

고분자-용매의 상호작용에서 용해도 파라미터 개념의 이용

이 장 우*

서 론

분자간 인력의 척도로 증발열 측정에서 구해지는 용해도 파라미터 (solubility parameter)의 각 성분의 값만 알면 간단히 혼합의 내부에너지 변화값(ΔU_m)을 평가할 수 있어 용매와 용질의 상용성이나 상호작용의 크기등을 추정할 수 있다. 즉 용해도 파라미터 개념에 근거한 Hildebrand-Scatchard 정칙용액이론 (regular solution theory)은 식(1)로 주어지며 이식에서 ΔU_m 이 작을수록 좋은 상용성을 갖게된다.

$$\Delta U_m = V\phi_1\phi_2(\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (1)$$

한편 이 이론은 고분자 용액의 혼합 엔트로피 변화(ΔS_m)에 관한 Flory-Huggins 이론식(식(2))과 결합되어, 이론 및 응용 양면에 걸쳐 접착제, 막, 섬유, 플라스틱, 도료, 크로마토그래피 및 생화학 등 고분자와 관련된 많은 분야에 널리 이용되고 있다.

$$\Delta S_m = -R(n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2) \quad (2)$$

그러나, 식(1)에서 보는바와 같이 ΔU_m 이 항상 양(plus)인 흡열혼합(endothermic mixing) 만을 나타내기 때문에 특수 상호작용이 있는 발열혼합

계에 대해서는 적용이 불가능 하다. 따라서 Hansen의 3차원적 개념이나 Lewis acid-base 상호작용의 고려 등, 확장된 응집파라미터(cohesion parameter)의 도입을 통하여 Hildebrand 이론의 개선이 시도되어 왔다.

본 총설에서는 용해도 파라미터 개념의 이해를 돕고 고분자의 용해도 파라미터 결정과 용액에서의 응용등에 관하여 개괄적으로 서술하고자 한다.

용해도 파라미터 이론

고상 및 액상과 같은 응축상(condensed phase)에는 이들을 결합하는 상당한 응집작용 에너지가 존재한다. 포텐셜 에너지가 U인 액체를 상호작용이 없는 이상기체로 바꾸는데 필요한 몰 응집에너지(-U)는 증발의 내부에너지 변화항 $\Delta U_v(l \rightarrow g)$ 와 실제기체에서 이상기체로의 변화항 $\Delta U_g(\infty)$ 의 합이다. $\Delta U_g(\infty)$ 가 0이면, 식(3)과 같다.

$$\begin{aligned} -U &= \Delta U_v + \Delta U_g(\infty) \simeq \Delta U_v \\ &= \Delta H_v - P\Delta V = \Delta H_v - P(V_g - V_l) \\ &\simeq \Delta H_v - RT \end{aligned} \quad (3)$$

단위체적당 증발에 필요한 에너지(cohesion energy density) C는 $C = (-U/V)$ 이고 용해도 파라미터

Use of the Solubility Parameter Concept in the Estimation of Polymer-Solvent Interactions

*부산대학교 고분자공학과 (Jang-oo Lee, Department of Polymer Science and Engineering, Pusan National University, Pusan 607, Korea)

δ 는 $\delta=C^{1/2}=(-U/V)^{1/2}=(\Delta U_v/V)^{1/2}$ 이다. 또한 C의 단위는 J/cm^3 , N/cm^2 으로 압력의 단위와 같고 δ 의 단위는 $J^{1/2}cm^{-3/2}$ 이나 $MPa^{1/2}$ 로 나타내어진다.

그러면 고체-액체 혹은 액체-액체간의 혼합(mixing)에 대한 Gibbs 자유에너지 ΔG_m 을 고려하면,

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (4)$$

여기서 ΔH_m 은 혼합의 엔탈피 (enthalpy)변화 ΔS_m 은 혼합의 엔트로피(entropy)변화이다. ΔG_m 이 음이면 용해가 가능하여 ΔG_m 이 0인 평형상태까지 반응이 진행된다.

Hildebrand는 식(4)의 ΔS_m 항을 무시하고 혼합의 자발성을 ΔH_m 으로만 나타내었다. 즉, Hildebrand-Scatchard 정칙용액이론은 극성이나 특수 상호작용이 없는 저분자계의 적용을 위하여 제안된 것으로 혼합의 부피변화나 엔트로피 변화는 이상용액의 경우와 같고 내부에너지 변화는 $\Delta U_m = Z_{12}V_1A_{12}$ 이다.

1, 2 두성분계의 경우 응집에너지밀도가 각각 C_1 , C_2 인 1-1접촉과 2-2접촉이 파괴되어 응집에너지밀도가 C_{12} 인 두개의 1-2접촉이 생길때 혼합이 일어난다. 정칙용액이론의 Z_{12} 는 1-2접촉의 수로서, $Z_{12} = n_1 \times mn_2 / (n_1 + mn_2) = (v/v_1)\phi_1\phi_2$ 이다. 또 교환에너지항 A_{12} 는, $A_{12} = C_1 + C_2 - 2C_{12}$ 이고 대칭작용의 분산력만 가정할때 C_{12} 는 기하평균법칙에 의해 $C_{12} = (C_1C_2)^{1/2}$ 이며,

$$A_{12} = (C_1^{1/2} - C_2^{1/2})^2 = (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (5)$$

가 된다. 따라서 ΔU_m 은 다음과 같다. (낮은 압력에서 $\Delta U_m \approx \Delta H_m$)

$$\Delta H_m = V\phi_1\phi_2A_{12} = V\phi_1\phi_2(\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (6)$$

응집 파라미터의 종류와 해석

앞에서 본 바와 같이 Hildebrand는 δ 를 1차원적으로 해석하여 A_{12} 를 위치에는 무관한 크기만의

양(scalar)으로 나타내었다.

$$A_{12} = (\delta_1 - \delta_2)^2 = (|\vec{\delta}_1 - \vec{\delta}_2|)^2 \quad (7)$$

Hansen은 응집에너지가 분산력(dispersion force) 극성력(polar force) 및 수소 결합력의 공헌으로 이루어 진다고 생각하여 응집에너지밀도를 다음과 같이 정의 하였다.

$$C = \delta^2 = \sum_{i=d,p,h} \delta_i^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad (8)$$

따라서 1, 2 두성분계의 교환에너지항 및 내부에너지 변화도 3차원적으로 해석된다.

$$A_{12} = |\vec{\delta}_1 - \vec{\delta}_2|^2 = \sum_{i=d,p,h} (\delta_{1i} - \delta_{2i})^2 \quad (9)$$

$$\Delta U_m = V\phi_1\phi_2 [(\delta_{1d}\delta_{2d})^2 + (\delta_{1p}\delta_{2p})^2 + (\delta_{1h}\delta_{2h})^2] \quad (10)$$

Prusnitz는 용해도 파라미터를 극성공헌(δ_λ)과 비극성공헌(δ_τ)으로 나누었다.

$$\delta^2 = \delta_\lambda^2 + \delta_\tau^2 \quad (11)$$

이는 분산력과 배향력 이외에도 쌍극자능률과 분극을 사이에 생기는 비대칭적인 유도작용을 고려한 것으로, 두성분계의 교환에너지항은 다음과 같다.

$$A_{12} = (\delta_{1\lambda}\delta_{2\lambda})^2 + (\delta_{1\tau} - \delta_{2\tau})^2 - 2\psi_{12} \quad (12)$$

여기서 ψ_{12} 는 $f(\lambda_1\tau_2, \lambda_2\lambda_1)$ 의 형태를 갖는 복잡한 반경험함수로 $(\delta_{1\tau}\delta_{2\tau})^2$ 에 비례한다고 둔다.

분산(δ_d), 배향(δ_o), 유도(δ_i) 및 Lewis산-염기($\delta_a - \delta_b$) 상호작용의 전(total)공헌이 존재할때는 전 용해도 파라미터를 다음과 같이 나타낸다.

$$\delta_i^2 = \delta_d^2 + \delta_o^2 + 2\delta_i\delta_d + 2\delta_a\delta_b \quad (13)$$

교환에너지도 각 공헌의 합으로 $A_{12} = A_{12}^d + A_{12}^o + A_{12}^i + A_{12}^{ab}$ 이다. 분산 및 배향에 관한 교환에너지항은 기하평균법칙에 따라 각각 $A_{12}^d = (\delta_{1d}^2 - \delta_{2d}^2)$, $A_{12}^o = (\delta_{1o}^2 - \delta_{2o}^2)$ 이다. 그리고 유도 (A_{12}^i) 및 Lewis 산-염

기(A_{12}^{ab}) 항은,

$$A_{12}^1 = 2(\delta_{1,d} - \delta_{2,d})(\delta_{1,l} - \delta_{2,l})$$

$$A_{12}^{ab} = 2(\delta_{1,a} - \delta_{2,a})(\delta_{1,b} - \delta_{2,b}) \quad (14)$$

으로 표현된다.

그밖에 복잡한 상호작용이 존재하는 실제계에서는, 1-2접촉의 응집에너지밀도 C_{12} 가 기하평균 법칙에서 벗어남을 가정하여 다음과 같이 보정한다.

$$C_{12} = (C_1 C_2)^{1/2} (1 - k_{12}) \quad (15)$$

따라서 교환에너지항은

$$A_{12} = (\delta_1 - \delta_2)^2 + 2\delta_1 \delta_2 k_{12} \quad (16)$$

이다. 여기서 k_{12} 는 경험상수이다.

용해도 파라미터의 온도, 압력 및 농도 의존성

일반적으로 용해도 파라미터는 온도에 따라 감소하며 압력증가로 증가하는 경향을 보인다. 농도의 의존성은 Hildebrand 이론에서는 무시 되었으나 고분자 용액에 대한 F-H이론의 상호작용 파라미터, χ 의 농도의존성을 통하여 고려될 수 있다.

고분자의 용해도 파라미터 결정

고분자와 같은 비휘발성 용질의 경우 직접 증발열 측정이 불가능하므로 정칙이론의 개념에 의해 고분자와 최대의 상용성을 갖는 용매의 δ 값을 고분자의 δ 값으로 간주할 수 있다.

Solvent Spectrum 방법

Hildebrand의 δ 값이 증가하는 순서로 용매를 나열시켜, 주어진 고분자에 대한 각 용매의 상용성을 10w/v%로 조사하여 최량의 용매를 골라 고분자의 δ 값으로 정하는 방법이나 오차때문에 널리 이용되지 않는다.

팽윤(Swelling) 실험

정량적으로 용매능을 평가하기 위해, 약간 가교시킨 고분자를 일련의 용매로 팽윤 실험을 하여

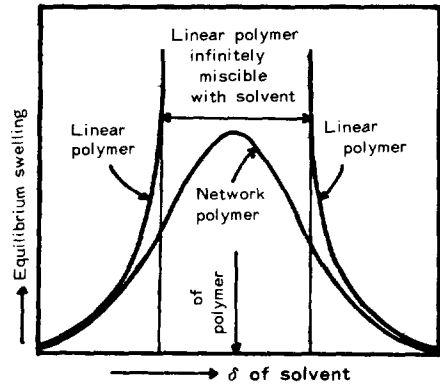


Fig. 1. Equilibrium swelling as function of the solubility parameter of the solvent for linear and cross-linked polystyrene.

최대 팽윤도를 보이는 용매의 δ 값을 그 고분자의 δ 값으로 인정하는 방법이다 (Fig. 1).

팽윤도와 용매의 δ 값과의 관계를 정칙이론의 개념으로부터 추정하면 다음의 경험식으로 얻는다.

$$Q = Q_{max} \exp[-KV_1(\delta_1 - \delta_2)^2] \quad (17)$$

여기서 Q 는 건조 고분자 1cm³당 평형 함유된 용매의 부피, K 는 상수, Q_{max} 는 $\delta_1 = \delta_2$ 되는 최대 팽윤값이다. 따라서 $[V^{-1} \ln Q_{max}/Q]^{1/2}$ vs δ_1 plot의 절편이 고분자의 δ_2 값이 된다.

한편 평형 팽윤도와 F-H 상호작용정수 χ 의 관계는 열역학적 평형조건에서 구할 수 있다. 즉, 평형팽윤의 상태에서 가교 전후의 용매의 화학모텐셜(chemical potential) 값이 같아야 한다.

$$\Delta\mu_1 = \Delta\mu_1^M + \Delta\mu_1^{el} = 0 \quad (18)$$

여기서 $\Delta\mu_1^M$ 은 혼합에 의한 변화로서 식(19)로 주어지고 $\Delta\mu_1^{el}$ 은 팽윤에 의한 가역탄성 부피변화에 의한 행으로서 다음과 같이 고무탄성이론(식(20))으로 주어진다.

$$\Delta\mu_1^M = RT[\ln\phi_1 + (1-m^{-1})\phi_2 + \chi\phi_2^2] \quad (19)$$

$$\Delta\mu_1^{el} = \nu RT V_1(\alpha^{-1} - \alpha^{-3}/2) \quad (20)$$

여기서 V_1 은 용매의 몰부피, ν 는 건조망상 고분자의 가교밀도이고 α^3 은 등방 부피 팽윤도로서 swollen network 속의 고분자의 부피분율, ϕ_2 와 같다. 식 (19)와 (20)을 식(18)에 대입하여, 상호작용정수, 가교밀도 및 팽윤도와의 관계를 나타내는 Flory-Rehner 관계식을 얻는다.

$$-\{\ln(1-\phi_2)+\phi_2+\chi\phi_2^2\}=\nu V_1(\phi_2^{1/3}-\phi_2/2) \quad (21)$$

식(21)에서 가교밀도 및 평형 팽윤도를 알면 $\chi= \chi_s+V_1A_{12}/RT$ 가 결정되고 만일 $\chi_s=0.34$ 이면 식 (5)를 통해 S_2 를 결정할 수 있다. 또 식(21)을 적당히 변형하면 $\delta_1=\delta_2$ 일때 최대의 α 를 갖는다.

응력-변형(Stress-Strain) 실험

고무 탄성이론에 의하면 부피분율 ϕ_2 로 팽윤된 고무의 S-S관계는 가소화(plasticization)에 의해 탄성계수가 저하되는 아래의 형태를 가진다.

$$\sigma=\nu RT\phi_2^{1/3}(\lambda-\lambda^{-2}) \quad (22)$$

여기서 σ 는 미변형 단면적에 대한 응력, λ 는 신도(draw ratio)이고, ν 는 건조 network의 가교밀도이다. S-S 곡선의 초기 기울기로부터 ν 를 구하여 식(21)에 대입하고 식(5)를 이용한 A_{12} 로부터

$$\chi=\chi-\chi_s=(V_1/RT)A_{12}=(\delta_1-\delta_2)^2 \quad (23)$$

을 구할 수 있다. 또한;

$$\delta_1=\delta_2\pm[RT(\chi-\chi_s)/V_1]^{1/2} \quad (23-1)$$

을 얻는다. 따라서, $[RT(\chi-\chi_s)/V_1]^{1/2}$ vs δ_1 plot의 절편이 δ_2 가 된다.

참고로 F-H이론의 상호작용 엔탈피정수 $\chi_h(=\chi-\chi_s)$ 의 값은, (i) χ 를 S-S실험이나 팽윤실험에서 구하고, $\chi_s=0.34$ 의 경험치를 이용하거나 (ii) χ_h 를 무한희석 혼합열 측정으로부터 직접 구함으로써 얻을 수 있다.

고유점도 (Intrinsic Viscosity) 측정

정칙이론에 의하면 엔탈피적으로 "best"인 용매 ($\delta_1=\delta_2$)의 경우 고분자의 고유점도가 최대로 된

다. 이는 소위 "excluded volume effect" 때문에 "good solvent" 속에서 고분자 코일의 수력학적(hydrodynamic) 크기가 커지기 때문이다. 이관계를 용해도 파라미터 항으로 나타내면,

$$\ln[(\eta)_{\max}/(\eta)]=K(\delta_1-\delta_2)^2V_1 \quad (24)$$

이 된다. 따라서 $[V_1^{-1}\ln(\eta)_{\max}/(\eta)]^{1/2}$ vs δ_1 을 도시하면 절편이 δ_2 가 된다.

구조 가성성(Structural Additivity)의 법칙

Small은 $(-UV)^{1/2}$ 로 정의되는 인력 파라미터 $F=\delta V$ 는 구조 가성성을 가지므로 $\delta=F/V=\sum Fi/\sum Vi$ 의 관계로부터 고분자 내 각 group의 공헌의 합으로 고분자의 δ 를 구할수 있다. 또 분자량이 큰 경우, 말단기 효과를 무시하여 δ 는 구조단위의 값 δ_u 와 같다.

$$\delta=F/V=\delta_u=F_u/V_u \quad (25)$$

Table 1에 poly(butyl methacrylate)의 δ 의 근사값으로 δ_u 를 계산하는 두가지 방법을 나타내었다 (a)는(-U)자체의 가성성을 이용하여 $\delta=17.8$ 을, (b)는 F의 가성성을 이용한 Small법으로 $\delta=18.4$ 를 각각 구하였다.

고분자계에의 응용

F-H 이론의 상호작용 엔탈피정수 χ_h 를, $\chi_h=$

Table 1. Estimation of the Cohesive Energy of Poly (butyl methacrylate)

Groups	$-U_i$ (J/mol)	F_i (J ^{1/2} cm ^{3/2})	V_i (cm ³ /mol)
4-CH ₂ -	16760	1088	65.80
2-CH ₃	19280	876	
1 $\begin{matrix} \diagup \\ C \\ \diagdown \end{matrix}$	-5580	-190	50.35
1-COO-	13410	634	21.00
	-U=43870	F=2408	$\nu=137.15$

- a. the direct method gives $-U=\sum(-U_i)=43870$ j/mol.
b. Small's method leads to $-U=F^2/V=(\sum Fi)^2/(\sum Vi)=42300$ J/mol.

$(V_1/RT)A_{12}$ 로 두어, 교환에너지항 A_{12} 를 통하여 용해도 혹은 관련된 응집 파라미터항으로, 고분자와 용매의 상호작용을 해석할 수 있다. 즉, 용매능, 고분자의 열적, 역학적 점탄성 거동 및 전기적 성질등에 대한 용매의 효과, 안료나 가스제등의 분산성이나 상용성, 정착제나 도료등 고분자의 표면성질 및 크로마토그래피등에 널리 이용된, 이중 대표적인 몇가지만 소개하겠다.

Polymer Solubility Map

정칙용액이론의 개념에 의하면 고분자와 비슷한 δ 값을 가진 용매가 좋은 용매로 간주되나 여러종류의 상호작용이 존재하는 실제계에서는 A_{12} 의 해석이 매우 까다로와 아래와 같이 여러종류의 Solubility map이 가능하다.

Hildebrand One-Dimensional Map

y축에 포화 용해도나 평형 팽윤도를 x축에 용매의 Hildebrand 용해도 파라미터를 plot 하는것 (Fig. 1)으로 비극성 단순계에 적당하다. 혼합용매의 경우에도 부피평균 δ 값을 취해 (소위 single-liquid 가정) 해석할 수 있다.

Hansen δ_d - δ_p - δ_h Three-Dimensional Map

$\delta_d(\times 2)$ - δ_p - δ_h 좌표계의 원점에 고분자를 위치시키고, 상분리 이론의 임계작용정수 χ_c 에 대응하는 임계 상호작용반경 R_i (고분자 종류 및 분자량에 의존)를 반경으로 하는 Hansen 구를 그리고 그 안에 위치하는 용매, 즉 $R_{ij} [(=A_{ij})^{1/2}]$ [식(9)] R_j 되는 용매만 용질 j와 상호작용이 있는 용매로 간주한다 (Fig. 2 참조).

혼합용매의 경우, "single liquid" 가정에 따라 혼합용매의 용해도 파라미터의 각 성분이 순수 용매 내 각성분의 부피 평균값을 갖는 단일용매로 취급하여 고분자와의 상용성을 조사한다.

$$\delta_{mix} = \delta_{1,k}\theta_1 + \delta_{2,k}\theta_2 \quad (k = d, p, h) \quad (26)$$

여기서 θ_i 는 혼합용매중 용매 i의 부피분율임. Fig. 3에서와 같이 고분자의 점 P에서 직선 AB에 내린 수선과 만나는 점 M의 좌표를 구하면

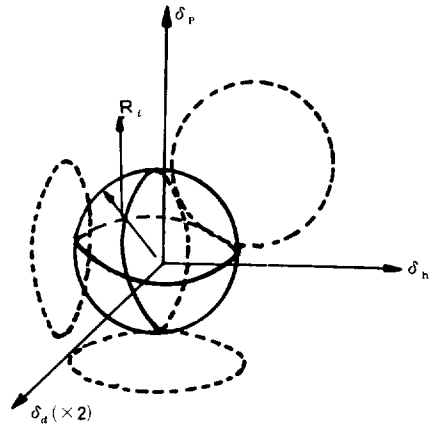


Fig. 2. Representation of Hansen Parameter solubility sphere with radius of interaction R_i and projection on three axial planes.

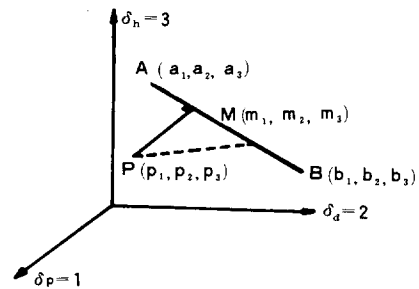


Fig. 3. Representation in Hansen space of the interaction of a polymer P with a two-component mixture M of solvents A and B.

이점이 R_u (혹은 A_u)를 최소로 하여 주어진 고분자와 최대의 상용성을 갖는 혼합용매의 조성이 된다. 3개의 용매로 된 혼합 용매계의 경우에도, 고분자의 좌표점에서 3개의 용매의 좌표점으로 된 삼각형 면에 수선을 내려, 이교점이 최대의 상용성을 갖는 조성점이 된다.

Hansen δ_p - δ_h Two-Dimensional Map

Hansen 3차원 구를 δ_p - δ_h 면에 투영하여 얻어진 map으로 Fig.4에 PET[poly(ethylene terephthalate)]에 대한 용매의 solubility map을 나타내었다. PET의 반복단위중 방향족 부분(A)의 근처(상호작용 거리 이내)와 지방족 부분(B)의 근처, 두곳

에 위치한 용매가 PET에 대해 상호작용이 있는 "bimodal" 특성을 나타낸다는 흥미있는 현상이, 유기용매에 의한 PET의 결정화(SINC)에 따른 평형 수축을 측정에서 확인 되었다.

δ_v - δ_h Two-Dimensional Map

내부압력(internal pressure), P_i 에서 구해지는 부피 의존성 항 $\delta_v(\approx P_i^{1/2})$ 와 화학 반응성 항(δ_h , $(\approx (\delta^2 - P_i)^{1/2})$)를 사용한 map으로 Fig. 5에 epoxy paint에 대한 용매의 성능을 나타내었다.

δ - γ Two-Dimensional Map

이는 δ_v - δ_h map과 유사한 것으로 δ 는 Hildebrand의 용해도 파라미터 이고 γ 는 어떤 용매의 수소 결합 능력(δ_h)을 재는 척도로서 어떤 관심의 용매중 CH_3OD 의 OD결합에 대한 신축진동의 IR 공명 흡수대의 위치(cm^{-1})가 benzene(비극성)을 용매로한 경우보다 낮은 파수로 이동하는 정도($\Delta\nu$)의 1/10 값($\gamma = \Delta\nu/10$)과 같다.

δ - γ map의 응용으로 Fig. 6에 약간 가교시킨 고분자에 대한 팽윤 실험을 통한 용매의 상호작용을 나타 내었다.

고분자의 열적 성질의 응용

준정형(semicrystalline) 고분자의 열적 성질은,

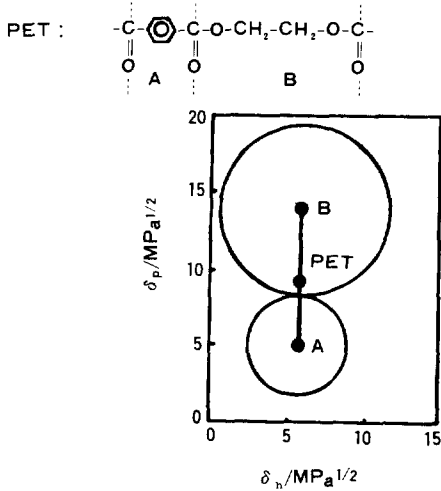


Fig. 4. Hansen parameter δ_p - δ_h plot of areas of extensive interaction (>3% shrinkage) between solvents and poly(ethylene terephthalate).

열역학적 1차 전이인 결정 용융온도 T_m 과 무정형 영역의 특징인 2차전이온도 T_g 로 대표된다. 일반적으로 큰 δ 값을 가진 고분자 일수록 높은 T_g 와 T_m 을 가질 것으로 예상된다.

한편 열적 성질에 대한 용매의 효과로서는 용매가 가소제의 역할을 하여 T_m 및 T_g 를 강하시키며, 결정성 영역 사이의 무정형 영역에 침투하여 결정화를 야기(SINC)시키는 효과 등이 있다. 우선, T_m 강하 현상에 대해서 논하기로 한다.

지금, 순수한($\phi_2=1$) 결정성 고분자의 용융온도 이하의 어떤온도 T에서, 포화 용해도 이상의 농

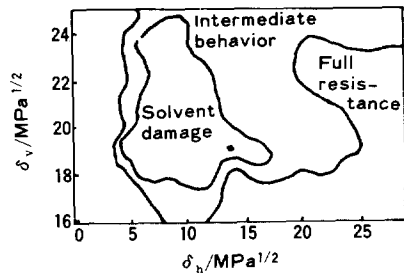


Fig. 5. Solvent resistance of an epoxy paint portrayed on a volume dependent cohesion parameter (δ_v)-Hansen hydrogen bonding parameter (δ_h) map.

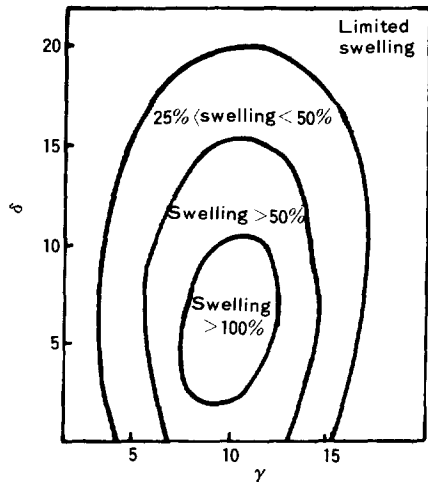


Fig. 6. Schematic swelling map for a lightly crosslinked polymer. The ill-defined peak of the contour diagram corresponds to the values of δ and γ appropriate to the polymer.

도에서는 포화 용액과 순수 고체로 상분리가 일어난다. 이때의 상평형(phase-equilibrium) 조건은 다음과 같다.

$$\mu_{2(l)}^0 + RT \ln a_2 = \mu_{2(s)}^0(T, P, \phi_2) = \mu_2^0(s)(T, P) \quad (27)$$

여기서 $\mu_{2(l)}^0$ 및 $\mu_{2(s)}^0$ 은 온도 T에서 용질의 과냉각 액체 및 순수 고체의 화학포텐셜이다. 이 관계에 Gibbs-Helmholz 관계식을 적용하고, 용융 엔탈피(ΔH_f^0)의 온도 의존성을 무시하여 온도 T에서 T_m 까지 적분하며, $a_2 = \gamma_2 X_2 = \gamma_2^{hd} \times X_2^{hd}$ 관계를 적용시켜 실제용액($\gamma_2 \neq 1$)에 대한 온도 T에서의 포화 용해도 x_2 에 관한 식을 얻을 수 있다.

$$\ln x_2 = -(\Delta H_f^0 / R)(T^{-1} - T_m^{-1}) - \ln \gamma_2 \quad (28)$$

여기서 식(28)의 오른쪽 첫째식은 이상용액의 포화 용해도이다. 이 식에 F-H 이론의 고분자 용질에 관한 활동도계수 γ_2 에 대한 식(29)을 대입하고, $\chi = \chi_h = (V_1 / RT)A_{12}$ 및 $\phi_1 \rightarrow 0$ 의 가정을 취하여 식(30)을 얻는다.

$$\Delta \mu_2^E = RT \gamma_2 = RT \{ \ln(\phi_2 / x_2) + \phi_1(1-m) + \chi m \phi_1^2 \} \quad (29)$$

$$(T^{-1} - T_m^{-1}) = R / \Delta H_f^0 (V_u / V_1) \phi_1 [1 - (V_1 / RT) A_{12} \phi_1] \quad (30)$$

여기서 V_u 및 ΔH_f^0 은 고분자 반복단위의 몰부피 및 용융열이다. 식(30)을 이용하여 PET-용매계의 $(T^{-1} - T_m^{-1}) / \phi_1$ vs. ϕ_1 / T 의 plot가 Fig. 7이다. 기울기로부터 A_{12} 를 평가할 수 있다. 만일, $A_{12} = (\delta_1 - \delta_2)^2$ 이면 $\delta_1 \approx \delta_2$ 일수록 A_{12} 가 작아지며 용매-고분자 상호작용이 증대되어 T_m 이 강해진다. 즉, $\Delta T = T_m - T$ 가 클 수 있다.

용매에 의한 Tg 강하 관계식은 아래의 Gordon-Taylor식이 잘 알려져 있다.

$$T_g = (KT_{g1}w_1 + T_{g2}w_2) / (Kw_1 + w_2) \quad (31)$$

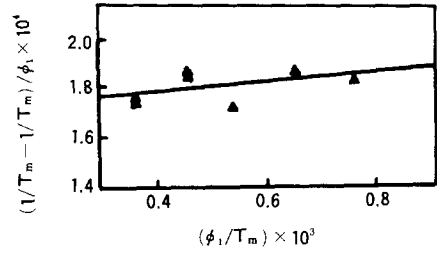


Fig. 7. Plot of $(1/T_m - 1/T_m)\phi_1$ vs. ϕ_1/T_m for polyethylene terephthalate-dibutyl terephthalate mixtures.

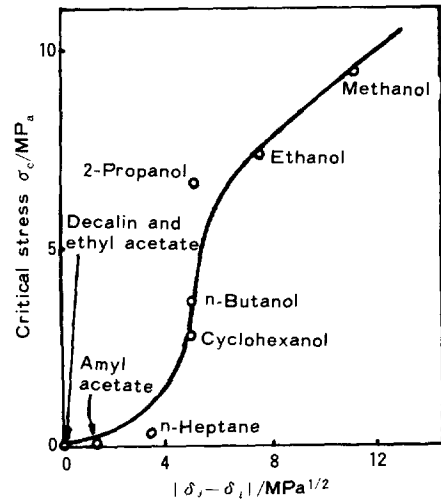


Fig. 8. Dependence of critical stress for crazing of polystyrene on the difference between the parameters of polymer and solvent, $[\delta_1 - \delta_2]$.

여기서 w_1 는 i성분의 중량분율, T_g , T_{g1} 및 T_{g2} 는 각각 혼합물, 가소제 및 고분자의 Tg이고 K는 각 성분의 열저항계수와 관련된 계의 상수이다.

고분자의 기계적 성질의 응용

응집에너지밀도, 표면장력 및 이상적 인장강도(σ_{max}) 등은 본질적으로 밀접한 관계에 있다. 즉, 고체 고분자의 인장(파괴)강도와 σ 사이에는 다음 경험식이 알려져 있다.

$$\sigma_{max} = 0.25 \sigma^2 \quad (32)$$

고분자의 역학적 성질에 대한 용매의 가소화 효과는 일반적으로 "environmental cracking or crazing"으로 기술되는 바와 같이 고분자의 파괴(fracture) 혹은 failure가 일어나는 응력(σ_c)를 낮추고, Fig. 8에 나타난 바와 같이, 특히 고분자와 상호작용이 큰 용매일수록 그 효과는 더욱 커진다.

고분자의 표면 및 계면 성질의 응용

용해도 파라미터 개념은 용액과 같은 균일계 뿐만 아니라 에멀전과 같은 불균일계에도 적용이 가능하다.

단위 표면적을 형성하는데 필요한 가역적인 일 또는 Gibbs 자유에너지 증가인 표면장력은 액체가 표면적을 줄여 자유에너지를 감소시켜 안정화하려는 경향을 말한다.

표면장력도 일종의 응집에너지이므로 용해도 파라미터와의 관계는 다음의 경험식이 알려져 있다.

$$\delta = k(\gamma / V^{1/3})^{0.43} \quad (33)$$

여기서 k 는 상수이다.

고체의 표면성질에 대한 용매의 영향은 용해뿐 아니라 spreading 이나 wetting 현상으로도 나타난다. 어떤 액체가 고체표면에 자발적으로 퍼지는 정도를 말하는 "spreading"계수, λ_{LS} 는 다음과 같다.

$$\lambda_{LS} = \gamma_s - \gamma_{LV} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV}(\cos\theta - 1) + \pi_e \quad (34)$$

여기서 γ_s 는 진공에 대한 고체의 표면장력, γ_{LV} 및 γ_{SL} 은 각각 액체의 자기포화 증기에 대한 표면장력 및 고체와 액체의 계면장력이다. 또 θ 는 고체와 액체의 평형 "wetting" 각도이고 $\pi_e (= \gamma_s - \gamma_{sv})$ 는 고체가 "wetting"액체의 포화증기와 접할때, 진공의 경우에 비해 표면장력이 낮아짐을 나타내는 평형 "spreading pressure"이다. 또 γ_s 는 보통 $\lim_{p \rightarrow 0} \gamma_{LV} = \gamma_c$ 로 정의되는 임계 표면장력으로 대체된다. 식(34)에서 $\lambda_{LS} > 0$ 이면 자발적으로 퍼진다.

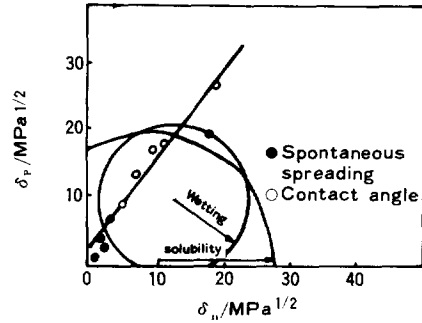


Fig. 9. Surface evaluation of Epanol resin 55-B-40 (with wetting parameters $\delta_d=18.0 \text{ MPa}^{1/2}$, $\delta_p=0.4 \text{ MPa}^{1/2}$, $\delta_h=9.2 \text{ MPa}^{1/2}$, $R=8 \text{ MPa}^{1/2}$), using a series of polar liquids.

이는 고체의 γ 가 클수록, 액체의 γ 가 작을수록 또 고체와 액체의 계면장력이 작을수록 계의 전 자유에너지가 낮아져, 잘 퍼짐을 의미한다. Fig.9에 Hansen의 δ_p - δ_h map을 사용하여 epanol resin에 대한 일련의 극성용매의 용해도 및 표면 상용성을 나타내었다.

전술한 바와 같이 주어진 고분자에 대한 임계 상호작용정수인 "solubility" 반경이나 "wetting" 반경 이내의 용매만 고분자와 친화력이 있다. 특히, Fig. 9에서는 두개의 구가 많이 겹쳐 있음을 알 수 있다.

이 외에도 흡착, 접착등과 같이 용해도 파라미터 개념으로 설명할 수 있는 고분자 표면에 관련된 여러 현상이 있으나 지면 관계상 생략하겠다.

결 론

이상에서 본 바와 같이 고분자 용액에 대한 F-H 이론의 상호작용 엔탈피항 χ_h 를 Hildebrand 정칙이론의 $(V_1/RT)A_{12}$ 와 같게 두어 여러형태의 고분자와 용매간의 상호작용을 용해도 파라미터로 비교적 간단히 해석할 수 있었다.

원칙적으로 비극성계의 흡열 혼합계에만 적용이 가능한 정칙이론의 결점이 교환에너지항 A_{12} 를 여러종류의 상호작용까지 포함하도록 해석하여

어느정도 극복될수 있으나 계에 따른적절한 A_{12} 의 선택이 문제가 되었다.

그러나 앞서 말한 바와 같이 엔탈피적으로 최량의 용매를 선택하는 방법만이 논의되었다. 사실은 엔트로피항(F-H이론의 χ_s)을 포함한 혼합의 자유에너지, ΔG_m 을 최소화하는 용매가 최량의 용매(최대의 사용성)라는 점을 명심하고 용해도 파라미터 개념을 이용했으면 한다.

참 고 문 헌

1. Allan F. M. Barton, "CRC Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters", CRC Press, Boca Raton, 1985.
2. Van Krevelen, "Properties of Polymers, 2nd ed., Elsevier, 1976.
3. H. Tompa, "Polymer Solutions", Worths, 1956.
4. J. Brandrup and E. H. Immergut, Polymer Handbook, 2nd ed, (1976).
5. P. J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry", Cornell Univ. Press, 1953.
6. L. H. Tung, "Fractionation of Synthetic Polymer", Dekker, 1979.
7. Allan F. M. Barton, *Chemical Reviews*, **75**, 731 (1975).
8. L. Rebenfeld, P. J. Makarewicz, H. Weigmann, and G. L. Wilkes, *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem.*, **C 15**, 279 (1976).
9. S. A. Chen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **15**, 1247 (1971).
10. R. Bonn and J. J. Van Aartsen, *Eur. Polym. J.*, **8**, 1055 (1972).
11. C. M. Hansen, *J. Paint Tech.*, **39**, 105 (1967).
12. Z. Rigbi, *Polymer*, **19**, 1229 (1978).
13. A. K. Kulshreshta, A. H. Khan, and G. C. Madan, *Polymer*, **19**, 81 (1978).
14. D. M. Kohen and C. A. Smolders, *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 1163 (1975).
15. R. F. Blanks and J. M. Prausnitz, *I & EC Fundam.*, **3**, 1 (1964).
16. R. F. Blanks, *Chemtech.*, **6**, 396 (1976).
17. S. Krause, *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem.*, **C7**, 251 (1972).
18. W. R. Song and D. W. Brownawell, *Polym. Eng. Sci.*, **10**, 222 (1970).
19. B. A. Wolf and M. M. Willms, *Makromol. Chem.*, **179**, 2265 (1978).
20. D. Patterson and A. Robard, *Macromolecules*, **11**, 690 (1978).