

# Inverse Gas Chromatography를 이용한 Poly(dimethylsiloxane)-Solvent계의 열역학적 연구

조 정 모 · 강 춘 형<sup>†</sup>

전남대학교 화학공학과

(1999년 4월 10일 접수, 1999년 7월 10일 채택)

## Thermodynamic Study of Poly(dimethylsiloxane)-Solvents Systems Using Inverse Gas Chromatography

Joung-Mo Cho and Choon-Hyoung Kang<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea

(Received April 10, 1999; accepted July 10, 1999)

**요약:** Inverse gas chromatography(IGC) 방법은 고분자-용매 계의 열역학적 특성을 신속하고 정확하게 결정할 수 있는 신뢰할 만한 방법 중 하나이다. 본 연구에서는 유한 농도에서의 IGC 방법을 사용하여 poly(dimethylsiloxane)(PDMS)과 물, 에탄올, 그리고 이소프로판올과의 상호작용을 정량적으로 결정하였다. 이를 위하여 고정상 내 용매의 체류시간으로부터 Flory-Huggins의 상호작용 계수를 산출하여 PDMS와 용매간의 소수성 상호작용을 의미하는 큰 양의 값( $2 < x < 5$ )을 얻었다. 또, 용매에 포함된 탄소수가 증가함에 따라 상호작용 계수는 감소함을 알 수 있었다. 그러나, 온도, 압력, 그리고 이동상 내 용매의 농도에 대해서는 상호작용 계수가 큰 영향을 받지 않았다. 가교된 PDMS를 이용한 실험으로부터 측정된 체류시간을 이용하여 Flory-Rehner 식에 의하여 계산한 가교 밀도는 대략  $2.0 \times 10^{-3}$  mol/g이었다. 또한, 선형고분자에 대한 Kirkwood-Buff-Zimm(KBZ) 적분을 행하여 고분자와 용매의 분자분포 구조를 추정하였다. 이로부터 물분자는 PDMS에 대하여 용매화되지 않고 자체 분자끼리 부분적인 클러스터를 형성하며, 에탄올과 이소프로판올에서는 탄소수가 증가함에 따라 균일한 혼합에 가까운 분자분포의 구조적 성질을 추정할 수 있었다.

**Abstract:** In order to investigate the interaction characteristics of poly(dimethylsiloxane) (PDMS) with various solvents such as water, ethanol, and iso-propanol, Inverse Gas Chromatography(IGC) at finite concentration, which is a very fast, accurate, and thus promising technique in thermodynamic study of polymer systems, is employed. By measuring the specific retention volumes of the probes, the interaction parameters are calculated by means of the Flory-Huggins equation. From the results, the interaction parameters of the probes are, as expected due to the hydrophobicity of the polymer, found to be of large positive values ( $2 < x < 5$ ). With the increase of bulkiness of the solvents, the interaction parameter decreases implying the relatively favorable interaction with the PDMS. However, significant dependence of the interaction parameters on temperature, pressure, or solvent concentration in the mobile phase is not observed within the experimental range of this study. The IGC study is repeated for the crosslinked PDMS, which is prepared in our lab. According to the Flory-Rehner equation, the crosslinking density is found to be about  $2.0 \times 10^{-3}$  mol/g. For the linear PDMS, interpretation of the space distribution of molecules is performed by the Kirkwood-Buff-Zimm(KBZ) integrals, which give intuitive information about physical properties. From the KBZ integrals, water does not show the tendency of preferential solvation with the PDMS but formed self-cluster. The larger solvent molecules show a stronger tendency to distribute more randomly in the mixture.

**Keywords:** Inverse gas chromatography, PDMS, Flory-Huggins, Flory-Rehner, Kirkwood-Buff-Zimm

### 1. 서 론

PDMS는 사슬간의 유연성이 좋고 유리전이온도가 매우 낮은 반면 열적 안정성이 뛰어나 내열성 페인트 등에 널리 사용된다. 뿐만 아니라 이러한 특성들 때문에 가스 크로마토그래피의 고정상으로 널리 활용되고 있으며, 근래에 들어서는 비등점의 차이가 적은 혼합물이나 용매의 회수공정에서 에너지 절감형 분리 기술로 각광 받고 있는 막분리의 분리막으로 사용하기 위한 많은 연구[1,2]가 진행되고 있다. 그러나 PDMS가 사용되는 공정에서 다른 물질들과 어떤 상호작용을 하는지에 대한 자료는 극히 미미한 실정이다. 실제로 대개의 막분리 공정이나 기체 크로마토그래피 연구들은 거시

적인 분리특성의 연구에 치우쳐 있으며 관찰되는 분리특성을 유발하는 물질상호 간의 본질적인 상호작용에 대한 연구는 아주 적은 수만 보고되고 있는 실정이다.

예를 들어, 이성분계 혼합물을 분리하는 막분리의 경우에는 각 성분들과 분리막의 상호작용에 의하여 선택도가 결정된다. 그러므로 원하는 분리를 성공적으로 수행하기 위해서는 분리막과 각 성분들 사이의 상호작용에 대한 정량적인 이해가 전제되어야 한다. 이러한 정량적 자료들은 분리특성을 예측하거나 설명하는데 이용될 뿐만 아니라 분리특성을 향상시키기 위한 조업조건을 결정하거나 새로운 분리막의 재질을 설계하고 제조하기 위한 귀중한 자료로 활용될 수 있다.

고분자 물질을 이용한 계에 대한 연구는 고분자 자체의 복잡성 때문에 매우 정밀한 분석기술이 요구된다. 이러한 연구에 있어서 신속하고 정확하게 열역학적 특성을 결정하기 위하여 제시된 방법

<sup>†</sup> 주 저자 (e-mail: chkang@chonnam.chonnam.ac.kr)

중 하나가 역 크로마토그래피 방법이다. 이 방법에서는 고분자 물질을 고정상으로 하고 용매를 이동상으로 구성하여 고분자 물질과 이동상의 용매 사이에 존재하는 열역학적인 특성을 체류시간의 특성으로부터 유추해 낼 수 있다. 개발 초기 이 방법은 용매가 무한 희석상태인 경우에만 가능했으나 기술의 발전으로 유한한 농도를 갖는 용매의 조건하에서도 같은 방법이 응용될 수 있게 되었다 [3-7]. 유한한 농도에 있어서의 IGC 분석 방법은 크게 Frontal Analysis(FA)법과 Elution on a Plateau(EP)법으로 분류된다[5]. 본 연구에서 사용된 EP법은 용매의 일정농도가 컬럼 내에서 평형 상태를 이룰 때, 불활성 물질과 적은 양의 용매를 추가로 주입하여 검출기에 포착되는 이들의 시간으로부터 순 머무름 부피를 결정하는 방법이다.

본 연구에서는 유한농도에서의 IGC방법을 이용하여 100 °C와 120 °C에서 PDMS와 물, 에탄올, 그리고 이소프로판올과의 상호작용, 그리고 가교에 따른 PDMS와 이들 용매간의 상호작용을 Flory-Huggins 식을 이용하여 정량적으로 결정하였다. 또, Flory-Rehner 식을 이용하여 용매와 가교된 PDMS 간의 탄성 증가에 따른 자유 에너지의 변화로부터 가교밀도 값을 구하였으며, KBZ 적분을 행하여 선형 PDMS와 용매 간의 분자 분포의 구조를 추정하였다.

## 2. 이 론

### 2.1. 고정상 내 용매 농도

고정상에 용해되어 있는 용매의 농도는 다음과 같이 나타낼 수 있다[3-6].

$$q(C) = \frac{j}{w_p} \int_0^{C_0} \frac{V_M(C)}{1 - \phi(C)} dC \quad (1)$$

여기서  $C$ 는 이동상 내 농도이며  $w_p$ 는 고정상 내 고분자의 무게이고  $V_M$ 은 순 머무름 부피를 의미한다.  $j$ 는 컬럼의 압력강하를 보정하는 인자이고  $\phi$ 는 이동상에서의 보정된 용매의 농도로써 각각 식 (2)와 (3)으로 나타낼 수 있다.

$$j = J_3^{(2)} \left[ 1 - \frac{C_0 P_0 B_{11}}{RT} \right] \quad (2)$$

$$\phi(C) = ajC_0 \quad (3)$$

위 식의  $C_0$ 는 컬럼 출구에 위치한 검출기에서 용매의 농도를 나타내며  $a$ 는 식 (4)로 주어지는 기체의 비이상성을 보정하는 인자이다.

$$a = \frac{b_2^1}{b_2^3} \left[ 1 + \frac{2C_0 P_0 B_{11} (1 - J_2^{(1)} C_0)}{RT} \right] \quad (4)$$

$B_{11}$ 은 용매에 대한 동종간 제2비리얼 계수이며, 머무름 부피를 보정해주는 인자  $b_n^m$ 은

$$b_n^m = 1 + k(1 - J_n^{(m)} C_0) \quad (5)$$

와 같이 표현될 수 있다.  $J_n^{(m)}$ 은 입구압력( $P_I$ )과 출구 압력( $P_O$ )으로부터

$$J_n^{(m)} = \frac{n}{m} \left[ \frac{(P_I/P_O)^m - 1}{(P_I/P_O)^n - 1} \right] \quad (6)$$

와 같이 주어지며,  $k$ 는 용매의 분배계수로써 inert marker와 용매의 머무름 시간( $t_M$ 과  $t_R$ )으로부터 결정할 수 있다.

$$k = \frac{t_R - t_M}{t_M} \quad (7)$$

이 결과를 바탕으로 식 (1)의 순 머무름 부피  $V_N$ 은 식 (8)을 이용하여 계산하게 된다.

$$V_N = V_R - V_M = (t_R - t_M) F_O \frac{T}{T_F} \frac{P_F}{P} \quad (8)$$

$F_O$ 은 실온( $T_F$ )과 대기압( $P_F$ ) 하에서 측정된 유량이고  $T$ 와  $P$ 는 각각 분배가 일어나는 컬럼내부의 온도와 평균압력이다. 컬럼내의 평균압력은 보정인자( $J_3^{(4)}$ )를 사용하여 다음 식으로 나타낼 수 있다.

$$P = P_O J_3^{(4)} \quad (9)$$

### 2.2. 상호작용 매개변수 $\chi$

용매의 분자량( $M_1$ )과 식(1)로부터 계산된 고정상 내 용매 농도( $q$ )를 이용하여 고정상에서 용매의 질량분율( $w_1$ )을 다음 식으로 계산할 수 있다.

$$w_1 = \frac{qM_1}{1 + qM_1} \quad (10)$$

이로부터 질량분율 활동도 계수는 다음과 같이 표시된다.

$$\Omega_1 = \frac{P_1}{P_1^{sat} w_1} \exp \left[ \frac{B_{11}(P_1 - P_1^{sat})}{RT} \right] \quad (11)$$

여기서  $P_1 (= \phi P)$ 은 용매의 분압을 나타낸다.

식 (11)의 결과를 이용하여 Flory-Huggins 식 [8]의 상호작용 매개변수  $\chi$ 는 다음 식으로 나타낼 수 있다.

$$\chi = [\ln(\Omega_1 w_1 / \phi_1) - \phi_2] / \phi_2^2 \quad (12)$$

여기서  $\phi_1$ 과  $\phi_2$ 는 혼합에 의한 부피변화를 무시하였을 때 각각 고정상 내에서 용매와 고분자의 부피분율을 나타낸다.

$$\phi_1 = \frac{w_1}{w_1(1 - w_1)\rho_1/\rho_2} \quad (13)$$

위 식의  $\rho_1$ 과  $\rho_2$ 는 각각 용매와 고분자의 밀도를 의미한다.

### 2.3. 가교된 PDMS

가교화에 의한 탄성에너지 증가에 따른 영향을 포함하는 전체 화학포텐셜은

$$\Delta\mu_1 = \Delta\mu_{1, \text{mix}} + \Delta\mu_{1, \text{el}} \quad (14)$$

와 같이 나타낼 수 있으며, 가교화에 의한 활동도의 변화는 다음 식으로 나타낼 수 있다[8].

$$\Delta \ln a_1 = \ln \left( \frac{a_1^C}{a_1^T} \right) = \rho_P V_1 \gamma_e \left( \phi_2^{1/3} - \frac{\phi_2}{2} \right) \quad (15)$$

여기서  $a_1^c$ 와  $a_1^l$ 는 가교된 PDMS와 선형 PDMS의 활동도를 나타내며  $\gamma_e$ 는 가교밀도를 나타낸다.

한편 가교된 고분자에 대한 겔보기 상호작용 매개변수는

$$\chi^{\text{app}} = \chi_{\text{linear}} + \Delta\chi \quad (16)$$

와 같이 표현할 수 있으며, 이로부터 가교화에 따른 활동도와 상호작용 매개변수의 변화는 다음 식과 같이 얻어진다.

$$\Delta \ln a_1 = \Delta\chi\phi_2^2 \quad (17)$$

#### 2.4. 분자의 평균 공간 분포

고분자-용매 계에 있어서 분자간 분포는 상호친화도에 따라 기하학적으로 규칙적 형태를 갖으며, 이를 표현하는 대표적인 방법으로는 KBZ 적분이 있다[12-14]. KBZ 적분  $G_{ij}$ 는  $i$  분자를 중심으로 주위에  $j$  분자가 모일 수 있는 경향을 의미하며,

$$G_{ij} = \int [g_{ij}(\vec{R}) - 1] d\vec{R} \quad (18)$$

와 같다.  $\vec{R}$ 은 분자간 거리를 나타내는 벡터이며  $i$ - $j$  쌍 상관함수  $g_{ij}(\vec{R})$ 은 분자간 거리가 무한히 멀 때를 1로 하는 상대적인 값을 의미한다. 동종 및 이종 간 KBZ 적분은

$$\frac{G_{11}}{V_1} = \phi_1^{-1} \left[ \frac{S^*(0)}{\phi_1} - 1 \right] \quad (19)$$

$$\frac{G_{21}}{V_1} = - \frac{S^*(0)}{\phi_1\phi_2} \quad (20)$$

와 같이 나타낼 수 있으며,  $S^*(0)$ 는 부피분율을 기준으로 한 농도-농도 상관함수로서

$$S^*(0) = \left( \frac{1}{\phi_1} + \frac{V_1}{V_2\phi_2} - 2\chi \right)^{-1} \quad (21)$$

와 같다.

식 (19)와 (20)으로부터,

$$\frac{G_{11} - G_{21}}{V_1} = - \phi_1^{-1} \left[ \frac{S^*(0)}{\phi_1} - 1 \right] - \frac{S^*(0)}{\phi_1\phi_2} \quad (22)$$

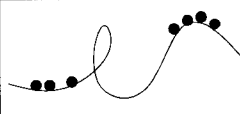
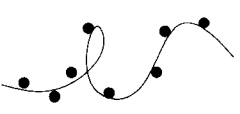


와 같이 나타낼 수 있다.  $G_{11}/V_1$ 와  $(G_{21}-G_{11})/V_1$ 의 값에 대한 분자들의 물리적인 의미를 Table 1에 나타내었으며, 이상 혼합물에 대하여 각각 -1과 0의 값을 갖는다.  $G_{11}/V_1$ 은 용매 분자들 간의 자체 부분적 밀집을 형성하려는 경향을 나타내며, 상대적으로 큰 값은 부분적 밀집[Table 1의 (1)과 (3)]을 형성하는 것을 의미한다. 한편  $(G_{21}-G_{11})/V_1$ 은 고분자(2)를 중심으로 용매가 주위에 모일 수 있는 선호적 친화도로서, 양의 값은 용매화[Table 1의 (1)과 (2)]가 이루어짐을 나타낸다.

### 3. 실험

#### 3.1. 재료 및 시약

용매로 사용된 물은 3차 증류하여 사용하였고, 에탄올 및 이소프로판올은 순도 99.9%의 Carlo Erba제품을 더 이상의 정제과정 없이 사용하였으며, PDMS는 Aldrich사 제품( $\bar{M}_w = 65,000$ )을 사용하였다. 고정상의 지지체로는 Shimadzu로부터 공급받은 Chromosorb

**Table 1.** Pictorial Representation of the Microstructure in a Polymer bulk as Classified with Cluster Integrals

$(G_{21}-G_{11})/V_1$	$G_{11}/V_1$	
	Large	Small
$> 0$	 (1)	 (2)
$< 0$	 (3)	 (4)

**Table 2.** Characteristics of PDMS in Stationary Phase

	PDMS	
	Linear	Crosslinked
Density ( $\rho_2^{20^\circ\text{C}}$ ), g/cc	0.9704	0.9644
PDMS on support, g	0.9915	0.9534
Coverage ratio, g PDMS/g support	0.1013	0.1011

G(60~80 mesh)를 사용하였다.

#### 3.1.1. PDMS의 가교

Peroxide에 의한 연속적인 탈수소 반응을 통하여 PDMS를 가교시켰다[11]. 가교 되지 않은 PDMS 50 g에 0.1 g의 benzoyl peroxide를 잘 혼합한 후 미량의 황산을 첨가하여 110 °C, 진공 하에서 15분간 반응하도록 하였다. 과량의 벤젠을 첨가하여 반응을 중지시킨 후, 다량의 용매로 반복적으로 세척하여 가교가 되지 않은 PDMS를 제거하였다.

#### 3.1.2. 충전물의 제조 및 컬럼 내 충전

각각의 PDMS는 충분한 양의 벤젠에 녹인 후 Chromosorb G와 함께 혼합하여 회전 증발기를 이용하여 도포하였다. 도포된 충전물은 stainless steel column(3 mm×2 m)에 충전하였으며, 오븐온도 130 °C에서 24시간 이상 방치하였다. 도포 비 및 컬럼 내 충전된 고분자의 양은 pycnometer와 density gradient column(Technique DC-1)을 사용하여 측정된 고분자의 밀도와 함께 Table 2에 각각 수록하였다.

#### 3.2. 실험장치

개략적인 실험장치는 Figure 1에 나타내었다. 실험에 사용된 GC는 변형이 용이한 Shimadzu 3 bit를 사용하였으며, 검출기로 TCD를 사용하였다. 시료의 검출을 통해 발생한 전기적 신호는 Figure 1의 18로 나타낸 기록계(Shimadzu C-R6A)를 통해 머무름 시간을 결정하도록 하였다. 오븐의 온도는 전자온도계(Autonics T4WI)로 측정하였다. 컬럼의 입구와 출구의 압력은 각각 정밀 압력계(HEISE 250-357-A, 0.1% Accuracy)와 경사형 마노미터(Eunha fluid science, EH-IM-100)를 이용하여 측정하였다.

포화기의 온도는 RTD(Pt 1000 Ω)가 장착된 PID 온도제어기(Yokogawa UT14)를 사용하여 일정하게 유지하였다. 운반기체는

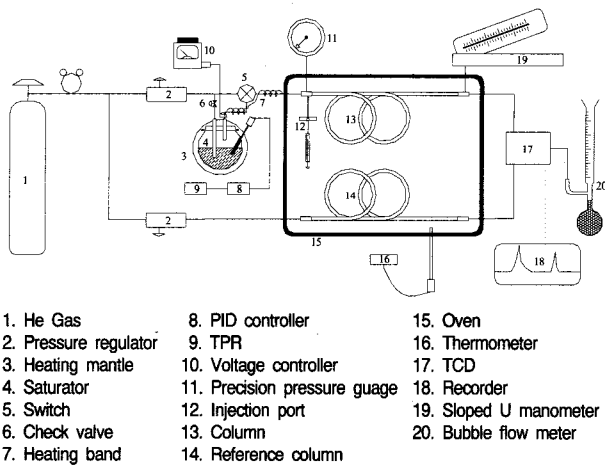


Figure 1. Schematic diagram for inverse gas chromatography.

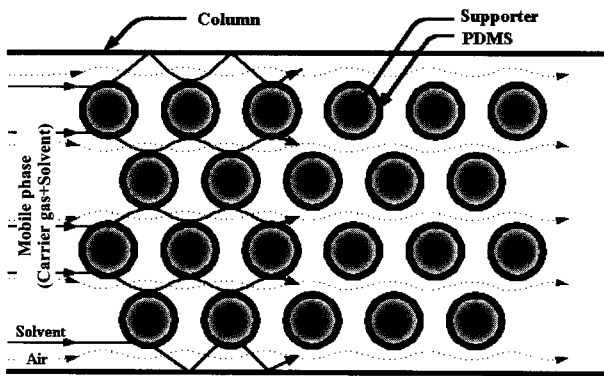


Figure 2. Pictorial view of the column.

헬륨을 사용하였고, 포화기에서 발생한 용매의 포화농도와 함께 plateau를 형성하도록 하였다. 머무름 시간을 결정하기 위해 미량의 용매(0.05  $\mu\text{L}$ )와 공기(5  $\mu\text{L}$ )를 동시에 시료 주입구에 주입하였다. 이때의 공기는 inert marker의 역할을 하게 된다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 머무름 부피

Figure 2는 컬럼 내에서 일어나는 고분자와 용매 사이에 반복적 분배과정을 도식화한 것이다. 고분자에 비활성인 공기는 머무름 시간이 아주 작은 반면 고분자와 상호작용이 있는 용매의 경우는 상대적으로 긴 머무름 시간을 갖는다. 이들의 머무름 시간과 유량으로부터 식 (8)을 이용하여 순 머무름 부피를 계산하게 되며 컬럼 내의 평균압력은 입구와 출구의 압력으로부터 식 (9)에 의해 구하게 된다. 각 실험조건에 대한 컬럼 내의 평균압력을 Table 3에 나타내었다. 머무름 부피를 결정하기 위한 컬럼 내의 유량은 식 (22)를 이용하여 출구에서 측정된 유량으로부터 얻어진다.

$$F^*(C) = F_0 \frac{T}{T_F} \frac{P_F}{P} \quad (22)$$

한편, 포화기의 온도에 따른 포화농도는 머무름 부피에 영향을 미치며, 식 (1)의 피적분항인 보정된 머무름 부피의 적분값에 대한 이동상 내 용매농도 의존성을 Figure 3~5에 나타내었다. 용매가 물인 경우의 Figure 3에서 보는 바와 같이 농도에 따른 머무름 부

Table 3. Mean Pressure ( $P = P_0 J_3^{(4)}$ ) for the Various Experimental Conditions

	Inlet pressure $P_I$ , psig	Mean pressure $P$ , psig	STD ( $\times 10^3$ )
Water	4	2.163	1.423
	10	5.838	2.820
Ethanol	4	2.162	2.798
	10	5.838	3.071
iso-Propanol	4	2.163	1.502
	10	5.838	2.956

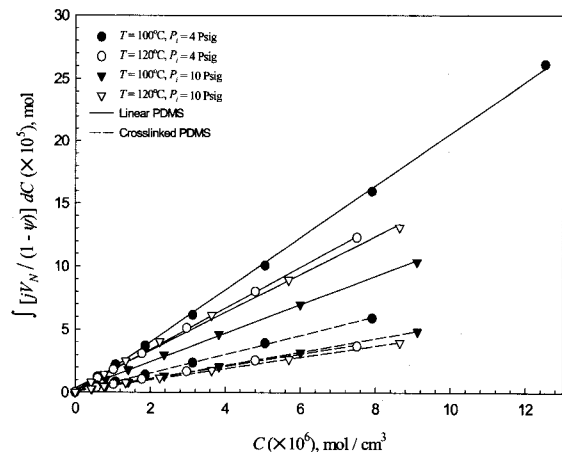


Figure 3. Plot of  $\int [jV_N/(1-\psi)] dC$  vs. concentration  $C$  for water in linear and crosslinked PDMS.

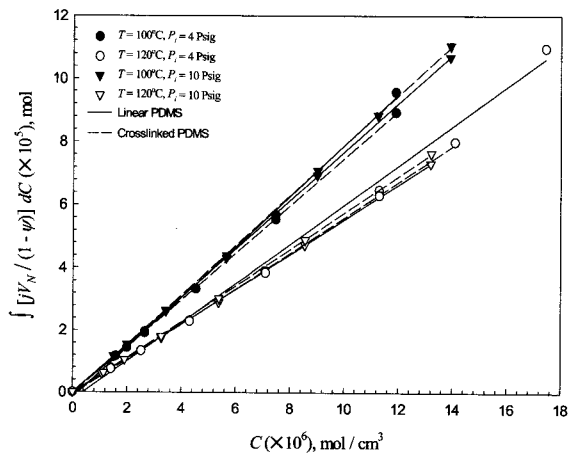


Figure 4. Plot of  $\int [jV_N/(1-\psi)] dC$  vs. concentration  $C$  for ethanol in linear and crosslinked PDMS.

피가 넓은 영역에 걸쳐 보임을 알 수 있으며 가교된 고분자를 고정상으로 사용하는 경우에는 비교적 작은 머무름 부피 값을 갖는다. 그러나, Figure 4와 5에서와 같이 에탄올과 이소프로판올의 경우에는 온도가 높을 때 머무름 부피가 작게 나타났다.

4.2. 상호작용 매개변수 및 질량분율 활동도계수

Figure 6~8은 100, 120  $^{\circ}\text{C}$ 에서 용매의 부피분율에 따른 상호작용 매개변수의 변화를 도식한 것이다. 일반적인 Flory-Huggins 상호작용 매개변수  $\chi$ 는 조성에 무관한 함수로 알려져 있다. Figure

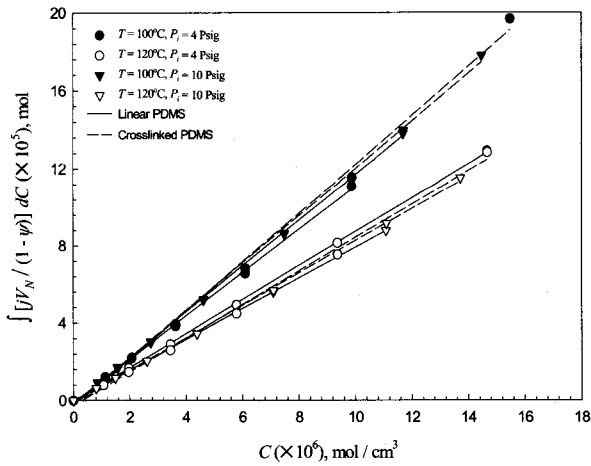


Figure 5. Plot of  $\int [jV_N/(1-\psi)] dC$  vs. concentration  $C$  for iso-propanol in linear and crosslinked PDMS.

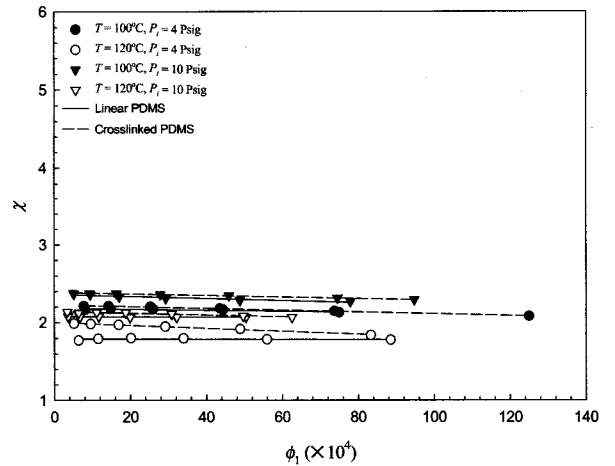


Figure 8. Interaction parameter  $\chi$  vs. solvent volume fraction for iso-propanol(1)/PDMS(2) system.

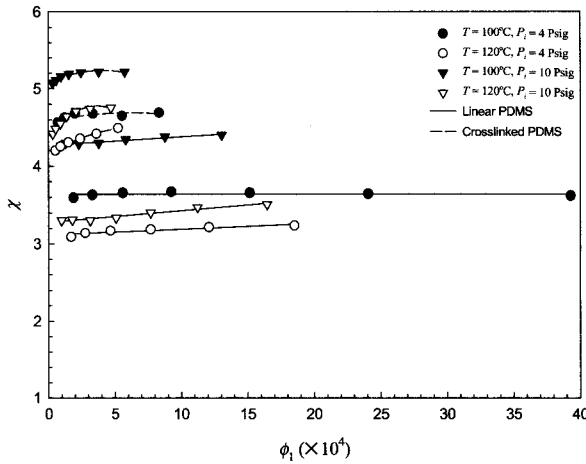


Figure 6. Interaction parameter  $\chi$  vs. solvent volume fraction for water(1)/PDMS(2) system.

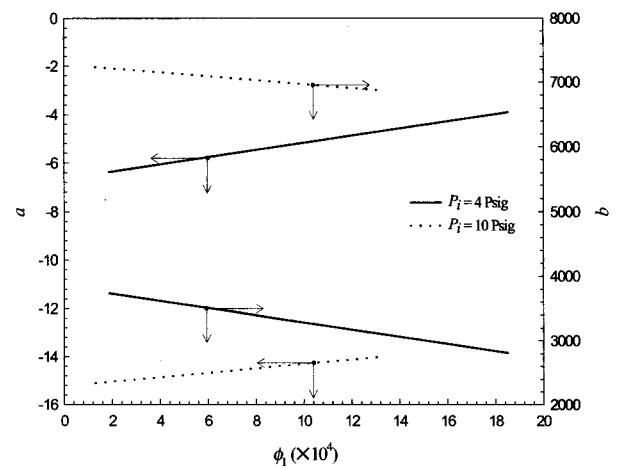


Figure 9. Enthalpic and entropic contribution to  $\chi$  parameter for water(1)/PDMS(2) system.

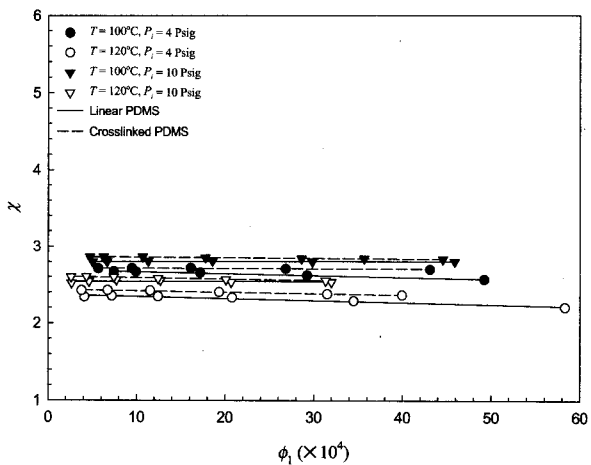


Figure 7. Interaction parameter  $\chi$  vs. solvent volume fraction for ethanol(1)/PDMS(2) system.

6~8은 이러한 경향을 잘 보여주고 있다. 그러나 용매가 물인 Figure 6에서 가교된 PDMS의 경우는 조성에 따른 변화가 다소

큰 값을 보이고 있음을 알 수 있다. 이는 Flory-Huggins식이 선형 고분자에 대해서만 제한적으로 적용됨을 의미한다. 실제로 Figure 6~8의 가교된 고분자에 대한 도시는 식 (16)에 의한 겔보기 상호작용 매개변수를 의미한다.

상호작용 매개변수의 온도 의존성으로부터 enthalpy 영향과 entropy 영향으로 나눌 수 있다.

$$\chi = \chi_{\text{enthalpic}} + \chi_{\text{entropic}} = a + b/T \quad (23)$$

식 (23)을 이용하여 추산한  $a$ 와  $b$ 를 Figure 9~11에 나타내었다.  $a$ 와  $b$ 는 농도에 대해 일정한 값을 나타내지 않고 있음을 알 수 있으며, 이는 Flory-Huggins 식이 본 연구에서 사용하는 고분자-용매 계에 완벽하게 적용되지 않는 것을 의미한다.

가교된 고분자에 있어서 가교정도는 가교밀도를 이용하여 나타내는 것이 일반적이다. 가교밀도는 가교반응에 사용된 가교제의 양으로부터 계산하거나[9,10] 가교된 고분자의 열량측정으로부터 결정할 수 있다[11]. 본 연구에서는 Flory-Rehner 식[8]을 이용한 식 (17)로부터,  $\Delta \ln a_1$ 의  $\phi_2^{1/3} - \phi_2/2$ 에 대한 곡선을 적합하여  $\phi_2=1$  일 때의 값으로 추산할 수 있었다. 이러한 방법으로 계산된 가교밀도 값을 Table 4에 수록하였다. 여기에서는 보고되어 있지 않으나,

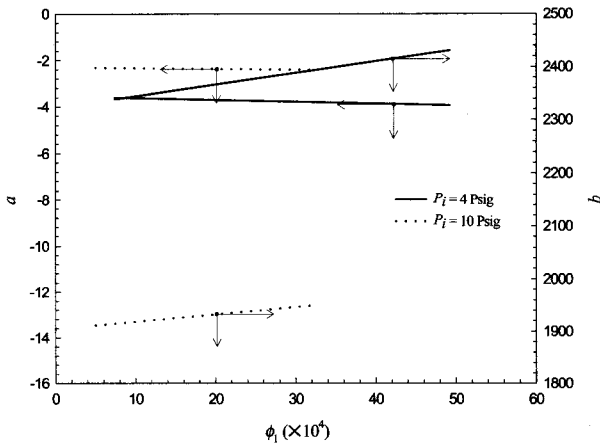


Figure 10. Enthalpic and entropic contribution to  $x$  parameter for ethanol(1)/PDMS(2) system.

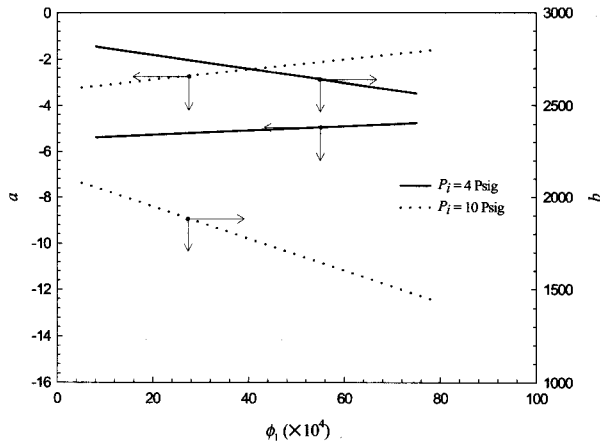


Figure 11. Enthalpic and entropic contribution to  $x$  parameter for iso-propanol(1)/PDMS(2) system.

Table 4. Crosslinking Density  $\gamma_e$  of crosslinked PDMS

Solvent	$\gamma_e (\times 10^3)$ , mol/g	STD ( $\times 10^3$ )
Ethanol	1.866	0.665
iso-Propanol	2.233	2.123
Average	2.050	1.470

물을 용매로 하는 경우의 결과를 이용한 가교밀도 값은 다른 용매의 경우에 비하여 100~1000%의 차이를 보임을 알 수 있었다. 이는 물을 용매로 하는 경우 소수성 고분자인 PDMS와는 극단적으로 배타적인 상호작용을 하므로(Figure 3과 6 참조) 비교적 좋은 용매(good solvent)에 적용되는 Flory-Rehner 식을 적용하기 곤란함을 의미하는 것으로 사료된다.

상호작용 매개변수는 낮은 온도, 높은 압력에 대하여 큰 값을 나타내고 있으며, 에탄올과 이소프로판올의 경우에 있어서는 그 의존성이 크지 않음을 알 수 있다. 반면 물의 경우에 있어서는 상대적으로 넓은 영역에 걸쳐 큰 값을 나타내고 있다. PDMS와의 상호작용 매개변수에 있어서 물의 경우보다 에탄올, 이소프로판올의 경우가 작은 값을 갖는 것은 탄소수 증가에 따라 소수성에 가까워지며 이는 상대적으로 소수성인 PDMS와 친화력이 증가하기 때문으로

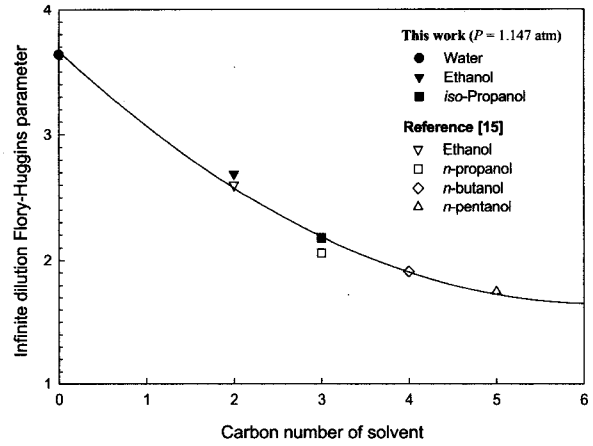


Figure 12. The infinite dilution interaction parameter  $\chi^\infty$  for solvents(1)/PDMS(2) at 100 °C.

Table 5. Infinite Dilution Flory-Huggins Parameters  $\chi^\infty$  and Weight Fraction Activity Coefficients  $\Omega_1^\infty$

Solvent	PDMS	$\chi^\infty (\ln \Omega_1^\infty)$		
		Inlet P	100 °C	120 °C
Water	Linear	4 psig	3.639 (1.991)	3.115 (1.764)
		10 psig	4.269 (2.265)	3.277 (1.835)
	Crosslinked	4 psig	4.580 (2.397)	4.165 (2.217)
		10 psig	5.065 (2.608)	4.362 (2.303)
Ethanol	Linear	4 psig	2.687 (1.705)	2.371 (1.532)
		10 psig	2.799 (1.753)	2.540 (1.647)
	Crosslinked	4 psig	2.713 (1.713)	2.435 (1.607)
		10 psig	2.864 (1.779)	2.605 (1.673)
iso-Propanol	Linear	4 psig	2.178 (1.488)	1.790 (1.327)
		10 psig	2.361 (1.568)	2.072 (1.449)
	Crosslinked	4 psig	2.226 (1.509)	1.999 (1.418)
		10 psig	2.386 (1.578)	2.138 (1.478)

생각된다.

무한 희석 농도에서 상호작용 매개변수  $\chi^\infty$ 는 (12)식으로부터  $\phi_1$ 가 0에 가까운 값일 때의 값으로 표현할 수 있다.

$$\chi^\infty = \lim_{\phi_1 \rightarrow 0} \frac{\ln(\Omega_1 w_1 / \phi_1) - \phi_2}{\phi_2^2} \quad (24)$$

무한 희석 농도에서의 상호작용 매개변수와 활동도 계수를 Table 5에 수록하였다. Figure 12에는 본 연구에서 결정한 무한 희석 상호작용 매개변수 값을 문헌[15]의 값들과 함께 비교하여 도시하였다. 보는 바와 같이 에탄올과 이소프로판올의 경우에는 문헌 값들과 잘 일치함을 알 수 있으며, 이는 본 연구에서 사용한 IGC 장치의 건전성을 확인할 수 있는 중요한 결과이다.

### 4.3. KBZ 적분

KBZ 적분은 용매-고분자 계에 있어서 물리적 특성뿐만 아니라 고분자 주위의 용매 분포의 형태를 추정함에도 매우 유용하게 활용될 수 있다. Figure 13~15는  $G_{11}/V_1$ 와  $(G_{21}-G_{11})/V_1$ 을 각 용매에 대하여 도시한 것이며, 용매의 친수성 정도에 따른 구조적

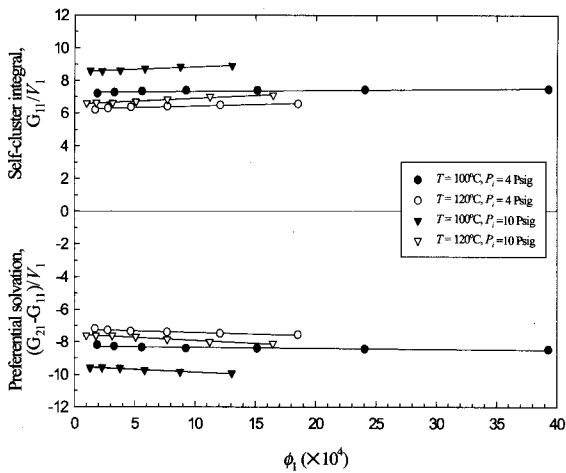


Figure 13. Plot of  $G_{11}/V_1$  and  $(G_{21}-G_{11})/V_1$  for water(1)/PDMS(2) system.

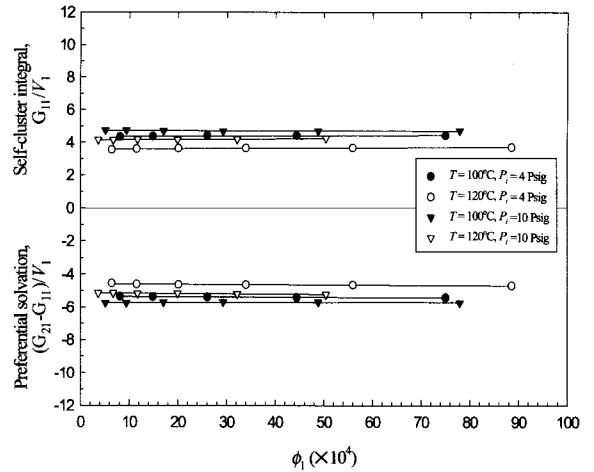


Figure 15. Plot of  $G_{11}/V_1$  and  $(G_{21}-G_{11})/V_1$  for iso-propanol(1)/PDMS(2) system.

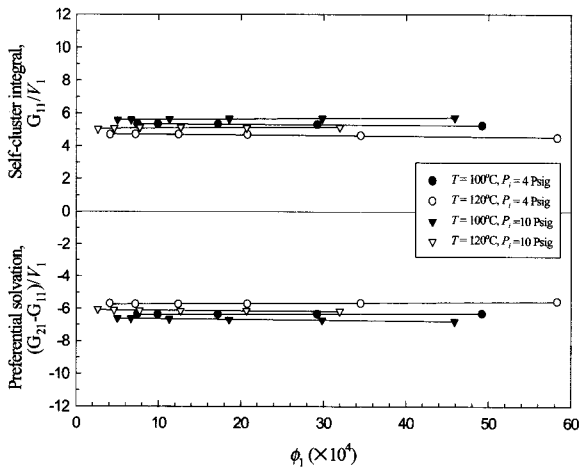


Figure 14. Plot of  $G_{11}/V_1$  and  $(G_{21}-G_{11})/V_1$  for ethanol(1)/PDMS(2) system.

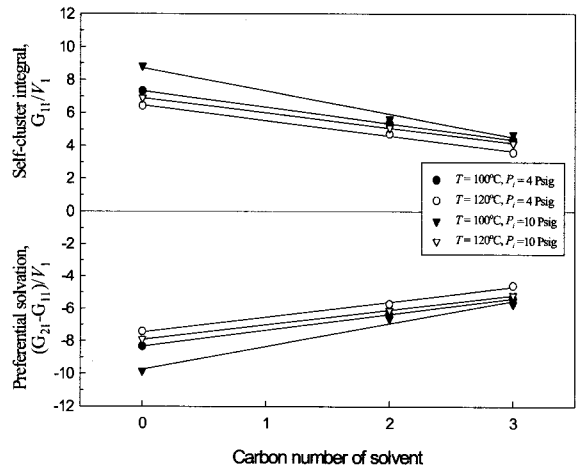


Figure 16. Plot of  $G_{11}/V_1$  and  $(G_{21}-G_{11})/V_1$  with carbon number of solvents ( $\phi_1 = 1.0 \times 10^{-3}$ ).

형태를 잘 설명해 주고 있다. 에탄올과 이소프로판올의 경우(Figure 14~15)보다 물인 경우(Figure 13)  $G_{11}/V_1$ 은 큰 양수 값을 보이는 반면  $(G_{21}-G_{11})/V_1$ 은 큰 음수 값을 나타내고 있다. 이는 소수성인 PDMS에 반하여 물분자 자체의 부분적인 밀집이 형성되지만 용매화는 이루어지지 않음을 알 수 있다[Table 1의 (3)]. Figure 16은 용매 분자내의 탄소수의 증가에 따른  $G_{11}/V_1$ 와  $(G_{21}-G_{11})/V_1$ 의 변화를 나타낸 것이다. 온도가 증가할수록 또는 압력이 감소할수록 균일 혼합에 근사한 값을 보이며, 탄소수의 증가에 따라 온도, 압력에는 큰 영향을 받지 않음을 알 수 있다.

5. 결 론

본 연구에서는 100 ℃와 120 ℃에서 고분자-용매 계의 유한농도에 대한 IGC실험을 행하였다. 용매가 물인 경우는 기상의 용매 농도에 따른 머무름 부피가 넓은 영역에 걸쳐 나타났고, 선형 고분자상에서보다 가교된 고분자상에서의 머무름 부피가 상대적으로 작게 나타났다. 에탄올과 이소프로판올의 경우에 있어서는 가교에 따른 머무름 부피의 차이가 거의 없는 것으로 관찰되었으며, 온도가 높을 때 작은 값으로 나타났다.

선형고분자에 대한 상호작용 매개변수는 조성의 변화에 거의 무관함을 알 수 있었다. 물에 대한 상호작용 매개변수는 온도와 압력에 따라 넓은 영역에 걸쳐 나타남을 알 수 있었으며, 에탄올과 이소프로판올의 경우에는 가교에 따른 상호작용 매개변수의 변화가 작게 나타나고 온도와 압력에 따른 변화도 작게 나타났다. 한편, 이소프로판올, 에탄올, 물의 순서로 보다 큰  $\chi$ 값이 나타남을 알 수 있었다.

가교된 고분자의 가교밀도는 대략  $2.050 \times 10^{-3}$  mol/g의 값으로 예측할 수 있었으며, 물에 비해 상대적으로 소수성인 용매에 대하여 결보기 상호작용 매개변수를 잘 표현할 수 있었다.

KBZ 적분으로부터 물분자는 PDMS에 대하여 용매화되지 않고 자체 분자끼리 부분적으로 밀집되어 있으며, 용매 분자 내에 포함되어 있는 탄소수가 증가함에 따라 이상혼합에 가까운 구조적 성질을 갖고 있음을 알 수 있었다.

감 사

본 연구는 1997년 전남대학교 학술 연구비 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사 드립니다.

## 참 고 문 헌

1. S. Takegami, H. Yamada, and S. Taujii, *J. Membrane Sci.*, **75**, 93(1992).
2. T. Miyata, Y. Nakanishi, and T. Uragami, *Macromol.*, **30**, 5563(1997).
3. J. R. Condor, and J. H. Purnell, *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 1505(1968).
4. J. R. Condor, and J. H. Purnell, *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 3100(1968).
5. J. R. Condor, and J. H. Purnell, *Trans. Faraday Soc.*, **65**, 824 (1969).
6. J. R. Condor, and J. H. Purnell, *Trans. Faraday Soc.*, **65**, 839 (1969).
7. F. Tihminlioglu, R. K. Suranna, R. P. Danner, and J. L. Duda, *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.*, **350**, 1279(1997).
8. P. J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry", Cornell Univ. Press, Ithaca(1953).
9. Z. Tan, R. Jaeger, and G. J. Vancso, *Polymer*, **35**, 3230(1994).
10. R. Vilcu, "Polymer Thermodynamics by Gas Chromatography", 127, Elsevier Science Publishing Company, N.Y.(1990).
11. R. Vera-Graziano, F. Hernandez-Sanchez, and J. V. Cauich-Rodriguez, *J. Appl. Polym. Sci.*, **55**, 1317(1995).
12. A. Horta, *Macromol.*, **25**, 5651(1992).
13. A. Horta, *Macromol.*, **25**, 5655(1992).
14. Z. Tan and G. J. Vancso, *Macromol.*, **30**, 4665(1997).
15. P. Munk, P. Hattam, Q. Du and A. Abdel-Azim, *J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Symp.*, **45**, 289(1990).