

## 소수성 성질을 갖는 Poly(sodium acrylate)s의 물리적 특성

안범수<sup>†</sup>

대진대학교 자연과학대학 화학과  
(2010년 10월 25일 접수 ; 2010년 12월 10일 채택)

### Physical Characteristics of Hydrophobic Poly(sodium acrylate)s

Beom-Shu Ahn<sup>†</sup>

Department of Chemistry, Dae Jin University, Pocheon 487-711, Korea  
(Received October 25, 2010 ; Accepted December 10, 2010)

**Abstract** : Hydrophobically monoendcapped poly(sodium acrylate)s formed hydrophobic microdomains in water. This was concluded on poly(sodium acrylate)s with a linear C<sub>12</sub>-alkyl chain attached specifically at the end of the polymer. There was no well defined CMC (critical micelle concentration), but rather a gradual transition from a micelle free solution to a micelle solution. Steady state fluorescence spectroscopy indicates that the micro domains are rather hydrophobic. At pH 5 in the absence of salt and at pH 9 in the presence of 1 M sodium citrate the CAC (critical aggregation concentration) was in the range of 0.1 to 2.4 mM. However at pH 5 there was a linear increase in the transition concentration with a head-group size due to an increase in steric and electrostatic repulsions between polymer main chains. At pH 9 in the absence of salt the transition concentration was in the range of 1 to 80 mM. For the larger polymers there was a effect which consisted of a concentration gradient of sodium counterion toward the hydrophobic domain. The effect was larger for the larger polymers because of the higher total sodium concentration and the less steep counterion concentration gradient.

*Keywords* : hydrophobically modified, micelle, fluorescence, poly sodium acrylate, critical aggregation concentration.

#### 1. 서론

수용성 고분자들은 수용액의 유동성을 변화시키기 때문에 다양하게 응용될 수 있다. 이 분야에서 중요한 화합물로 소수성 (hydrophobically) 성질을 갖는 변형된 고분자들이 있다. 그동안 이들 소수성 성질을 갖는 변

형된 고분자 분야에 많은 연구가 진행되어 왔다[1-6]. 어떤 고분자들은 알킬사슬이 C<sub>9</sub> 보다 충분히 클 때 낮은 농도에서도 분자내 미세한 고유의 영역이 만들어 진다는 사실이 알려졌다. 더 높은 고분자 농도에서도 물론 분자내 회합이 발생한다. 그런 분자내 고유한 영역은 말단이 덮혀진 소수성 변형 고분자에서는 존재하지 않는데 이것은 이들 고분자들이 주사슬 하나에 한개의 소수성기만을 갖기 때문이다. 올리

<sup>†</sup>주저자 (E-mail : bsahn@daejin.ac.kr)

고머의 끝에 특별히 달려있는 알킬기를 갖는 비이온성 올리고머들에 대한 연구가 있었으나 제일 큰 올리고머가 여덟개의 에틸렌옥사이드 단위를 포함하는 것이다[7-10]. 큰 분자량을 갖는 비이온성 고분자에 대해서도 연구가 이루어졌으나 이들은 고분자 사슬의 끝에 두개의 알킬기를 갖고 있다[11-14]. 이들 분자들은 모두 분자간 또는 분자내 성질과 관련이 있다.

본 연구에서는 고분자의 분자량과 말단이 덮혀진 소수성 변형 고분자의 집합 형태사이의 관계를 다뤄보고자 한다. 이 소수성 변형 고분자가 집합체를 만드는 농도는 형광 스펙트로스코피를 이용하여 측정하였는데, 임계집합농도(CAC ; critical aggregation concentration)는 상대이온의 결합 정도, 양성자화 정도, 그리고 고분자의 분자량에 크게 의존하는 것을 보여주었다.

## 2. 실험

말단기가 덮혀진 소수성 변형 고분자(polysodium acrylate)는 이미 알려진 방법을 이용하여 합성하였다[15]. 개시제, ditridecanoyl peroxide는 sodium hydroxide와 hydrogen peroxide를 이용하여 tridecanoic acid로부터 만들었다. Tridecanoic acid는 Aldrich로부터 구입하여 정제 없이 그대로 사용하였으며 사슬 전파제, n-dodecylthiol, 단량체, acrylic acid는 모두 Aldrich로부터 구입 후 증류를 하여 사용하였다. 개시제와 사슬 전파제의 구조와 특성 때문에 친수성 꼬리부분과 소수성 머리 부분 사이의 꼬리 사이에 세 가지 가능성이 있다 ; 황 원자, acid 기, 비고리(no-linker). 저분자량의 고분자들을 위해 상대적으로 많은 사슬 전파제를 사용하였다. 따라서 황 고리(sulfur linker)가 우세하였다. 큰 분자량의 고분자에 대해서는 적은 양의 전파제를 사용하였으므로 비고리(no linker) 우세할 것이다. 산 고리(acid linker)는 아주 작은 양 존재한다고 보여진다. 소수성을 갖지 않는 polyacrylate는 sodiumhydroxide를 써서 pH 9 까지 증가시켜 카르복실산 기를 sodium염으로 바꾸었다. Pyrene은 물에 녹인 후 하루정도 있다 걸러내었다. Pyrene excimer가 존재하면 450nm에서 형광피크가 나타나야 하는데 여기서는 관찰되지 않으므로 excimer가

존재하지 않는다고 보여진다. Sodium citrate, pyrene, polyacrylate는 모두 Aldrich에서 구입한 것을 사용하였다.  $^1\text{H-NMR}$  spectroscopy는 말단기 분석을 통한 수 평균 분자량을 얻기 위해 소수성 변형 poly sodium acrylate에 대해 사용하였으며 이 방법이 믿을 수 있다고 알려져 있다(15). GPC는 215nm에 고정된 uv detector를 이용하여 poly sodium acrylate 표준물질로 검정 그래프를 만들어 사용하였다. 전위차 적정을 위하여, Orion model SA 720 digital pH-meter를 사용하였으며, 소수성 변형 poly sodium acrylate는 잘 저어주면서 진한 HCL용액 (pH 약 0.2)으로 상온에서 적정하였다. 형광스펙트럼 측정은 SLM SPF-500 Spectrofluorometer를 사용하였으며 excitation wavelength은 335nm, emission spectrum은 360nm에서 410nm까지 기록하였으며, pyrene은  $10^{-6}$  M 정도의 낮은 농도로 형광 테스트로 사용하였다. 시료는  $3 \times 10^{-7}$  M의 pyrene를 포함하는 수용액에 적절한 양의 고분자를 용해시킴으로써 준비하였고, 이것을 24시간 평형에 이르게 놓아두었다. Emission spectrum은 370nm에서 첫번째 피크의 세기, 385nm에서 세번째 피크의 세기를 측정하였다. 비슷한 실험을 48시간, 72시간 평형에 이르게 한 용액에 대해서 실행하였는데, 첫번째 피크/세번째 피크 세기의 비율이 오차 범위내에서 비슷함을 알 수 있었다. 측정은 다음과 같은 조건에서 이루어졌다 ; pH 4.8 - 5.2 no salt ; pH 8.6 - 10 no salt; pH 8.6 - 10 1M sodium citrate.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 전위차 적정

약한 고분자 산은 매우 복잡해서 산 그룹의 양성자 화, 반대이온과의 결합 등은 여러가지 요소 예를 들면 고분자의 평균 분자량, 농도, 염 농도, 입체성 등에 따라 달라진다. 소수성 변형된 poly sodium acrylate의 해리도( $\alpha$ )는 첨가한 양성자 양과 용액에 자유로운 형태로 있는 양성자 사이의 차이를 이용하여 결정하였으며, pH 8.5 이상에서는 해리도가 거의 100% 이루어지는 것으로 나타났다.

$$\alpha = 1 - \frac{[\text{COOH}]}{[\text{COOH}] + [\text{COO}^-]}$$

$$= 1 - \frac{[\text{H}^+]_0 + [\text{H}^+]_{\text{total added}} - [\text{H}^+]_{\text{free}}}{[\text{acid groups}]} \quad [1]$$

여기서  $\alpha$  는 해리도,  $[\text{H}^+]_0$ 는 HCl이 가해지기 전 초기 양성자 농도,  $[\text{H}^+]_{\text{total added}}$ 는 가해진 양성자 농도,  $[\text{H}^+]_{\text{free}}$ 는 용액중의 자유 양성자 농도를 나타낸다. 이 전위차 적정을 하므로써 pH 5에서 카복실산기의 대략적인 해리도를 결정 할 수 있으며, Fig. 1을 보면 pH 5부근에서 해리도가 약 45%에서 60% 정도 됨을 알 수 있다.

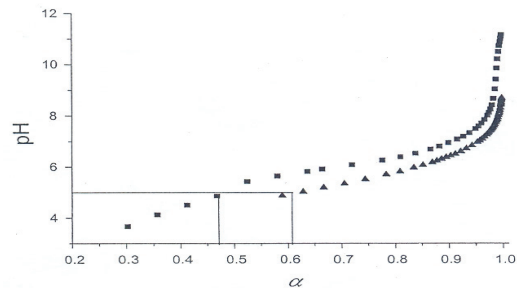


Fig. 1. Degree of dissociation ( $\alpha$ ) versus pH at 298K.  $M_n$  800,  $[\text{polymer}]_0=15.5$  mM(■).  $M_n$  6700,  $[\text{polymer}]_0=19.9$ mM (▲). At pH 5 the degree of protonation of the polymeric backbone is 45 to 65%

### 3.2. Steady State Fluorescence Spectroscopy

Pyrene은 소수성 분자여서 소수성 분위기가 만들어진 구역에 우선적으로 들어간다[16]. 형광 스펙트럼의 첫째, 세째 피크 비율은 결합하는 자리에서 pyrene의 환경 특징을 나타내는데, 순수 증류수에서는 약 2 정도의 값을 보여주는 반면, 비수용성 용매에서는 훨씬 낮은 값을 나타낸다. Hexane ; 0.6, dodecane ; 0.6, ethanol ; 1.1, chloroform ; 1.3. 본 연구에서의 고분자에 의해 만들어진 미세한 소수성 영역에서의 이 비율은 1.2를 보여주었다. 수용액 상과 미셀에서 pyrene의 평형상수는  $10^6 \text{ M}^{-1}$  크기를 나타내므로 pyrene은 거의 대부분 microdomain에 있을 거라고 예상된다. SDS, CTAB와 같은 일반적인 계면활성제의 경우, 임계미셀 농도를 결정하기위해 계면활성제 농도 대비  $I_1/I_3$  비를 도시할 수 있다. 계면활성제 회합체의 경우  $I_1/I_3$  비가 떨어지는 것이 좁은 농도 범위에서 일어난다. 그러나 이것은 고분자 계면활성제에서는 다르다. 여기서는  $I_1/I_3$  비가 넓은 농도 범위에 걸쳐 일어나므로 전이의 시작은  $I_1/I_3$  비가 1.7 이하로 떨어지는 농도를 가리키고,  $I_1/I_3$  비가 1.5까지 떨어지는 농도는 전이의 끝을 나타낸다. 여러 조건에서 (salt/no salt, 낮은 pH/높은 pH)  $I_1/I_3$  비는 보통 1.2에서 1.3 정도의 값을 갖는데 이것은 만들어진 소수성 부분이 미셀같은 비수용성 성질을 나타낸다는 것을 말해준다. pH 5에서 sodium citrate가 없을 때 회합하기위한 농도는 약 2 mM인데, Fig. 2로부터

Table 1. Molecular Weight, Polydispersity Index, and Number of Monomeric Units of the Single-Endcapped Hydrophobically Modified Poly(sodium acrylate)s under Study.

$M_n$ from NMR	$M_n$ from GPC	$M_w$ from GPC	$M_w/M_n$	Number of monomeric units (from NMR)
790				6.6
1,490	1900	2700	1.4	14
3,020	3100	4300	1.4	30
6,720				70
12,480				131
31,710				336

머리그룹 크기가 증가하면 (분자량이 커지면) 전이농도도 증가한다는 것이 명백함을 알 수 있다. 머리그룹 크기에 대한 전이 농도의 의존은 선형적 관계를 나타내는데 이것은 일반적인 비이온성 고분자 계면활성제들에게서 발견되는 현상과 거의 비슷하였다.

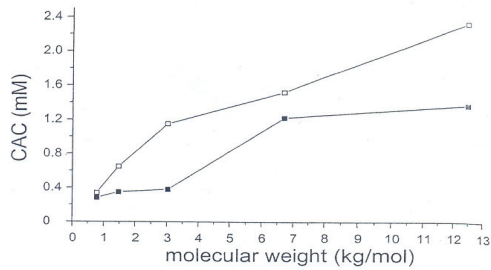


Fig. 2. Plot of CAC versus molecular weight determined by steady-state fluorescence, pH5, 298K, [sodium citrate]=0 M: ST(■), ET(□).

전위차 실험으로 부터 pH 5 부근에서 양성자화와 상대이온의 결합 때문에 고분자 사슬 사이의 정전기적 상호작용이 크게 감소한다는 것을 알 수 있다(Fig. 3). pH 9에서 카르복실산기들은 모두 탈 양성자화 하는데 상대 이온과의 결합은 약 65% 정도인 것으로 예측된다. 머리그룹 크기가 증가되면서 전이의 시작은 6.6 mM 부터 급격히 증가하였고(분자량 Mn 800), 분자량이 1500인 고분자는 48 mM 부터 갑자기 증가함을 알 수 있었다. 강한 정전기적 반발 때문에 80 mM까지 회합에 대해 농도 범위의 큰 증가가 있다. 그러나 고분자의 분자량이 Mn 1500 이상 증가하게 되면 전이 농도는 분자량 증가에 비례하여 다시 감소하는데 이 독특한 경향은 소위 자기 salting-out 효과 때문으로 풀이 할 수 있다. 소수성 영역에서 고분자 사슬은 정전기적 반발을 어느 정도 느끼면서 상대적으로 서로 가까이 있게 된다. 이 반발력은 오직 상대 이온과의 결합 증가에 의해서 감소될 수 있으므로 사슬 끝에 상대이온 결합을 위한 sodium 이온은 점점 적어지게 된다. 고분자 사슬들은 멀리 떨어져 있으므로 sodium 상대이온 농도는 사슬 끝에서 낮아질 수 있다. 독특한 사슬 내 상대이온 분포와 관련된 스트레인은 고분자의 분자량이 커질수록 작아지므로 임계집

합 농도는 낮아진다. Fig. 5에 보여지는 것과 같이 사슬들은 확장된 코일 형태를 갖는 것을 예상할 수 있다. 1M의 sodium citrate와 pH 9에서, Fig. 6과 같이 전이의 시작과 끝에서 특별한 최대 값이 관찰되지 않았으며, 가장 작은 분자량의 고분자가 0.1 mM의 전이 시작 농도를 보여주었다. 그러나 다른 ST(전이 시작)와 ET(전이 끝)에 대해서는 분자량이 증가하면서도 어느정도 일정한 값을 보여준다. 오히려 분자량이 Mn 30,000 이상이 되면 작아짐을 나타낸다. pH 9에서 1M의 sodium citrate를 가하면 상대이온 결합이 증가하면서 동시에 정전기적 반발력이 감소하기 때문에 전이 농도는 약 1-2 mM 떨어졌다. Fig. 6에서 보는바와 같이 일정한 선형의 경향을 나타내지 않으므로 아직 어느 정도 정전기적 반발이 남아 있고, 어느 특정 분자량에서 뚜렷한 최대값을 보여주지 않으므로 자기 salting-out 효과도 감소하였음을 알 수 있다.

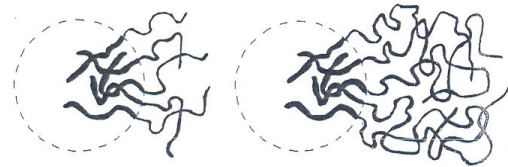


Fig. 3. Models for the polymer coil at pH 5 for a short polymer (left) and a long polymer (right). Like surfactants with a poly (ethylene oxide) headgroup a random coil is expected.

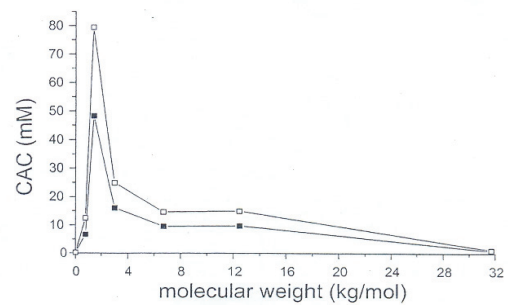


Fig. 4. plot of transition concentration versus molecular weight as determined using steady-state fluorescence spectroscopy, pH9, 298K, [sodium citrate]=0 M:ST(■), ET(□).

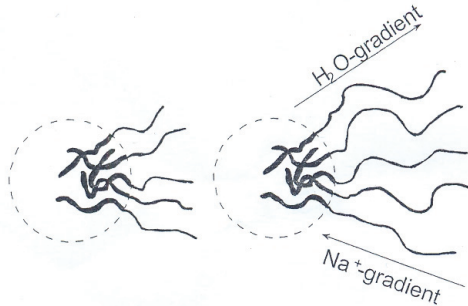


Fig. 5. Suggested models for the polymer coil at pH9 for a short polymer(left) and a long polymer (right). Due to large electrostatic repulsion between the negatively charged acid groups the polymeric backbones are far from each other.

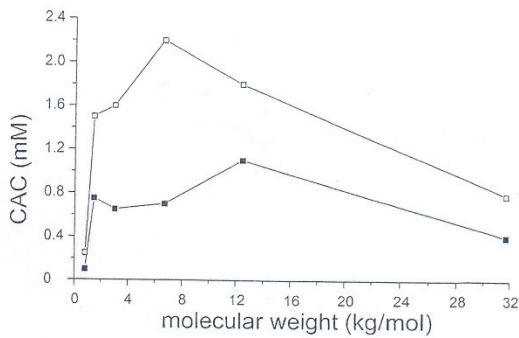


Fig. 6. Plot of CAC versus molecular weight determined using steady-state fluorescence spectroscopy, pH9, 298K, [sodium citrate]=1M:ST(■), ET(□).

고분자 사슬은 정전기적 반발력 때문에 용액으로 빠져나오나, 코일들은 pH 9 용액에서처럼 덜 퍼져질 것이다. Fig. 7은 전형적인 물힘 실험을 보여주고 있고, Fig. 8은 온도의 함수로써 ST와 ET 값의 변화를 나타내고 있다. 주어진 온도 범위에서 30°C 에서 ET값을 제외하면 다른 곳에서 ST와 ET 값은 거의 일정한 값을 보여 주고 있다. 이와 같은 온도에 대한 임계집합농도(CAC)의 무관성은 다른 계면활성제에서도 관찰되곤 한다. Fig. 9에서 보는바와 같이 45°C에서 흡열이 되어도 물힘열과 탈미셀화는 온도에 거의 선형적으로 비례함을 알 수 있다. 25°C

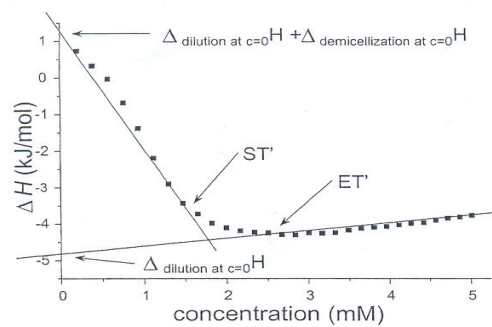


Fig. 7. Typical plot for the titration of hydrophobically modified poly(sodium acrylate)s into a 1M sodium citrate solution at high temperatures(here 50°C), showing that  $\Delta_{mic}H$  becomes exothermic with increasing temperature.

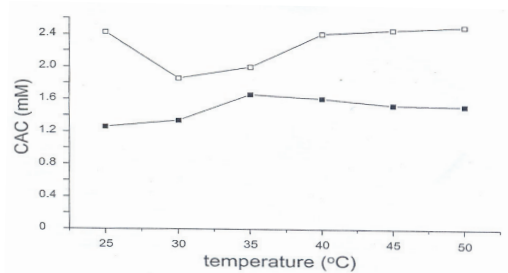


Fig. 8. Plot of CAC as a function of temperature: ST' (■), ET' (□).

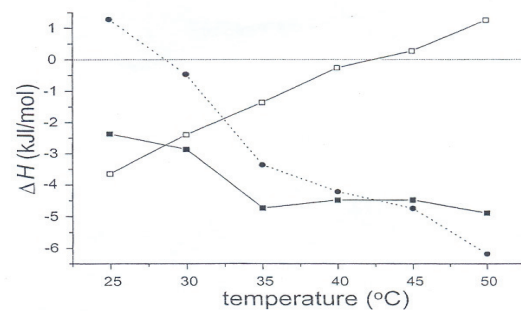


Fig. 9. Plot of  $\Delta H$  versus temperature.  $M_n$  3000, pH9, 1 M sodium citrate:  $\Delta H_{dilution}$ (■),  $\Delta H_{dilution} + \Delta H_{demicellization}$ (□),  $\Delta H_{micellization}$ (●).

에서 미셀화는 흡열적인데 이는 미셀화가 엔탈피로부터 기인한 것이라는 것을 나타낸다. 반면 높은 온도에서는 미셀화가 발열적인데 이때는 미셀화가 엔탈피로부터 기인한다는 것을 암시한다. 온도에 대한 미셀화에서 엔탈피의 선형적 감소는 다른 이온성 계면활성제에서도 관찰되었다. 미셀화의 온도 의존성으로부터 열용량은 음성적(negative)이라는 것을 알 수 있다.

#### 4. 결론

수용액에서 말단이 소수성으로 변형된 poly(sodium acrylate)는 소수화된 작은 영역을 만드는데, C<sub>12</sub> 사슬을 고분자 말단에 붙인 poly(sodium acrylate)에 대한 형광 스펙트럼 분석을 통해 알 수 있었다. 임계미셀 농도는 일정하게 정해지지 않았지만 미셀이 없는 용액으로부터 점진적으로 미셀 용액으로 바뀌어갔다. 작은 영역은 소수성을 띄는데 pyrene이 결합되어 있는 자리의 극성은 에탄올과 같은 모양을 하는 것으로 보인다. 염이 없는 상태의 pH 5에서, 그리고 1M sodium citrate pH 9에서 CMC는 0.2에서 2.4 mM 범위의 값을 나타내었다. 그러나 pH 5에서 고분자 사슬 사이의 입체적, 정전기적 반발의 증가 때문에 머리부분의 크기에 비례하여 전이농도의 증가가 나타났다. 염이 없는 상태의 pH 9에서 전이 농도는 상대적으로 높게 나타났는데 이것은 carboxylate기 사이의 큰 정전기적 반발로 부터 기인되었다고 볼 수 있다. 큰 고분자들은 소수성 영역을 향한 sodium 상대이온들의 농도에서 조금씩 변화가 있는데 이것은 소수성/친수성 경계 부근의 sodium 이온 농도를 증가시켜 상대이온과의 결합력을 크게하는 효과를 가져 온다. 이 효과는 고분자가 커질수록 큰데 이것은 sodium의 총 농도가 증가할 수록 상대 이론의 변화가 작아지게 되기 때문이다. 고분자 사슬들이 서로 근접해 있을 때 상대이온과의 결합은 증가하게 되고, 멀리 떨어져 있을 수록 결합은 약해지게 되었다. 염이 가해졌을 때 상대 이온과의 결합은 증가하였다. 이것은 사슬들 사이의 정전기적 반발을 낮추고, 전이 농도를 감소시켰다.

#### 감사의 글

본 연구는 2010년 대전대학교 학술연구비 지원에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. C. W. Macosko and X. D. Zhang, Roll of Silicone Surfactant in Flexible Polyurethane Form, *J. Colloid and Interface Science*, **215**, 270 (1999).
2. B. R. Yoo, W. U. Lee, and G. H. Lee, Synthesis of Silicone Surfactants by Hydrosilation, *J. Applied Chemistry*, **5**, 183 (2001).
3. S. D. Seal and J. L. Lim, Preparation and Characterization of Encapsulation by Core-Shell Latex, *Elastomer*, **38**, 303 (2003).
4. G. Fernandez and M. Moya, Surfactant Concentration Effect on the Distribution of the Reagents, *Langmuir*, **15**, 4441 (1999).
5. N. J. Burma, A.M. Heranz, and J. B. Engbert, Solution Effects for Some Ligand Substitution Reactions, *J. Chem. Soc. Perkin* **2**, 113 (1999).
6. B. K. Ku and S. W. Jung, Effects of Curing Conditions on the Chemical Composition of Positive Plates, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **23**, 347 (2006).
7. P. D. Battle and J. F. Vente, Equilibrium Structure of Micelles, *Phys. Rev. B*, **54**, 15967 (1996).
8. H. S. Park, S. Y. Hong, and H. S. Hahm, Synthesis of Modified Silane Resins and their Physical Properties, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **24**, 10 (2007).
9. K. H. Park, Effect of Anionic Surfactants in Synthesizing Core-shell Polymer, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **26**, 66 (2009).
10. G. A. Peterson and D. K. Malik, and W. G. Wilson, Enthalpies and Heat Capacities of Micellization of Some Surfactants, *J. Chem. Phys.*, **109**, 10570 (1998).

11. X. G. Feng and H. Wang, Pressure Induced Surfactant Association, *J. Phys. Chem.*, **97**, 4484 (1993).
12. T. S. Ahmad and L. A. Elsaed, Acid Catalyzed Hydrolysis in Aqueous Cationic Micelles, *Surf. Sci.*, **380**, 302 (1997).
13. H. Zhou, Y. Yazici, and I. Honma, Influence of Dissolved Additives on Cmc of Surfactants, *Langmuir*, **17**, 1328 (2001).
14. N. J. Turro and D. A. Tomalia, Micellar Charge Effects on Spontaneous Nucleophilic Substitution, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 158 (1997).
15. J. Kevelam, S. Martinuci, and A. Visser, Synthesis of poly sodium acrylate by radical polymerization, *Langmuir*, **15**, 4989 (1999).
16. A. Sohri and H. Burrows, Characteristics of the Environment Pyrene Sense, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **78**, 2033 (1982).