

폴리에틸렌과 도데칸올의 상평형에 관한 연구

김재경, 김광주

한국화학연구원 응용화학연구부 결정화공정연구실

Phase equilibrium of polyethylene - dodecanol system

Jae-Kyeong Kim, Kwang-Joo Kim

National Research Lab. for Crystallization Process & Engineering

Chemical Process & Engineering Center, Korea Research Institute of Chemical Technology

서론

최근 들어, 고분자 혼합물의 열유도 상분리법(Thermally Induced Phase Separation; TIPS)은 폴리오레핀, 축합 고분자, 공중합체, 블렌드를 포함한 열가소성 고분자로부터 제어된 공극을 가지는 여러 가지 형태의 다공성 고분자막 제조에 많이 쓰이고 있으며, 또한, 고분자 미세입자 제조관점에서 광범위한 연구가 이루어지고 있는 방법이다[3].

일반적으로, 상분리는 비용매나 냉각(가열)에 의해 유도된다. 전자는 diffusion induced phase separation(DIPS)법이며, 비용매 첨가에 의해 상분리가 유도된다. 후자는 열유도 상분리(TIPS)법이며, 상분리는 고분자를 용매에 용해시킨 후, 냉각(가열)시켜 상분리가 유도된다. 두 방법 모두, 액체-액체 상분리와 액체-고체 상분리가 동반된다. 미세입자 제조 연구에서, 고분자 용액에서 얻어지는 입자의 형태 및 크기는 상분리의 열역학적 및 속도론적인 면에 의존하므로, 입자 생성 과정 및 형태 제어에 있어서, 용매와 고분자간의 상평형 연구는 필수적인 것으로 판단된다.

본 연구실에서는 선행연구로서 TIPS법을 이용한 저밀도 폴리에틸렌 미립자 제조에 관한 연구를 진행한 바가 있다[4-5].

그렇다면, 상평형도와 입자생성과의 관계에 대해서 논의해보자. 고분자가 용매와 혼합된 후, 미세입자는 용해된 고분자 용액으로부터 생성되며, 입자생성은 용융점 아래에서 일정하게 나타나기 때문에, 열역학적으로 비평형 상태에서 핵이 발생되며, 열역학적보다 속도론이 고분자의 결정화 과정을 지배하게 된다. 상평형에서 속도론은 quench depth (상분리와 결정화 온도의 차), 과냉각(용융점과 결정화 온도)에 의존한다. 또한, 전체 고분자 농도 범위내에서 균일하고 빠른 온도변화나 조성상 변화는 물질과 열전달의 제약 때문에, 나타나지 않으므로, 액체-액체 상분리를 나타내는 binodal 선, 역시, 속도론적인 효과에 의존하게 된다.

액체-액체 상분리 영역은 Fig.1.a에서 보이는 것처럼 빈용매(poor solvent)일 때, 용융점 곡선보다 높은곳에 위치하며, Fig.1.b에서 보이는 것처럼 효과용매(good solvent)를 사용할 경우에는 액체-액체 상분리 곡선보다 낮은 곳에 위치하게 된다. 따라서, Fig.1.b에서처럼, 높은 핵생성 에너지(액체-고체 상분리)때문에 액체-액체 상분리가 결정화보다 먼저 일어나게 되면, 최종 입자 형상에 중요한 영향을 미치며 용매에 따라서, 액체-액체 상분리가 상당히 달라짐을 볼 수 있다.

폴리에틸렌과 용매의 이성분계에 대한 지금까지의 연구결과를 살펴보면, Chiu 등은 1-dodecanol과 분자량 $2 \times 10^4 \sim 2.2 \times 10^5$ 범위의 폴리에틸렌에 대한, 용융점, 담점 측정결과를

보고하였다[1]. Nakajima 등은 aliphatic alcohol, alkyl phenol, aryl phenol 등을 용매로 선정하여, 분자량 범위 6,500 ~ 249,000의 폴리에틸렌에 대한 상평형 연구를 진행하였다[2]. Vadalía 등은 분자량 5.2×10^4 의 고밀도 폴리에틸렌과 hexadecane, ditrydecylphthalate으로부터 상평형과 미세다공성 막 제조에 관한 연구를 하였다[3].

폴리에틸렌과 용매에 대한 많은 선행연구를 비교한 결과, 지금까지 입자제조의 관점과 상평형과의 관련성 연구는 거의 전무한 것으로 파악된다.

따라서, 본 연구에서는 폴리에틸렌의 대표적인 Θ 용매인 decanol, dodecanol을 용매로 선정하여 상평형 실험을 진행하였으며, 상평형과 입자생성과의 연관성을 조사하기 위해서, 실험변수로서 교반속도, 냉각속도, 분자량 등을 변화시켜 연구를 진행하였다.

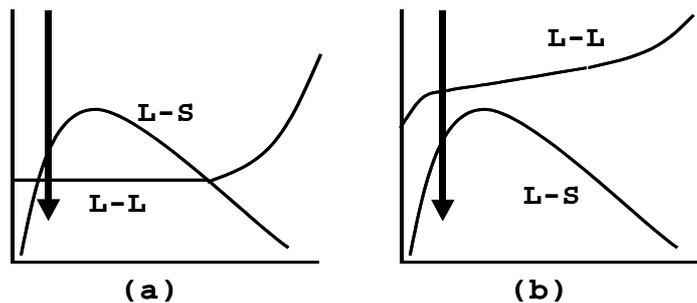


Fig.1. Types of phase equilibrium for polymer-solvent mixture: (a) UCST in a poor solvent; (b) UCST in a good solvent[4].

상평형의 열역학

용매와 고분자의 이성분계에 대한 상평형을 고려해보자. 일정한 온도와 압력하에, Gibbs 자유에너지는 다음과 같이 표현된다.

$$G = H - TS = U + PV - TS$$

고분자와 용매의 혼합 전과 후에 있어서 Gibbs 자유에너지의 변화는 Flory-Huggins의 격자 이론에 의해서 다음과 같이 표현된다.

$$\Delta G_{mix} = RT \left[\phi_1 \ln \phi_1 + \left(\frac{\phi_2}{m} \right) \ln \phi_2 + \chi \phi_1 \phi_2 \right] / V_s$$

여기서, ϕ_1 은 용매의 몰분율이고 ϕ_2 는 고분자의 몰분율이다. V_s 는 용매의 몰부피이며, m 은 고분자의 몰부피와 용매의 몰부피 비이다.

용매 1과 고분자 2의 화학퍼텐셜을 구하면 다음과 같이 된다.

$$\mu_1 - \mu_1^0 = RT \left[\ln \phi_1 + \left(1 - \frac{1}{m} \right) \phi_2 + \chi \phi_2^2 \right],$$

$$\mu_2 - \mu_2^0 = RT \left[\ln \phi_2 + (1 - m) \phi_1 + \chi m \phi_1^2 \right]$$

이성분계에서 두상이 평형에 있을 때, 고분자와 용매의 화학퍼텐셜을 동일하게 된다.

$$\mu_1 = \mu_1', \quad \mu_2 = \mu_2'$$

여기서, ' 은 평형에 있는 다른 상이다. 임계점 (Critical point)에서

$$\frac{\partial^2 \Delta G_{mix}}{\partial \phi_2^2} = \frac{\partial^3 \Delta G_{mix}}{\partial \phi_2^3}, \quad \phi_{2,c} = \frac{1}{(1 + m^{0.5})}, \quad \chi_c = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{1 + m^{0.5}} \right)^2$$

Flory-Huggins 이론으로부터, 상호작용 매개변수는 다음과 같이 나타낼 수 있다. 임계점에서의 상호작용 매개변수는 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$\chi_c = A + \frac{B}{RT}$$

위에서 얻어진 χ_c 와 Flory-Huggins 이론에서 얻어진 위 식을 같게 놓으면 다음과 같이, 분자량과 용매에 따른 critical point의 관계식을 얻을 수 있다.

$$\frac{1}{T_c} = \frac{1}{T_{c,\infty}} \left[1 - \frac{RT_{c,\infty}}{2B} \left(\frac{2}{\sqrt{m}} + \frac{1}{m} \right) \right], \quad \frac{1}{T_{c,\infty}} = \frac{R}{B} \left(\frac{1}{2} - A \right)$$

실험 방법

본 연구에 사용된 실험장치를 Fig.2에 나타내었다. 실험장치는 용액의 승온과 냉각을 위한 삼중 자켓으로 된 결정화기, 온도를 일정하게 유지하거나 냉각을 위하여 열매체나 냉매를 순환시키기 위한 PID 제어가 장착된 순환기, 온도기록계, 사용된 고분자의 용해와 혼탁점(담점)을 관찰하기 위한 전등으로 구성되어 있다. 자켓 내부를 순환하는 열매체로는 silicon oil을 사용하였으며 점도는 100cp였다. 사용된 폴리에틸렌은 Aldrich.Co.에서 구입하였으며, 더 이상의 정제없이 사용하였다. 폴리에틸렌 분자량의 범위는 42,000 - 6,000,000(M_w) 이었다.

실험은 아래와 같은 순서로 진행하였다. 일정량의 칭량된 폴리에틸렌과 dodecanol (Aldrich.Co.), decanol(Aldrich.Co.)을 실온의 삼중자켓내에 위치시켰으며, 160°C(분자량이 100,000이상인 경우 180°C)까지 천천히 온도를 교반하에 상승시켰다. 폴리에틸렌이 모두 용해되기까지 계속 온도를 유지하였다. 완전히 용해된 후, 1시간 가량 동일한 온도로 유지 한 뒤, PID가 장착된 circulator로서 10°C/h의 냉각속도로써 용액의 온도를 하강시켰다. 혼탁점(담점)은 전등을 사용하여 시각적으로 측정되었으며, 첫 혼탁이 생겼을 때, 기록하였다.

결과 및 고찰

Fig.3와 Fig.4는 각각 UHMWPE($M_w=6,000,000$)와 LDPE($M_w=42,000$)에 대해서, dodecanol과 decanol에 대한 상평형을 나타내고 있다. 전체적인 담점의 분포는 decanol계에서 dodecanol보다 높은 경향을 나타내었다. 폴리에틸렌, dodecanol, decanol의 용해도 매개변수(solubility parameter)는 16.6 MPa^{1/2}, 21 MPa^{1/2}, 20.5 MPa^{1/2}으로 알려져 있다[6]. 이 값으로부터 PE-dodecanol 계의 용해도 매개변수 값의 차(4.4MPa^{1/2})가 PE-decanol 계의 용해도 매개변수 값의 차(3.9MPa^{1/2})보다 적으므로, PE-dodecanol계의 상용성이 PE-decanol계 보다 더 나은 것으로 판단되어 낮은 담점을 보일것으로 예상되었지만, 실험 결과는 상반되게 얻어졌다. 이러한 경향으로부터, 본 실험 대상계가 solubility parameter 이론과는 상당한 편차가 있음을 알 수 있다. 이러한 편차의 원인으로는 사용된 용매의 강한 수소결합 경향[6]과 -OH기에 결합되어 있는 탄소수에 따른 폴리에틸렌과의 상호작용 능력에 기인한 것으로 판단된다.

참고문헌

- 1.G.Chiu, L.Mandelkern, *Macromolecules*, 23, 5356-5357(1990).
- 2.A.Nakajima, H.Fujiwara, F.Hamada, *Journal of Polymer Science: Part A-2*, 4,

507-518(1966).

(2002).

3.H.C.Vadalia, H.K.Lee, Allan S. Myerson, K.Levon, *Journal of Membrane Science*, 89, 37-50(1994).

4.김광주, 김재경, 김인호, *한국화학공학회 춘계학술발표회*, 2002.

5.김광주, 김재경, 김인호, *한국공업화학회 춘계학술발표회*, 2002.

6.J.Brandrup, E.H.Immergut, E.A.Grulke, *Polymer handbook(4th.ed.)*, John Wiley & Sons, 1999.

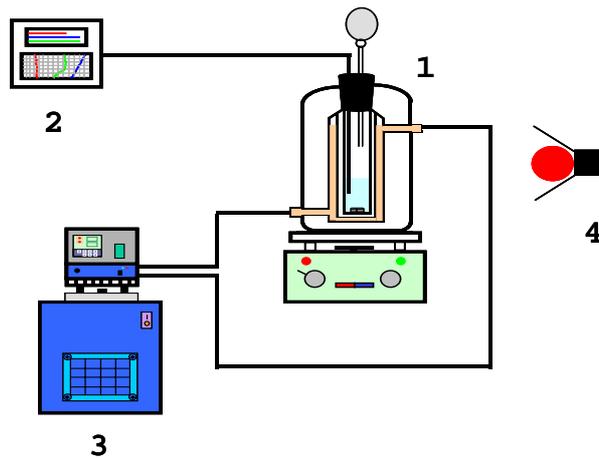


Fig.2. Schematic diagram of experimental apparatus.

1. Triple jacket vessel 2. Temperature recorder 3. Circulator 4. Electric lamp

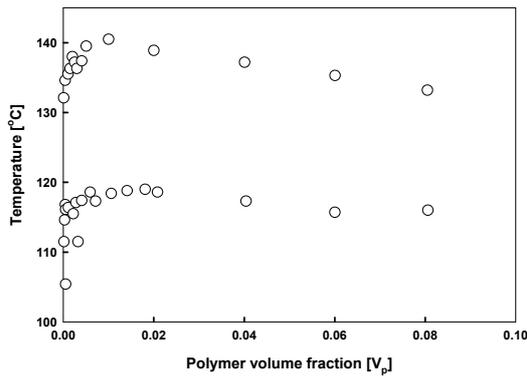


Fig.3. Phase diagram of Dodecanol - Polyethylene system.

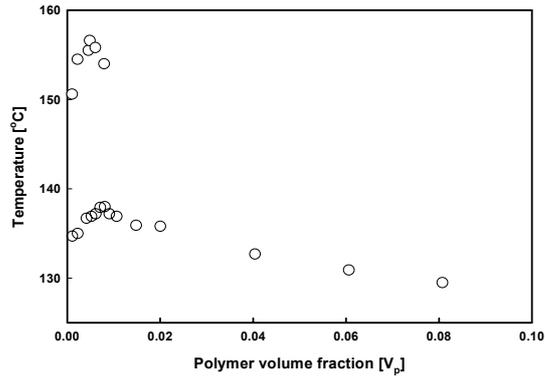


Fig.4. Phase diagram of Decanol - Polyethylene system.