

특정상호작용을 갖는 Flory 상태방정식 이론에서의 고분자 용액의 부분혼합도

丁 濤 泳

덕성여자대학교 화학과

(1992. 5. 8 접수)

Partial Miscibility of Polymer Solutions in the Theory of Flory's Equation of State With Specific Interaction

Hae Young Jung

Department of Chemistry, Duk Sung Women's University,

Seoul 132-714, Korea

(Received May 8, 1992)

요 약. Flory의 상태방정식 이론에 서로 다른 분자간의 특정상호작용을 첨가할 때 나타날 수 있는 고분자 용액에서의 부분혼합도에 대하여 고찰하였다. 특히, 원형모양의 상도가 나타날 수 있음을 보였다. 그리고, 그 경우에 대한 일반적인 조건을 유도하였고 그 상도에 미치는 몇몇 인자들의 일반적인 효과를 조사하였다.

ABSTRACT. Partial miscibilities of polymer solutions are investigated when the specific interactions between different molecules are added to the theory of Flory's equation of state. Especially, it is shown that the closed loop phase diagram can appear. The general conditions for the partial miscibility are derived and the general effects of several factors to that are investigated.

서 론

고분자 용액에서는 저분자 물질의 용액에서와는 달리 LCST(lower critical solution temperature) 현상이 흔히 일어나는데, Patterson은¹ 이 현상을 free volume항에 그 원인이 있음을 지적하였으며, McMaster는² Flory의³⁻⁷ 상태방정식이론을(이후부터는 Flory 이론으로 지칭하겠음.) 이용하여 고분자 용액에서 LCST 현상이 일어날 수 있음을 몇 가지 계산을 통해 보여주었으며, 저자는⁸ Flory 이론에서 나타날 수 있는 고분자 용액의 부분혼합도와 그 경우에 대한 조건을 일반적으로 설명하였으며, 그 이론에서 나타나는 매개변수들의 일반적인 효과에 대해서 조사하여, Flory 이론으로는 원형모양의 상도를 설명할 수가 없음을 입증한 바 있다. 이것은 Flory 이론이 분자간의 특정상호작용을 고려하지 않은 단순한 구형 비극성분자들에 대한 생각으로부터 출발하였기 때문이다. 그래서 본 연구에서는 서로

다른 분자간에 나타날 수 있는 특정상호작용을 Flory 이론에 첨가하여, 고분자 용액의 부분혼합도를 조사하였다. 그 결과, 원래의 Flory 이론으로는 설명하지 못했던 원형모양의 상도가 나타날 수 있음을 알았고, 그 상도에 미치는 몇몇 매개변수들의 영향을 일반적으로 고찰하였다.

특정상호작용을 갖는 Flory 이론

Flory 이론을³ 2-성분계(N_1 개의 r_1 -mer + N_2 개의 r_2 -mer) 혼합물에 적용시키면, 다음과 같은⁴⁻⁷ 분배함수가 얻어진다.

$$Z = \text{상수} \cdot Z_{comb} (v^{1/3} - v'^{1/3})^{3crN} \exp(-E_o/kT) \quad (1)$$

여기서, $crN = c_1 r_1 N_1 + c_2 r_2 N_2$ 이며, c_1 및 c_2 는 각 성분의 chain flexibility³이고, $\ln Z_{comb} = -N_1 \ln \phi_1 - N_2 \ln \phi_2$ 이며, ϕ_1 및 ϕ_2 는 각 성분의 부피분율이다.

그리고, v 는 부피/mer, v' 는 부피/close-packed

mer, E_o 는 평균 포텐셜 에너지로 다음과 같이 주어진다.

$$E_o = -N_{11}\epsilon_{11} - N_{22}\epsilon_{22} - N_{12}\epsilon_{12} \quad (2)$$

여기서, N_{ij} 는 성분 i, j 간의 mer-mer 상호작용의 수, ϵ_{ij} 는 성분 i, j 간의 mer-mer 상호작용 에너지로서 Flory 이론에서는 다음과 같은 Van der Waals 포텐셜을 사용하였다.

$$\epsilon_{ij} = \eta_{ij}/v \quad (3)$$

여기서, η_{ij} 는 에너지 parameter³이다.

본 연구에서는, Sanchez에⁹ 의한 다음의 특정상호작용을 생각하였다. 1-2 상호작용은 ϵ_{12} 의 약한 비특정상호작용(weak nonspecific interaction)과 $\epsilon_{12} + \delta\epsilon$ 의 강한 특정상호작용(strong specific interaction)으로 구성된다고 생각한다. 그리하여, 1-2 상호작용에 의한 자유에너지는 다음과 같이 주어진다.⁹

$$F_{12} = -kT \ln Z_{12} = -N_{12}f_{12} \quad (4)$$

$$f_{12} = \epsilon_{12} + \delta\epsilon - kT \ln \left(\frac{1+q}{1+q \exp(-\delta\epsilon/kT)} \right) \quad (5)$$

여기서, q 는 비특정상호작용 상태와 특정상호작용 상태의 통계학적인 축퇴도(degeneracy)의 비이다. 이러한 특정상호작용을 고려하면, (2)식은 우변의 마지막 항이 (4), (5)식에 의한 자유에너지항으로 대체가 되어 다음과 같이 부가적인 에너지항과 interaction entropy를 포함한 식이 된다.

$$F_o = E_o - N_{12} \left[\delta\epsilon - kT \ln \left(\frac{1+q}{1+q \exp(-\delta\epsilon/kT)} \right) \right] \quad (6)$$

(2), (6) 식에서의 E_o 는 다음과 같다.

$$E_o/rNv^* = -P^*/\bar{v} \quad (7)$$

여기서

$$rN = r_1N_1 + r_2N_2 \quad (8)$$

$$P^* = \phi_1P_1^* + \phi_2P_2^* - \phi_1\theta_2X_{12} \quad (9)$$

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

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

이며, s_i 는 mer-mer 상호작용의 수/ i -성분의 mer이다.

그리하여, (6)식 우변의 두번째, 세번째 항이 새로이 첨가됨을 알 수 있다. Flory 이론은 ϵ_{ij} 를 (3)식과 같은 부피에 반비례하는 Van der Waals 포텐셜을 사용하였으나, 특정상호작용에서 첨가되는 $\delta\epsilon$ 의 부피의존도는 불확실하다. 그래서, 본 연구에서는 문제를 간단히 하기 위해, $\delta\epsilon$ 를 부피에 무관한 항으로 근사하였다. 그리하여, 원래의 Flory 이론에서와 동일한 다음의 상태방정식이 얻어진다.

$$\frac{\bar{P}\bar{v}}{\bar{T}} = \frac{\bar{v}^{1/3}}{\bar{v}^{1/3}-1} - \frac{1}{\bar{v}\bar{T}} \quad (12)$$

여기서,

$$\bar{v} = v/v^*, \bar{P} = P/P^*, \bar{T} = T/T^* \quad (13)$$

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

$$T_i^* = P_i^*v_i^*/ck, v_i^* = v^* \quad (i=1, 2) \quad (14-b)$$

이다.

그리고, 인용문헌[4]에 기술된 절차를 따르면, 다음의 관계식이 얻어진다.

$$\Delta\bar{g}_{mix} = \Delta\bar{g}_{non-comb} - \Delta\bar{s}_{comb} \quad (15)$$

여기서, 각 항들은 다음과 같이 표시된다.

$$\Delta\bar{g}_{mix} = \frac{\Delta G_{mix}/RT}{rNv^*}$$

$$\begin{aligned} \Delta\bar{g}_{non-comb} = & \frac{1}{R} \left[\frac{\phi_1P_1^*}{T} \left(\frac{1}{\bar{v}_1} - \frac{1}{\bar{v}} \right) + \frac{\phi_2P_2^*}{T} \left(\frac{1}{\bar{v}_2} - \frac{1}{\bar{v}} \right) \right. \\ & + \phi_1\theta_2 \left(\frac{X_{12}}{\bar{v}T} - Q_{12} \right) \left. \right] - \frac{3}{R} \left[\frac{\phi_1P_1^*}{T_1} \ln \left(\frac{\bar{v}^{1/3}-1}{\bar{v}_1^{1/3}-1} \right) \right. \\ & \left. + \frac{\phi_2P_2^*}{T_2} \ln \left(\frac{\bar{v}^{1/3}-1}{\bar{v}_2^{1/3}-1} \right) \right] \quad (16) \end{aligned}$$

$$Q_{12} = \frac{P_1^*s_1}{T_1c_1} \left[\frac{\delta\epsilon}{kT} - \ln \left(\frac{1+q}{1+q \exp(-\delta\epsilon/kT)} \right) \right] \quad (17)$$

$$\Delta\bar{s}_{comb} = \frac{\Delta S_{comb}/RT}{rNv^*} = - \frac{\phi_1 \ln \phi_1}{V_1} - \frac{\phi_2 \ln \phi_2}{V_2} \quad (18)$$

(18) 식에서,

$$V_i = N_a v_i^* \quad (i=1, 2) \quad (19)$$

이며, 여기서 N_a 는 Avogadro수 이다. 그리고, (18) 식은 combinatorial entropy 항이며, (16)식은 Δg_{mix} 에서 combinatorial entropy를 제외한 나머지 항(에너지, free volume, interaction entropy)들에 대한 항)이다.

그리고, 화학포텐셜변화는 다음과 같이 표시된다.

$$\begin{aligned} \frac{\Delta \mu_1}{RT} = & \ln \phi_1 + \left(1 - \frac{r_1}{r_2}\right) \phi_2 + \frac{\theta_2 V_1}{R} \left(\frac{X_{12}}{\bar{v}T} - Q_{12}\right) \\ & + \frac{P_1 V_1}{RT} \left[\frac{1}{\bar{v}_1} - \frac{1}{\bar{v}} + \bar{P}_1(\bar{v} - \bar{v}_1) - 3\bar{T}_1 \ln \left(\frac{\bar{v}^{1/3} - 1}{\bar{v}_1^{1/3} - 1} \right) \right] \end{aligned} \quad (20)$$

이 식을 ϕ_2 에 대하여 미분하면 다음 식이 얻어진다.

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \Delta \mu_1 / RT}{\partial \phi_2} \right)_{T,P} = & -\frac{1}{\phi_2} + \left(1 - \frac{r_1}{r_2}\right) + 2 \frac{V_1 \theta_2}{R \phi_1 \phi_2} \left(\frac{X_{12}}{\bar{v}T} - Q_{12}\right) \\ & + \left[-\frac{V_1 X_{12} \theta_2^2}{RT \bar{v}^2} + \frac{P_1 V_1}{RT} \left(\frac{1}{\bar{v}^2} + \bar{P}_1\right) - \frac{P_1 V_1}{RT_1} \frac{1}{\bar{v} - \bar{v}^{2/3}} \right] \\ & \left(\frac{\partial \bar{v}}{\partial \phi_2} \right)_{T,P} \end{aligned} \quad (21)$$

Flory는⁵ (17)식의 특정상호작용에 의해 나타나는 항 Q_{12} 를 interaction entropy를 보정하기 위한 보정항으로 도입한 바 있다. 그러나, 단지 실험적인 data를 정확하게 맞추기 위한 단순한 하나의 실험 상수로 작용할 뿐, 그 항은 온도에 무관한 상수이므로 부분혼합도의 유형에는 영향을 미치지 못하며, 구체적인 의미는 불확실한 항이었으나, (17)식을 통해 그 의미가 매우 분명해졌다.

특정상호작용이 부분혼합도에 미치는 영향

2-성분계 용액에서 상분리가 일어나는 온도와 조성은 다음 식으로¹⁰ 결정된다.

$$\left(\frac{\partial \Delta \mu_1 / RT}{\partial \phi_2} \right)_{T,P} = 0 \quad \text{또는,} \quad \left(\frac{\partial^2 \Delta g_{mix}}{\partial \phi_2^2} \right)_{T,P} = 0 \quad (22)$$

즉, 단순히 Δg_{mix} 의 부호나 크기만으로는 상분리가

일어나는지의 여부는 알 수 없다. 그러나 열역학적으로 Δg_{mix} 가 작을수록 혼합되려는 경향이 크며, Δg_{mix} 가 클수록 상분리되려는 경향이 크므로 (15)~(18)식에서의 각항들의 관찰을 통해 그것들이 혼합도와 부분혼합도에 미치는 영향을 알 수 있다. 그런데 (16)식에서 보는 것처럼 특정 상호작용에 관한 항 Q_{12} 는 다른 항들과 완전히 분리되어 Δg_{mix} 에 기여하므로, Q_{12} 항을 제외한 나머지 항들과 매개변수들의 부분혼합도에 미치는 효과는 전논문⁸에서와 동일하게 될 것임을 알 수 있다. 그래서, 본 연구에서는 Q_{12} , 즉 특정상호작용의 효과를 중심으로한 부분혼합도에 대하여 다루었다. 그리고, 압력은 상압으로 설정하여, $\bar{P} = 0$ 으로 근사하였다. Δg_{mix} 중 (18)식의 Δs_{comb} 는 온도에는 전혀 무관하므로, 상분리가 일어날 경우에 나타나는 임계용액온도가 LCST인지 UCST인지의 여부에는 Δs_{comb} 항이 직접적으로 영향을 미치지 않으며, 이것은 (16)식의 영향을 받는다. 그래서 이 부분을 자세히 고찰해보자. (16)식은 다음과 같이 고쳐 쓸 수 있다.

$$\begin{aligned} \Delta g_{non-comb} = & [\phi_1 P_1 (EFV)_1 + \phi_2 P_2 (EFV)_2 \\ & + \phi_1 \theta_2 P_1 (EXQ)_{12}] / RT \end{aligned} \quad (23)$$

여기서,

$$\begin{aligned} (EFV)_i = & \frac{1}{\bar{T}} \left(\frac{1}{\bar{v}_i} - \frac{1}{\bar{v}} \right) + \frac{3T^*}{T_i} \ln \left(\frac{\bar{v}_i^{1/3} - 1}{\bar{v}^{1/3} - 1} \right) \\ ; i = & 1, 2 \end{aligned} \quad (24)$$

$$(EXQ)_{12} = \frac{X_{12} P_1}{\bar{v} \bar{T}} - f(\bar{T}) \quad (25)$$

$$\begin{aligned} f(\bar{T}) = & \frac{T^*}{P_1} Q_{12} = \frac{s_1 T^*}{c_1 T_1} \left[\frac{\alpha}{\bar{T}} - \ln \left(\frac{1+q}{1+q \exp(-\alpha/\bar{T})} \right) \right] \\ ; \alpha = & \delta \epsilon / kT^* \end{aligned} \quad (26)$$

이며, (26)식으로 부터 다음 식들이 얻어진다.

$$\frac{df(\bar{T})}{d\bar{T}} = -\frac{s_1 T^*}{c_1 T_1} \frac{\alpha / \bar{T}^2}{1+q \exp(-\alpha/\bar{T})} < 0 \quad (27)$$

$$\frac{\partial f(\bar{T})}{\partial q} = -\frac{s_1 T^*}{c_1 T_1} \frac{[1 - \exp(-\alpha/\bar{T})](1+q)}{1+q \exp(-\alpha/\bar{T})} < 0 \quad (28)$$

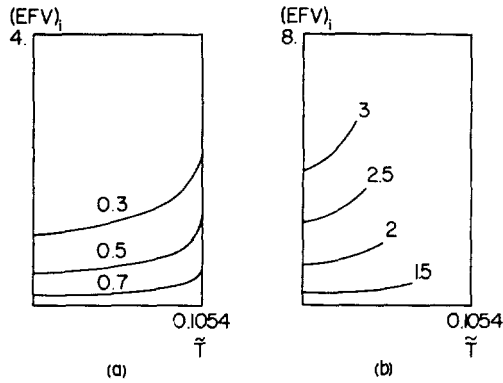


Fig. 1. (a) $(EFV)_1$ vs. \tilde{T} when $TT_1 = .3, .5, .7$ for $i=1, 2$; (b) $(EFV)_1$ vs. \tilde{T} when $TT_1 = 1.5, 2, 2.5, 3$ for $i=1, 2$.

$$\frac{\partial f(\tilde{T})}{\partial(\delta\epsilon/k)} = \frac{s_1/c_1}{T_1} \frac{1/\tilde{T}}{1+q \exp(-\alpha/\tilde{T})} > 0 \quad (29)$$

Fig. 1에서 보는 바와 같이 항상 $(EFV)_1$ 는 온도에 따른 증가함수임을 알 수 있다. 그리고, (27)식으로부터 $-f(\tilde{T})$ 는 온도에 따른 증가함수임을 알 수 있다. 즉, 특정상호작용의 항 $-f(\tilde{T})$ 는 LCST에 기여하는 방향으로 작용함을 알 수 있다. 또, (28), (29)식으로부터 q 가 감소할수록, $\delta\epsilon$ 가 증가할수록 $-f(\tilde{T})$ 는 감소하게 되어, q 의 감소와 $\delta\epsilon$ 의 증가는 혼합도가 증가하는데 기여함을 알 수 있다. 그러면, $(EXQ)_{12}$ 의 거동과 그에 따른 부분혼합도에 미치는 영향을 살펴보기로 하자.

i) $X_{12} \leq 0$ 일 때

$1/\tilde{v}\tilde{T}$ 는 온도에 대한 감소함수이므로 $(X_{12}/P_1^*)/\tilde{v}\tilde{T}$ 는 0, 또는 증가함수이고, $-f(\tilde{T})$ 도 증가함수이므로, $(EXQ)_{12}$ 는 항상 증가함수임을 알 수 있다. 따라서, $(EXQ)_{12}$ 는 LCST에 기여함을 알 수 있다. 또한 $(EFV)_1$ 도 증가함수이므로, $\Delta\tilde{g}_{non-comb}$ 는 항상 증가함수임을 알 수 있다. 그래서, $X_{12} \leq 0$ 일때 나타날 수 있는 부분혼합도는 LCST 뿐임을 알 수 있다.

그리고, $X_{12} > 0$ 일 때, (25)식으로부터,

$$\frac{d(EXQ)_{12}}{d\tilde{T}} = \frac{d}{d\tilde{T}} \left(\frac{X_{12}/P_1^*}{\tilde{T}} \right) - \frac{df(\tilde{T})}{d\tilde{T}} \quad (30)$$

그런데, $X_{12} > 0$ 이므로,

$$\frac{d}{d\tilde{T}} \left(\frac{X_{12}/P_1^*}{\tilde{v}\tilde{T}} \right) < 0 \quad (31)$$

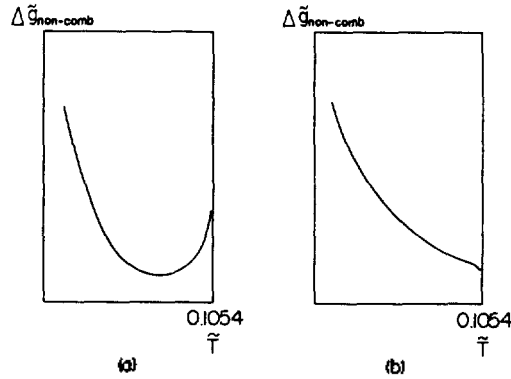


Fig. 2. Schematic diagrams of $\Delta\tilde{g}_{non-comb}$ vs. \tilde{T} when $X_{12} > 0$ and $h(0) \geq 1$.

이 된다. (30)식 우변의 두 항의 비를 $h(\tilde{T})$ 라 하면,

$$h(\tilde{T}) = \frac{d}{d\tilde{T}} \left(\frac{X_{12}/P_1^*}{\tilde{v}\tilde{T}} \right) / \frac{df(\tilde{T})}{d\tilde{T}} \quad (32)$$

$$= h(0) [1/\tilde{v} + 3\tilde{T}/(1-4\tilde{v}\tilde{T})] [1 + q \exp(-\alpha/\tilde{T})] \quad (33)$$

이 되며, 여기서,

$$h(0) = \frac{T_1 X_{12}/P_1^*}{(s_1/c_1)\delta\epsilon/k} = \frac{v_1 X_{12}}{s_1 \delta\epsilon} \quad (34)$$

이다.

(33)식 우변의 가운데 항 $[1/\tilde{v} + 3\tilde{T}/(1-4\tilde{v}\tilde{T})]$ 은 계산을 통하여 온도에 대한 증가함수임을 알 수 있다. 그리고, 마지막 항 $[1 + q \exp(-\alpha/\tilde{T})]$ 도 증가함수이므로, $h(\tilde{T})$ 는 증가함수가 된다. 따라서, 다음의 관계가 성립됨을 알 수 있다.

$$h(0) < h(\tilde{T}) < h(\tilde{T}_c) = +\infty$$

; $\tilde{T}_c = 0.1054(\tilde{P} = 0$ 때의 환산임계온도) (35)

그리하여,

ii) $X_{12} > 0, h(0) \geq 1$ 일 경우

항상 $h(\tilde{T}) > 1$ 되므로 (27), (30)~(32)식으로부터 $d(EXQ)_{12}/d\tilde{T} < 0$ 이 되므로, $(EXQ)_{12}$ 는 감소함수가 되어, UCST에 기여함을 알 수 있다. 그런데, $(EFV)_1$ 는 증가함수이므로, $\Delta\tilde{g}_{non-comb}$ 는 Fig. 2(a), (b)와 같은 개형들을 보이게 된다. 따라서, 이 경우 나타날 수 있는 부분혼합도는 USCT 상도, 모래시계 모양의 상도, 또는 저온에서는 UCST 고온에서는 LCST를

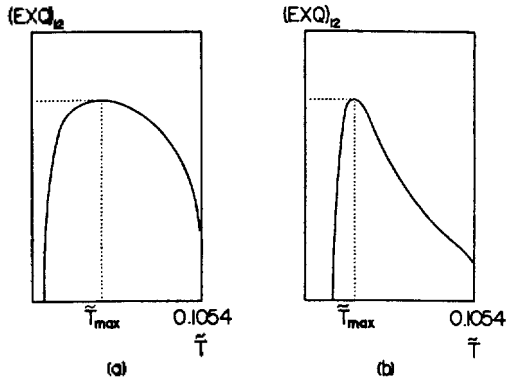


Fig. 3. Schematic diagrams of $(EXQ)_{12}$ vs. \tilde{T} when $X_{12} > 0$ and $h(0) < 1$.

동시에 보여주는 상도임을 알 수 있다.

iii) $X_{12} > 0$, $h(0) < 1$ 일 경우

(35) 식으로부터 $h(\tilde{T}) = 1$, 즉 $d(EXQ)_{12}/d\tilde{T} = 0$ 이 되는 지점이 나타나게 되며, 그 온도에서 $(EXQ)_{12}$ 가 최대값을 가짐을 알 수 있다. 즉, Fig. 3(a), (b)와 같은 개형들을 갖게 된다. 그리고 $(EFV)_i$ 는 항상 증가함수이므로, Fig. 3에서의 \tilde{T}_{max} 까지는 $\Delta\tilde{g}_{non-comb}$ 은 항상 증가함수가 된다. \tilde{T}_{max} 이후에서는 $(EFV)_i$ 항들의 증가율이 $(EXQ)_{12}$ 항의 감소율 보다 클 경우에는, 계속 증가함수가 되어 결국 LCST만을 나타낼 수 있게 된다. 반대로, $(EFV)_i$ 항들의 증가율이 $(EXQ)_{12}$ 항의 감소율보다 작을 경우에는 \tilde{T}_{max} 이후 감소함수가 되어 \tilde{T}_{max} 보다 저온에서 LCST, \tilde{T}_{max} 보다 고온에서 UCST에 기여하는 원형모양의 상도가 나타날 수 있음을 알 수 있다. 따라서, \tilde{T}_{max} 이후에 $(EFV)_i$ 항들의 증가율이 작을수록, $(EXQ)_{12}$ 항의 감소율이 클수록 원형모양의 상도가 나타나려는 경향이 증가함을 알 수 있다. Fig. 1로부터, $(EFV)_i$ 의 증가율은 T_1/T_2^* 가 1에 가까울수록 작아지므로, $(EFV)_i$ 항들의 증가율은 T_1/T_2^* 가 1에 가까울수록 작아지게 된다. Fig. 4에 (21)식 이용하여 계산한 원형모양의 상도에 대한 하나의 예를 도시하였으며, 사용된 매개변수들의 값은 계산을 위해 임의로 취한 값들이다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 T_1/T_2^* 가 1에 가까울수록 원형모양의 상도가 나타나고, 1에서 멀어질수록 LCST 상도가 나타남을 확인할 수 있다. 그리고, $(EFV)_i$ 항의 증가율과 $(EXQ)_{12}$ 항의 감소율이 큰 차가 나지 않은 과도적인 경우에는, 고온에서는 LCST 상도,

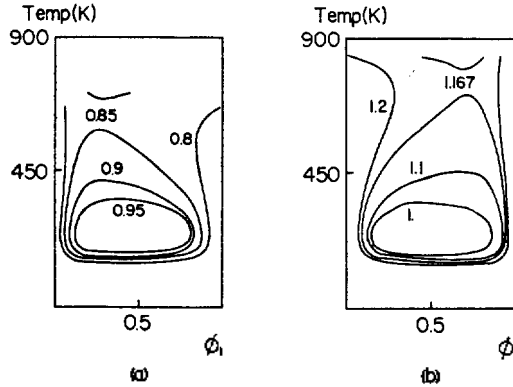


Fig. 4. Calculated examples of the closed loop phase diagrams. The following parameters are used for the calculations. $P = 0$, $P_2 = 50$ MPa, $V_1 = V_2 = 0.1$ m³/mol, $T_2^* = 8000$ K, $X_{12} = 2.2$ J/cm³, $\delta\epsilon/k = 80$ K, $q = 10$, $s_{12} = 1$, $s_1/c_1 = 36$, $c_1 = c_2$ (i.e. $T_1/T_2^* = P_1/P_2$); (a) $T_1/T_2^* = 0.8, 0.85, 0.9, 0.95$; (b) $T_1/T_2^* = 1.0, 1.1, 1.167, 1.2$.

저온에서는 원형모양의 상도를 동시에 나타내는 혼합형태의 상도 (Fig. 4(a)에서 $T_1/T_2^* = 0.85$, Fig. 4(b)에서 $T_1/T_2^* = 1.167$ 일 때)가 나타날 수 있음을 알 수 있다. Fig. 1과 (27), (30), (31)식으로부터, 이러한 원형모양의 상도에서의 LCST는 $(EFV)_i$ 항과 특정 상호작용의 항 $-f(\tilde{T})$, UCST는 X_{12} 항으로부터 기인함을 알 수 있다. 그리고, (33)식으로부터 q 가 증가할수록, $h(0)$ 이 증가할수록, $h(\tilde{T})$ 가 증가하여 Fig. 5로부터 \tilde{T}_{max} 가 감소하게 되므로 원형모양의 상도의 중심부는 낮은 온도의 범위에 위치하려는 경향이 있게 된다. 그런데, 그 극한일 경우 Fig. 5로부터

$$\lim_{q \rightarrow +\infty} \tilde{T}_{max} = 0 \quad (36-a)$$

$$\lim_{h(0) \rightarrow 1} \tilde{T}_{max} = 0 \quad (36-b)$$

$$\lim_{h(0) \rightarrow 0} \tilde{T}_{max} = \tilde{T}_c \quad (36-c)$$

이 되므로, 이 식들로부터, q 가 대단히 크거나, $h(0)$ 이 1에 가까운 작은 $\delta\epsilon$ 의 경우 \tilde{T}_{max} 가 0에 수렴하게 되며, $h(0)$ 이 0에 가까운 정도로 $\delta\epsilon$ 가 매우 큰 경우에는 \tilde{T}_{max} 가 \tilde{T}_c 에 수렴하게 되므로, 이러한 경우 들에는 앞에서 기술한 상도의 윗부분이나 아랫부분의 일부가 잘린 모양의 상도가 나타나게 된다.

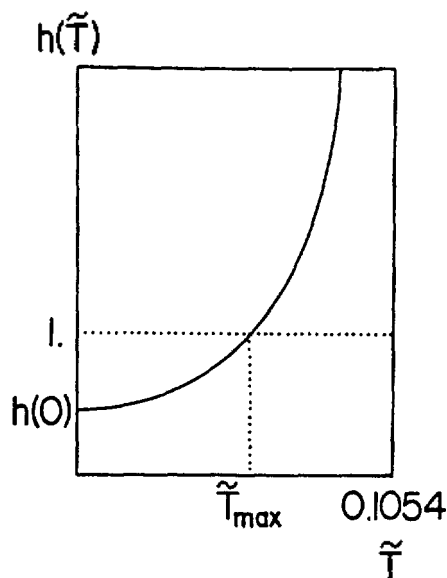


Fig. 5. Schematic diagram of $h(\tilde{T})$ vs. \tilde{T} when $X_{12} > 0$ and $h(0) < 1$.

결론

본 연구에서는 Flory 이론을 이용하여 설명하지 못했던 원형모양의 상도를, 그 이론에 서로 다른 분자간의 특정상호작용을 첨가한 결과 설명할 수 있었다. 원형모양의 상도는 $X_{12} < 0$, $h(0) < 1$ 그리고 \tilde{T}_{\max} 이후에서 (EFV)₁₂ 항의 증가율이 (EXQ)₁₂ 항의 감소율보다 작을수록, 즉 T_1^*/T_2^* 가 1에 가까울수록 현저하게 나타나며, 이때 LCST는 \tilde{T}_{\max} 보다 낮은

온도에서, UCST는 \tilde{T}_{\max} 보다 높은 온도에서 나타나게 되며, LCST는 (24)식의 (EFV)₁₂ 항과 (17)식의 특정상호작용항 Q_{12} , UCST는 X_{12} 항으로부터 기인하게 된다. 그리고, (EFV)₁₂ 항의 증가율과 (EXQ)₁₂ 항의 감소율이 큰 차가 나지 않을 경우에는 저온에서는 원형모양의 상도, 고온에서는 LCST 상도를 동시에 보여주는 상도가 나타날 수 있음을 알 수 있었다.

인용문헌

1. D. Patterson, *Macromolecules* **2**, 672 (1969).
2. L. P. McMaster, *Macromolecules* **6**, 760 (1973).
3. P. J. Flory, R. A. Orwoll, and A. Vrij, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 3507 (1964).
4. P. J. Flory, R. A. Orwoll, and A. Vrij, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 3515 (1964).
5. R. A. Orwoll and P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 6822 (1967).
6. B. E. Eichinger and P. J. Flory, *Trans. Faraday Soc.*, **65**, 2035 (1968).
7. P. J. Flory, *Discuss. Faraday Soc.*, **49**, 7 (1970).
8. H. Y. Jung, *J. Korean Chem. Soc.*, **35**, 730 (1991).
9. I. C. Sanchez and A. C. Balas, *Macromolecules* **22**, 2325 (1989).
10. O. Olabisi, L. M. Robeson and M. T. Shaw, "Polymer-Polymer Miscibility", 1st ed., New York, 1979.