

## 고분자 물성과 표면 자유에너지

고분자 재료에 관한 계면화학에는 각종의 극성과 비극성 액체에 의한 접촉각 측정으로부터 hydrophilic-hydrophobic 특성, 산-염기 상호작용, electron acceptor-donor parameter, Van der Waals 힘, 열역학적 파라미터 등의 평가가 행하여지고 있다. 그러나 이러한 수치에 있어서 차이가 있는 것이 사실이나, 일반적으로 접촉각 측정에 의해 결정되는 다수의 액체에 대한 Lifshitz-Van der Waals 및 산-염기 성분의 값은 액체-액체 계에서의 표면 장력으로부터 얻어진 값에 가깝다. 다른 한편 van Oss 등이 보고한 산-염기 또는 electron acceptor-donor parameter의 경우에는 접촉각이나 표면 장력에 의해 구한 값과는 상당한 차이가 있는 것도 사실이다.

먼저, 표면 장력, 표면 자유에너지, 접촉각에 관한 식에 대해 살펴보면, 1960년대 Fowkes는 극성 액체의 표면 장력과 극성 고체의 표면 자유에너지에 대하여 다음과 같은 식을 제안하였다.

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^i + \gamma^p + \gamma^h + \gamma^\pi + \gamma^{ad} + \gamma^e \quad (1)$$

여기에서  $\gamma$ 는 액체의 표면 장력 또는 고체 표면 자유에너지, d는 분산성, i는 유도쌍극자-쌍극자, p는 쌍극자-쌍극자, h는 수소 결합,  $\pi$ 는  $\pi$ 결합, e는 정전기, ad는 acceptor acceptor-donor 상호작용을 나타낸다.

식 (1)은 실용적 견지로부터 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^{sp} \quad (2)$$

여기에서  $\gamma^d$ 은 고체 표면 자유에너지 또는 액체의 표면 장력의 분산(dispersive) 또는 비극성 성분을 의미하며  $\gamma^{sp}$ 는 식 (1)에서 나타낸 나머지 극성(specific or polar) 성분을 나타낸다. 실제로 이  $\gamma^{sp}$  성분은 주어진 상에 있어서 비분산 분자 상호작용에 기인한 모든 표면 장력 성분이다.

한편, Lifshitz-Van der Waals의 표면 자유에너지,  $\gamma^{LW}$ 는 다음과 같이 정의할 수 있다.

$$\gamma^{LW} = \gamma^d + \gamma^i + \gamma^p \quad (3)$$

여기에, 고체의 표면 자유에너지 및 액체의 표면 장력에서의 산-염기 상호작용 또는 electron acceptor-donor parameter의 범위는 각 이론(Pearson, Drago, and Gutmann's hard-soft and acid-base)에 따라 달리 표현할 수 있지만 이 역시 실용적 견지에서 아래의 식 (4)로 나타낼 수 있다.

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^{AB} \quad (4)$$

여기서,  $\gamma^{AB}$  성분은 다음 식으로 정의할 수 있다.

$$\gamma^{AB} = 2(\gamma^+ \times \gamma^-)^{1/2} \quad (5)$$

여기서  $\gamma^+$ ,  $\gamma^-$ 는 각각 electron acceptor와 electron donor 상호작용에 기인한 액체 표면 장력 또는 고체 표면 자유에너지의 모든 비분산성의 합이다.

식 (4)와 식 (5)에 의해 아래의 식 (6)과 같이 나타낼 수 있다.

$$\gamma = \gamma^d + 2(\gamma^+ \times \gamma^-)^{1/2} \quad (6)$$

이 (6)식을 고려하여 van Oss는 상 1에서 상 2로의 부착일 ( $W_{12}$ , Work of adhesion)을 계산하여 다음과 같은 식을 제안하였다.

$$W_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12} = 2(\gamma^d \times \gamma^d)^{1/2} + 2(\gamma_1^+ \times \gamma_2^-)^{1/2} + 2(\gamma_1^- \times \gamma_2^+)^{1/2} \quad (7)$$

여기서 액체 1에 대해 그 표면 장력이 분산항 (d)에 기여하여  $\gamma^+$ 와  $\gamma^-$ 가 zero로 될 때, 액체 2의  $\gamma^d$ 와  $\gamma^{AB}$ 값은 식 (7) 및 식 (4)로부터 구하는 것이 가능하다.

이 경우 식 (7)은 아래의 식으로 고쳐 나타낼 수 있다.

$$\gamma_2^d = (\gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12})^2 / 4\gamma_1 \quad (8)$$

식 (7)과 Young의 식을 조합하면 다음의 식을 얻을 수 있다.

$$\gamma_L(\cos \theta_L + 1) = 2(\gamma_s^d \times \gamma_L^d)^{1/2} + 2(\gamma_s^+ \times \gamma_L^-)^{1/2} + 2(\gamma_1^- \times \gamma_2^+)^{1/2} \quad (9)$$

소수성 고체 표면에서 극성 액체의 접촉각 측정에 있어서 산-염기 상호작용이 없다고 가정하였을 때 다음 식을 활용할 수 있다.

$$\gamma_s^d = [\gamma_L(\cos \theta_L + 1)]^2 / 4\gamma_L^d \quad (10)$$

**표 1**은 측정 및 문헌에서의 접촉각을 나타낸 것으로 각종 유기재료에 대하여 각종 유기용제에 의한 접촉각 값을 나타낸 것이다. 여기에서 W는 물, G는 글리세린, F는 포름아미드, E는 에틸렌글리콜, 그리고 D는 메탄올을 의미한다.

**표 2**는 polytetrafluoroethylene의 각종 유기용제에 의한 접촉각과 식 (10)을 이용하여 표면 장력의 값으로 나타내었다.

이상과 같이, 고분자 재료의 물성 평가의 하나인 접촉각 측정에서 계면 화학적 기법으로 **표 1**을 해석해 보면 폴리염화비닐(PVC), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET)는 용제에 의한 접촉각으로부터 친수성 정도를 알 수 있다.

다른 한편, 파라핀, 폴리테트라플로로에틸렌(PTFE)은 에틸렌글리콜 이외의 용제에 대해서 소수성(또는 친유성)의 접촉각 값을 보여주고 있다. 이러한 사실로부터 사용된 용제가 친수성(극성)의 것이 많이 이용됨을 알 수 있었다.

표 1. 측정 및 문헌으로부터의 각종 유기재료 접촉각.

| 고 체  | $\theta_w$ | $\theta_G$ | $\theta_F$ | $\theta_E$ | $\theta_D$ |
|------|------------|------------|------------|------------|------------|
| 파라핀  | 110.6±0.7  | 95±1       | 91±1       | 81.5±0.8   | -          |
| PTFE | 114.4±0.5  | 100.5±0.9  | 96.9±0.9   | 89.0±0.8   | -          |
| PE   | 104.1±0.9  | 87.9±0.8   | 83.3±0.7   | 73.8±0.8   | 52.8±0.8   |
| PVC  | 89.18±1.05 | 66.5±1     | 63.05±0.95 | 40.09±0.85 | 36.18±0.75 |
| PMMA | 74.25±1.1  | 64.45±1    | 55.56±0.85 | 46.58±0.9  | 36.37±0.55 |
| PET  | 79.09±1.2  | 68.1±1     | 60.01±1.0  | 50.82±0.95 | 38.05±0.55 |

표 2. Polytetrafluoroethylene의 접촉각, 표면 자유에너지 및 n-alkane류의 표면 장력.

| n-alkane      | $\gamma_L$ | $\theta$  | $\gamma_S^d$ |
|---------------|------------|-----------|--------------|
| n-heptane     | 20.30      | 10.3±0.8  | 19.97        |
| n-octane      | 21.80      | 21.1±0.6  | 20.36        |
| n-nonane      | 22.91      | 28.3±0.45 | 20.25        |
| n-decane      | 23.90      | 32.7±0.28 | 20.26        |
| n-undecane    | 24.70      | 34.9±0.43 | 20.46        |
| n-dodecane    | 25.08      | 36.5±0.26 | 20.40        |
| n-tridecane   | 25.38      | 37.8±0.31 | 20.33        |
| n-tetradecane | 25.60      | 39.4±0.33 | 20.11        |
| n-pentadecane | 25.80      | 40.6±0.48 | 19.96        |
| n-hexadecane  | 26.35      | 40.8±0.20 | 20.34        |
| average       |            |           | 20.24±0.19   |

표 2는 n-alkane족의 탄소수에 의해 표면 장력과 접촉각 값에 규칙적 변화가 있음을 보여주고 있으며, PTFE의 표면 자유에너지(평균)값을 구할 수 있다.

이상과 같이, 고분자 표면 자유에너지를 기초로 한 고분자 물성 연구에서 고분자 물질의 흡착, 젖음률, 부착 일과 같은 학문적인 접근으로부터 고분자 접착제, 킬레이트, 인쇄, 코팅, 도금, 촉매, 부식, 투과, 에피택시(epitaxy), 마모 및 마찰(wear and friction), 블렌드 및 합금(blend and alloy), 생체 및 복합재료 등과 같은 여러 가지 실제 응용분야에까지 그 현상을 좀 더 깊게 이해하는데 유용하다고 알려져 있다.

〈한국화학연구소 화학소재연구부 박수진〉

## 구 입 광 고

한국화학연구소에서 다음과 같이 연구인력을 모집하고자 합니다.

### 1. 응시자격

- 박사급연구원 : 박사학위 소지자, Post-Doc 이수자 우대
- 석사급연구원 : 석사학위 소지자(1970년 1월 1일 이후 출생자)
- 전문연구(병역특례) 요원 : 석·박사학위 소지자
- 기능직 : 전문대 졸업자(1970년 1월 1일 이후 출생자)

### 2. 전형방법

- 1차 : 서류심사
- 2차 : 면접(세미나) 시험

### 3. 접수처

(우)305-600 대전광역시 유성구 장동 100  
한국화학연구소 총무과(☎ 042-860-7796)