

고분자 액체에 대한 새로운 상태방정식

丁海泳

덕성여자대학교 화학과
(2000. 7. 21 접수)

A New Equation of State for Polymeric Liquids

Hae Young Jung

Department of Chemistry, DukSung Women's University, Seoul 132-714, Korea
(Received July 21, 2000)

요약. 고분자액체의 상태방정식을 구하기 위하여 많은 이론들이 제안되어 왔다. 이론들의 대부분은 cell, hole, free volume 또는 lattice 등의 개념에 근거를 두고 있다. 가장 성공적인 이론중의 하나로 평가받고 있는 것이 free volume의 개념을 근거로 한 Flory의 상태방정식 이론이다. 본 연구에서는 Flory 이론에서 사용한 van der Waals 포텐셜을 수정하여 새로운 상태방정식을 만들었다. 계산결과 새로운 상태방정식은 Flory 이론보다 PVT 실험값과 더 잘 일치함을 알 수 있었다.

ABSTRACT. Many theories have been suggested to obtain an equation of state for polymeric liquids. Most of them are based on the concepts of cell, hole, free volume or lattice etc. One of the most successful theories is an equation of state theory of Flory and his coworkers based on the concept of free volume. In this work, van der Waals potential used in Flory's theory was modified, giving a new equation of state for polymeric liquids. The calculated results showed that the new equation of state gave better agreement with experimental PVT data than Flory's theory.

서론

고분자액체의 열역학적인 성질을 설명하기 위하여 많은 연구가 진행되어 오고 있다. 고분자에 대한 이론들은 주로 cell, hole, free volume 또는 lattice의 개념들을 사용하고 있다. 이러한 이론으로서 고분자액체 및 혼합물을 설명하는 데 가장 성공적인 이론의 하나로 Flory의 상태방정식이론을^{1,3} 들 수 있다. 이 이론은 고분자 사슬의 chain flexibility와 free volume의 개념을 도입한 것으로 고분자 혼합물에서 흔히 나타나는 LCST 현상등을 설명하는 데 매우 성공적인 것으로 평가받고 있다. 본 저자는^{4,5} Flory의 상태방정식이론에서 나타날 수 있는 LCST(lower critical solution temperature) 현상에 대한 이론적인 해석과 분자간의 특정 상호작용(specific interaction)을 도입하는 경우 나타날 수 있는 효과에 대한 해석을 한 바가 있다. Dec와 Walsch는⁶ Flory의 이론에 cell의 개념과 Lennard-

Jones 6-12 포텐셜을 도입하여 새로운 상태방정식을 만든 바 있는데 Flory의 이론보다 정량적으로 개선된 결과를 보여주고 있다.

본 연구에서는 Flory의 상태방정식이론에서 사용한 van der Waals 포텐셜을 수정하여 새로운 형태의 고분자액체에 대한 상태방정식을 만들어 냈다. PVT 실험값과 비교하여 본 결과 Flory의 상태방정식이론보다 상당히 좋은 결과를 보여 주었으며, Dec와 Walsch의 상태방정식보다는 약간 개선된 결과를 보여 주었다.

Flory의 상태방정식 이론

Flory와 공동연구자들은^{1,3} N 개의 ν -mer로 구성된 고분자에 대하여 다음과 같은 형태의 통계역학적인 분배함수를 제안하였다.

$$Z(T, V) = \text{const} (v^{1/3} v^*)^{3\nu N} \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right) \quad (1)$$

식 (1)에서 T 는 절대온도, l 는 총부피, k 는 볼츠만상수, v 는 단량체(mer)의 부피, v^* 는 closed-packed mer의 부피, c 는 chain flexibility 이고, E_0 는 평균 intermolecular 에너지이며 다음과 같이 표시된다.

$$l_0 = \frac{rNs}{2} \epsilon \phi(\tilde{v}) \quad (2)$$

식 (2)에서 s 는 한 단량체에 대한 최근린 단량체의 수 (the number of intermolecular contact sites per mer) 이다. 그리고 Flory는 단량체간의 포텐셜로 다음과 같은 van der Waals 포텐셜을 사용하였다.

$$\phi(\tilde{v}) = 1/\tilde{v} : \epsilon \phi(\tilde{v}) \text{는 mer-mer mean interaction energy} \quad (3)$$

식 (3)에서

$$\tilde{v} = \frac{V}{v^*} = \frac{l}{rNv^*}; \quad l \text{는 총부피} \quad (4)$$

식 (1)을 환산변수로 고쳐 쓰면 다음과 같다.

$$Z(T, l) = \text{const}(v^*)^{crN} (v^{1/3} - 1)^{3crN} \exp\left(\frac{crN}{T} \phi(\tilde{v})\right) \quad (5)$$

식 (5)에서

$$\tilde{T} = \frac{T}{T^*}; \quad T^* = \frac{sE/2}{ck} \quad (6)$$

상태방정식은 다음 식을 이용하여 구해진다.

$$P = kT \left(\frac{\partial \ln Z(T, l)}{\partial l} \right)_{T, N} \quad (7)$$

식 (5) (7)으로부터

$$\frac{\tilde{P}\tilde{v}}{\tilde{T}} = \frac{\tilde{v}^{1/3}}{\tilde{v}^{1/3} - 1} \cdot \frac{\tilde{v} d\phi(\tilde{v})}{\tilde{T} d\tilde{v}} \quad (8)$$

식 (8)에서

$$\tilde{P} = \frac{P}{P^*}; \quad P^* = \frac{ckT^*}{v^*} \quad (9)$$

식 (3)을 식 (8)에 대입하면 다음과 같은 고분자액체에 대한 Flory의 상태방정식이 나온다.

$$\frac{\tilde{P}\tilde{v}}{\tilde{T}} = \frac{\tilde{v}^{1/3}}{\tilde{v}^{1/3} - 1} \cdot \frac{1}{\tilde{v}} \quad (10)$$

Dee와 Walsch는⁶ van der Waals 포텐셜 대신 Lennard-Jones 6-12 포텐셜을 사용하고 cell의 개념을 도입하여 식 (10)을 개선한 다음의 상태방정식을 제시한 바 있다.

$$\frac{\tilde{P}\tilde{v}}{\tilde{T}} = \frac{\tilde{v}^{1/3}}{\tilde{v}^{1/3} - 0.89090} \cdot \frac{2}{\tilde{T}} \left(\frac{1.2045}{\tilde{v}^2} - \frac{1.011}{\tilde{v}^1} \right) \quad (11)$$

식 (11)은 식 (10)보다 PVT 실험값과 더 잘 일치한다.

수정된 van der Waals 포텐셜

Hildebrand는⁷ 보통액체의 용해도를 해석하는데 van der Waals 포텐셜이 부정확하다는 것을 알고 이를 개선한 다음 형태의 포텐셜을 사용하였다. 그 결과 보통액체에서의 m 값은 0.3-1.1 사이에 분포한다는 것을 알았다.

$$\phi(\tilde{v}) = \frac{1}{\tilde{v}^m} \quad (12)$$

$m=1$ 인 경우가 van der Waals 포텐셜이며, Flory의 상태방정식이론에서는 이를 사용하였다. 본 연구에서는 대신 식 (12)의 포텐셜을 사용하여 고분자액체에서 m 의 최적값을 찾고자 하였다. 식 (12)을 식 (8)에 대입하면 다음과 같은 상태방정식이 얻어진다.

$$\frac{\tilde{P}\tilde{v}}{\tilde{T}} = \frac{\tilde{v}^{1/3}}{\tilde{v}^{1/3} - 1} \cdot \frac{m}{\tilde{v}^{m+1}} \quad (13)$$

여기서 가장 좋은 m 값이 얼마나 하는 것은 실험적으로 결정할 수 밖에 없다. 이를 위하여 본 연구에서는 8개 고분자 PMMA(poly methyl methacrylate),⁸ PCMA(poly cyclohexyl methacrylate),⁸ PnBMA(poly *n*-butyl methacrylate),⁸ BPE(branched poly-ethylene),⁸ LPE(linear polyethylene),⁸ PVA(poly vinyl acetate),⁹ PS(atatic polystyrene),¹⁰ POMS(poly orthomethylstyrene)¹⁰의 PVT 실험값을 사용하였고, $m=2.5, 2, 1.5, 1, 0.7, 0.4, 0.3, 0.2, 0.1, 0.01, 0.001$ 의 값에 대하여 비부피 v 에 대한 근평균제곱 부피오차 식 (14)을 최소화시키는 P^*, v^*, T^* 을 결정하였다.

$$\text{부피오차} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N_{data}} (v_{i, \text{exp}} - v_{i, \text{calc}})^2}{N_{data}}} \quad (14)$$

m 값에 따라서 식 (14)을 최소화시키는 P^*, v^*, T^* 를 Table 1-4에 수록하였다. Table 1-4에서 보는 바와 같이 전반적으로 고분자에서 m 값이 작아질수록 점점 오차가 작아지면서 mP^*, mT^*, v^* 값이 특정값에 수렴한다는 것을 알 수 있다. 즉, m 의 최적값은 부한소 0 이라는 것을 알 수 있다. 따라서 (14) 식의 부피오차를 최소화하는 상태방정식 (13) 식은 다음과 같이 표

시할 수 있다.

$$\frac{\tilde{P}\tilde{v}}{\tilde{T}} - \frac{\tilde{v}^{1/3}}{\tilde{v}^{1/3} - 1} - \lim_{m \rightarrow 0} \frac{m}{\tilde{T}^m} \quad (15)$$

Table 2.3 으로부터 $\lim_{m \rightarrow 0} mP^*$, $\lim_{m \rightarrow 0} mT^*$ 는 특성 유한값이므로 (15) 식은 다음과 같이 표시할 수 있다.

$$\frac{\tilde{P}\tilde{v}}{\tilde{T}} - \frac{\tilde{v}^{1/3}}{\tilde{v}^{1/3} - 1} - \frac{1}{\tilde{T}} \quad (16)$$

식 (16)에서

$$\tilde{P} - \frac{P}{P^*}, \tilde{T} - \frac{T}{T^*} \quad (17)$$

식 (17)에서

$$P^* = \lim_{m \rightarrow 0} mP^*, T^* = \lim_{m \rightarrow 0} mT^* \quad (18)$$

식 (16)이 바로 본 연구에서 얻어낸 새로운 상태방정식이다. 식 (16)은 식 (5) (8)으로부터 출발한 것이며, 식 (5) (8)으로부터 식 (16)을 얻기 위하여는 식 (2), (5), (8)의 포텐셜 $\phi(\tilde{v})$ 는 다음의 형태이어야 함을 알 수 있다.

$$\phi(\tilde{v}) = U^* \ln(\tilde{v}) \quad (19)$$

(19) 식의 상수값은 PVT 값에 영향을 주지는 않는다. 그런데, (3) 식에서의 ϵ 을 Flory의 상태방정식 이론에서와 같이 closed-packed 상태에서의 mer-mer interaction energy로 정의할 경우에는 $\phi(1)=1$ 이어야 하므로, 식 (19)의 상수는 1이 될 것이다. 본 연구의 계산에 사용한 PVT 실험값의 경우 대략 \tilde{v} 가 1.15 ~ 1.4 정도 사이였으므로, 적어도 이 정도 범위의 고분자액체상태에서는

Table 1. m 값에 따른 부피오차

m	식 (14)의 부피오차 [cm^3/g]								
	PMMA	PCMA	PnBMA	BPE	LPE	PVA	PS	POMS	평균오차
2.500	2.03E-03	3.66E-03	6.23E-03	7.43E-03	6.95E-03	1.18E-03	2.80E-03	2.03E-03	4.04E-03
2.000	1.69E-03	2.96E-03	4.65E-03	5.83E-03	5.28E-03	9.41E-04	2.32E-03	1.64E-03	3.16E-03
1.500	1.35E-03	2.31E-03	3.26E-03	4.33E-03	3.71E-03	7.14E-04	1.86E-03	1.27E-03	2.35E-03
1.000	1.03E-03	1.74E-03	2.05E-03	2.95E-03	2.24E-03	5.03E-04	1.42E-03	9.11E-04	1.61E-03
0.700	8.51E-04	1.45E-03	1.45E-03	2.19E-03	1.42E-03	3.85E-04	1.18E-03	7.14E-04	1.21E-03
0.400	6.76E-04	1.21E-03	1.04E-03	1.52E-03	6.82E-04	2.75E-04	9.48E-04	5.39E-04	8.61E-04
0.300	6.20E-04	1.15E-03	9.74E-04	1.33E-03	4.85E-04	2.41E-04	8.76E-04	4.88E-04	7.70E-04
0.200	5.66E-04	1.09E-03	9.59E-04	1.16E-03	3.73E-04	2.09E-04	8.07E-04	4.43E-04	7.01E-04
0.100	5.13E-04	1.05E-03	9.93E-04	1.02E-03	4.13E-04	1.79E-04	7.42E-04	4.06E-04	6.65E-04
0.010	4.68E-04	1.02E-03	1.06E-03	9.40E-04	5.50E-04	1.56E-04	6.87E-04	3.80E-04	6.58E-04
0.001	4.63E-04	1.02E-03	1.07E-03	9.34E-04	5.67E-04	1.54E-04	6.81E-04	3.78E-04	6.58E-04

Table 5.6.7 에서와 같은 PVT 실험값을 사용하여 부피오차를 계산하였다. PnBMA는 $m=0.2204$ 때 최소의 부피오차 $9.58 \cdot 10^{-4}$ 을 보였고, LPE는 $m=0.1752$ 때 최소의 부피오차 $3.67 \cdot 10^{-4}$ 을 보였다. 나머지 6개 고분자의 경우에는 m 이 영에 수렴할 때 최소의 부피오차를 보임을 알 수 있다.

Table 2. m 값에 따른 T^*

m	$mT^* [K]$								
	PMMA	PCMA	PnBMA	BPE	LPE	PVA	PS	POMS	
2.500	11855.9	11938.8	10925.3	11279.0	11188.4	9876.9	12684.3	12965.7	
2.000	10508.6	10515.5	9500.5	9784.9	9624.4	8719.7	11272.5	11500.8	
1.500	9212.1	9165.0	8191.3	8385.9	8154.2	7599.6	9915.1	10088.1	
1.000	7971.0	7889.0	6980.7	7084.3	6786.5	6519.9	8614.6	8732.6	
0.700	7255.1	7160.5	6298.1	6351.9	6019.6	5893.1	7863.3	7949.0	
0.400	6562.5	6460.8	5647.2	5657.7	5296.8	5283.6	7135.0	7189.4	
0.300	6337.0	6234.1	5437.2	5435.1	5066.1	5084.5	6897.5	6941.9	
0.200	6114.3	6010.8	5230.6	5217.0	4840.9	4887.5	6662.7	6697.2	
0.100	5894.5	5791.0	5027.6	5003.4	4621.2	4692.7	6430.6	6455.5	
0.010	5699.1	5596.0	4847.8	4815.1	4428.2	4519.4	6224.2	6240.5	
0.001	5679.7	5576.7	4830.0	4796.5	4409.2	4502.1	6203.7	6219.2	

Table 3. m 값에 따른 P^*

m	mP^* [bar]							
	PMMA	PCMA	PnBMA	BPE	LPE	PVA	PS	POMS
2.500	5994.3	5103.1	5549.1	4267.9	5154.2	6876.4	4283.1	4650.4
2.000	5923.3	5061.9	5408.2	4366.0	5324.0	6622.7	4241.9	4607.4
1.500	5786.9	4945.3	5203.4	4347.2	5322.5	6332.1	4160.1	4516.6
1.000	5584.4	4758.6	4947.4	4217.6	5150.6	6001.7	4036.7	4376.3
0.700	5431.1	4615.0	4771.2	4090.5	4970.3	5782.6	3942.2	4267.8
0.400	5254.2	4449.4	4578.8	3929.6	4736.9	5546.4	3832.2	4140.8
0.300	5190.1	4389.4	4511.1	3869.0	4648.2	5463.7	3792.1	4094.4
0.200	5123.3	4327.2	4441.7	3805.1	4554.5	5378.9	3750.2	4045.8
0.100	5054.0	4262.8	4370.5	3738.1	4456.1	5292.0	3706.5	3995.2
0.010	4989.5	4203.0	4305.0	3675.2	4363.5	5211.9	3665.7	3947.9
0.001	4982.9	4196.9	4298.4	3668.8	4354.1	5203.8	3661.5	3943.1

Table 4. m 값에 따른 v^*

m	v^* [cm ³ g]							
	PMMA	PCMA	PnBMA	BPE	LPE	PVA	PS	POMS
2.500	0.7519	0.8112	0.8498	1.0696	1.0585	0.7394	0.8654	0.8819
2.000	0.7439	0.8016	0.8382	1.0523	1.0380	0.7310	0.8567	0.8726
1.500	0.7351	0.7913	0.8263	1.0341	1.0162	0.7216	0.8473	0.8624
1.000	0.7253	0.7801	0.8135	1.0149	0.9931	0.7108	0.8368	0.8510
0.700	0.7190	0.7730	0.8053	1.0029	0.9786	0.7035	0.8300	0.8436
0.400	0.7122	0.7655	0.7967	0.9904	0.9635	0.6956	0.8226	0.8356
0.300	0.7098	0.7629	0.7937	0.9861	0.9584	0.6928	0.8201	0.8328
0.200	0.7074	0.7602	0.7906	0.9818	0.9532	0.6899	0.8174	0.8299
0.100	0.7049	0.7575	0.7875	0.9774	0.9480	0.6868	0.8147	0.8269
0.010	0.7026	0.7550	0.7846	0.9735	0.9433	0.6840	0.8123	0.8242
0.001	0.7024	0.7548	0.7843	0.9731	0.9429	0.6837	0.8120	0.8239

Table 5. 본 연구 식 (16)에 의한 계산 결과

고분자	T^* [K]	P^* [bar]	v^* [cm ³ g]	온도범위 [°C]	압력범위 [bar]	부피오차 [cm ³ g]
PMMA	5677.5	4982.2	0.7024	124.5-159.0	1-2000	4.63E-04
PCMA	5574.6	4196.3	0.7547	122.7-198.9	1-2000	1.02E-03
PnBMA	4828.0	4297.6	0.7842	33.9-199.5	1-2000	1.07E-03
BPE	4794.4	3668.1	0.9730	135.1-198.0	1-2000	9.33E-04
LPE	4407.1	4353.0	0.9428	152.9-199.7	1-2000	5.69E-04
PVA	4500.2	5202.9	0.6837	35.0-100.0	1- 800	1.54E-04
PS	6201.5	3661.1	0.8120	115.4-195.6	1-2000	6.81E-04
POMS	6216.8	3942.5	0.8239	139.4-197.7	1-2000	3.78E-04
부피오차의 평균값						6.58E-04

식 (19)이 충분히 적용될 수 있다는 것을 알 수 있다.

본 연구에서 얻어낸 식 (16)을 이용한 계산결과를 Table 5에 수록하였다. Flory의 상태방정식이론, Dece와 Walsch의 Modified Cell Model 과 본 연구의 결과를

비교하기 위하여 식 (10), 식 (11)을 이용한 계산결과를 Table 6. 7에 수록하였다. Table 5. 6. 7로부터 본 연구의 식 (16)의 결과가 식 (10)과 식 (11)보다 PVT 실험값과 더 잘 일치하는 것을 알 수 있다. 결과적으로

Table 6. Flory 상태방정식이론 식 (10) 에 의한 계산결과

고분자	T^* [K]	P^* [bar]	v^* [cm ³ /g]	온도범위 [°C]	압력범위 [bar]	부피오차 [cm ³ /g]
PMMA	7971.0	5584.4	0.7253	124.5-159.0	1-2000	1.03E-03
PCMA	7889.0	4758.6	0.7801	122.7-198.9	1-2000	1.74E-03
PnBMA	6980.7	4947.4	0.8135	33.9-199.5	1-2000	2.05E-03
BPE	7084.3	4217.6	1.0149	135.1-198.0	1-2000	2.95E-03
LPE	6786.5	5150.6	0.9931	152.9-199.7	1-2000	2.24E-03
PVA	6519.9	6001.7	0.7108	35.0-100.0	1- 800	5.03E-04
PS	8614.6	4036.7	0.8368	115.4-195.6	1-2000	1.42E-03
POMS	8732.6	4376.3	0.8510	139.4-197.7	1-2000	9.11E-04
부피오차의 평균값						1.61E-03

Table 7. Dee, Walsh 의 Cell Model 식 (11) 에 의한 계산결과

고분자	T^* [K]	P^* [bar]	v^* [cm ³ /g]	온도범위 [°C]	압력범위 [bar]	부피오차 [cm ³ /g]
PMMA	4751.8	7675.5	0.7930	124.5-159.0	1-2000	2.55E-04
PCMA	4769.3	6423.4	0.8564	122.7-198.9	1-2000	9.58E-04
PnBMA	4194.5	6530.9	0.8923	33.9-199.5	1-2000	1.35E-03
BPE	4330.3	5195.0	1.1208	135.1-198.0	1-2000	1.20E-03
LPE	4117.6	5820.7	1.0978	152.9-199.7	1-2000	9.50E-04
PVA	3787.6	7550.1	0.7735	35.0-100.0	1- 800	2.00E-04
PS	5107.7	5911.1	0.9130	115.4-195.6	1-2000	4.74E-04
POMS	5143.5	6165.4	0.9278	139.4-197.7	1-2000	6.05E-04
부피오차의 평균값						7.49E-04

본 연구에서 얻어진 식 (19)의 포텐셜이 고분자액체의 경우에는 van der Waals 포텐셜이나 Lennard-Jones 6-12 포텐셜보다 정량적으로 개선되었음을 알 수 있다.

본 연구는 2000 학년도 덕성여자대학교 연구비지원으로 이루어 졌음.

인 용 문 헌

1. Flory, P. J.; Orwoll, R. A.; Vrij, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3507.
2. Flory, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 1833.
3. Eichinger, E.; Flory, P. J. *Trans. Faraday Soc.* **1968**, *64*, 2035.
4. Jung, H. Y. *J. Korean. Chem. Soc.* **1991**, *35*, 730.
5. Jung, H. Y. *J. Korean. Chem. Soc.* **1992**, *36*, 941.
6. Dee, G. T.; Walsh, D. J. *Macromolecules* **1988**, *21*, 811.
7. Hildebrand, J. H.; Scott, R. L. *The Solubility of Non-electrolytes*, 3rd Ed.; Reinhold Publishing Corporation: New York, U.S.A., 1950; p 97.
8. Olabisi, O.; Simha, R. *Macromolecules* **1975**, *8*, 206.
9. McKinney, J. E.; Goldstein, M. *J. Res. Natl. Bur. Stand. A* **1974**, *78*, 331.
10. Quach, A.; Simha, R. *J. Appl. Phys.* **1971**, *42*, 4592.