

열유도 상분리 고분자/올리고머계의 열역학적 연구

김 성 수

서 론

Polymer/회석제의 균일한 용융액을 냉각시킬 경우 열유도 상분리(thermally-induced phase separation, TIPS)가 일어난다. TIPS는 분리막의 제조 및 기타 고분자 가공에 많이 사용되고 있으나, 이에 관한 기초적인 연구가 다소 미흡한 상태이다.¹⁻³ Polymer와 회석제 간의 interaction은 phase diagram의 모양과 상분리 mechanism을 결정하는 데 가장 중요한 변수이며, 본 연구에서는 Flory의 상태방정식 이론을 사용하여 열역학적인 분석을 하였다. TIPS 공정에 사용되는 회석제들은 대부분 oligomer 형태이며, 종래의 Flory의 상태방정식을 polymer/oligomer system에 적합하도록 변형시켜 사용하여야 한다.⁴

Polymer와 oligomer 형태의 회석제 간에 상태방정식 변수들의 값이 차이가 많기 때문에 polymer/회석제 system에서는 일반 polymer blend system보다 free volume 효과가 크다.^{5,6} 따라서 기존의 Flory-Huggins 이론에 의하여는 정확한 분석이 어려워 상태방정식 이론을 사용하여야 한다. Model system으로 polypropylene(PP)과 회석제로서 n-alkane, n-fatty acid, n,n-bis (2-hydroxyethyl) tallowamine (TA) 등을 사용하는 경우 이들 회석제들은 aliphatic chain을 공통으로 갖고 있으며 chain 끝에 위치한 functional group만이 다르므로 각 functional group의 극성에 따른 enthalpy 효과가 차이가 나며, 동일

계 회석제의 chain length에 따라 free volume에 의한 entropy 효과도 변화한다.

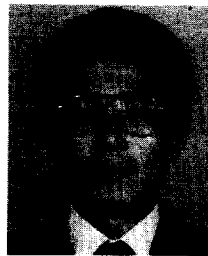
상태방정식

Flory의 상태방정식을 reduced parameter 형태로 표시하면 식 1과 같다.

$$(\tilde{P} \tilde{V})/\tilde{T} = \tilde{V}^{1/3}/(\tilde{V}^{1/3}-1) - 1/(\tilde{V} \tilde{T}) \quad (1)$$

식 1에서 \tilde{P} 는 reduced pressure, $\tilde{P} = P/P^*$; \tilde{V} 는 reduced volume, $\tilde{V} = V/V^*$; \tilde{T} 는 reduced temperature, $\tilde{T} = T/T^*$, 그리고 P^* , V^* , T^* 는 각각 characteristic pressure, volume, temperature를 나타낸다.⁷⁻⁹ 상태방정식으로부터 residual enthalpy (H^R)와 entropy (S^R)를 구하면 식 2와 3이 된다.

$$\Delta H_{mix} = H^R = (n_1 V_1^* + n_2 V_2^*) [\phi_1 P_1^* (\tilde{V}_1^{-1} - \tilde{V}^{-1}) + \phi_2 P_2^* (\tilde{V}_2^{-1} - \tilde{V}^{-1}) + \{(\phi_1 \theta_2 X_{12})/\tilde{V}\}] \quad (2)$$



김 성 수

1981 서울대 화공과

1983 KAIST 화공과

1983~

1986 KIST 연구원

1990 미국 Univ. of Texas at Austin 화공과

1990~ KIST 분리막 연구실

현재 선임연구원

Thermodynamics of Polymer/Oligomer System Undergoing Thermally-Induced Phase Separation

한국과학기술연구원 분리막연구실(Sung Soo Kim, Membrane Laboratory, Korea Institute of Science and Technology, P.O.Box 131, Cheongryang, Seoul 130-650, Korea)

$$S^R = -3(n_1 V_1^* + n_2 V_2^*) [\phi_1 (P_1^*/T_1^*) \ln \{(\tilde{V}_1^{1/3}-1)/(\tilde{V}^{1/3}-1)\} + \phi_2 (P_2^*/T_2^*) \ln \{(\tilde{V}_2^{1/3}-1)/(\tilde{V}^{1/3}-1)\}] \quad (3)$$

식 2와 3에서 n_i 는 mole 수, ϕ_i 는 부피분율, θ_i 는 면적분율, X_{12} 는 energy exchange parameter, 첨자 1은 oligomer를, 2는 polymer를 각각 나타낸다. 식 2와 3을 oligomer 혹은 polymer의 mole 수로 미분하여 partial molar residual enthalpy(\bar{H}_i^R)와 entropy(\bar{S}_i^R)를 구하면 아래와 같다.⁴

$$\bar{H}_1^R = P_1^* V_1^* [(\tilde{V}_1^{-1}-\tilde{V}^{-1}) + (\alpha T/\tilde{V})(\tilde{T}_1-\tilde{T})/\tilde{T}] + V_1^*(\theta_2^2 X_{12}/\tilde{V})(1+\alpha T) \quad (4)$$

$$\bar{H}_2^R = P_2^* V_2^* [(\tilde{V}_2^{-1}-\tilde{V}^{-1}) + (\alpha T/\tilde{V})(\tilde{T}_2-\tilde{T})/\tilde{T}] + V_2^*(\theta_2^2 \phi_1^2 X_{12}/\phi_2^2 \tilde{V})(1+\alpha T) \quad (5)$$

$$\bar{TS}_1^R = -P_1^* V_1^* [3\tilde{T}_1 \ln \{(\tilde{V}_1^{1/3}-1)/(\tilde{V}^{1/3}-1)\} - (\alpha T/\tilde{V})(\tilde{T}_1-\tilde{T})/\tilde{T}] + V_1^*(\alpha T \theta_2^2 X_{12}/\tilde{V}) \quad (6)$$

$$\bar{TS}_2^R = -P_2^* V_2^* [3\tilde{T}_2 \ln \{(\tilde{V}_2^{1/3}-1)/(\tilde{V}^{1/3}-1)\} - (\alpha T/\tilde{V})(\tilde{T}_2-\tilde{T})/\tilde{T}] + V_2^*(\alpha T \theta_2^2 \phi_1^2 X_{12}/\phi_2^2 \tilde{V}) \quad (7)$$

한편 Gibbs free energy of mixing을 polymer/oligomer system에 적용할 수 있도록 변형하면 식 8이 된다.^{4~6}

$$\Delta G/RT = n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 + \chi r_1 n_1 \phi_2 \quad (8)$$

χ 는 interaction parameter이며 r_i 는 polymer나 oligomer 한 분자당 차지하는 lattice의 갯수이다. 종래의 polymer/solvent system에 적용하던 식과 다른 점은 residual term (오른쪽 세번째 항)에 r_1 이 추가된 것인데, Scott의 reference volume이론을 도입하여 polymer repeat unit의 molar volume을 reference volume으로 하여 한 분자가 차지하는 lattice의 갯수를 계산하였다.^{4~6,10}

식 8의 residual term을 oligomer 혹은 polymer의 mole 수로 미분하면 residual chemical potential

equation이 얻어진다.

$$\Delta \mu_i^R/RT = \chi_{\mu i} r_i \phi_j^2 \quad (9)$$

$$= (\bar{H}_i^R - T \bar{S}_i^R)/RT \quad (10)$$

여기서 조성에 따른 interaction parameter의 변화를 고려하면, Sanchez의 분류에 따라 $\Delta G/RT$ (식8)의 χ 는 $\Delta \mu_i^R/RT$ (식9)에서 $\chi_{\mu i}$ 로 표시되어야 한다.¹¹

식 4부터 10까지를 이용하여 $\chi_{\mu 1}$ 과 $\chi_{\mu 2}$ 를 상태방정식 변수로 표시하면 아래와 같다.^{4~6}

$$\chi_{\mu 1} = (P_1^* V_1^*/RT r_1 \phi_2^2) [3\tilde{T}_1 \ln \{(\tilde{V}_1^{1/3}-1)/(\tilde{V}^{1/3}-1)\} + (\tilde{V}_1^{-1}-\tilde{V}^{-1})] + (V_1^*/RT r_1 \phi_2^2) (\theta_2^2 X_{12}/\tilde{V}) \quad (11)$$

$$\chi_{\mu 2} = (P_2^* V_2^*/RT r_2 \phi_1^2) [3\tilde{T}_2 \ln \{(\tilde{V}_2^{1/3}-1)/(\tilde{V}^{1/3}-1)\} + (\tilde{V}_2^{-1}-\tilde{V}^{-1})] + (V_2^*/RT r_2 \phi_1^2) (\theta_2^2 X_{12}/\tilde{V}) \quad (12)$$

Interaction parameter($\chi_{\mu i}$)는 Flory-Huggins 이론에 의한 enthalpic interaction parameter($\chi_{\mu ih}$)와 free volume 효과에 의한 entropic interaction parameter($\chi_{\mu is}$)로 나누어지며 각 contribution은 아래와 같이 정의된다.^{7,12}

$$\chi_{\mu i} = \chi_{\mu is} + \chi_{\mu ih} \quad (13)$$

$$\chi_{\mu ih} = \bar{H}_i^R/(RT r_i \phi_j^2) \quad (14)$$

$$\chi_{\mu is} = -\bar{TS}_i^R/(RT r_i \phi_j^2) \quad (15)$$

상분리의 열역학적 고찰

Polymer/oligomer system에 일어날 수 있는 상분리의 종류로는 polymer나 oligomer의 결정화에 의한 고체-액체 상분리와 열역학적 불안정성에서 오는 액체-액체 상분리의 두가지를 들 수 있다.^{3~6} 고체-액체 상분리는 용액상과 결정상의 polymer chemical potential 차이에 의한 결정화에 의하여 일어나며, 이로부터 얻어지는 용융점강하는 식 16으로 표시된다.^{4,5,13}

$$[(1/r_1-1/r_2) \phi_1 - 1/r_2 \ln \phi_2] - (1/T_m - 1/T_m^0) (\Delta H_{fu}/R) = \chi_{\mu 2} \phi_1^2 \quad (16)$$

여기서 T_m 과 T_m^0 은 각각 용액 및 순수 상태의 평형용융점을 나타낸다.

액체-액체 상분리는 아래와 같은 안정조건을 만족하지 못하는 용액의 열역학적 불안정성에서 기인한다.

$$\Delta G^1/RT < 0 \quad (17)$$

$$(\partial^2(\Delta G^1/RT)/\partial \phi_2^2)_{P,T} > 0 \quad (18)$$

여기서 $\Delta G^1/RT$ 는 mixture mole base인 $\Delta G/RT$ 를 전체 lattice의 갯수로 나누어준 것으로서 lattice당 $\Delta G/RT$ 를 나타낸다.⁶

Spinodal points(ϕ_{2s}' 및 ϕ_{2s}'')에서 $\Delta G^1/RT$ vs ϕ_2 plot은 변곡점을 가지면서 식 19를 만족한다.

$$(\partial^2(\Delta G^1/RT)/\partial \phi_2^2)_{P,T} = 0 \quad (19)$$

$\Delta G^1/RT$ vs ϕ_2 plot에 대한 공통접점으로서의 binodal points (ϕ_{2b}' 및 ϕ_{2b}'')에서는 식 20과 21을 만족한다.

$$\begin{aligned} \{\partial(\Delta G^1/RT)/\partial \phi_2\} \text{ at } \phi_{2b}' \\ = \{\partial(\Delta G^1/RT)/\partial \phi_2\} \text{ at } \phi_{2b}'' \end{aligned} \quad (20)$$

$$\begin{aligned} \{(\Delta G^1/RT) - (\partial(\Delta G^1/RT)/\partial \phi_2) \phi_2\} \text{ at } \phi_{2b}' \\ = \{(\Delta G^1/RT) - (\partial(\Delta G^1/RT)/\partial \phi_2) \phi_2\} \text{ at } \phi_{2b}'' \end{aligned} \quad (21)$$

Binodal point와 spinodal point는 식 22를 만족하는 critical point에서 만나게 되며 이 때의 조성과 interaction parameter 값을 각각 ϕ_{2c} 와 $\chi_{\mu 2c}$ 로 정의한다.

$$\partial(\Delta \mu_2^R/RT)/\partial \phi_2 = \partial^2(\Delta \mu_2^R/RT)/\partial \phi_2^2 = 0 \quad (22)$$

ϕ_{2c} 와 $\chi_{\mu 2c}$ 는 각 system의 성분의 분자 크기에 주로 영향을 받는 것으로서 특히 $\chi_{\mu 2c}$ 는 system의 열역학적 안정성을 판정하는데 매우 중요한 변수이다.⁶

식 17에서 22까지를 상태방정식 변수로 표시하면 다음과 같다.

$$\Delta G^1/RT = (-T \Delta S^Cl - T S^Ri + H^Ri)/RT \quad (23)$$

여기서 ΔS^Cl , S^Ri , 및 H^Ri 는 각각 lattice당 combinatorial entropy, residual entropy, residual enthalpy를 나타내며 다음과 같이 정의된다.⁶

$$\Delta S^Cl = (\phi_1/r_1) \ln \phi_1 + (\phi_2/r_2) \ln \phi_2 \quad (24)$$

$$\begin{aligned} S^Ri = & -3(V_2^*/r_2)[\phi_1(P_1^*/T_1^*) \\ & \ln \{(\tilde{V}_1^{1/3}-1)/(\tilde{V}^{1/3}-1)\} \\ & + \phi_2(P_2^*/T_2^*) \ln \{(\tilde{V}_2^{1/3}-1)/(\tilde{V}^{1/3}-1)\}] \end{aligned} \quad (25)$$

$$\begin{aligned} H^Ri = & (V_2^*/r_2)[\phi_1 P_1^*(\tilde{V}_1^{-1}-\tilde{V}^{-1}) \\ & + \phi_2 P_2^*(\tilde{V}_2^{-1}-\tilde{V}^{-1}) \\ & + \{(\phi_1 \theta_2) (X_{12}/\tilde{V})\}] \end{aligned} \quad (26)$$

$\partial(\Delta G^1/RT)/\partial \phi_2$ 는 $\chi_{\mu 2}$ 의 정의(식 12)를 이용하여 간단히 표시하면 식 27이 된다.⁶

$$\begin{aligned} \partial(\Delta G^1/RT)/\partial \phi_2 = & -\ln \phi_1/r_1 + \ln \phi_2/r_2 \\ & + (1/r_2 - 1/r_1) + \chi_{\mu 2}(\phi_1 - \phi_2) \end{aligned} \quad (27)$$

$\chi_{\mu 2}$ 가 조성에 따라 변하는 경우 $\partial^2(\Delta G^1/RT)/\partial \phi_2^2$ 는 아래와 같이 얻어진다.⁶

$$\begin{aligned} \partial^2(\Delta G^1/RT)/\partial \phi_2^2 = & 1/(r_1 \phi_1) + 1/(r_2 \phi_2) \\ & - 2 \chi_{\mu 2} + (\phi_1 - \phi_2) \partial \chi_{\mu 2}/\partial \phi_2 \end{aligned} \quad (28)$$

식 29에서부터 33까지를 식 28에 대입하여 $\partial^2(\Delta G^1/RT)/\partial \phi_2^2$ 를 계산할 수 있다.^{6,14,15}

$$\begin{aligned} \partial \chi_{\mu 2}/\partial \phi_2 = & \{[\partial(\Delta \mu_2^R/RT)/\partial \phi_2] \\ & + 2 r_2 \phi_1 \chi_{\mu 2}\}/r_2 \phi_1^2 \end{aligned} \quad (29)$$

$$\begin{aligned} \partial(\Delta \mu_2^R/RT)/\partial \phi_2 = & (P_2^* V_2^*/RT_2^*) \\ & \{- (\partial \tilde{V}/\partial \phi_2)/(\tilde{V} - \tilde{V}^{2/3})\} \\ & + \{P_2^* V_2^*(\partial \tilde{V}/\partial \phi_2)/RT \tilde{V}^2\} \\ & - \{(2V_2^*/RT)(X_{12}/\tilde{V})(\theta_2/\phi_2)^3 \phi_1\} \\ & - \{V_2^* X_{12}(\partial \tilde{V}/\partial \phi_2)(\theta_2^2/RT \tilde{V}^2)(\phi_1/\phi_2)^2\} \end{aligned} \quad (30)$$

$$\begin{aligned} (\partial \tilde{V}/\partial \phi_2) = & [\partial \tilde{P}/\partial \phi_2 - \{(\tilde{P} + 1/\tilde{V}^2)/\tilde{T}\}(\partial \tilde{T}/\partial \phi_2)] \\ & /[(2/\tilde{V}^3) - \{\tilde{T}(\tilde{V}^{1/3} - 2/3)\} \\ & / \{\tilde{V}^{5/3}(\tilde{V}^{1/3} - 1)^2\}] \end{aligned} \quad (31)$$

$$(\partial \tilde{P} / \partial \phi_2) = P / P^*{}^2 [P_1^* - P_2^* - X_{12} \theta_2 \{1 - (\theta_1 / \phi_2)\}] \quad (32)$$

$$(\partial \tilde{T} / \partial \phi_2) = \{ \tilde{T} (\partial \tilde{P} / \partial \phi_2) / \tilde{P} \} + \{ (P_2^* \tilde{T}_2 - P_1^* \tilde{T}_1) / P^* \} \quad (33)$$

상태방정식 변수

상태방정식에 사용되는 여러 변수 중에서 중요한 것들로 \tilde{V} , V^* , \tilde{T} , T^* , \tilde{P} , P^* , X_{12} 등을 들 수 있다. \tilde{V} , V^* , \tilde{T} , T^* 는 volume expansion data로부터 정해지는데, 문헌에 나와있는 data를 직접 사용하던가 그렇지 못한 경우에는 density meter를 사용하여 직접 측정할 수 있다. 이 때 data를 직접 regression 하는 것보다는 reference temperature를 정하고 상태방정식 자체를 이용하여 다른 온도에서의 값을 정하는 것이 훨씬 정확한 결과를 얻을 수 있다.⁴ \tilde{P} 와 P^* 는 각 온도 별 증기압을 측정하여 cohesive energy density를 계산하여 결정할 수 있다.^{4, 12, 16}

X_{12} 는 순수한 enthalpic interaction parameter로서 현재 polymer blend 분야의 연구에서는 저분자량의 analogue molecule (주로 monomer)들의 heat of mixing을 측정하여 식 2로부터 계산하고 있다.^{14, 15, 17} 그러나 analogue molecule들 간의 chain end 효

과가 실제 polymer system에서는 훨씬 작기 때문에 이에 의한 오차의 보정이 요구된다.⁴ 여러 분자량의 동일계통의 analogue molecule들을 사용하여 heat of mixing을 측정하여 각각의 X_{12} 값들을 구한 후 이들을 polymer system으로 extrapolation하면 polymer system에서의 X_{12} 값을 구할 수 있다.⁴ Fig. 1에 보인 바와 같이 PP/TA system의 경우 PP의 analogue molecule로서 여러 분자량의 n-alkane을 사용하여 extrapolation함으로써 X_{12} 값을 결정하여 사용하였다.

Interaction Parameter의 실험적 측정

Interaction parameter는 용융점 강하 및 cloud point를 측정함으로써 실험적으로 결정할 수 있다. 여러 조성 별로 용융점을 결정하기 위하여 differential scanning calorimetry(DSC)가 이용되며 여러 온도에서 결정화된 sample들의 용융점들을 Hoffman-Weeks plot으로 extrapolation함으로써 평형용융점을 구한다.¹⁸ 식 16을 이용하여 평형용융점에서의 χ_{12} 를 구할 수 있다. Thermo-optical microscope를 사용하여 액체-액체 상분리점으로 cloud point를 측정하여 이를 binodal point로 간주하면 식 20과 21을 사용하여 χ_{12} 를 계산할 수 있다.^{2, 3, 6} 이와 같이 실험적으로 얻어진 interaction parameter와 phase diagram을 상태방정식을 이용하여 예측한 결과와 비교하였다.

상태방정식에 의한 Interaction Parameter계산

식 11과 12에 상태방정식 변수를 대입하여 interaction parameter를 계산하였다. Fig. 2부터 4에서 보인 바와 같이 PP/n-alkane system에서는 계산치와 실험치가 거의 일치하였고, PP/n-fatty acid와 PP/TA system에서는 계산치와 실험치 간에 다소 차이가 있다. 이는 X_{12} parameter를 정하기 위하여 extrapolation을 할 때 오차가 파생되었기 때문이라고 사료된다. 그러나 chain end 효과를 전혀 고려하지 않은 경우의 오차에 비하면 extrapolation 오차는 무시될 정도로 작음으로 chain end 효과의 고려가 매우 중요함을 알 수 있다. 또한 본 계산에서 사용된 X_{12} parameter가 온도에 따라 변하지 않는다는 가정

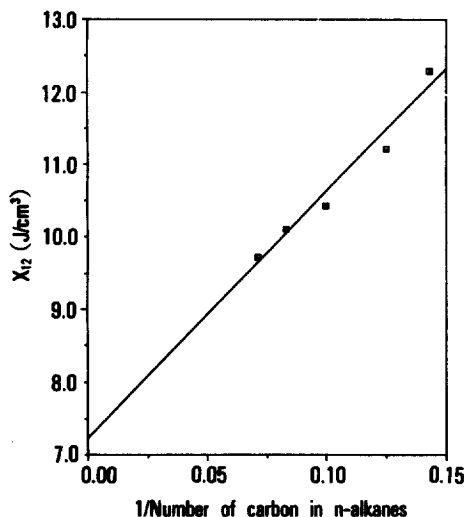


Fig. 1. Extrapolation plot for determination X_{12} parameter of PP/PA system.

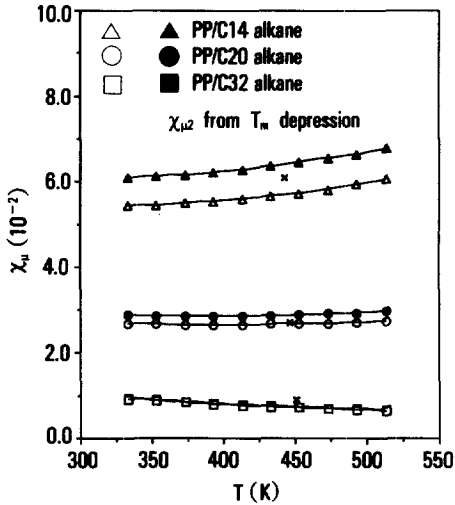


Fig. 2. Temperature dependences of interaction parameters of PP/n-alkane systems at volume fraction of PP=0.5, and comparison with experimental data from T_m depression (open ; $\chi_{\mu 1}$, solid ; $\chi_{\mu 2}$).

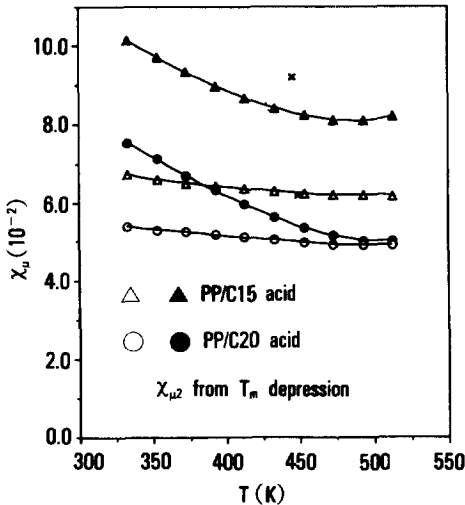


Fig. 3. Temperature dependences of interaction parameters of PP/n-fatty acids systems at volume fraction of PP=0.5, and comparison with experimental data from T_m depression (open ; $\chi_{\mu 1}$, solid ; $\chi_{\mu 2}$).

은 PP/TA system과 같이 수소결합력이 큰 성분계에서는 특히 고온에서의 수소결합력 변화에 의한 영향을 보정해야한다.^{6, 19, 20}

각 system별 $\chi_{\mu 2}$ 값들을 비교하기 위하여 critical

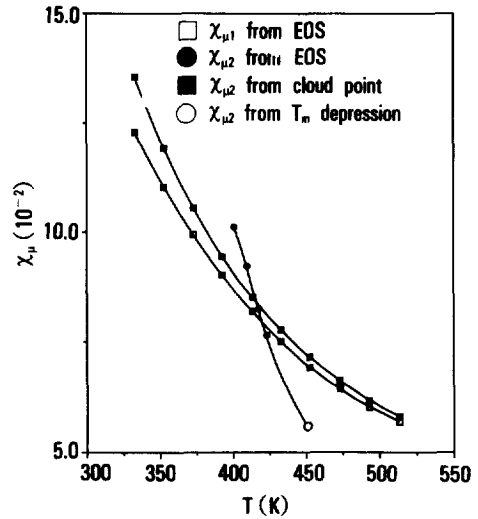


Fig. 4. Temperature dependences of interaction parameters of PP/TA systems at volume fraction of PP=0.5, and comparison with experimental data from T_m depression and cloud point (open ; $\chi_{\mu 1}$, solid ; $\chi_{\mu 2}$).

interaction parameter($\chi_{\mu 2c}$) 값을 각 system별로 구해야한다. $\chi_{\mu 2}$ 가 $\chi_{\mu 2c}$ 보다 커지면 system은 불안정하게 되므로 서로 다른 system의 $\chi_{\mu 2}$ 값을 직접 비교하는 것보다는 $\chi_{\mu 2}$ 와 $\chi_{\mu 2c}$ 의 비를 비교하는 것이 system miscibility의 정확한 판단 기준이 된다.^{5, 6}

Fig. 5부터 7에서 보인 바와 같이 각 system별로 enthalpic 및 entropic contribution을 비교하여 보면, PP/n-alkane system의 경우 enthalpic 효과는 매우 작고 희석제의 polarity가 증가하는 n-fatty acid, TA의 순서로 enthalpic 효과가 증가함을 알 수 있다. 특히 PP/TA system의 경우 420°C 부근에서 UCST가 나타남을 알 수 있다.⁶ 각 희석제 모두가 functional group 외에는 그 구조나 분자 크기가 거의 같으므로 free volume 효과에 의한 entropic contribution은 세 system 모두 거의 비슷하게 나타나고 있다. 특히 nonpolar한 n-alkane의 경우 entropic contribution이 enthalpic contribution보다 훨씬 크게 나타나서 polymer/oligomer system의 경우 상태 방정식에 의한 분석이 종래의 Flory-Huggins 이론에 의한 분석보다 정확함을 알 수 있다. 한편 동일계 희석제 내에서 chain length에 따른 free volume 효

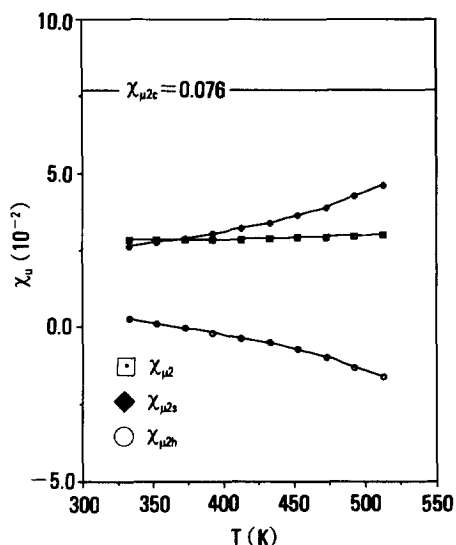


Fig. 5. Temperature dependence of enthalpic and entropic interaction parameter of PP/C 20 alkane system at its critical composition (volum fraction of PP=0.076).

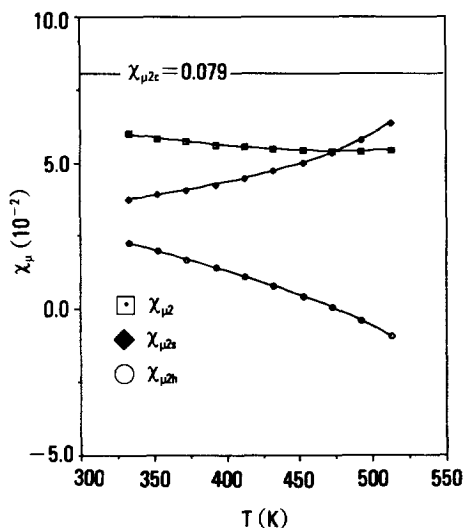


Fig. 6. Temperature dependence of enthalpic and entropic interaction parameter of PP/C 20 acid system at its critical composition (volum fraction of PP=0.079).

과의 변화를 보기 위하여 C14 alkane, C20 alkane 및 C32 alkane 등의 n-alkane들을 사용하여 비교한 결과 Fig. 8에서 보는 바와 같이 chain length가 감

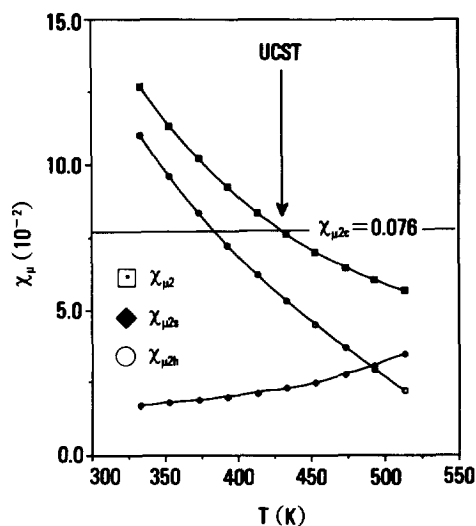


Fig. 7. Temperature dependence of enthalpic and entropic interaction parameter of PP/TA system at its critical composition (volume fraction of PP=0.076).

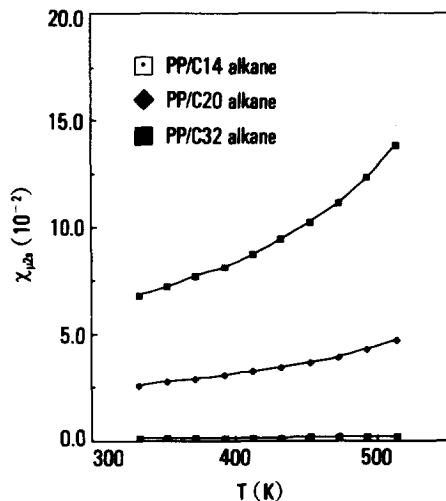


Fig. 8. Variation of entropic interaction parameter for PP/n-alkane systems by changing the chain length of diluent at its critical composition.

소함에 따라 free volume 효과는 증가하였다. Enthalpic interaction 효과는 각 희석제별로 거의 차이 없이 매우 작게 나타났다.⁶

Phase Diagram 예측

상태방정식을 사용하여 각 system 별로 phase

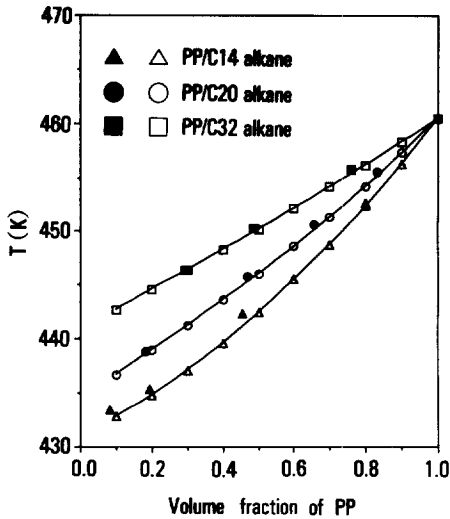


Fig. 9. Comparison of phase diagrams of PP/n-alkane systems estimated by equation of state with experimentally determined ones (open ; estimated by equation of state, solid ; experimentally determined).

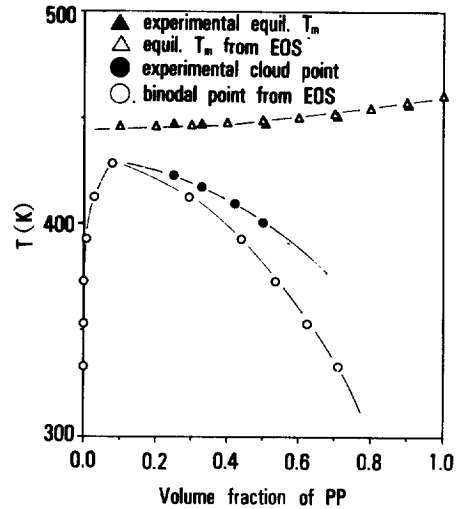


Fig. 11. Comparison of phase diagrams of PP/TA systems estimated by equation of state with experimentally determined one (open ; estimated by equation of state, solid ; experimentally determined).

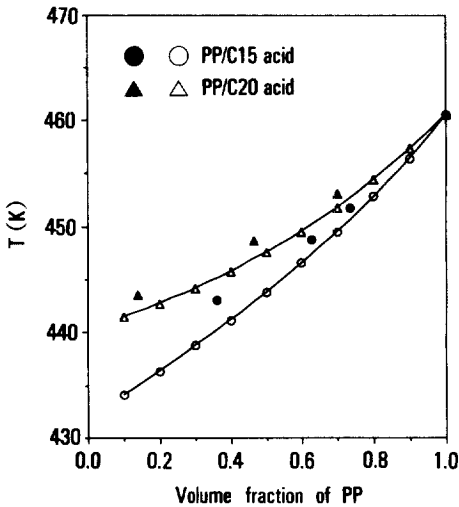


Fig. 10. Comparison of phase diagrams of PP/n-fatty acid systems estimated by equation of state with experimentally determined ones (open ; estimated by equation of state, solid ; experimentally determined).

diagram을 계산하여, 실험적으로 구한 결과와 Fig. 9부터 11에서 비교하였다. PP/n-alkane system의 경우 계산치와 실험결과가 거의 오차없이 일치하였

고 PP/n-fatty acid system의 경우 계산치가 실험치보다 다소 작게 나왔는데 이는 X_{12} parameter를 정하기 위하여 extrapolation하는 과정에서 오차가 발생되어 실제보다 X_{12} 값이 작게 나타난 것으로 사료된다.⁴⁻⁶ 정확한 X_{12} 값을 사용하였다면 실험에서 지적된 바와 같은 저온부에서의 불안정한 지역의 예측도 가능하다.³ PP/TA system의 경우도 대체적으로 실험결과와 잘 들어 맞음이 확인되었다. 특히 sample의 조성이 critical composition보다 작은 경우에 sample의 integrity가 문제가 되어 cloud point를 측정할 수 없다는 제약은 상태방정식을 이용한 계산으로써 극복할 수 있음을 보여 주었다. 또한 실험적으로 monotectic point 이상에서는 cloudpoint를 그 이하에서는 용융점 강하를 측정할 수 없으나 상태방정식을 이용하여 extended phase diagram을 얻을 수 있다.

결 론

상태방정식을 이용한 polymer/oligomer system의 열역학적 분석 결과를 용융점 강하 및 cloud point

측정 등의 실험 결과와 비교하여 그 타당성을 규명하였다. 상태방정식 변수를 결정하는 데 있어서 reduced 및 characteristic parameter들을 종래의 방법보다 간단히 결정할 수 있는 방법을 제시하였고, X_{12} parameter를 결정하는 데 있어서는 analogue system에서 얻어진 결과를 polymer system에 extrapolation하여 chain end 효과에 의한 오차를 배제하였다. 회석제의 functional group의 polarity 증가에 따라 PP와의 interaction parameter가 증가하여 UCST behavior를 보였으며, 회석제의 chain length의 감소에 따라 free volume 효과가 증가하였다. Polymer/oligomer system에서는 free volume 효과가 매우 커서 상태방정식에 의하여 이를 고려하여야만 정확한 결과를 얻을 수 있다. 상태방정식을 이용하여 각 system 별로 온도 및 조성의 변화에 따른 interaction parameter의 변화를 추적하였고, 실험적으로 측정이 어려운 지역에 대한 phase diagram도 예측하였다.

참 고 문 헌

1. D. R. Lloyd, K. E. Kinzer, and H. S. Tseng, *J. Membrane Sci.*, **52**, 239 (1990).
2. D. R. Lloyd, S. S. Kim, and K. E. Kinzer, *J. Membrane Sci.*, in press (1991).
3. S. S. Kim and D. R. Lloyd, *J. Membrane Sci.*, in press (1991).
4. S. S. Kim and D. R. Lloyd, *Polymer*, in press (1991).
5. S. S. Kim and D. R. Lloyd, *Polymer*, in press (1991).
6. S. S. Kim and D. R. Lloyd, *Polymer*, in press (1991).
7. B. E. Eichinger and P. J. Flory, *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 2035-2052, 2053-2060, 2961-2065, and 2066-2072 (1968).
8. P. J. Flory, R. A. Orowoll, and A. Vrij, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 3507 (1964).
9. P. J. Flory, *Discuss. Faraday Soc.*, **49**, 7 (1970).
10. R. L. Scott, *J. Chem. Phys.*, **17**, 279 (1949).
11. I. C. Sanchez, *Polymer*, **30**, 471 (1989).
12. I. C. Sanchez, *Macromolecules*, **11**, 1145 (1978).
13. P. J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry", Cornell Univ. Press, Ithaca, pp 507-576 (1965).
14. S. Rostami D. J. Walsh, *Polymer*, **17**, 315 (1984).
15. C. K. Sham and D. J. Walsh, *Polymer*, **28**, 804 (1987).
16. G. Allen, G. Gee, and G. J. Wilson, *Polymer*, **1**, 456 (1960).
17. L. P. McMaster, *Macromolecules*, **6**, 760 (1973).
18. J. D. Hoffman and J. J. Weeks, *J. Res. Natl. Bur. Stand. U. S.*, **66**, 13 (1962).
19. P. C. Painter, Y. Park, and M. M. Coleman, *Macromolecules*, **22**, 580 (1989).
20. P. C. Painter, Y. Park, and M. M. Coleman, *Macromolecules*, **22**, 586 (1989).