

## 스펙클 간섭계에 의한 폴리에틸렌 옥사이드 수용액의 온도에 따른 구조변화 관찰

全相一\* · 尹在善

강릉대학교 자연과학대학 기초과학부

(1996. 4. 29 접수)

## Temperature-Dependent Structural Changes of Aqueous Poly(ethylene oxide) Solutions Observed by a Speckle Interferometer

Sang Il Jeon\* and Jae Sun Yoon

Division of Basic Science, Kangnung National University, Kangnung 210-702, Korea

(Received April 29, 1996)

폴리에틸렌 옥사이드 [poly(ethylene oxide), PEO]는,  $[(CH_2)_4O]_n$ 의 형태를 갖는 polyepoxide 중 유기용매와 물에 동시에 용해되는 독특한 물질이며, 물에 용해되는 고분자 중 가장 간단한 구조를 가지고 있어, 과학적이거나 실용적인 관점에서 광범위하게 연구되어져 왔다.<sup>1-9</sup> 특히 최근의 연구에서는, PEO 수용액이 동시에 하한 및 상한 임계용액 온도(lower and upper critical solution temperature)를 갖는 성질을, PEO 고분자 세그먼트와 용매인 물간의 물리적인 결합의 형성 때문으로 설명하고 있다.<sup>10</sup> X선 분석에 의하면<sup>11</sup> 고체상태에서 나선형 구조를 취하고 있다고 알려져 있는 PEO는, 희석된 수용액에서조차 이러한 나선형이 어느정도 유지된다고 한다.<sup>12-14</sup> 또한 PEO는 물 용매내에서 온도 증가에 따라 용해도가 낮아지는(용매로서의 역할이 나빠지는) 보통 물질과는 다른 특이한 현상을 나타내는데,<sup>14</sup> 이러한 관계로 PEO의  $\theta$ -온도는  $97 \pm 3^\circ\text{C}$ 로 알려져 있다.<sup>15</sup> 수용액에서 PEO 사슬은 어느 정도의 trans, gauche, trans 형태를 취하는데, 이중 나선형 배열을 나타내는 gauche 형태는 비교적 낮은 온도에서 우세하게 존재하며 고분자 사슬과 물 사이 상호작용이 우세하여 준-불규칙한 사슬 형태를 취하게 하는 반면, 비교적 높은 온도에서 우세하게 존재하는 trans 형태는 고분자 사슬과 물간의 상호작용이 우세하지 못해(고분자 사슬간의 상호 소수성 인력에 의해) 비교적 엉키는

형태를 취한다고 한다.<sup>16-19</sup> 즉, 온도에 따라 서로 다른 형태의 구조가 존재할 수 있다는 얘기가 된다. 본 연구에 사용된 수용액내 PEO는 낮은 온도에서 비록 적은 양이나마 나선형 구조를 가지고 있고 이러한 나선형 구조는 온도가 상승함에 따라 다른 형태의 구조로 바뀌게 되므로, 온도에 따른 이 두 구조간의 변화가, 이것을 발견할 수 있는 정밀한 실험에 의해서라면, 밝혀질 수 있을 것이다. 그리고 실제로 구조 변화가 일어난다면, 어느 온도에서 구조 변화점(즉, 전이점)이 되는가를 밝힐 수 있을 것이다(이렇게 적은 양의 나선형이 존재하는 경우에 구조 전이점을 알기는 보통의 실험 방법으로는 어려우며, 실제로 PEO 수용액의 경우에 온도에 따른 구조 전이점을 밝힌 논문은 아직까지 없는 실정이다). 이와 같은 수용액 내에서 PEO의 미세한 구조변화를 관측하기 위하여 새로 고안된 전자 스펙클 무늬 간섭계(ESPI; electronic speckle pattern interferometer)를 사용하였다. 매질의 구조 변화는 밀도 또는 굴절률의 변화를 야기시키는데, 이를 측정하기 위한 광학계로는 Mach-Zehnder 간섭계와 같은 일반 간섭계와 홀로그래피를 사용하는 방법 등이 사용되어 왔다. 이들 방법들에 비하여 ESPI를 사용할 경우에는, 첫째 온도 변화에 따른 굴절률 변화의 연속적인 측정이 가능하며, 둘째 역학적으로 계가 안정하여 외부진동에 큰 영향이 없으며, 셋째 실시간적으로 측정이

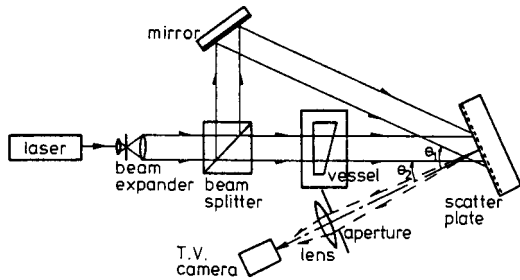


Fig. 1. Schematic representation of the electronic speckle pattern interferometer(ESPI).

가능하다는 장점을 갖는다.<sup>20,21</sup> 이 ESPI의 특성은 Fig. 1에서 보는 바와 같이 췌기형 시료용기에 있다.<sup>22,23</sup> 이 췌기형 시료용기는 간섭계의 한쪽 팔 위에 놓인다. 확대된 레이저광은 광속 가르개에 의해 둘로 나뉘어, 한 광속(beam)은 기준광속으로 다른 한 광속은 시료용기를 지나는 탐사광속으로 사용된다. 이때 각각의 평행 광속은 산란판에 각각  $\theta_1$ ,  $\theta_2$ 의 각으로 입사된다. 이 산란판의 상은 렌즈에 의해 TV 카메라의 결상면에 맺힌다. 임의로 설정한 기준 온도에서의 이 상을 화상처리기를 통하여 디지털 신호로 컴퓨터 기억소자에 저장한다. 이 상이 기준화상이 된다. 기준 온도에서 부터 온도를 변화시키에 따라 시료의 굴절률( $n$ )도 변화게 되며, 이에 따라 시료용기에서의 탐사광속의 굴절각이 변화된다. 굴절각의 변화는 산란판 상에서의 기준광속에 대한 탐사광속의 횡이동이 됨으로, 스펙클 간섭계의 이론에 의하면, 온도가 변화함에 따라 원하는 온도에서의 화상과 기준화상간에 뿔셈작업을 거친 후 D/A 변환기를 거치면 TV 모니터상에 광속간의 횡이동량에 비례하는 간섭무늬를 얻게 된다. 즉, 이 간섭무늬의 갯수( $N$ )는 굴절을 변화량에 비례하게 된다. 여기서 간섭무늬 하나는  $x \times 10^{-4}$ 의 굴절을 변화에 대응되며,  $x$ 는 광학계의 제한에 따라 조정 가능한 양으로서, 본 실험에 사용된 광학계에서는  $4 \times 10^{-4}$ 의 값을 갖는다.

사용된 PEO의 평균 분자량은  $2.0 \times 10^5$ 으로 Aldrich사로부터 구입하였으며, 이를 3차 증류수에 녹여 서로 다른 농도(g/dL)의 PEO 수용액을 만들었다. 이렇게 만들어진 9가지 농도의 PEO 수용액을 15~60°C 온도 영역에서 스펙클 간섭계를 사용해 굴절률

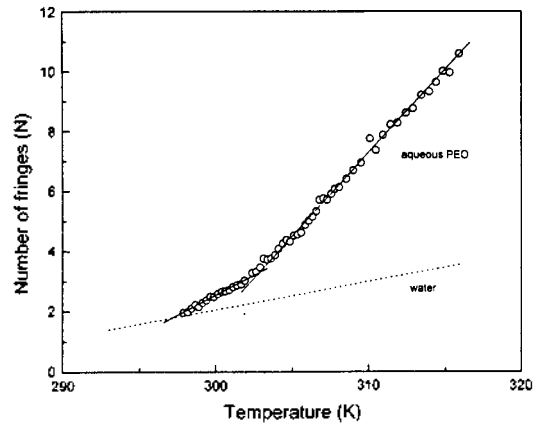


Fig. 2. The number of interferometric fringes with the variation of temperature.

변화를 연속적으로 측정하였다. 이 때 온도는 항온조를 사용하여 시간당 2~3°C씩 조절하였으며, 시료의 온도( $T$ )는 니켈-크롬 합금 열전대를 사용하여 마이크로 전압계로 측정하였다. 온도의 변화에 대한 간섭무늬 갯수의 변화량  $\Delta N/\Delta T$ 는 열광학계수  $dn/dT$ 의 크기에 비례하며,  $dn/dT$ 의 부호는 온도 변화에 따른 무늬의 이동 방향을 관측함으로써 알 수 있다.<sup>23</sup> 실험에서 PEO 용액의  $dn/dT$  부호는 음으로 관측되었으며, 이는 PEO 용액에서는 온도와 밀도가 서로 반비례함을 보여준다. 즉, 온도가 증가함에 따라 밀도는 감소한다.

본 실험은 매질의 밀도 변화와 직접 관련이 있는 열광학계수의 온도에 따른 정확한 변화를 측정하기 위한 것으로, 그 중 하나가 Fig. 2에 용매인 물에 대한 데이터와 함께 제시되어 있다. 이는 농도가 0.0094 g/dL인 PEO 수용액에서 온도 변화에 따른 간섭무늬 갯수의 변화를 그린 것이다. Fig. 2에서 점선은 순수한 물의 변화 양상을 나타낸다. 또한 이 그림에서는 서로 다른 기울기를 갖는 두 개의 회귀선(regression line)을 볼 수 있는데, 이는 두 직선의 교차점인 303.2 K 이상의 온도와 그 이하의 온도에서는 서로 다른 크기의 열광학계수를 갖음을 의미한다. 303.2 K 이상의 온도에서는 그 이하의 온도에서 보다는 온도 증가에 따른 밀도 감소량이 더 커짐을 알 수 있다. 이와 같은 기울기의 차이, 즉 밀도 변화율의 차이가 생기는 원인을 다음의 2가지 요인으로 생각해 볼 수 있을 것이다. 하나는 낮은 온도 영역에서 존재하는

PEO 수용액의 부분적인 나선형 형태를 갖는 준-불규칙한 사슬 구조는 높은 온도 영역에서 존재하는 비교적 좁은 공간에 영겨있는 밀집된 형태의 사슬 구조보다 온도에 따른 밀도의 감소가 작다는 것이다. 즉, 영겨있는 형태의 구조가 온도에 따라 더욱 커다란 밀도의 감소를 나타낸다. 둘째는 낮은 온도에서 우세한 부분적인 나선형 구조를 갖는 PEO 사슬 주위 물의 수화 패턴, 즉, PEO 사슬과 물간의 상호작용이 좋은 경우와 높은 온도에서 우세한 형태인 영겨있는 PEO 사슬 주위 물의 수화 패턴, 즉, PEO 사슬과 물간의 상호작용이 별로 좋지 않은 경우가 달라 전체적인 매질의 밀도 차이가 생긴다고 할 수 있다. 두 경우 모두, 수용액내 PEO 사슬이 온도에 따라 분명히 서로 다른 구조를 가진다는 설명이 될 수 있다. 이와 같이 두 다른 온도 영역에서의 구조 차이는 수용액에서 PEO의 부분적인 나선형 부분들이 깨지면서 준-불규칙한 사슬 구조가 좁은 공간으로 영겨지는 형태로 구조의 변화가 일어나기 때문이다. 그리고 이러한 구조 변화는 서서히 어느 한 쪽에서 다른 한 쪽으로 변하는 형태인, 구조 변화에 대한 전이점 없이 진행되는 것이 아니라, 어느 한 온도에서 거의 동시에 많은 양의 구조 변화가 일어나는 전이점이 존재하는 형태의 변환이다.

나머지 다른 8가지 농도의 PEO 수용액 역시 위와 같은 실험을 통해, 온도에 따라 구조가 같은 형태로 변화하는 결과를 얻었다. 그러나 두 직선의 교차점으로부터 얻은 구조 변화의 온도인 전이점은 PEO 수용액의 농도에 따라 서로 다름을 알 수 있었다. Table 1에는 실험에 사용된 9가지의 서로 다른 PEO 수용액의 농도와 그 농도에서 구조 변화가 일어나는 온도가 주어져 있다. 이 실험에 사용된 농도 범위 내에서, 구조 변화온도는 25~41°C 범위에 있다는 것을 알 수 있다.

용매에 녹은 고분자 용액은 용액에 존재하는 물질인 고분자-용매, 고분자-고분자간에 상호인력이 작용할 수 있다. 본 연구의 시스템인 PEO 수용액에서의 구조적인 행동은 Table 1에서 보았듯이 물에 녹아있는 PEO 고분자의 양에 의존하게 된다. 용액의 농도가 감소함에 따라 구조 변화가 일어나는 온도 또한 낮아지는 경향을 갖는다. Table 1의 농도와 그에 따른 전이온도간의 관계로부터, 최소자승법을 이용

Table 1. The transition temperatures for structural change of aqueous PEO solutions.

| Concentration(g/dL) | Temperature(K) |
|---------------------|----------------|
| 0.0060              | 299.5          |
| 0.0094              | 303.2          |
| 0.016               | 306.4          |
| 0.030               | 309.0          |
| 0.040               | 310.1          |
| 0.051               | 310.5          |
| 0.060               | 311.5          |
| 0.075               | 313.0          |
| 0.12                | 314.3          |

해 다음과 같은 실험식을 얻을 수 있었다.

$$\ln T = 5.754 - \frac{0.0008041}{c + 0.009916} \quad (1)$$

여기서,  $c$ 는 g/dL로 표시되는 PEO 수용액의 농도이며  $T$ 는 Kelvin으로 표시되는 온도이다. 식 (1)로부터  $c=0$ 인 무한 희석 상태에서의 전이 온도를 구해보면, 17.9°C인 것을 알 수 있다. 이와 같은 무한 희석 상태에서는 고분자-고분자 상호작용은 보통 무시되며, PEO 사슬과 물간의 상호작용만이 존재하게 된다. 즉, 거대한 양의 물 속에서 하나의 PEO 사슬은 17.9°C의 전이 온도에서 부분적인 나선형 형태인 준-불규칙구조로부터 나선형이 깨져 좁은 공간에 사슬이 모여 영겨있는 구조로의 변화를 한다. 다시 말하면, PEO 사슬과 용매인 물간의 상호작용이 좋은 친수성 수화 상태에서, 온도가 올라감에 따라 사슬과 물간의 상호작용이 좋지 않은, 즉, 사슬은 사슬끼리 물은 물끼리 상호작용을 하는 소수성 상호인력이 우세하게 나타나는 소수성 수화 상태로 변하게 된다. 이와 같이 본 연구에서는 PEO 수용액의 온도에 따른 구조 변화를 보았고 구조 변화점인 전이 온도 또한 밝힐 수 있었다.

본 연구는 1995년도 강릉대학교 가성희 학술연구비를 지원받아 수행되었습니다.

## 인 용 문 헌

1. Teramoto, A.; Kusamizu, S.; Tanaka, H.; Murakami, Y.; Fujita, H. *Makromol. Chem.* **1966**, *90*,

- 78.
2. Maxfield, J.; Shepherd, I. W. *Polymer* **1975**, *16*, 505.
3. Lepori, L.; Mollica, V. J. *Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **1978**, *16*, 1123.
4. Matsuura, H.; Fukuhara, K. *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* **1986**, *24*, 1383.
5. Gregonis, D. E.; Buerger, D. E.; Van Wagenen, R. A.; Hunter, S. K.; Andrade, J. D. *Biomaterials* **1984**, *7*, 766.
6. Jeon, S. I.; Lee, J. H.; Andrade, J. D.; de Gennes, P. G. *J. Colloid Interface Sci.* **1991**, *142*, 149.
7. Jeon, S. I.; Andrade, J. D. *J. Colloid Interface Sci.* **1991**, *142*, 159.
8. Jeon, S. I.; Andrade, J. D. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1992**, *13*, 245.
9. Jeon, S. I.; Andrade, J. D. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1993**, *14*, 352.
10. Devanand, K.; Selser, J. C. *Macromolecules* **1991**, *24*, 5943.
11. Tadokoro, H.; Chatani, Y.; Yoshihara, T.; Tahara, S.; Murahashi, S. *Makromol. Chem.* **1964**, *73*, 109.
12. Koenig, J. L.; Angood, A. C. *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* **1970**, *8*, 1787.
13. Lee, J. H. *Interactions of PEO-Containing Polymeric Surfactants with Hydrophobic Surfaces*; Ph.D. Thesis, Univ. of Utah, 1988.
14. Molyneux, P. *Water-Soluble Synthetic Polymers: Properties and Behavior*; CRC Press: Boca Raton, Florida, 1983; Vol. 1 and 2.
15. Brandrup, J.; Immergut, E. H. (Eds.), *Polymer Handbook*, 3rd Ed.; Wiley-Interscience: New York, 1989.
16. Bjorling, M.; Karlstrom, G.; Linse, P. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 6706.
17. Linse, L.; Malmsten, M. *Macromolecules* **1992**, *25*, 5434.
18. Malmsten, M.; Linse, P.; Zhang, K.-W. *Macromolecules* **1993**, *26*, 2905.
19. Fuson, M. M.; Miller, J. B. *Macromolecules* **1993**, *26*, 3218.
20. Hogmeon, K.; Lokberg, O. *J. Appl. Opt.* **1977**, *16*, 1869.
21. Slettemoen, G. A. *Appl. Opt.* **1980**, *19*, 616.
22. Leendertz, J. A. *J. Phys. E. (Sci. Instrum.)* **1970**, *3*, 214.
23. Yoon, J. S. *J. Opt. Soc. Korea* **1992**, *3*, 101.