

제 1편 고분자 개요

3장 고분자 분자량

- ▶ 고분자 분자량(\bar{M}) = 반복단위의 MW × 중합도(n)
- ▶ 분자량 분포

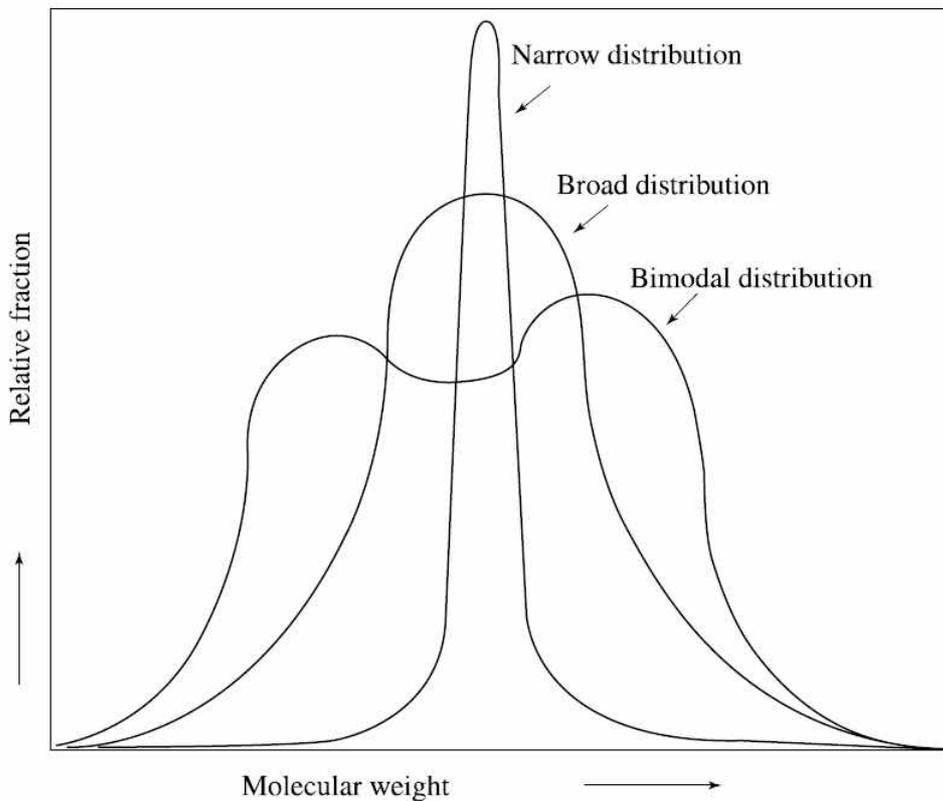


그림 3-1 • 다양한 분자량 분포도

- ▶ 다분산(polydisperse) : 넓은 분자량 분포
- ▶ 단분산(monodisperse) : 저분자 물질처럼 하나의 특이한 분자량을 갖는 분포
중합과정에서 반응물의 입체적 혹은 전자적 요인에 의해 발생(단백질과 핵산)
- ▶ 분포곡선의 봉우리의 수 : 하나(mono-), 둘(bi-), 다수의 봉우리(polymodal)
※ Bimodal 분포 : 2 가지 다른 방법/환경으로부터 중합되는 고분자의 특성이다.
- ▶ 분자량에 따른 고분자의 특징(예, polystyrene)
 - 저 분자량의 polystyrene : 점조한 액체
 - 분자량이 20,000의 polystyrene : 깨지기 쉬운 중합체(brittle polymer)
 - 분자량이 250,000 정도의 polystyrene : 단단한(hard) 플라스틱

- ▶ 임계연쇄길이(critical chain length)에 따른 고분자의 특징
 - 임계연쇄길이(critical chain length)보다는 작은 분자
일반적으로 낮은 기계적 성질
적당한 반응성 물질에 의해 화학반응이 쉽게 발생
- ▶ 분자량과 분자량 분포도에 대한 고분자 물성의 의존성
 - 무결정 고분자 물질에서 용융점도, 인장강도 및 강성, 충격강도 또는 인성 그리고 열에 대한 저항성과 용매에 대한 저항성은 그들의 분자량과 분자량 분포도에 의존
 - 밀도, 비열용량 그리고 굴절률은 그 임계분자량 이상에서는 분자량에 무관
- ▶ 임계분자량 이상에서 용융점도(η) = $\bar{M}^{3.4}$
 - 용융점도는 분자량이 증가함에 따라 급격히 증가
 - 분자량이 큰 물질은 가공, 성형하는데 보다 많은 에너지가 필요
- ▶ 분자량에 따라 고분자 물질의 특성이 변화하는 근본적인 이유
 - 분자 간 인력의 변화
 - 동일 화학적 구조에서 사슬의 길이 분자의 표면적 분자 간 인력↑

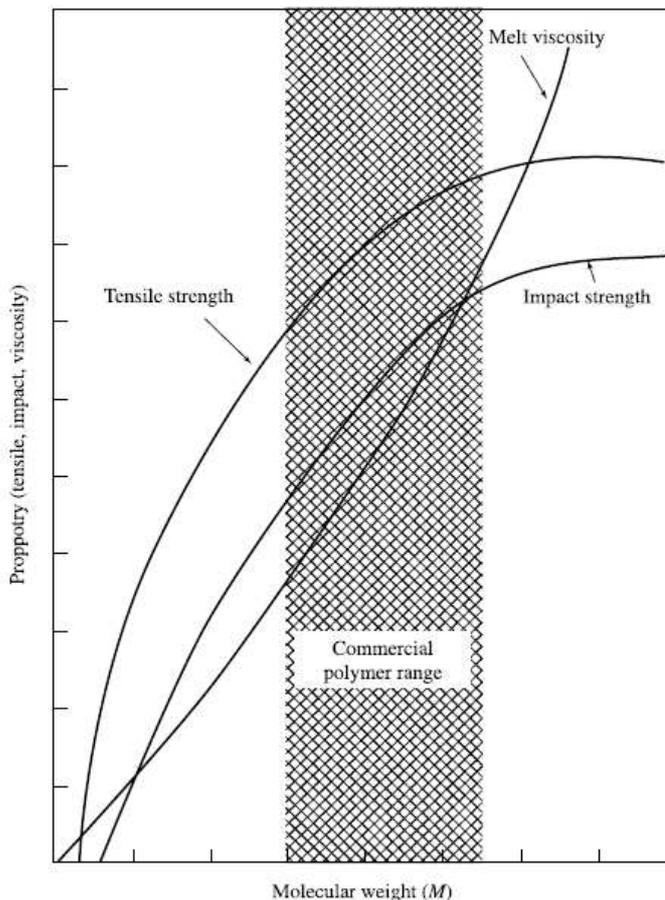


그림 3-2 • 고분자물질의 특성과 분자량의 관계

- ▶ 인장강도와 충격강도 : TMWV 이상에서는 이들의 증가율이 현저히 둔화
 TMWV : **Threshold MW Value**, 물리적 특성 증가가 둔화되는 분자량
- ▶ TMWV는 유리전이온도(Tg)와 다음의 물리적 특성에 의해 변화
 - 무결정성 고분자에서 응집에너지 밀도(cohesive energy density, CED)
 - 결정성 고분자에서 결정의 크기
 - 고분자복합재(polymer composites)에서 보강재의 효과

3.1 평균 분자량

- ▶ 분율(※ N_i = 분자량 M_i 인 분자의 수)

| 기호 | 의 미 | 수식적 표현 |
|-------|---------------------------|---|
| x_i | Mole fraction (몰분율) | $x_i = \frac{N_i}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i} \quad (6)$ |
| w_i | Weight fraction (무게분율) | $w_i = \frac{N_i M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i} \quad (8)$ |

- ▶ 평균 분자량

| 기호 | 수식적 표현 | 특 성 |
|-------------|---|--|
| \bar{M}_n | $\bar{M}_n = \sum_{i=1}^{\infty} x_i M_i = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i}$ | <ul style="list-style-type: none"> - 열역학적 특성을 대변 - 총괄적인 성질에 영향 <ul style="list-style-type: none"> • 농도에 따라 변화(용질에 무관) • 빙점강하/비점상승/증기압강하/삼투압 |
| \bar{M}_w | $\bar{M}_w = \sum_{i=1}^{\infty} w_i M_i = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i^2}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i}$ | <ul style="list-style-type: none"> - 큰 변형과 관련된 bulk properties에 영향 <ul style="list-style-type: none"> • 점도 • 인성 |
| \bar{M}_z | $\bar{M}_z = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i^3}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i^2}$ | <ul style="list-style-type: none"> - 용융 탄성(melt elasticity)에 영향 - \bar{M}_w보다 무게 가중치가 높은 평균 분자량 |
| \bar{M}_v | 점도 평균 분자량 | $\bar{M}_w > \bar{M}_v > \bar{M}_n$ $\bar{M}_v = \bar{M}_w \text{ at } \alpha=1$ <ul style="list-style-type: none"> • $\eta_{red} = \eta_{sp}/c = [\eta] + \alpha c + \beta c^2 + \dots$ $\alpha = 0.5 \sim 0.8$ |

| 각 평균분자량 간의 관계 | \bar{M}_w / \bar{M}_n : 다분산성 지수(polydispersity index) |
|---|--|
| <ul style="list-style-type: none"> - $\bar{M}_w \geq \bar{M}_n$ - 일반적으로 $\bar{M}_z > \bar{M}_w > \bar{M}_n$ | <ul style="list-style-type: none"> - 고분자량의 분포 정도를 의미 - $\bar{M}_w / \bar{M}_n = 1 \rightarrow$ 단분산(monodisperse) - $\bar{M}_w / \bar{M}_n > 1 \rightarrow$ 다분산(polydisperse) |

▶ 고전적인 분자량 측정 방법

- 고분자의 분자들간 상호 작용을 최소한으로 줄이기 위해 묽은 용액을 사용
- 용액의 농도는 100ml당 고분자 1g 이하가 녹아있는 용액을 사용
- 의사법 : 무한 희석용액까지 측정(실제 적용 방법)

3.2 분자량 측정방법

▶ 상대적인 분자량 / 환산 분자 질량 / 물질량을 결정하는 실험적 방법

1) 절대적인 방법(absolute methods)

- 고분자 구조에 관해 어떤 가정도 없이 실험적으로 측정하는 방법
- 물질량(molar mass)을 결정하는 방법
 - 삼투압(osmotic pressure), 광산란법(static light scattering), Sedimentation equilibrium 등의 평형 조건에 기초하여 측정

2) 상대적인 방법(relative methods)

- 용매 분자나 고분자의 상호 작용 뿐만 아니라 고분자의 화학적, 물리적 구조에 의해서도 영향을 받음.
- 상대적인 방법은 항상 보정이 필요
- 희석 용액 점도 측정법과 입자 크기 축출 크로마토그래피(size-exclusion chromatography)

3) 당량 측정 방법(equivalent methods)

- 고분자의 화학적 구조에 관한 정보가 필요
- 말단기 구조와 한 분자 내에 존재하는 말단기의 수를 알고 있으면 말단기 정량(end group determinations)을 통하여 상대적인 분자 질량을 계산.

표 3-1 전형적인 평균 분자량 측정 방법

| 방 법 | 평균 MW 형태 | MW 측정 범위 | 비 고 |
|--|------------------------|----------------------------|-------|
| 광산란법 | \overline{M}_w | $\sim \infty$ | 절대 측정 |
| 모세관 점도법 | \overline{M}_v | 100 ~ 10 ⁶ | 상대 측정 |
| 삼투압법 | \overline{M}_n | 20,000 ~ 2×10 ⁶ | 절대 측정 |
| 증기압 삼투압법 | \overline{M}_n | $\sim 40,000$ | 절대 측정 |
| Gel Permeation Chromatography | $\overline{M}_{n,w,z}$ | $\sim \infty$ | 상대 측정 |
| 전자 및 X-선 현미경 | $\overline{M}_{n,w,z}$ | 100 ~ ∞ | 절대 측정 |
| Ebullioscopy(빙점 강하), Cryoscopy(비점 상승) | \overline{M}_n | $\sim 50,000$ | 절대 측정 |
| 말단기 분석법 | \overline{M}_n | $\sim 20,000$ | 당량 측정 |
| 초원심분리법 | $\overline{M}_{w,z}$ | $\sim \infty$ | 절대 측정 |

※ 여기서 ∞ 는 적당한 용매에 용해할 수 있는 가장 높은 분자량을 의미함.

3.2.1 고분자의 분별

▶ 실질적으로 분별에 쓰이는 방법

| | |
|---------------------------|-----------------|
| 1. 고분자 용액에 비용매 첨가(분별 침전법) | 4. Zone melting |
| 2. 고분자 용액의 냉각 | 5. 추출 |
| 3. 용매 증발 | 6. 확산 또는 원심분리법 |

▶ 고분자 용액에 비용매 첨가(분별 침전법)

- MW에 따라 용해도 파라미터 (solubility parameter)가 조금씩 변하는 것에 기초
 - 일정한 온도에서 고분자 용액에 섞일 수 있는 소량의 비용매를 조금씩 첨가
 - 시료 중에 가장 높은 분자량을 가진 분자부터 침전
 - 이러한 과정을 그림 3-3과 같이 반복 → 매번 얻은 침전물의 분자량을 분석
- <예> 벤젠에 polystyrene이 용해된 시료 용액에 isopropyl 알콜이나 메탄올을 용액이 탁하게 될 때까지 조심스럽게 적가(dropwise addition)한다.

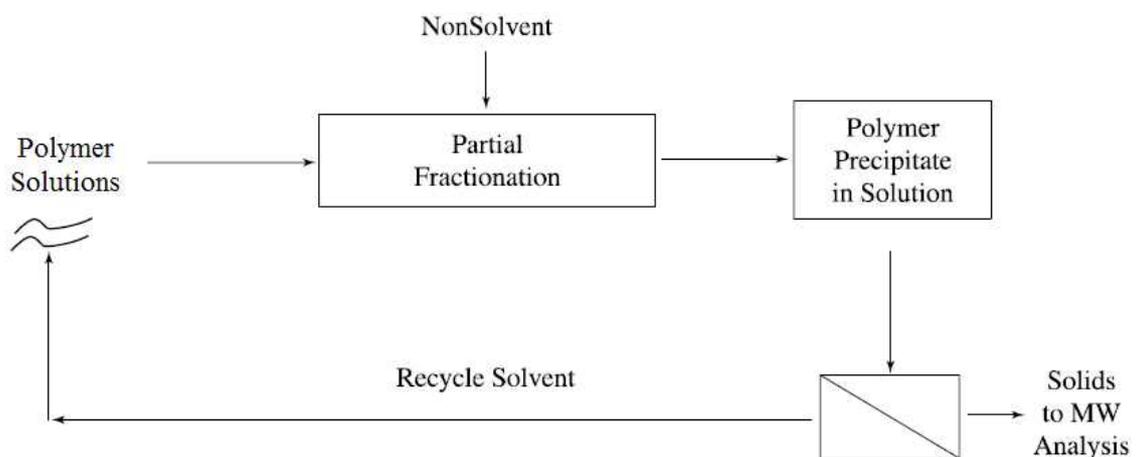
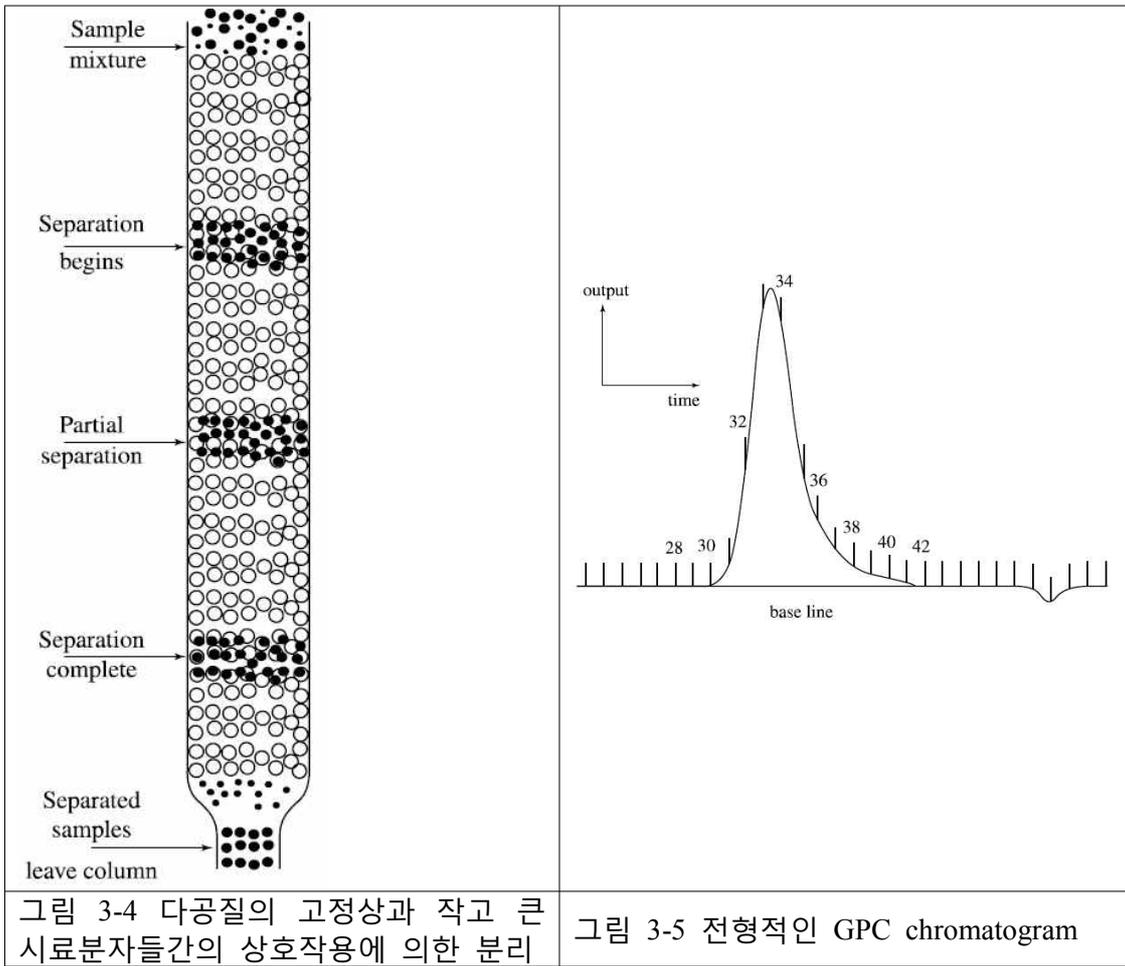


그림 3-3 침전 분리법에 의한 분자량 분포 결정

- 이 용액 중에 있는 침전을 제거하기 전에 가열하였다가 식히면 보다 효과적인 분별 방법이 된다.
- 또한 soxhlet 추출 장치와 적당한 용매를 사용하여 시료인 고분자 물질을 특정한 시간 간격으로 추출하는 방법도 분별 방법으로 사용될 수 있다.

3.2.2 겔 투과 크로마토그래피(Gel Permeation Chromatography, GPC)

- ▶ 용매에 용해된 고분자를 그 크기에 따라 분리하는 방법으로 size exclusion chromatography의 한 종류이다.
- ▶ 실험방법
 - 다공질의 Polystyrene Gel로 채워진 Column에 고분자 용액을 통과
 - ※ 고정상인 polystyrene gel에는 $1.0 \sim 1.0 \times 10^6$ nm의 크기의 기공들이 존재
 - Column 통과 시간
 - 작은 분자 : 고정상 기공에 침투 → Column을 통과하는 시간이 지연
 - 큰 분자 : 기공 침투 불가 → Carrier 액체와 함께 흐름 → 짧은 통과 시간
- ▶ GPC는 일차적인 방법으로 분자량 분포를 얻는 것이 아님.
- ▶ 실험결과는 분자의 상대적인 크기 순서대로 유출(그림 3-5)
- ▶ 절대적인 방법에 의해 분자량이 결정된 표준물질을 이용함으로써 이 곡선을 보정하여 평균분자량과 분자량분포도를 결정



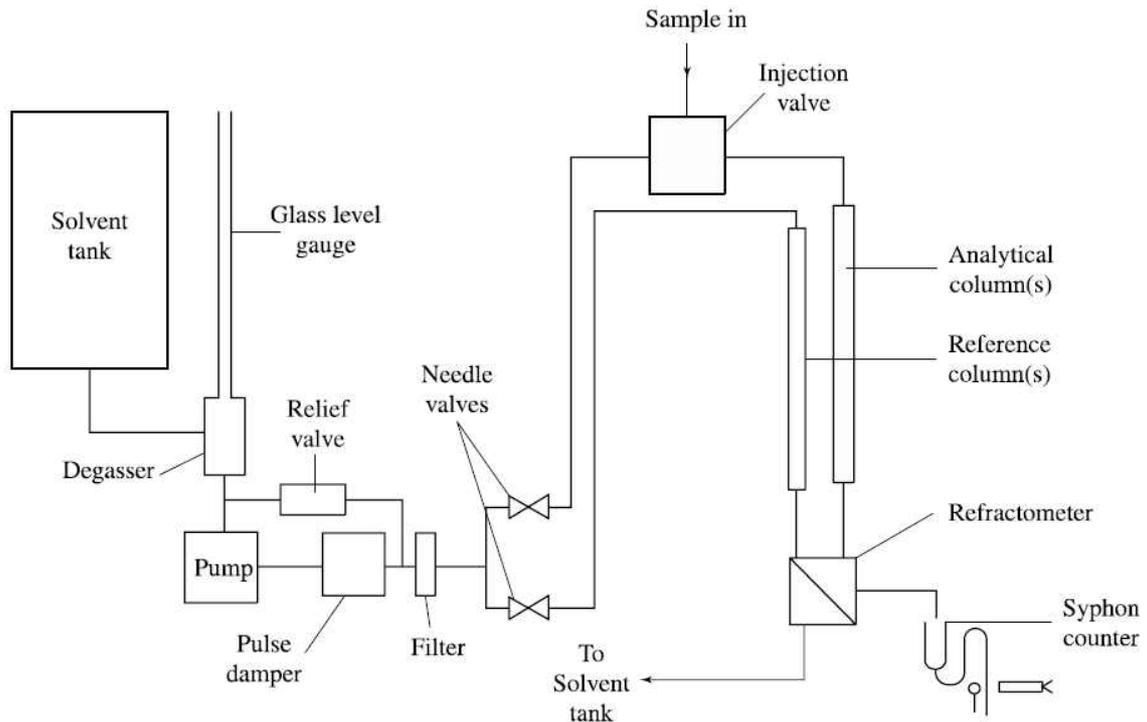


그림 3-6 Gel Permeation Chromatography 장치의 개략도

3.2.3 말단기 분석법(End Group Analysis)

▶ 말단기 분석법(end group analysis)

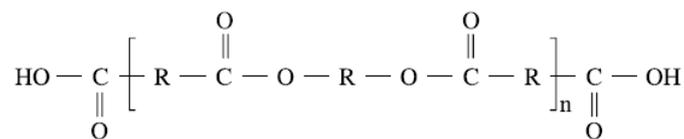
- 분자구조에 가지가 달리지 않은 선형 축중합체의 분자량분석에 유용
- Polyester, Polyamide(nylon)와 같은 고분자를 용매에 용해 → Carboxyl기, Amine기, Hydroxyl기 등을 정량 → 분자량 측정
- 고분자의 개수 측정 → 수평균분자량

▶ 수평균분자량의 계산법

$$\bar{M}_n = \frac{\text{한분자 당 적정할 말단기의 수}}{1 \text{ g 당 말단기의 mol수}} \quad (11)$$

<예>

분자구조가 다음과 같은 polyester 10g을 정량하는 데 0.1-M KOH 표준용액 30ml가 소모되었다고 가정하자



그러면 polyester 1g 당 말단기의 몰수는 다음과 같다.

$$\frac{0.1\text{mol/l} \times 30\text{ml}}{10\text{g}} = 3.0 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$$

구조식에서 보는 바와 같이 polyester 분자 당 적정되어야 할 carboxyl기는 2개이다.
그러므로 수평균분자량은

$$\bar{M}_n = \frac{2}{3.0 \times 10^{-4}} = 6.7 \times 10^3$$

으로 주어진다.

- ▶ 측정하고자 하는 시료의 분자량이 너무 클 경우
상대적으로 시료의 단위무게 당 말단기의 농도가 크게 감소하므로 이런 경우는
말단기 분석방법에 의한 분자량 측정은 적합하지 못하다.

3.2.4 삼투압법(Osmometry)

- ▶ 반투막에 기초 : 용매분자만 자유로이 통과
- ▶ 용매의 $\mu >$ 용액의 $\mu \rightarrow$ 용매가 용액으로 이동 \rightarrow 용액의 수면 $\uparrow \rightarrow$ 삼투압 발생
- ▶ 삼투압(Π) = $h\rho g$

where h : 두 기둥의 액체 높이의 차이

ρ : 용액의 밀도

g : 중력가속도

- ▶ 삼투압으로부터 분자량을 구하는 방법(Van't Hoff의 식)

$$\frac{\Pi}{c} = RT \left(\frac{1}{\bar{M}_n} + Ac \right) \quad (12)$$

where c : 용액의 농도

A : virial 계수

- ▶ Plot (Π/RTc verse c) \rightarrow 직선(그림 3-8)
 - y축 절편[무한 희석용액($c \rightarrow 0$)] = $1/\bar{M}_n \rightarrow$ 수평균 분자량
 - 기울기
 - virial 상수 A(응집에너지밀도와 관계, θ 온도에서 $A=0$)
 - 용해력 $\uparrow \rightarrow A \uparrow \Leftrightarrow$ 용해력이 낮은 용매와 묽은 용액을 사용하는 것이 편리
- ▶ 측정 가능한 분자량의 한계 : $50,000 > MW > 20,000$

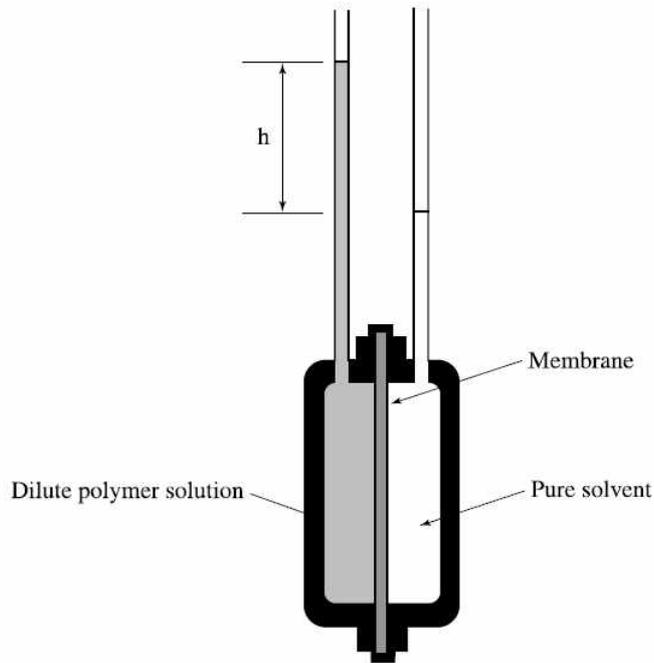


그림 3-7 반투막에 의한 삼투압 측정

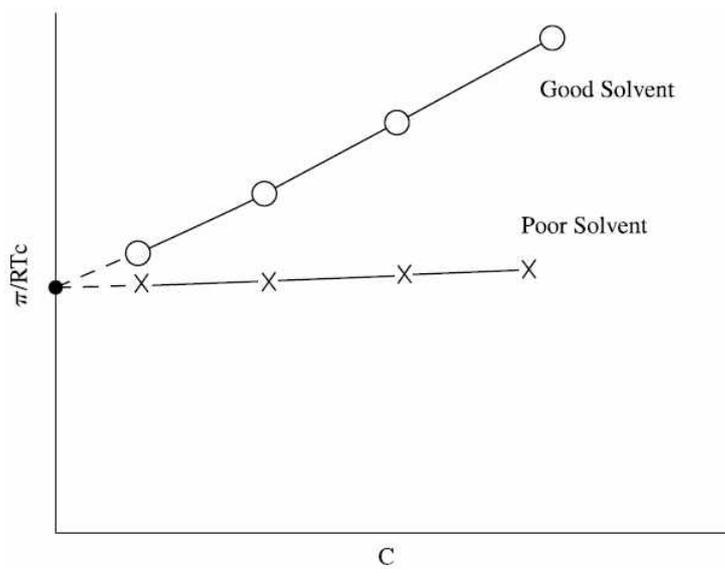


그림 3-8 $1/\bar{M}_n$ 을 결정하기 위한 Π/RTc 대 c 의 plot

3.2.5 증기압 삼투압법(Vapor-pressure Osmometry)

- ▶ 장치 간단하고 결과의 재현성도 우수
- ▶ 순수 용매에 고분자물질을 첨가 → 용매의 활동도 ↓ → 용매의 증기압 ↓

$$\lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta p}{c} \right) = \frac{p_1^\circ V_1^\circ}{\bar{M}_n} \tag{13}$$

where Δp : 용액과 용매의 증기압 차이($p_1 - p_1^\circ$)

c : 용액의 농도

p_1° : 용매의 증기압

V_1° : 용매의 증기압 몰부피

- ▶ 증기압의 직접적인 측정으로 분자량을 결정하는 것은 부정확한 방법
 → 열전기적 측정(thermoelectric measurements)에 기초를 둔 간접적으로 접근

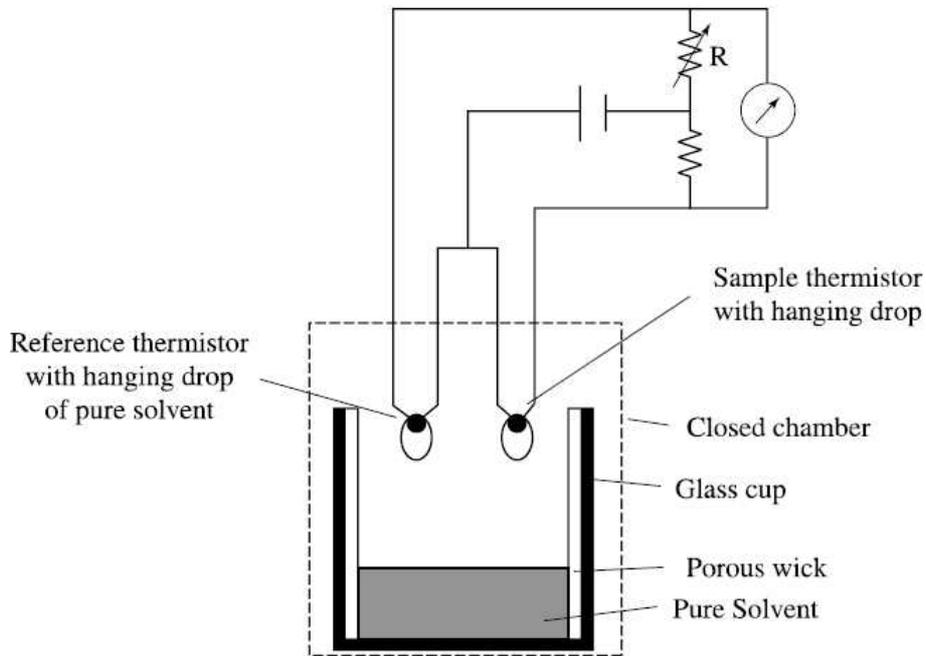


그림 3-9 증기압 삼투압 측정장치

- ▶ 장치 : 일정한 온도($\pm 0.001^\circ\text{C}$)에서 용매 증기가 포화된 밀폐장치 내에 한 쌍의 thermistor(저항 온도계)가 설치되어 있는 장치
- ▶ 측정방법
 - 용매 한 방울을 주사기로 한쪽 thermistor에 그리고 묽은 고분자 용액 한 방울은 다른 쪽 thermistor에 매단다.
 - 용액의 증기압 < 순수 용매의 증기압 → 용매 증기들이 용액 쪽으로 이동
 - 이 과정에서 발생하는 증발 잠열 → 용매 방울의 온도 ↓
 - 두 thermistor간의 온도차이 → 저분자량의 보정물질의 ΔR 항으로 기록
 ※ 보정물질 : 순도 > 99.9%, 낮은 증기압(용매증기압의 0.1% 이내)의 물질
 - 묽은 액의 여러 농도에서 $\Delta R/c$ 를 측정 → Plot($\Delta R/c$ vs. c) → \bar{M}_n at $c \rightarrow 0$

$$\left(\frac{\Delta R}{c}\right)_{c \rightarrow 0} = \frac{K_{VPO}}{\bar{M}_n} \tag{14}$$

where K_{VPO} : 보정상수(분자량이 알려진 저분자량 표준물질로 ΔR 을 측정)

▶ 측정 한계 : $\bar{M}_n < 40,000$

3.2.6 모세관 점도법(Capillary Viscometry)

▶ 용액속의 분자들이 점유한 공간 → 점도에 영향 → 분자량 변화에 상당히 예민

▶ Stock-Einstein 방정식에 기초

- 분산상에서 구형 입자의 분산도 대 그들의 부피 분율의 상대점도

▶ 고유점도

- 일반적으로 사용되는 측정법의 하나

- 농도와는 무관(용액의 농도가 0에 접근)

- 고유점도는 용매의 영향이 큼

▶ Mark-Houwink 방정식 : $[\eta] = KM^a$ (15)

where $[\eta]$: 고유점도

K : 상수

a : 분자량에 관련된 지수(분자량이 높은 고분자에서는 $a = 3.4$)

표 3-2 여러 가지 점도의 정의

| 기호 | 점도 명명 | 식 | 단위 | IUPAC |
|--------------|----------------------|--|---------------|---------------------------|
| η | 용액 점도 (Solution) | | Poise | |
| η_0 | 용매 점도 (Solvent) | | Poise | |
| η_r | 상대 점도 (Relative) | η/η_0 | Dimensionless | Viscosity ratio |
| η_{sp} | 비 점도 (Specific) | $(\eta - \eta_0)/\eta_0$ | Dimensionless | |
| η_{in} | 본성 점도 (Inherent) | $(\ln \eta_r)/c$ | dℓ/g | |
| $[\eta]$ | 고유 점도 (Intrinsic) | $(\eta_{sp}/c)_{c=0} = (\ln \eta_r)/c_{c=0}$ | dℓ/g | Limiting viscosity number |
| η_{red} | 환원 점도 (Reduced) | η_{sp}/c | dℓ/g | |

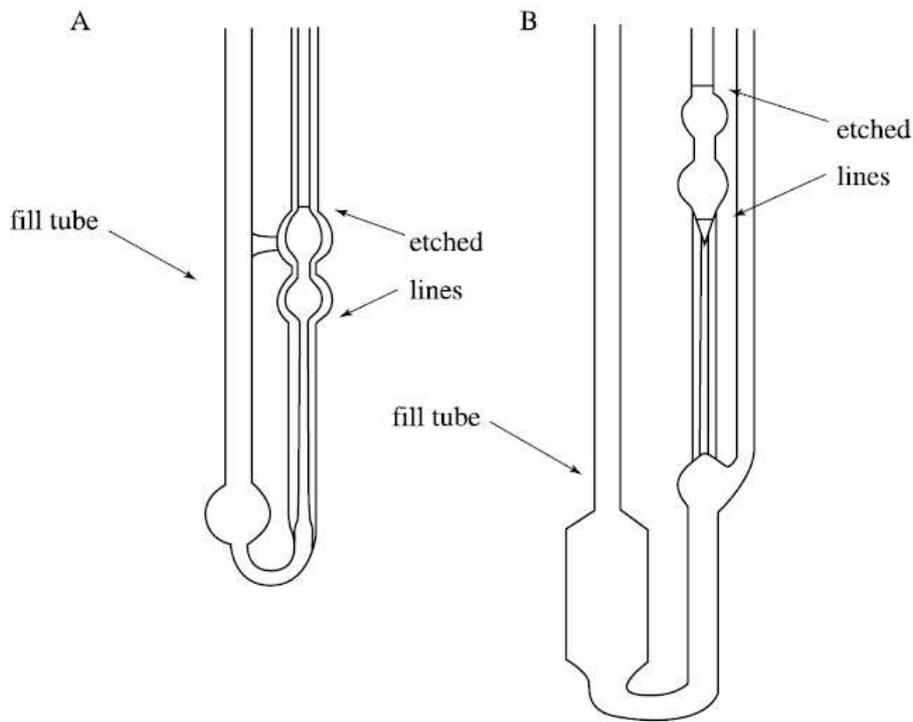


그림 3-10 Ostwald-Fenske(A) 와 Ubbelohde(B)모세관 점도계

- ▶ 점도 측정 방법으로 얻어진 평균분자량 = $\bar{M}_n \sim \bar{M}_w$
- ▶ 모세관 점도계 : 사용 편리 → 고분자 실험에서 흔히 사용
- ▶ 측정방법
 - 모세관 내부를 흐르는 예서의 고분자용액의 흐름 : 층류(laminar flow)로 가정
 - 시료용액을 점도계 오른쪽 reservoir 윗선까지 끌어올린 다음 유출시험을 시작
 - 시료용액의 액면(meniscus)이 reservoir 윗선부터 아래선까지 통과하는 시간

$$t = \frac{8\eta L}{\pi g \rho R^4} \int_{h_1}^{h_2} \frac{dQ}{h} \quad (16)$$

where t : 시료용액의 액면이 reservoir 윗선부터 아래선까지 통과하는 시간

L : 모세관의 길이

R : 모세관의 반지름

h_1 과 h_2 : 각각 위와 아래의 액면 높이

Q : 용액의 부피

ρ 와 η : 용액의 밀도와 점도

$$t = \frac{\eta}{A\rho} \quad (17)$$

where A : 점도계 상수(표준 용액으로 보정)

η/ρ : 유체의 동점도

▶ 상대점도(relative Viscosity)

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t \rho}{t_0 \rho_0} \tag{18}$$

where η_r : 상대점도

첨자 0 : 용매의 값을 표시

- 희박용액의 경우 : $\rho/\rho_0 = 1 \rightarrow \eta_r = t/t_0$

(고분자의 농도가 0에 접근할 때 상대점도는 1에 접근한다.)

▶ 비점도(specific viscosity) : 고분자로 인해 점도의 증가분율

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 = \frac{t - t_0}{t_0} \tag{19}$$

- 고분자 농도와 비선형적

- Power series expansion을 사용 $\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + \alpha c + \beta c^2 + \dots$ (20)

▶ 환원점도(reduced viscosity, η_{red}) : 비점도 대 농도의 비

- 고유점도, $[\eta]$: 농도가 0에 접근하는 환원점도로서 극한값

▶ Huggins Model : 계수 $\alpha \propto [\eta]^2$

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k[\eta]^2 c \tag{21}$$

where Huggins 계수 k = 고분자용매를 위한 상수(0.3 ~ 0.5)

- Plot (η_{sp}/c verse c)

- 절편 = $[\eta]$
- 기울기 = $k[\eta]^2$

▶ Kramer Model

$$\frac{\ln(\eta/\eta_0)}{c} = [\eta] + k'[\eta]^2 c \tag{22}$$

▶ 본성점도[inherent viscosity, $\eta_{in} = \ln(\eta/\eta_0)/c$]

- Plot(η_{in} verse c)

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\ln(\eta/\eta_0)}{c} = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{in} = [\eta] \tag{23}$$

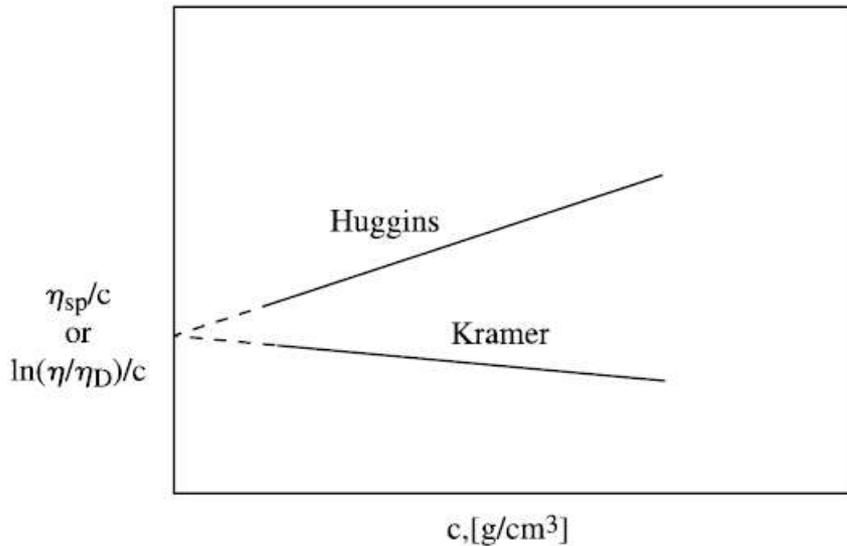


그림 3-11 Huggins식과 Kramer식에 의해 고유점도를 구하는 방법(절편 = $[\eta]_{c \rightarrow 0}$)

3.2.7 광산란법(Light-scattering methods)

- ▶ 유일하게 중량 평균 분자량(\bar{M}_w)을 직접 얻는 방법
- ▶ 희박용액의 광산란 방법 : 가장 일반적으로 사용되고 있는 기술
- ▶ 광산란의 기본 관계식

$$\frac{Kc}{R(\theta)} = \frac{1}{\bar{M}_w P(\theta)} + 2A_2c + \dots \tag{24}$$

where $P(\theta)$: 입자 산란 함수(particle scattering function)라 하며, 사슬의 크기와 여러 각도에 따른 산란광의 강도 형태가 함께 작용하는 함수

c : 농도

$$K = \frac{2\pi^2 n_0^2}{N_A \lambda^4} \left(\frac{dn}{dc} \right)^2 \tag{25}$$

n_0 : 순수 용제 굴절률

dn/dc : 희박용액의 비굴절 증분(specific refractive increment)

(희박용액에서 고분자의 농도가 증가함에 따른 굴절률 n 의 변화)

λ : 입사광의 파장

N_A : 아보가드로 수 (6.02×10^{23} molecules/mol)

- ▶ $R(\theta)$: Rayleigh ratio

$$R(\theta) = \frac{i(\theta)r^2}{I_0V} \tag{26}$$

where I_0 : 입사광의 강도

$i(\theta)$: 산란된 빛의 강도로서 산란 부피 V 로부터 거리 r 만큼 떨어진 곳에

서 입사각에 대해 θ 의 각도로 측정된 값이다.

▶ 빛의 파장보다 작은 구형입자(그림 3-12)

- 산란광의 대칭적인 외피를 형성하는 독립적인 산란 중심으로 작용
- $P(\theta) = \text{일정}$

▶ 크기가 $\lambda/20$ 보다 큰 고분자 사슬(그림 3-12)

- 동일 사슬을 따라 서로 다른 지점으로부터의 산란이 발생
→ 간섭 효과로 인한 산란광의 강도 감소가 발생
- 산란 외피는 비대칭 분산형(산란과 강도의 각에 대한 의존성은 입자의 산란함수에 따라 결정)

$$P(\theta) = \frac{2}{v^2} [e^{-v} - (1-v)] \quad (27)$$

$$\text{where } v = 16 \left(\frac{\pi n}{\lambda} \right)^2 \langle s^2 \rangle \sin^2 \left(\frac{\theta}{2} \right) \quad (28)$$

$\langle s^2 \rangle$ = 나선(gyration) 평균의 제곱

$$\text{선형사슬 고분자에서 } \langle s^2 \rangle = \frac{\langle r^2 \rangle}{6} \quad (29)$$

▶ 측정방법

- High-intensity mercury lamp(or Laser)로부터 나온 빛을 걸러 단일파장 발생
- 고분자 희박용액이 든 glass sample cell를 투과
- 각 θ 에서 산란광의 강도는 고전압의 광전배전관(photomultiplier tube)으로부터 나오는 신호로 기록(대안으로 다중 감지기를 몇 군데 고정된 위치에 설치)
- 고분자의 분자량 분포가 다분산을 나타내면, $P(\theta)$ 는 (27)식에서 주어진 바와 같이는 정확하지 않지만, 고분자 시료 속에 존재하는 다양한 크기를 가진 사슬들의 양을 근거로 하여, 이와 같은 방정식으로 나타낸 서로 다른 크기의 고분자 사슬들을 합계하여 결정할 수 있다.

※ $P(\theta)$ 에 대한 정보를 잘 알 수 없기 때문에, 분명한 $P(\theta)$ 값을 필요로 하지 않는 이러한 방식으로 데이터들을 다루는 것이 통례이다.

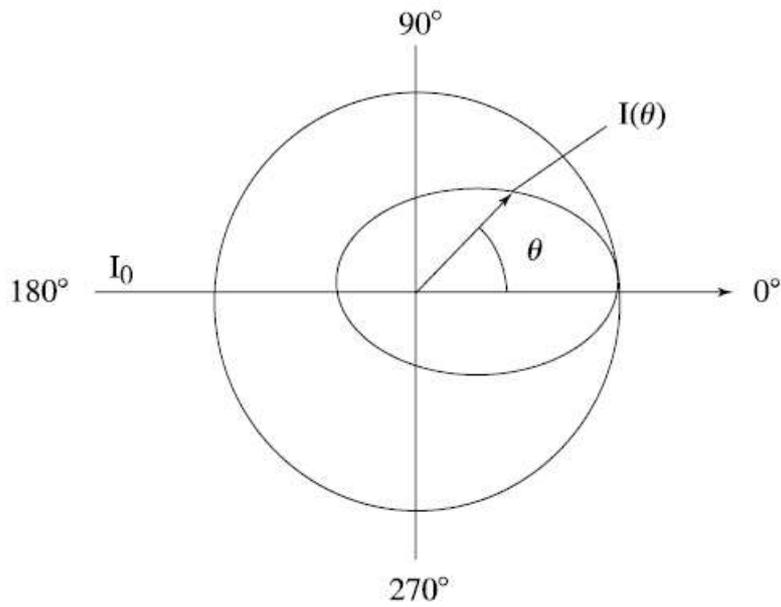


그림 3-12 여러 각도에서 광산란의 강도 분포. 점선; 작은 입자들에 의한 대칭분산, 실선; 큰 입자들에 의한 비대칭 분산

1. Dissymmetry methods

Dissymmetry 방법으로 분자량을 결정하기 위해서는 몇 가지 다른 농도를 가진 고분자 희박용액을 가지고, 세 각(보통 45°, 90°, 135°)에서의 산란강도를 측정해야 한다 (그림 3-13).

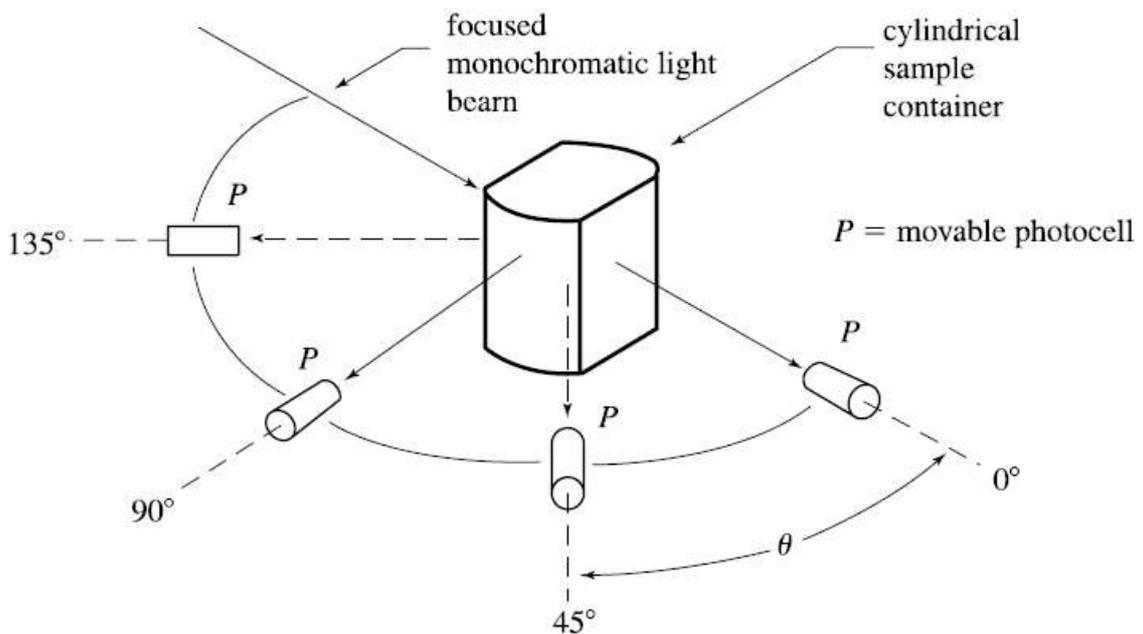


그림 3-13 전통적인 광산란 기기의 대략적 모형

▶ 비대칭비율(z) :
$$z = \frac{i(45^\circ)}{i(135^\circ)} \tag{30}$$

- $z = f(c)$

▶ 구조(즉, rod, disk, sphere, random coil) → $\langle r^2 \rangle^{1/2}$

※ 이러한 정보가 없을 경우에는 random coil형으로 간주

▶ Plot[1/(z-1) verse c] → 절편($z_{c \rightarrow 0}$) → $P(90^\circ)$ → 절편 → \bar{M}_w

▶ $Kc/R(90^\circ)$ 를 0까지 외삽된 농도에 대해 도시 → 기울기 → A_2

2) Zimm methods

▶ 장점 : 사슬의 구조를 미리 알 필요가 없이 \bar{M}_w 의 계산이 가능

▶ 단점 : Zimm plot은 dissymmetry보다 더 많은 각도에서 광산란 강도를 측정

▶ 외삽점($c=0, \theta=0$) → 분자량, 두 번째 비리얼 계수, 사슬 크기

▶ 소각 한계($P(\theta) \rightarrow$ 상수)에서, $1/P(\theta)$ 의 series expansion

식(24) →
$$\frac{Kc}{R(\theta)} = \frac{1}{\bar{M}_w} \left[1 + \frac{16}{3} \left(\frac{\pi n}{\lambda} \right)^2 \langle s^2 \rangle \sin^2 \left[\left(\frac{\theta}{2} \right) \right] + 2A_2c \right] \tag{31}$$

▶ Plot[$Kc/R(\theta)$ verse $\langle s^2 \rangle \sin^2(\theta/2)$] → 외삽점($c=0, \theta=0$)

- 식 (31)의 두 번째와 세 번째 항 = 0

- 절편의 역수 = \bar{M}_w

▶ 식 (31) → $A_2 = 0.5 \times$ 외삽선의 기울기 $_{\theta=0}$

⇨ 기울기 $_{c=0}$ → gyration의 평균 제곱 반경($\langle s^2 \rangle$)

$$\langle s^2 \rangle \cong \frac{3\bar{M}_w}{16} \left(\frac{\lambda}{\pi n} \right)^2 \times \text{slope} \quad (\text{at } \theta = 0) \tag{32}$$

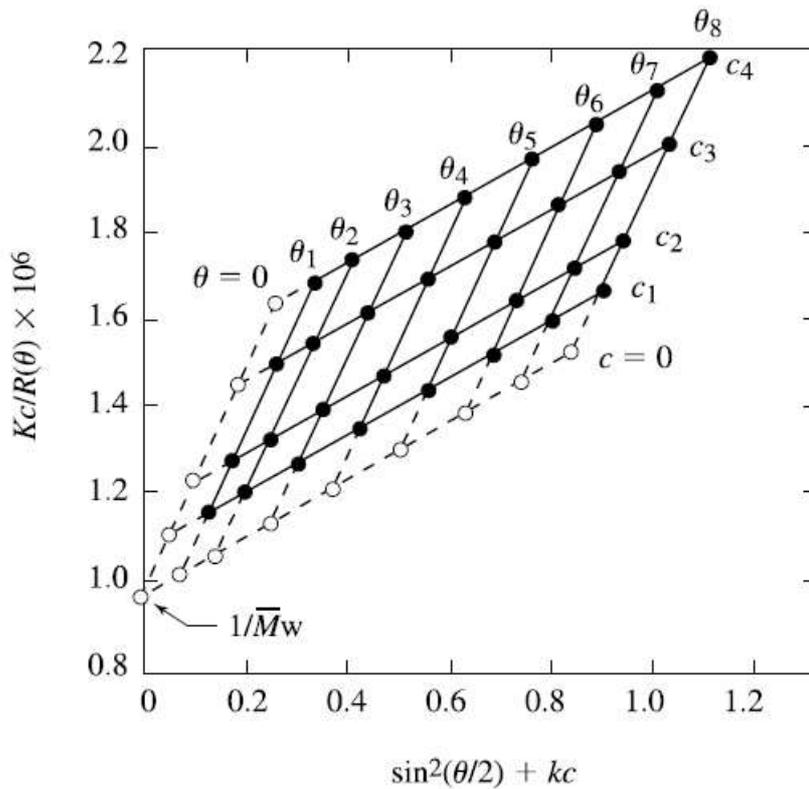


그림 3-14 여러 각도(θ)와 용액의 농도(c)에서 얻은 광산란 data(●)의 Zimm plot.
(점선 : Zero 산란각과 zero농도까지 동시 외삽한 직선)

3) Low-Angle Laser Light-Scattering (LALLS)

▶ 작은 각도 → 입자 산란 함수 $P(\theta) =$ 상수

▶ 식 31 → Debye 방정식,
$$\frac{K_c}{R(\theta)} = \frac{1}{\bar{M}_w} + 2A_2c \tag{33}$$

▶ 단일 각도에서 Plot[$Kc/R(\theta)$ verse c]

- 절편값의 역수 = \bar{M}_w

- 기울기 $\times 0.5 = A_2$

▶ 그림 3-15

- 25°C의 Acetone에 녹아있는 cellulose acetate(CA)를 가지고 $Kc/R(\theta)$ 를 c 에 도시

- 절편 → $\bar{M}_w = 150,000$

- 기울기 → $A_2 = 7.53 \times 10^{-3} \text{ mL mol/g}^2$

▶ LALLS 방법의 단점 : 산란이 단일 각에서만 측정 → 사슬의 크기를 모름

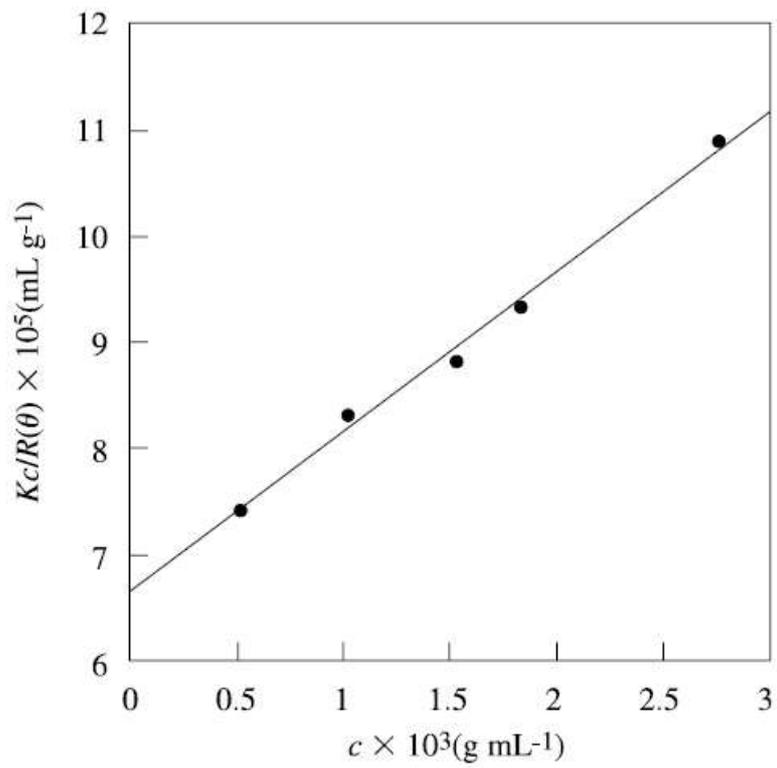


그림 3-15 아세톤에 녹아있는 cellulose acetate의 농도 대 레이저 광산란 data의 plot