

Phenyl 고리를 갖는 고분자 겔의 팽윤거동에 대한 이온 특성화 효과

안범수[†]

[†]대진대학교 자연과학대학 화학과
(2012년 5월 30일 접수 ; 2012년 6월 20일 수정 ; 2012년 6월 25일 채택)

Effects of Ion Specificity on the Expansion Behavior of Polymer Gel with Phenyl Ring

Beom-Shu Ahn[†]

[†]Department of Chemistry, Dae-Jin University, Pocheon 487-711, Korea
(Received May 30, 2012 ; Revised June 20, 2012 ; Accepted June 25, 2012)

요약 : 낮은 농도와 높은 농도의 염 용액에서 Poly(styrene sulfonic acid)(PSSA) 겔의 팽윤도에 대한 이온 특성화 효과를 SO_3^- 와 페닐 고리의 수소결합을 통하여 조사하였다. 낮은 농도에서 PSSA 수화 겔의 수축 정도는 SO_3^- 와 물 사이의 수소 결합에 대한 음이온의 불안정화 영향 때문에 음이온에서는 $\text{SCN}^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^- < \text{F}^-$ 의 순서를 따랐다. 재 팽윤은 계에서 특별한 상호 작용이 있을 때 높은 농도에서 관찰되었다. 반면 양이온에서 PSSA 겔의 수축은 $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Ca}^{+2}$ 순서를 따랐다. Ca^{+2} 이온에서의 큰 수축 효과는 이가 양이온(+2)에 의한 PSSA 겔의 물리적 가교 때문에 나타난 것으로 보인다. 양이온에서의 수축은 SO_3^- 와 양이온 사이의 상호작용 정도에 비례하였다. PSSA의 팽윤에 대한 이온 특성화 효과는 SO_3^- 와 페닐 고리의 수화 수소결합에 대한 이온의 영향 정도, 양이온과 π 전자의 상호작용, 소수성 상호작용, 그리고 분산력 등이 복합적으로 작용하여 나타난다고 볼 수 있다.

주제어 : 수소결합, 이온 특성화, 겔, 소수성, π 전자-상호작용.

Abstract : Effects of ion species on the expansion behavior of Poly(styrene sulfonic acid)(PSSA) hydrogel were investigated in aqueous solution of selected anions, cations and hydrophobic ions. The deexpansion extent of Poly(styrene sulfonic acid) gel follow the sequence $\text{SCN}^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^- < \text{F}^-$ in low concentration solutions due to the destabilization of anions to hydrogen bond between SO_3^- and water. The deexpansion in cations followed the sequence of counterion interactions between SO_3^- and cations. It was discussed the effects of ions on the hydrogen bonding through SO_3^- and phenyl ring in salt solutions. Other interactions, such as the cation- π interaction, hydrophobic interaction, and dispersion force, contributed to the ion specific swelling of PSSA hydrogel.

Keywords : hydrogen-bond, ion-specificity, gel, hydrophobic, π -interactions.

[†]주저자 (E-mail: bsahn@daejin.ac.kr)

1. 서론

전해질을 포함하는 콜로이드, 고분자, 계면과학에서 많은 현상들이 이온에 대해 특별한 성질을 보여준다. 용액에서 입자들의 엉김, 안정화 현상에 대해 이온들이 미치는 효과를 알아보기 위한 연구가 있어 왔다[1-3]. 고분자에서의 흐림점, 단백질의 안정도, 크로마토그래피에서의 선택성, 임계미셀 농도, 표면장력, 겔 사이의 전이, 분자간 힘, 콜로이드의 안정도와 같이 여러 다른 면에서 이온 효과를 조사하는 연구도 폭넓게 있어 왔다[4-6]. 서로 다른 물리 화학적 계에서 이온들의 상대적 위치가 같지는 않지만 아래와 같은 순서에서 크게 벗어나지는 않을 것이다.

양이온 : $K^+ < Na^+ < Li^+ < Ca^{+2}$,
음이온 : $SCN^- < I^- < ClO_4^- < NO_3^- < Br^- < Cl^- < F^- < SO_4^{-2}$

오른 쪽의 강하게 수화되는 음이온들은 salting-out 이온, Kosmotropes 이온 또는 물구조 형성 이온으로 불리며, 왼편의 약하게 수화되는 음이온들은 salting-in 이온, Chatropic 이온 또는 물구조 파괴 이온으로 불리기도 한다. 일반적으로 음이온들이 양이온에 비해 고분자의 물리화학적 성질에 큰 영향을 미친다. Hofmeister 순서는 실험적으로 많은 분야에서 잘 알려져 있으나, 용질 분자에 대한 직, 간접적인 영향의 흔재 그리고 물분자에 대한 효과 등이 복잡적이기 때문에 이에 대한 규명이 더 필요하다[7-9]. 계면 사이의 상호작용이 일어나는 계에서 용매화된 이온들 주위의 물 구조 뿐 아니라 계면을 둘러 싸고 있는 물 분자도 중요한 역할을 하는데 이온-물, 물-물, 계면-물, 계면-이온, 그리고 계면-계면 사이의 상호작용에서 물 구조의 변화가 있게 되고, 고분자 주변에 이온들이 분포하게 되어 계면 사이의 포텐셜을 바꾸게 한다. 이 포텐셜 변화는 계면에서의 이온들 사이의 반발 또는 중첩 메카니즘이나, 계면에 인접한 물분자들이 일정한 방향성을 갖는 메카니즘으로 설명되어 질 수 있다[8,9]. 일반적으로 이온들은 자기 주위의 물 분자와 서로 다른 편극성을 갖게되므로 계면 가까이에서 이온들은 매우 특별한 분산 퍼텐셜을 띄게 된다. 이 분산퍼텐셜은 정전기적 퍼텐셜이 방해받는 높은 염 농도에서 특히 중요한 역할을 한다. 부피상 전이온도(volume phase transition

temperature), 또는 온도에 민감한 고분자 겔에 대한 이 특별한 이온효과에 관해서는 이미 발표된 바 있다[10-13]. 수용성 계에서 대부분의 고분자들은 이온성, 극성, 비극성 세 부분으로 나누어 생각 할 수 있으므로 이온의 영향은 정전기적 상호작용, 소수성 상호작용, 수소결합 등이 모두 합쳐져서 나타난다고 볼 수 있다. 서로 다른 가지사슬을 갖는 고분자들에 대한 수소결합에 의한 수화(hydration) 모델에서 수소결합은 양이온 또는 음이온에 의해 안정화가 이루어지기도 하지만 오히려 불안정하게 될 수도 있다. 이 모델은 이온의 수화를 통하여 물의 전자쌍 주기 또는 받기가 방해 받는다는 점을 바탕으로 많은 친수성 고분자 겔의 이온 특성화 효과를 성공적으로 설명하고 있다. 염을 이온에 가하면 수화 겔에 대한 수소결합이 서로 경쟁을 하게 되고, 수화된 겔 주 사슬 간의 소수성 상호작용을 가져와 수축하게 만든다. Kosmotropic 이온들은 물과 강하게 상호작용을 하여 어느 정도의 겔의 수축을 일어나게 하는데 고분자 겔의 수축, 재 팽창은 콜로이드에서 응집과 안정화 효과와 비교된다고 볼 수 있다 [14,15]. 일부 고분자 겔에서는 이온 특성화 팽윤 현상 대신에 염에 대한 저항이 나타나기도 한다. 즉 다양한 무기염을 포함하는 용액에서 겔의 팽윤 비율은 포화 농도에 이를때 까지 일정하다. 이와 같은 결과는 음이온과 양이온들이 각각 페놀의 OH, π 전자와 수화를 통한 수소결합으로 안정화를 이루는데 기인한다고 볼 수 있다. Tetrabutylammonium chloride(TBAC) 에서 Poly-4-vinyl phenol(PVP) 겔은 염의 농도가 점차 증가하면서 수축이 일어나다가 농도가 진하게 되면 다시 팽윤하는데 이것은 탈수화된 수축상태에서 페놀 고리들 사이에 낀 ammonium 양이온들과 페놀 고리들이 응집되어 있다가 더 높은 농도에서 응집체가 ammonium 이온과 결합하여 다시 팽창하기 때문이라고 볼 수 있다. Poly-4-vinyl-phenol 같은 계에서 수화를 통한 π 전자와의 수소결합, 양이온 - π 전자 상호작용, 소수성(hydrophobic) 상호작용 같은 것들은 방향족 고분자의 성질에 많은 영향을 미칠 것이다. 여기서는 Phenyl 고리를 갖는 고분자로 polystyrene latex와 황산화 polystyrene을 이용하여 고분자/이온/물 계에 대한 상호작용을 조사하고자 한다. Polystyrene은 그 자체로는 비이온성이지만

latex가 사슬 끝 부분에 소량의 황산기를 갖기 때문에 정전기적, 소수성 상호작용에 의한 이온 사이의 결합이 가능하게 된다. 무기 계면활성제와 이온 계면활성제 용액에서 황산화 polystyrene 겔에 대한 이온 특성화 효과를 NMR, FTIR, 팽윤 측정 등을 통하여 조사하였다. 이온/phenyl 고리/SO₃⁻/물 계에서 이들 사이의 상호작용을 통한 이온 특성화 메커니즘을 알아보는 것도 흥미로운 일일 것이다.

2. 실험

30%의 Sodium styrene sulfonate와 5%의 Methyl-N,N-bis-acrylamide를 포함하는 용액에 질소를 통과시키면서 1시간 동안 교반하였다. Poly styrene sulfonic acid(PSSA) 수화겔을 0.1 mol L⁻¹ HCl 용액에 24시간 넣어 황산기에 있는 Na를 H로 바꾸어주고 이어 HCl를 제거하기 위해 증류수로 반복하여 씻어 주었다. 이렇게하여 Na가 H이온으로 바뀐 것을 원소분석을 통하여 확인할 수 있었다. 이렇게 만들어진 PSSA 겔을 다양한 종류의 염 용액에 넣어 부풀게 하고 현미경을 이용하여 팽윤도를 조사하였다. 순수한 PSS 용액은 자외선을 쬐이면 처음에 분해한 후 천천히 부드럽고 끈끈한 겔이 만들어진다. 그런데 Methyl-N,N-bis-acrylamide 같은 가교화 물질이 있으면 PSSA의 큰 분자량이 현저하게 감소하였다. 따라서 겔 형성을 위한 최적의 조건으로 5%의 Methyl-N,N-bis-acrylamide와 함께 30%의 Sodium styrene sulfonate를 실험 조건으로 채택하였다. 수화 겔의 팽윤도를 측정하는 것은 수용성 고분자계에 관련된 상호작용을 연구하는데 좋은 방법중의 하나이다. 많은 수화 겔의 이온 특성화에 따른 팽윤도를 조사해보면 이 현상은 고분자 사슬의 적절한 극성기에 대한 수소결합을 통한 수화(hydration) 작용에 미치는 이온의 영향에 바탕을 두고 있다고 보여진다. 이 효과를 알아보기 위하여 다양한 이온을 갖는 용액에서 PSSA 겔의 팽윤도를 측정하였다. 음이온, 양이온의 영향을 조사하기 위해 서로 다른 음이온을 갖는 Potassium 염과 여러가지 양이온을 갖는 Chloride 염 용액을 준비하여 각각 겔의 팽윤도를 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

이온과 다양한 고분자 극성기간의 수소결합 형태를 보면 Phenol 계에서는 수화를 통한 수소결합은 음이온 계에 의해 안정화되는 반면 Poly vinyl alcohols에서는 그렇지 않다. Poly styrene sulfonic acid 겔에 있는 SO₃H 기는 SO₃⁻로 쉽게 이온화 되므로, SO₃⁻ 이온에 대한 상대이온의 결합은 Phenyl 기를 통한 결합보다 훨씬 셀 것이다. SO₃⁻ 이온과 양이온 사이의 센 정전기적 인력 때문에 비록 작은 양이라도 전해질이 있으면 Poly styrene sulfonic acid 겔의 수축은 상대적으로 크다. 2 mol/L의 KF, KCl, KBr, KSCN 농도에서 Poly styrene sulfonic acid 수화겔의 팽윤도는 각각 0.26, 0.38, 0.4, 0.42였으며 F⁻ < Cl⁻ < Br⁻ < SCN⁻ 순서로 증가하였다. 이것은 음이온에 의한 수소결합의 불안정화 메커니즘에 의해 설명되어 질 수 있다. F⁻ 이온과 같이 강한 수화 능력을 갖는 음이온에서 Poly styrene sulfonic acid 겔의 수축은 불안정을 가져오고 겔이 높은 정도로 탈수화 되도록 만든다. SCN⁻ 이온과 같은 큰 음이온은 높은 농도에서 고분자의 소수성 부분과 작용하여 약간 팽창하는 것을 보여주는데 표면과 이온사이의 분산력 때문에 생기는 것이다. 양이온 특성화의 경우, 상대 이온과의 결합하는 정도는 반대 이온의 성격에 따라 크게 달라진다. 황산화이온의 경우 이온 특성화는 Li⁺ < Na⁺ < K⁺ < Cs⁺의 순서로 상대 이온과의 결합이 달라진다. 2mol/L의 CaCl₂, KCl, NaCl, LiCl 용액에서 Poly styrene sulfonic acid 겔의 팽윤도는 각각 0.38, 0.38, 0.43, 0.52 이었으며 Ca⁺² < K⁺ < Na⁺ < Li⁺ 순서로 증가하는 경향을 나타내었다. 비교적 낮은 농도의 염 용액에서 Poly styrene sulfonic acid 겔에 대한 양이온 특성화 정도는 상대 이온과의 결합으로 설명될 수 있는데 Ca⁺²에서 이가 양이온에 의한 수화겔의 가교화로 인하여 가장 작게 팽창되는 것으로 해석 할 수 있다.

이온에 의해 영향을 받는 수용성 고분자계에서 일어나는 상호작용에는 하전된 고분자기 사이의 정전기적 상호작용, 비극성 고분자 사슬사이의 소수성 분자간 작용, 극성 고분자기 사이의 수소결합, 고분자와 물사이의 상호작용(수화 수소결합)등이 있다. Poly(N-vinylpyrrolidone)과 poly(allyl amine) 같은 친

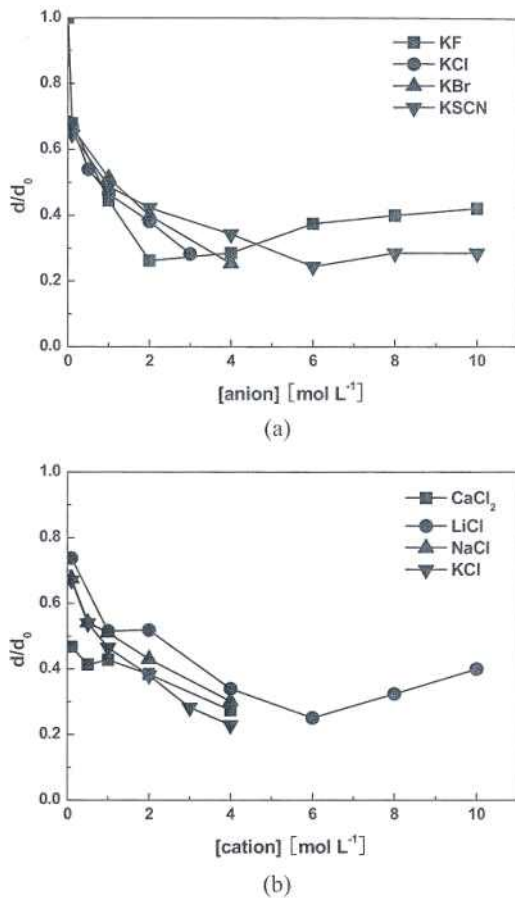


Fig. 1. Ion specific swelling of Poly styrene sulfonic acid gel.
(a) anions (b) cations

수성 고분자겔에 대한 이온 효과를 보면 Li⁺와 같은 작은 양이온을 포함하는 용액에서 수화겔의 팽윤이 잘 일어났으며, F⁻와 같은 작은 음이온 용액에서는 수축이 관찰되었다[16]. 수화된 상태에서 F⁻ - H와 Li⁺ - H 사이의 분리에 대한 반지름 분포함수는 거의 제로에 가깝기 때문에 이들 이온과 인접한 물분자 사이의 상호작용은 매우 강할 것이다. 따라서 Li⁺와 F⁻ 이온의 안정화 또는 불안정화 효과는 Na⁺ Cl⁻ 같은 다른 이온들에 의한 것 보다 크게 된다. 양이온 용액에서 PSSA 겔의 수축은 고분자 주위의 수소결합을 파괴하는 SO₃⁻와 양이온 사이의 상호작용에 의해 나타난다. 반대 이온사이의 상호작용이 포화에 이르게 되면 이온 수화작용과 소수성 수화작용을 고려해야 한다. Li⁺와 F⁻ 존재하에서 PSSA 겔의 팽윤 메커니즘이 Fig. 2에 나타나 있다. 염의 농도가 높으면 겔의 팽윤에 대한 정전기적 작용에 의한 효과는 거의 가려지게 되고, 수화 수소결합(hydrogen bonding hydration)과 소수성 수화(hydrophobic hydration)에 대한 이온 효과는 중요하게 될 것이다. Li⁺ 이온과 같은 작은 양이온들은 수소결합에 의한 상호작용 안정화를 통하여 다른 양이온들 보다 쉽게 페닐 고리에 접근이 가능하다.

소수성 이온을 갖는 용액에서 PSSA 겔의 이온 특성화에 따른 팽윤은 정전기적 상호작용, 소수성 상호작용, 수소결합 등이 복합적으로 기여하여 이루어진다. 또한 양이온과 π 전자 사이의 작용도 방향성 고분자 겔의 팽윤에 중요한

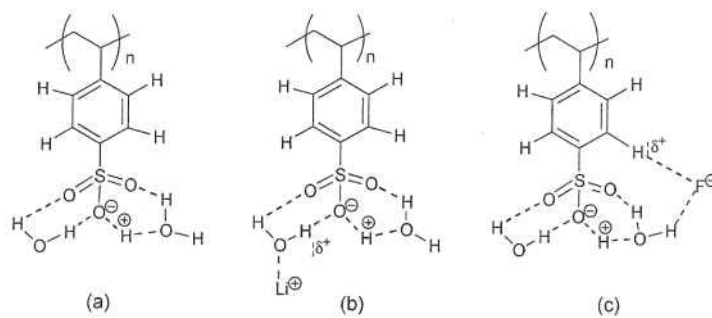


Fig. 2. Hydration mode of PSSA in low water content, (b) mechanism for reswelling of PSSA gel in the presence of Li⁺, (c) mechanism for reswelling of PSSA gel in the presence of F⁻.

역할을 한다. π 전자가 관련된 상호작용에 대해서는 아직 완전히 밝혀지지 않았지만, 생화학 뿐 아니라 많은 분야에서 중요한 것은 이론의 여지가 없다. π 전자 관련 상호작용을 조사하기 위해 Tetraalkyl ammonium bromide(TABr)나 이온성 계면활성제 같은 소수성계에서 PSSA의 팽윤 정도를 측정하였고 Fig. 3에서 보여주고 있다. 염의 농도가 증가하면서 수축하다가 높은 농도에서는 다시 팽창하는 형태를 나타내는데 (Tetrabutyl ammonium chloride, 양이온 계면활성제 $C_{12}TAB$) 이것은 양이온과 π 전자 사이의 작용, 소수성 상호작용이 있다는 것을 말해 준다. TABr 같이 소수성기가 없는 용액에서는 다시 팽윤하는 현상이 일어나지 않았다. 소수성 이온 용액에서의 수축 - 팽윤 현상은 소수성 상호작용이 PSSA 겔의 팽윤 거동에 대해 중요한 역할을 한다는 사실을 의미하고 있다.

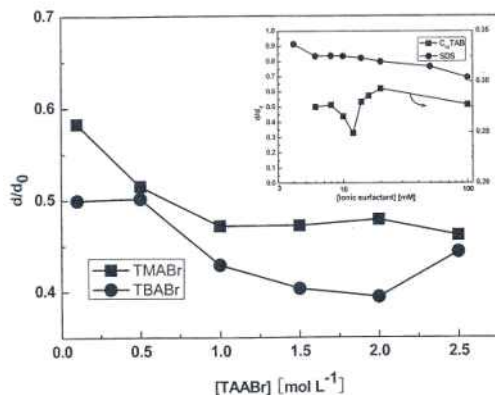


Fig. 3. Swelling degree of PSSA gel in TAABr and ionic surfactant solutions.

그러나 SDS 용액에서 PSSA 겔의 경우 다시 팽창하는 현상은 일어나지 않았다. PSSA는 상대적으로 친수성이 크기 때문에 고분자와 계면활성제 미셀의 형성을 가져오는 소수성 상호작용이 크지 않고 따라서 SDS-PSSA의 엮임이 충분치 않을 것으로 예상된다. PSSA 겔의 재팽창이 음이온 계면활성제 용액에서는 나타나지 않고 Tetraalkyl ammonium bromide나 양이온 계면활성제 용액에서만 관찰되는 것은 양이온- π 상호작용에 의한 것이라는 사실을 뒷받침한다. 무기이온 또는 유기 이온을 갖는 용액에서 PSSA 수화 겔의 이온 특성화에 따른 팽윤

거동은 다음과 같이 해석 할 수 있을 것이다. (1) 염 농도가 낮을 때 PSSA 겔의 수축은 반대 이온 사이의 작용에 의해 생긴 것이다. 반대 이온사이의 상호작용이 포화되었을 때 이온수화와 소수성 수화를 고려할 수 있다. 양이온 계면활성제 용액에서 큰 수축이 일어나는 것은 과량의 양이온과 π 전자의 상호작용 그리고 소수성 상호작용으로 부터 기인한다고 볼 수 있다. (2) 부풀러지는 것이 최저에 이른 후 겔 주위의 물 분자들은 제약을 받게 되고 특별한 상호작용은 고분자 사슬과 이온의 엮임을 만들어 결과적으로 PSSA 겔의 재 팽윤을 가져 온다. SCN^- 이온에서 약간의 재 팽윤은 이온이 소수성 계면과 특별하게 엮이게 되어 생기고, Li^+ 이온에서는 수화 수소결합의 강한 안정화가 이루어져 일어난다고 볼 수 있다. 양이온 계면활성제인 $C_{12}TAB$ 에서 고분자와 계면활성제 사이의 미셀이 형성 되었으며 상대이온의 삼투압은 겔의 재 팽윤을 가져왔고 F^- 이온에서의 특수한 재 팽윤은 F^- 이온과 페닐고리 사이의 특별한 결합에 의한 것으로 볼 수 있다. FTIR, NMR을 이용하여 SO_3^- 와 Phenyl 고리 사이의 상호작용을 조사하였다. 2mol/L 무기염 용액에 있는 PSSA 겔의 FTIR 스펙트럼을 Fig. 4에서 보여 주고 있다. 피크들이 1644, 1180, 1127, 1036 그리고 1008 cm^{-1} 에서 나타나고 있는데 각각 C-C의 신축진동, SO_3^- 의 대칭 진동, 페닐링의 골격진동, SO_3^- 의 비대칭 진동, 그리고 페닐링의 결합 진동으로부터 생긴 것이다. 탈 이온화 수용액에서 1644 cm^{-1} 피크는 1000 - 1200 cm^{-1} 의 것들 보다 훨씬 강한데 다른 용액들과 비교해 보면 이 피크는 물의 영향을 많이 받고 있음을 알 수 있다. 2 mol/L의 KSCN, KCl, KF 용액의 피크들을 보면 1000 - 1200 cm^{-1} 에서 1644 cm^{-1} 보다 크게 강해짐을 볼 수 있는데 PSSA 겔의 탈수화와 수화된 SO_3^- 의 존재 때문에 세졌다고 볼 수 있다. LiCl과 NaCl 용액에서는 페닐 고리와 SO_3^- 이온의 피크들이 세진 것을 알 수 있는데 이것은 양이온과 π 전자 사이의 상호 작용이 있다는 것을 말해 주고 있다.

염 용액에서 피크의 이동을 볼 수 있는데 특히 1644와 1180 cm^{-1} 에서 두드러진다. 순수한 물과 비교해보면 KSCN에서는 더 낮은 진동수 방향으로 움직인 반면, KF에서는 더 높은 진동수 쪽으로 이동하였다 (1644 cm^{-1} 의 경우).

SCN⁻나 F⁻ 이온이 페닐 고리와 서로 다른 방식으로 결합하거나 π 전자와의 거리가 다르기 때문이라고 생각할 수 있다. F⁻는 페닐 고리의 수소원자와 결합할 수 있으나 SCN⁻는 PSSA의 소수성기와 결합한다. 붉은색으로의 이동은 계면활성제 에서도 관찰되었는데 C₁₂TAB에서 경우 양이온과 π 전자의 상호작용에 기인한다고 보여 진다. 1180 cm⁻¹ 부근에서 붉은색 방향으로의 이동은 모든 용액에서 나타나고 팽윤도의 감소와 함께 파장은 증가하였다. 이 결과는 PSSA 수화 겔의 수축은 SO₃⁻ 이온과 관련된 상호작용 그리고 이온들에 의한 SO₃⁻ 수소결합의 불안정화 때문이라는 사실을 뒷받침한다. 양이온 계면활성제 C₁₂TAB 용액에서 붉은색 방향으로의 이동이 현저하게 관찰되었고 TAB⁺와 SO₃⁻ 사이의 강한 상호작용으로 피크가 1216, 1190 cm⁻¹ 두 개로 나뉘어 졌다.

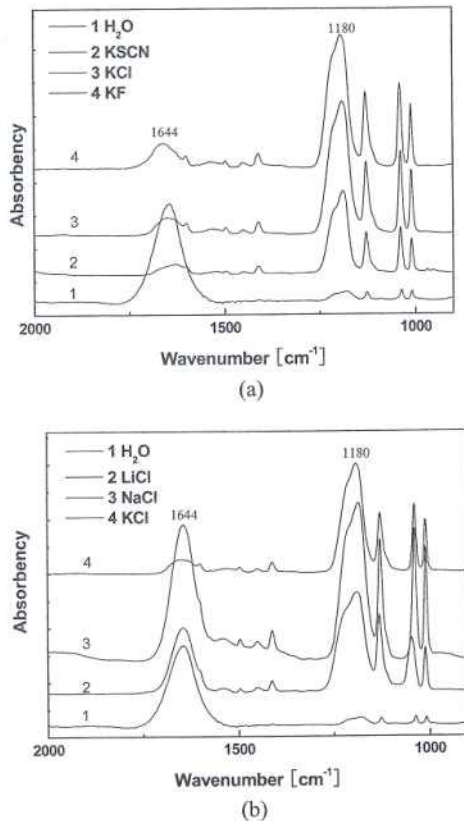


Fig. 4. FT-IR spectra of PSSA gel in various solutions with 2 mol/L. (a) anions and (b) cations.

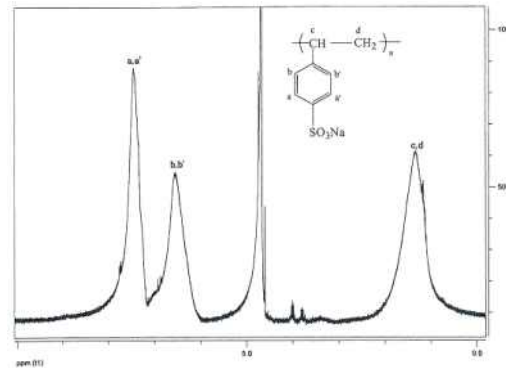


Fig. 5. ¹H-NMR spectra of PSS using D₂O solvent.

각각의 용액에서 피닐 기의 수소원자에 대한 δ 값을 Fig. 5의 ¹H-NMR에서 보여 주고 있다. KF 용액을 제외하고 모든 경우에 수소원자의 δ 값은 높은 장(high field) 방향으로 움직였다. 음이온의 수화 능력이 증가함에 따라 화학적 이동(chemical shift)은 감소하였다 (SCN⁻ > Cl⁻ > F⁻). 페닐 평면 방향으로 π 전자가 움직이면 낮은 장(low field) 쪽으로의 이동을 가져오고, 반대로의 움직임은 높은 장으로의 이동을 가져온다고 알려져 있다[17,18]. π 전자와 양이온 사이의 상호작용에 의해 높은 장 방향으로 이동이 일어난 반면, α(a, a,) 양성자의 값이 β (b, b,) 양성자 보다 낮은 δ 값을 보이는 것은 양이온과 SO₃⁻ 사이의 작용에 의해 생겼을 것이다. KF 용액에서 가장 낮은 δ 값을 보이는 것은 F⁻ 이온이 페닐 고리에 대해 강한 친화도를 보인다는 사실과 결합이 페닐 평면 쪽으로 향한다는 점을 말해 준다. SCN⁻과 Cl⁻에서 α 양성자의 화학적 이동이 서로 비슷한 사실과 β 양성자에서 큰 차이를 보인다는 것은, α 양성자는 친수성 결합을 잘 하는 반면 β 양성자는 소수성 결합을 선호하기 때문이라는 사실을 의미한다. KSCN 용액에서 이 두 양성자의 δ 값은 음이온 중에서 제일 큰데 이는 페닐 고리에 대한 낮은 친화도에서 생긴 것이다. 양이온에서 δ 값에 대해 이해하는 것은 음이온과 달리 복잡하다. α 양성자의 화학적 이동은 Li⁺ < K⁺ < Na⁺ 순서로 증가하는 반면 β 양성자에서는 K⁺ < Na⁺ < Li⁺ 로 증가한다. Li⁺의 경우 완전히 반대인데 Li⁺가 페닐 평면위의 π 전자와 결합할 때 가까운 곳에 있는 α 양성자에 영향을 주어, 음전하가 이동하여 β 양성자가 간섭을 덜 받기

때문일 것이다.

4. 결론

낮은 농도, 높은 농도의 염 용액에서 PSSA 겔의 팽윤도에 대한 이온 특성화 효과를 SO_3^- 와 페닐 고리 사이의 수소결합을 통하여 조사하였다. 낮은 농도에서 PSSA 수화겔의 수축 정도는 SO_3^- 와 물 사이의 수소 결합에 대한 음이온의 불안정화 영향 때문에 음이온에서 $\text{SCN}^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^- < \text{F}^-$ 의 순서를 따랐다. 재 팽윤은 계에서 특별한 상호 작용이 있을 때 높은 농도에서 관찰되었다. KF 용액에서 비정상적인 재 팽윤은 F와 페닐 고리 사이의 특별한 결합으로 부터 생겼고, SCN^- 에서의 재 팽윤은 PSSA 주 사슬 사이의 수화와 SCN^- 이온과 페닐 고리 사이의 상호작용이 함께 작용하여 생성되었다고 볼 수 있다. 반면 양이온에서는 PSSA 겔의 수축은 $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Ca}^{+2}$ 순서를 따랐다. Ca^{+2} 이온에서의 큰 수축 효과는 이가 양이온(+2)에 의한 PSSA 겔의 물리적 가교 때문에 나타난 것으로 보인다. 양이온에서의 수축은 SO_3^- 와 양이온 사이의 상호작용 정도에 비례하였다. 양이온에서의 재 팽윤은 매우 큰 수화력을 갖는 Li^+ 에서도 관찰되었다. 큰 소수성을 갖는 이온들(TAB^+ , TBA^+)에서 수축-재 팽윤은 양이온과 π 전자 그리고 소수성 상호작용으로 부터 발생한다고 볼 수 있다. PSSA의 팽윤에 대한 이온 특성화 효과는 SO_3^- 와 페닐 고리의 수화 수소결합에 대한 이온의 영향 정도, 양이온과 π 전자의 상호작용, 소수성 상호작용, 그리고 분산력 등이 복합적으로 작용하여 나타난다고 볼 수 있다.

감사의 글

본 연구는 2012년 대전대학교 학술연구비 지원에 의해 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

- H. Boroudjedi, A. Naji, and R. Netz, Statistics and Dynamics of Strongly Charged Soft Matter, *Phys. Rev.*, **416**, 129 (2005).
- W. Kunz, P. Nostro, and B. Ninham, The Present State of Affairs with Electrostatic Effects, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **9**, 12 (2004).
- T. Lopez and A. Reyes, Hofmeister Effects in the Stability and Electrophoretic Mobility of Particles, *J. Phys. Chem.*, **107**, 5696 (2003).
- T. Lopez, A. Reyes, and L. Ortega, Hofmeister Effects on The Colloidal Stability, *J. Colloid Interface Sci.*, **284**, 139 (2005).
- A. Suzuki, A Phase Transition in Gels of Sub-millize, *Adv. Poly. Sci.*, **110**, 199 (1993).
- M. C. Kim, C. S. Lee, and H. K. Park, Emulsion Stability of Water/oil Emulsified Oil, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **25**, 395 (2008).
- M. Satoh and J. Komiyma, Effects of Hydration on The Counter Ion Binding of Polymers, *Macromolecules*, **24**, 1123 (1991).
- Y. Nishiyama and M. Satoh, Collapse of Charged Polymer Induced by Mixing Unfavorable Counterion, *Polymer*, **42**, 3919 (2001).
- Z. Chen and W. Li, Influence of Solution Concentration on The Hydrothermal Preparation of Crystallinities, *J. Mater. Chem.*, **11**, 1547 (2001).
- E. Daly and B Saunders, A study of The Effects of Electrolyte on The Stability of Polymer Dispersions, *Langmuir*, **16**, 5546 (2000).
- Y. Do, D. Yu, and J. Lee, Thermally Curable Organic-inorganic Hybrid Coatings, *Appl. Chem.*, **11**, 9 (2007).
- T. Evata and A. Fuji, IR Spectroscopy of Size Selected Water Cluster Cations, *J. Phys. Chem.*, **108**, 10656 (2004).
- B. K. Ku and S. W. Jeong, Effects of Curing Condition on The Chemical Composites, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **23**,

- 347 (2006).
14. J. Bolivar, R. Ivarez, and F. Gozalez, Colloidal Stability of Some Polymer Systems, *Phys. Rev.*, **55**, 4522 (1997).
 15. R. Brambilla and G. Pires, Octadecylsilane Hybrid Silicas Prepared by Sol-gel Method, *J. Colloid Interface Sci.*, **312**, 326 (2007).
 16. H. Muta and H. Watando, Supersalt Resistive Gel Prepared Gel Polyallyl Phenol, *Langmuir*, **18**, 9629 (2002).
 17. W. Brown and J. Zhao, Adsorption of Alkyltrimethylammonium Bromide on Negatively Charged Polymer. *Langmuir*, **11**, 2944 (1995).
 18. J. Yang and M Jabronsky, Spectroscopic Studies of Styrene Based Copolymers, *Polymer*, **43**, 5125 (2002).