

Flory의 상태방정식 이론의 관점에서 본 고분자 혼합물에서의 부분혼합도

丁 海 泳

덕성여자대학교 화학과

(1991. 6. 12 접수)

Partial Miscibility in Polymer Mixtures from a Viewpoint of the Theory of Flory's Equation of State

Jung Hae Young

Department of Chemistry, Duk Sung Women's University, Seoul 132-030, Korea

(Received June 12, 1991)

요 약. Flory의 상태방정식 이론의 관점에서, 고분자용액 및 그 혼합물에서 나타날 수 있는 부분혼합도의 각 경우에 대한 일반화된 조건을 제시하였고, 혼합 Gibbs Energy ΔG_{mix} 에서 나타나는 에너지항과 free volume항들의 온도에 따른 변화를 조사하여 부분혼합도에 미치는 그것들의 영향을 일반화시켰으며, 그 밖의 매개변수들의 영향도 일반화시켰다.

ABSTRACT. In terms of the theory of Flory's Equation of State, the generalized condition for each case of partial miscibilities appearing in the polymer solutions or blends is given. And observing the changes of terms for energies and free volumes in ΔG_{mix} with increasing temperature, their effects on the partial miscibilities are generalized, and the effects of other parameters are also generalized.

서 론

고분자용액 및 혼합물들의 성질을 규명하기 위하여 많은 이론들이 나왔으며, 요즈음도 널리 인용되는 이론 중 하나가 Flory-Huggins의¹ 격자 이론이다. 그러나, 이 이론은 몇 가지 문제점을 안고 있어, Flory와 공동연구자들은²⁻⁵ free volume의 개념과 chain flexibility의 개념을 도입한 하나의 상태방정식을 제시하였다(이후부터는 Flory 이론으로 지칭하겠음). 이 Flory 이론은 현재에 이르러서는 고분자 및 그 혼합물의 열역학적 성질을 설명하는데 가장 성공적인 이론 중의 하나로 여겨지고 있다. 그 후 Dee 등에⁶⁻⁸ 의해 이 이론에서 나타나는 에너지항을 수정한 개선안이 나오고 있지만, 원래의 Flory 이론의 철학은 그대로 유지되고 있다.

고분자 혼합물에서는 저분자 물질의 혼합물에서와는 달리 LCST(lower critical solution temperature) 현상이 흔히 일어나는데, Patterson은⁹ 이 현상은 free volume항에 그 원인이 있음을 지적하였으며, McMaster는¹⁰ Flory 이론을 이용하여 고분자

혼합물에서 LCST(lower critical solution temperature) 현상이 일어날 수 있음을 몇몇 매개변수의 관점에서 보여주었으나, 이것은 Flory 이론에서 나타나는 매개변수들의 가능한 모든 값에 대한 계산이 아니라, 몇 가지 값에 대한 계산을 통한 것으로 일반적인 것이 아니며, 또한 에너지항이나 free volume 등의 효과에 대한 구체적인 해석은 없었다. 이 후로 이 부분에 대해서는 그 이상의 결과는 보고되고 있지 않다.

본 연구에서는 이러한 이유들로 인하여, Flory 이론의 관점에서 고분자용액 및 혼합물의 부분혼합도에 미치는 온도에 따른 에너지항과 free volume항들의 영향을 일반적으로 설명하였으며, LCST와 USCT(upper critical solution temperature) 현상이 매개변수 X_{12} 에 의해 어떻게 지배되는지 그 일반적인 조건을 보여주었다. 그리고 그 밖의 매개변수들이 미치는 일반적인 효과에 대해서 조사하였다.

Flory 이론²⁻⁵

Flory는 free volume과 chain flexibility의 개념을 도입하여 N r-mer 계에 대해 다음의 분배함수를 제시하였다.

$$Z = \text{상수} \cdot (v^{1/3} - v^{*1/3})^{3crN} \exp(-E_0/kT) \quad (1)$$

여기서, N : r-mer의 수, v : 부피/mer, v* : 부피/close-packed mer, c : chain flexibility, E₀ : 평균 포텐셜 에너지, k : Boltzmann 상수

Flory는 (1)식에서 다음의 Van der Waals형의 에너지를 사용하였다.

$$E_0 = -Nrs\eta/2v \quad (2)$$

(2)식에서 s : mer-mer 상호작용의 수/mer, η/v : mer-mer간의 에너지

Dee 등⁶⁻⁸에 의해 이 에너지를 Lenard-Jones의 6-2 potential로부터의 항으로 대체하면, 정량적으로 좀 더 개선된 결과를 보여줄 수 있다. 본 연구에서는 (2)식을 그대로 사용하였다.

(1)식으로부터 다음의 상태방정식이 얻어진다.

$$\frac{\bar{P}\bar{v}}{\bar{T}} = \frac{\bar{v}^{1/3}}{\bar{v}^{1/3}-1} - \frac{1}{\bar{v}\bar{T}} \quad (3)$$

(3)식에서,

$$\bar{v} = v/v^*, \quad \bar{P} = P/P^*, \quad \bar{T} = T/T^* \quad (4)$$

$$T^* = \epsilon^*/ck, \quad \epsilon^* = s\eta/2v^*, \quad P^* = ckT^*/v^* \quad (5)$$

(1)식을 2-성분계 혼합물에 적용하면, 다음과 같은 분배함수가 얻어진다.

$$Z = \text{상수} \cdot Z_{\text{comb}}(v^{1/3} - v^{*1/3})^{3(c_1r_1N_1 + c_2r_2N_2)} \exp(-E_0/kT) \quad (6)$$

여기서 Z_{comb}는 Flory-Huggins 격자 이론의 combinatorial항을 사용한다.

즉,

$$\Delta S_{\text{comb}} = k \ln Z_{\text{comb}} = -k(N_1 \ln \phi_1 + N_2 \ln \phi_2) \quad (7)$$

여기서 φ₁, φ₂는 각 성분의 부피분율이다.

(6)식의 혼합물에서의 E₀는 다음과 같다.

$$-E_0/rNv^* = (\phi_1 P_1^* + \phi_2 P_2^* - \phi_1 \theta_2 X_{12})/\bar{v} \quad (8)$$

(8)식에서

$$rN = r_1N_1 + r_2N_2 \quad (9)$$

$$X_{12} = s_1(\eta_{11} + \eta_{22} - 2\eta_{12})/2v^{*2} \quad (10)$$

$$\theta_2 = \phi_2/(\phi_1s_1/s_2 + \phi_2) \quad (11)$$

(6)식을 환산변수로 고쳐쓰면,

$$Z = \text{상수} \cdot v^{*crN} Z_{\text{comb}}(\bar{v}^{1/3} - 1)^{3crN} \exp(crN/\bar{v}\bar{T}) \quad (12)$$

$$crN = c_1r_1N_1 + c_2r_2N_2 \quad (13)$$

$$T^* = P^*v^*/ck = P^*/(\phi_1P_1^*/T_1^* + \phi_2P_2^*/T_2^*) \quad (14)$$

$$P^* = \phi_1P_1^* + \phi_2P_2^* - \phi_1\theta_2X_{12} \quad (15)$$

혼합물에서도 마찬가지로 (3)식과 같은 형태의 상태방정식이 얻어진다. Flory는 높지 않은 압력에서 엔탈피를 다음과 같이 에너지로 근사하였다.

$$\Delta H_{\text{mix}} \cong E_{0, \text{mixture}} - E_{0,1} - E_{0,2} = rNv^*(\phi_1P_1^*/\bar{v}_1 + \phi_2P_2^*/\bar{v}_2 - P^*/\bar{v}) \quad (16)$$

그리고,

$$-T\Delta S_{\text{mix}} = kT(N_1 \ln \phi_1 + N_2 \ln \phi_2) + 3rNv^*\left\{\phi_1P_1^*\bar{T}_1 \ln \left[\frac{\bar{v}_1^{1/3}-1}{\bar{v}^{1/3}-1}\right] + \phi_2P_2^*\bar{T}_2 \ln \left[\frac{\bar{v}_2^{1/3}-1}{\bar{v}^{1/3}-1}\right]\right\} \quad (17)$$

$$\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T\Delta S_{\text{mix}} \quad (18)$$

(16)~(18)식으로부터,

$$\frac{\Delta G_{\text{mix}}/RT}{rNv^*} = \frac{P_2^*}{RT_2^*} \left\{ \phi_1P_1^*/P_2^* \frac{(1/\bar{v}_1 - 1/\bar{v})}{\bar{T}_2} + \frac{\phi_2(1/\bar{v}_2 - 1/\bar{v})}{\bar{T}_2} + \frac{\phi_1\theta_2X_{12}/P_2^*}{\bar{v}\bar{T}_2} \right\} - \frac{3P_2^*}{RT_2^*} \left\{ \frac{\phi_1P_1^*/P_2^*}{T_1^*/T_2^*} \ln \left[\frac{\bar{v}^{1/3}-1}{\bar{v}_1^{1/3}-1} \right] + \phi_2 \ln \left[\frac{\bar{v}^{1/3}-1}{\bar{v}_2^{1/3}-1} \right] \right\} + \frac{\phi_1 \ln \phi_1}{V_1^*} + \frac{\phi_2 \ln \phi_2}{V_2^*} \quad (19)$$

(19)식에서,

$$V_i^* = N_a r_i v^* \quad i = 1, 2 \quad (20)$$

N_a : Avogadro 수

계산 및 결과

(19)식은 다음과 같이 각 항목별로 나누어 쓸 수 있다.

$$\Delta\tilde{g}_{\text{mix}} = \Delta\tilde{e}_{\text{mix}} - \Delta s_{\text{fv}} - \Delta s_{\text{comb}} \quad (21)$$

(21)식에서

$$\Delta\tilde{g}_{\text{mix}} = \frac{\Delta G_{\text{mix}}/RT}{rNv^*} \quad (22)$$

$$\begin{aligned} \Delta\tilde{e}_{\text{mix}} &= \frac{\Delta H_{\text{mix}}/RT}{rNv^*} \\ &= \frac{P_2^*}{RT^*} \left\{ \phi_1 P_1^*/P_2^* \frac{(1/\bar{v}_1 - 1/\bar{v})}{\bar{T}} \right. \\ &\quad \left. + \frac{\phi_2(1/\bar{v}_2 - 1/\bar{v})}{\bar{T}} + \frac{\phi_1 \theta_2 X_{12}/P_2^*}{\bar{v}\bar{T}} \right\} \quad (23) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta s_{\text{fv}} &= \frac{3P_2^*}{RT^*} \left\{ \frac{\phi_1 P_1^*/P_2^*}{T_1^*/T^*} \ln \left[\frac{\bar{v}^{1/3} - 1}{\bar{v}_1^{1/3} - 1} \right] \right. \\ &\quad \left. + \frac{\phi_2}{T_2^*/T^*} \ln \left[\frac{\bar{v}^{1/3} - 1}{\bar{v}_2^{1/3} - 1} \right] \right\} \quad (24) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta s_{\text{comb}} &= \frac{\Delta S_{\text{comb}}/R}{rNv^*} \\ &= - \left[\frac{\phi_1 \ln \phi_1}{V_1^*} + \frac{\phi_2 \ln \phi_2}{V_2^*} \right] \quad (25) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta\tilde{g}_{\text{non-comb}} &= \Delta\tilde{g}_{\text{mix}} + \Delta s_{\text{comb}} \\ &= \Delta\tilde{e}_{\text{mix}} - \Delta s_{\text{fv}} \quad (26) \end{aligned}$$

(23)식은 혼합에너지의, (24)식은 혼합물과 각 성분사이의 free volume 차이의, (25)식은 combinatorial항의 기여를 나타내고 있다.

2-성분계 혼합물에서 상분리가 일어나는 온도와 조성은 다음 식으로¹¹ 결정된다.

$$\left[\frac{\partial^2 \Delta\tilde{g}_{\text{mix}}}{\partial \phi_1^2} \right]_{T, P} \leq 0 \quad (27)$$

즉, 단순히 $\Delta\tilde{g}_{\text{mix}}$ 의 부호나 크기만으로는 상분리가 일어나는지의 여부는 알 수 없다. 그러나, 열역학적으로 $\Delta\tilde{g}_{\text{mix}}$ 가 작을수록 혼합되려는 경향이 크며, $\Delta\tilde{g}_{\text{mix}}$ 가 클수록 상분리되려는 경향이 크므로 (23)~(26) 식에서의 각 항들의 관찰을 통해, 에너지, free

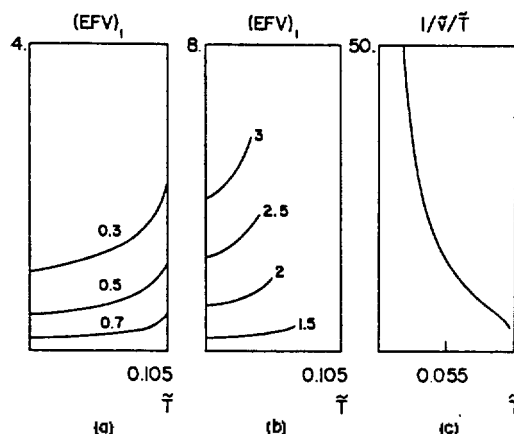


Fig. 1. (a) $(EFV)_1$ of eqn. (29) vs. \bar{T} at $T_1^*/T_2^* = 0.3, 0.5, 0.7$; (b) $(EFV)_1$ of eqn. (29) vs. \bar{T} at $T_1^*/T_2^* = 1.5, 2, 2.5, 3$; (c) $1/\bar{v}$ vs. \bar{T} .

volume, combinatorial항들이 혼합도와 부분혼합도에 미치는 영향을 알 수 있다.

본 논문에서는 그림들은 (3), (23), (24), (26) 식들의 계산을 통하여 작성되었다. 이 때 \bar{T} 에 따른 \bar{v} 를 계산하는데, (3)식에서 $\bar{P}=0$ 으로 놓고²⁻⁵ 계산하였다. 물론, 압력에 대단히 높은 부분에서는 $\bar{P}=0$ 으로 놓을 수 없으나, 1기압 정도의 상압(常壓)하에서는 \bar{P} 는 거의 0에 가까우므로 충분히 좋은 근사로 볼 수 있다. 이 때 \bar{T} 은 Fig. 1(c)에서 보는 바와 같이 0에서 0.1054까지의 값만을 갖는다. 그래서 Fig. 3~6의 모든 그림들에서의 \bar{T} 축은 0에서 0.105까지를 표시한 것이다. 성분 1, 2는 $T_1^*/T_2^* \geq 1$ 이 되도록 잡았다. Fig. 3에서 Fig. 6까지는 $\phi_1=0.5$ 때의 계산결과이나, ϕ_1 이 어떤 값이라도 유사한 개형(概形)을 보이고 있다. 본 논문에서는 지면관계상 $\phi_1=0.5$ 일 때만 실었다. 그리고 X_{12}/P_2^* 는 $-0.1, -0.01, 0, +0.01, +0.1$ 의 값에 대해 실었으나, 그 중간의 값의 경우에도 그림의 개형에는 변화가 없다. X_{12}/P_2^* 가 -0.1 보다 작은 경우에는 개형의 변화가 일어나지 않으나, $+0.15$ 보다 클 경우는 free volume 항에 있어서, 다소의 개형변화가 일어날 수 있으나, 에너지항과 $\Delta\tilde{g}_{\text{non-comb}}$ 의 개형에는 거의 변화가 없었다. 그런데, X_{12} 값은 성분 분자 1, 2의 크기나 모양보다는 그 분자를 구성하고 있는 원자나 원자단의 종류의 영향을 많이 받게 된다⁵. 즉, 각 성분을 구성하고 있는 원자나 원자단들이 비슷할수록 X_{12} 의

크기는 0에 가깝게 된다. 그리고, 그것들이 상당히 다른 경우에는 X_{12}/P_2^* 가 +0.15보다 커질수도 있게 되며, Flory 이론이 적용되는 비극성 물질들의 경우에 그 값이 +0.15보다 상당히 큰 값을 갖기는 어렵다¹². 그러한 경우 free volume 항의 효과는 다음 절에서

기술하는 것과는 다소 차이가 날 수도 있게 되나, 그 외의 효과들에 대해서는 변함이 없다.

그리고 T_1^*/T_2^* 는 1, 1.25, 1.5, 2의 값, P_1^*/P_2^* 는 1/3, 1, 3의 값, s_1/s_2 는 1의 값에 대해서만 실었으나, 그 바깥의 값에 대해서도 유사한 개형의 결과가 나왔다.

X_{12} 및 T_1^*/T_2^* 의 효과. $\Delta\bar{g}_{mix}$ 중 (25)식의 combinatorial 항은 온도에는 전혀 무관하므로, 상분리가 일어날 경우에 나타나는 임계용액온도가 LCST인지 UCST인지의 여부에는 combinatorial항이 직접적으로 영향을 미치지 않으며, 이것은 (26)식의 non-combinatorial항(에너지항+free volume항)의 영향을 받는다. 그래서 이 부분을 자세히 고찰해 보자.

(23), (24), (26)식으로 부터,

$$\Delta\bar{g}_{non-comb} = \{\phi_1 P_1^*(EFV)_1 + \phi_2 P_2^*(EFV)_2 + \phi_1 \theta_2 (EX)_{12}\} / RT^* \quad (28)$$

$$(EFV)_i = \frac{1}{\bar{T}} \left[\frac{1}{\bar{v}_i} - \frac{1}{\bar{v}} \right] + \frac{3T^*}{T_i^*} \ln \left[\frac{\bar{v}_i^{1/3-1}}{\bar{v}^{1/3-1}} \right], \quad i=1, 2 \quad (29)$$

$$(EX)_{12} = \frac{X_{12}}{\bar{v}\bar{T}} \quad (30)$$

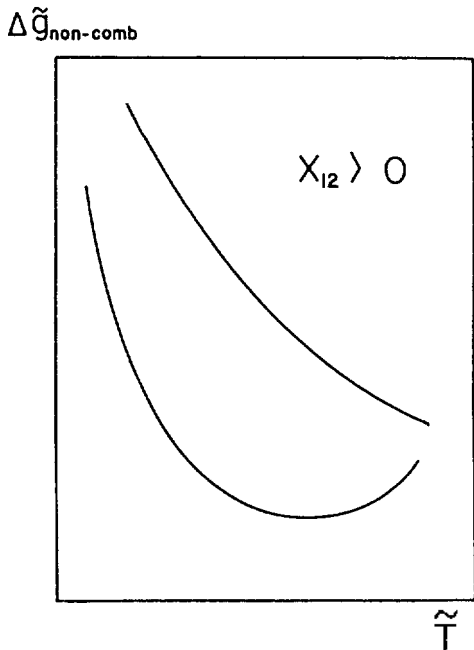


Fig. 2. Schematic diagrams possible for $\Delta\bar{g}_{non-comb}$ of eqn. (28) when $X_{12} > 0$.

Fig. 1(a), (b)에서 보는 바와 같이 항상(EFV)₁는 온도에 따라 단조증가함을 알 수 있으며, 이것은

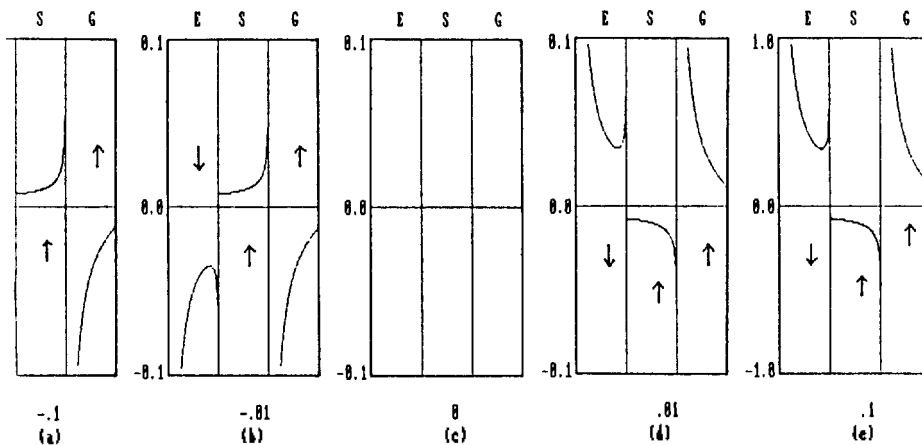


Fig. 3. $\Delta\bar{g}_{mix}$, ΔS_w and $\Delta\bar{g}_{non-comb}$ vs. \bar{T} at $P_1^*/P_2^* = 1/3, 1, 3$ when $T_1^*/T_2^* = 1$, which are denoted by E, S and G, respectively, in the figures. Arrows in the figures denote the direction of increasing P_1^*/P_2^* . The range of X-axis scale is from $\bar{T} = 0$ to $\bar{T} = 0.105$ and the unit of Y-axis scale is reduced to P_2^*/RT^* . -0.1, -0.01, 0, 0.01, 0.1 just below the figures are the values of X_{12}/P_2^* , respectively, for figures (a)~(d) and (e).

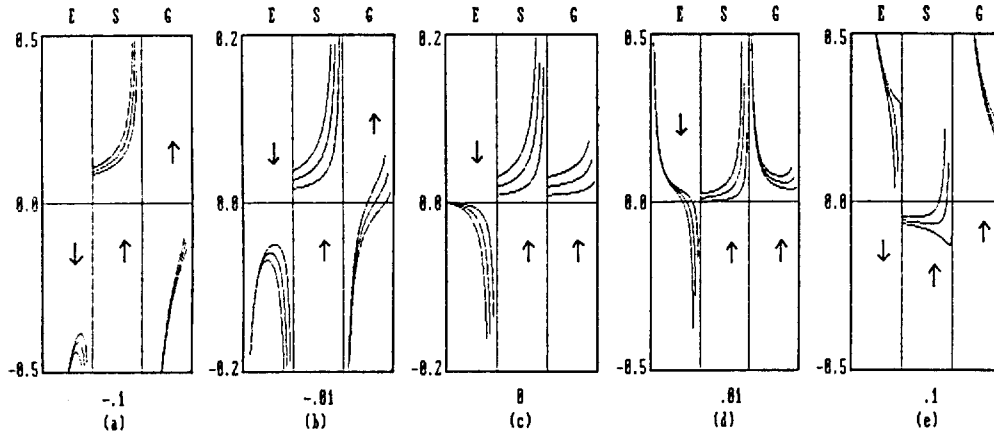


Fig. 4. Same as Fig. 3 except when $T_1^*/T_2^* = 1.25$

(EFV)₂에 대해서도 마찬가지이다. 그리고, $1/\bar{v}T$ 는 Fig. 1(c)에서 보는 바와 같은 감소함수이므로, (EX)₁₂는 $X_{12} < 0$ 일 때는 증가함수이며, $X_{12} > 0$ 일 때는 그 반대로 감소함수임을 알 수 있다.

그리하여

i) $X_{12} \leq 0$ 일 때

그림 1(a)~(c)로부터 임의의 조성에서 항상 $\Delta\bar{g}_{\text{non-comb}}$ 은 온도에 따라 증가함을 알 수 있다. 즉, 이 경우 non-combinatorial항은 항상 LCST를 선호함을 알 수 있다. 그래서, $X_{12} \leq 0$ 일 때 나타날 수 있는 부분 혼합도는 LCST임을 알 수 있다. 즉, $X_{12} \leq 0$ 일 때 UCST는 결코 나타날 수 없다. 그리고, Fig. 3~6의 (a)~(c)에서 보는 바와 같이 free volume항은 항상 LCST에 기여하며, 에너지항은 $X_{12} < 0$ 의 경우 저온에서는 LCST, 고온에서는 UCST에, $X_{12} = 0$ 일 때는 UCST에 기여함을 알 수 있다.

ii) $X_{12} > 0$ 일 때

Fig. 1(a)~(c)로부터 $\Delta\bar{g}_{\text{non-comb}}$ 은 Fig. 2에서와 같은 개형들을 보일 수 있다. 따라서 $X_{12} > 0$ 일 때는 UCST, 모래시계모양의 (저온에서는 UCST, 고온에서는 LCST) 상도(phase diagram) 등이 나타날 수 있음을 알 수 있다. 그러나, 어떤 경우에도 원형모양의 상도(저온에서는 LCST, 고온에서는 UCST)는 나올 수 없음을 Fig. 2는 보여주고 있다. 즉, Flory 이론으로는 poly((vinyl alcohol)₉₃-co-(vinyl acetate)₇) 수용액에서와¹³ 같은 원형모양의 상도는 설명할 수 없음이 명백해졌다. 그리고, Fig. 3~6의 (d),

(e)로부터 T_1^*/T_2^* 가 1에 가까울수록, X_{12} 가 클수록 UCST를 선호하고, T_1^*/T_2^* 가 클수록, X_{12} 가 작을수록 모래시계모양의 상도를 보이기 쉽다. 에너지항은 T_1^*/T_2^* 가 1에 근사하고, X_{12} 가 작은 경우(Fig. 3d)에 약간의 LCST에 대한 기여가 있는 것을 제외하고는, 거의 UCST에 기여함을 알 수 있다. free volume항은 T_1^*/T_2^* 가 1 근방에서는 UCST에 기여하고, T_1^*/T_2^* 가 1.5보다 클수록 LCST에 기여하며, 그 중간인 1.25(Fig. 4e) 근방에서는 P_1^*/P_2^* 가 작을수록 UCST에, 클수록 LCST에 기여함을 알 수 있다. 그런데, 모래시계모양(Fig. 4~6의 d)의 상도를 선호하는 경우에는 free volume항은 항상 LCST에 기여함을 알 수 있다. 즉, 모래시계모양의 상도에서 저온에서의 UCST는 에너지항으로부터 고온에서의 LCST는 free volume항으로부터 옴을 알 수 있다.

위의 i), ii)의 내용으로부터 X_{12} 에 관계없이 LCST는 혼합물에서와 각 성분에서의 free volume간의 차이로부터 나옴을 알 수 있으며, 혼합에너지항도 $X_{12} < 0$ 경우에 저온에서는 LCST에 기여함을 알 수 있다.

이번에는 (28)식을 다음과 같이 고쳐 써보자.

$$\Delta\bar{g}_{\text{non-comb}} = \{\phi_1 P_1^*(\text{EFV})_1 + \phi_2 P_2^*(\text{EFV})_2\} / RT^* + \phi_1(\text{EX}) \quad (31)$$

$$(\text{EX}) = \frac{X_{12} \theta_2}{RT \bar{v}} \quad (32)$$

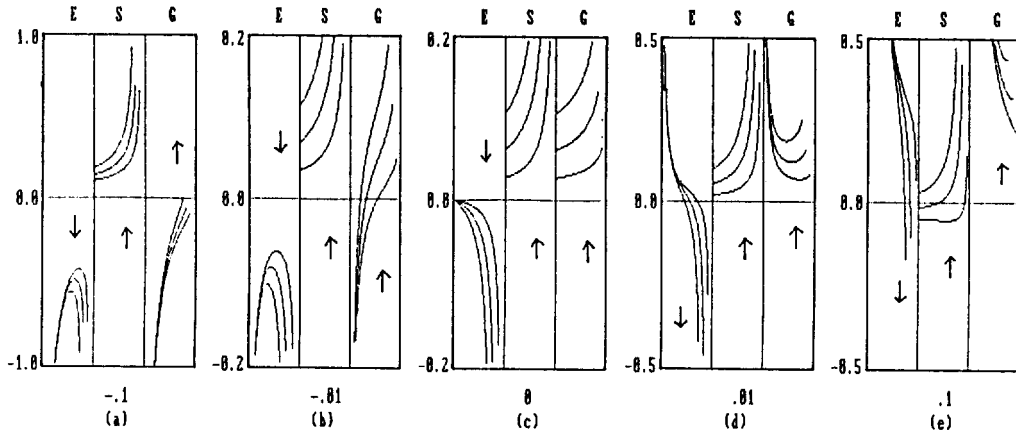


Fig. 5. Same as Fig.3 except when $T_1^*/T_2^*=1.5$

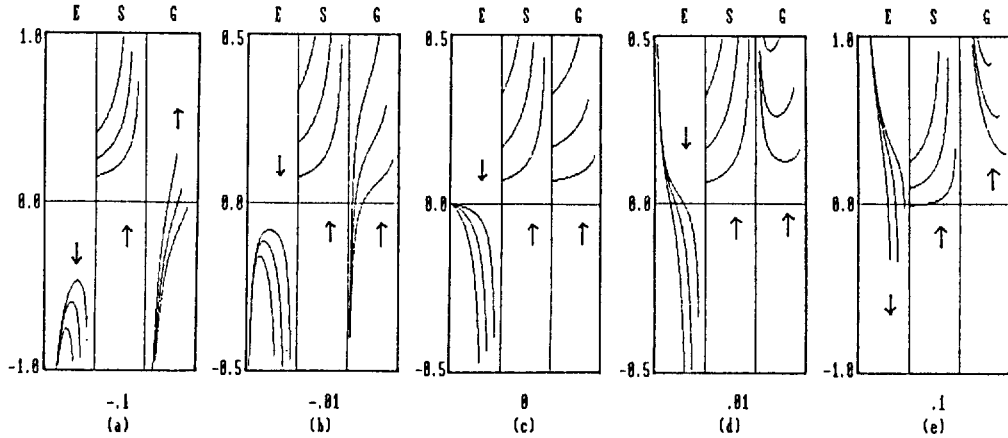


Fig. 6. Same as Fig.3 except when $T_1^*/T_2^*=2$

(14), (15)식으로부터, 임의 온도 T 에서 X_{12} 가 증가할 때 T^* 가 감소하며 이에 따라 \bar{T} , \bar{v} 가 증가하므로 Fig. 1(a), (b)로부터 (EFV)가 증가한다. 그리고 (14), (15)식으로부터 X_{12} 의 증가율에 비해 T^* 의 감소율은 매우 작으므로, 이에 따른 \bar{v} 의 증가율 역시 X_{12} 에 비해 매우 작다. 따라서, (32)식의 (EX)도 증가하게 되어, 결국 X_{12} 의 증가는 $\Delta\bar{g}_{non-comb}$ 의 증가를 가져온다. 즉, X_{12} 의 증가는 혼합도의 증가를 가져옴을 알 수 있다.

P_1^*/P_2^* 의 영향. Fig. 3~6에서 보는 바와 같이 T_1^*/T_2^* 가 1에 근사할수록 P_1^*/P_2^* 의 효과는 작아지고, T_1^*/T_2^* 가 클수록 P_1^*/P_2^* 의 효과가 커짐을 알 수 있으며, 이 때 P_1^*/P_2^* 이 증가할수록 에너지항은 항상 감소하며, free volume항은 증가함을 알 수

있다. 그러나, 전체적으로는 $\Delta\bar{g}_{non-comb}$ 은 항상 증가하며, 그 개형에는 거의 변화가 없음을 알 수 있다. 따라서, P_1^*/P_2^* 의 증가는 혼합도를 증가시켜주는 방향으로 작용함을 알 수 있다.

s_1/s_2 의 영향. (11), (14), (15)식으로부터,

$$\frac{1}{\theta_2} \left[\frac{\partial \theta_2}{\partial s_{12}} \right] = -\theta_1 < 0 \quad (33)$$

$$\frac{1}{T^*} \left[\frac{\partial T^*}{\partial s_{12}} \right] = \phi_1 \theta_1 \theta_2 X_{12} / P^* \quad (34)$$

(33), (34)식에서,

$$s_{12} = s_1/s_2 \quad (35)$$

임의 온도, 조성의 경우 s_1/s_2 가 증가하면, $X_{12} < 0$ 의

경우, (34)식으로부터 T^* 가 감소하므로, \bar{T} , \bar{v} 의 증가를 가져옴을 알 수 있다. 그래서, Fig. 1(a), (b)로부터, (29), (30)식에서의 (EFV)₁의 증가를 가져오며, 또한 (32)식의 (EX)의 증가를 가져오므로 (31)식으로부터 $\Delta\bar{g}_{\text{non-comb}}$ 가 증가하며, $X_{12} < 0$ 일 때, s_1/s_2 의 증가는 혼합도의 감소를 가져옴을 알 수 있다.

$X_{12} > 0$ 의 경우는 $X_{12} < 0$ 와 반대로 s_1/s_2 의 증가는 \bar{T} 와 \bar{v} 의 감소를 가져오며, (EFV)₁의 감소를 가져온다. 그리고, (33), (34)식으로부터, s_1/s_2 의 증가에 따른 θ_2 의 감소율에 비해, T^* 의 증가율은 매우 작으므로, 이에 따른 \bar{T} , \bar{v} 의 감소율은 θ_2 에 비해 상대적으로 매우 작게 된다. 그래서 (32)식의 (EX)의 감소를 가져오므로, $\Delta\bar{g}_{\text{non-comb}}$ 의 감소를 가져온다. 따라서 $X_{12} > 0$ 일 때, s_1/s_2 의 증가는 혼합도의 증가를 가져옴을 알 수 있다.

앞의 효과들은 (33), (34)식으로부터, ϕ_1 또는 θ_1 이 클수록 크게 나타나므로, 앞의 효과들 외에도 s_1/s_2 의 증가는 $X_{12} < 0$ 때는 임계용액온도에서의 조성 (ϕ_1)_{critical}을 증가시켜주는 방향으로, $X_{12} > 0$ 때는 감소시켜 주는 방향으로 작용함을 알 수 있다.

결 론

(25)식으로부터 V_1^* , V_2^* 가 클수록, 즉 각 성분이 거대분자일수록 combinatorial항이 작아져 혼합도가 떨어지므로, 상대적으로 부분혼합도에 미치는 non-combinatorial항의 앞절들에서 기술한 효과들이 분명하게 나타나게 된다. 따라서, 저분자 물질들의 혼합물에서 혼하지 않은 LCST를 포함하는 상도들이 고분자혼합물에서 일반적으로 나타나게 된다. 이러한 현상들은 Flory 이론을 이용하여, 일반적으로

설명할 수 있었으나, poly((vinyl alcohol)₉₃-co-(vinyl acetate)₇) 수용액에서¹³ 보는 바와 같은 원형 모양의 상도는 Flory 이론으로는 설명할 수 없음을 알 수 있었다. 이것은 Flory 이론이 비극성 액체분자들의 성질을 나타내는 분배함수로부터 출발했기 때문이며, 따라서, 원형 모양의 상도를 설명하기 위해서는 이 부분에 대한 개선이 있어야 할 것이다.

인 용 문 헌

1. P. J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University Press, Ithaca, New York, 1953.
2. P. J. Flory, R. A. Orwoll, and A. Vrij, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 3515 (1964).
3. P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 1833 (1965).
4. B. E. Eichinger and P. J. Flory, *Trans. Faraday Soc.* **65**, 2035 (1968).
5. P. J. Flory, *Discuss. Faraday Soc.* **49**, 7 (1970).
6. G. T. Dee and D. J. Walsh, *Macromolecules* **21**, 811 (1988).
7. G. T. Dee and D. J. Walsh, *Macromolecules* **21**, 815 (1988).
8. D. J. Walsh, G. T. Dee, J. L. Halary, J. M. Ubiche, M. Millequant, J. Lesec, and L. Monnerie, *Macromolecules* **22**, 3395 (1989).
9. D. Patterson, *Macromolecules* **2**, 672 (1969).
10. L. P. McMaster, *Macromolecules* **6**, 760 (1973).
11. O. Olabisi, L. M. Robeson and M. T. Shaw, "Polymer-Polymer miscibility", 1st ed., p. 67, Academic Press, New York, 1979.
12. A. Abe and P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 1838 (1965).
13. H. G. Elias, "Macromolecules", 1st ed. Vol. 1, p. 233, Plenum Press, New York, 1983.