다. 예를 들면, 매우 적은 양의 고분자와 계면활성제의 혼합 첨가만으로도, 용액의 레올로지 변화, 수용액 계에 대한 오일 및 가스의 용해력 증대, 콜로이드 분산계의 안정성 증대 등 커다란 물성 변화를 만들 수 있기 때문이다.¹

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: ilhyun@kumoh.ac.kr

©2016 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

현재 이러한 고분자-계면활성제의 수용액 시스템의 분야에서 주로 진행되고 있는 연구 방향은 그들의 목적에 따라 크게 3개 분야로 살펴볼 수 있다. 우선 첫째로 이러한 3성분계 수용액 상에서 형성된 고분자-계면활성제의 응집복합체 (aggregate complex)의 구조 규명에 초점을 두는 것으로써 소각 중성자산란(SANS),^{5,7} 소각 X선산란(SAXS),^{5,7} NMR,⁸ 형광분광법⁹ 등이 주로 많이 사용되며, 이러한 연구의 결과로서 고분자 사슬과 함께 부착되어 있는 미셀 구조에 대한 많은 정보들이 얻어졌다. 둘째로는 고분자 사슬과 함께 복합체를 형성하는 계면활성제의 양을 정량적으로 측정하는 방향이다. 물론 이때 용액에서 일어나는 임계농도 현상에도 많은 관심을 갖고 연구를 하고 있으며,¹⁰ 주로 사용되는 기법은 표면장력법, 점성도법, 전기전도도법, 특징이온의 활동도 측정법 등이 있으며, 현재 대부분 많은 연구가 이 방향에 속한다고 할 수 있다. 이러한 연구 결과로서 일부 계면활성제는 중성 고분자(neutral polymer)와 강한 상호작용을 일으켜 상당히 낮은 농도에서도 응집복합체를 형성하지만 일부 중성 고분자에서는 상호작용이 거의 없어 응집 현상도 매우 약한 것으로 보고되었다. 셋째로는 고분자/계면활성제계의 상(phase) 거동 분야로서 전해질 또는 오일과 같은 첨가제를 첨가하였을 때 일어나는 상 거동 현상을 조사 연구하는 방향일 것이다. 이러한 상(phase) 거동 특성을 주로 활용하는 분야는 지하로부터 오일 회수인 것으로 알려졌다.^{2,3,4,10}

이 논문의 연구 방향은 두 번째 분야로서 고분자-계면활성제에서 응집복합체가 생성되기 시작하는 계면활성제의 임계농도, 즉 이러한 임계응집농도(critical aggregation concentration; cac)의 영향을 주는 실험 인자들을 체계적으로 살펴볼 예정이다. 이 연구에 사용될 고분자 사슬에는 극성은 있지만 전하가 없는 중성 고분자가 이용될 것이며, 계면활성제로는 지방산(fatty acid)으로부터 쉽게 제조되는 알킬 카복실레이트(alkyl carboxylate) 계열의 나트륨염 음이온 계면활성제를 선택하였다. 일반적으로 지방산 계열의 carboxylate(R-OCO) 음이온 계면활성제는 sulphate 계열(R-OSO₃⁻)의 음이온 계면활성제보다 상대적으로 연구 결과가 부족하며, 본 연구실에서 사전 연구로써 나트륨 도데카노에이트(sodium dodecanoate: C₁₂Na)와 나트륨 옥타노에이트(sodium octanoate: C₈Na)의 혼합 계면활성제의 물성 조사를 이미 진행한 경험이 있으므로¹¹ 이번 연구에서는 C₁₂Na를 연구 대상 계면활성제로 선정하였다. 그리고 고분자의 농도 및 분자량, 그리고 화학 구조에 따라 cac 값이 어떻게 변화하는지를 광산란 실험기법으로 측정하였다. 사실상 cac에 대한 기존의 많은 연구는 주로 전기전도도법, 표면장력법 등으로 측정하였으나^{2,3,10} 본 연구에서는 고분자 사슬과 계면활성제가 커다란 응집체를 형성하면 산란광의 세기가 급격히 커진다는 사실에 초점을 맞추어 광산란법을 이용하였다. 또 현재까지 보고된 연구들은 비교적 낮은 분자량(~50000 g/mol 이하)과 낮은 농도의 고분자 용액에서

의 cac 연구에 집중되었으나⁸ 본 연구에서는 분자량의 범위를 40000 g/mol에서 최대 1270000 g/mol까지 매우 넓은 분자량 범위의 시료를 통하여 cac 값들을 얻은 뒤, 이들의 농도 및 분자량 그리고 화학구조 의존성을 열역학적 이론으로 설명하여 보고자 하는 것이 본 연구의 주된 목적이다. 특히 일부 실험 결과는 기존의 실험 결과와는 매우 다른, 독특한 양상을 보여 주었으며, 이러한 시료의 분자량 및 화학구조에 대한 다양한 의존성을 용액의 환산농도와 사슬의 유연성의 관점에서 분석하여 보았다.

이론적 고찰

Nagarajan 모델.^{1,12} 계면활성제의 수용액에 고분자 사슬을 첨가할 경우에 미셀 입자는 고분자 사슬과 함께 고분자-미셀 응집복합체(aggregate complex)를 형성하는데 이때 이 특성 농도를 임계응집농도(critical aggregation concentration; cac)로 정의하였다. Nagarajan 모델에서는 고분자 사슬과 미셀들이 서로 강하게 회합할 때, 그 응집체의 형태는 다음과 같을 것으로 보았다. 즉 고분자 사슬 분절(segment)들이 바깥의 극성 물 분자와 소수성의 미셀 중심부위(hydrophobic core part) 사이에 존재하는 계면영역으로 침투하여, 이들 사이의 상호 반발을 가려막기(shielding)하는 효과를 보여 주며, 이 양을 정량적으로 기술하려고 일종의 면적 파라미터인 a_{pol} 을 도입하였다. 이 물리량은 미셀에 참여하고 있는 고분자 사슬 때문에 나타난, 계면활성제 분자당 가려막기의 효과 면적을 의미한다. 이렇게 고분자 사슬분절이 극성 물 분자와 소수성 미셀 중심부 사이에서 만들어 내는 가려막기 효과는 고분자 사슬의 유연성(flexibility)과 밀접한 관계를 갖고 있다. 즉, 사슬이 유연할수록 a_{pol} 는 커지고, 사슬이 강직할수록 이 값은 작아지지만, 현재로서 이 값을 고분자 사슬의 화학적 구조로부터 계산하거나 또는 직접 측정이 가능한 실험법은 아직까지 개발되지 않았다. 미셀 형성에 연관된 다른 파라미터 값을 예를 들면 응집수, head group(본 연구의 C₁₂Na에서는 -COO⁻ 음이온 그룹)의 단면적, 수화된 반대이온(hydrated counter ion; Na⁺ ion)의 단면적, 그리고 미셀의 소수성 구(hydrophobic sphere)에서 계면활성제 분자 하나가 차지하는 표면적 등등과 함께 시뮬레이션을 실행하여 실제 실험치인 cac 값이 얻어지도록 모델링함으로써 이 a_{pol} 값을 결정할 수 있다고 Nagarajan은 보고하였다.

Andelman 이론.^{13,14} Nagarajan 모델에서는 계면활성제 입장에서 cac를 바라본 모델이라면, Andelman 모델에서는 전혀 다른 관점인 고분자 사슬 입장에서 이 현상을 관찰하고 이론을 전개시켰다는 점에서 서로 상보적이다. 그의 모델에서는 첨가된 계면활성제를 크기는 작으며, 회합성은 매우 강한, 일종의 불순물(impurities)로 간주한다. 이러한 계면활성제의 국부적인 농도를 $\phi = \phi_0 + \delta\phi$ 라 표기하면, 즉, 흡착(또는

미셀형성) 등으로 만들어지는 조성의 요동(fluctuation), $\delta\phi$ 는 곧바로 인접해 있는 고분자 사슬의 국부적 불안정(local instability) 요소로 작동하여 부분적 사슬 수축(partially chain collapse)을 유도한다고 보는 것이다. 더 나아가서 사슬-계면활성제 사이의 응집현상으로 발전하면 이때의 계면활성제 농도를 c_{ac} 로 보는 것이다.¹⁴ 여기서 ϕ_b 는 계면활성제의 거시적 평균농도, $\delta\phi$ 는 요동의 크기를 의미한다. 사실상 이와 유사한 현상은 3상계 고분자 용액에 대한 de Gennes 이론에서 이미 거론되었다.^{15,16} 즉, 부분적으로 섞이는(partially miscible) 두 용매의 임계점 농도와 온도 부근에 고분자 사슬을 소량 첨가하면, 비록 두 용매가 모두 고분자 사슬에 대하여 매우 좋은 용매(good solvent)임에도 불구하고, 사슬이 임계점으로 접근할수록 용매 조성의 요동으로 인하여 사슬 수축이 일어날 수 있다는 것이다. 본 연구실에서도 이러한 사슬 수축을 실험적으로 측정하여 보고한 바도 있다.¹⁷

Andelman 모델 이론에서는 이러한 c_{ac} 를 기술하기 위하여 Nagarajan 모델과 달리 단지 3개의 파라미터만을 요구하는데, (i) 첫 번째는 두 종류의 서로 다른 화학종(즉, 고분자 사슬과 계면활성제) 사이의 친화도 상수 w , (ii) 두 번째는 고분자 사슬과 용매 사이의 2차 비리알 계수로서의 사슬간 반발력인 분질의 배제부피 v , (iii) 세 번째는 순수 계면활성제의 임계 미셀농도인 ϕ_{cmc} 이다. 참고로 이 논문에서 cmc 또는 c_{ac} 표기는 단위가 몰농도(예: mM)이지만, ϕ_{cmc} 또는 ϕ_{cac} 로 표기할 때는 단위가 부피분율임을 밝혀둔다.

Andelman은 고분자 용액(농도: c)에 계면활성제(농도: ϕ)를 넣어주면 고분자 사슬 주변에서 발생된 계면활성제 농도의 국부적 요동(local fluctuation) $\delta\phi$ 를 통해 전체 수용액 시스템의 자유에너지 밀도함수 $f(c, \phi)$ 는 다음과 같이 기술된다.

$$f(c, \phi) \cong \left[f_p^0(c) + \frac{1}{2}vc^2 \right] + \left[f_s(\phi_b) + \frac{1}{2}f_s''(\phi_b)\delta\phi^2 \right] - wc(\phi_b + \delta\phi) \quad (1)$$

여기서, 마지막 항은 고분자 사슬과 계면활성제 사이의 커플링을 통한 기여로써 고분자 사슬과 계면활성제 사이의 상호작용 크기를 알려주는 부피 차원의 친화도 상수 $w(>0)$; 인력일 경우 양수로 나타남)를 통하여 이루어지는 것이다. 시스템의 자유에너지 밀도함수 $f(c, \phi)$ 는 $\delta\phi$ 에 대하여 최소값을 가지므로, $(\partial f/\partial \delta\phi) = 0$ 으로부터 얻어진 관계식 $\delta\phi = wcf_s''(\phi_b)$ 을 식 (1)에 대입하면 다음과 같다.

$$f(c, \phi) = f_p^0(c) + f_s(\phi_b) - wc\phi_b + \frac{1}{2} \left[v - \frac{w^2}{f_s''(\phi_b)} \right] c^2 \quad (2)$$

식 (2)의 마지막 괄호 안의 $w^2/f_s''(\phi_b)$ 항은 배제부피 v 와 같은 차원을 가지며, 이 괄호 전체의 물리량을 Andelman은 ‘유효 2차 비리알 계수(the effective 2nd virial coefficient)’, v_{eff} 로 정의하였고, 또한 계면활성제 사이의 인력 파라미터는 cmc

의 역수, 즉 $1/\phi_{cmc}$ 와 같음을 밝힌 후, $f_s''(\phi) = (\phi_{cmc} - \phi)/(\phi\phi_{cmc})$ 관계식을 이용하여 v_{eff} 를 정리하면 아래와 같이 유효 2차 비리알 계수 v_{eff} 는 계면활성제 농도 ϕ 의 함수로 얻어진다.

$$v_{eff} \equiv v - \frac{w^2}{f_s''(\phi)} = v - w^2 \left(\frac{\phi\phi_{cmc}}{\phi_{cmc} - \phi} \right) \quad (3)$$

특히 Andelman은 $v_{eff}=0$ 될 때의 계면활성제의 특성농도를 c_{ac} 로 정의하였고, 따라서 ϕ_{cac} 은 아래와 같이 기술된다는 것이 Andelman 이론의 핵심이다.

$$\phi_{cac} = \frac{v\phi_{cmc}}{v + w^2\phi_{cmc}} = \phi_{cmc} \left[\frac{1}{1 + (w^2\phi_{cmc}/v)} \right] \quad (4)$$

식 (4)에서 $v > 0$ 이므로(즉, 물이 고분자의 좋은 용매이므로) 결과적으로 $\phi_{cac} < \phi_{cmc}$ 관계가 항상 성립된다.

고분자 사슬의 유연성과 특성분자량(M_c). 고분자 사슬의 중요한 물성 중의 하나인 특성분자량(characteristic molecular weight) M_c 은 고분자 사슬간의 얽힘(chain entanglement) 현상을 통해 용융점성도 및 점탄성과 밀접한 관계를 갖고 있다. 특히 고분자 용융점성도(η_m)의 분자량(M) 의존지수를 살펴보면 M_c 이상에서는 사슬 얽힘 때문에 용융점성도의 분자량 의존지수가 3.4로 증가하여 $\eta_m \sim M^{3.4}$ 로 된다.¹⁸ 사슬의 이러한 특성분자량을 예측하는 방법으로는 다음과 같이 2가지 방법이 있으며, 첫 번째는 ‘특성 비(characteristic ratio)’ 방법으로써 특히 비닐계 고분자(vinyl polymer)의 특성분자량을 쉽게 예측할 수 있다.¹⁹

$$M_c \approx 30C_\infty M_0 \quad (5)$$

여기서, M_0 는 반복단위의 분자량, C_∞ 는 특성 비를 뜻하며, PVP의 경우 $C_\infty \approx 9.6 \pm 0.3$, $M_0 = 111$ g/mol이므로 $M_c = 32000$ g/mol로 얻어진다. 그러나 Figure 1에서 보듯이 PEOx는 비닐계 고분자가 아니므로 위의 식을 곧바로 적용할 수가 없어, 두 번째 방법인 ‘충진 길이(packing length)’ 방법으로 예측하여 보았다. Fetters와 Graessley는 사슬 얽힘과 연관된 다양한 고분자 물성들을 기술하기 위한 파라미터로서 고분자의 충진 길이(packing length: p)를 아래와 같이 정의하였다.^{20,21}

$$p \equiv \frac{M}{\langle R_o^2 \rangle N_A \rho} \quad (6)$$

여기서, $M/\langle R_o^2 \rangle$ 는 분자량에 대한 교란되지 않은 상태(unperturbed state)에서의 사슬 말단거리의 제곱의 비 값이며, ρ 는 고분자의 밀도, N_A 는 아보가드로 상수를 의미한다. 다양한 고분자에 대하여 충진 길이 p 와 특성분자량 사이에는 다음과 같은 관계식이 성립됨을 밝혀냈다.

$$M_c \sim \rho p^{2.35} \text{ (unit: g/mol, g/cm}^3, \text{ \AA)} \quad (7)$$

스케일링 상수 $M/\langle R_o^2 \rangle^{3/2}$ 값은, 25 °C에서 PEOx의 경우²² 2.57 $\text{gmol}^{-1}\text{\AA}^{-2}$, PVP는 $1.93 \pm 0.20 \text{ gmol}^{-1}\text{\AA}^{-2}$ 로 각각 보고되었다.²³ 25 °C에서 고분자 밀도 ρ_{PEOx} 와 ρ_{PVP} 는 1.16 g/cm^3 와 1.21 g/cm^3 로 각각 알려졌고, 유리질 상태(glassy state)에서의 온도 의존성인 $(1/\rho)(d\rho/dT) \approx -4.8 \times 10^{-4}/\text{K}$ 으로 보정하면²⁴ 해당 실험 온도에서는 $\rho_{\text{PEOx}}(35 \text{ }^\circ\text{C}) = 1.155 \text{ g/cm}^3$, $\rho_{\text{PVP}}(68.6 \text{ }^\circ\text{C}) = 1.18 \text{ g/cm}^3$ 로 얻어진다. 앞의 스케일링 상수는 온도 의존성이 매우 약하므로 25 °C에서의 값을 그대로 사용하여 충전 길이 p 를 각각 계산하여 보면, $p(\text{PEOx}) = 3.70 \text{ \AA}$, $p(\text{PVP}) = 2.72 \text{ \AA}$ 로 얻어진다. 특히 PVP 경우, 특성비로 계산된 $M_c = 32000 \text{ g/mol}$ 와 동일한 M_c 값이 얻어지도록 식 (7)의 비례상수를 조정하면 결과 관계식 $M_c = 2583 \rho p^{2.35}$ 이 얻어졌다. 이 식으로 PVP와 PEOx의 특성분자량 M_c 를 계산하면 각각 32000 g/mol 과 64600 g/mol 이 된다. 이러한 특성분자량 M_c 와 교란되지 않은 상태에서의 스케일링 상수인 $M/\langle R_o^2 \rangle^{3/2}$ 은 고분자 화학구조에 따른 사슬 유연성의 파라미터로서 cac의 경향 분석에 사용되었다.

실 험

계면활성제 및 고분자 시료. 나트륨 도데카노에이트(sodium dodecanoate [C_{12}Na], $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{NaO}_2$, Cat.# L-0016)는 일본 동경 화학공업사(Tokyo Chemical Industry) 제품으로 추가적 정제 없이 사용되었고, 용매로 사용된 탈이온수(deionized water)는 Human Corporation사의 순수 제조기(모델: Pure Power I+)로부터 얻었으며, 이 물의 비저항 값은 항상 18 $\text{M}\Omega\text{cm}$ 이상을 유지하였다. 지방산 계열의 계면활성제와 함께 응집현상을 일으킬 중성 고분자 시료로는 폴리비닐피롤리돈 [poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone): PVP]과 폴리에틸옥사졸린 [poly(2-ethyl 2-oxazoline): PEOx]을 선정하였다. 최근 La Mesa 그룹의 보고에 따르면, 중성 고분자와 음이온 계면활성제 사이의 상호작용 세기 순서는 아래와 같고, PVP는 비교적 강한 상호작용을 하는 고분자 시료 중의 하나로 알려졌다.^{25,26}

poly(alcohol) < poly(ethylene oxide) < poly(vinyl acetate) < poly(vinyl pyrrolidone)

Figure 1에서 볼 수 있듯이 PEOx도 PVP와 매우 비슷한 극성 구조를 갖고 있으므로, 이 PEOx 역시 음이온 계면활성제와의 상호작용이 클 것으로 예상되며, 이러한 두 종류의 고분자의 구조적 차이가 cac 형성에 어떠한 영향을 미치는가를 실험적으로 조사 분석해 보는 것도 매우 흥미로운 주제이므로 본 연구에서는 중성 고분자로 이들을 선택하였다.

본 연구에 사용된 PVP 고분자 시료는 Sigma-Aldrich 회사

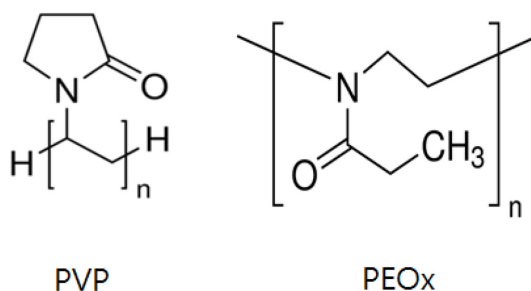


Figure 1. Chemical structures of poly(vinyl pyrrolidone)[PVP] and poly(2-ethyl-2-oxazoline)[PEOx].

제품으로 표기 분자량이 55000 g/mol (Cat.# 856568, 실제 광산란 측정 $M_w = 39000 \text{ g/mol}$)인 것과 360000 g/mol (Cat.# 81440)인 시료를 각각 사용하였다. 특히 분자량 분포가 비교적 넓은 360000 g/mol PVP 시료는 분별분류(fractionation) 과정을 통해 얻은 164000 g/mol 시료와 1270000 g/mol 시료를 실제 실험에 사용하였다. PEOx는 Sigma-Aldrich 회사 제품으로 표기 분자량 50000 g/mol (Cat.# 372846)과 Polysciences 회사의 표기 분자량 500000 g/mol (Cat.# 17810)을 분별분류 없이 그대로 사용하였다. 본 실험에 사용된 모든 시료들의 절대 분자량은 광산란법으로 직접 측정하였고, 그 값들은 Table 1에 기록하였다.

전기전도도. 전기전도도 기기는 Thermo-Scientific 사(모델명: ORION #013005MI)의 제품으로서, NaCl과 KI를 이용하여 25 °C에서 기기상수를 결정하였다. 주어진 온도에서의 cmc는 C_{12}Na 수용액의 농도를 연속적으로 증가시키면서 비전도도 κ 를 측정하였고, 이 비전도도가 급격히 변화하는 지점에

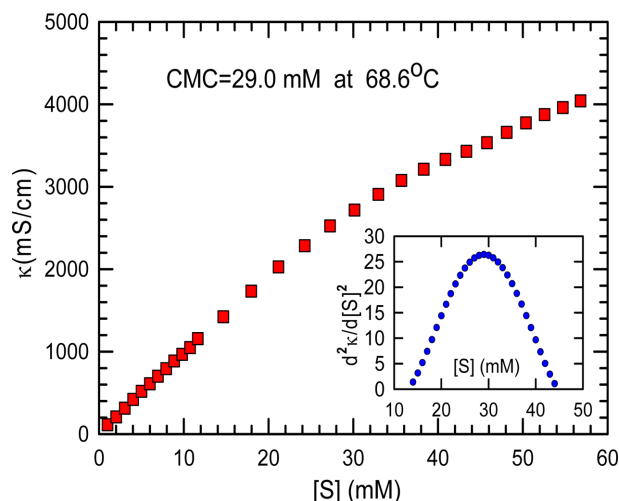


Figure 2. Change of the specific conductivity as a function of the surfactant concentration [S] of sodium dodecanoate C_{12}Na at 68.6 °C. Here the second derivative of the specific conductivity against [S] was shown in the inserted graph.

Table 1. Characteristics of PVP and PEOx Samples

Sample code	Measured M_w (g/mol)	Polydispersity (M_z/M_w)	Solution temperature (°C)	A_2 (mol cm ³ g ⁻²)	$[\eta]$ (mL/g)
39 K PVP	39000	1.8	68.6	3.62×10^{-4}	19.7
164 K PVP	164000	1.7	68.6	2.37×10^{-4}	49.0
1270 K PVP	1270000	2.1	68.6	1.70×10^{-4}	121
41 K PEOx	41000	2.3	35.0	4.37×10^{-4}	26.0
490 K PEOx	490000	2.0	35.0	2.14×10^{-4}	91.2

서의 계면활성제의 농도를 cmc로 결정하였다. Figure 2는 68.6 °C에서 계면활성제 C₁₂Na 농도 [S]에 대한 비전도도 κ 를 도시한 것이다. 대략 [S]~30 mM 부근에서 기울기 변화가 있음을 알 수 있으나, 정확한 cmc 결정을 위하여 2차 미분 값 $d^2\kappa/d[S]^2$ 을 Figure 2의 삽입그림으로 보여주었다. 즉 삽입그림의 피크 농도인 29.0 mM을 cmc로 결정하였는데, 이는 Phillips 정의인 $d^3\kappa/d[S]^3=0$ 에 근거한 것이다.²⁷

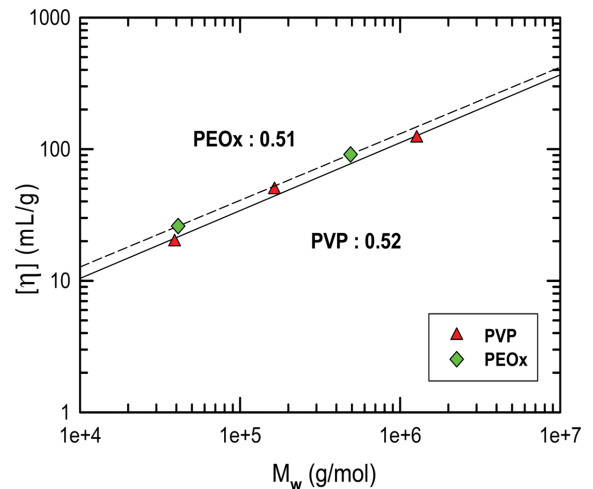
점성도. PVP과 PEOx의 고유점성도($[\eta]$) 측정은 모세관 점도계를 사용하여 3~4개의 고분자 용액의 농도별로 점성도를 측정하였다. 이들을 환원점성도(reduced viscosity: η_{red})와 대수점성도(inherent viscosity: η_{inh})로 변환한 후 농도 C에 도시하면 절편 값으로부터 고유점성도를 구할 수 있었으며, 그 값들은 Table 1에 기록하였다.

분자량 및 동력학적 반경. 분자량 측정에 사용된 광산란 기기의 광원은 $\lambda_0=488$ nm인 Ar 이온레이저이며, goniometer는 실험실에서 자체 제작한 것으로 사용하였으며, 산란광 세기의 분석은 아래와 같은 Zimm 식을 사용하였다.²⁸

$$\frac{HC}{R_{VV}} = \frac{1}{M_w} \left(1 + \frac{1}{3} R_g^2 q^2 \right) + 2A_2 C \dots \quad (8)$$

광학상수 H 는 $4\pi^2 n^2 (dn/dc)^2 / N_A \lambda_0^4$ 이며, n 은 용액의 굴절률, R_{VV} 는 입사광 및 산란광이 모두 수직편광일 때 Rayleigh 비 값이며, 산란각도 θ 에서의 산란벡터 q 는 $4\pi \sin(\theta/2) / \lambda_0$ 로 주어진다. 2차 비리알계수 A_2 는 고분자 사슬과 용매간의 상호작용을 알려주며, 회전반경 R_g 는 무한 희박용액 조건에서 q^2 에 대한 기울기 값으로 계산할 수 있다.²⁸ Table 1에 기재된 시료명 앞의 숫자는 측정된 분자량의 kg/mol 단위 값으로써 기재하였다. 또한 분자량 분산도 M_z/M_w 는 동적 광산란법으로 얻은 확산계수 D 의 분산도인 ‘variance’로부터 $M_z/M_w \approx 4 \times \text{variance} + 1$ 관계식을 이용하여 근사적으로 구하였다.²⁹

Figure 3에서는 PVP와 PEOx의 시료들의 무게평균 분자량 M_w 와 고유점성도 $[\eta]$ 를 log-log 값으로 도시한 것이며, Mark-Houwink식의 분자량 의존지수가 PVP는 0.52 ± 0.01 로, PEOx에서는 0.51 ± 0.01 로 얻어졌다. 특히 PEOx 수용액 계는 하한 임계용액온도(LCST)를 갖고 있어 60 °C 부근에서 상분리가

**Figure 3.** Log-log plots of the intrinsic viscosity $[\eta]$ vs. the weight average molecular weight of polymer samples of PVP and PEOx.

발생하므로, PVP 보다 낮은 측정 온도인 35 °C에서 특성분석을 하였다.

광산란 측정용 용액 제조. 광산란 측정용 바이알(용량 7 mL)은 세척용액(조성: NaOH 60 g+물 60 cm³+에탄올 500 cm³) 내에서 적어도 12시간 이상 담가 놓아 유리 표면에 붙어 있을 불순물을 최대한 제거시킴으로써, 계면활성제와의 응집체 형성 가능성을 원천적으로 없앴다. 이 바이알 안에서 제조된 고분자 용액(A)은 테프론 필터(Advantec사, pore size 0.20 μ m hydrophilic PTFE)가 장착된 순환필터기를 이용하여 먼지가 제거될 때까지 해당 용액을 10분~20분간 연속 필터하였다. 같은 방법으로 먼지가 제거된 순수 증류수에 계면활성제를 녹여 ~150 mM C₁₂Na 모액(B)을 만들었으며, 또 용액 A 농도의 정확히 2배가 되는 고분자 용액(C)도 추가로 제조하였다. 고분자 용액 A의 바이알에 계면활성제용액 B를 원하는 분량만큼 마이크로피펫으로 투입하여 고분자/계면활성제 수용액을 만들었다. 다음 단계로 용액 B가 투입됨으로써 발생된 고분자 농도 하락분을 상쇄하기 위하여 용액 B의 부피만큼 고분자 용액 C를 바이알 A에 추가하여 초기에 설계하였던 고분자 농도를 유지할 수 있었다. 그러나 이러한 제조과

정 중에, 결코 원하지 않았으나 항상 피할 수 없이 발생하는 소량의 응집체들 때문에 광산란법을 그대로 적용하기에는 어려움이 많았다. 따라서 바이알을 밀봉한 후 100 °C 오븐에서 2시간 동안 열처리시켜 중간과정에서 형성된 일부 응집입자들을 가능한 한 용해 제거하였다. 이렇게 열처리된 시료는 곧 바로 광산란 기기로 옮긴 후 해당 온도에서 실험을 진행하였다. 참고로 PEOx 수용액 시스템은 60 °C 부근에서는 상분리 현상이 일어나지만 그러나 100 °C 부근에서는 다시 맑은 용액 상태로 돌아오므로 열처리 과정에 아무런 문제가 없었다.

고분자/계면활성제 용액에 대한 열처리 효과. 예로서 39 K PVP(0.1 wt%)/C₁₂Na(35.6 mM) 수용액 시료를 (i) 열처리를 전혀 하지 않은 경우와 (ii) 100 °C 오븐에서 열처리 1시간 및 (iii) 열처리 2시간을 각각 실시한 후, 온도 68.6 °C에서 여러 산란각도(q^2)에 대한 산란광의 세기(I_{sol}/I_{BZ})를 측정하여 Figure 4에서 보여주고 있다. 전체적으로 볼 때 낮은 q^2 영역으로 갈수록 급격한 상승곡선을 보임으로써 이 시스템 안에는 커다란 응집체들이 존재한다는 것을 알 수 있었다. Guinier 식 $I = I_0 e^{-R_s^2 q^2/3}$ 을 이용하여³⁰ 초기 기울기로부터 응집체의 회전반경을 계산하면 대략 147 nm로 나왔고, 열처리 후에도 초기 기울기는 거의 변화가 없는 것으로 보아 응집체 크기는 그대로 유지하지만, 열처리 전의 y축 절편 값이 ~350에서 2시간 열처리 후에는 10 정도로 떨어졌다. 따라서 열처리 과정은 응집체 크기를 축소시키는 것이 아니라, 존재하는 응집체 수를 대폭(~1/35 수준까지) 감소시키는 것으로 여겨진다. 순수한 용매인 물의 산란광 세기는 대략 $I_{water}/I_{BZ} \approx 0.2$ 인 것을 고려하면 2시간 열처리 후 높은 q^2 (즉 높은 산란각도)에서 측정된 산란광의 세기는 ~0.4로써 용매인 물의 산란광 세기의

단지 2배에 해당된다. 그러므로 아직도 남아 있던 소수의 응집체의 산란광은 높은 q 영역대의 상쇄간섭으로 거의 제거될 수 있었다. 앞으로의 cac 결정은 높은 q^2 영역대(대략 $5.5 \sim 6 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$)에서 산란광을 측정함으로써 소량 존재하는 응집체들의 영향을 효과적으로 피할 수 있었다.

결과 및 토론

나트륨 도데카노에이트의 cmc 온도 의존성. 온도 25 °C와 68.6 °C에서 순수 C₁₂Na 계면활성제의 cmc를 전기전도도 방법으로 측정하였고, 이 값들은 Table 2에서 보여 주었다. 25 °C에서의 측정치는 Ruso 그룹에서 보고한 값과 동일하였으나,³¹ 68.6 °C에서는 Ruso 그룹의 직접 측정한 실험치가 없으므로 Kang 실험식인 식 (9)를 이용하여 cmc를 계산한 결과 28.6 mM로 얻어져, 본 실험실의 측정치인 29.0 mM과 좋은 일치(오차 1.5% 수준이내)를 보여 주었다. Figure 5에서의 실선은 Ruso 그룹의 실험치로부터 얻어진 Kang의 실험식인³² 식 (9)이며, 이 실험식은 Ruso 그룹 및 본 실험의 측정값들과 서로 좋은 일치를 보여주고 있다. 그러므로 앞으로 임의의 온도 T 에서의 cmc 값은 다음 식으로부터 쉽게 계산할 수 있었다.

Table 2. Experimental Values of cmc of Pure Sodium Dodecanoate at Various Temperatures

Temp. (°C)	cmc (mM)	
	Our measurement	Reference
25.0	27.2	27.2
68.6	29.0	28.6*

*This value was calculated by Kang' equation.

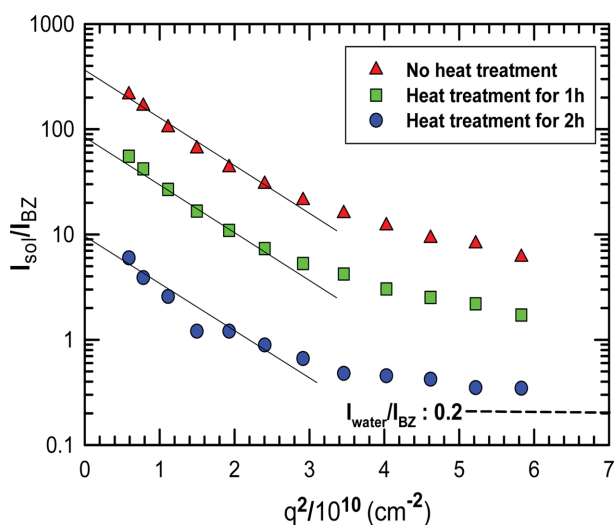


Figure 4. Semi-log plots of the normalized scattered intensity vs. the scattering vector q^2 after various kinds of heat treatment for 39 K PVP(0.1 wt%)/C₁₂Na(35.6 mM) aqueous solution system.

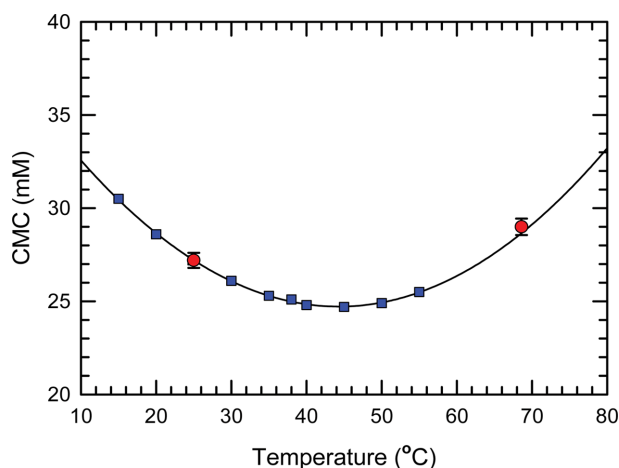


Figure 5. CMC values of sodium dodecanoate C₁₂Na versus solution temperature. The symbols of filled squares and circles stand for the reference data of Ruso group and our experimental data, respectively.

$$\left(\frac{\text{cmc}}{\text{cmc}_{\min}} - 1\right) = 27.23 \times \left|1 - \frac{T}{T_{\min}}\right|^{1.98}$$

(where $\text{cmc}_{\min} = 24.7 \text{ mM}$, $T_{\min} = 318.2 \text{ K}$) (9)

PVP/C₁₂Na 수용액 계에서의 cac 거동. 1270 K PVP 시료의 농도를 5×10⁻³ wt%, 0.015 wt%, 그리고 0.1 wt%로 우선 정한 뒤, 계면활성제 농도 [S]를 0.1~20 mM까지 서서히 증가시켜 갈 때 얻어지는 산란광 세기를 Figure 6에 도시하였다. 그림에서 보여주는 바와 같이 산란광 세기가 급격히 증가하는 지점의 계면활성제 농도를 cac로 결정하였고, 이 방법의 실험오차는 대략 ±10% 정도였다. 매우 묽은 농도 5×10⁻³ wt%에서조차 cac는 5 mM로서 순수 계면활성제의 cmc₀(=29.0 mM)의 대략 1/6 수준으로 대폭 떨어졌으며, 고분자 농도를 3배 더 높인 1.5×10⁻² wt%에서는 cac~1 mM로 cmc₀의 3.4% 수준까지 낮아졌다. 그러나 고분자 농도를 0.1 wt%까지 증가시켰더니, 이번에는 cac가 10 mM으로 전보다 10배 이상 커지는 특이한 현상이 관찰되었다. 그러나 Figure 6의 삽입그림에서 볼 수 있듯이 특성분자량 M_c 수준 정도의 낮은 분자량 39 K PVP 경우에는 고분자 농도를 0.4 wt%에서 5 wt%까지 12배 이상 증가시켜도 cac는 소폭 감소하는 경향을 보여주므로 앞의 시료들과 서로 대조적이었다. 따라서 고분자의 분자량 및 농도에 따른 cac의 변화를 보다 상세히 살펴보기 위하여, 3 종류의 PVP 시료의 농도 시료들에 대하여 측정된 모든 cac 값을 도시한 것이 Figure 7이다. 164 K PVP 시료는 1270 K 시료처럼 v자형 거동, 즉 특정 농도 이상에서는 cac가 다시 증가하는 경향이 나타났지만, 39 K PVP는 서서히 감소하는 다른 거동을 보여 주고 있다.

이러한 현상을 보다 정확히 이해하기 위하여, 새로운 고분자 농도 파라미터인 환산농도(reduced concentration)를 도입하여 보았다. 환산농도는 사슬의 겹침농도(overlapping

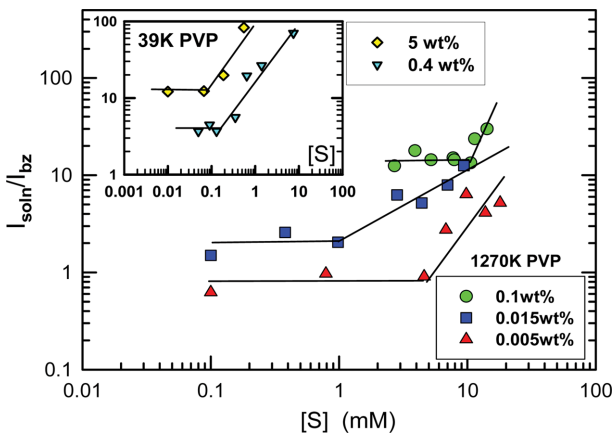


Figure 6. Log-log plots of the normalized scattered intensity against the concentration of surfactant C₁₂Na, [S](mM) at various polymer concentrations of 1270 K and 39 K PVP samples at 68.6 °C.

concentration: C*)에 대한 고분자 농도의 비를 의미하며, 고분자 용액에서 겹침농도는 간단히 ‘고유점성도 [η]의 역수’로도 정의된다. 따라서 고분자 용액의 환산농도 C/C*는 결국 C/[η]이 되므로¹⁸ Figure 8에서는 이 환산농도 파라미터를 x축으로, cac 대신 스케일링시킨 cac/cmc₀가 y축으로 사용되었다. 이 그래프에서 볼 수 있듯이 환산농도 C/[η]<0.02의 영역 대까지는 모든 분자량 시료들의 cac 데이터들은 서로 겹쳐 직선 위에 놓임을 볼 수 있었다. 이와 같은 실험 결과를 합리적으로 설명하기 위한 첫 단계로서 3 종류 분자량의 PVP 고분자 용액의 상대점도(relative viscosity) η/η₀를 측정하여 보았더니, 상대점도는 아래와 같이 단지 환산농도만의 함수로서 얻어졌다.

$$\frac{\eta}{\eta_0} = (1.017 \pm 0.016) \exp(0.887 C[\eta])$$

(for C/[η] < 0.6 of PVP/water at 68.6 °C) (10)

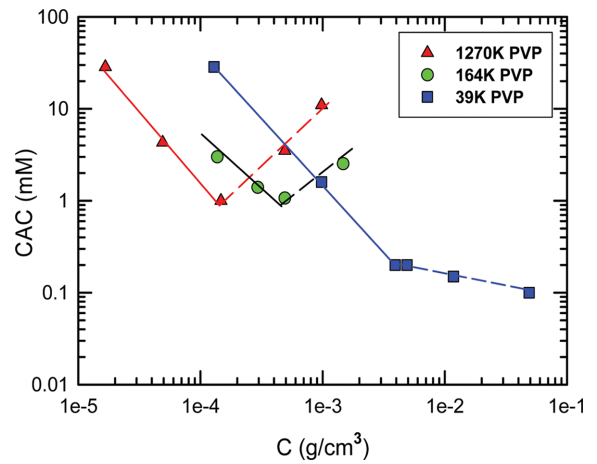


Figure 7. Log-log plots of cac vs. the polymer concentration C(g/cm³) of various PVP samples at 68.6 °C.

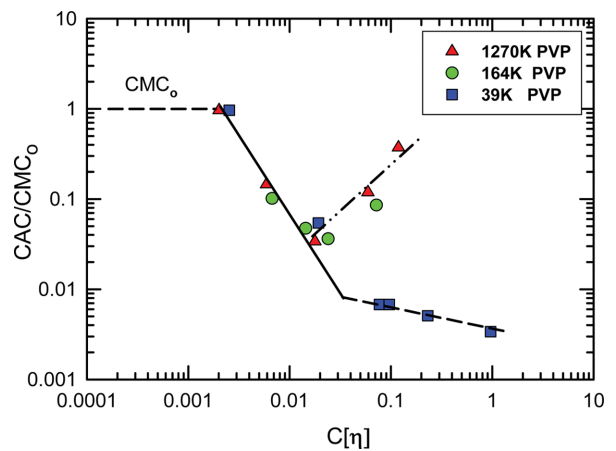


Figure 8. Log-log plots of the normalized cac vs. the reduced concentration C/[η] for various PVP samples at 68.6 °C.

따라서 비록 분자량이 다르다 할지라도 환산농도만 같으면 PVP 수용액은 모두 동일한 점도를 갖게 되므로, 이 동일한 상대점도야말로 동일한 cac를 형성하기 위한 여러 필요조건들 중에서 고분자 용액이 담당해야 할 조건으로 생각된다.

다음은 cac 형성의 또 다른 중요한 인자로서 사슬당 흡착되어 있는 계면활성제 수의 관점에서 논의를 하고자 한다. 우선 묽은 농도 영역대에서, cac의 고분자 농도 의존성을 조사해 보면 대략 $cac \sim (C[\eta])^{-1.8 \pm 0.2}$ 로서 얻어졌다. 이렇게 고분자 농도의 증가에 따라 cac가 급격히 감소하는 이유를 Nagarajan 모델에서는, 극성 사슬 분절들이 미셀 형성에 적극적으로 참여할 수 있는 환경이 조성되었으므로 고분자의 농도가 커지면 커질수록, cac 형성에 참여하는 계면활성제의 양은 반대로 대폭 감소되는 것이다.^{1,12} 실제로 본 실험에서는 ν 자 거동에서 cac의 최소값은 순수 cmc₀의 무려 3.4% 수준까지 감소되었다. 또한 Andelman 이론에서도, 계면활성제 분자들의 흡착 자리의 이동 등으로 기인한 계면활성제 조성의 국부적 요동(fluctuation)이 고분자 사슬 수축을 초래한다는 것까지는 이론적으로 유도하였으나,^{15,16} 앞의 Nagarajan 모델처럼 고분자의 농도 C에 cac가 구체적으로 어떻게 의존하는 가를 정확히 이론식으로 보여 주지는 못하고 있다. 그러나 다음과 같은 실험을 단계적으로 상상해 보면 농도 의존성을 추론할 수 있었다. 우선 계면활성제가 충분한 양으로 존재하는 수용액 상에 고분자 사슬들을 매우 소량씩 첨가하면, 넣어준 사슬마다 모두 적정 수 이상의 계면활성제가 곧바로 흡착되어 응집에 참여할 수 있는 자격을 갖춘 사슬로 전환되어진다. 특히 이러한 경우, 용액 상에 존재하는 계면활성제 개수 n_s 와 사슬 개수 n_p 를 비교해보면 $n_s \gg n_p$ 가 되는 조건이다. 이렇게 사슬 개수가 매우 제한적일 경우 사슬간 응집과정에서 사슬들은 과녁과 화살의 역할을 동시에 하므로, 하나의 짝(one pair)을 선발하는 조합의 수는 고분자의 농도의 제곱 즉 C^2 에 비례하게 된다. 이 조합의 수가 클수록 결국 cac는 낮아지므로 $cac \sim C^{-2}$ 으로 예측되며, 이러한 예측은 본 실험 결과인 $C^{-1.8}$ 과 비교적 좋은 일치를 보여 주고 있다. 또한 이 묽은 고분자 용액 구간에서의 농도 의존성 $(C[\eta])^{-1.8}$ 과 $[\eta]$ 의 분자량 의존성인 Mark-Houwink 식의 지수 0.52로부터 $cac \sim C^{-1.8} M_w^{-0.94}$ 관계식이 얻어져, 일정 농도조건에서는 분자량이 클수록 cac는 대략 반비례로 작아지게 된다. 이러한 결과는 de Gennes의 고분자 용액론에서 동일한 크기의 조성 요동, 또는 동일한 용액 온도 하락에 대하여 고분자 사슬이 길수록 수축 현상이 더 커진다는 사실과도 일치하고 있다.

다음은 사슬 얽힘이 충분할 정도의 큰 분자량 시료에서는, 왜 특정 농도 이상에서 cac가 다시 증가하였는데 그 이유는 무엇 때문일까? 여기서 고분자 농도의 증가는 서로 상충되는 두 가지 효과를 동시에 불러 오는데 그 중 하나는 (i) 앞에서 언급한 바와 같이 요동이 일어나는 공간 속에 더 많은 사슬들이 존재하므로 응집이 더 쉽게 일어날 수 있다는 사실과

(ii) 또 다른 하나는 고분자의 농도가 어떠한 값(여기서는 최소점 농도) 이상으로 매우 커지면 사슬 1개당 흡착되어 있는 계면활성제 분자 수가 절대적으로 작아지게 되어서 그 결과로 고분자 사슬 수축을 유도할 수 있는 기동력(driving force)도 사라진다. 그러므로 최소점 농도 이상에서는 전자보다도 후자가 더 주도적인 영향을 미치기 시작한다. 따라서 이 분기점을 경계로 충분한 크기의 요동을 만들려면 사슬당 적정 수의 계면활성제 흡착이 필수적이므로, 사슬의 증가에 더 많은 계면활성제를 필요로 하게 되어 결과적으로 cac가 다시 증가하는 것이다. 만약, 사슬당 적정 수의 계면활성제 흡착을 유지하기 위하여 필요한 계면활성제의 농도는 고분자의 농도에 비례할 것이므로 이론적으로 $cac \sim C^{-1}$ 가 될 것이다. 실제 최소점 이후에는 cac의 농도 의존성이 실험적으로 대략 $cac \sim C^{0.94 \pm 0.2}$ 으로 얻어져 앞의 예측과 좋은 일치를 보여주고 있다.

다음은 사슬 얽힘이 일어나지 않을 정도의 매우 낮은 분자량 시료인 39 K PVP의 cac 거동을 살펴보면, 이 경우 고분자 환산농도가 적어도 $C[\eta] \sim 0.03$ 에 이르기까지는 cac가 같은 지수(즉, -1.8)로 계속 낮아지지만, 이 특정농도 이상에서는 농도 의존 지수의 크기가 급격히 작아져 대략 $cac \sim C^{-0.25 \pm 0.1}$ 정도인 것으로 관찰되었다. 이러한 농도를 두 가지 관점에서 살펴보면, (i) 첫째로 사슬 길이 면에서 39 K PVP 시료는 1270 K 시료의 사슬길이 대비 1/33 수준으로(164 K 시료 경우에는 1/4 이하로) 짧아졌으며, (ii) 둘째로는 임계응집농도도 분자량 큰 시료들의 1 mM보다 적어도 5배 묽은 0.2 mM(참고: Figure 7)로 관찰되었다는 사실이다. 이렇게 매우 묽은 계면활성제 농도와 대폭 증가된 사슬의 개수가 존재하는 이 지점에서, 사슬 1개당 대응하는 계면활성제 분자 수를 대략 계산하면 다음과 같다. Figure 7에서 39K PVP의 꺾이는 지점의 농도인 $\sim 4.5 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$ 로부터 고분자 몰농도는 0.12 mM로서, 이때의 $cac \sim 0.2 \text{ mM}$ 이므로 단순 계산으로 39 K 사슬 1개당 존재하는 계면활성제는 평균 1.7개(=0.2/0.12)에 불과한 것(즉, $n_s \sim n_p$)으로 얻어진다. 참고로 분자량이 큰 시료들의 ν 자의 최소점에서 비슷한 계산을 해보면, 1270 K PVP 사슬 1개당 계면활성제가 8300개, 164 K PVP에는 420개 존재하는 것으로 얻어져서 앞의 경우와 완전히 다른 상황(즉, $n_s \gg n_p$)임을 보여준다. 이러한 관점에서 39 K PVP/C₁₂Na 수용액 계를 들여다보면, 용액 상에는 (i) 물속에 존재하는 계면활성제 분자들과 (ii) 응집에 필요한 적정 수 이상의 계면활성제들이 부착되어 있는 고분자 사슬 군과 (iii) 계면활성제가 전혀 없는(또는 적정수 미만으로 흡착되어 있는) 고분자 사슬 군, 이렇게 3 종류의 그룹들이 함께 존재하는 특수한 환경이 조성되어 있다. 39 K PVP 계의 이러한 환경에서 응집 현상은 자유로운 계면활성제와 적정 수 이상의 계면활성제가 부착된 사슬들만의 작용으로 이루어질 것이다. 이러한 상황에서는 고분자의 사슬 농도를 더 증가시켜도 응집에 전혀 기여를 하지

못하는 제 3그룹의 농도 증가만을 초래하므로, 결과적으로 cac는 고분자 농도 증가와 무관하게 일정한 값을 갖게 될 것이다. 만약 이러한 예측이 맞다면 농도 의존성 지수는 이론적으로 $cac \sim C^0$ 상수로 나타날 것이며, 실제 실험적 측정치인 -0.25와 비교해볼 때 좋은 일치를 보여주고 있다. 물론 이론과 실제 실험치와의 약간의 차이는 사슬 하나에 다량으로 부착된 계면활성제들의 일부가 순수한 사슬로의 이동이 발생하여 응집할 수 있는 사슬수가 늘어났기 때문인 것으로 생각되어진다. 여기서, 언급해야 할 사항은 39 K PVP에서의 이러한 경향은 낮은 분자량(28 K PVP) 시료를 갖고 실험한 La Mesa의 최근 연구 결과와 상당히 유사하다는 점이다.²⁶

전반적으로 PVP/C₁₂Na 수용액 계에서 관찰된 실험 결과와 Andelman 이론식과 비교 검토해 볼 때 그의 이론식에서 사용된 3 개의 파라미터 중에서 임계미셀농도 ϕ_{cmc} 는 불변의 고정된 상수 값이고, 2차 비리알 계수 v 는 분자량 의존성은 존재하나 좋은 용매 극한에서조차 $M^{0.2}$ 이므로 그 값의 변화는 별로 크지 않다. 따라서 해당 3 상계에서 실질적으로 가장 중요한 파라미터는 고분자 사슬과 계면활성제 사이의 친화도 즉 상호작용을 기술하는 상수 w 일 것이다. Andelman은 그의 이론 전개 과정에서 이것을 간단히 상수로 처리를 하였지만, 본 실험 결과로부터 유추하여 보건데, 이 파라미터 w 는 고분자 사슬 농도, 계면활성제 농도, 그리고 사슬에서 흡착된 계면활성제의 수밀도 등과 밀접하게 연관되어 있는 상당히 복잡한 파라미터일 것으로 추측된다.

PEOx/C₁₂Na 수용액의 cac 거동 분석. PEOx의 경우도 분자량이 낮은 41 K 시료와 분자량이 상당히 높은 490 K 시료, 두 종류를 가지고 여러 고분자 농도에 따라 cac를 측정하였다. 그 결과는 Figure 9에서 볼 수 있듯이 분자량이 큰 490 K 시료의 cac는 최소점을 거친 뒤 다시 증가하는 v자 거동을, 분자량이 작은 41 K 시료에서는 계속 감소하다가 특정 농도 이상에서는 기울기가 매우 완만해지는 거동 등이 PVP

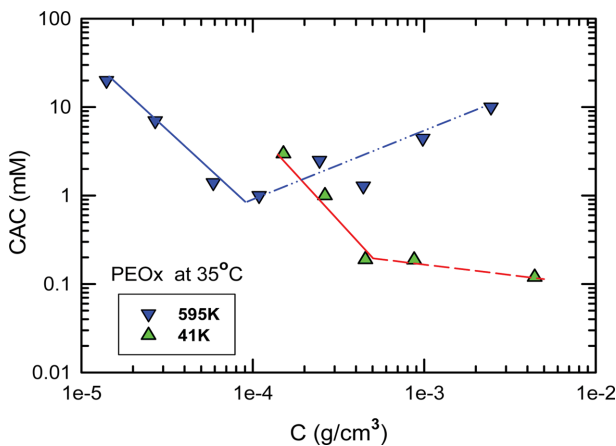


Figure 9. Log-log plots of cac vs. the polymer concentration C of two different molecular weight samples of PEOx at 35 °C.

고분자와 거의 비슷하게 나타났다. 앞의 이론 부분에서 언급하였듯이 PEOx의 특성분자량 M_c 는 64600 g/mol로써 41 K PEOx 시료의 분자량은 M_c 보다 작으므로 39 K PVP 경우와 동일한 $n_s \sim n_p$ 조건에서 얻어진 것이다. 이 고분자 시스템에서도 농도 C 대신 환산농도 $C[\eta]$ 를 사용하여 다시 도시하였을 때 특히 낮은 농도영역(대략 $C[\eta] < 0.007$)대에서는 분자량이 다른 두 시료의 cac 값들이 서로 겹치는 현상을 Figure 10에서도 분명히 보여주고 있다. 여기서도 분자량이 서로 다른 PEOx 수용액의 상대점도(relative viscosity) η/η_0 를 측정하여 보았더니 상대점도는 단지 환산농도만의 함수로 얻어졌고, 더 나아가 식 (11)은 PVP의 식인 식 (10)과 실험적 오차 내에서 동일하게 얻어졌다.

$$\frac{\eta}{\eta_0} = (1.014 \pm 0.008) \exp(0.910 C[\eta])$$

(for $C[\eta] < 0.6$ of PEOx/water at 35 °C) (11)

사슬 유연성 파라미터 도입. PVP/C₁₂Na와 PEOx/C₁₂Na의 두 시스템에서 얻은 모든 cac를 환산농도인 $C[\eta]$ 에 대하여 함께 도시한 것이 Figure 10이다. 각각의 고분자 계에서 얻은 cac의 경향성도 동일하고, 상대점도에 대한 식인 식 (10)과 식 (11)도 일치하였으나, 두 시스템은 하나로 포개지지는 않았다. 이러한 불일치의 주요 원인으로써 두 종류 고분자 사슬의 유연성 차이 때문인 것으로 예측하였다. 이미 Nagarajan 이론은 물론 Andelman 이론에서도 cac 형성에 유연성이 높은 고분자 사슬이 더 유리하다고 보고하였다. 따라서 고분자의 유연성을 나타내는 파라미터로서 분자량과 말단거리의 스케일링 상수인 M_w/R_0^2 을 선택한 뒤, 유연성을 보정한 새로운 농도 파라미터로서 $C[\eta](M_w/R_0^2)^{3/2}$ 을 이용하여 다시 cac 데이터를 도시한 것이 Figure 11이다. 여기서 x축 파라미터에 도입된 지수 3/2는 길이 차원을 부피 차원의 물리량으로 변환

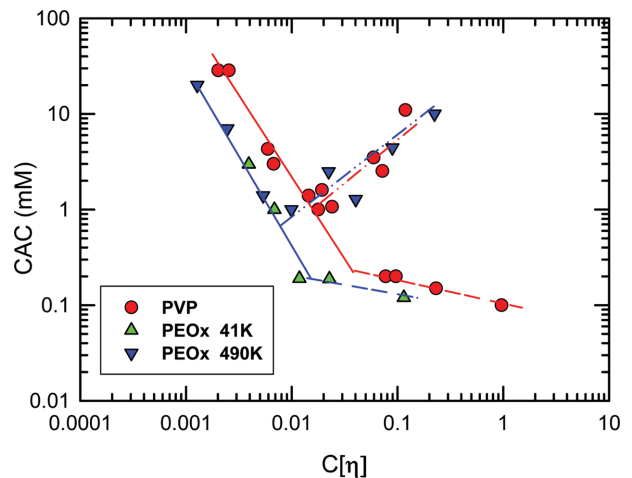


Figure 10. Log-log plots of cac vs. the reduced concentration $C[\eta]$ for two different systems of PVP and PEOx.

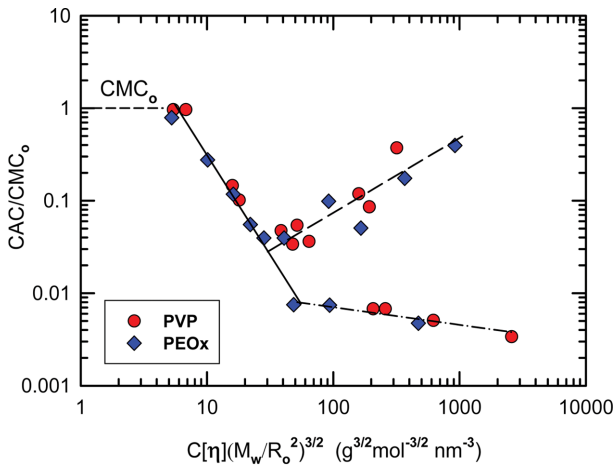


Figure 11. Log-log plot of the normalized cac vs. the scaled reduced concentration $C[\eta](M_w/R_o^2)^{3/2}$ for two different systems of PVP and PEOx.

시킴을 위하여 사용되었다. Figure 11에서 보듯이 두 종류 PVP와 PEOx의 cac/cmc_0 데이터들은 서로 겹치는 좋은 일치를 보여 주고 있다. 이때 $(M_w/R_o^2)^{3/2}$ 값으로 PVP의 경우²³ $2680 \text{ g}^{3/2} \text{ mol}^{-3/2} \text{ nm}^{-3}$ 을, PEOx 경우는²² $4120 \text{ g}^{3/2} \text{ mol}^{-3/2} \text{ nm}^{-3}$ 을 사용하였음을 밝혀둔다. 이와 같은 만능곡선(master curve)의 물리적 의미를 종합하면 다음과 같다. 첫째로 서로 다른 실험 온도 효과는 온도에 의존하는 고분자의 고유점성도와 순수한 계면활성제의 실제 임계미셀농도를 사용함으로써 이 효과를 흡수시킬 수 있었고, 두 번째로 고분자의 분자량 및 고분자 용액의 농도 효과는 고유점성도를 통한 환산농도로의 치환을 통해 만능성이 도입되었으며, 세째로 고분자의 서로 다른 구조 효과는 고분자 사슬의 유연성 파라미터를 도입함으로써 해결할 수 있었다. 그러나 아직도 해결하지 못한 부분은 일반적인 중성 고분자와 계면활성제 사이에 존재하는 다양한 상호작용의 종류 및 크기를 간단명료하게 정량화시킬 수 있는 파라미터 개발의 문제일 것이다.

사슬 수축을 유도하는 $C_{12}Na$ 첨가 효과. Andelman 이론에 의하면 고분자 사슬에 계면활성제를 첨가하면 일부 계면활성제는 고분자 사슬에 흡착되며 일부는 수용액에 녹아 있을 것이다. 이때 사슬 부근에서 계면활성제의 조성이 요동하면 고분자 사슬의 수축이 야기되며, 그 이상으로 계면활성제를 첨가시키면 상호 응집하여 결국 cac에 이른다. ^{13,14} 이 때 초기에 발생하는 사슬의 수축은 고분자 사슬 부피를 감소시키므로, 결국 용액의 점성도를 낮출 것이 예상되고, 이러한 이론적 예측을 실험으로 검증하기 위하여 우벨로드 점도계에 490 K PEOx 시료를 1×10^{-4} , 1×10^{-3} , 및 $2.87 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$ 의 세 종류 묽은 농도 고분자 용액에 계면활성제 $C_{12}Na$ 를 서서히 첨가하면서 상대점도 η/η_0 가 어떻게 변화하는지 관찰하여 보았다. 고분자 PEOx 농도가 매우 묽은 1×10^{-4} 및

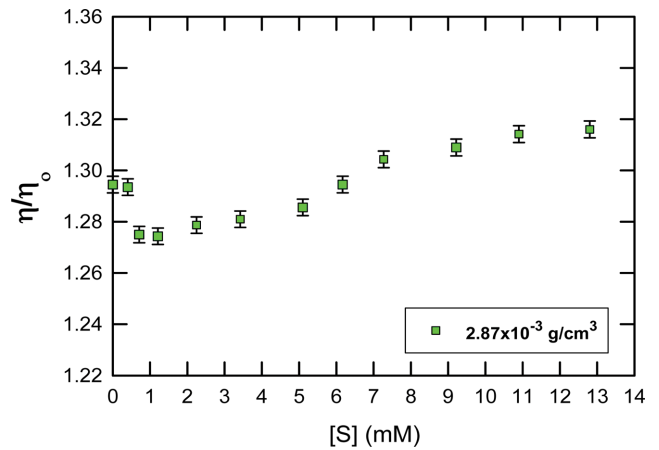


Figure 12. Change of the relative viscosity as a function of the surfactant concentration, $[S]$ at the fixed polymer concentration ($C=2.87 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$) of 490 K PEOx at 35°C.

$1 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$ 에서는 η/η_0 의 변화량이 작아 정확한 검증이 어려웠다. 그러나 고분자 농도가 $2.87 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$ 의 경우에는 정확한 실험 측정이 가능하여 그 결과를 Figure 12에서 보여 주었다. 그림으로부터 계면활성제가 전혀 없을 때, 즉 $[S]=0$ 일 때는 고분자 용액의 상대점도가 $\eta/\eta_0=1.295$ 이었으나, 계면활성제 농도 $[S]=1 \text{ mM}$ 에서는 $\eta/\eta_0=1.274$ 로 더 낮은 값이 얻어졌다. 이 값으로 고분자 사슬 부피의 수축을 계산해보면 대략 93%($\approx 0.274/0.295$) 수준으로 계산되었다. 따라서 고분자 사슬에 계면활성제가 흡착하면 그 조성의 요동으로 고분자 사슬이 수축한다는 것을 실험적으로 확인할 수가 있었다. 참고로 $C=2.87 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$ 에서, $[S]=0 \text{ mM}$ 에서 1 mM 로 증가시킬 때 상대점도의 변화율을 일컬어 계산해보면 1.6%($=1.274/1.295=0.984$)로서 이 정도의 차이는 실험 오차라고 주장할 수도 있겠지만, $[S]=1 \text{ mM}$ 에서와 $[S]=0 \text{ mM}$ 에서의 실제 측정값인 흐름시간(flow time)을 상호 비교해보면 대략 1.2 초가 빨라지는 것으로 얻어졌다. 이렇게 빨라진 흐름시간의 차이는 측정오차 수준인 ± 0.05 초와 비교하여 볼 때 오차 수준을 확실히 넘어서는 명확한 감소임을 밝혀둔다.

결론

본 연구에서는 극성을 갖고 있는 중성 고분자인 폴리비닐피롤리돈(PVP) 및 폴리에틸옥사졸린(PEOx) 수용액에서 음이온 계면활성제인 나트륨 도데카노에이트($C_{12}Na$)의 농도를 점차로 증가시킬 때 시스템의 산란광 세기가 급격히 상승하는 지점을 $C_{12}Na$ 의 임계응집농도(critical aggregation concentration: cac)로 결정하였다. 이때 cac의 고분자 농도, 분자량, 그리고 구조에 대한 의존성에 대한 분석 결과는 다음과 같았다.

(i) 고분자 농도가 매우 묽은 영역에서는 고분자 농도 C 의 증가에 따라 $cac \sim C^{-1.8}$ 으로 급격히 감소되었다. 이 때 분자량

이 특성분자량 M_c 보다 충분히 큰 시료에서는 cac의 최소값이 존재하였으며, 이 최소점 농도 이상에서는 cac가 다시 증가하는 v자형 거동을 보여 주었다. 이러한 거동의 원인은 초기 충분히 낮은 고분자 농도에서는 각 사슬에 충분한 수의 계면활성제가 흡착되어 있어 고분자 사슬의 증가는 응집체 형성에 많은 도움을 주어 cac를 대폭 낮출 수 있었지만, 고분자의 특정 농도 이상부터는 사슬 당 흡착된 계면활성제의 수를 적정 수준으로 유지해야 cac가 얻어지므로, 고분자 농도에 비례하여 cac가 다시 증가하는 것으로 해석되었다. 그러나 분자량이 M_c 수준의 낮은 시료에서는 v자형 거동 대신에 매우 서서히 감소하는 현상만이 일어났고, 그 이유는 매우 높은 계면활성제 농도와 다량의 짧은 사슬들로 이루어진 이 조건에서는 계면활성제가 전혀 붙어 있지 않은 사슬들이 이미 상당량 존재하고 있어, 추가로 더 넣어준 고분자 사슬들은 cac 형성에 아무런 도움을 주지 못하기 때문인 것으로 예측되었다.

(ii) 고분자 용액에서 사슬의 겹침농도 C^* 는 $1/[\eta]$ 로 정의되므로, 고분자의 농도를 환산농도 $C[\eta]$ 로 대체한 뒤에 cac를 재도시하면, 분자량이 다른 시료의 cac들이 서로 겹쳐지는 결과를 얻었다.

(iii) 그러나 화학구조가 서로 다른 고분자인 PVP와 PEOx에서는 환산농도 $C[\eta]$ 로의 단순 변환만으로는 cac 값들이 겹쳐지지 않았으므로, Nagarajan 이론 및 Andelman 이론 등에서 예측한 바와 같이 고분자 사슬의 유연성이 추가된 새로운 농도 파라미터인 $C[\eta](M_w/R_g^2)^{3/2}$ 을 사용하였더니 서로 겹쳐지는 결과를 얻을 수 있었다.

감사의 글: 본 연구는 2014년도 금오공과대학교 학술연구비 지원에 의한 것으로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. R. Nagarajan, *Colloids Surf.*, **13**, 1 (1985).
2. E. D. Goddard and K. P. Ananthapadmanabhan, Editors, *Interactions of Surfactants with Polymers and Proteins*, CRC, London, 1992.
3. Jan C. T. Kwak, Editor, *Polymer-Surfactant System*, Marcel Dekker, New York, 1998.
4. D. O. Shah and R. S. Schechter, Editors, *Improved Oil Recovery by Surfactant and Polymer Flooding*, Academic Press, New York, 1977.
5. K. L. Mittal and E. J. Fendler, Editors, *Solution Behavior of Surfactants*, Springer, New York, 1982.
6. W. Lee, P. Kofinas, and R. M. Briber, *Polymer*, **53**, 2942 (2012).
7. L. M. Walker, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **14**, 451 (2009).
8. C. La Mesa, *J. Colloid Interface Sci.*, **286**, 148 (2005).
9. Y. Mylonas, K. Karayanni, G. Staikos, M. Koussathana, and P. Lianos, *Langmuir*, **14**, 6320 (1998).
10. K. Holmberg, B. Jonsson, B. Krongberg, and B. Lindman, *Surfactants and Polymer in aqueous Solution*, Wiley, New York, 2002.
11. I. H. Park, H. W. Jang, and S. H. Baek, *J. Korea Chem. Soc.*, **59**, 271 (2015).
12. R. Nagarajan and E. Ruckenstein, *Langmuir*, **7**, 2934 (1991).
13. H. Diamant and D. Andelman, *Europhys. Lett.*, **48**, 170 (1999).
14. H. Diamant and D. Andelman, *Macromolecules*, **33**, 8050 (2000).
15. P.-G. de Gennes, *J. Phys.(Paris)*, **37**, L-59 (1976).
16. F. Brochard and P.-G. de Gennes, *Ferroelectrics*, **30**, 33 (1980).
17. I. H. Park, *Polymer*, **40**, 2003 (1999).
18. M. Rubinstein and R. Colby, *Polymer Physics*, Oxford University Press, London, 2003.
19. L. H. Sperling, *Introduction to Physical Polymer Science*, Wiley, New York, 2005.
20. L. F. Fetters, D. J. Lohse, and W. W. Graessley, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, **37**, 10233 (1999).
21. L. J. Fetters, D. J. Lohse, S. T. Milner, and W. W. Graessley, *Macromolecules*, **32**, 6847 (1999).
22. J. H. Sung and D. C. Lee, *Polymer*, **42**, 5771 (2001).
23. J. Bandrup and E. H. Immergert, Editors, *Polymer Handbook*, Wiley, New York, 1999.
24. M. L. Williams, R. F. Landel, and J. D. Ferry, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3701 (1955).
25. C. La Mesa, *Colloids Surf.*, **160**, 37 (1999).
26. P. Gasbarrone and C. La Mesa, *Colloid. Polym. Sci.*, **279**, 1192 (2001).
27. J. N. Phillips, *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 561 (1955).
28. M. B. Huglin Editor, *Light Scattering from Polymer Solutions*, Academic Press, New York, 1972.
29. W. Brown, Editor, *Dynamic Light Scattering: The Method and Some Applications*, Clarendon, Oxford, 1993.
30. R. J. Roe, *Method of X-ray and Neutron Scattering in Polymer Science*, Oxford University Press, Oxford, 2000.
31. E. Blanco, A. Gonzalez-Perez, J. M. Ruso, R. Pedrido, G. Prieto, and F. Sarmiento, *J. Colloid. Interface Sci.*, **288**, 247 (2005).
32. K. H. Kang, H. U. Kim, and K. H. Lim, *Colloids Surf. A*, **189**, 113 (2001).