

고분자 표면장력과 단량체분자량의 상관관계

서 은 덕 · 김 명 철*

경남대학교 화학공학과 · *경북대학교 공업화학과

(1986년 11월 6일 접수)

Relationship Between Surface Tentions and Molecular Weights for Several Polymers

Eun Deock Seo and Myung Chul Kim*

Dept. of Chem. Eng., College of Engineering, Kyungnam Univ., Weolyoungdong, 449, Masan, 610, Korea

*Dept. of Industrial Chemistry, College of Eng., Kyungpook National Univ., Taegu 635, Korea

(Received November 6, 1986)

서 론

고체표면에 위치한 분자들은 고체내부의 분자들과는 다르게 균형이 결여된 분자력에 의해서 영향을 받게되어 내부로 향하는 힘이 존재하게 되고 이 힘이 고체의 표면장력으로 나타나게 되며 표면장력은 곧 분자간력을 나타내게 된다. 고분자에 있어서 표면장력은 고체상태에서 고분자 연쇄간의 분자간력의 척도가 된다.

따라서 이들의 값을 정확하게 측정할 수 있다면 고분자 연쇄간의 분자간력을 정확히 알수 있으니라 기대되어진다. 그러나 고체상태의 고분자 표면장력은 간접적인 방법으로 측정되어지는 바 칫재, 표면장력을 정확히 알고 있는 액체와 고체와의 접촉각을 측정하는 방법(γ_{cont}) 둘째, Fox와 Zisman¹⁻³에 의한 임계표면장력(γ_c)을 측정하는 방법, 셋째, 용융상태의 고분자표면장력(γ_{melt})⁴을 실온으로 외삽하여 구하는 방법이다. 동일물질이라도 이들 측정방법에 따라서 표면장력은 상이한 값을 가진다. 이러한 이유에서 분자적 성질을 나타내는 인자로서 Parachor 및 응집 에너지 밀도의 가성성(additive property)⁵을 이용하여 계산에 의해서 고분자표면장력을 구하는 방법도 사용된다. 이들에 의해서 얻어진 값은 몇가지 경

우를 제외하면 실험치와 비교적 잘 맞다고 알려져 있다. 본 연구에서는 응집에너지 밀도에 의한 고분자표면장력의 계산치와 타문헌에서 발표된 자료를 이용하여 전보^{6,7}에서 보고한 단량체질량 의존성의 개념을 고분자의 표면장력에 확장할 수 있음을 보이고자 한다.

고분자표면장력 및 전자밀도계산

표면장력의 계산은 (1)식을 이용하여 아크릴계, 메타아크릴계, 불소계 및 아미드계 고분자의 표면장력을 구하였다.

$$\gamma = 0.75(E_{coh}/V_g)^{2/3} \quad (1)$$

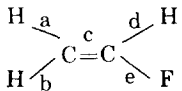
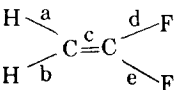
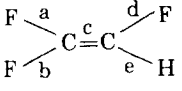
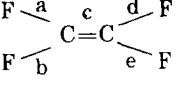
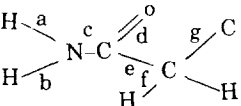
여기서 E_{coh} 는 구성성분의 응집에너지이며 V_g 는 유리전이온도이하에서 몰부피를 뜻한다. Table 1

Table 1. Group Contributions* for E_{coh} and V_g

Group	E_{coh} (J/mole)	V_g (cm ³ /mole)
-CH ₂ -	4190	15.85
- $\overset{ }{C}$ -	-5580	4.6
-COO-	13410	18.25
- $\overset{ }{C}$ ONH-	60760	24.9
- $\overset{ }{C}$ -H	420	9.45
-CH ₃	9640	23.9
-F	4470	10.9

* see ref.5

Table 2. The Parameters* used for the Calculation of Charge Densities of Fluoroethylenes and Amides

Materials	Parameters		
	$a=1.08\text{\AA}$ $c=1.073\text{\AA}$ $e=1.348\text{\AA}$	$\angle ab=120.4^\circ$ $\angle ac=118.5^\circ$ $\angle de=115.4^\circ$	$\angle ce=120.9^\circ$
	$a=1.08\text{\AA}$ $c=1.311\text{\AA}$ $e=1.33\text{\AA}$	$\angle ab=120^\circ$ $\angle de=109.3^\circ$	
	$a=1.33\text{\AA}$ $c=1.30\text{\AA}$ $d=1.33\text{\AA}$	$e=1.073\text{\AA}$ $\angle ab=110^\circ$ $\angle cd=120.9^\circ$	$\angle de=115.4^\circ$
	$a=1.33\text{\AA}$ $c=1.27\text{\AA}$	$\angle ab=110^\circ$	
	$a=1.046\text{\AA}$ $c=1.33\text{\AA}$ $d=1.26\text{\AA}$	$e=1.54\text{\AA}$ $f=1.09\text{\AA}$ $\angle ab=119.1^\circ$	$\angle ac=121^\circ$ $\angle ce=118^\circ$

see ref. 13.

Table 3. The Surface Tensions* and $(-\log m)^2$ Values of Various Polymers

Polymer	γ_{melt}	γ_c	γ_{cont}	γ_{cal}	$(-\log m)^2$
poly(methylacrylate)PMA	40.1	35		41.4	3.72
poly(ethylacrylate)PEA	37.	33		39.5	4.00
poly(butylacrylate)PBA	33.7	31		37.2	4.45
poly(ethylhexylacrylate)PEHA	30.2	31		35.5	5.11
poly(methylmethacrylate)PMMA	41.1	39		38.1	4.00
poly(ethylmethacrylate)PEMA	35.9	31.5		37.0	4.24
poly(propylmethacrylate)PPMA	33.2	32		36.2	4.45
poly(butylmethacrylate)PBMA	31.2	32		35.6	4.62
poly(hexylmethacrylate)PHMA	30.0	27.5		34.7	4.97
poly(octylmethacrylate)POMA	28.8	23.5		34.1	5.29
poly(laurylmethacrylate)PLMA	32.8	21.3		33.4	5.76
poly(stearylmethacrylate)PSMA	36.3	20.8		32.7	6.40
poly(vinylfluoride)		28	37.5	29.8	2.76
poly(vinylidene fluoride)		25	36.5	23.8	3.28
poly(trifluoroethylene)		22	29.5	23.6	3.65
poly(tetrafluoroethylene)		19	23.9	19	4.00
poly(hexamethylene adipamide)Nylon6,6		46		60	4.20
poly(heptamethylene pimelamide)Nylon7,7		43		57	4.41
poly(octamethylene suberamide)Nylon8,8		34		54.6	4.60
poly(nonamethylene azelamide)Nylon9,9		36		52.6	4.80
poly(decamethylene sebacamide)Nylon10,10		32		50.9	4.93

* see ref.5, expressed in mJ/m^2 .

에는 계산에 사용된 각성분의 E_{coh} 와 V_g 를 수록하였다. Table 2에는 아미드계 고분자의 모형화 합물로서 methane, ethane, propane, butane 및 pentane amide를 택하였고 불소계 고분자의 모형화합물로서는 이들의 단량체를 택하여 CNDO/2 법으로 전자밀도를 계산하기 위한 관련 파라미터를 수록하였다. Table 3에는 문헌에서 인용한 실측치와 (1)식과 Table 1의 자료로부터 계산된 표면장력 값을 수록하였다.

결과 및 고찰

Le Grand 와 Gaines⁸에 의하면 동일 고분자에 있어서 분자량의 변화에 따른 표면장력은 아래의 식으로 주어진다.

$$\gamma = \gamma_{\infty} - [K/M^{2/3}] \quad (2)$$

여기서 K 는 상수, M 은 분자량 γ_{∞} 는 무한히 큰 분자량일 때의 표면장력, γ 는 분자량 M 에서의 표면장력을 뜻한다. 이 식에서 분자량이 증가하면 표면장력은 점차 증가하게 되지만 매우 큰 값일 때 $\gamma = \gamma_{\infty}$ 가 되며 이때부터는 분자량이 증가하더라도 표면장력은 일정한 값을 유지하게 된다. Wu⁸에 의하면 poly(vinylacetate)의 경우 실제로 분자량이 11,000 이상부터는 분자량의 변화에 무관하며 polyethylenglycol의 경우 소중합체 범위의 분자량에서 분자량이 증가하더라도 표면장력은 일정한 값을 갖는다고 보고하였다. Sudgen^{9, 10}에 의하면 표면장력은 구성성분의 화학적 조성만으로 결정될 수 있다고 하였으며 parachor를 이용한 고분자의 표면장력은 아래의 관계식으로 주어진다.

$$\gamma = (P/V)^4 \quad (3)$$

여기서 P 는 Parachor이며 V 는 반복단위의 몰부피를 뜻한다. 그러나 이들 반복단위의 P 값이나 V 값들은 모두 동족계열 분자량의 함수가 되므로 (3)식의 결과는 역시 단량체분자량의 함수가 될 것임을 예상할 수 있다. 전보⁷에서 실리카와 상호

작용하는 고분자의 계면에너지는 $\Delta\nu_{OH}$ 값으로 표시되며 $\Delta\nu_{OH}$ 의 크기는 $-\log m$ 으로 주어졌다. 이때 m 은 단량체 분자량으로 주어졌으므로 $-\log m$ 은 계면에너지의 한 형태로 나타나게 된다. 실리카-고분자의 상호작용은 받계-주계분자의 상호작용인 것과 같이 동일고분자에 있어서 고분자-고분자 상호작용은 주계-받계분자의 상호작용으로 생각할 수 있다. 동족계열의 고분자에 있어서 실리카-고분자 상호작용은 받계분자는 변함이 없고 주계분자인 고분자종만이 다르다면 $-\log m$ 으로 주어질 수 있으나 고분자-고분자의 상호작용은 $(-\log m)^2$ 으로 주어질 것이다. 그리고 $(-\log m)^2$

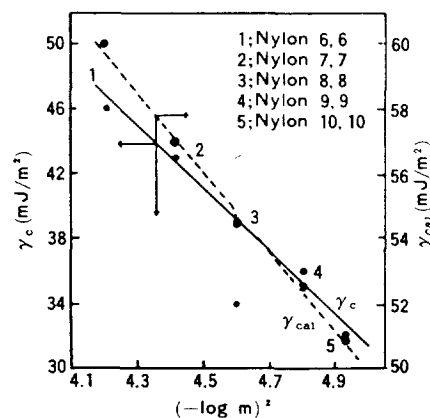


Fig. 1. The linear relationship of polyamides between surface tensions and $(-\log m)^2$.

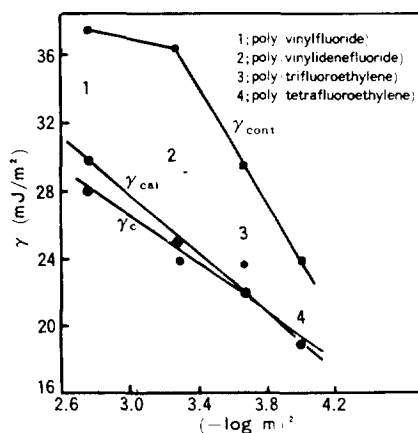


Fig. 2. The linear relationship of fluoropolymers between surface tensions and $(-\log m)^2$.

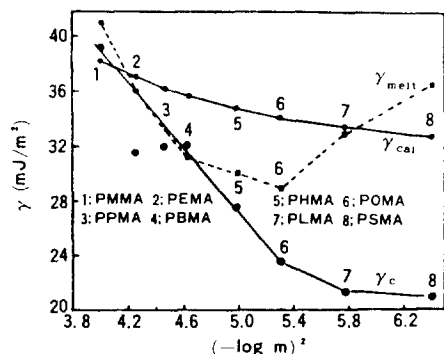


Fig. 3. The linear relationship of polymethacrylates between surface tensions and $(-\log m)^2$.

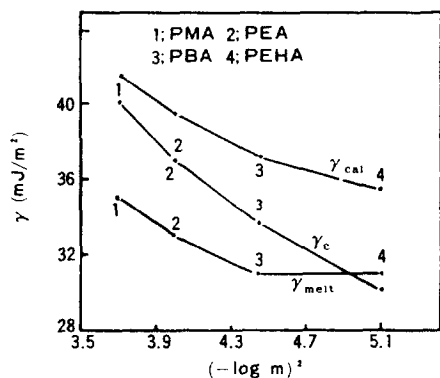


Fig. 4. The linear relationship of polyacrylates between surface tensions and $(-\log m)^2$.

값의 크기는 외부표면층의 바로 아래에 위치한 고분자들과 분자간력으로 주어질 것이기 때문에 $(-\log m)^2$ 은 고분자의 표면장력에 비례할 것이라고 추정된다.

Fig. 1~4는 Table 3에 수록된 값을 $(-\log m)^2$ 에 대하여 표면장력으로 도기한 것이다. Fig. 1은 수소결합을 강하게 하는 아미드계 고분자에 대해서 도기한 것인데 여기서 계산치와 실측치의 값은 상당히 큰 차이를 보이고 있음을 알 수 있다. 그러나 γ_c 의 값이 $(-\log m)^2$ 에 대해서 직선성을 매우 잘 나타내고 있으며 (1)식에 따라 계산한 γ_{cal} 에 대해서도 직선성이 잘 나타나고 있다.

Fig. 2는 불소계고분자에 대하여 도기한 것인데 계산치인 γ_{cal} 와 실측치인 γ_c 인 값이 거의 같은 값을 나타내고 있으며 γ_c 인 경우는 뚜렷이 직선

성을 나타내어서 $(-\log m)^2$ 에 대하여 표면장력의 비례관계를 입증하는 결과가 된다. γ_{cont} 는 γ_c 와 γ_{cal} 에 대하여 상당한 차이를 나타내고 있으며 poly(vinylfluoride)가 직선에서 벗어나고 있지만 대체로 직선성을 잘 나타내고 있다.

Fig. 3은 메타아크릴계 고분자에 있어서 γ_c , γ_{melt} 및 γ_{cal} 에 대한 $(-\log m)^2$ 을 도기한 것이다. 이들은 앞의 Fig. 1, 2의 양상과 다소 다르게 나타나고 있는데 실측치의 γ_{melt} 와 γ_c 값이 실험방법에 따라서 상당히 큰 차이를 보이고 있다. 특히 polylaurylmethacrylate와 polystearylmethacrylate의 경우 γ_{melt} 와 γ_c 의 값의 차이가 각각 11.5, 15.5나 된다.

이들의 γ_{melt} 값은 γ_{cal} 이나 γ_c 와 달리 반복 단위분자량이 클수록 증가하고 있다. 이에 대한 이유는 현재 명확히 알 수 없으나 용융상태에서 측정되는 값은 고체표면에서 접촉각을 측정하는 방법과 근본적인 차이점이 있을 수 있다는 점을 고려할 수 있으며 이때 polylaurylmethacrylate나 polystearylmethacrylate의 큰 끝가지의 굴곡성에 의해서 극성부분인 에스테르기가 차폐되어 연쇄간의 상호작용이 방해받기 때문이 아닌가 추정되어지나, 보다 깊은 연구가 있어야 한다고 본다. γ_{cal} 을 $(-\log m)^2$ 에 대하여 도실했을 때 약간 만곡을 이루고 있으나 표면장력과 $(-\log m)^2$ 의 비례관계는 아미드계와 같이 만족스러운 것은 아니지만 성립하고 있다. γ_c 에 대한 $(-\log m)^2$ 의 비례관계는 polylaurylmethacrylate와 polystearylmethacrylate 및 polyethylmethacrylate를 제외하면 직선성을 잘 나타내고 있다. 따라서 메타아크릴계 고분자에서도 표면장력에 대한 단량체질량의 비례관계가 성립한다고 단정할 수 있다.

Fig. 4는 아크릴계 고분자의 γ_c , γ_{melt} 및 γ_{cal} 을 도기한 것이다. 여기에서도 역시 측정방법에 따라서 상당한 차이를 보여주고 있으나 γ_{cal} , γ_{melt} 는 거의 직선에 가깝게 나타나고 있다. 지금까지 네 가지 동족계열 고분자의 표면장력과 단량체분자량의 상관관계를 살펴보았는데 본 연구에서 제안한 관계가 성립한다고 결론 지을 수 있다. 한편

Fig.1~4에서 보는바와 같이 단량체분자량이 증가할수록 표면장력은 감소하는 경향을 알 수 있다. 이와같은 현상은 표면장력이 $(-\log m)^2$ 으로 주어질때 한 연쇄에 대한 상호작용의 에너지가 $-\log m$ 이므로 연쇄간의 상호작용의 크기, $(-\log m)^2$ 은 반발에너지가 되기 때문이다.

이와 같은 사실은 단량체 분자량에 있어서 분자표면을 구성하는 주변원자들의 전자밀도를 조사함으로써 설명이 가능하다.

Fig.5.6은 CNDO/2에 의하여 불소계 고분자의 모형화합물로서 그들의 단량체에 대한 전자밀도와 아미드계 고분자의 모형화합물로서 methane, ethane, propane, butane 및 pentane amide의 전자밀도를 계산한 결과를 도시하였다. 이때 전자밀도는 모형분자들의 표면을 구성한다고 생각되는 주변원자들의 전자밀도를 합한것인데 이와 같

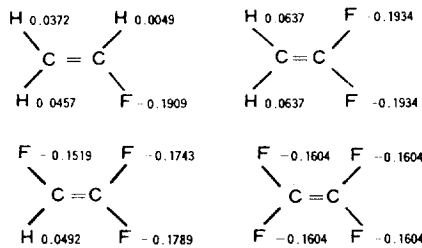


Fig. 5. The peripheral electron densities of analog molecules of fluorinated hydrocarbon polymers.

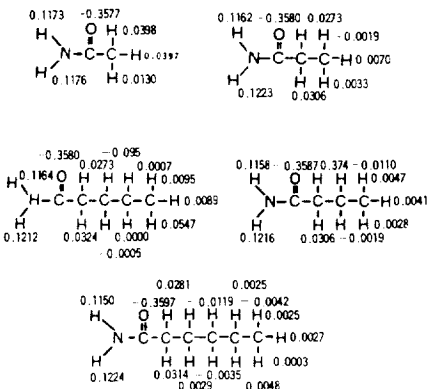


Fig. 6. The peripheral electron densities of analog molecules of polyamides.

은 이유는 결정성 고분자의 경우 분자의 배열이 규칙적이어서 정전적 상호작용을 하는 위치가 일정하게 주어지지만 부정형 고분자에서 분자간 상호작용은 분자전체의 평균적인 양이 될 것이고 또한 정전적 상호작용으로 표면장력을 연관시킬 수 있는 것은 계면에너지가 전자밀도와 $(-\log m)$ 에 비례관계가 있음을 Drago^{11,12}등에 의해서 제안된 식과 CNDO/2법에 의한 전자밀도계산에서 성립함을 전보⁷에 보고한 사실로부터 추정할 수 있기 때문이다. 따라서 지금까지의 연구결과에서 표면장력이 $(-\log m)^2$ 에 비례하므로 고분자 연쇄간의 상호작용은 표면전자밀도의 제공에 비례관계가 성립하리라고 예상되어진다. Fig.5.6에 도시한 분자들에 있어서 정전적상호작용에 의한 분자간력은 표면전하의 반발력이 이웃 분자표면층과 내부원자와의 인력으로 고려할 수 있다. 이때 표면장력에 보다 효과적으로 영향을 미칠수 있는 것은 상호간의 거리를 생각할 때 표면전하와의 반발이 보다 효과적으로 작용할 것이기 때문이다.

Fig.7은 불소계고분자의 모형으로서 불소치환 에틸렌들의 표면전자밀도의 제공값과 γ_{cont} 및

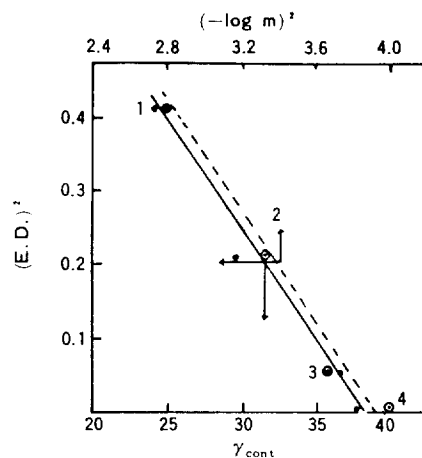


Fig. 7. The linear relationship between (electron densities)² and γ_{cont} , $(-\log m)^2$.

1 : poly(tetrafluoroethylene) 2 : poly(trifluoroethylene) 3 : poly(vinylidene fluoride) 4 : poly(vinyl-fluoride)

참 고 문 헌

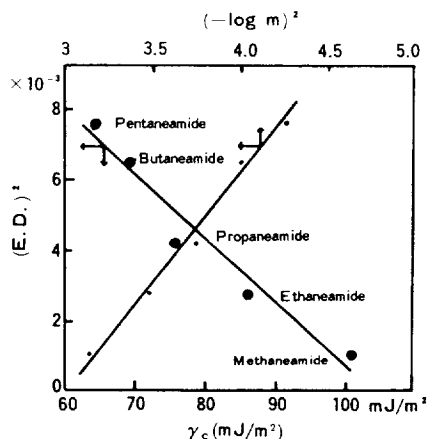


Fig. 8. The linear relationship of amides between electron densities and γ_c and $(-\log m)^2$.

$(-\log m)^2$ 을 도식한 것인데 대체로 직선성을 나타내고 있다. 이와같은 사실은 단량체분자량이 클수록 전자밀도가 크며 표면장력은 감소하는 것을 뜻한다.

Fig.8은 polyamide의 모형분자로서 methane, ethane, propane, butane 및 pentane amide의 γ_{cal} 와 주변원자의 전자밀도제공값을 도식한 것이다. 이때 (1)식에 의한 γ_{cal} 은 각각 102.3, 85.7, 75.6, 68.8 및 63.8mJ/m²이었다. 그림에서 보는 바와 같이 γ_{cal} 에 대한 전자밀도의 관계가 예상했던 바와같이 직선을 나타내고 있으며 $(-\log m)^2$ 에 대한 전자밀도의 관계에서도 직선을 나타내고 있다.

1. H. W. Fox and W. A. Zisman, *J. Colloid Sci.*, **5**, 514(1950).
2. H. W. Fox and W. A. Zisman, *J. Colloid Sci.*, **7**, 109(1952).
3. H. W. Fox and W. A. Zisman, *J. Colloid Sci.*, **7**, 428(1952).
4. R. J. Roe, *J. Phys. Chem.*, **69**, 2809(1965).
5. P. W. Van Krevelen and P. J. Hoftyzer, "Properties of Polymers" Elsevier, Amsterdam, 1976.
6. E. D. Seo and J. T. Kim, *Polymer(Korea)*, **9**, 351(1985).
7. E. D. Seo and J. T. Kim, *Polymer(Korea)*, **1**, 28(1987).
8. H. G. Le Grand and G. L. Gaines, Jr., *J. Colloid Interface Sci.*, **42**, 81(1973).
9. S. Wu, "Polymer Interface and Adhesion" Marcell Dekker, New York and Basel, 1982.
10. S. Sugden, *J. Chem. Soc.*, **125**, 32(1924).
11. R. S. Drago, G. C. Vogel and T. E. Needham, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 6014(1971).
12. R. S. Drago and B. B. Wayland, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 3571(1965).
13. L. E. Sutton, et al, "Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions, No.18, The Chemical Society Burlington House, W. L, London, 1965.