

확장된 Flory-Huggins의 격자이론에 의해 예측되는 액체 이성분계의 부분혼화도에 대한 고찰

丁海泳

덕성 여자대학 화학과
(1987. 4. 30. 접수)

Study of the Partial Miscibilities of Binary Liquid-liquid Systems Predicted by the Extended Flory-Huggins Lattice Theory Hae-Young Jung

Department of Chemistry, Duksung Women's College, Seoul 132, Korea

(Received April 30, 1987)

요약. 확장된 Flory-Huggins의 격자이론에 의해 예측될 수 있는 액체 이성분계의 여러 부분혼화도들을 제시하였으며, 각 경우에 있어서의 수학적 조건을 구하였다. 그리고, 그 이론을 사용하여 물-2-부탄올계에서 나타나는 비정상적인 부분혼화도가 존재할 수 있음을 보였다.

ABSTRACT. Various partial miscibilities of binary liquid mixtures predicted by the extended Flory-Huggins lattice theory are shown in this article, and the mathematical conditions for each partial miscibility are obtained. And in terms of the theory it is shown that the unusual partial miscibility of water-2-butanol system can occur.

서론

액체혼합물의 성질을 규명하기 위해 많은 이론들이 제시되어 왔으며, 아직도 손쉽게 널리 사용되는 대표적인 것이 Flory-Huggins의 격자이론^{1,2}이다. 이 이론은 고분자계의 성질을 규명하기 위해 제시된 것이나, 저분자량의 혼합물에 대해서도 그대로 적용이 된다. 이 이론은 많은 이성분계에서 나타나는 위임계용해온도(Upper Critical Solution Temperature) 현상은 잘 설명해주고 있으나, 그 밖의 현상들에 대해서는 그렇지 못하였다. 이에 대한 개선책으로 이 이론의 확장된 형태^{3,5}가 제시되었으며, Jung과 Jhon⁶은 이 확장된 이론을 사용하여 고분자-고분자계에서 흔히 나타날 수 있는 네가지의 상분리현상에 대한 수리적인 조건과 실험결과들을

설명한 바 있다. 그런데, 위 경우에는 Flory-Huggins의 격자이론에서 나타나는 interaction parameter χ 에 대해 엔탈피에 의한 기여만을 고려하였기 때문에 그 밖의 현상에 대해서는 설명하지 못하였다. 본 연구에서는 χ 에 대한 엔트로피에의 기여까지 고려하여, 이 이론에 의해 예측될 수 있는 액체 이성분계에서의 여러 상분리현상을 제시하였으며, 엔탈피에 의한 기여만으로는 설명되지 못했던 물-2-부탄올계에서 보여주는 상분리현상을 전자계산기에 의한 수치해석적 방법으로 설명하였다.

이론

확장된 Flory-Huggins의 격자이론

Flory-Huggins의 격자이론^{1,2}에 의해, 혼합 Gibbs 자유에너지의 변화는 다음과 같다.

$$\frac{\Delta G_{\text{mix}}}{kT} = N_1 \ln \phi_1 + N_2 \ln \phi_2 + \chi \phi_1 \phi_2 (N_1 r_1 + N_2 r_2) \quad (1)$$

여기서, N_i 와 r_i 는 i -성분의 분자의 갯수와 그 분자 하나가 차지하는 격자의 수를 말하며, ϕ_i 는 i -성분의 부피분율이고, χ 는 다음과 같이 정의되는 매개변수이다.

$$\chi = \frac{zw}{kT} \quad (2)$$

여기서, z 는 가장 가까이 인접한 격자점의 수, k 는 Boltzmann 상수, T 는 절대온도를 의미하며, w 는 다음과 같이 정의된다.

$$-w = \frac{1}{2} \epsilon_{11} + \frac{1}{2} \epsilon_{22} - \epsilon_{12} \quad (3)$$

여기서 ϵ_{ij} 는 i -성분의 격자와 j -성분의 격자 사이에 작용하는 위치에너지를 뜻한다. 이 이론의 초기에는 (1)식의 우변의 마지막항을 간단히 엔탈피에 의한 기여만 사용하여 취급하였으나, 실제 첫째항과 둘째항은 단순히 입자의 공간배열에 의한 엔트로피만을 고려한 것이므로, 이 이론의 확장된 형태⁶에서는 입자의 에너지상태에 의한 배열까지를 고려하였으며, 혼합 열용량의 변화량을 온도의 1차함수로 보았다. 그리하여 χ 는 다음과 같이 표시된다.

$$2\chi = \frac{\alpha}{T} + \beta + \alpha T + \delta \ln T \quad (4)$$

여기서, $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ 는 혼합물에 대한 고유상수이

다. (4)식의 우변에서 첫째항만이 순수하게 엔탈피에 의한 기여로부터 오는 것이며, 나머지 항은 엔탈피와 엔트로피 양쪽의 기여로부터 온 것이다. 따라서 (4)식에서 α 는 영이 될 수 없다.

확장된 Flory-Huggins의 격자이론에 의해 나타날 수 있는 부분혼화도

본 연구에서는 (4)식의 2χ 가 취할수 있는 온도 의존도에 대한 모든 경향을 Table 1에서 5에 분류하였고, 이에대한 개형을 Fig. 1에, 그리고 그 개형들로부터 나올 수 있는 모든 부분혼화도를 인용문헌 [6]에서의 방법을 이용하여 Fig. 2에 도시하였다. 그런데, Fig. 2의 경우 농도에 따라 온도가 단조증가 또는 단조감소할 때 나타날 수 있는 변곡점에 대한 일반적인 해석적인 조건은 구해지지 않으므로, Fig. 1과 2에서 y 축값의 단조증가 또는 단조감소시에 나타날수 있는 변곡점은 생략되었다. 그리고, Fig. 1에서 도시된 온도는 액상에 해당되지 않는 경우도 있을 수 있으므로, Fig. 2의 온도-조성 상태도들에서 윗부분 또는 아랫부분의 일부가 잘려 나가

Table 1. $\delta=0, \gamma=0 ; 2\chi=\alpha/T+\beta$

Mathematical Conditions	Fig. 1	Fig. 2
$\alpha > 0, \beta > f_{\text{min}}$	a-A	f
$\alpha > 0, \beta < f_{\text{min}}$	a-C	a
$\alpha < 0, \beta > f_{\text{min}}$	a-B	b
$\alpha < 0, \beta < f_{\text{min}}$	a-D	miscible

$$f_{\text{min}} = \left(\frac{1}{\sqrt{r_1}} + \frac{1}{\sqrt{r_2}} \right)^2$$

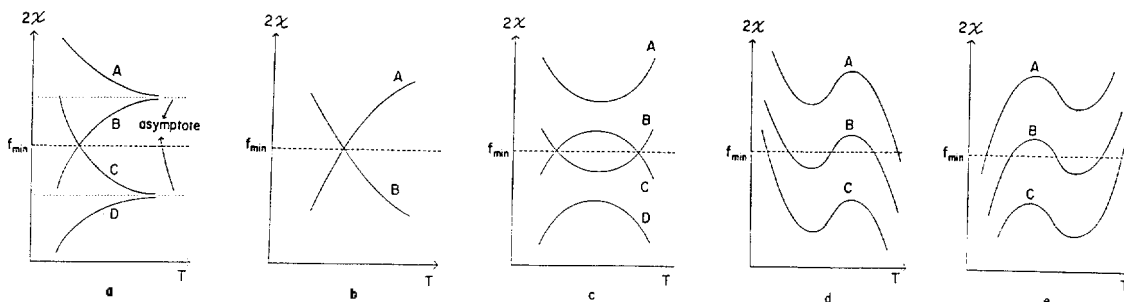


Fig. 1. Temperature dependencies of 2χ of eq. (4).

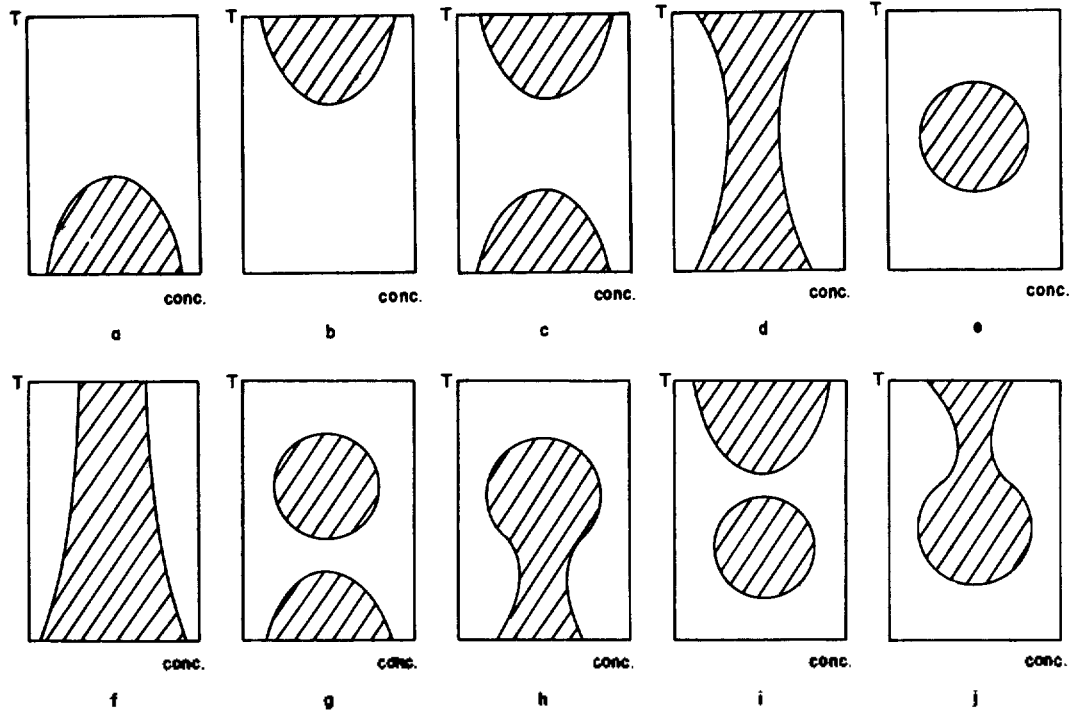


Fig. 2. Temperature-composition phase diagrams resulted from 2χ 's of Fig. 1.

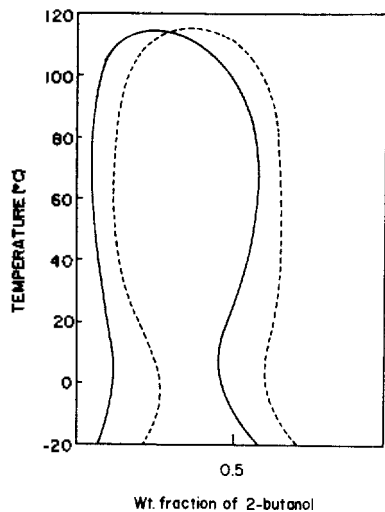


Fig. 3. Phase diagram for water-2-butanol system
: experimental binodal. —: calculated binodal.

는 경우도 있을 수 있다.

상평형 공존곡선(binodal)에 대한 계산방법

이상 이성분계(二相二成分系)에서의 상평형

Table 2. $\delta=0, \gamma \neq 0; 2\chi = \alpha/T + \beta + \gamma T$

Mathematical Conditions	Fig. 1	Fig. 2
$\alpha > 0, \gamma > 0, (2\chi)_m > f_{min}$	c-A	d
$\alpha > 0, \gamma > 0, (2\chi)_m < f_{min}$	c-B	c
$\alpha < 0, \gamma < 0, (2\chi)_m > f_{min}$	c-C	e
$\alpha < 0, \gamma < 0, (2\chi)_m < f_{min}$	c-D	miscible
$\alpha < 0, \gamma > 0$	b-A	b
$\alpha > 0, \gamma < 0$	b-B	a

$$(2\chi)_m = 2\sqrt{\alpha\gamma} + \beta.$$

Table 3. $\delta \neq 0, \gamma = 0; 2\chi = \alpha/T + \beta + \delta \ln T$

Mathematical Conditions	Fig. 1	Fig. 2
$\alpha > 0, \delta > 0, (2\chi)_m > f_{min}$	c-A	d
$\alpha > 0, \delta > 0, (2\chi)_m < f_{min}$	c-B	c
$\alpha < 0, \delta < 0, (2\chi)_m > f_{min}$	c-C	e
$\alpha < 0, \delta < 0, (2\chi)_m < f_{min}$	c-D	miscible
$\alpha < 0, \delta > 0$	b-A	b
$\alpha > 0, \delta < 0$	b-B	a

$$(2\chi)_m = \delta + \beta + \delta \ln(\alpha/\delta).$$

Table 4. $\delta \neq 0, \gamma \neq 0, \delta^2 + 4\alpha\gamma \leq 0; 2\chi = \alpha/T + \beta + \gamma T + \delta \ln T$

Mathematical Conditions	Fig. 1	Fig. 2
$\alpha < 0$	b-A	b
$\alpha > 0$	b-B	a

Table 5. $\delta \neq 0, \gamma \neq 0, \delta^2 + 4\alpha\gamma > 0; 2\chi = \alpha/T + \beta + \gamma T + \delta \ln T$

Mathematical Conditions	Fig. 1	Fig. 2
$\alpha < 0, \gamma > 0, \delta < 0, (2\chi)_{\min} > f_{\min}$	e-A	j
$\alpha < 0, \gamma > 0, \delta < 0, (2\chi)_{\min} < f_{\min} < (2\chi)_{\max}$	e-B	i
$\alpha < 0, \gamma > 0, \delta < 0, (2\chi)_{\max} < f_{\min}$	e-C	b
$\alpha > 0, \gamma < 0, \delta > 0, (2\chi)_{\min} > f_{\min}$	d-A	h
$\alpha > 0, \gamma < 0, \delta > 0, (2\chi)_{\min} < f_{\min} < (2\chi)_{\max}$	d-B	g
$\alpha > 0, \gamma < 0, \delta > 0, (2\chi)_{\max} < f_{\min}$	d-C	a
$\alpha < 0, \gamma > 0, \delta > 0$	b-A	b
$\alpha > 0, \gamma < 0, \delta < 0$	b-B	a
$\alpha > 0, \gamma > 0, (2\chi)_{\min} > f_{\min}$	c-A	d
$\alpha > 0, \gamma > 0, (2\chi)_{\min} < f_{\min}$	c-B	c
$\alpha < 0, \gamma < 0, (2\chi)_{\max} > f_{\min}$	c-C	e
$\alpha < 0, \gamma < 0, (2\chi)_{\max} < f_{\min}$	c-D	mi- scible

$$(2\chi)_{\min} = \alpha/T_{\min} + \beta + \gamma T_{\min} + \delta \ln T_{\min}, \quad T_{\min} = (-\delta + \sqrt{\delta^2 + 4\alpha\gamma})/2\gamma, \quad (2\chi)_{\max} = \alpha/T_{\max} + \beta + \gamma T_{\max} + \delta \ln T_{\max}, \quad T_{\max} = (-\delta - \sqrt{\delta^2 + 4\alpha\gamma})/2\gamma.$$

공존곡선에 대한 식은 다음과 같다.

$$\Delta\mu_1(\phi_1', T) = \Delta\mu_1(\phi_1'', T) \quad (5)$$

$$\Delta\mu_2(\phi_1', T) = \Delta\mu_2(\phi_1'', T) \quad (6)$$

여기서 $\Delta\mu_1, \Delta\mu_2$ 는 각 성분의 혼합화학포텐셜의 변화를 뜻하며, Flory-Huggins의 격자 이론의 경우 다음과 같이 표현된다.

$$\Delta\mu_1/kT = \ln\phi_1 + (1-r_1/r_2)\phi_2 + r_1\chi\phi_2^2 \quad (7)$$

$$\Delta\mu_2/kT = \ln\phi_2 + (1-r_2/r_1)\phi_1 + r_2\chi\phi_1^2 \quad (8)$$

그런데, (5)~(8)식의 방정식은 두개의 미지수 ϕ_1', ϕ_1'' 를 가지며, 그 형태가 비선형이므로 해석적인 해는 존재하지 않는다. 따라서, 수치해석적인 방법에 의하여 그 해를 구하여야 한다. 그리고, (5), (6)식의 형태로는 항상 $\phi_1' = \phi_1''$ 의 전혀 무의미한 근만을 찾게되므로, 서로 다른 두 근 ϕ_1', ϕ_1'' 를 찾기 위해 (5), (6)식을 다음의

Table 6. Parameters for water-2-butanol

$\chi \cdot V_2$	$V_1(\text{cm}^3/\text{mol})$
$25510/T - 951.39 -$ $0.26805T + 169.19 \ln T$	$2.9168 \times 10^{-4}T^2 - 4.655$ $\times 10^{-2}T + 80.235$

T: K. V_1 : molar volume of 2-butanol. V_2 : molar volume of water.

형태로 고쳐서, Newton-Raphson의 방법¹⁰을 적용할 수 있다.

$$\frac{\Delta\mu_1(\phi_1', T)}{(\phi_1' - \phi_1'')^2} = \frac{\Delta\mu_1(\phi_1'', T)}{(\phi_1'' - \phi_1')^2} \quad (9)$$

$$\frac{\Delta\mu_2(\phi_1', T)}{(\phi_1' - \phi_1'')^2} = \frac{\Delta\mu_2(\phi_1'', T)}{(\phi_1'' - \phi_1')^2} \quad (10)$$

물-2-부탄올계의 부분혼화도에 대한 계산

엔트로피의 기여를 고려한 (4)식의 2χ 를 사용하여 물-2-부탄올계의 부분혼화도를 계산하였다. 이론계산에 있어서 (7), (8)식에 나타나는 r_1, r_2 의 값은 각 분자를 이상적인 사슬로 가정하여 각성분의 몰부피를 사용하였으며, 그 결과와 실험값이 Fig.3에 비교되었다. 여기서 사용한 입력매개변수들의 값은 Table 6에 나타나 있다. Table 6에 있는 2-부탄올의 몰부피는 Gun과 Yamada¹¹의 방법으로 구한 값이며, χ 는 실험값으로부터 fitting된 값이다. 그리고, 물의 몰부피¹²는 0°C 아래와 100°C 위에서는 외삽된 값을 사용하였다. (그런데, 원래 r_1, r_2 의 값은 이상적인 사슬분자의 길이에 해당되는 것으로 온도에 무관한 상수로 정의된 것이나, 본 연구에서 r_1, r_2 대신 사용한 몰부피는 온도의 함수이므로 Fig.3의 결과는 결국 r_1, r_2 의 값을 온도의 함수로 놓고 계산한 것이다. 그러나, 실제 V_1, V_2 의 값을 -20°C와 120°C 사이에서의 평균값 $95.75\text{cm}^3/\text{mol}$ 과 $18.36\text{cm}^3/\text{mol}$ 의 상수값을 사용하여도 계산되는 부분혼화도는 거의 차이가 나지 않는다.) Fig. 3으로 부터, fitting된 결과는 물-2-부탄올계의 상도(相圖)에 대한 정성적인 개형을 잘 보여주고 있음을 알 수 있다. 그러나, 정량적인 면에서는 fitting된 상도는 실제의 상도보다 임계농도를 포함하여 전체적으로 약 0.1 (2-부탄올의 무게분율) 정도 작게 나옴

을 알 수 있다. 이것은 다음의 내용들로 부터 그 원인을 찾을 수가 있다. (1)식으로 부터 임계농도를 2-부탄올의 부피분율로⁹ 표시하면 다음과 같다.

$$(\phi_1)_{critical} = \frac{1}{1 + \left(\frac{r_1}{r_2}\right)^{\frac{1}{2}}} \quad (11)$$

그런데, fitting 된 결과의 농도가 실제보다 작게 나왔다는 것은 결국 (11)식으로 부터, 본 연구에서 r_1/r_2 대신 사용한 V_1/V_2 의 값보다 실제의 r_1/r_2 값이 더 작다는 것을 의미하며, 이것이 fitting 된 값이 실험값으로 부터 다소 차이가 나게 한 원인임을 알 수 있다. 그리고, 여기서 사용한 χ 의 값은 Table 5의 네번째 경우에 해당되어 Fig. 3의 결과는 그 경우에 해당되는 Fig. 2의 h 와 같은 개형임을 알 수 있다.

결 론

본 연구에서는 Flory-Huggins의 격자이론에서 나타나는 χ 에 대해 엔탈피와 엔트로피에 의한 기여를 고려한 확장된 형태를 사용하여 예측될 수 있는 모든 부분혼화도를 구하였으며, 엔탈피에 의한 기여만으로는 설명되지 못했던 물-2-부탄올계에 대한 부분혼화도가 존재할 수 있음을 보여 주었다. 그 결과, 물-2-부탄올계의 비정상적인 부분혼화도를 정성적으로 잘 설명하였다. 그러나, 정량적으로는 다소 차이가 나타났

으며, 이 점을 개선하기 위해서 r_1 와 χ 에 대한 좀더 깊은 연구가 필요하다고 생각이 된다.

본 연구는 한국과학재단의 연구비 지원으로 이루어졌으며 이에 감사드리는 바입니다.

인 용 문 헌

1. P. J. Flory, *J. Chem. Phys.* **9**, 660(1941).
2. P. J. Flory, *J. Chem. Phys.* **10**, 51(1942).
3. G. Delmas and D. Patterson, *J. Polym. Sci.* **57**, 79(1962).
4. R. Koningsveld, L. A. Kleintjens, and H. M. Schoffeleers, *Pure Appl. Chem.* **39**, 1 (1971).
5. R. Koningsveld, *Br. Polym. J.* **7**, 435 (1975).
6. H. Y. Jung and M. S. Jhon, *Bull. Korean Chem. Soc.* **6**, 132 (1985).
7. "Landolt-Börnstein, Zahlen Werte und Functionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik", Band II, Teil III, Springer-Verlag, Berlin, 1960.
8. R. Koningsveld and A. J. Staverman, *J. Polym. Sci. A-2*, **6**, 325 (1968).
9. O. Olabisi, L. M. Robeson, and M. T. Shaw, "Polymer-Polymer Miscibility", Academic Press, New York, 1974.
10. S. D. Conte and C. de Boor, "Elementary Numerical Analysis", McGraw-Hill, New York, 1972.
11. R. C. Reid, J. M. Prausnitz, and T. K. Sherwood, "The Properties of Gases and Liquids" McGraw-Hill, New York, 1977.
12. "International Critical Tables", Vol. 3, McGraw-Hill, New York, 1928.