

제 2 강의

다상계 고분자의 상용성

2 다상계 고분자의 상용성

2.1 이성분계 고분자 블렌드의 상용성

서로 다른 고분자 물질이 어떻게 혼합되어 어떠한 물성을 나타낼 지를 예측하기 위해서 열역학적인 방법이 사용되고 있으며 상당한 성과를 거두고 있는 것으로 알려져 있다. 이러한 열역학적 혼합 이론은 대표적인 두 가지 기본 이론으로 분류할 수 있는데, 이를 바탕으로 많은 이론들이 전개되고 있다.

(1) 격자 이론 [14-17]

(2) 상태방정식 이론 [18-20]

열역학적 접근을 위해 가장 기본적으로 선행되어야 할 일은 혼합 법칙에 따른 혼합 Gibbs 자유 에너지의 표현식을 얻는 일인데 분자 구조가 유연한 고분자 블렌드에 관해서는 Flory-Huggins 이론 [21,22]이 가장 널리 사용되고 있으며, 정성적으로나 정량적으로 비교적 정확한 예측을 하고 있는 것으로 알려져 있다. Sanchez 등 [23]이 제안한 유체 격자이론과 Flory의 상태 방정식 [24]등과 같은 (P, V, T) 변수를 이용한 상태방정식에 의한 방법도 제안되고 있다.

Flory-Huggins 이론은 부피 변화 항을 무시함으로써 간단한 형태의 식을 얻을 수 있으며 정량적으로도 정확한 예측을 하고 있기 때문에, 분자구조가 유연한 고분자 블렌드에 대해서는 아직까지 Flory-Huggins 이론이 가장 보편적인 것으로 받아들여지고 있다. 또한, 고분자 물질의 부피는 열 이력에 따라서 다르게 나타나며 고체 상태에서 평형 값을 얻기가 불가능하기 때문에 상태 방정식으로 나타내기에는 매우 까다로운 것으로 알려져 있다.

(1) 격자 이론

고전 이론으로부터 이성분계에 대한 가장 기초적인 혼합 Gibbs 자유 에너지는 다음과 같이 표현된다 [1].

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T\Delta S_M \quad (1-1)$$

여기서,

ΔG_M = 혼합 Gibbs 자유 에너지

ΔH_M = 혼합 엔탈피

ΔS_M = 혼합 엔트로피

T = 절대온도

(1-1)식은 열역학적으로 이성분계 혼합시 상용성의 기준을 마련해 주는데 ΔG_M 이 0보다 작을 경우 상용성에 관한 필요조건을 만족시키지만, 대부분의 고분자 블렌드 시스템의 경우 ΔG_M 이 0보다 작기 때문에 고분자 블렌드 시스템의 상용성 판단의 절대적 기준은 되지 못한다. 통계 열역학 이론은 모든 분자들을 격자 상에 놓고 이들의 배열 가능한 수를 확률적으로 계산하여 혼합 엔트로피를 결정한다. 이때, 혼합물질이 고분자 물질일 경우 고분자를 용매 크기의 분절로 나누어 이들을 각각 하나의 격자 상에 놓고 다른 고분자 혹은 용매와 혼합한다고 가정하였다. 이 이론은 계의 비압축성을 가정하였는데, 이것이 상태방정식 이론과 다른 부분이다. 그림 1에 고분자와 용매를 포함하는 여러 가지 경우에 대하여 격자 모델을 표현하였다 [1]. 그림에서도 알 수 있듯이 용매만 있는 경우에 비해 고분자만 있는 계의 분자 배열수가 훨씬 작다는 것을 알 수 있다.

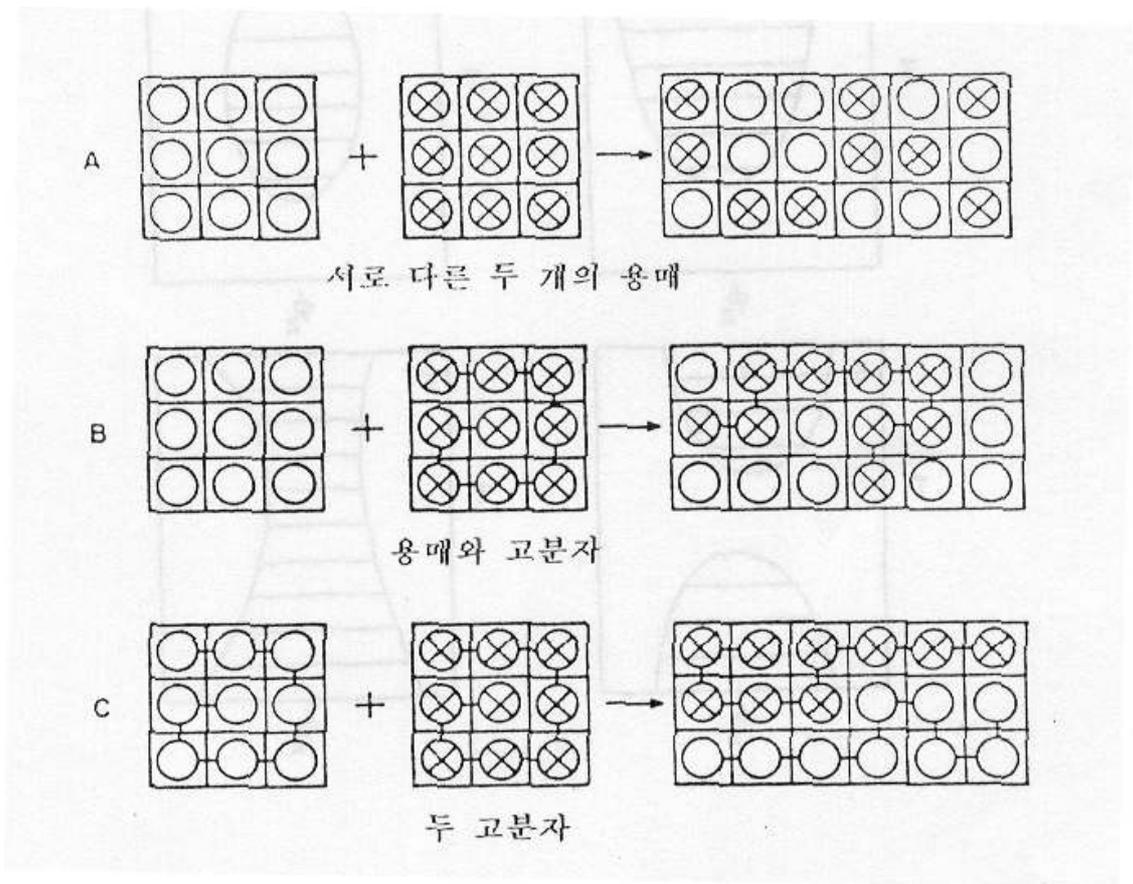


그림 1 혼합물의 종류에 따른 분자들의 배열 가능한 수를 비교할 수 있는 격자모델의 모형 [1]. A: 작은 분자들의 혼합, B: 고분자 용액, C: 고분자 혼합물

통계 열역학 혼합 이론은 Boltzmann 관계식으로부터 출발한다.

$$\Delta S_M = k \ln \Omega \quad (1-2)$$

여기서,

Ω = 분자들의 배열 가능한 경우의 수

k = Boltzmann 상수

즉, ΔS_M 은 N_0 개의 분자가 존재하는 계에서 N_1 개의 분자가 존재 가능한 수를 결정함으로써 계산할 수 있다 [25].

$$\Omega = \frac{N_0!}{N_1! N_2!} \quad (1-3)$$

$$N_0 = N_1 + N_2 \quad (1-4)$$

여기서,

N_0 = 총 분자수

N_1 = 성분 1의 분자수

N_2 = 성분 2의 분자수

Stirling 근사법을 적용하면

$$\ln N! = N \ln N - N \quad (1-5)$$

위의 식들을 (1-2)식에 대입하면 (1-6)식이 얻어진다.

$$\begin{aligned} \Delta S_M &= k [(N_1 + N_2) \ln(N_1 + N_2) - N_1 \ln N_1 - N_2 \ln N_2] \\ &= -k (N_1 + N_2)(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \end{aligned} \quad (1-6)$$

여기서,

$x_i = i$ 성분의 몰분율

정확히 말해 위 식은 작은 분자들에만 적용되는 식이다. 위의 정칙용액 이론 (regular solution theory)으로부터 유도된 고분자-용매 그리고 고분자-고분자 계에 적용하기 위해서는 몰 분율을 부피 분율로 바꾸어 주어야 하는데, 이는 고분자와 용매 또는 고분자와의 부피 차이를 고려하기 위해서이다. 고분자-용매 또는 고분자-고분자 계에 대해 위 식을 적용하기 위해서는 Flory의 격자 이론이 도입해야 한다. 격자 상에서 한 고분자 물질은 한 분질의 단위격자 주위에 두 개 이상의 고분자 분질을 가지게 된다. 이러한 개념들에 의해 유명한 Flory-Huggins의 고분자의 혼합 엔트로피에 대한 표현식이 얻어진다.

$$\Delta S_M = -k (N_1 \ln \phi_1 + N_2 \ln \phi_2) \quad (1-7)$$

여기서,

$\phi_j = j$ 성분의 부피분율

$$\phi_1 = \frac{V_1 N_1}{V_1 N_1 + V_2 N_2}$$

$$\phi_2 = \frac{V_2 N_2}{V_1 N_1 + V_2 N_2}$$

Flory-Huggins 이론 [15]은 Flory-Huggins 상호작용 계수 또는 고분자-용매 상호작용계수, χ_1 을 혼합열에 비례한다고 정의하였다.

$$\chi_1 = \frac{\Delta H_M}{kTN_1\phi_2} \quad (1-8)$$

위의 식들로부터 고분자 용액에 대한 혼합 Gibbs 자유 에너지를 구하면 다음과 같다.

$$\begin{aligned}\Delta G_M &= \Delta H_M - T\Delta S_M \\ &= kT (N_1 \ln \phi_1 + N_2 \ln \phi_2 + \chi_1 N_1 \phi_2)\end{aligned}\quad (1-9)$$

Scott와 Tompa [16,21]는 고분자-고분자 상호작용 계수를 구하기 위하여 서로 다른 고분자 혼합물에 용매가 있는 경우와 없는 경우에 대해, 고분자 용액에 대한 Flory-Huggins의 이론을 처음으로 적용하였다. 다분산 고분자에 대해 고분자-고분자계에 대한 변형된 Flory-Huggins 식을 적용함에 있어서 χ 값에 큰 영향 없이 단분산 고분자를 대신한 수 평균 분자량을 사용할 수 있다는 사실이 보고되었다. Flory-Huggins의 이론으로부터 이성분계 고분자에 대한 혼합 Gibbs 자유 에너지, ΔG_m 은 다음 식으로 표현될 수 있다 [21].

$$\frac{\Delta G_m}{RT} = n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 + \chi_{12} \phi_1 \phi_2 (m_1 n_1 + m_2 n_2) \quad (1-10)$$

여기서, n_i 는 혼합물에서 성분 i 의 몰수이고, χ_{12} 는 고분자-고분자 상호작용 계수이며, 아래 첨자 1과 2는 고분자 1과 2를 나타낸다. m_i 는 본질적으로 중합도를 나타내는데, 여기서는 각 고분자의 몰 당 부피 V_1, V_2 를 고분자의 한 단위분자 (sub-molecule) V_0 에 대해 연관시킨다. 즉 $m_1 = V_1/V_0$, $m_2 = V_2/V_0$ 이다. 여기서 m_1, m_2 는 다음의 식으로 표현된다.

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{\overline{M}_{n,1}/\rho_1}{\overline{M}_{n,2}/\rho_2} \quad (1-11)$$

여기서, \overline{M}_n 은 수 평균 분자량, ρ 는 고분자의 밀도를 나타낸다.

단위 격자 부피 (lattice site volume)의 선택은 임의로 할 수 있지만 일단 한 성분을 단위 부피 (site volume)로 선택하면 다른 성분에 대해서도 같은 부피가 적용된다. Tompa에 의해 논의된 것처럼 [21], (1-10)식을 n_i 에 대해 편미분함으로써 혼합에 의한 화학 포텐셜에 대한 표현식을 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{\Delta\mu_1}{RT} = \ln\phi_1 + \left(1 - \frac{m_1}{m_2}\right)\phi_2 + m_1X_{12}\phi_2^2 \quad (1-12)$$

$$\frac{\Delta\mu_2}{RT} = \ln\phi_2 + \left(1 - \frac{m_2}{m_1}\right)\phi_1 + m_2X_{12}\phi_1^2 \quad (1-13)$$

(1-12)식과 (1-13)식은 수학적으로 독립적이지 않지만, 각각 Scott의 식과 동등하다 [16]. Kim과 Burns 그리고 그 외 연구자들은 각 성분의 화학 포텐셜을 이용하여 부분 상용성 계에 대한 고분자-고분자 상호작용 계수를 다음과 같이 구하여 여러 가지 블렌드 계에 적용하였다 [26-29].

평형 상태에서 각 성분의 화학 포텐셜은 양쪽 상에서 서로 같다. 그리하여 두 상의 화학 포텐셜을 두 성분에 대해서 (1-14)식과 (1-15)식으로 쓸 수 있다.

$$\Delta\mu_1' = \Delta\mu_1'' \quad (1-14)$$

$$\Delta\mu_2' = \Delta\mu_2'' \quad (1-15)$$

(1-14)식과 (1-15)식을 (1-12)식과 (1-13)식에 적용하면 (1-16)식과 (1-17)식을 얻을 수 있다.

$$X_{12} = \frac{\ln(\phi_1''/\phi_1') + (1 - m_1/m_2)(\phi_2'' - \phi_2')}{m_1(\phi_2'^2 - \phi_2''^2)}$$

(1-16)

$$X_{12} = \frac{\ln(\phi_2''/\phi_2') + (1 - m_2/m_1)(\phi_1'' - \phi_1')}{m_2(\phi_1'^2 - \phi_1''^2)}$$

(1-17)

(1-16)식과 (1-17)식은 같은 X_{12} 의 값을 나타내지만, 각 식에서 서로 다른 실험 측정값으로 인해 발생하는 실험적 오차가 약간 다른 X_{12} 의 값을 나타낼 수 있으므로 이 오차를 최소화하기 위해 두 X_{12} 의 값을 산술 평균한다.

$$X_{12} = \frac{(\phi_1'^2 - \phi_1''^2) \left[m_2 \ln \left(\frac{\phi_1''}{\phi_1'} \right) + (m_1 - m_2)(\phi_2' - \phi_2'') \right] + (\phi_2'^2 - \phi_2''^2) \left[m_1 \ln \left(\frac{\phi_2''}{\phi_2'} \right) + (m_2 - m_1)(\phi_1' - \phi_1'') \right]}{2m_1m_2(\phi_1'^2 - \phi_1''^2)(\phi_2'^2 - \phi_2''^2)}$$

(1-18)

그리하여 (1-18)식으로부터 두 고분자가 부분적으로 상용성이 있는 경우 고분자-고분자 상호작용 계수 (X_{12})를 구할 수 있다. 그리고 (1-19)식으로부터 X_{12} 의 임계값 즉, $(X_{12})_c$ 를 구할 수 있는데 만약 X_{12} 가 $(X_{12})_c$ 보다 작으면 고분자들은 서로 상용성이 있으며 상 분리가 일어나지 않는다. 반대로 블렌드에서 X_{12} 가 $(X_{12})_c$ 보다 크면 상 분리가 일어나게 된다.

$$(X_{12})_c = \frac{1}{2}(m_1^{-1/2} + m_2^{-1/2})^2 \quad (1-19)$$

Lu와 Weiss [30,31]는 엔탈피 상관식을 이용하여 다음과 같은 유리 전이 온도, 블렌드 조성, 그리고 고분자-고분자 상호작용 계수와의 관계식을 유도하였다. 이를 통해 상용성 고분자 블렌드에 대한 고분자-고분자 상호작용 계수를 구할 수 있는데 Chun [32]등은 유리 상태와 액체 상태 사이의 열용량 전이 구간을 고려하여 유리 전이 온도를 구하였고, 이렇게 해서 구한 Lu와 Weiss의 변형식이 원식보다 고분자 블렌드의 상 거동을 좀 더 정확히 예측한다고 보고하였다. 또한 이들은 X_{12} 의 조성 의존성을 고려하여 (1-10)식을 (1-20)식과 같이 변형하였다.

$$\frac{\Delta G_m}{RT} = n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 + g_{12} \phi_1 \phi_2 (m_1 n_1 + m_2 n_2) \quad (1-20)$$

여기서 $g_{12}(\phi_2) = g_0 + g_1 \phi_2$ 이다. 마찬가지로 (1-12)식과 (1-13)식도 (1-21)식과 (1-22)식으로 변형 될 수 있으며, 이와 같은 과정을 통해 이들은 좀 더 정확한 X_{12} 를 예측할 수 있었다 [28].

$$\frac{\Delta\mu_1}{RT} = \ln\phi_1 + \left(1 - \frac{m_1}{m_2}\right)\phi_2 + m_1g_0\phi_2^2 + m_1g_{12}(1 - 2\phi_1)\phi_2^2$$

(1-21)

$$\frac{\Delta\mu_2}{RT} = \ln\phi_2 + \left(1 - \frac{m_2}{m_1}\right)\phi_1 + m_2g_0\phi_1^2 + 2m_2g_1\phi_1^2\phi_2$$

(1-22)

참 고 문 헌

14. J. Hildebrand and R. Scott, "*The Solubility of Nonelectrolytes*", 3rd. Ed., Reinhold, New York, 1949.
15. P. J. Flory, "*Principles of Polymer Chemistry*", Cornell University Press, Ithaca, New York, 1953.
16. R. L. Scott, *J. Chem. Phys.*, **17**, 279 (1949).
17. S. Krause, *Macromolecules*, **3**, 84 (1970).
18. P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 1833 (1965).
19. I. C. Sanchez, "*Encyc. of Physical Science and Technology*", 2nd Ed., Vol 13, p.153, Academic Press, San Diego, 1992.
20. D. Patterson, *Polym. Eng. Sci.*, **22**, 64 (1982).
21. H. Tompa, *Trans. Faraday Soc.*, **45**, 1142 (1949).
22. R. L. Scott, *J. Chem. Phys.*, **13**, 172 (1945).
23. I. C. Sanchez and R. H. Lancombe, *Macromolecules*, **11**, 1145 (1978).
24. P. J. Flory, *J. Chem. Phys.*, **10**, 51 (1942).
25. U. W. Gedde, "*Polymer Physics*", Chapman & Hall, London, 1995.
26. W. N. Kim and C. M. Burns, *Macromolecules*, **20**, 1876 (1987).
27. W. N. Kim and C. M. Burns, *J. Appl. Polym. Sci.*, **34**, 945 (1987).
28. W. N. Kim and C. M. Burns, *J. Appl. Polym. Sci.*, **41**, 1575 (1990).