

혼합용매계에서 묽은 PET용액의 점도거동 : 2. 용매(1)-비용매(2)-고분자(3) 3성분계

박 태 경 · 이 장 우*

삼성석유화학(주) 기술연구소 · *부산대학교 고분자공학과
(1990년 1월 31일 접수)

Viscosity Behavior of Dilute Solutions of PET in Mixed Solvents : 2. Solvent(1)-Nonsolvent(2)-Polymer(3) Ternary System

Tae-Kyung Park and Jang-Oo Lee*

R & D Dept., Samsung Petrochemical Co., Ltd, Ulsan 680-110, Korea

*Dept. of Polymer Science and Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

(Received January 31, 1991)

요 약 : 용매(1)-비용매(2)-고분자(3)의 3성분계를 대상으로 2종류의 혼합용매계에서의 점도거동에 관하여 조사하였다. 그리고 용매로서는 hexafluoroisopropanol(HFIP)과 trifluoroacetic acid(TFA)를, 그리고 비용매로서는 chloroform을 사용하였다. 혼합용매의 조성, 온도, 분자량 등에 따라 고유점도에 영향을 미치는 용해능의 변화에 관하여 살펴보고, 혼합용매속에서 고분자의 점도 거동은 그 성분간 상호작용 파라미터(χ_{ij})에 의해 크게 영향을 받게 됨을 알 수 있었다. TFA-chloroform-PET 3성분계는 $\chi_{23}-\chi_{13} < \chi_{12}$ 의 경우에 속하는 점도거동을 보였는데 특정조성에서 최대의 용해능을 나타내는 "cosolvency" 현상이 관측되었다. 그리고 이 계에서는 일반적으로 온도가 상승할수록 고유점도가 저하하였다. 반면 HFIP-chloroform-PET 3성분계는 $\chi_{23}-\chi_{13} > \chi_{12}$ 의 경우에 속하는 점도거동을 보였는데 혼합용매의 조성변화에 따라 용해능은 단조변화하였다. 이 계에서는 HFIP-rich 영역에서는 온도의 상승에 따라 고유점도가 저하하는 경향을 보였으나, chloroform-rich 영역에서는 정반대의 경향을 보였다.

Abstract : The viscosity behavior of the PET polymer in mixed solvents has been investigated for two kinds of the solvent(1)-nonsolvent(2)-polymer(3) systems : hexafluoroisopropanol(HFIP) and trifluoroacetic acid(TFA) as solvents and chloroform as nonsolvent. Through the analysis of the effects of the composition of the mixed solvent, temperature(T), and molecular weight of PET on the solvent power affecting the intrinsic viscosity(IV), the viscosity behavior of polymer in mixed solvents has been found to largely depend on the binary interaction parameters(χ_{ij}). The TFA/chloroform/PET ternary system exhibited the viscosity behavior belonging to the case, $\chi_{23}-\chi_{13} < \chi_{12}$, and hence the "cosolvency" phenomenon, i.e. the occurrence of an optimum in the change of solvent power with composition of the mixed solvent. In addition, the IV generally decreased with the increasing T at

a given composition of the mixed solvent. On the other hand the HFIP/chloroform/PET system showed the viscosity behavior of the case, $\chi_{23} - \chi_{13} > \chi_{12}$, i. e. a monotonic change of solvent power with the mixed solvent composition. As to the T dependence of IV for this system, the IV decreased with the increasing T at HFIP-rich regions, but the tendency was reversed at chloroform-rich regions.

서 론

혼합용매속에서 고분자의 거동은 각 성분들간의 평형 열역학적 성질에 따라 크게 영향을 받는다.^{1,2} 2성분 혼합용매계는 고분자에 대해 용매-용매계, 용매-비용매계, 비용매-비용매계등의 조합이 가능하다.^{3~5} 이러한 용매의 조합에 따라 현상론적으로 용해능(solvent power)을 다음과 같이 세가지 형태로 분류할 수 있다. 첫째, 혼합용매의 조성에 따라 용해능이 단조변화(monotonous change)하는 경우, 둘째, 각각 단일성분으로 존재할 때(일반적으로 적어도 한성분 이상이 비용매인 경우) 보다 용해능이 증가하여 극대값을 나타내는 경우, 셋째, 각각 단일성분으로 존재할 때보다 오히려 용해능이 감소하는 경우인데 특히 둘째 경우를 "cosolvency"^{4~7}라 부른다. 따라서 혼합용매의 용해능에 의해 고분자용액은 one-phase로 존재하기도 하고, two-phase으로 존재하기도 한다.³

본 연구에서는 상온에서 PET의 용해가 가능한 hexafluoroisopropanol(HFIP), trifluoroacetic acid (TFA)를 용매로, 그리고 chloroform을 비용매로 선정하여 이들 혼합용매의 조합에 따라 점도거동을 조사하였다. 즉 본보에서는 용매-비용매-고분자의 3성분계에 대하여 고유점도에 대한 혼합용매의 조성, 온도 및 분자량등의 효과를 이론에 대비하여 검토하였다.

실 험

시약 및 시료

점도측정용 용매로서는 TFA(Aldrich), HFIP(Aldrich), Chloroform(Malincrodt)를 일정한 비율(부피비)로 혼합하여 전보⁸에서 사용한 것과 동일

한 PET시료 0.4g을 칭량하여 상온(25°C)에서 용해시킨 후 점도측정을 실시하였다.

고유점도의 측정

Cannon-Fenske형 모세관 점도계(Kimax, No. 50)를 사용하여 TFA/chloroform 혼합용매계의 경우에는 30~50°C($\pm 0.01^\circ\text{C}$)의 온도 범위에서 측정하였다. 그런데 HFIP/chloroform 혼합용매계의 경우에는 HFIP의 조성이 20~30 vol.%인 영역에서 상온에서 위의 점도측정용 시료가 탁도현상을 나타내었으나 27°C 이상으로 유지하면 다시 균일계(one phase)로 환원되었고 50°C 이상에서는 용매의 증발때문에 점도 측정이 불가능하여 30~45°C의 범위 내에서 전보와 마찬가지로 "one point method"에 의하여 고유점도를 결정하였다.

결과 및 고찰

전보에서 액체 1을 양용매(good solvent), 액체 2를 빈용매(poor solvent) 또는 비용매(nonsolvent), 고분자를 3이라 할 때, 단일용매근사(single liquid approximation)에 의해 혼합용매의 용해능을 조성(θ_1)에 따라 2개의 형태로 분류하였다.^{8,9} χ_{ij} 를 고분자의 조성에 무관한 Flory 상호작용 파라미터라 할 때 첫째, $\chi_{23} - \chi_{13} > \chi_{12}$ 인 경우에는 액체 2의 함량이 증대할수록 용해능은 단조감소하는 경향을 보이며(case I), 둘째, $\chi_{23} - \chi_{13} < \chi_{12}$ 인 경우에는 액체 2의 함량이 증대할수록 초기에는 용해능이 증가하다가 조성 $\theta_1 = \theta_c$ 에서는 극대값을 보이고 이후 감소하는 경향을 나타낸다(case II).

이하에서는 TFA-chloroform-PET계 및 HFIP-chloroform-PET계에 대하여 상기의 관점에 의하여 고찰해 보기로 한다.

TFA(1)-Chloroform(2)-PET(3) 3성분계

본계에 있어서 30°C에서 혼합용매의 조성변화에 따른 고유점도 변화를 Fig. 1에 나타내었다. 용매인 TFA 단일 성분만 존재할 때의 고유점도의 비하여 비용매인 chloroform의 함량을 증대시킴에 따라 처음에는 고유점도가 증가하여 $\theta_1=0.6$ (TFA 60vol. %)에서 극대값을 가지고 이후 점차 감소하는 case II⁹에 속하는 거동을 보였고 아울러 "cosolvency" 현상을 나타내었다. 그리고 분자량이 큰 PET-A가 작은 PET-D에 비하여 이 경향이 뚜렷하게 관찰되었다.

Dondos¹ 등은 2성분 혼합용매의 "excess free energy of mixing(G^E)"가 positive인 경우에 고분자의 용해가 일어나며 또한 cosolvency가 일어나기 위해서는 χ_{12} 가 positive인 값을 가져야 한다고 제안하였다.

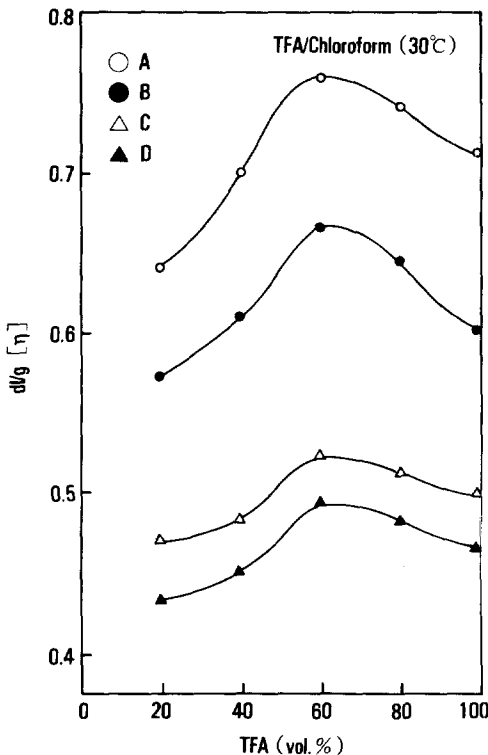


Fig. 1. The intrinsic viscosity of PET in the mixed solvent system TFA/chloroform at 30°C.

즉, 고분자 사슬과 혼합용매와의 상호작용시 액체 성분간의 반발력에 의하여 (1-2) 접촉(contacts)의 수가 감소되어 고분자의 용해가 일어나게 되는 것이다. 그리고 Cowie²등은 cosolvency mechanism을 다음과 같이 제안하였다. 비용매(2)와 고분자(3)간의 접촉은 에너지적으로 바람직하지 못하기 때문에 고분자를 용해시키지 못한다. 그런데 여기에 또 다른 용매(1) 또는 비용매(1)가 첨가되면 열역학적으로 불안한 positive G^E 를 가진 (1-2)접촉의 수가 증가하게 되는데 만약 여기에 고분자를 첨가하면 보다 낮은 자유에너지를 가진 열역학적으로 안정한 (1-2-3)접촉이 생성되면서 고분자의 용해가 일어나게 된다. 이때 효율적인 용해를 위하여 고분자 사슬 부근에서 가급적 많은 (1-2)접촉이 생성될 수 있도록 벌크 용액으로부터 (1)성분 분자들이 polymer domain 쪽으로 이동해 가는 현상을 "gathering effect"라 부른다. gathering effect에 의해 벌크용액을 구성하고 있는 소수성분 (1)의 농도는 더욱 감소하게 되며 그 결과 소수성분(minor component) 분자들이 고분자 표면에 선택적 흡착^{4, 10, 11} (selective adsorption or preferential adsorption)을 일으키게 되며 일차적으로 (1-2)접촉을 생성시킨 후 곧이어 (1-2-3)접촉을 일으키게 되는 것이다. 계속 소수성분의 농도를 증가 시켜가면 선택적 흡착을 필요로 하지 않는 조성을 나타내는 역전점(inversion point, θ_c)이 존재하는데 여기서는 이미 충분한 수의 (1-2)접촉이 존재하고 있기 때문에 더 이상의 gathering effect를 필요로 하지 않는다. 따라서 이 조성 부근에서 고분자는 최대의 (1-2-3)접촉이 가능하며 열역학적 상호작용에 의하여 coil이 최대로 팽창될 수 있고 따라서 고유점도는 최대값을 나타내게 된다. 그리고 혼합용매의 조성변화가 θ_c 를 지나서 계속 진행되면 다시 (1-2)접촉의 수가 감소하며, 다시 한번 gathering effect가 나타나게 되는데 이번에는 성분 (2)가 선택적으로 흡착된다.

한편 Fig. 1에서 $\theta_c(\theta_1=0.6)$ 축을 중심으로 좌우로 동일한 거리에 있는 두 조성(가령 $\theta_1=0.2$ 와 1.0)에서의 고유점도 값을 비교해 보면 chloroform-rich

영역($\theta_1=0.2$) 쪽이 TFA-rich 영역($\theta_1=1.0$) 쪽에 비하여 상당히 낮은 값을 나타내고 있다. 이러한 비대칭현상은 선택적 흡착에서 기인하며 $\theta_1 > \theta_c$ 인 영역에서는 PET coil에 대하여 chloroform 분자들이 선택적으로 흡착되고 있으며, $\theta_1 < \theta_c$ 인 영역에서는 반대로 TFA 분자들의 선택적 흡착이 일어나며, 그리고 $\theta_1=0.6$ 부근에서는 선택적 흡착이 거의 일어나지 않아 최대의 (1-2-3) 접촉이 가능하며 PET coil이 최대로 팽창됨으로써 본 계내에서 최대의 고유점도 (또는 second virial coefficient)를 나타낸다고 생각된다.

그런데 고분자-혼합용매계의 선택적 흡착 현상에 관한 좀더 상세한 정보를 얻기 위해서는 광산란법^{5,12} 등에 의한 각 성분별 선택적 흡착계수의 측정연구가 필요하다고 생각된다.

그리고 임의의 용매 조성에서 온도변화에 따른

PET용액의 고유점도 변화를 Fig. 2에 나타내었다. 본 3성분계도 전보의 HFIP-TFA-PET계에서와 유사하게 혼합용매의 조성변화에 무관하게 온도가 상승할수록 고유점도는 저하하는 거동을 나타내었다.

HFIP(1)-Chloroform(2)-PET(3) 3성분계

앞의 계에서와 마찬가지로 30°C에서 혼합용매의 조성도에 따른 고유점도의 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 이 계에서는 용매인 HFIP 단일 성분만 존재할 때의 고유점도에 비하여 비용매인 chloroform의 함량을 증가시킴에 따라 고유점도가 단조감소하는 case I⁹에 속하는 거동을 가졌다. 특히 chloroform의 함량이 50 vol. %를 초과하는 chloroform-rich 영역에서는 급격한 고유점도의 저하현상이 나타났으며 따라서 HFIP-rich 영역에 비하여 coil의 크기(또는 hydrodynamic volume)가 급격히 수축되고 있음을 의미한다. 그리고 이 경향은 역시 분자량이 큰 PET-

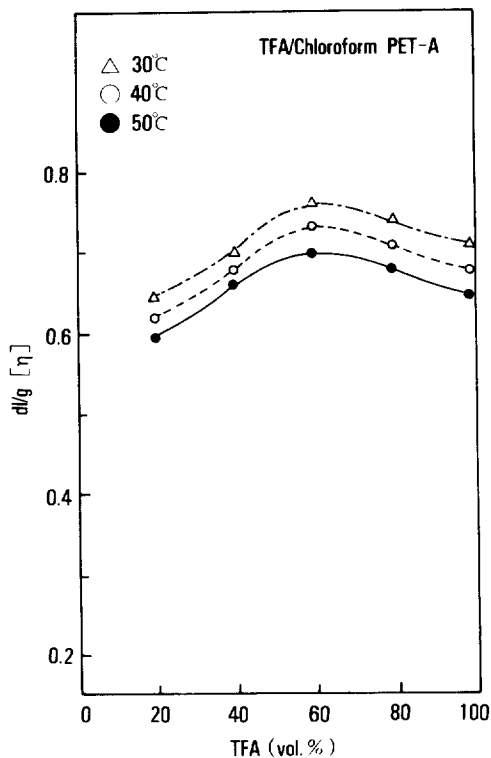


Fig. 2. The temperature dependence of the intrinsic viscosity of PET-A in TFA/chloroform.

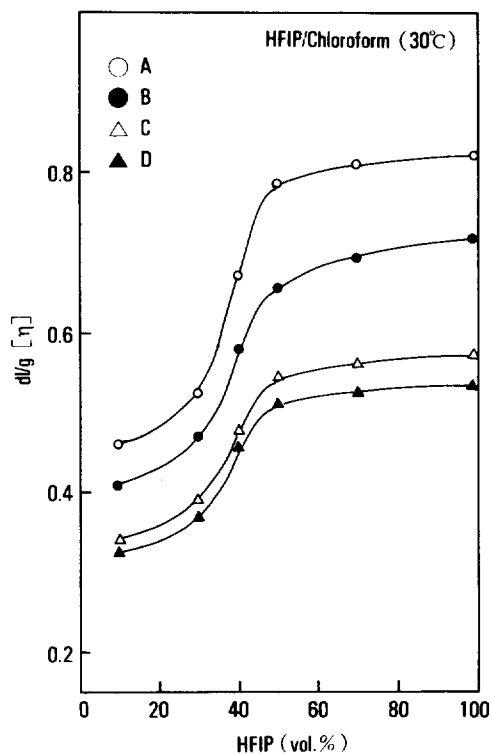


Fig. 3. The intrinsic viscosity of PET in the mixed solvent system HFIP/chloroform at 30°C.

A가 작은 PET-D에 비하여 뚜렷하게 나타났다.

임의의 용매조성에서 온도변화에 따른 고유점도 거동을 Fig. 4에 나타내었는데 앞의 계와는 전혀 다른 양상을 관찰할 수 있었다. 즉, HFIP-rich 영역에서는 온도가 상승함에 따라 고유점도가 저하하였으나 chloroform-rich 영역에서는 온도의 상승에 따라 오히려 증가하는 흥미로운 경향을 나타내었다. 이러한 거동은 Fig. 5에서와 같이 조성이 HFIP/chloroform(30 : 70 vol.%)인 혼합용매와 HFIP 단일 용매를 사용하여 각각 여러 온도에서 측정함으로써 확인할 수 있었다.

그런데 용매 및 온도의 변화에 따라 고유점도가 증가 또는 감소하는 현상에 관하여 Flory등^{13,14}은 묽은 고분자 용액에 대한 배제체적효과(excluded volume effect)와 밀접한 관련이 있다고 제안하였다. 즉 양용매속에서 팽창된 고분자 coil의 고유점도는

다음의 식으로 나타낼 수 있다.

$$[\eta] = [\eta]_{\theta} \alpha_{\eta}^3 \quad (1)$$

여기서 $[\eta]_{\theta}$: θ (또는 unperturbed) 상태에서의 고유점도

α_{η} : viscosity radius의 팽창계수

그리고 θ 상태에서의 고유점도는 다음의 식으로 표시된다.

$$[\eta] = K_{\theta} M^{1/2} \quad (2)$$

여기서 K_{θ} : viscosity constant

따라서 온도가 고유점도에 미치는 영향을 $d[\eta]/dT$ 또는 $d \ln[\eta]/dT$ 로서 나타낼 수 있다. 즉 (2)식을 (1)식에 대입하여 온도에 대해 미분하면 (3)식이 얻어지므로 고유점도의 온도에 대한 변화는 θ 상태에서의 크기(unperturbed dimension) 및 배제체적효

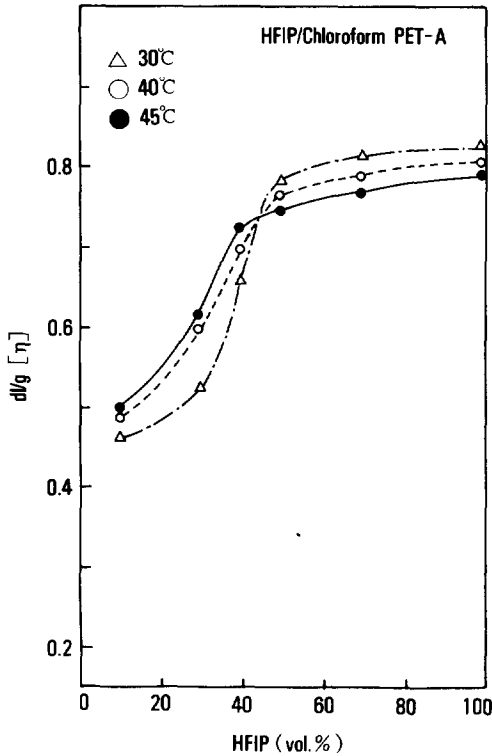


Fig. 4. The temperature dependence of the intrinsic viscosity of PET-A in HFIP/chloroform.

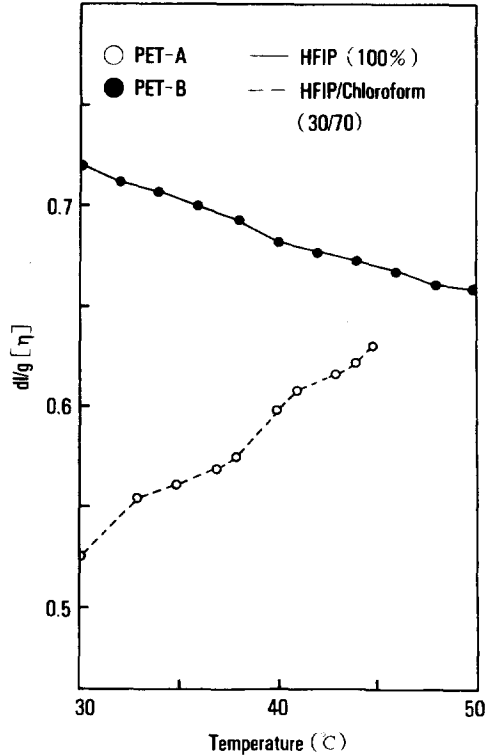


Fig. 5. Effect of the solvent and temperature on the intrinsic viscosity.

과의 온도의존성의 각 항의 합으로 나타낼 수 있다.

$$\frac{d \ln[\eta]}{dT} = \frac{d \ln K_{\theta}}{dT} + \frac{d \ln \alpha_{\eta}^3}{dT} \quad (3)$$

(3)식에서 우변의 첫째항과 둘째항은 서로 부호가 반대일 수 있으며 그 절대값은 분자량 및 상호작용 파라미터(χ_{ij})의 크기 등에 의존하므로 $d \ln[\eta]/dT$ 는 조건에 따라 positive 또는 negative 값을 갖게 된다. 따라서 Fig. 2 또는 Fig. 5의 경우에서처럼 온도의 변화에 따라 고유점도는 감소하는 경우와 증가하는 경우가 나타날 수 있는 것으로 생각된다.

이상과 같이 여러종류의 혼합용매계에서 PET의 점도거동에 미치는 조성, 온도 및 분자량등의 영향을 Flory의 고전적 고분자 용액이론을 기초로 하여 조사하였는데 특히 HFIP-chloroform-PET계에 관한 data는 향후 PET의 용액특성 결정을 위한 기초자료로 널리 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

결 론

용매-비용매-고분자 3성분계 묽은 용액에서의 점도거동을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

TFA(1)-Chloroform(2)-PET(3) 3성분계

$1/\chi_{11}$ 를 Flory 상호작용 파라미터라 할 때 $\chi_{23} - \chi_{13} < \chi_{12}$ 인 혼합용매계에 속하는 점도거동을 보였고, TFA의 조성이 60 vol. %에서 최대의 용해능(solvent power)을 나타내는 "cosolvency" 현상을 관찰할 수 있었다.

2. 고유점도는 온도의 상승에 따라 저하하는 경향을 보였다.

3. TFA의 함량이 60 vol. % 이상인 조성영역에서는 chloroform 분자들이, 그리고 그 이하인 조성영역에서는 TFA 분자들이 각각 PET coil에 선택적 흡착이 일어남을 알 수 있었다.

4. 일정온도에서 분자량이 증가할수록 혼합용매의 조성에 따른 고유점도의 변화폭이 크게 나타났다.

HFIF(1)-Chloroform(2)-PET(3) 3성분계

1. $\chi_{23} - \chi_{13} > \chi_{12}$ 인 혼합용매계에 속하는 점도 거동을 보였는데, 용해능은 chloroform의 함량이 증가

할수록 저하하였으며 특히 50 vol. %를 초과하게 되면 급격히 저하하였다.

2. 고유점도는 온도의 상승에 따라 HFIP-rich 영역에서는 감소하는 경향을 나타내었지만, chloroform-rich 영역에서는 오히려 증가하는 경향을 나타내었다.

3. 일정온도에서 분자량이 증가할수록 혼합용매의 조성에 따른 고유점도의 변화폭이 크게 나타났다.

참 고 문 헌

1. A. Dondos and D. Patterson, *J. of Polym. Sci. : Part A-2*, **7**, 209 (1969).
2. J. M. G. Cowie and J. T. McCrindle, *Eur. Polym. J.*, **8**, 1185 (1972).
3. J. F. Rabek, "Experimental Methods in Polymer Chemistry", John Wiley & Sons, 1980.
4. C. Booth and C. Price, "Comprehensive Polymer Science", **1**, Pergamon, 1989.
5. M. Bohdanecky and J. Kovar, "Viscosity of Polymer Solutions", Elsevier, 1982.
6. B. A. Wolf and R. J. Molinary, *Die Makromolekulare Chemie*, **173**, 241 (1973).
7. B. A. Wolf and M. M. Willms, *Makromol. Chem.*, **179**, 2265 (1978).
8. T. K. Park and J. O. Lee, Submitted to *Polymer (Korea)*.
9. T. Kawai, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **28**, No. 6, 396 (1955).
10. P. Molyneux and H. P. Frank, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 3169 (1961).
11. A. Dondos, K. Viras, and F. Aroni, *Eur. Polym. J.*, **9**, 1051 (1973).
12. B. E. Read, *Trans Faraday Soc.*, **56**, 382 (1962).
13. P. J. Flory and T. G. Fox, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 1904 (1951).
14. P. J. Flory and T. G. Fox, *J. Polym. Sci.*, **5**, 745 (1950).