

고분자 혼합물의 상분리

김 창 군

1. 서 론

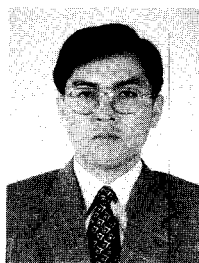
단일상을 이루는 고분자 혼합물은 어떤 특정한 열역학적 조건하에서 구성이 서로 다른 두상 혹은 그 이상의 상으로 상분리가 일어난다. 일반적으로 고분자 용액의 상분리는 저분자로 이루어진 혼합물과는 다른 상분리 거동을 보인다. 1960년에 Freeman과 Rowlinson은¹ hydrocarbon류의 용매에 녹은 hydrocarbon류의 고분자들이 높은 온도에서 상분리가 일어나는 현상을 관찰하였다. 저분자 물질들로 구성된 용액에서는 거의 관찰되지 않는 현상인 LCST(lower critical solution temperature) 비극성 고분자 혼합물에서 관찰된 후 낮은 온도에서 단일상을 이루는 고분자-고분자 혼합물에서 일반적으로 나타나는 현상임을 알게되었고 이 현상을 해석하기 위해 Flory 등은 equation of state 특성들을 고려한 새로운 이론을 발표하였다.^{2~5} 고분자 혼합물의 상분리 기구는 저분자 혼합물과 다를 뿐 아니라 고분자 용액은 매우 점도가 매우 높아서 상분리에 걸리는 시간도 저분자 혼합물보다 길다. 특히 고분자 혼합물은 저분자 혼합물과 달리 mixing때 일어나는 entropy 변화가 적고 volume fluctuation에 대한 instability로⁶ 인하여 고온에서 상전이가 일어나기 쉽다. 일반적으로 고분자-용매, 용매-용매로 이루어진 계에서는 낮은 온도 부근에서 상이 분리되어 있다가 온도를 상승 시키면 단일상을 이루는 UCST(Upper critical solution temperature) 현상을 나타내고 고분자-고분자로 이루어진 계에서는 낮은 온도 부근에서 단일 상을 이루다가 온도 상승에 따라 상분리가 일어나는 LCST 현상을 보인다. 최근에 와서야 고분자 용액의 LCST 거동에 대하여 명확한 해석이 가능하게 되었다.^{7~8} LCST의 근본 요소는 극성기를 갖고 있는 구성 성분들간의 specific interaction과 혼합물의 finite compressibility이다. Specific interaction이 존재하는 혼합물에서의 상분리는 특정온도 이상에서 물리적 결합이 깨어지기 때문이며,

극성이 없는 고분자-고분자 계에서의 상분리는 고온에서의 압축성의 증가 때문이다. 여기에서는 specific interaction이 없는 경우 즉 mean field approximation이 성립하는 비극성 고분자 혼합물이 나타내는 상 거동 및 상분리 현상에 대하여 설명하고 상분리를 일으키는 열역학적 함수들에 대하여 고찰하고자 한다.

2. 본 론

2.1 Pahse Stability Condition

일반적으로 고분자 혼합물이 단상을 이룰 조건으로 mixing시에 Gibbs free energy의 변화가 음이 되어야 하고 그것의 이차미분 값이 양이 되어야 한다는 것이 널리 알려져 있다. 여기에서는 Volume fluctuation thermodynamics^{6~7} 이용하여 일반적인 상 안정화 조건을(phase stability condition) 알아보고자 한다. 그림 1에 나타낸 것처럼 평형 상태에서의 homogeneous system은 free energy의 global minimum에 해당한다. 그래서 평형 상태의 homogeneous system은 농도 fluctuation 혹은 부피 fluctuation에 대해 안정하다. 즉 부피 fluctuation이 있는 상태의 Gibbs free energy density는, $\sum_k a_k g(y^k)$, 평형 상



김창군

1981 서울대학교 화학공학(B.S.)
 1984 KAIST 화학공학(M.S.)
 1987 렉키중앙연구소 연구원
 1992 The Univ. of Texas at Austin (Ph. D)
 1992~ 한국과학기술연구원(KIST) 고분
 현재 자부

Phase Separation of Polymer Mixture

한국과학기술연구원 고분자부(Chang Keun Kim, KIST, P. O. Box 131, Cheongryang, Seoul, 130-650, Korea)

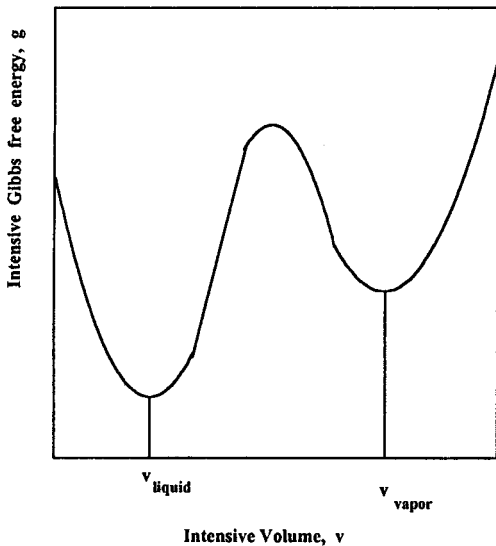


그림 1. Schematic diagram of the Gibbs free energy with volume at constant temperature, pressure, and composition.

태 균일계의 (homogeneous system) Gibbs free energy density보다, $g(x^e)$, 항상 큰값을 갖는다. 이것을 식으로 표현하면 식 (1)처럼 주어진다.

$$\sum_k a_k g(y^k) - g(x^e) > 0 \quad (1)$$

여기에서 $g(x^e) = g(x_1^e, x_2^e, \dots, x_{r-1}^e)$ 는 일정 온도 압력하에서 r 개의 성분으로 구성된 단상 혼합물의 Gibbs free energy이고 $\sum_k a_k g(y^k) = \sum_k a_k g(y_1^k, y_2^k, \dots, y_{r-1}^k)$ 는 lever rule에 의해 x_i^e 와 연관되어지는 fluctuation이 있는 상태에서의 Gibbs free energy이다($X_i^e = \sum_k a_k y_i^k$). 이 항을 x_i^e 중심으로 Taylor series expansion하고 (1)식에 대입하면 다음 (2)식과 같은 phase stability condition이 얻어진다.

$$\delta^2 g = \sum_{i=1}^{r-1} \sum_{j=1}^{r-1} g_{ij} \delta x_i \delta x_j > 0 \quad (2)$$

여기에서 $\delta^2 g$ 는 Gibbs free energy의 second deviation이고 g_{ij} 는 mass balance의 constrain을 ($\sum_i x_i = 1$) 갖는 Gibbs free energy의 구성 성분 i 와 j 에 대한 이차 미분값(second partial derivative)이다. 다시 말하면 r 개의 구성 성분으로 이루어진 계가 안정할 조건은 모든 성분방향에 대한 Gibbs free energy의 second deviation이 양의 값을 갖고 있어야한다. 이성분계의 예들면 $\delta^2 g = g_{11}(\delta x_1)^2 > 0$ 의 조건을 만족하는 계는 안정하다. 수학적으로 (2)식을 만족하는 조건은 구성요소 g_{ij} 의 matrix가 positive definite가 되어야 한다. 즉 (3)과 같이 모든 diagonal submatrix들이 양의 값이어야 한다.

$$\det g_{ij} > 0 \text{ (for } i, j = 1, 2, \dots, r-1) \quad (3)$$

(3)식에 의하면 삼성분계의 고분자 혼합물이 안정할 조건은 이성분계가 안정할 조건 즉 $g_{11} > 0$ 외에도

$$\begin{vmatrix} g_{11} & g_{12} \\ g_{21} & g_{22} \end{vmatrix} = g_{11}g_{22} - (g_{12})^2 > 0$$

의 조건을 만족시켜야 안정한 계를 이룰수 있다. (3)식으로부터 고분자 혼합물의 안정화에 대한 일반적인 사실을 유추할 수 있다. 즉 고분자 혼합물계에서는 계의 자유도가 (degree of freedom, 여기에서는 구성 성분의 갯수) 증가할수록 고분자 혼합물계는 안정화되기(single phase) 어렵다. (3)식은 일반적으로 spinodal condition으로 알려져 있으며 binodal condition(혹은 coexistence condition)은 (2)식을 유도할때 무시한 Taylor series expansion의 high order term을 고려하면 유도해 낼 수 있다.

2.2 고분자 용액의 Free Energy

2.2.1 Flory-Huggins Theory

Lattice model을 기초로한 이 이론에서 단위 부피당 Gibbs free energy는 식 (4)와 같이 noncombinatorial term과 combinatorial term의 두 부분으로 나누어져 있다. 10,11

$$\Delta g_m = \Delta g_{nc} + \Delta g_c \quad (4)$$

여기서 combinatorial term은 식 (5)와 같이 순수한 combinatorial entropy를 나타내고 noncombinatorial term은 일반화된 van-Laar 형태인 식 (6)으로 표현되며 이항은 분자 상호간의 interaction energy를 나타낸다.¹²

$$\Delta g_c = RT \sum_i \frac{\phi_i \ln \phi_i}{\tilde{V}_i} \quad (5)$$

$$\Delta g_{nc} = \sum_i \sum_j B_{(ij)} \phi_i \phi_j \quad (6)$$

여기서 ϕ_i 와 $\tilde{V}_i$ 는 부피분율과 구성 성분 i 의 molar volume이다. Binary interaction energy density는, $B_{(12)}$, Flory-Huggins theory의 χ_1, χ_2 와 $B_{12} = \chi_1 RT / \tilde{V}_1 = \chi_2 RT / \tilde{V}_2$ 관계를 갖고 있으며 최근에와서는 아무런 물리적 의미가 없는 무차원의 χ_1, χ_2 대신 확실한 단위와 (energy / volume) 물리적 의미가 있는 $B_{(ij)}$ 를 널리 사용하고 있다. 이 이론은 고분자, 용매등이 갖고있는 압축성을 무시하였기 때문에 고분자 혼합물에서 나타나는 중요한 현상들을 설명하지 못하고 있다. 이 이론으로 UCST(Upper critical solution temperature) 현상은 설명할 수 있지만 고분자 혼합물의 가장 큰 특징인 LCST는 설명할 수 없다. UCST 거동을 보이는 고분자-용매 계에서는 interaction energy density는 0에 가까운 양의 값을 갖고 상용성에 도움을 주는 combinatorial entropy 항은 고분자-고분자 계보다는 상대적으로 큰 값을 갖고있다. 이 계는 상온 부근에서 stability condition을 만족시키지 못하기 때문에 두상이 존재

하는 immiscible blend를 이룬다. 이 계의 온도를 증가시키면 interaction energy density는 온도의 변화와 무관하여 noncombinatorial term은 변화가 없고 상용성에 좋은 영향을 미치는 combinatorial entropy는 증가하여 고온에서 단상의 혼합물을 이룬다. 또 식 (7)과 같이 이성분계에서의 spinodal condition에서 보면 Gibbs free energy의 이차 미분 값이 온도에 따라 항상 선형으로 증가되기 때문에 UCST의 거동만을 보이고 Gibbs free energy의 이차 미분 값이 온도에 따라 감소해야 하는 LCST의 거동은 나타낼 수 없다.

$$\delta^2 g = g_{11} = \frac{1}{\bar{v}_1 \phi_1} + \frac{1}{\bar{v}_2 \phi_2} - 2B_{12} \quad (7)$$

이와같이 Flory-Huggins 이론을 이용하면 UCST 거동은 설명이 가능하나 이와는 반대의 거동 즉 상온 부근에서는 단상의 혼합물을 이루다가 온도가 증가함에 따라 상분리가 일어나는 LCST현상의 예측이 불가능하다. 한편 단상을 이루는 계에서는 일반적으로 mixing때 부피 수축이 일어나 additive rule에 의해 예측되는 혼합물의 부피보다 실제 계에서의 부피가 감소한다. 그러나 이 이론에서는 각 구성 성분들의 비압축성을(incompressibility) 가정하였기 때문에 상용성이 있는 계에서 일반적으로 관찰되는 부피 수축의 예측이 불가능하다. 또 이 이론에 의하면 critical point는 계를 이루는 구성 성분의 사슬 길이의 비에 의해서 결정된다고 하였지만 실제 고분자 혼합물 계에서는 사슬 길이의 비뿐만 아니라 각구성 성분들의 압축성(compressibility) 의해서도 좌우된다. 최근에와서는 Flory-Huggins theory의 최대 단점인 즉 UCST만 예측 가능하고 LCST를 예측하지 못하는 것을 보완하기 위하여 경험식에 의존한 modified Flory-Huggins theory를 이용하고 있다. 실제 실험에서 interaction energy density를 관찰하면 Flory-Huggins theory와 달리 일정한 값을 갖는게 아니라 온도와 조성의 함수로 나타난다. 이점을 착안하여 interaction energy density를 온도의 함수로 나타낸 것이 modified Flory-Huggins theory인데 이렇게하면 UCST 뿐만아니라 LCST의 예측도 가능하다. 즉 interaction energy density가, B(T), 온도의 함수여서 Gibbs free energy의 이차 미분값이 선형으로 증가되거나(UCST) 감소하는 것이(LCST) 가능해진다.¹³

이상과 같이 Flory-Huggins theory에서는 고분자, 용매, 그들의 혼합물들의 압축성을 무시하였기 때문에 고분자 용액에서 나타나는 여러 현상들을 설명하지 못하였다. 이 이론의 단점을 보완하기 위해 고분자 용액의 압축성을 고려한 equation of state theory가 1960년대에 최초로 Flory등에 의해서 발표되었다.^{2~5}

2.2.2 Equation of State(EOS) Theory

이 이론의 기본 개념은 앞에서 언급한 바와 같이 Flory-

Huggins theory에 자유부피를 (free volume) 도입하여 이 자유부피가 entropy와 heat of mixing에 미치는 영향을 고려한 것이다. 지금까지 발표된 EOS theory는 세가지 분류로 나눌 수 있다.

- (1) cell models
- (2) lattice-fluid models
- (3) hole models

Cell model은 Flory, Orwoll, Vrij, Eichinger에 의해^{2~5} lattice-fluid model은 Sanchez와 Lacombe,^{14,15} hole model은 Simha와 Samcynsky에^{16,17} 의해 각각 발표되었다. 이 세부류의 EOS theory는 서로 다른 가정하에서 출발하였는데 이들이 고분자 용액의 거동을 해석하는데 유용한가의 판단은 이들 가정이 고분자 용액의 물리적 특성을 얼마나 잘 내포하고 있는나에 의존한다. EOS theory의 유용성을 판단하는 기준은 크게 두가지로 나눌 수 있다. 첫째 EOS theory가 고분자 용액의 PVT(Pressure-Volume-Temperature) 거동 예측이다. 상기의 세가지 model들이 약 100 MPa 이하의 압력에서 거의 정확하게 고분자 용액의 PVT 거동을 예측하고 100 MPa 이상에서는 hole model이 가장 잘 PVT 거동을 예측하는 것으로 발표되어있다. 그러나 hole model은 수학적으로 아주 복잡한 형태를 가지고 있고 다른 model에 비해 물리적 의미가 없는 adjustable parameter가 하나 더 포함하고 있는 단점이 있다. 둘째는 EOS theory가 고분자 용액의 상 분리 거동을 예측하고 얼마나 유용한 열역학적 정보를 주는가 하는 측면이다. 이 측면에서 볼 때 가장 유용한 model은 lattice-fluid model이다. 최근에와서 lattice-fluid model은 발전을 거듭하여 specific interaction이¹⁸ 있는 경우와 hydrogen bonding 등의 association이 있는 경우 등에¹⁹ 관한 새로운 model이 발표되었다. 여기에서는 mean field approximation이 성립하는 경우에 잘 적용되는 최초의 Sanchez-Lacombe의 lattice-fluid model을 이용하여 고분자 용액의 상분리 현상을 해석하고자 한다.

EOS theory에서는 열역학적 항들을 reduced variable들 즉 $\tilde{P}$, $\tilde{T}$, $\tilde{\rho}$ 로 나타내며 여기에 있는 P^* , T^* , ρ^* 들은 EOS theory에서 나오는 characteristic parameter들이다. 단위 부피당 Gibbs free energy는 Flory-Huggins theory와 같이 noncombinatorial term과 combinatorial term으로 나눌 수 있고 이들 각각은 식 (7), (8)과 같이 주어진다.

$$\Delta g_m = \Delta g_{nc} + \Delta g_c \quad (7)$$

$$\Delta g_{nc} = -\tilde{\rho} \tilde{e}^* + \frac{PV^*}{\tilde{\rho}} + RT \left[\frac{1-\tilde{\rho}}{\tilde{\rho}} \ln(1-\tilde{\rho}) + \frac{\ln \tilde{\rho}}{r} \right] \quad (8)$$

$$\Delta g_c = RT \sum_i \frac{\phi_i}{r_i} \ln \phi_i$$

여기에서 $\varepsilon^* = RT^*$ 이며 r 은 사슬 길이를 나타내고 이는 무계 평균 분자량과

$$r = \frac{MP^*}{RT^*p^*}$$

관계를 갖고 있다. 이 이론과 Flory-Huggins theory의 가장 큰 차이점은 noncombinatorial term에 자유부피의 항이 포함되어 있다는 것이다. 즉 온도 및 압력 변화에 의한 부피의 변화는 vacant lattice sites의 갯수 변화에 의해서 좌우된다는 것이다. Gibbs free energy에서 자유 부피에 의한 효과를 excess entropy라고 부른다. 실제 계에서 mixing때 변하는 항은 Flory-Huggins theory에 있는 combinatorial entropy와 energetic interaction외에 자유 부피의 변화에 의한 excess entropy항이 하나더 존재한다. 식 (7), (8)의 Gibbs free energy를 평형조건 즉 reduced density에 대한 Gibbs free energy의 1차 미분이 0이라는 조건에 ($g_p = 0$) 대입하면 Sanchez-Lacombe의 equation of state가 식 (9)와 같이 표현된다.

$$\tilde{p}^2 + \tilde{P} + \tilde{T} [\ln(1 - \tilde{p}) + (1 - \frac{1}{r})\tilde{p}] = 0 \quad (9)$$

Phase stability condition 즉 spinodal condition을 이성분계에서 Flory-Huggins theory와 비교하여보자. Flory-Huggins theory에서는 g_{11} 이 양의 값을 갖는 것이(성분 1에 대한 Gibbs free energy의 이차미분 값이 양) 필요 충분 조건이었으나 EOS에서는 자유부피라는 자유도가 하나더 존재하기 때문에 이성분계에서 Gibbs free energy의 second variation이 양이 되어야 하는 조건

$$\delta^2 g = \begin{vmatrix} g_{11} & g_{1\tilde{p}} \\ g_{\tilde{p}1} & g_{\tilde{p}\tilde{p}} \end{vmatrix} = g_{11}g_{\tilde{p}\tilde{p}} - (g_{1\tilde{p}})^2$$

으로 주어진다. 여기에서 g_{11} , $g_{1\tilde{p}}$, $g_{\tilde{p}\tilde{p}}$ 는 각 아래 첨자에 대한 Gibbs free energy의 이차미분이며 이들은 각각 식 (10), (11), (12)과 같이 주어진다.

$$g_{11} = g_{\phi\phi} = -2\tilde{p}\Delta\varepsilon_{12}^* + RT \left[\frac{1}{\phi_1 r_1} + \frac{1}{\phi_2 r_2} \right] \quad (10)$$

$$g_{1\tilde{p}} = g_{\phi\tilde{p}} = -[\varepsilon_{11}^* - \varepsilon_{22}^* - (1 - 2\phi_1)\Delta\varepsilon_{12}^*] + \frac{RT}{\tilde{p}} \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) \quad (11)$$

$$g_{\tilde{p}\tilde{p}} = RT \left[\frac{2\ln(1 - \tilde{p})}{\tilde{p}^3} + \frac{1}{\tilde{p}^2(1 - \tilde{p})} + \frac{1}{\tilde{p}} \left(1 - \frac{1}{r} \right) \right] \quad (12)$$

Interaction energy density $\Delta\varepsilon_{12}^* = \varepsilon_{11}^* + \varepsilon_{22}^* - 2\varepsilon_{12}^*$ 로 주어진다. 상기의 세항들은 각각이 다른 물리적 의미를 갖고 있는데 $g_{\phi\phi}$ 은 Flory-Huggins theory의 g_{11} 과 같이 순수한 energetic term과 combinatorial entropy term으로

이루어져 있고 $g_{\phi\phi}$ 는 각 구성 성분의 cohesive energy density 차에 비례하며 $g_{\tilde{p}\tilde{p}}$ 는 이항의 역수가 압축도에(κ , compressibility) 비례한다. 이것을 정리하여 phase stability 조건에 대입하면 식 (13)과 같이 주어진다.²⁰

$$\delta^2 g \approx \left[-2\tilde{p}\Delta\varepsilon_{12}^* + RT \left(\frac{1}{\phi_1 r_1} + \frac{1}{\phi_2 r_2} \right) \right] - \frac{1}{V^*} \left(\frac{T_1^* - T_2^*}{T} \right)^2 \kappa \tilde{p}^3 \quad (13)$$

이 결과를 Flory-Huggins theory에서 유도한 spinodal condition 식 (7)과 비교하면 다음과 같은 차이가 있다. 고분자 혼합물이 단상을 이룰려면 식 (13)의 $\delta^2 g$ 가 양의 값이 되어야 한다. 즉 단상을 이룰려면 interaction energy는 음의 값으로 작아질수록, combinatorial entropy는 커질수록, 두 성분의 cohesive energy density 차이와(solubility parameter의 차이) 압축성은 작아질수록 상용성이 향상된다. Flory-Huggins theory에서 있는 g_{11} 이 양의 값을 갖고 있으면 단상을 이루지만 EOS에서는 자유부피에 의한 자유도의 증가로 인해 여기에다 압축성에 의한 효과를 뺀 항이 양의 값을 갖고 있어야 한다. 즉 고분자 용액의 압축성은 고분자 용액의 상용성을 저하시킨다. EOS theory의 가장 큰 장점은 UCST는 물론 LCST도 예측이 가능하다는 것이다. 고분자 용액이 온도 변화에 따라 단상을 이루는가 혹은 상분리가 일어나는가는 식 (13)에 있는 각항들의 온도에 따른 변화에 의해 결정된다. 온도가 증가하면 interaction energy는 변화가 거의 없고 상용성을 향상시키는 combinatorial entropy와 상용성을 저하시키는 압축성은 증가한다. 낮은 온도에서 단상을 이루는 고분자 혼합물의 온도를 증가함에 따라 이들 두항이 경쟁적으로 증가하는데 combinatorial entropy보다 압축성이 빨리 증가하면 Gibbs free energy의 이차 deviation이 음의 값을 갖게되어 상분리가 일어난다(LCST). 이는 비극성 고분자 혼합물의 LCST 거동은 각 구성 성분들의 압축성에 의해 야기됨을 알 수 있다. 반대로 combinatorial entropy가 빨리 증가하면 고분자의 열분해 온도 이상으로 온도를 증가시켜도 상분리가 일어나지않는다. Lattice-fluid model을 기초로한 Sanchez-Lacombe의 EOS에서 비압축성 즉 $\tilde{p} = 1$ 를 가정하면 Flory-Huggins theory와 같은 식이된다.

2.3 Main Driving Force for UCST and LCST

그림 2에서처럼 UCST와 LCST 부근에서 Gibbs free energy의 이차 미분 값의 기호를 생각하여보자. UCST 부근에서는 이것의 부호가 온도에 따라 음에서 (-) 0을 거쳐 양 (+)으로 변하는 증가함수이다.

$$\frac{dg''}{dT} > 0 \quad (14)$$

열역학 관계식 $\left(\frac{\partial g}{\partial T} \right)_\phi = -S$ 를 이용하면 다음의 식 (15)가

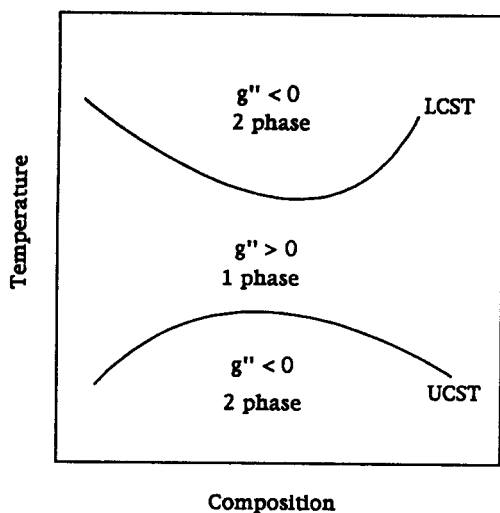


그림 2. The behavior of second derivative of the Gibbs free energy with temperature.

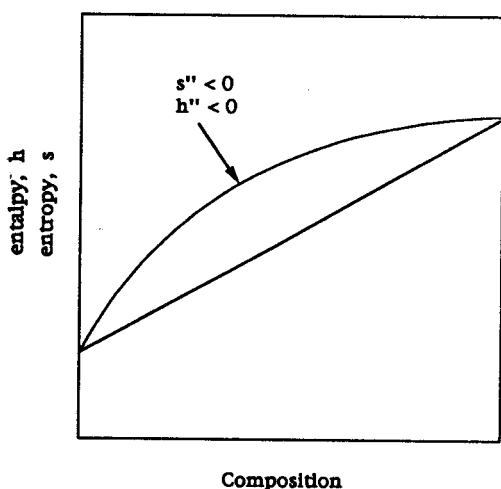


그림 3. The deviation of thermodynamic functions from additive rule around UCST.

주어진다.

$$\left(\frac{\partial g''}{\partial T}\right)_\phi = -S'' \quad (15)$$

식 (15)와 $g'' = h'' - Ts''$ 값이 spinodal에서는 0임을 이용하면 entropy와 enthalpy의 이차미분 함수의 부호가 음의 값을 갖는다($s'' < 0$, $h'' < 0$). 이것을 그림으로 나타내면 그림 3과 같이 additive rule에서 양의 방향으로 deviation을 보인다. 즉 UCST 부근에서는 entropy 항이 상용성을 향상시키는 방향으로 작용하고 enthalpy는 상용성을 감소시키는 방향으로(endothermic) 작용한다. $g'' = h'' - Ts''$ 의 관

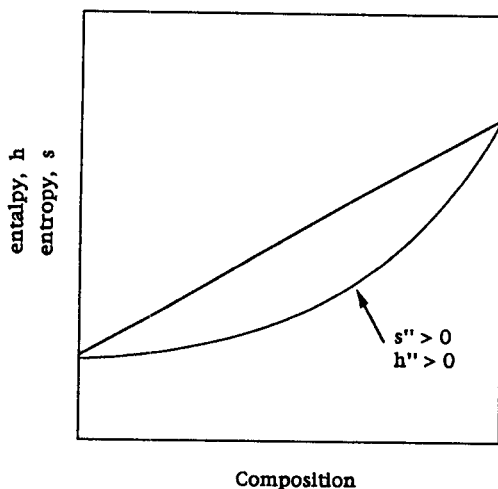


그림 4. The deviation of thermodynamic functions from additive rule around LCST.

계에서 보면 낮은 온도에서는 상용성에 나쁜 영향을 미치는 enthalpy term이 (h'') 중요 항으로 작용하기 때문에 상분리가 일어나지만 고온에서는 상용성을 향상시키는 entropy term이 (Ts'') 중요 항으로 작용하여 고분자 혼합물이 단상을 이룬다. 즉 UCST 부근에서의 상분리는 상용성을 감소시키는 enthalpy에 의해서 일어난다(enthalpy driven phase separation).

LCST 부근에서는 Gibbs free energy의 이차 미분 값의 부호가 온도때마다 양에서 (+) 0을 거쳐 음 (-)으로 변하는 감소함수이다.

$$\frac{dg''}{dT} < 0 \quad (16)$$

UCST 경우와 같이 열역학 관계식들을 이용하면 entropy와 enthalpy의 이차미분 함수의 부호가 양의 값을 갖는다($s'' > 0$, $h'' > 0$). 이것을 그림으로 나타내면 그림 4와 같이 additive rule에서 음의 방향으로 deviation을 보인다. 즉 LCST 부근에서는 entropy 항이 상용성을 감소시키는 방향으로 작용하고 enthalpy는 상용성을 향상시키는 방향으로(exothermic) 작용한다. $g'' = h'' - Ts''$ 의 관계에서 보면 상온에서는 상용성을 향상시키는 enthalpy term이 (h'') 중요 항으로 작용하기 때문에 단상의 고분자 혼합물을 형성하지만 고온에서는 상용성을 저하시키는 entropy term이 (Ts'') 중요 항으로 작용하여 고분자 혼합물의 상분리가 일어난다. 즉 LCST 부근에서의 상분리는 상용성을 감소시키는 entropy에 의해서 일어난다(entropy driven phase separation).

2.4 Interaction Parameter 상관 관계

특정한 고분자 혼합물의 상 거동을 해석하기 위해서는

interaction energy, compressibility 및 combinatorial entropy에 관한 정보가 필요하다. Combinatorial entropy는 분자량과 조성에 관한 정보로부터 얻을 수 있고 compressibility는 PVT 거동으로부터 얻을 수 있다. 여기에서 가장 중요한 interaction energy는 여러 실험 방법으로 구할 수 있지만 각기 다른 실험 방법으로 구한 interaction energy는 서로 다르다. 즉 여러가지 실험 방법 heat of mixing measurement, SANS(small Angle Neutron Scattering), melting point depression, cloud point, light scattering, osmotic pressure, interdiffusion via forward recoil spectrometry, IGC(gas absorption via inverse gas chromatography) 등이 free energy를 직접 측정하는지 일차 미분함수 값을 측정하는지 혹은 2차 미분함수를 측정하는지에 따라 interaction parameter가 달라진다. 그러나 이들 interaction energy의 상호 관계를 알고있으면 한 가지 실험으로 여러 다른 interaction energy를 계산해 낼 수 있다. 여기에서는 어떤 종류의 interaction parameter가 있고 이들의 상호 관계를 알아보고자 한다. 앞에서 언급한 바와같이 lattice model을 기초로 한 Flory-Huggins theory의 interaction parameter(단위: /lattice)는 아무런 물리적 의미가 없고 비대칭성인(asymmetric of χ_1 and χ_2)이기 때문에 부피를 기본 단위로하여 위치 에너지로부터 유도한 대칭성과 물리적 의미를 갖춘 interaction parameter, χ (unit: /volume)을 사용하기로 한다. 이들 interaction parameter의 상호 관계는 식 (17)과 같이 주어진다.

$$\frac{RT\chi_1}{\tilde{V}_1} = \frac{RT\chi_2}{\tilde{V}_2} = RT\chi = B_{12} \quad (17)$$

Noncombinatorial free energy로 나타내면 식 (18)과 같이 주어진다.

$$\frac{\Delta g_{nc}}{RT} = \chi\phi_1\phi_2 \quad (18)$$

heat of mixing을 측정하는 실험에서 구한 interaction parameter는 여기에 해당한다(heat of mixing data로 부터 Gibbs free energy를 계산할 수 있다). 이성분계에서 chemical potential은 식 (19)과 같이 주어진다.

$$\begin{aligned} \Delta\mu_1/RT &= \ln\phi_1 + (1 - \tilde{V}_1/\tilde{V}_2)\phi_2 + \tilde{V}_1\chi_{\mu_1}\phi_2^2 \\ \Delta\mu_2/RT &= \ln\phi_2 + (1 - \tilde{V}_2/\tilde{V}_1)\phi_1 + \tilde{V}_2\chi_{\mu_2}\phi_1^2 \end{aligned} \quad (19)$$

여기에서의 interaction parameter χ_{μ_1} 와 χ_{μ_2} 는 식 (18)의 χ 와 식 (20)의 관계를 갖고 있으며 chemical potential로부터 구한 χ_{μ} 는 χ 와 그것의 농도에 대한 1차미분값에 의존한다.

$$\chi_{\mu_1} = \chi + \phi_1 \frac{d\chi}{d\phi_1}$$

$$\chi_{\mu_2} = \chi + \phi_2 \frac{d\chi}{d\phi_2} \quad (20)$$

Free energy의 일차미분 값을 얻는 대표적인 실험방법으로는 melting temperature depression, IGC, Sorption등이있다. Scattering 실험에서는 또 다른 interaction parameter가, χ_{sc} , 결정된다. 잘알려진 de Gennes의 식으로 부터 static structure factor는, $S(q)$, 식 (21)와 같이 주어진다.²¹

$$S^{-1}(q) = \frac{1}{\tilde{V}_1\phi_1 S_1(q)} + \frac{1}{\tilde{V}_2\phi_2 S_2(q)} - 2\chi_{sc} \quad (21)$$

Scattering 각도가 0일 때는 ($q=0$) $S^{-1}(0)$ 가 free energy의 이차미분 함수와 같아진다.

$$S^{-1}(0) = \frac{1}{\tilde{V}_1\phi_1} + \frac{1}{\tilde{V}_2\phi_2} - 2\chi_{sc} = \frac{d^2(\Delta g_m/RT)}{d\phi_1^2} \quad (22)$$

식 (22)의 식으로부터 χ_{sc} 와 χ 의 관계식은 식 (23)로 주어지고 χ_{μ} 와는 (24)의 관계식으로 주어진다.

$$\chi_{sc} = \chi + (\phi_1 - \phi_2) \frac{d\chi}{d\phi_1} - \frac{1}{2}\phi_1\phi_2 \frac{d^2\chi}{d\phi_1^2} \quad (23)$$

$$\chi_{sc} = \phi_1\chi_{\mu_1} + \phi_2\chi_{\mu_2} - \frac{1}{2}\phi_1\phi_2 \frac{d^2\chi}{d\phi_1^2} \quad (24)$$

이상에서 서술한바와 같이 각 실험 방법에 따라 구한 interaction parameter는 서로 다르기 때문에 interaction parameter를 이용하여 고분자 혼합물의 특성을 해석할때에는 상기의 interaction parameter 중 어디에 해당하는지를 알아야 한다.

2.5 Experimental Technique for Interaction Parameter

앞에서 언급한 바와 같이 실험적으로 interaction parameter를 구하는 방법은 여러가지 있지만 각 방법마다 제한이 있어 계의 특성에 따라 실험 방법을 선택해야 한다. 여기서는 각 실험 방법의 특성과 제한에 관하여 알아보기로 한다.

2.5.1 Analogue Calorimetry

분자량이 큰 고분자들의 heat of mixing은 상온에서 대부분 고체라는 점과 액체상태에서 점도가 높아 직접 측정이 불가능하다. 각 고분자간의 interaction이 반복단위들간의 interaction과 같다는 점에 착안하여 고분자의 반복단위와 유사한 구조를 가진 저분자량 analogue를 사용하여 heat of mixing을 측정하는 방법이다.²² 이 방법이 얼마나 유용한가는 얼마나 고분자의 interaction을 잘 묘사할 수 있는 저분자량 analogue를 선택하느냐에 달려있다. 이 방법의 또 하나의 문제점으로는 고분자와 저분자량 analogue와는 in-

termolecular distance가 차이난다는 점이다.

2.5.2 IGC(gas absorption via inverse gas chromatography)

이 방법은 단상을 이루는 고분자-고분자 계의 interaction parameter를 결정할 수 있다. 이 실험에서는 블랜드에서의 probe 기체의 solubility를 측정하여 고분자-고분자 간의 interaction을 계산해 내는 방법이다.²³ 평형 상태의 기체 sorption을 측정하는 방법중 inverse gas chromatography를 사용하는 방법이 가장 널리 사용되고 있다. 이 방법에서 data 해석은 희박 삼상 분계의 Flory-Huggins theory를 이용한다. 즉 interaction parameter가 구성비에 독립적이라는 가정하에서 고분자-고분자 간의 interaction을 계산하지만 실제 계에서는 그렇지 않기 때문에 probe gas에 따라 다른 interaction 값이 나온다. 또 실험상 여러 가지 어려움이 존재하기 때문에 최근에는 거의 사용하지 않고 있다.

2.5.3 Spectroscopy

Spectroscopic 방법에서는 Fourier transform infrared (FTIR), NMR, excimer fluorescence, nonradiative energy transfer 등을 이용하여 단상을 이루는 혼합물의 상용성을 조사하는 방법이다.²⁴ 구성 성분의 특징기의 band 이동을 이용하여 specific interaction 특히 수소 결합 등을 연구할 수 있다. 이방법으로는 interaction에 대한 정량적 수치를 얻을 수 없는 단점이 있다.

2.5.4 Scattering

예전에는 light나 X-ray를 이용한 small-angle scattering을 사용하였지만 최근에는 small-angle neutron scattering을(SANS) 많이 사용하고 있다. 이 방법은 현재 interaction을 측정하는 실험 방법중 가장 정확한 정량적인 값을 얻을 수 있는 유용한 방법으로 알려져 있다.²⁵ 이 방법에서는 혼합물을 이루고 있는 성분중에 하나는 deuteration을 시켜야하기 때문에 deuteration이 interaction에 미치는 영향을 해석해야 하는 단점과 장비가 아주 고가라는 단점이 있다.

2.5.5 Melting Temperature Depression

이 방법은 고분자-고분자 블랜드가 단상을 이룰때 블랜드물 내의 결정성 고분자의 평형 상태 용융온도가(melting point) 블랜드를 하지 않은 순수한 상태의 평형 용융 온도보다 낮아진다는 이론에 기초를 두고 있다. 이 방법을 사용하기 위해서는 블랜드를 이루는 한 성분은 반드시 결정성 고분자가 되어야 하는 제한이 있다. DSC를 이용하여 비교적 용이하게 실험을 수행할 수 있으나 실험에서 발생하는 조그마한 오차가 interaction을 계산하는 과정에서 크게 확대되어 실제의 interaction 값과 전혀 다른 값을 경우가 자주 나타난다. 또 이 방법에 의하면 고분자-고분자 간에 상용성이 없으면 블랜드물 내의 결정성 고분자의 평형 상태 용융온도가 순수한 상태의 평형 용융 온도보다 높아져야

하지만 지금까지 이런 현상은 보고된 것이 없다.

2.5.6 Phase Boundary

이 방법에서는 고분자 혼합물의 phase boundary를(UCST 혹은 LCST) 측정하여 phase boundary를 예측할 수 있는 이론식에 대입하여 역으로 이론으로 부터 interaction energy를 계산하는 방법이다. Phase boundary 법을 사용하기 위해서는 측정 가능한 온도 범위 내에서 상분리 온도의 측정이 되어야 하며 또 이 상분리 온도의 정확한 예측이 가능한 이론식이 필요하다. 근래에 와서 EOS theory를 비롯한 여러 이론들이 고분자 용액의 상분리 온도를 비교적 정확하게 예측하고 있다.

3. 결 론

일반적으로 고분자 용액들은 저분자로 구성된 용액들보다 낮은 combinatorial entropy와 volume fluctuation에 민감하다는 특징 때문에 온도변화에 따라 상분리가 일어나기 쉽다. 1940년대 초에 Flory와 Huggins 등은 lattice model을 기초로하여 고분자 용액의 상거동을 해석하였지만 이 이론으로는 고분자-고분자 계의 일반적인 상거동인 LCST의 예측이 불가능하였다. 1960년대 초에 발견된 고분자 용액의 LCST를 해석하기 위하여 고분자용액의 가장 큰 특징인 자유 부피에 의한 압축성을 고려한 EOS theory가 발표되었다. 이 이론과 volume fluctuation thermodynamics에 의해 고분자 용액의 전반적인 상 거동에 대한 명확한 해석이 가능해졌다. 즉 고분자 용액이 단일상을 이룰려면 Gibbs free energy의 second deviation이 양이 되어야 한다. 또 volume fluctuation thermodynamics에 의하면 계의 자유도가(구성 성분의 수, 자유 부피 등) 증가할수록 계가 안정화되기 어렵다는 것도 알 수 있었다. UCST와 LCST 상분리의 main driving force를 살펴보면 UCST의 경우 상용성에 나쁜 방향으로 작용하는 enthalpy 항에 의해(enthalpy driven system) LCST 경우는 상용성을 저하시키는 entropy 항에 의해(entropy driven system) 상분리가 일어난다. 고분자 용액의 상거동을 해석하기 위해서는 계의 각구성 성분들의 분자량 및 자유 부피와 구성 성분 상호간의 interaction energy를 알아야 한다. 이들중 가장 중요한 interaction energy는 본론에서 언급한 여러가지 실험 방법들로 측정이 가능하지만 각 실험 방법에 따라 다른 interaction을 측정하기 때문에 실험을 통해 얻은 interaction energy가 Gibbs free energy, Gibbs free energy의 일차 미분, Gibbs free의 이차 미분중 어느 항을 측정했는지를 알아야한다. 또 interaction energy를 구하고자 할 때는 계의 특징과 각 실험 방법이 갖고 있는 한계점을 이해하고 계에 적합한 실험 방법을 선택해야 한다.

참 고 문 헌

1. P. I. Freeman and J. S. Rowlinson, *Polymer*, **1**, 20, (1960).
2. P. J. Flory, R. A. Orwell, and A. Vrij, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 3515 (1964).
3. P. J. Flory, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 1833, (1965).
4. B. E. Eichinger and P. J. Flory, *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 2035 (1968).
5. P. J. Flory, *Discuss. Faraday Soc.*, **49**, 7 (1970).
6. I. C. Sanchez, *Macromolecules*, **24**, 908 (1991).
7. I. C. Sanchez "Polymer Compatability and Incompatability : Principles and Practices ; MMI Press Symposium Series 2 ; K. Solc Ed. : Harwood : New York. P 59 (1982).
8. G. ten Brinke and F. E. Karasz, *Macromolecules*, **17**, 815 (1984).
9. G. R. Brennock and D. R. Paul, *Macromolecules*, **23**, 5240 (1990).
10. P. J. Flory, *J. Chem. Phys.*, **9**, 660 (1941).
11. M. L. Higgins, *J. Chem. Phys.*, **9**, 440 (1941).
12. D. R. Paul and J. W. Barlow, *Polymer*, **25**, 487 (1984).
13. C. K. Kim and D. R. Paul, *Polymer*, **33**, 1630 (1992).
14. I. C. Sanchez and R. H. Lacombe, *J. Phys. Chem.*, **80**, 2352 (1976).
15. I. C. Sanchez and R. H. Lacombe, *Macromolecules*, **11**, 1145 (1978).
16. R. Simha and T. Samcynsky, *Macromolecules*, **2**, 342 (1969).
17. T. Samcynsky and R. Simha, *J. Appl. Phys.*, **42**, 4545 (1971).
18. I. C. Sanchez and A. C. Balasz, *Macromolecules*, **22**, 2325 (1987).
19. C. Panayiotou and I. S. Sanchez, *Macromolecules*, **24** (1991).
20. C. K. Kim and D. R. Paul, *Polymer*, **33**, 2089 (1992).
21. P-G de Gennes, "Scaling concepts in Polymer Physics", Cornell Univ. Press, Ithaca, N. Y. P109 (1979).
22. E. M. Woo, J. W. Barlow, and D. R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 4243 (1985).
23. O. Olabisi, *Macromolecules*, **8**, 316 (1975).
24. M. M. Coleman and J. Zarian, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **17**, 837 (1979).
25. D. G. H. Ballard, M. G. Rayner, and J. Chelton, *Polymer*, **17**, 640 (1976).