

새로운 重合體 溶液에서 Laser 光散亂 實驗

洪性樂 , 金斗哲*

Laser Light Scattering Study on New Polymer Solutions

Hong Sung-rak, Kim Doo-chul

Summary

A measurements of reduced viscosity and light scattering study on new polyamides solution containing crown ether moieties were made in the presence of a salt($K^+.Cs^+.Rb^+$). The result was that the reduced viscosity of solution increased rapidly as the concentration of solution decreased even if it was different as a sort of salt. In study of light scattering experiment, the angular dependent intensities of scattered light from each solution were measured. The Rayleigh ratios calculated from these data suggested that a change in molecular shape from coil to rod was responsible for the increase in the reduced viscosity of the polymer solution with dilution. The reduced viscosity calculated from light scattering data agreed well with those measured with a viscometer.

序 論

Zimm(Zimm, 1948)이 광산란 실험 기술을 이용하여 중합체 분자의 특성을 연구한 이래, '60년대 레이저의 발명과 더불어 레이저 광산란 실험이 액정의 상전이 연구, 합성 고분자 화합물이나 천연 단백질 분자들의 크기, 분자량 측정 및 형태변화 연구에 활용되어지고 있다. (Lim, 1985; Novotny,

Drifford 1984; Tanner, 1982; Ngström, 1983; Mahmood, 1985) 특히 고분자 화합물이나 천연 단백질들은 특정한 용매에 용해시켰을 때 나타나는 분자의 형태는 구형, 막대형, 코일들중의 하나의 형태를 이룬다. 또한 시료의 온도나 압력 변화 그리고 농도에 따라 분자의 형태 변화가 일어날 수 있으며, 광산란 실험기술이 분자의 형태 변화 연구에 많이 활용되어지고 있다.

Kim(Kim, 1985) 등은 합성 고분자 화합물의 농

도 변화에 따라 용액내의 분자 형태가 코일형에서 막대형으로 변화되는 현상을 레이저 광산란 실험 기술을 이용해 연구 발표하였다. (이하 논문 I 이라 기술함) 본 연구에서 이론적 배경과 실험장치 등은 논문 I 에 상세히 기술하였다. 본 실험에서는 고분자 화합물의 농도 변화에 따른 분자들의 형태 변화, 특히 용액내의 염(salt)의 종류에 따라 분자의 형태변화가 어떻게 변화하는가를 고찰하였다.

試料

연구 대상인 중합체의 구조단위는 논문 I 에 수록되었으며, 본 실험에서 사용된 시료는 3:1 copolymer와 P-톨루엔술폰산칼륨(P-CH₃-SO-K⁺; K⁺)을 일정하여 혼합하여 용매에 묻혀가면서 여러농도의 용액 (C=0.05 g/dl ~ C=0.003125g/dl)을 만들었다. 그리고 염K⁺대신 C₄⁺와 R₄⁺를 혼합하여 같은 방법으로 시료를 만들었으며, 이때 염(K⁺, C₄⁺, R₄⁺)의 농도는 중합체 분자에 들어 있는 crown ether(CR) 농도의 3배가 되도록 유지하였다.

實驗結果 및 考察

시료에 입사되는 빛의 세기를 I₀, 산란각 θ에서 산란된 빛의 세기를 I_s라 하면, 이들의 비인 Rayleigh비는

$$R(\theta) = \frac{r^2 V I_s}{I_0} \quad (1)$$

이다. 여기서 r은 산란체에서 검출기까지 거리이며, 시료에 입사되는 빛의 편광과 산란각 θ에 따른 산란계적 V가 V=V₀sin θ 임을 고려하면 Rayleigh 비율의 역은

$$R^{-1}(\theta) = \frac{V_0 I_0}{r^2 I_s \sin \theta} = C \frac{1}{I_s \sin \theta} \quad (2)$$

로 표현된다(Tanford, 1961). 여기서 C = $\frac{V_0 I_0}{r^2}$ 으로서 일정한 값이다. 따라서 산란각 θ에 따른 산란

된 빛의 세기를 측정하므로써 R⁻¹(θ)를 계산할 수 있다. 그리고 이론적으로 계산된 형태인자 P(θ)(그림1)와 R(θ)와의 관계는

$$\frac{Kc}{R(\theta)} = \frac{1}{MP(\theta)} = \frac{1}{M} \left(1 + \frac{16\pi^2}{3\lambda^2} R_G^2 \sin^2 \theta / 2 \right) \quad (3)$$

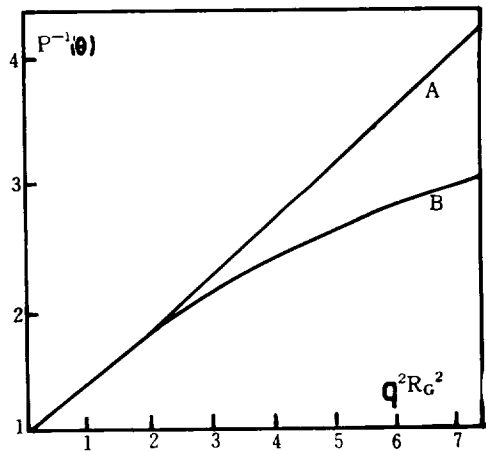


Fig. 1. P⁻¹(θ) as a function of q²R_G² for basic particle shapes. q = $\frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta/2)$. A=coil shape. B=rod shape. (Ref. Hugrin, 1972)

이다(Tanford, 1961; Hugrin, 1972) 여기서 M은 분자량 R_G는 분자의 회전반경, λ는 입사 빛의 파장을 나타낸다. 따라서 실험적으로 얻어진 R⁻¹(θ)을 sin²(θ/2)의 함수로 나타내면, θ값이 작은 영역의 기울기로 부터 회전반경R_G을 산출할 수 있고, θ값이 큰 영역에서 R⁻¹(θ)의 함수의 모양에 따라 분자형태를 추정할 수 있다.

Han(Han, 1984) 3:1 copolymer와 염(K⁺, C₄⁺, R₄⁺)과의 일정한 비로 혼합한 여러 농도별 용액의 점성도를 측정하였으며, 용액의 농도가 묽어짐에 따라 그림2와 같이 환산점성도가 증가하는 현상을 관측한 바 있다. 이런 현상이 중합체 분자의 형태 변화에 의해 나타나는 것인지를 알아보기 위해서 광산란 실험을 하였다.

실험결과 3:1 Copolymer-용액(C₄⁺/CR=3)에

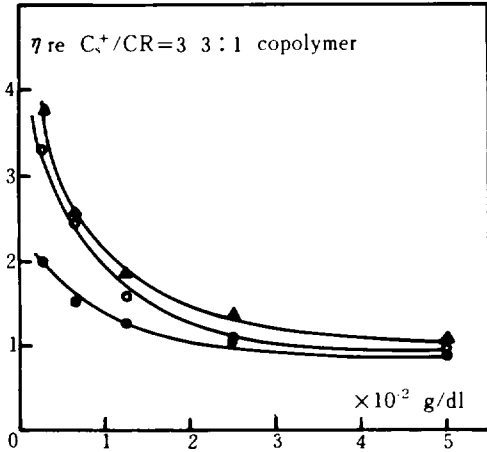


Fig. 2. Reduced viscosity of polymer solution. (\blacktriangle : $K^+/CR=3$, \circ : $C_s^+/CR=3$, \bullet : $R_b^+/CR=3$) (Ref. Han (1984))

대한 $R^{-1}(\theta)$ 의 도표가 그림3과 같다. 이는 논문 I에서 $K^+/CR=3$ 에 대한 실험 결과와 비슷한 현상을 보인다. 산란각 θ 가 작은 영역에서 $R^{-1}(\theta)$ 의 기울기로 부터 산출한 회전반경 R_G 값이 그림4이며, 이것은 Han의 실험결과인 농도가 묽어짐에 따라 환산점성도가 증가하는 현상(그림2)과 일치하고, 염의 종류에 따라 $K^+ > C_s^+ > R_b^+$ 이 순으로 더 급격히 증가하는 현상도 일치하고 있다.

또한 θ 가 큰 영역에서 $R^{-1}(\theta)$ 의 도표와 형태 인자 $P^{-1}(\theta)$ 의 도표(그림1)와 비교할 때 용액의 농도가 짙은 상태에서는 분자형태가 코일형이나 농도가 묽어짐에 따라 분자모형이 막대형으로 변하고 있음을 알 수 있다. 즉 농도가 묽어짐에 따라 고분자 화합물의 주사슬이 풀려 분자형태가 코일형에서 막대형으로 변하고 따라서 분자의 회전반경이 커지며 결과적으로 환산점성도가 증가한다고 볼 수 있다.

논문 I에서와 동일한 방법으로 농도가 짙은 상태($c=0.05g/dl$)에서 분자 모형이 구형(축비율 $f=a/b=1$, a =장축, b =단축)임을 가정하여 광산란 실험 결과로 부터 산출한 환산점성도(η_{re})와 점성도계로 측정된 환산점성도(η_{re})을 비교한 것이 표(1)~(3)과 그림5이다. 이로부터 두 실험결과가

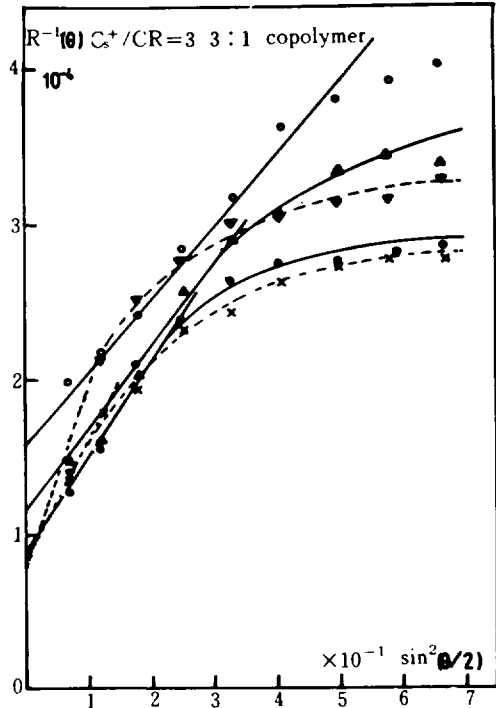


Fig. 3. $R^{-1}(\theta)$ as a function of $\sin^2(\theta/2)$ for solution 3:1 copolymer with $C_s^+/CR=3$. (\circ ; $c=0.05g/dl$, \blacktriangle ; $c=0.025g/dl$, \blacktriangle ; $c=0.0125g/dl$, \bullet ; $c=0.003125g/dl$)

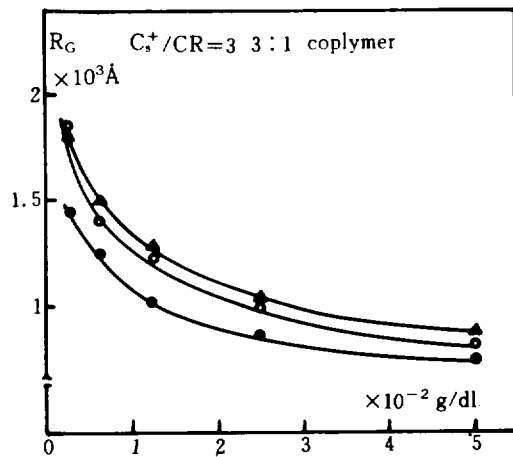


Fig. 4. Radius of gyration for solution 3:1 copolymer (\blacktriangle : $K^+/CR=3$, \circ : $C_s^+/CR=3$, \bullet : $R_b^+/CR=3$)

Table 1. Radius of gyration(R_G), axial ratio(f) and reduced viscosity for solution of 3:1 copolymer ($K^+/CR=3$)

| $C(g/dl)$ | $R_G^2 \times 10^{-10} cm^2$ | f | η'_{re} | η_{re} |
|-----------|------------------------------|-----|--------------|-------------|
| 0.05 | 0.77 | 1 | 1.16 | 1.06 |
| 0.025 | 1.12 | 2.2 | 1.44 | 1.31 |
| 0.0125 | 1.66 | 3.3 | 2.04 | 1.85 |
| 0.00625 | 2.26 | 4.4 | 2.68 | 2.57 |
| 0.003125 | 3.25 | 5.8 | 3.56 | 3.79 |

η'_{re} : Reduced viscosity calculated from light scattering data.

η_{re} : Reduced viscosity measured with viscometer.

Table 2. Radius of gyration(R_G), axial ratio(f) and reduced viscosity for solution of 3:1 copolymer ($C_s^+/CR=3$)

| $C(g/dl)$ | $R_G^2 \times 10^{-10} cm^2$ | f | η'_{re} | η_{re} |
|-----------|------------------------------|-----|--------------|-------------|
| 0.05 | 0.70 | 1 | 0.95 | 0.89 |
| 0.025 | 1.00 | 2.1 | 1.14 | 1.01 |
| 0.0125 | 1.50 | 3.4 | 1.71 | 1.48 |
| 0.00625 | 1.96 | 5.0 | 1.90 | 1.91 |
| 0.003125 | 3.37 | 6.3 | 2.70 | 3.38 |

Table 3. Radius of gyration(R_G), axial ratio (f) and reduced viscosity for solution of 3:1 copolymer($R_b^+/CR=3$)

| $C(g/dl)$ | $R_G^2 \times 10^{-10} cm^2$ | f | η'_{re} | η_{re} |
|-----------|------------------------------|-----|--------------|-------------|
| 0.05 | 0.66 | 1 | 0.93 | 0.91 |
| 0.025 | 0.76 | 1.5 | 0.96 | 1.04 |
| 0.0125 | 1.15 | 2.7 | 1.03 | 1.23 |
| 0.00625 | 1.55 | 3.5 | 1.67 | 1.52 |
| 0.003125 | 2.05 | 4.4 | 1.92 | 2.06 |

일치함을 알 수 있고, 농도가 묽어짐에 따라 축비율(f)이 커지고 있다는 사실로부터 분자형태가 코일형에서 막대형으로 변하고 있음을 다시 확인할 수 있다. 이러한 현상은 중합체 주사출중의 CR단위가 염(K^+ , C_s^+ , R_b^+)과 착물을 형성하여 일종의 polyelectrolyte를 형성하기 때문이라 해석할 수 있으며, 이 polyelectrolyte는 농도 변화에 따라 분

자형태가 변하는 사실은 이미 많이 보고 되어지고 있다. (Morawetz, 1975).

摘 要

연구 대상인 중합체 분자에 염(K^+ , C_s^+ , R_b^+)을 일정한 비로 혼합하여 묽은 용액에 대한 광산란

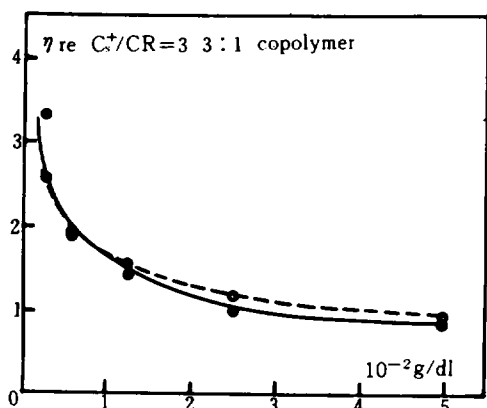


Fig. 5. Reduced viscosity calculated from light scattering data (dashed line) and measured with a viscometer (solid line) for solution of 3:1 copolymer ($C_s^+/CR=3$).

실험결과로부터

1) 산란각이 작은 영역에서 산출된 회전반경 (R_G)이 농도가 묽어질수록, 그리고 염의 종류에 따라서는 $K^+ > C_s^+ > R_b^+$ 순으로 증가하였다. 이는 Han이 측정한 환산점성도의 결과와 일치한다.

2) 산란각이 큰 영역에서 $R^{-1}(\theta)$ 의 함수와 형태인자 $P^{-1}(\theta)$ 함수를 비교할 때 농도가 짙은 상태에서는 분자 모형이 코일형이며, 농도가 묽어짐에 따라 막대형으로 변하고 있음을 추정할 수 있다.

3) 광산란 실험 결과로 산출된 환산점성도 값 (η_{re}')이 점성도계로 측정한 값 (η_{re})과 서로 잘 일치하며 농도가 묽어짐에 따라 분자의 축비율이 증가함을 알 수 있다. 이로부터 농도가 묽어짐에 따라 분자모양이 막대형으로 변하고 따라서 회전반경 (R_G)이 커지고, 그 결과로서 환산 점성도가 증가된다고 볼 수 있다.

參 考 文 獻

- Drifford, V. J., Trivant, P., etc., 1984, Light Scattering in Aqueous Solution of K-Carrageenan, *J. phys. Chem.* 88, 1414-1420.
- Han, H. S., 1984, M. S. thesis Korea uni.
- Hugrin, H. B., 1972, Light Scattering from polymer solution, Academic press London & New York.
- Kim, D. Ch., Lim, D. K., Jin, J. I., 1985, A Light Scattering Study on the Conformational Change of Macromolecules, *New Physics*, 25, 63-68.
- Lim, K. C., Fincher, C. R., etc., 1983, Rod-to-coil Transition of Conjugated Polymer in Solution, *phys. rev. lett.* 50, 1934-1937.
- Mahmood, R., Brisbin, D., etc., 1985, Light scattering Study of the Nematic twist constant near the Smectic-A transition, *phys. rev. lett.* 54, 1031-1034.
- Morawetz, H., 1975, Macromolecules in solution, John Wiley & Sons, Inc. New York, Chap. 7.
- Novotny, V. J., 1983, Temperature dependence of hydrodynamic dimensions of polystyrene in cyclohexane by quasielastic light scattering, *J. chem. phys.* 78, 183-189.
- Tanford, C., 1961, Physical Chemistry of Macromolecules, John Wiley & Sons, Inc., New York & London, chap. 5.
- Tanner, R. E., Herpin, B., Chen, S. M., 1982, Conformational change of protein sodium dodecylsulfate complex in solution: a study of dynamic light scattering, *J. chem. phys.* 76, 3866-3872.
- Zimm, B. H., 1948, Apparatus and Methods for measurement and interpretation of the angular variation of Light Scattering, *J. chem. phys.* 16, 1093-1116.