

고검화도의 폴리(비닐 알코올)/디메틸설폭사이드 용액에서의 점성도 특성과 탐침입자의 확산

엄효상 · 박일현[†]

금오공과대학교 고분자공학과

(2010년 4월 5일 접수, 2010년 4월 30일 수정, 2010년 5월 1일 채택)

Probe Diffusion and Viscosity Properties in Dimethyl Sulfoxide Solution of Poly(vinyl alcohol) with High Degree of Hydrolysis

Hyo Sang Eom and Il Hyun Park[†]

Department of Polymer Science and Engineering,

Kumoh National Institute of Technology, Gumi 730–701, Korea

(Received April 5, 2010; Revised April 30 2010; Accepted May 1, 2010)

초록: 고검화도(98%이상)의 폴리(비닐 알코올) (PVA)를 디메틸설폭사이드(DMSO) 용매에 녹인 뒤 PVA 준희박 용액 내에서 농도 $C \approx 0.14$ g/mL까지 점성도를 측정하였으며, 이 시스템을 매트릭스로 하여 폴리스티렌(PS) 라텍스 입자의 확산운동 지연을 동적 광산란법으로 조사하였다. PVA/DMSO계의 점성도를 고유점성도 $[\eta]$ 로 스케일된 환산농도 $C[\eta]$ 에 대하여 도시하였을 때 $C[\eta] > 2$ 에서는 분자량 의존성이 강하게 나타났으며, 그 원인은 PVA 용액 내에 존재하는 불균일 영역때문인 것으로 추정하였다. 그러나 매트릭스 내에서 탐침입자의 확산운동은 모든 측정농도에서 단일모드로 관찰되었고, 용액상 및 용매상에서의 확산계수의 비인 D/D_0 를 $C[\eta]$ 로 도시할 때 전체 농도 범위에서 분자량 의존성은 전혀 나타나지 않았으나 신장지수함수의 적용 한계는 $C[\eta] > 2.5$ 인 것으로 관찰되었다.

Abstract: Poly(vinyl alcohol) (PVA) with high degree of hydrolysis of above 98% was dissolved in dimethyl sulfoxide (DMSO), and the shear viscosity was measured up to $C \approx 0.14$ g/mL in the semi-dilute solution regime. Next, as probe particle, polystyrene (PS) latex was introduced into this matrix system and its delayed diffusion due to polymer concentration was investigated by means of dynamic light scattering. When the solution viscosity of PVA/DMSO was plotted against the reduced concentration $C[\eta]$, which is scaled by the intrinsic viscosity, the molecular weight dependence was strongly appeared at $C[\eta] > 2$. Some heterogeneties in polymer solution were considered as its source. Contrary, the diffusion of probe particle in the matrix solution was observed as a single mode motion at whole concentration range but its ratio of its diffusion coefficient at solution to that at solvent, D/D_0 , did not show any molecular weight dependence at all. However, the application limit of the stretched exponential function was disclosed at $C[\eta] > 2.5$.

Keywords: poly(vinyl alcohol), solution viscosity, semi-dilute, probe diffusion, dynamic light scattering.

서론

고분자 용액¹⁻¹⁸ 및 겔에서의¹⁹⁻²⁴ 고분자 입자 또는 단백질 등의 확산 문제는 수십년간 이론 및 실험적 연구가 계속 진행되어 온 주제이다. 이렇게 오랫동안 관심을 갖게 된 이유는 이 주제가 다양한 분야, 즉 산업적 및 학술적 응용과 깊은 관련이 있기 때문이며, 대표적 예로써 겔 크로마토그래피(gel permeation chromatography)에서 일어나는 고분자의 분리 과정을 포함하여,²⁵⁻²⁷ 최근에 많은 관심이 집중되는 약물전달의 기본 원리도²⁸⁻³¹ 위의 주제와 깊은 연관성이 있기 때

문이다.

특히, Phillies 등은 고분자 용액내에서의 입자 확산운동에 대한 많은 연구를 진행시켰는데 1985년에는 폴리에틸렌옥사이드(polyethylene oxide), 폴리아크릴산(polyacrylic acid) 등의 수용액에서 폴리스티렌 라텍스(polystyrene latex)의 입자 확산의 연구로부터,¹ 용액내에서의 입자의 자기확산(self-diffusion)에 대한 스케일된 stretched exponential function의 실험식의 개발,^{2,3} 상기의 수동력학적 스케일링 모델의 타당성 검토,⁵ 좋은 용매 조건 뿐만 아니라 Flory Θ 조건의 고분자 용액에서의 탐침입자의 확산을 조사하였으며,⁶ 1996년에는 Ngai와 함께 탐침입자를 통한 용액내에서의 고분자 사슬의 동력학을 커플링 모델로 분석하였다.¹⁰ 2000년대에 들어와서는 Dunstan

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: ilhyun@kumoh.ac.kr

등이 중성 고분자 용액 대신에 전해질 고분자용액에서의 탐침입자의 확산을 연구하였으며,^{13,14} 이 고분자 전해질 용액에 첨가된 염의 농도 변화가 탐침입자 확산에 어떻게 영향을 미치는지에 대해서는 Jena와¹⁵ Sohn 등이¹⁷ 조사 연구하였다.

고분자와 상호작용하는 입자의 확산 문제를 다루기 위하여 현재 다양한 실험기법이 사용되고 있다. 전통적인 동적 광산란법(dynamic light scattering)을¹⁷ 포함하여 형광 광표백 회복기법(fluorescence photobleaching recovery)¹⁷ 또는 형광 상관도 분광법(fluorescence correlation spectroscopy)¹⁸ 등을 이용하여 탐침입자의 확산계수를 측정할 수도 있으나, 형광법의 경우에 조사 대상 입자가 형광 특성을 지니고 있어야만 하겠다. 위와 같은 방법으로 측정된 입자의 확산계수 D 와 입자의 반지름 R 사이에는 아래의 Stokes-Einstein 식을 통하여 연관되어 있다. 이때, 식 (1)에서 η 는 일반적으로 용액의 점성도이나 특히 희박용액(dilute solution) 계에서는 용매의 점성도인 η_0 로 대체된다.

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R} \quad (\text{Stokes-Einstein eqn.}) \quad (1)$$

Phillies 등의 현상학적인 척도이론(phenomenological scaling law)에 따르면 고분자 용액 내에서 탐침입자의 확산운동은 아래와 같은 신장지수함수(stretched exponential function)로 기술할 수 있다고 잘 알려져 있으며, 이에 대한 많은 실험 결과를 통하여 분자량 M , 용액의 농도 C , 입자의 반지름 R 에 대한 지수 값들은 $\gamma=0.8\pm 0.1$, $\nu=0.6\sim 1.0$, $\delta=-0.1\sim 0$ 정도라고 보고되었다.^{1,2}

$$D/D_0 = \exp(-aM^\gamma C^\nu R^\delta) \quad (2)$$

현재까지 많은 연구가 진행된 시스템의 대부분은 고분자의 수용액 상에서 탐침입자의 거동을 동적 광산란법으로 실험하는 것이었다. 그러나 이 시스템의 문제점은 사용된 물의 낮은 굴절률 때문에 매트릭스용 고분자 사슬 자체의 산란광의 세기가 상당히 크므로, 실제 측정 시에는 탐침입자의 산란광과 사슬 자체의 산란광이 서로 혼합되어 확산 문제를 복잡하게 만들 수도 있다. 이 문제를 피하려고 탐침입자의 양을 과량 넣을 경우에는 다중산란(multiple scattering) 문제가 대두될 가능성도 있다. 따라서, 본 연구에서는 폴리(비닐 알코올)/디메틸 설펍사이드(poly(vinyl alcohol)/dimethyl sulfoxide, PVA/DMSO) 계에서 폴리스티렌(polystyrene: PS) 라텍스(latex) 입자의 확산운동을 측정하고자 한다. 이 시스템이 선정된 이유는 이 시스템은 다른 시스템에 비하여 여러 가지 장점을 갖고 있다. 본 연구에서는 물보다 굴절률은 크지만 극성은 물보다 약한 DMSO를 용매로 사용함으로써 PVA도 쉽게 녹일 수 있을 뿐만 아니라, 물과 완전 혼합도 가능하여 극소량의 PS 라텍스 입자도 쉽게 용매 내에서 분산시킬 수 있었고, DMSO에서 PVA 사슬의 산란광 세기를 수용액상에서의 세기의 대략 1/10 수준까지 낮출 수 있어 소량의 PS 라텍스 입자 투입만으로도 실험이 가능하다는 장점이 있었다. 또한, 낮은 극성 때문에 PVA과 DMSO, 또는 라텍스 입자와 DMSO간의 상호 작용도 낮출 수 있어 탐침입자의 확산문제가 보다 간단한 문제로 변환되어 데이터 해석도 용이하게 처리 가능하다는 것이 커다란 장점이다. 전체적으로 본 논문에서는 비수용액계 매트릭스로서 PVA/DMSO 계에서의 점성도의 스케

일링 문제와 신장지수함수(stretched exponential function)를 통한 탐침입자의 확산운동 해석 등을 중점적으로 토의할 예정이다.

실 험

시약 및 재료. 본 실험에 사용된 고검화도(98% 이상)의 4 종류 폴리(비닐 알코올)(poly(vinyl alcohol):PVA)은 모두 Aldrich에서 구입하여 사용하였으며 이들의 분자량 범위는 17000 g/mol에서 120000 g/mol에 걸쳐 있고, 이 시료들에 대한 자세한 분자 특성분석은 Table 1에 기록하였다. 여기서 기록된 분자량은 본 실험실의 광산란 기기로 직접 측정된 무게평균 분자량 값을 알려준다. 실험에 사용된 디메틸 설펍사이드(dimethyl sulfoxide: DMSO) 용매도 Aldrich(No. 34869)에서 구입하였으며 추가적인 정제없이 바로 사용하였다. 탐침입자로 사용된 직경 100 nm(No. 3100A), 200 nm(No. 3200A)의 폴리스티렌(PS) 라텍스는 Duke Scientific으로부터 구입하였고, PVA 매트릭스 용액 내에서 이들 탐침입자의 농도는 대략 $\sim 2 \times 10^{-5}$ g/mL로 유지하였으며, 분석에 필요한 이들의 정확한 직경은 동적 광산란법으로 별도로 측정된 뒤 사용하였다.

정적 광산란. 광산란의 광원으로 Ar 이온 레이저로 514 nm 파장이 사용되었고, 실험실에서 자체 제작한 자동 고니오미터(goniometer)를 이용하여 정적 산란광의 세기를 측정된 뒤 Zimm plot을 사용하여 무게평균 분자량을 구하였다. 겹침농도 이상의 광산란용 PVA/DMSO 용액시료 제조시에는 pore 사이즈 0.5 μm (혹은 1 μm) 멤브레인 filter에 의한 단 한번의 필터 과정만으로도 깨끗한 시료를 얻을 수 있었고, 또한 필터 과정에서 걸려 제거되는 고분자 양도 실험적으로 조사한 결과 거의 무시할 수 있을 정도였으나 분자량 측정용 PVA/water 시료에서의 먼지 제거는 다음과 같이 보다 세심한 과정을 거쳐 제조하였음을 밝혀둔다. 진한 농도의 모액(mother solution)에서 원하는 농도로 희석한 뒤 열처리 과정없이 곧바로 pore 사이즈인 0.2 μm 멤브레인 필터가 장착된 연속순환 필터시스템으로 분당 2~3 mL 속도로 대략 20분간 필터할 경우에는(즉 하나의 시료를 대략 20분 정도 필터한 효과에 해당함), 상당량의 PVA 고분자가 필터에 걸려 농도 변화가 발생한다는 사실이 관찰되었기에 이 효과를 방지하기 위하여 첫단계로 묽힌 용액을 80 $^{\circ}\text{C}$ 이상의 오븐에서 1시간 이상의 열처리를 통해 준희박 용액에서 형성된 얼힘, 뭉침 등을 완전히 풀리게 하였고, 두번째로 pore 사이즈도 2배 확대된 0.5 μm 멤브레인 필터를 장착시킨 연속순환 필터시스템을 사용하였다더니 농도 변화없이 깨끗한 시료를 얻을 수 있었다. 참고로 매트릭스로서 사용된 PVA/DMSO계에서의 농도에 따른 굴절률 증가율인 dn/dc 는 25 $^{\circ}\text{C}$ 해당 파장에서 0.053 mL/g으로 얻어졌으며, 이는 PVA/water 시스템의 dn/dc 값인 0.168 mL/g의 32% 수준으로 산란광의 세기의 비는 대략 1/10($\approx 0.322/1$)²)

Table 1. Characteristic Molecular Properties of Poly(vinyl alcohol) Samples

Sample code	Molecular weight M_w (g/mol)	Intrinsic viscosity $[\eta]$ (mL/g)	Hydrodynamic radius R_h (nm)	Degree of hydrolysis	Aldrich catalog no.
AH	120000	237	14.2	99%	363065
BH	88000	179	12.1	98%	363154
MH	31000	94.9	6.79	99%	363138
LH	17000	53.5	4.70	98%	348406

에 해당된다.

동적 광산란. 산란광세기의 시간상관함수(time correlation function: TCF)인 $g^{(2)}(\tau) = \langle I(t)I(t+\tau) \rangle$ 는 Brookhaven사의 BI-2000AT 디지털 시간상관기기(digital time correlation)를 이용하여 측정하였고, 이를 전기장의 시간상관함수인 $g^{(1)}(\tau) = \langle E(t)E(t+\tau) \rangle$ 로 변환시키면 식 (3)에서 보여주는 것처럼 많은 지수함수들의 합으로 나타낼 수 있으며, 이때 특성선폭(characteristic linewidth) Γ 의 분포도인 $G(\Gamma)$ 는 CONTIN 또는 NNLS(non-negatively constrained least square) 분석법을 사용하여 구할 수 있다. 일반적으로 분자량 분포도가 좁을 경우(보통 $M_w/M_n \leq 2$)에 평균특성선폭 $\langle \Gamma \rangle$ 은 보다 간단한 cumulant 방법을 통하여 구한 뒤 $\langle \Gamma \rangle$ 를 q^2 에 대하여 도식하면 식 (4)를 이용하여 확산계수 D 를 계산할 수 있었다. 묽은 용액에서는 확산계수 D 로부터 Stokes-Einstein 식 (1)을 이용하여 동력학적 유효반경 R_H 를 구할 수 있다.

$$g^{(1)}(\tau) = \sum_i G(\Gamma_i) \exp(-\Gamma_i \tau) \quad (3)$$

$$D = \langle \Gamma \rangle / q^2 \quad (4)$$

점성도 측정. 용액의 점성도는 cone-and-plate 타입의 Brook-field 점도계(Model LVDV-II+PCP)로 최대한 낮은 shear rate (보통 $5 \sim 20 \text{ sec}^{-1}$ 영역)에서 측정하였으며 농도가 매우 묽은 용액의 경우에는 모세관 점도계로도 점성도를 측정하여 보완하였다. 또한 시료의 고유점성도(intrinsic viscosity: $[\eta]$)는 모세관 점도계를 이용하여 측정된 용액의 점성도를 아래와 같이 대수점성도(inherent viscosity: $\eta_{inh} = \ln(\eta/\eta_0)/C$)로 변환시킨 뒤 Kraemer 식을 이용하여 얻어졌다. 식 (5)에서 k_K 는 Kraemer 계수를 의미한다.

$$\eta_{inh} = [\eta] - k_K [\eta]^2 C + \dots \quad (\text{Kraemer eqn.}) \quad (5)$$

결과 및 토론

특성물성과 분자량과의 관계식. Figure 1에서는 4 종류의 PVA 시

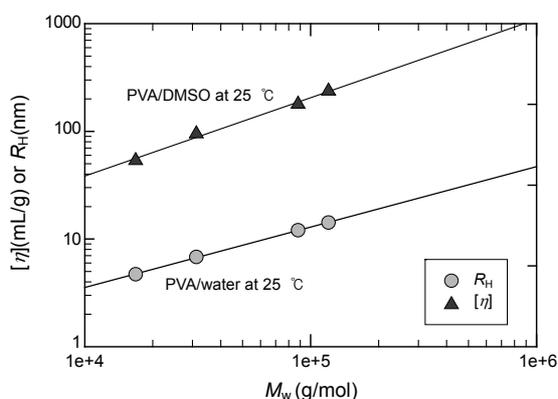


Figure 1. Log-log plots of the intrinsic viscosity and the hydrodynamic radius, R_H against the weight average M_w in two different solvent systems of poly(vinyl alcohol) (PVA) at 25 °C. The R_H was measured at aqueous solution instead of dimethyl sulfoxide (DMSO) due to its weak scattering intensity.

료에 대하여 분자량에 대하여 고유점성도와 동력학적 유효반경 (effective hydrodynamic radius) R_H 를 도식한 것으로써 이들 사이의 관계식을 구하여 보면 다음과 같다.

$$[\eta] = 4.72 \times 10^{-2} M_w^{0.73} \quad (\text{unit: mL/g}) \quad (\text{Mark-Houwink eqn}) \quad (6)$$

$$R_H = 2.01 \times 10^{-2} M_w^{0.56} \quad (\text{unit: nm}) \quad (7)$$

앞의 두 관계식에서 지수 0.73과 0.56은 본 실험에 사용된 DMSO 용매 및 물이 PVA에 대하여 상당히 좋은 용매임을 알 수 있었고, 사슬 크기로서 회전반경 R_G 에 대한 분자량과의 관계식은 일부 시료의 분자량이 R_G 를 측정하기에는 너무 작아 이론적 관계식인 $R_G/R_H = 1.53$ 을³² 이용하여 아래와 같이 얻었다.

$$R_G \approx 3.08 \times 10^{-2} M_w^{0.56} \quad (\text{unit: nm}) \quad (8)$$

PVA/DMSO 시스템의 점성도. 본 연구에 사용된 낮은 분자량의 LH 시료에서도 얽힘(entanglement) 현상을 일으킬 수 있는지를 먼저 조사하여 보았다. PVA 고분자에서 얽힘 현상을 발생시키기 위한 임계분자량(critical molecular weight) M_c 는 $M_c \approx 30 C_\infty M_0$ 식으로부터 예측 가능하다.³³ 여기서, C_∞ 와 M_0 는 각각 PVA의 특성비(characteristic ratio: $C_\infty \approx 8.4$)와³⁴ 반복 단위체의 분자량($M_0 = 44 \text{ g/mol}$)을 의미하며, 위의 값들을 사용하여 임계분자량 M_c 를 계산하여 본 결과 $M_c = 11000 \text{ g/mol}$ 로 얻어졌다. 따라서, LH의 분자량도 M_c 보다 약 70% 이상 크므로 본 연구에 사용된 모든 시료들은 $C > C^*$ 조건만 만족되면 충분히 얽힘 현상이 만들 수 있다는 사실을 확인하였다.

Figure 2에서는 본 실험에서 매트릭스로 사용될 PVA/DMSO 시스템에서의 비점성도(specific viscosity: $\eta_{sp} = (\eta/\eta_0 - 1)$)가 농도 및 분자량에 따라 어떻게 변화하는지를 보여 주는 그림이다. 참고로 본 논문에서는 겹침농도(overlapping concentration) C^* 를 고유점성도의 역수($1/[\eta]$)로 정의하였으며, 농도에 $[\eta]$ 를 곱하여 환산농도 $C[\eta]$ 로 변환시킬 경우 분자량이 서로 다른 고분자 용액의 비점성도 값들은 하나의 Martin,³⁵ 또는 하나의 Kulicke-Keniewske 식으

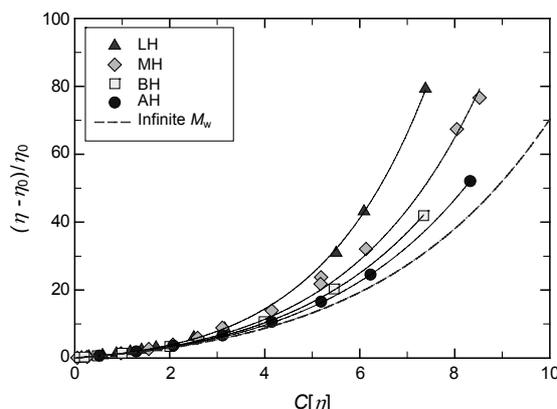


Figure 2. Plot of the specific viscosity, $(\eta - \eta_0)/\eta_0$ as a function of reduced concentration $C[\eta]$. Here the dashed line represents the calculated Martin equation of $k=0.195$ as shown at Figure 4.

로^{36,37} 기술할 수 있다고 잘 알려져 있다.

$$\eta_{sp} = C[\eta] \exp(k' C[\eta]) \quad (\text{Martin eqn.}) \quad (9)$$

$$\eta_{sp} = C[\eta] + a(C[\eta])^2 + b(C[\eta])^{3/2} \quad (\text{Kulicke-Keniewske eqn.}) \quad (10)$$

그러나, Figure 2에서 농도 $C[\eta] \leq 2$ 영역의 데이터들은 서로 좋은 겹침을 보여주므로 위에서 언급한 식으로 기술이 가능하겠지만 $C[\eta] > 2$ 이상의 영역에서는 η_{sp} 데이터들이 서로 겹치지 않고 분자량이 작을수록 더 높은 점성도를 나타내고 있다. 이렇게 분자량의 존성이 완전히 사라지지 않고 잔존하므로 모든 비점성도 데이터를 단 하나의 Martin 식(또는 하나의 Kulicke-Keniewske 식)으로 기술할 수는 없었다. 일반적으로 문헌에 보고된 바에 의하면 폴리스티렌(PS), 폴리사카라이드(polysaccharide) 고분자 용액의 경우에 농도를 환산농도(reduced concentration) C/C^* (또는 $C[\eta]$)로 변환시킬 경우 서로 다른 분자량의 고분자 용액의 비점성도들이 적어도 $C/C^* \approx 10$ 영역까지는 모두 하나의 마스터 곡선 상에 놓인다는^{7,37} 사실과 비교해 볼 때 Figure 2에서의 PVA 점성도 거동은 매우 특이함을 알 수 있었다.

이와 같이 환산농도 조건하에서 분자량이 작은 시료에서 더 큰 점성도 값을 가질 수 있는 원인에 대하여 우선 고려해 볼 만한 사항들로 (i) 시료의 다분산성 또는 검화도 차이, (ii) 점성도 측정에서 shear rate 문제, (iii) 고검화도의 PVA 용액상에서 나타날 수 있는 커다란 규모의 불균일성(heterogeneities)에 의한 문제 등을 거론할 수 있겠다. 시료의 다분산성을 동적 광산란으로 조사하여 본 결과 시료간의 뚜렷한 차이가 없고 대략 모든 시료의 다분산성 지수도 $M_w/M_n \approx 2$ 정도에 해당되어 다분산성은 원인에서 제외되었다. 시료의 검화도 측면에서도 시료가 모두 98% 이상의 고검화도의 시료로서 검화도 1~2% 차이가 용액의 점성도를 분자량에 따라 체계적으로 변화시키는 것으로 볼 수는 없었고, 둘째로 모든 점성도는 Newtonian 영역에서 측정하였기에 이것 또한 배제할 수 밖에 없었다.

마지막 고려사항인 불균일성은 Park 등에 의하여 이미 보고된 바 있으며,³⁸ 고검화도 PVA 수용액 계에서 농도가 높아질수록 용액 상에 커다란 불균일 영역이 발생한다는 것이며 현재로 점성도의 특이성을 설명할 수 있는 가장 합리적인 관점으로 여겨진다. 즉 이 논문에 의하면,³⁸ 고검화도 PVA 수용액계의 높은 농도 영역대(1.09%~8.24%)에서 동적광산란으로 측정된 고분자 사슬의 확산운동은 느린 모드와 빠른 모드의 운동이 동시에 관찰되며 이때 느린 모드(slow mode) 운동이 단순히 환산농도에만 의존하는 큰 스케일의 느린 농도요동(concentration fluctuation)이 아니라는 점이다.

문헌에 의하면 PVA 시료가 비록 atactic이지만 검화도가 98% 이상에서는 사슬 내에서 국부적으로 isotactic의 배열을 가질 확률이 상당한 값에 이른다는 점이다. PVA 수용액계에서 이러한 불균일 영역 생성의 근본 원인에 대한 구체적 증거는 다음과 같다. Overall의 PVA NMR 분석에 따르면³⁹ atactic PVA 시료 내에서도 -OH기가 연속적으로 4번 메소(meso:m)의 입체규칙성을 갖는 mmmm의 배열의 확률이 약 8% 정도일 것으로 추정하였으며 이 정도의 확률이면 입체 배열 mmmm들 사이의 강력한 인력에 의하여 충분히 불균일성을 만들 수 있을 것으로 보고되었다.³⁸ 현재 우리의 논점은 이러한 입체규

칙성에 기인된 불균일성은 용액의 점성도를 추가로 더 높여 분자량의 존성을 유발할 수 있다고 가정하는 것이다. 즉, 현재 우리가 다루고 있는 두 종류의 농도 스케일 중에서 첫째로 무단위의 환산농도는 불균일 영역의 크기를 주로 결정하고, 둘째로 고분자의 절대 농도(단위: g/mL)는 단위 부피당 존재하는 불균일 영역의 개수를 결정한다고 가정하면, 같은 $C[\eta]$ 조건에서 분자량이 높은 시료보다 분자량이 낮은 시료에서 고분자 농도가 당연히 더 높으므로 Figure 2에서 보듯이 AH, BH, MH, LH의 순서대로 점성도가 높게 얻어지게 되어 스케일링 이론(scaling theory)으로부터 벗어나는 현상으로 나타나는 것이다.

그러므로, 본 실험에서 사용된 DMSO 용매에서도 상기의 mmmm 입체배열에 따른 균일성이 PVA/DMSO 계에서도 존재해야 하므로 이에 대한 실험적 확증이 필요하겠다. 따라서, 분자량이 가장 작은 시료 LH와 분자량이 가장 큰 시료 AH를 선정한 뒤, 환산농도 $C[\eta] \approx 6$ 되도록 AH 시료는 2.5×10^{-2} g/mL, LH 시료는 1.1×10^{-1} g/mL의 탐침입자가 없는 매트릭스만의 용액을 만든 뒤 동적 광산란으로 시간 상관함수(TCF)를 조사하여 보았다. 앞에서 언급한 바와 같이 PVA/DMSO 시스템 자체의 산란광 세기는 매우 약하여 레이저 파워를 높였고 75° 산란각도에서 깨끗한 TCF를 위한 누적시간도 100분 이상으로 하여 Figure 3에서 보여 주는 것과 같은 전기장 세기의 시간 상관함수인 $g^{(1)}(\tau)$ 를 얻었다. Figure 3에서 AH와 LH 시료 모두가 빠른 모드와 느린 모드를 동시에 갖는 것으로 나타났으며, 이러한 TCF의 패턴은 참고문헌 38의 PVA 수용액계에서의 패턴과 거의 비슷하게 얻어졌다.

Figure 3에서 주목할 것은 같은 환산농도 조건에서 얻은 두 시료의 TCF에서 느린 모드의 상대적 세기가 분자량이 작은 LH 시료에서 오히려 더 크다는 것이다. 이러한 사실은 앞의 가정과 좋은 일치를 보여 주고 있다. 두 시료의 $G(D)$ 분포도를 보다 정밀히 분석하기 위하여 각각의 TCF들을 NNLS 프로그램을 이용하여 분석한 뒤 Figure 3의 삽입그림에서 보여 주었으며, 분포도의 x 축으로써 특성 선폭 Γ 대신 이해하기 쉬운 확산계수 $D(=\Gamma^2/q^2)$ 를 사용하였음을 밝혀 둔다. 이 두 시료의 확산계수 분포도로부터 빠른 모드와 느린 모

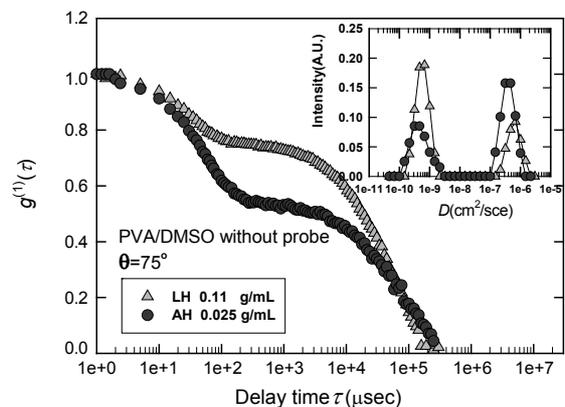


Figure 3. Time correlation functions(TCF) of two PVA-AH/DMSO and PVA-LH/DMSO solutions without PS latex at the condition of reduced concentration $C[\eta] \approx 6$. The diffusion coefficient distribution $G(D)$ in the inserted graph was calculated from each TCF by NNLS program.

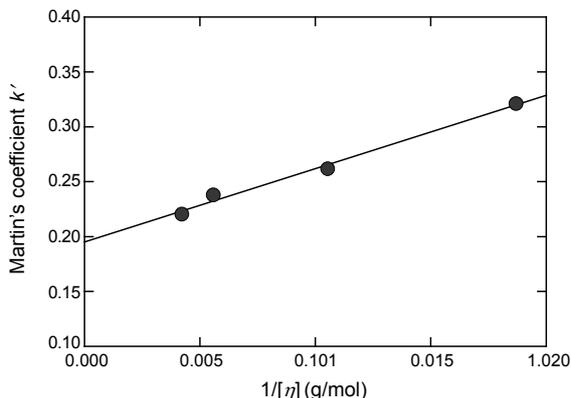


Figure 4. Plot of the Martin's coefficient k' against the reciprocal intrinsic viscosity. The y-intercept of $k'=0.195$ can be interpreted as its value at the infinite molecular weight.

드 확산운동의 위치를 서로 비교해 보면 빠른 모드나 느린 모드에서 항상 LH 시료가 AH 시료보다 약간 더 큰 확산계수를 보여주나 느린 확산 모드의 경우 그 차이는 매우 적어 거의 겹치는 것으로 나타났다. 여기서 가장 주목해야할 점은 전체 면적 가운데 느린 모드가 차지하는 면적의 비율은 LH의 경우 68%, AH는 약 40%에 해당한다는 것을 계산을 통하여 알았고, 이러한 근거로부터 단위 부피당 존재하는 불균일 영역의 개수는 산란광 상대적 세기(즉 면적의 값)로부터 분자량이 작은 LH가 AH보다 68:40의 비율로 더 많이 존재한다는 것을 알 수 있었다. 따라서, 불균일 영역의 수밀도(number density)가 커질수록 결국 PVA 용액의 점성도에 추가적인 증가 효과를 유발하며 이것은 불균일 영역 개수는 고분자의 분자량에 무관하고 단지 고분자 농도에만 연관되어 있다는 것을 의미하므로, Figure 2에서 얻어진 점성도의 특성을 합리적으로 설명할 수 있었다.

비점성도 η_{sp} 를 스케일된 농도 $C[\eta]$ 의 함수로 기술하는 두 개의 식들 중에서 Kulicke-Keniewske식은 3개의 fitting 파라미터를 요구하지만 Martin 식은 단지 1개의 fitting 파라미터 k' 를 요구하므로 간단한 Martin식을 우선 사용하여 개개 시료의 비점성도를 분석하여 보았다. 수학적 fitting을 통해 얻어진 Martin식들은 Figure 2에서는 실선으로 표시하였으며 그 결과 1개의 파라미터를 갖는 Martin 식으로도 비점성도 값을 충분히 기술할 수 있다는 것을 보여주었다. 이렇게 얻은 Martin식의 계수 k' 를 각 시료의 고유점성도의 역수에 대하여 도시하여 본 것이 Figure 4이다. 이 그래프의 y축 절편으로부터 $k'=0.195$ 를 얻을 수 있었으며 이 값은 분자량이 무한대에서의 k' 값으로써, 분자량이 크면 클수록 겹침 농도는 더욱 더 작아지는 사실을 고려하면 $k'=0.195$ 는 실질적으로 불균일성 효과 중에서 분자량의존성이 완전 배제된 이상(ideal) 조건에서의 k' 값을 의미한다. 따라서, $k'=0.195$ 이 도입된 식 (11)은 불균일성에 기인된 점성도 추가 증가분이 전혀 없는 가상적인 PVA/DMSO계의 비점성도 (specific viscosity)의 Martin 식으로 Figure 2에서는 점선으로 보여 주었다.

$$\eta_{sp} = C[\eta] \exp(0.195C[\eta])$$

(for the imaginary system of no heterogeneities) (11)

새로운 농도파라미터의 제안. 앞에서 언급한 바와 같이 고검화도

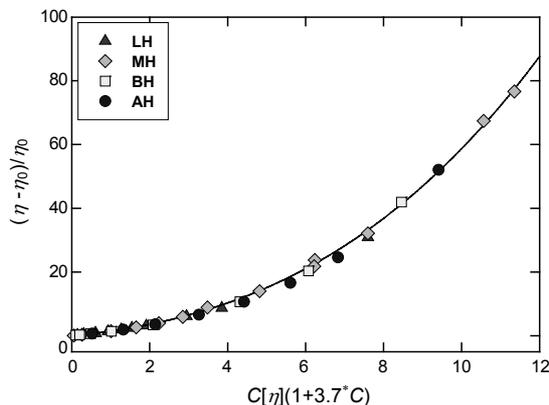


Figure 5. Plot of the specific viscosity, $(\eta - \eta_0)/\eta_0$ as a function of modified reduced concentration $C[\eta] (1+3.7C)$.

PVA 용액에서의 점성도에는 (i)일반 스케일링 이론으로 예측되는 점성도 증가와 (ii)추가적으로 입체규칙성에 기인된 불균일 영역에 의한 점성도 증가분인 두 부분이 존재하며, 이때 불균일 영역의 개수는 단위부피당에 존재하는 폴리머 농도 C 에 직접 연관되어 있다는 것을 알았다. 여기서 직접 연관된 가장 간단한 수학적식은 정비례 함수이므로 추가적으로 얻어지는 점성도 기여분을 포함할 수 있는 새로운 농도 파라미터로써 $C[\eta] + k''C^2[\eta] (=C[\eta] (1+k''C))$ 를 제안하면 비점성도는 아래와 같은 함수로 기술된다.

$$\eta_{sp} = f(C[\eta] + k''C^2[\eta]) \tag{12}$$

위의 새로 제안된 농도파라미터에서 환산농도 부분인 $C[\eta]$ 를 묶어내면 $(1+k''C)$ 항 안에 들어 있는 $k''C$ 는 불균일 영역에 기인된 점성도 증가 보정항으로 해석이 가능하다. 즉, $k''C \ll 1$ 경우는 농도가 충분히 묶어서 불균일성이 나타나지 않는 것을 의미하나 반대로 $k''C \geq 1$ 일 경우에는 불균일성 효과가 점성도에 본격적으로 미치기 시작하는 것으로 볼 수 있다. 본 실험에서 fitting 과정을 통해 최적 값으로 $k''=3.7$ mL/g이 얻어졌고, 이를 포함하는 새로운 농도 파라미터로 비점성도를 다시 도시하여 본 것이 Figure 5이다. 예측대로 모든 비점성도 데이터들은 하나의 마스터 곡선 위에 올라올 수 있었다. 그 의미는 입체규칙성에 기인된 불균일 영역 개수는 분자량에 무관하고 단지 농도에만 정비례함을 실험적으로 보여주고 있는 것이다.

탐침입자의 크기와 매트릭스 계의 상관거리. 탐침입자가 매트릭스 고분자 용액 내에서 확산운동을 할 때 입자 크기 R 과 용액의 상관거리(correlation length) ξ 사이의 비 값은 중요한 물리적 의미를 갖는다. 만약 $R \ll \xi$ 일 경우, 입자는 고분자 사슬의 존재를 거의 못 느끼며 단순히 용매의 점성도 속에서 운동하는 것으로 볼 수 있으며 반대로 $R \gg \xi$ 경우에는, 입자는 용액의 점성도를 느끼면서 운동할 것이다. 이때 겹침 농도(overlapping concentration) C^* 이상에서 상호 인접한 두 개의 얽힘(entanglement point)간의 거리인 상관거리 ξ 는 좋은 용매 조건에서 $\xi = R_G(C/C^*)^{-3/4}$ 로도 주어지나, 실제로 앞에서 언급한 바와 같이 $C[\eta]=6$ 에서 얻어진 빠른 모드의 z-평균 확산계수로부터 상관거리를 식 (1)을 이용하여 계산해 보았더니 AH는 2.6 nm로, LH는 1.8 nm로 얻어졌다. 이러한 상관거리와

가장 작은 탐침입자의 반지름(50 nm)과 비교하면 입자 크기가 상관 거리의 20배 이상 되어, 입자가 느끼는 점성도는 용매의 점성도보다는 용액의 점성도에 보다 가까울 것으로 예측된다.

탐침입자의 단일 모드의 확산. 본 연구 시스템에서는 PVA가 극성의 -OH기를 갖고 있지만, 용매 DMSO의 극성은 물보다 약하고, 굴절률은 고분자 PVA와 상당히 비슷하므로 PVA 사슬 자체의 산란광의 세기는 물론 고분자 사슬과 용매간의 상호작용도 수용액과 비교시 대폭 낮출 수 있었다. 이러한 실험 조건 때문에 기인하였는지는 아직 명확하게 밝혀내지는 못하였으나 탐침입자는 매트릭스 내에서 단순 확산운동을 하는 것으로 밝혀졌다. 즉, Figure 6에서는 분자량이 가장 큰 PVA 시료인 AH의 2.2×10^{-2} g/mL 농도 조건하에서 서로 다른 산란각도에서 얻어낸 탐침입자 산란광의 TCF인 $g^{(1)}(\tau)$ 를 산란 벡터로 스케일된 지연시간인 $q^2 \tau$ 에 대하여 도시한 것이다. 5개의 서로 다른 산란각도에서 얻은 상관함수가 완전히 일치함으로써 $\langle I \rangle$ 가 q^2 에 정비례함을 보여주고 있고, Figure 6의 삽입그림에서도 이러한 관계를 재차 증명하고 있다.

Figure 7에서는 시료 AH의 농도를 2.2×10^{-3} g/mL부터 $2.64 \times$

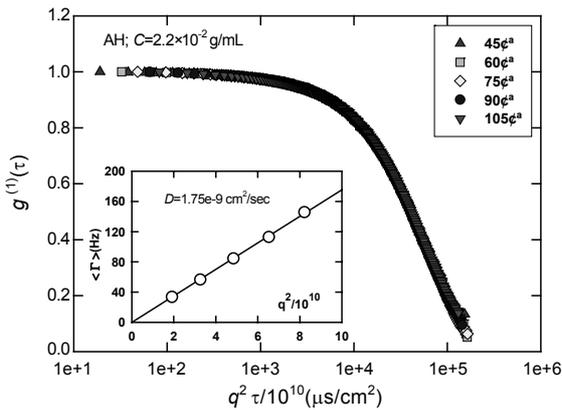


Figure 6. Plots of time correlation functions of PS latex probe versus the scaled delay time $q^2 \tau$ at various scattering angles. These TCF's were measured in the PVA-AH matrix solution of $C=2.2 \times 10^{-2}$ g/mL.

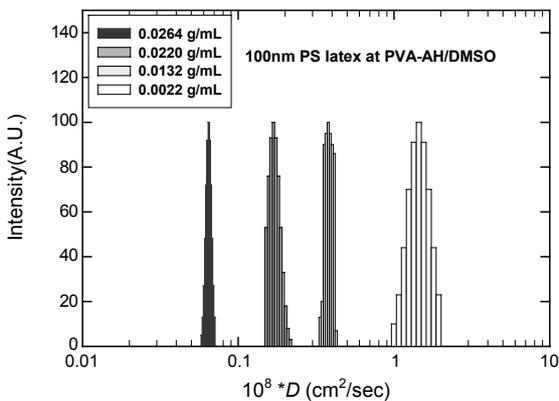


Figure 7. Diffusion coefficient distributions of PS latex probe at various PVA concentrations in PVA-AH/DMSO matrix system. Even at the highest concentration, there exists only one single mode at each distribution.

10^{-2} g/mL로 10배 이상 증가시킬 때, 평균 확산계수는 대략 20배 이상 느려짐에도 불구하고 확산계수 분포도인 $G(D)$ 는 단일분포를 그대로 유지하고 있었다. 이 분포도로서 계산된 확산계수 값과 Figure 6의 삽입그림에서 얻어진 확산계수와 실험적 오차인 1%이내에서 일치하여 실제 실험 분석에서는 모든 농도영역에서 단일 모드 운동을 나타내므로 $\langle I \rangle$ 값은 복잡한 과정의 NNLS 분석 대신에 단순한 cumulant법으로 얻었음을 밝혀준다. 문헌에 의하면 탐침입자의 확산운동은 일부 전해질 고분자(polyelectrolyte)의 수용액계에서는 1×10^{-5} g/mL의 매우 낮은 매트릭스 고분자 농도에서부터 탐침입자의 두 종류의 확산운동, 즉 빠른 모드와 느린 모드 모두 관찰된다는 보고도 있으나,¹⁴ Miller 등에 따르면⁷ 폴리스티렌(PS)의 비수용액계(non-aqueous solution)에서는 탐침입자의 단일 모드 운동이 관찰되어 시스템마다 서로 다른 특성을 보이는 것으로 여겨진다.

신장지수함수에 의한 D/D_0 분석. 고분자 용액 상에서의 탐침입자의 확산계수 D 와 용매인 DMSO에서의 확산계수 D_0 의 비 값인 환산확산계수 D/D_0 를 농도에 대하여 도시한 것이 Figure 8이다. 이 그림에서 보여주듯이 같은 분자량에서는 농도가 클수록 이 비 값이 작아지고, 같은 농도 조건에서는 매트릭스용 고분자의 분자량이 커질수록 D/D_0 값이 급격히 감소되는 현상을 뚜렷이 볼 수 있었다. 이러한 분자량 의존성을 제거시키려고 단순 농도 대신 환산농도 $C[\eta]$ 로 도시한 것이 Figure 8의 삽입그림이다. 이 삽입그림은 두 가지 면에서 흥미롭다. 첫째로 농도를 $C[\eta]$ 로 환산시키면 확산계수 비 값이 전체 농도 영역에서 하나의 곡선 상에 놓인다는 사실은, 낮은 농도 영역에서만 서로 겹치고 $C[\eta] > 2$ 에서는 분자량 의존성을 뚜렷이 보여주는 매트릭스 PVA 용액의 비점성도 그래프(참고 Figure 2)와는 분명히 다른 양상을 보여주고 있다. D/D_0 의 농도 의존성에서는 점성도처럼 농도를 $C[\eta] (1+k''C)$ 로 변환할 필요가 없다는 것이다.

Miller에 의하면^{7,9} 탐침입자의 확산계수의 농도 및 분자량 의존성을 설명하는 두 가지 모델을 거론하였는데 그중의 하나는 Phillies 등이 언급한 식 (2)의 신장지수함수에서는 농도, 분자량, 탐침입자의 반지름 등에 각각 독립적으로 의존하는 ν , γ 와 δ 의 지수를 가질 수 있도록 허용된 지수함수 모델이며² 이에 대하여 스케일링 농도 이론(scaled concentration theory)에서는 환산농도(즉 $C[\eta]$ 또는 C/C^*)

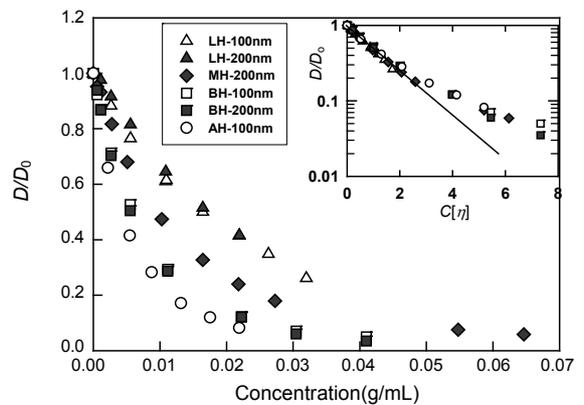


Figure 8. Concentration dependence of D/D_0 for two different PS latex probe size at various PVA matrix solutions. Using the reduced concentration $C[\eta]$, all data of D/D_0 can fall on one master curve as shown in the inserted graph.

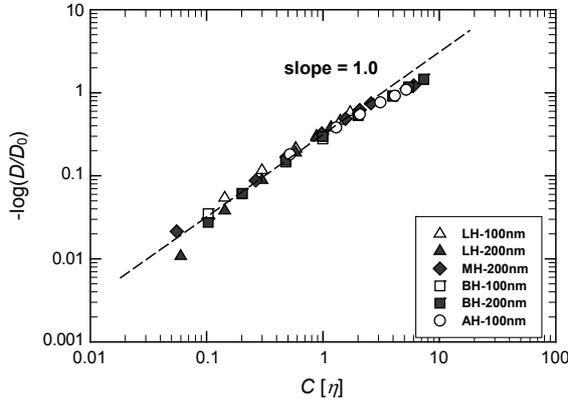


Figure 9. Log–log plot of the negative logarithm of reduced probe diffusion coefficient $-\log(D/D_0)$ against $C[\eta]$ at various kind of PVA samples and two different probe sizes.

의 지수 ν 하나 만을 도입한 신장지수함수로도 농도와 분자량 의존성을 동시에 만족시킬 수 있다는 모델로 나올 수가 있다고 보고하였다.^{7,9} 이러한 관점에 따르면 우리의 PVA/DMSO 시스템은 후자의 경우에 해당하는 것으로 단순히 확산농도만으로도 모든 분자량의 D/D_0 값이 하나의 곡선 위에 놓임을 Figure 8의 삽입그림으로 알 수 있다는 것이다. 둘째로 흥미로운 사실은 반-로그(semi-logarithm)의 삽입그림에서 $C[\eta] < 2$ 영역의 데이터들은 거의 직선이 되므로 이것은 D/D_0 가 단순 지수(single exponential) 함수인 $D/D_0 \approx \exp(a' C[\eta])$ 로 표시 가능하다는 것을 의미한다. 그러나 농도가 $C[\eta] > 2$ 이상에서는 직선으로부터 벗어나므로 다음 단계로써는 신장지수함수를 이용하여 전체 데이터를 포함할 수 있는지를 조사해 보아야 한다.

그러므로, 스케일된 농도 $C[\eta]$ 의 로그 값에 대하여 D/D_0 의 이중로그(double logarithm)를 도시한 그래프가 Figure 9이다. 이 그림에서 명확히 알 수 있는 것은 전 농도 영역을 단 하나의 직선함수로 기술할 수 없었고 전체가 완전한 곡선 또는 두 개의 직선의 합임을 알 수 있었다. 이러한 실험 결과는 신장지수함수의 적용에도 한계가 존재함을 보여 주는 것이다. 최근 Miller 등의 발표에 따르면⁷ 폴리스티렌/디메틸포름아미드(PS/DMF) 매트릭스 시스템에서 PS 라텍스 입자의 확산운동을 이중로그 그래프로 도시하였을 때 농도 영역이 $0.2 < C[\eta] < 2.5$ 에서는 직선의 기울기가 거의 1로 유지되지만, 농도가 $C[\eta] > 2.5$ 이상에서는 직선으로부터 서서히 벌어지는 실험 결과는 우리의 실험 결과와 매우 유사하였다.

튜브 재생시간과 입자의 이완시간의 비교. 매트릭스 고분자 사슬의 얽힘의 시간 스케일과 탐침입자의 확산운동의 시간 스케일을 상호 비교하여 보면 입자의 확산운동 성질을 알 수 있겠다. de Gennes 등에 의하면 겹침 농도 이상에서는 다른 사슬들과의 얽힘에 의해 구성된 가상적 튜브(tube)가 존재하며 이때 얽힘의 운동에 기인된 튜브의 재생시간(tube renewal time: T_{tube})은 식 (13)으로 주어지고, 또한 탐침입자 확산의 이완시간인 $\tau_{\text{probe}} (\approx R^2/D \text{ at } qR \approx 1)$ 는 주어진 농도에서의 입자의 확산계수 D 와 탐침입자의 실제 반지름 R 을 사용하여 근사적으로 계산할 수 있겠다.^{7,9}

$$T_{\text{tube}} = (6\pi\eta_0/k_B T)R_G^3(C/C^*)^{3/2} \quad (13)$$

Figure 10에서는 분자량이 가장 큰 AH 시료와 분자량이 가장 낮

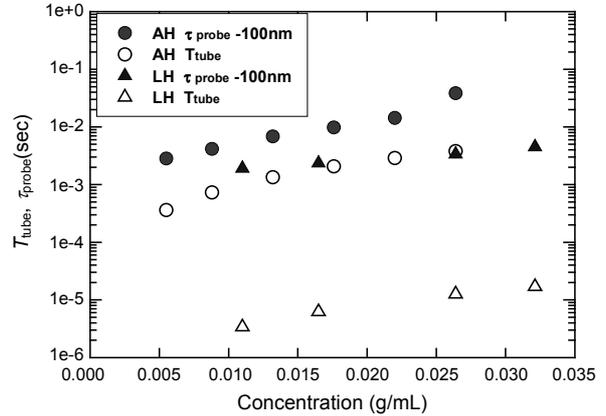


Figure 10. Plots of T_{tube} and τ_{probe} versus the matrix concentration of AH and LH samples.

은 시료 LH의 겹침 농도 이상에서 튜브 재생시간 T_{tube} 과 입자의 이완시간 τ_{probe} 을 위의 식을 이용하여 계산한 뒤 각각을 도시한 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이 튜브 재생시간 T_{tube} 은 분자량이 큰 AH 시료가 분자량이 낮은 LH보다 약 300배 이상 길게 얻어졌으나 입자의 이완시간 τ_{probe} 은 분자량 의존성이 T_{tube} 에 비해 월등히 적음을 알 수 있었다. 다음으로 두 종류의 시간의 비 $\tau_{\text{probe}}/T_{\text{tube}}$ 를 조사해보면 LH 시료에서는 $\tau_{\text{probe}}/T_{\text{tube}}$ 값이 300 이상으로 탐침입자의 이완시간이 매우 길게 나왔으나, AH 시료에서는 대략 ~5 정도로 얻어졌다. 그 이유는 AH 시료의 분자량이 커지면서 튜브의 재생시간도 급격히 증가하였기 때문인 것으로 해석된다. 최종적으로 탐침입자의 확산운동은 매트릭스 고분자 사슬로 형성된 튜브의 생성과 소멸을 적어도 5번 이상 최대 수백 번까지 겪으면서 확산운동을 전개해 나가는 것으로 볼 수 있다. 따라서 공간적으로도 탐침입자 크기는 매트릭스의 상관거리 ξ 보다도 훨씬 크고, 시간적으로도 입자의 운동은 튜브의 재생시간보다 훨씬 느리기 때문에 전반적으로 탐침입자는 매트릭스 고분자 용액을 하나의 연속적인 유체로 충분히 느낄 수 있는 실험조건을 갖고 있는 것이다.

탐침입자가 느끼는 점성도. 위에서 언급한 상황에 놓인 탐침입자가 매트릭스 내부를 확산운동할 때 느끼는 점성도가 어느 정도인지를 알기 위하여 $D\eta/D_0\eta_0$ 를 농도에 대하여 도시하여 보았다. 여기서, η_0 와 D_0 는 각각 순수 DMSO 용매의 점성도와 해당 입자의 순수 용매 속에서의 확산계수를 의미한다. 탐침입자의 반지름은 불변이므로 만약 이 값이 1을 유지하면 탐침입자가 확산운동하면서 느끼는 점성도는 정확히 용액의 거시점성도(즉 점도계로 측정된 점성도)와 일치하는 경우이고, 1보다 크면 입자가 느끼는 점성도는 용액의 거시점성도보다 작다는 것을 의미한다. Figure 11에서 매트릭스의 농도가 증가할수록 이 비 값은 점차로 커지면서 대략 1.5 정도까지 얻어지는 것을 관찰할 수 있었다. 그러므로, 입자의 크기가 매트릭스의 상관거리보다 크고, 입자의 확산운동의 이완시간이 튜브의 재생시간보다 월등히 길다고 할지라도 실제로 탐침입자가 느끼는 점성도는 고분자 용액의 거시 점성도에는 아직 미치지 못한다는 것을 의미하고 있다.^{40,41} 이러한 결과는 입자와 고분자 사슬사이에 반발력이 존재하여 탐침입자는 고분자 사슬농도가 급격히 감소되어 있는 층, 즉 depletion layer로 항상 둘러 싸여 있다고 여겨진다. 이러한 depletion layer의 형

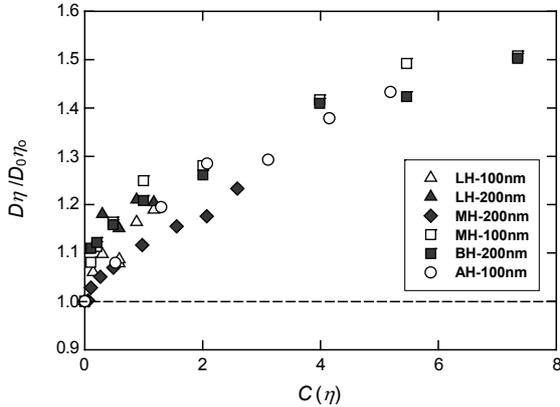


Figure 11. Deviations from Stokes–Einstein prediction as a function of $C[\eta]$ at various PVA samples and probe sizes. The Stokes–Einstein prediction for this ratio is the dotted line at 1.0.

성이 매트릭스 고분자의 분자량 및 농도, 그리고 탐침입자의 크기 등에 어떻게 의존하는지는 앞으로 계속 연구할 예정이다. 참고로 최근 Sohn 등이 보고한¹⁷ 전해질 고분자(poly(allyamine) hydrochloride)의 경우 $D\eta/D_0\eta$ 값이 $C \ll C^*$ 이하에서는 0.4 정도까지 낮아졌다가 $C \approx C^*$ 에서는 대략 1.1로 증가한 뒤, $C \ll C^*$ 이상에서는 다시 0.8로 감소하는 것은 인력에 기인된 고분자 사슬의 흡착과 연관있는 것으로 우리 실험 결과와는 반대 현상이다. 또한, Jena에 의하면, 분자량이 높은($\approx 1 \times 10^6$ g/mol) NaPSS(sodium sulfonated polystyrene)계에서는¹⁵ 고분자 농도 증가에 따라 $D\eta/D_0\eta$ 값이 ~ 8 까지 도달하지만 분자량이 낮은 경우($\approx 7 \times 10^4$ g/mol)에는 대략 2 정도에 머문다고 보고하였고, 특히 비극성 고분자 폴리스티렌의 비수용액 계에서 탐침입자의 확산에 대한 Onyenezu 등의 연구에서는⁷ 확산농도 $C/C^* = 8$ 에서 폴리스티렌 분자량에 무관하게 그 비 값이 1.55에 도달하여 우리의 실험 결과와 매우 비슷함을 보여 주고 있다.

결론

4종류의 분자량이 다른 고검화도(98%이상)의 아탁틱 PVA를 DMSO 용매에 녹인 뒤 점성도를 cone-and-plate 점도계로 측정하였고, 이 시스템을 매트릭스로 삼아 탐침입자로 폴리스티렌 라텍스를 첨가한 뒤 이 입자의 확산운동을 동적 광산란으로 조사하여 보았다. 이 때, 실험 결과 분석을 통하여 다음과 같은 결론을 얻어낼 수 있었다.

1) 다양한 분자량의 PVA/DMSO계의 비점성도 η_{sp} 를 확산농도 $C[\eta]$ 로 도시하였을 때 하나의 마스터 곡선으로 표시할 수 없었으며, 그 이유는 매트릭스 내에 국부적인 입체규칙성에 기인된 불균일 영역이 존재함으로써 추가적인 점성도를 유발하는 것으로 추정하였다.

2) 이 불균일 영역의 효과는 농도에 정비례함을 알았고, 이를 근거로 새롭게 보정한 농도 파라미터 $C[\eta](1+k''C)$ 로 비점성도를 도시할 경우 모든 점성도 데이터들은 하나의 마스터 곡선 위에 놓임을 알 수 있었다.

3) 폴리스티렌 라텍스 탐침입자는 매트릭스 내에서 단일모드의 확산운동을 하는 것으로 관찰되었고, 확산농도 $C[\eta]$ 에 대하여 확산확산계수 DD_0 를 이중로그로 플롯할 때 잘 알려진 신장지수함수로도 모

든 농도영역의 확산확산계수를 완전히 기술할 수가 없었으므로 신장지수함수의 적용에도 한계가 있음을 알았다. 그러나 $C[\eta] < 2$ 영역에서 탐침입자의 운동은 신장지수함수의 지수 값이 1.02로써 실질적으로는 단순지수 함수 형태를 보여주고 있다.

4) 탐침입자의 크기는 매트릭스의 상관거리보다 크고, 입자의 이완시간은 튜브 재생시간보다 월등히 긴 시간대를 갖고 있지만, 탐침입자가 확산운동시 느끼는 점성도는 매트릭스 용액의 거시점성도보다 작으며 그 원인은 탐침입자 주위에 형성된 depletion layer 때문인 것으로 여겨진다.

감사의 글: 본 연구는 금오공과대학교 2008년도 연구년 지원사업으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

- G. D. J. Phillies, G. S. Ullmann, and K. Ullmann, *J. Chem. Phys.*, **82**, 5242 (1985).
- G. D. J. Phillies, *Macromolecules*, **19**, 2367 (1986); **21**, 3101 (1988).
- G. D. J. Phillies and P. Peczak, *Macromolecules*, **21**, 214 (1988).
- L. M. Wheeler and T. P. Lodge, *Macromolecules*, **22**, 3399 (1989).
- G. D. J. Phillies, *J. Phys. Chem.*, **96**, 10061 (1992).
- G. D. J. Phillies and D. Clomenil, *Macromolecules*, **26**, 167 (1993).
- C. N. Onyenezu, D. Gold, M. Roman, and W. G. Miller, *Macromolecules*, **26**, 3833 (1993).
- H. S. Park, J. Sung, and T. Chang, *Macromolecules*, **29**, 3216 (1996).
- D. Gold, C. N. Onyenezu, and W. G. Miller, *Macromolecules*, **29**, 5700 (1996).
- K. L. Ngai and G. D. Phillies, *J. Chem. Phys.*, **105**, 8385 (1996).
- G. D. Phillies, M. Lacroix, and J. Yambert, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 5124 (1997).
- K. A. Streletzky and G. D. J. Phillies, *Macromolecules*, **32**, 145 (1999).
- K. E. Bremmell, N. Wissenden, and D. E. Dunstan, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **89-90**, 141 (2001).
- K. E. Bremmell and D. E. Dunstan, *Macromolecules*, **35**, 1994 (2002).
- S. S. Jena and V. A. Bloomfield, *Macromolecules*, **38**, 10551 (2005).
- C. Yang, B. Meng, X. Liu, M. Chen, Y. Hua, and Z. Ni, *Polymer*, **47**, 8044 (2006).
- Y.-W. Choi, S. Lee, K. Kim, P. S. Russo, and D. Sohn, *J. Colloid Interface Sci.*, **313**, 469 (2007).
- A. Michelman-Ribeiro, F. Horkay, R. Nossal, and H. Boukari, *Biomacromolecules*, **8**, 1595 (2007).
- Y. Suzuki and I. Nishio, *Phys. Rev. B*, **45**, 4614 (1992).
- M. Shibayama, Y. Isaka, and Y. Shiwa, *Macromolecules*, **32**,

- 7086 (1999).
21. H. B. Bohidar and S. Ghosh, *Eur. Polym. J.*, **36**, 2545, (2000).
 22. R. Biehl, X. Guo, R. K. Prud'homme, M. Monlenbusch, J. Allgeier, and D. Richter, *Physica B*, **350**, 76 (2004).
 23. P. Diaz-Leyva, E. Perez, and J. L. Arauz-Lara, *J. Chem. Phys.*, **121**, 9103 (2004).
 24. A. Michelman-Ribeiro, H. Boukari, R. Nossal, and F. Horkay, *Macromol. Symp.*, **227**, 221 (2005).
 25. K. Kwon and T. Chang, *Polym. Sci. Tech.*, **13**, 384 (2002).
 26. K. Park, *Polym. Sci. Tech.*, **19**, 556 (2008).
 27. H. W. Park, J. Jung, and T. Chang, *Macromol. Res.*, **17**, 365 (2009).
 28. A. S. Verkman, *Trends Biochem. Sci.*, **27**, 27 (2002).
 29. B. C. Shin, S. H. Cho, and M. S. Kim, *Polym. Sci. Tech.*, **14**, 298 (2003).
 30. E. J. Oh, J.-A. Yang, S. Y. Yang, J. K. Kim, and S. K. Hahn, *Polym. Sci. Tech.*, **18**, 444 (2007).
 31. J. I. Lee and H. S. Yoo, *Polym. Sci. Tech.*, **19**, 146 (2008).
 32. S. Park, T. Chang, and I. H. Park, *Macromolecules*, **24**, 5729 (1991).
 33. L. H. Sperling, *Introduction to Physical Polymer Science*, 4th Ed., Wiley, New York, 2006.
 34. J. E. Mark, *Polymer Data Handbook*, Oxford University Press, New York, 1999.
 35. W. W. Graessley, *Adv. Polym. Sci.*, **16**, 43 (1974).
 36. W. M. Kulicke and R. Keniowske, *Rheol. Acta*, **23**, 75 (1984).
 37. A. Ren, P. R. Ellis, S. B. Ross-Murphy, Q. Wang, and P. J. Wood, *Carbohydrate Polym.*, **53**, 401 (2003).
 38. I. H. Park, Y.-C. Yu, K. S. Park, D. I. Lee, and W. S. Lyoo, *Polymer(Korea)*, **30**, 271 (2006).
 39. D. W. Ovenall, *Macromolecules*, **17**, 1458 (1984).
 40. E. Donath, A. Krabi, M. Nirschl, V. M. Shilov, M. L. Zharkikh, and B. Vincent, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **93**, 115 (1997).
 41. C. W. Hoogendam, J. C. W. Peters, R. Tuinier, A. de Keizer, M. A. Cohen Stuart, and B. H. Bijsterbosch, *J. Colloid Interface Sci.*, **207**, 309 (1998).