

연속열역학을 이용한 랜덤공중합체 용액의 상분리

Phase Separations in Random Copolymer Solutions by Continuous Thermodynamics

서 신 호* 김 기 창** 이 광 래**
Sheo, Shin-Ho Kim, Ki-Chang Lee, Kwang-Rae

ABSTRACT

In this work continuous thermodynamics was adopted for describing the influence of copolymer polydispersity on phase separations in random copolymer solutions. Continuous thermodynamic frameworks were formulated using the Flory-Huggin's excess Gibbs free energy model in which the concentration- and temperature- dependent terms of interaction parameter χ were modified. Cloud-point curves and coexistence curves of poly(ethylene-vinylacetate)/methylacetate solutions and poly(ethylene-vinylacetate)/ethylacetate solutions were measured, and experimental data were fitted with theoretical relations formulated in this work. Calculated cloud-point curves were more good agreeable with experimental data than the modified Flory-Huggin's relations. Coexistence curves which were evaluated by using parameters of χ estimated from experimental cloud-point curves, were found to coincide with experimental data.

키워드 : 공중합체용액, 상분리, 연속열역학, 다분산성

Keywords : Copolymer solution, Phase separation, Continuous thermodynamics, Polydispersity

1. 서 론

어느 특정온도에서 단일상을 이루고 있는 고분자용액은 온도변화에 따라 두개의 상으로 분리되며 이러한 상분리 현상은 고분자 물질의 분획, 분리 및 정제 등과 같은 공정에 응용됨은 물론 고분자 용액의 열역학적 성질을 규명하는 데도 중요시 된다. 합성 고분자는 각 분자의 분자량(또는 분자사슬의 크기)이 각기 다르며 또한 공중합체는 분자량 이외에 모노머의 조성도 각기 다른 다분산성(polydisperse)을

갖는다. 이와 같이 분자의 크기 및 화학적조성이 각기 다른 다분산성을 갖는 분자들로 이루어지는 용액의 상분리 현상은 단분산성(mono-disperse)을 갖는 저분자의 용액에 비하여 매우 복잡한 상거동을 보인다[1,2]. 즉 저분자 용질의 용액에서는 상분리에 의하여 공존하는 두상은 동일한 cloud-point curve에 존재하고 용액의 임계점은 cloud-point curve의 극대 및 극소점이 된다. 그러나 고분자 용액에서는 공존하는 두상간의 상평형 관계인 binodal curve는 용질인 고분자의 다분산성 때문에 cloud-point curve와 shadow curve로 구분되고 용액의 임계점은 cloud-point curve와 shadow curve의 교점이 된다. 이러한 특성을 갖는 고분자용액의 상분리에서 bino-

* 삼화유업, 원주시 강원도

** 강원대학교 공과대학 화학공학과 교수

dal curve, spinodal curve 및 임계점 등을 계산하기 위하여는 고분자의 다분산성을 고려할 수 있는 열역학적인 관계의 도입이 필요하다.

고분자 용액에 대한 Flory-Huggins의 격자이론에서는 고분자를 분자의 크기 및 화학적 조성(공중합체 경우)이 일정한 단분산성 분자로 가정하였다. 그러나 고분자의 다분산성 측면에서 보면 고분자는 성분의 수가 무수히 많은 다성분계 이므로 Flory-Huggins 식을 고분자 용액의 상분리에 적용하기는 어렵다[3]. 따라서 많은 연구자들이 Flory-Huggins식을 확장하여 고분자의 다분산성을 고려한 상평형 관계를 얻기 위한 연구를 수행하였다[4-6]. 이와 같은 연구를 살펴보면, Koningsveld[4,5], Smith[6] 등은 상분리의 분배계수를 분자사슬 길이의 함수로 정의하고 분자량 분포함수를 이용하여 분배계수에 관한 식을 얻고 이로부터 cloud-point curve 및 shadow curve를 계산하는 방법을 제시하였다. 그러나 이들의 연구는 다성분 용액계에 근거하였기 때문에 상평형 관계식이 무수히 많아 이들의 이론식으로 상평형을 계산하는 데 많은 문제점이 있다.

한편 Ratzsch 와 Kehlen 등[7-9], Hu 등[10]은 고분자의 다분산성을 고려하기 위하여 분자의 다분산성을 나타내는 변수의 분포함수를 도입하는 연속열역학적 방법으로 고분자 용액 및 고분자 혼합물의 상평형 관계를 해석하였다. 연속열역학에서는 고분자가 다분산성을 갖게되는 변수 즉, 분자사슬의 크기(segment의 수) 및 공중합체에서는 모노머의 비율 등과 같은 변수의 분포함수를 도입하여 화학퍼텐셜을 정의하므로 상평형 관계식이 간편해지고 상평형계산 속도도 빠른 이점이 있어, 최근에는 고분자 용액 및 혼합물의 상분리에 연속열역학적 방법이 많이 응용되고 있다.

본 연구에서는 랜덤 공중합체 용액의 상분리 현상을 연속열역학으로 해석하여 보고자 하였다. 공중합체의 다분산성은 분자사슬의 크기 및 모노머 비율 등 두변수의 분포에 기인되므로 이 두변수의 분포를 묘사할 수 있는 분포함수를 도입하여 공중합체 용액의 상평형에 대한 연속열역학적 관계식을 얻었다. 본 연구의 연속열역학적 관계에서는 Ratzsch[11]가 발표한 바 있는 과잉 Gibbs 자유에너지 모델에서 농도 및 온도의존성을 수정하여 새로운 모델을 정의하고, 이로부터 상평형 관계식을 얻었다. 또한 본 연구의 이론적 관계의 타당성을 검토하기 위하여 공중합체인 poly(ethylene-co-vinylacetate)의 methylacetate 및 ethylacetate 용액계의 cloud-point curves 및

coexistence curves를 실험적으로 얻고, 실험결과를 본 연구의 이론식에 적용하여 보았다.

2. 이론적 배경

단일고분자(homopolymer)의 다분산성은 분자사슬 크기(즉 segment의 수)의 분포에 의하여 기인되나 랜덤 공중합체에서는 분자사슬 크기(즉 segment의 수)의 분포 이외에 분자에 존재하는 각 모노머 비율의 분포에 의하여도 다분산성이 기인 된다. 따라서 공중합체에 존재하는 각 모노머를 α, β 라 하고 각 모노머의 segment 수를 r_α, r_β 라 하면, 랜덤 공중합체의 다분산성을 나타내는 이들 두개의 변수 즉, 분자의 segment수 r 및 모노머의 비율 Y 는 다음과 같이 정의될 수 있으며

$$r = r_\alpha + r_\beta, \quad Y = \frac{r_\alpha}{r} \quad (1)$$

다음 조건을 만족하는 변수 r, Y 의 분포함수 $W(r, Y)$ 에 의하여

$$\int_0^\infty \int_0^1 W(r, Y) dY dr = 1 \quad (2)$$

랜덤공중합체의 다분산성을 고려할 수 있다. 이와 같이 랜덤 공중합체의 다분산성을 묘사할 수 있는 분포함수 $W(r, Y)$ 를 도입하면, 공중합체 용액에서 용매 및 공중합체 각 분자의 화학퍼텐셜은 고분자용액의 격자이론에 근거한 연속열역학적 관계에 의하여 다음과 같이 정의 된다[11].

$$\mu_A = \mu_A^\circ + RT \left[\ln(1 - \phi_B) + \left(1 - \frac{r_A}{r}\right) + r_A \ln \tilde{\gamma}_A \right] \quad (3)$$

$$\mu_B(r, Y) = \mu_B^\circ(r, Y) + RT \left[\ln \phi_B W(r, Y) + \left(1 - \frac{r}{r}\right) + r \ln \tilde{\gamma}_B(r, Y) \right] \quad (4)$$

이때 ϕ_B 는 용액내에서 공중합체 segment의 분율이며 $\tilde{\gamma}$ 은 공중합체 용액의 분자당 평균 segment의 수로 아래와 같은 관계를 갖는다.

$$\frac{1}{r} = \frac{1 - \phi_B}{r_A} + \frac{\phi_B}{r_B} \quad (5)$$

$$\frac{1}{r_B} = \int_0^\infty \int_0^1 \frac{W(r, Y)}{r} dY dr \quad (6)$$

또한 $\tilde{\gamma}_A$, $\tilde{\gamma}_B(r, Y)$ 은 용매 및 공중합체 각 분자의 segment의 활동도계수로 과잉 Gibbs 자유에너지의 관계식으로 부터 얻어진다. 고분자용액의 연속열역학에서는 용액의 segment 몰당 과잉 Gibbs 자유에너지 \tilde{G}^E 는 단일고분자 용액의 경우 고분자 사슬 크기의 분포에 독립적이라 가정할 수 있으나, 공중합체 용액에서는 \tilde{G}^E 는 모노머의 비율의 분포에 의한 다분산성에 영향을 받는 것으로 Ratzsch 등이 보고한 바 있다[11]. 이들의 연구에서는 Barker의 격자모델에 의하여 segment 몰당 과잉 Gibbs 자유에너지를 공중합체에 존재하는 모노모 비율 Y 의 평균값인 \bar{Y} 의 함수형태로 다음과 같이 정의하였다.

$$\frac{\tilde{G}^E}{RT} = \chi \phi_B(1 - \phi_B) \quad (8)$$

$$\chi = \frac{a}{T} (1 + b_1 \bar{Y} + b_2 \bar{Y}^2) \quad (9)$$

$$\bar{Y} = \int_0^\infty \int_0^1 YW(r, Y)dY dr \quad (10)$$

이때 식(9)의 χ 는 용매 및 공중합체 각 분자 segment 간의 상호 작용 파라미터이며 위와 같은 χ 의 관계에서 보면 모노머 비율의 의존성은 고려 되었으나 용액농도의 의존성은 고려 되지 못하였다. 일반적으로 고분자 혼합물에서 상호작용 파라미터 χ 는 온도 및 용액농도의 함수이며, 또한 온도 의존성도 위의 (9)식과 같이 Flory-Huggins 파라미터 에서와 같은 a/T 형태로는 다양한 형태의 상분리 현상(즉 UCST, LCST 및 Closed loop 등)을 해석할 수 없다고 알려져 있다. 최근 Qian 등은 고분자가 단분산성을 갖는다고 가정되는 기존의 Flory-Huggins 이론식으로 부터 고분자 용액의 상평형 관계를 해석하기 위하여 상호작용 파라미터 χ 의 온도 및 농도의 의존성을 검토한 바 있다[12].

본 연구에서는 위와 같은 Ratzsch 및 Qian 등의 연구결과를 토대로 공중합체 용액에서 상호작용 파라미터 χ 는 모노머의 평균비율 \bar{Y} 는 물론 용액의 조성 및 온도에도 영향을 받는다고 가정하여 식(9)의 관계를 다음과 같이 수정하였다.

$$\chi = D(T) C(\phi_B) (1 + b_1 \bar{Y} + b_2 \bar{Y}^2) \quad (11)$$

$$D(T) = d_0 + \frac{d_1}{T} \quad (12)$$

$$C(\phi_B) = 1 + c_1 \phi_B + c_2 \phi_B^2 \quad (13)$$

따라서 위의 (8),(11)-(13)식 에 의한 \tilde{G}^E 관계로 부터 용매 및 공중합체 각 분자의 segment의 활동도계수 $\tilde{\gamma}_A$, $\tilde{\gamma}_B(r, Y)$ 는 다음과 같이 얻어진다.

$$\ln \tilde{\gamma}_A = D(T) \phi_B^2 [1 - c_1 + 2(c_1 - c_2) \phi_B + 3c_2 \phi_B^2] (1 + b_1 \bar{Y} + b_2 \bar{Y}^2) \quad (14)$$

$$\ln \tilde{\gamma}_B(r, Y) = D(T) [(1 - \phi_B)^2 (1 + 2c_1 \phi_B + 3c_2 \phi_B^2) (1 + b_1 \bar{Y} + b_2 \bar{Y}^2) + (1 + c_1 \phi_B + c_2 \phi_B^2) (1 - \phi_B) (b_1 + 2b_2 \bar{Y}) (Y - \bar{Y})] \quad (15)$$

따라서 공중합체 용액에서 용매 및 공중합체의 화학 포텐셜 $\mu_A, \mu_B(r, Y)$ 는 식(3),(4) 및 식(14),(15)에 의하여 정의 된다.

2.1 상평형 및 Cloud-point curve의 관계식

균질한 공중합체용액('상)이 온도변화에 따라 상이 분리되어 새로운 상("상)이 생성되면 두상 간에는 상평형 관계가 성립한다. 따라서 공중합체가 다분산성을 갖는다고 가정되는 경우는 두상간에는 아래와 같은 평형조건이 만족하여야 하므로

$$\Delta \mu_A' = \Delta \mu_A'' \quad (16)$$

$$\Delta \mu_B'(r, Y) = \Delta \mu_B''(r, Y) \quad (17)$$

식(3),(4)와, 식(14),(15)의 관계로 부터 다음과 같은 상평형 관계를 얻을 수 있다. 즉 용매에 대하여는

$$1 - \phi_B'' = (1 - \phi_B') \exp(r_A \rho_A) \quad (18)$$

$$\rho_A = -\frac{\phi_B'' - \phi_B'}{r_A} + \frac{\phi_B''}{r_B} - \frac{\phi_B'}{r_B} - \ln \tilde{\gamma}_A'' + \ln \tilde{\gamma}_A' \quad (19)$$

와 같은 관계가 성립하며, 또한 공중합체에 대하여는

$$W''(r, Y) = \frac{\phi_B'}{\phi_B} W'(r, Y) \exp(r \rho_B) \quad (20)$$

$$\rho_B = -\frac{\varphi_B'' - \varphi_B'}{r_0} + \frac{\varphi_B''}{r_B} - \frac{\varphi_B'}{r_B} - \ln \tilde{\gamma}_B''(r, Y) + \ln \tilde{\gamma}_B'(r, Y) \quad (21)$$

관계가 성립되고 위의 식(20)은 다시 다음과 같이 변형된다.

$$\varphi_B'' = \int_0^\infty \int_0^1 \varphi_B' W(r, Y) \exp(r \rho_B) dY dr \quad (22)$$

이때 상분리에 의하여 생성되는 새로운 상("상)에서 공중합체의 평균 segment의 수 \bar{r}_B'' 및 모노머의 평균비율 \bar{Y}'' 는 상평형을 이루고 있는 균질상에서의 분포함수 $W(r, Y)$ 와 다음과 같은 관계를 갖는다.

$$\frac{1}{\bar{r}_B''} = \frac{\varphi_B'}{\varphi_B} \int_0^\infty \int_0^1 \frac{W(r, Y) \exp(r \rho_B)}{r} dY dr \quad (23)$$

$$\bar{Y}'' = \frac{\varphi_B'}{\varphi_B} \int_0^\infty \int_0^1 Y W(r, Y) \exp(r \rho_B) dY dr \quad (24)$$

위의 식(18) 및 식(22)-(24)과 같은 4개의 상평형 관계는 공중합체 용액의 cloud-point curve의 관계식이 된다. 이 4개식의 관계에서 보면 segment간의 상호작용 파라미터 χ 의 온도 및 조성의 의존성에 관한 식(12)-(13)관계와 공중체의 다분산성에 관한 분포함수

$W(r, Y)$ 를 정의 할수 있으면 균질상 용액의 임의 농도(φ_B')조건에서, 상분리가 일어나는 온도 T , 상분리에 의하여 생성된 상("상)의 조성 φ_B'' , 및 \bar{r}_B'' , \bar{Y}'' 등 4개의 변수는 이 4개의 상평형 관계식의 해에 의하여 얻을 수 있다. 따라서 cloud-point curve(T vs. φ_B')와 shadow curve(T vs. φ_B'') 관계를 얻을 수 있다.

본 연구에서는 위와 같은 연속열역학적 관계에서 랜덤 공중합체의 다분산성 즉 segment의 수 r 및 모노머의 비율 Y 의 분포를 고려하기 위하여 분포함수 $W(r, Y)$ 를 아래와 같은 Stockmayer식[13]으로 가정하였다.

$$W(r, Y) = \left[\frac{\alpha(k)}{r_B} \left(\frac{r}{r_B} \right)^k \exp\left(-k \frac{r}{r_B}\right) \right] \cdot \left[\sqrt{\frac{r}{2\pi\epsilon}} \exp\left(-r \frac{(Y-\bar{Y})^2}{2\epsilon}\right) \right] \quad (25)$$

이때 $\alpha(k)$ 는 $k^{k+1}/\Gamma(k)$ 의 관계를 갖으며, k 및 ϵ 는 분포함수의 특성 파라미터이다.

2.2 Coexistence curve의 관계식

농도 φ_B^F 인 공중합체 용액이 온도 T 에서 두개의 상으로 분리되어 평형을 이루면, 공중합체의 다분산성을 고려한 연속열역학적 관계에서는 식(16),(17)과 같은 상평형 관계가 만족됨과 동시에 다음과 같은 물질수지도 만족 된다. 즉 용매에 대하여는

$$\varphi_A^F = (1-\phi)\varphi_A' + \phi\varphi_A'' \quad (26)$$

와 같은 관계가 성립하고, 공중합체에는 다음과 같은 관계가 만족한다.

$$\varphi_B^F W^F(r, Y) = (1-\phi)\varphi_B' W(r, Y) + \phi\varphi_B'' W''(r, Y) \quad (27)$$

또한 각 상에서의 공중합체 segment의 평균수와 모노머의 평균비율 간에는 다음과 같은 물질수지가 만족된다.

$$\frac{\varphi_B^F}{r_B^F} = \frac{(1-\phi)\varphi_B'}{r_B} + \frac{\phi\varphi_B''}{r_B} \quad (28)$$

$$\varphi_B^F \bar{Y}^F = (1-\phi)\varphi_B' \bar{Y}' + \phi\varphi_B'' \bar{Y}'' \quad (29)$$

따라서 위의 식(26),(27) 및 상평형 관계인 식(18), (20)으로부터 다음의 관계를 얻을수 있으며

$$1 - \varphi_B' = \frac{1 - \varphi_B^F}{(1-\phi) + \phi \exp(r_A \rho_A)} \quad (30)$$

$$\varphi_B' W(r, Y) = \frac{\varphi_B^F W^F(r, Y)}{(1-\phi) + \phi \exp(r \rho_B)} \quad (31)$$

또한 위의 식(31)은 다음과 같이 변형될 수 있다..

$$\varphi_B' = \int_0^\infty \int_0^1 \frac{\varphi_B^F W^F(r, Y)}{(1-\phi) + \phi \exp(r \rho_B)} dY dr \quad (32)$$

또한 segment의 평균개수 및 모노머의 평균비율은 다음과 같은 관계로 정의 될수 있다.

$$\frac{1}{\bar{r}_B} = \frac{1}{\varphi_B} \int_0^\infty \int_0^1 \frac{1}{r} \frac{\varphi_B^F W^F(r, Y)}{(1-\phi) + \phi \exp(r \rho_B)} dY dr \quad (33)$$

$$\bar{Y}' = \frac{1}{\varphi} \int_0^\infty \int_0^1 Y \frac{\varphi_B^F W^F(r, Y)}{(1-\phi) + \phi \exp(r \rho_B)} dY dr \quad (34)$$

위의 식(30),(32) 및 식(33)-(34)과 같은 4개의 공존상 관계식으로부터 상분리 온도 T 및 용액의 φ_B^F ,

$W^F(r, Y)$ 가 주어진 조건에서 ϕ , φ_B' , \bar{r}_B' , \bar{Y}' 등 4개의 변수를 계산할 수 있으며, 또한 (')상과 공존하는 (")상의 φ_B'' , \bar{r}_B'' 및 \bar{Y}'' 등은 식(26), (28), (29)의 물질수지 관계식에 의하여 각각 계산될 수 있다.

3. 실험장치 및 방법

본 연구의 실험에서 사용한 공중합체는 랜덤 공중합체인 poly(ethylene-co-vinylacetate)(이하 EVA 로 표시)이였으며 모노머의 비율이 각기 다른 3 종류의 공중합체를 택하였다. 용매로는 methylacetate 및 ethylacetate를 사용하였고, 각 용매에 의한 EVA 용액의 cloud-point curve 및 coexistence curve를 실험으로 측정하였다. 실험에 사용된 EVA 및 용매의 물성, 실험장치 및 방법은 아래와 같다.

3.1 시료

Table 1. Physical properties of random copolymers.

Copolymers	W_β	T_g [°C]	\bar{M}_n	\bar{M}_w	\bar{M}_z	\bar{M}_w / \bar{M}_n	ρ [cm ³ /g] (25°C)
EVA(61.7/38.3)	38.3	-38.7	32,500	84,000	206,000	2.585	0.9647
EVA(68.0/32.0)	32.0	-42.0	31,900	84,600	203,700	2.652	0.9580
EVA(71.0/29.0)	29.0	-45.0	18,800	57,700	148,500	3.069	0.9244

* α : wt % of ethylene unit, β : wt % of vinylacetate unit

실험에 사용된 EVA는 Aldrich Chemical Co.의 시판용으로, 불순물을 제거하기 위하여 시판용 EVA를 벤젠 용매에 녹인후 이 용액에 메탄올을 첨가하여 겔 형태로 침전된 순수한 EVA를 얻었다. 이와 같은 방법으로 얻어진 순수한 EVA의 물성은 Table 1과 같다. 각 EVA의 유리전이온도는 DSC(Shimadzu, Setaram DSC 92)에서 -100 °C부터 25 °C까지 10 °C/min 속도로 승온하여 측정하였고, 평균분자량은 GPC(Waters Medel 100)분석에 의하여 측정되었으며, 또한 EVA의 모노머 비율은 원소분석기(Element Analyzer Heraeus medel)에 의하여 측정하였다. 한편 실험에 사용된 용매인 methylacetate 와 ethylacetate 는 시약용을 calcium carbonate가 첨가된 상태에서 재증류하여 사용하였으며, 정제된 각 용매의 순도는 GC 분석에 의하여 99.8 % 이상임을 확인할 수 있었으며, 또한 methylacetate 및 ethylactate의 밀도는 25 °C 에서 각각 0.9332, 0.8965(g/cm³) 이었다.

3.2 Cloud-point curve의 측정실험

공중합체 용액의 cloud-point curve는 광조사에 의한 용액의 탁도 측정방법에 의하여 측정되었으며 본 연구에서 사용한 실험장치의 개략도는 Fig.1과 같다. 광원으로는 He-Ne Laser lamp(632.5nm, 5 mW)을 사용하였고, 용액 cell은 내경 8 mm, 길이 150 mm 정도의 초자체이며, 외부에 부착된 초자 자켓에는 가열 및 냉각이 가능한 항온수조의 물을 순환시켜 cell 내의 용액의 온도를 변화시켰다. 또한 용액의 온도 측정을 위한 thermocouple, cell을 통과한 laser광의 세기를 측정하기 위한 광센서(photo-diode,

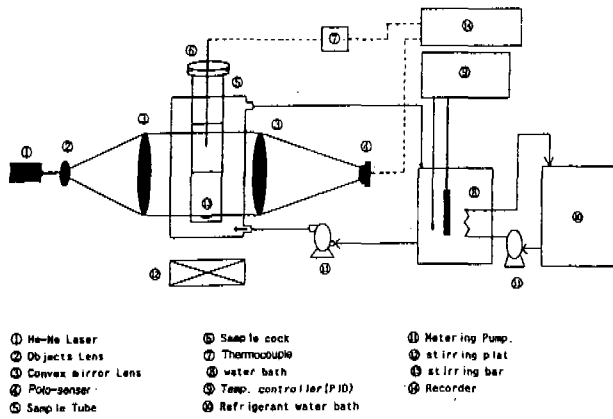


Fig. 1. Experimental equipment for measuring cloud-point curves

Opto Electronics SP-3ML) 등을 설치하였고 이들은 mV 기록계에 연결하였다. 실험방법은 농도(wt %)가 정확히 측정된 EVA용액을 cell 내에 넣어 약 60 °C로 가열하여 균질한 용액상태로 약 1 시간 유지하게 한후, 일정한 속도로 용액의 온도를 냉각시키면서 (약 0.1 °C/min), 상분리에 의하여 광투과도가 감소하기 시작하는 용액의 온도, 즉 cloud-temp.를 mV 기록계에서 측정하였다.

3.3 Coexistence curve 측정실험

농도(wt %)가 정확히 측정된 EVA용액을 마개가 달린 원통형 시료병에 넣어 밀봉한후, 용액의 cloud-temp.보다 낮은 임의의 온도조건에서 약 5일간 항온 상태로 유지시켜 (±0.1 °C) 상분리된 두상이 평형이 이루어지게 하였다. 상의 경계면이 변화하는 상태를 관찰하여, 상 경계면의 위치가 변화하지 않는 상태를 평형에 도달된 상태라 가정하여 평형상태를 확인한후, 두 상의 부피비(ϕ)를 측정하고 또한 각 상에서 일정량의 시료를 채취하여 중량법에 의하여 각상의 농도(wt %)를 측정하였다.

4. 실험결과 및 상평형 계산

4.1 Cloud-point curves

앞서의 실험방법에 따라 EVA(61.7/38.3)/methylacetate용액과 EVA(68.0/32.0)/ethylacetate 및 EVA(71.0/29.0)/ethylacetate 용액계의 cloud-point 데이터를 측정하였으며 그 결과는 Fig.2,3 과 같다. 이들 그

림에서 보면 실험에서 택한 EVA 용액계는 모두 UCST 현상을 보이고 있다. Fig.2 에서는 본 연구에서 측정된 EVA(61.7/38.3)/methylacetate계의 실험데이터를 타 연구자에 의한 문헌값[11]과 비교하여 보았다. 그림에서 보면 본 연구의 EVA 용액의 cloud-temp.가 문헌값보다 상당히 높으며, 이러한 점은 본 연구에서 사용한 EVA의 평균분자량 및 모노머의 비율이 문헌의 경우와 다른 값을 갖어 용매인 methylacetate와의 상용성이 다른데 기인하는 것으로 생각된다. 상분리 현상이 UCST 거동을 보이는 고분자용액에서는 고분자 사슬의 길이가 길수록(분자량이 클수록) 혼합에 동반되는 entropy의 변화가 적어 용매와의 상용성이 저하되며, 또한 고분자와 용매간의 용해도 파라미터 값의 차가 클수록 상용성이 낮

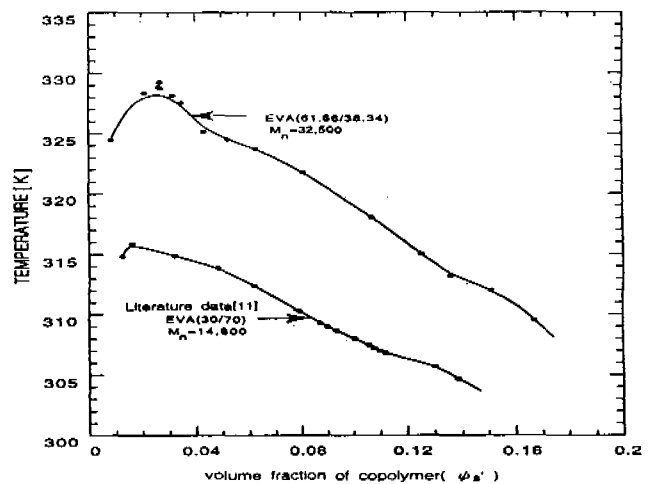


Fig.2. Cloud-point curves of EVA/Methylacetate solution ;
• (experimental data).

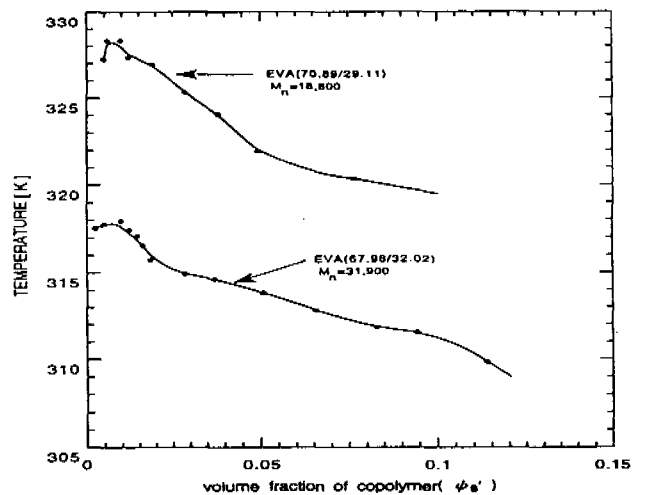


Fig.3. Cloud-point curves of EVA/Ethylacetate solution ;
• (experimental data).

아진다. 공중합체의 용액의 경우는 공중합체의 용해도 파라미터가 모노머의 비율에 따라 달라지므로 용매와의 상용성은 분자사슬 크기의 영향 이외에 모노머 비율에도 영향을 받게된다. 본 연구에서 용매로 사용한 methylacetate의 용해도 파라미터는 9.6이고 EVA의 용해도 파라미터는, polyethylene의 용해도 파라미터가 약 7.7, polyvinylacetate는 약 9.4 인 점으로 미루워 보아[14], 약 7.7 ~9.4 범위에서 vinylacetate의 함량이 감소함에 따라 적어질 것으로 예상되며 따라서 EVA와 methylacetate간의 상용성은 vinylacetate의 함량이 감소할수록 EVA와 용매간의 용해도 파라미터 값의 차가 커져서 낮아지게 된다. 본 연구에서 사용한 EVA의 평균 분자량은 32,000이고 vinylacetate 모노머 비율은 38.3 w%이며 문헌의 EVA는 평균분자량이 14,800 이고 vinylacetate 모노머 비율은 70 wt.% 이므로, 본 연구에서 사용한 EVA의 분자량은 문헌의 경우 보다 크고 vinylacetate의 함량은 적으므로, 이 두가지 요인에 의하여 본 연구에서 사용한 EVA와 methylacetate간의 상용성이 문헌의 EVA 보다 낮으며 이에 따라 cloud-temp.가 문헌값 보다 높은 값을 갖는 것으로 사료된다. 한편 Fig.3 에서는 ethylacetate를 용매로 한 EVA(68.0/32.0) 및 EVA(71.0/29.0) 각 공중합체 용액의 cloud-point curve를 비교하여 보았다. 그림에서 보면 EVA(71.0/29.0)의 평균분자량은 18,800 으로 EVA(68.0/32.0)의 평균분자량 31,900 보다 적음에도 불구하고 EVA(71.0/29.0)의 cloud-temp.가 EVA(68.0/32.0)경우 보다 높음을 알수 있는데 이는 EVA에 존재하는 vinylacetate의 함량 차이에 기인하는 것으로 생각된다. 즉 EVA(71.0/29.0)의 vinylacetate의 함량은 29.0 wt % 으로 EVA(68.0/32.0)의 32.0 wt % 보다 적으므로, 앞서 언급된 바와 같이 vinylacetate의 함량이 적은 EVA(71.0/29.0)의 용해도 파라미터 값은 EVA(68.0/32.0)보다 적을 것으로 예상된다. 따라서 용매인 ethylacetate의 용해도 파라미터 값이 9.1 이므로 EVA와 용매간의 용해도 파라미터 값의 차는 EVA(71.0/29.0) 경우가 EVA(68.0/32.0)에 비하여 크며 이에 따라 EVA(71.0/29.0)의 용매에 대한 상용성은 EVA(68.0/32.0) 보다 저하된다. 이러한 이유로 인하여 EVA(71.0/29.0) 용액의 cloud-temp.는 분자량이 적음에도 불구하고 EVA(68.0/32.0) 보다 높은 것으로 사료된다. 이러한 사실에 비추워 볼때 공중합체와 용매와의 상용성에 미치는 영향은 공중합체의 분자사슬 크기의 영향보다는 모노머의 함량에 따른 공중합체의

용해도 파라미터 값의 변화에 의한 영향이 더 큰것으로 사료된다.

한편 앞서의 이론에서 언급된 바 있는 연속열역학적 상평형 관계식에 의하여 실험으로 측정된 cloud-point curves의 데이터를 해석하여 보았다. 상평형 관계식에 포함된 ϕ_B 는 용액중에 존재하는 공중합체의 segment 분율이므로 실험조건인 공중합체의 부피분율 ϕ'_B 를 ϕ_B 로 변환하기 위하여는 기준 segment의 가정이 필요하다. 본 연구에서는 EVA에 존재하는 ethylene 및 vinylacetate 모노머를 각각 α, β 로 표시하고 ethylene 모노머를 기준 segment로 가정하여 다음과 같은 방법에 의하여 ϕ'_B 를 정의하였다. 즉 Bondi의 방법[15]에 의하면 ethylene 모노머 단위의 van der Waals 부피는 $V_{w,\alpha} = 20.46 \text{ cm}^3/\text{mol}$ 이고 vinylacetate 모노머는 $V_{w,\alpha} = 45.88 \text{ cm}^3/\text{mol}$ 이며, 용매인 methylacetate 및 ethylcetate의 van der Waals부피 $V_{w,A}$ 는 각각 42.54, 52.77. cm^3/mol 이므로, 용매의 segment의 수는 $r_A = V_{w,A}/V_{w,\alpha}$ 에 의하여 구해지며, 또한 균질상(')에서 공중합체의 평균segment의 수, \bar{r}_B 는 다음과 같이 얻을 수 있다.

$$\bar{r}_B = \frac{\bar{M}_n}{\bar{Y} M_\alpha + (1 - \bar{Y}) M_\beta V_{w,\alpha}/V_{w,\beta}} \quad (35)$$

이때 M_α, M_β 는 모노머 단위 α 및 β 의 분자량이며, \bar{Y} 는 다음과 같은 관계가 있다.

$$\bar{Y} = \frac{(1 - X_\beta) V_{w,\alpha}}{(1 - X_\beta) V_{w,\alpha} + X_\beta V_{w,\beta}} \quad (36)$$

이때 X_β 는 공중합체에 존재하는 vinylacetate 모노머의 평균 몰분율이며, 위의 관계에 의하여 공중합체 용액에서 공중합체 segment의 분율 ϕ_B 는 다음과 같은 관계로 얻을 수 있다.

$$\phi_B = \frac{\rho_B \bar{r}_B \phi'_B / \bar{M}_n}{\rho_A r_A (1 - \phi'_B) / M_A + \rho_B \bar{r}_B \phi'_B / \bar{M}_n} \quad (37)$$

이와 같은 방법으로 공중합체의 부피분율을 segment 분율로 전환한 cloud-point curves의 실험 데이터(T vs. ϕ'_B)를 이용하여, 공중합체의 다분산성을

고려한 연속열역학적 상평형 관계인 식(18) 및 식(22)-(24)의 관계를 해석하여 보았다. 상평형 해석을 위하여는 공중합체의 분포함수 $W(r, Y)$ 의 파라미터 k , ϵ 에 대한 정의가 필요하다. 본 연구에서는 공중합체의 사슬크기 즉 r 의 다분산성 척도인 k 는 단일고분자의 분포함수로 사용되는 Schulz-Flory 분포함수의 경우에서와 같이

$$k = \frac{1}{(\bar{M}_w / \bar{M}_n - 1)} \quad (38)$$

위와 같은 관계를 사용하였고[9], 모노머 비율 Y 의 다분산성 척도인 ϵ 는 랜덤 공중합체이므로 아래와 같이

$$\epsilon = \bar{Y} (1 - \bar{Y}) \quad (39)$$

가정하였다[16]. 위 관계에 의하여 $W(r, Y)$ 를 정의하고, 실험 데이터를 상평형 관계식에 적용하여 상호작용 파라미터 χ 의 온도 및 조성 의존성 관계인 식(11)-(13)의 상수를 구하였다. 본 연구에서는 χ 의 관계식인 식(11)에 포함된 $C(\phi_B)$ 항의 조성 의존성(식(13)의 관계)을 검토하기 위하여 $C(\phi_B)=1$ 인 경우와 ϕ 의 1차 및 2차 관계인 각각의 경우 대하여 검토하여 보았으며, 1차 관계인 $C(\phi_B)=1 + C_1\phi_B$ 인 경우의 계산 결과가 가장 양호하여 그결과를 Fig.4,5,6에 나타내었다. 상평형 계산과정에서 식(22)-(24)의 중적분은 Gaussian quadrature법에 의한 수치적분에 의하여 구하였다. 한편 Qian등은 Flory-Huggins식에서 분자간 상호작용 파라미터의 온도 및 조성의 의존성을 다음과 같이 수정한

$$\chi = \left(d_0 + \frac{d_1}{T} \right) (1 + c_1 \phi + c_2 \phi^2)$$

Modified Flory-Huggins 관계를 제시한 바 있다. 이 관계를 이용하여 본 연구의 cloud-point curves 실험 데이터를 해석하여 보았으며, 그 결과도 Fig.4,5,6에 앞서의 연속열역학적 관계에 의한 계산 결과와 함께 나타내었다. 이들 그림에서보면 본 연구의 연속열역학적 관계에 의하여 계산된 cloud-point curves는 실험치에 근사하는 경향을 보이며, 반면 수정된 Flory-Huggins 관계에 의하여 계산된 결과는 실험치와 상당한 오차를 보이고 있다. 이러한 점은 Table 1에서 볼수 있드시 본 연구에서 사용한 EVA는 분자사슬 크기의 분포에 의한 다분산성이 비교적 크므로 ($\bar{M}_w / \bar{M}_n > 2.5$), 분자가 단분산성을 갖는다고 가정되는 Flory-Huggins 관계는 상당한 오차를 나타내는 것으로 생각된다. 한편 연속열역학적 관계에 의

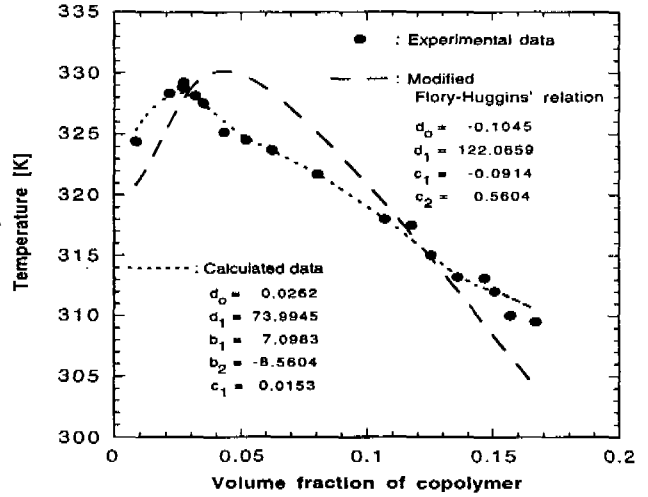


Fig.4. Cloud-point curves of the EVA(61.7/38.3)/Methylacetate system.

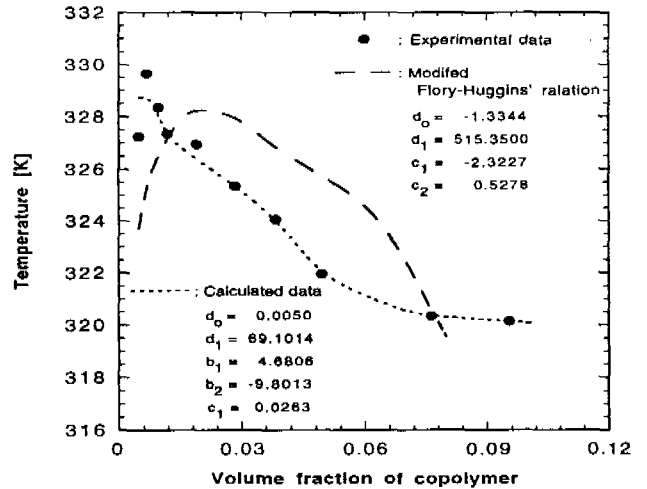


Fig.5. Cloud-point curves of the EVA(71.0/29.0)/Ethylacetate system.

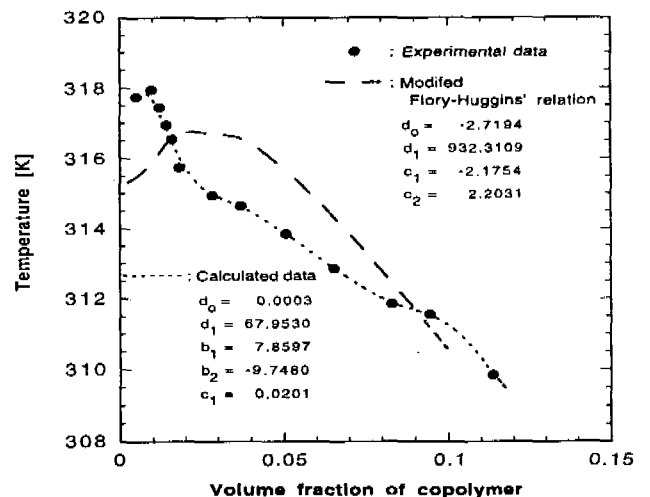


Fig.6. Cloud-point curves of the EVA(68.0/32.0)/Ethylacetate system

하여 cloud-point curve를 계산하는 과정에서는 shadow curve가 동시에 계산되므로 그 결과의 한 예를 Fig.7 에 나타내었다. 그림에서 보면 계산된 shadow curves의 경향은 다분산성 분자의 용액계에서 보이고 있는 shadow curves의 전형적인 형태와 유사하였다. 또한 cloud-point curve 와 shadow curve 와의 교점으로 부터 각 공중합체 용액의 임계점을 구할 수 있으며 EVA(61.7/38.3)/methylacetate 용액계에서는 $T^c = 321.1 \text{ K}$, $\phi_B^c = 0.0814$ 이었고, EVA(68.0/32.0) 및 EVA(70.9/29.1)의 ethylacetate 용액계에서는 각각 $T^c = 312.4 \text{ K}$, $\phi_B^c = 0.0794$ 와 $T^c = 319.7 \text{ K}$, $\phi_B^c = 0.0492$ 이었다.

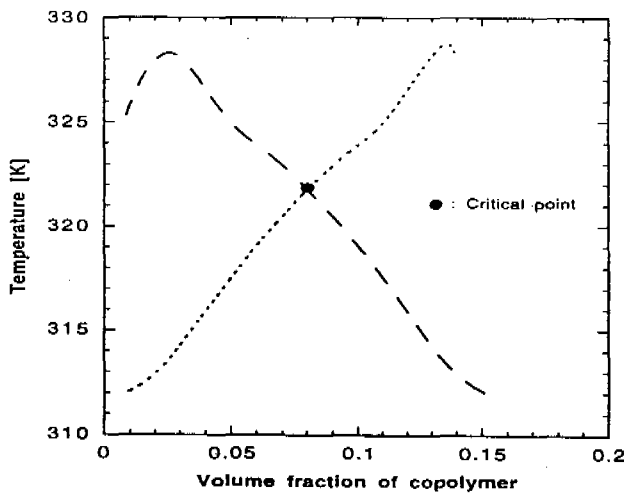


Fig.7. Cloud-point curves and shadow curves of the EVA(61.7/38.3)/Methylacetate system; ... ; shadow curves, - - ; cloud-point curves.

4.2 Coexistence curves

EVA(61.7/38.3)/methylacetate 및 EVA(68.0/32.0)/ethylacetate 용액계의 상분리 실험을 통하여 얻은 coexistence curves의 실험 데이터를 Fig.8,9 에 나타내었다. 또한 Fig.8,9 에서는 coexistence curve의 연속열역학적 관계인 식(30),(32) 및 식(33),(34)에 의하여 계산된 결과와 비교하여 보고자 하였다. 식(30),(32) 및 식(33),(34) 계산에서는 cloud-point curve의 계산과정에서 얻어진 χ 의 상수 d_0, d_1, b_1, b_2, C_1 값을 사용하여 solvent rich phase의 상평형 변수 $\bar{Y}, \phi_B, \bar{r}_B, \phi$ 를 연립 비선형대수방정식의 해법에 의하여 계산하였다. 계산과정에서 식(32)-

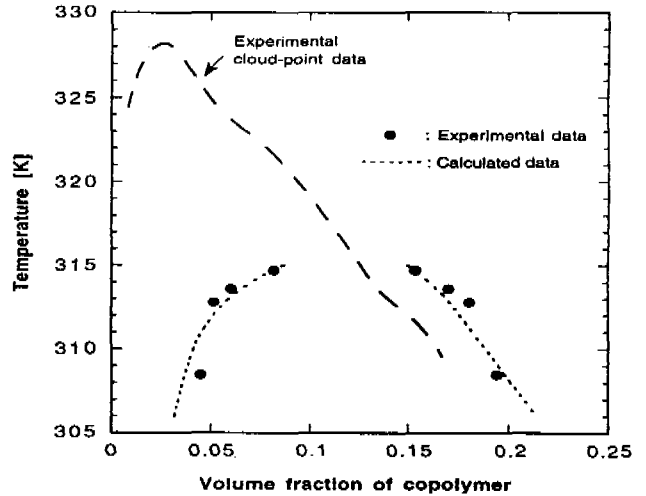


Fig.8. Coexistence curves of the EVA(61.7/38.3)/Methylacetate system.

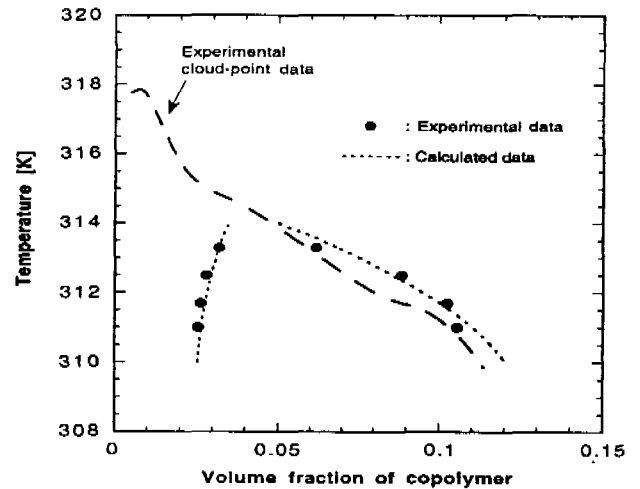


Fig.9. Coexistence curves of the EVA(68.0/32.0)/Ethylacetate system.

(34)의 증적분은 cloud-point curves의 계산에서와 같은 Gaussian quadrature 수치적분법을 사용하였다. 또한 polymer rich phase의 변수 $\phi_B'', \bar{r}_B'', \bar{Y}''$ 는 식(26), 및 식(28)-(29)와 같은 물질수지 관계에 의하여 계산하였다. Fig.8,9 에서 보면 두 개의 용액계 모두 coexistence curve의 계산치는 다소의 정량적인 오차는 있으나 어느 정도 실험치와 잘 일치하는 경향을 보이고 있다. 이러한 사실을 토대로 coexistence curves를 실험에 의하지 않고 cloud-point curves의 실험 데이터로부터 직접 연속열역학적 관계에 의하여 추산할 수 있는 가능성을 예측할 수 있었다. 공중합체 용액의 상분리 현상을 공학적으로 응용하는 데는 coexistence curves의 활

용성이 매우 크다. 그러나 coexistence curves를 실험적으로 얻는 데는 많은 시간과 노력이 필요하다. 따라서 실험데이터를 얻기가 비교적 쉬운 cloud-point curves로부터 이론적 관계에 의하여 coexistence curves를 추산할수 있는 가능성은 매우 의미 있는 일이라 사료된다. 또한 coexistence curves를 추산하는 이론적 관계에는 공중합체의 용액의 다분산성이 큰 경우는 기존의 Flory-Huggins의 관계보다 연속열역학적 관계가 유용할 것으로 사료된다.

5. 결론

본 연구에서는 공중합체용액의 상분리현상을 공중합체의 다분산성을 고려한 연속열역학적 상평형관계로 해석하였으며 실험과 이론적 해석을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 본 연구에서 택한 랜덤 공중합체 용액인 poly(ethylene-co-vinylacetate)/methylacetate계 및 poly(ethylene-co-vinylacetate)/ethylacetate 계의 상분리 현상은 UCST 거동을 보였다.
- 2) 본 연구에서 검토한 공중합체 용액의 연속열역학적 관계 즉, 공중합체의 분자크기와 모노머 비율의 분포에 의한 다분산성을 고려하고, 용매 및 공중합체 segment 간의 상호작용 파라미터 χ 의 온도 및 조성의 의존성을 고려한 상평형 관계는 공중합체의 다분산성이 큰 용액의 cloud-point curves 및 coexistence curves의 계산에 유용할 것으로 판단되었다.
- 3) cloud-point curves의 연속열역학적 관계에 의하여 계산된 상호작용 파라미터 χ 의 상수값을 이용하여 coexistence curves를 추산하였으며 그 결과는 실험치와 일치하는 경향을 보였다. 이로부터 본 연구의 연속열역학적 관계에 의하여 공학적 응용성이 비교적 큰 coexistence curves를 cloud-point 데이터로부터 직접 추산할 수 있는 가능성을 예측할 수 있었다.

사용기호

- k, ϵ : Parameter of the Stockmayer distribution function.
 r : Number of segment of chemical species
 R : Gas constant
 T : Temperature
 $W(r, Y)$: Divariate probability density function

- Y : Segment fraction of α -monomer units in the copolymer
 α : Ethylene monomer unit of EVA copolymer
 β : Vinylacetate monomer unit of EVA copolymer
 ϵ : Parameter of the Stockmayer's distribution
 χ : Interaction parameter
 ψ : Volume fraction of solvent or copolymer
 φ : Segment fraction of solvent or copolymer
 ϕ : Ratio of phase volume
 μ : Chemical potential
 Γ : Gamma function
 $\tilde{\gamma}_i$: Segment molar activity coefficient of segment of I component.
 \bar{Y} : Average segment fraction of α monomer in copolymer solutions

Superscripts

- ' , '' : Homogeneous phase
 F : Feed phase
 \sim : Segment

Subscripts

- A : solvent
 B : copolymer

참고문헌

- [1] P. J. Flory, *Disc. Faraday Soc.*, **49**, 7(1970).
- [2] J. W. Kennedy, M. Goldon and R. Koningsveld, *J. of Polymer Sci. : Part C*, **39**, 43(1972).
- [3] M. Kurata, *Thermodynamics of Polymer Solutions*, Harwood Academic Publishers, New York, 1982.
- [4] R. Koningsveld and A. J. Staverman, *J. of Polymer Sci. : Part A-2*, **6**, 305(1968).
- [5] R. Koningsveld and A. J. Staverman, *J. of Polymer Sci. : Part A-2*, **6**, 325(1968).

- [6] E. R. Smith and J. S. Rowlinson, *J. C. S. Faraday II*, 76, 1468(1980).
- [7] H. Kehlen and M.T. Ratzsch, *Z. Phys. Chemie(Leipzig)*, 264, 1153(1983).
- [8] M.T. Ratzsch and H. Kehlen, *J. of Macromol. Sci.-Chem.*, A22(3), 323(1985).
- [9] M.T. Ratzsch, H. Kehlen and D. Thiene, *J. of Macromol.Sci.-Chem.*, A23(7), 811(1986).
- [10] Y. Hu, X. Ying, D. T. Wu, and J.M. Prausnitz, *Macromolecules*, 26, 6817(1993).
- [11] M. T. Ratzsch, H. Kehlen and D. B. Browarzik, *J. Macromol.Sci.-Chem.*, A23(11), 1349(1986).
- [12] C. Qian, S. J. Mumby and B. E. Eichinger, *Macromolecules*, 24, 1655(1991).
- [13] W.H. Stockmayer, *J. of Chem. Phys.*, 13(6), 199(1945).
- [14] J. Brandrup and E. H. Immergut, *Polymer Handbook*, Third ed., John Wiley & Sons, New York, 1989.
- [15] A. Bondi, *Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids, and Glasses*, John Wiley & Sons Inc., New York, 1968.
- [16] M. T. Ratzsch, H. Kehlen, and D. Browarzik, *J. of Macromol. Sci.-Chem.*, A22(12), 1679(1985).