

고분자액체에 대한 포텐셜의 비교

丁海泳
(2002. 5. 10 접수)

Comparison of Potentials for Polymeric Liquids

Hae Young Jung

Department of Chemistry, DukSung Women's University, Seoul 132-714, Korea

(Received May 10, 2002)

요약. 고분자액체에 대한 이론들은 많은 경우 cell, hole, free volume 또는 lattice 등의 개념에 근거를 두고 있다. 여기에 van der Waals 포텐셜이나 Lennard-Jones 6-12 포텐셜 또는 이를 개선한 형태의 포텐셜을 보통 사용하고 있다. 본 연구에서는 고분자 액체를 설명하는 성공적인 이론으로 알려져 있는 격자유체이론에서 불연속적인 격자를 고전적으로 연속적인 격자로까지 확장한 연속격자유체이론과 Flory의 상태방정식이론을 개선한 Dee-Walsch의 Cell 이론에 각각 Mie(p, 6) 포텐셜을 적용하여 반발포텐셜항의 지수 p에 따른 PVT 값을 계산하여 실험값과 비교를 하였다. 또한 격자유체이론, Flory의 상태방정식이론, 섭동법을 이용한 Cho-Sanchez 이론의 계산값과도 비교를 하였다. 계산결과를 통하여 고분자액체에 대한 포텐셜로 van der Waals 포텐셜, Lennard-Jones 6-12 포텐셜, Mie(p, 6) 포텐셜들을 비교하였다.

주제어: 상태방정식, 고분자

ABSTRACT. Many theories for polymeric liquids are based on the concepts of cell, hole, free volume or lattice etc. In the theories, van der Waals potential, Lennard-Jones 6-12 potential and their modified potentials are commonly used. In this work, Mie(p, 6) potential was applied to the Continuous Lattice Fluid Theory (which extends the discrete lattices of Lattice Fluid Theory to classically continuous lattices) and Dee-Walsch's Cell Theory (which modifies Flory's Equation of State Theory). Both of them are known to be successful theories for polymeric liquids. Thus, PVT values changing with p (the exponent in the repulsion potential) were calculated and compared with experimental values. And, calculated values of Lattice Fluid Theory, Flory's Equation of State Theory and Cho-Sanchez Theory using perturbation method were also compared. Through the calculated results, van der Waals potential, Lennard-Jones 6-12 potential and Mie(p, 6) potential for polymeric liquids were compared with each other.

Keywords: An equation of state, Polymer

서 론

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 설명하는데 가장 성공적인 이론의 하나로 고분자 사슬의 chain flexibility와 free volume의 개념을 도입한

Flory¹⁻³의 상태방정식이론과 고분자사슬이 불연속적인 격자에 위치함을 가정한 Lacombe과 Sanchez⁴⁻⁶의 격자유체이론(Lattice Fluid Theory)을 들수 있다. 이 이론들은 고분자 혼합물에서 흔히 나타나는 LCST 현상등을 설명하는 등 성공적인 것으로 평가받고 있다. 여기에 Dee와 Walsch⁷, Flory의 이론에 cell의 개념과 Lennard-Jones 6-12 포텐셜을 도입하여 새로운 상태방정식을 만든 바 있는데 Flory의 이론보다 정량적으로 개선된 결

과를 보여주고 있다. 본 저자는⁸ van der Waals 포텐셜을 수정한 형태의 포텐셜을 사용하여 Flory의 상태방정식을 개선한 바 있으며 이를 이용한 PVT 계산 결과는 Dec와 Walsch에 의한 것보다 다소 개선되었음을 보인다. 또한 본 저자는⁹ 격자유체이론에서의 불연속적인 격자를 고전적으로 연속적이라고 볼 수 있을 정도의 아주 미세한 격자로 확장한 연속격자유체이론을 제시하여 기존의 격자유체이론에 van der Waals 포텐셜, Lennard-Jones 6-12 포텐셜 등 임의 포텐셜을 사용할 수 있음을 보인다. 그리하여 cell의 개념과 Lennard-Jones 6-12 포텐셜을 사용할 경우 PVT 계산에서 매우 정확함을 보여주나 있다.⁹ 그리고, Cho와 Sanchez는¹⁰ 앞서 언급한 free volume, cell 또는 lattice의 개념들을 이용한 이론들과는 달리 섭동법에 Mie(p, 6) 포텐셜을 섭동제로 적용하여 고분자액체에 대한 새로운 형태의 상태방정식을 개발하여 고분자 액체의 부피성질이 갖는 온도-압력 중첩원리¹¹⁻¹³에 대한 이론적인 해석을 하였으며 아울러 고분자액체에서 반발포텐셜항에서의 지수 p에 따른 포텐셜 변화가 PVT 계산값에 어떠한 영향을 미치는지 조사한 바 있다.

본 연구에서는 격자유체이론, Flory의 상태방정식이론, 연속격자유체이론과 Dec-Walsh의 Cell이론에 Mie(p, 6) 포텐셜을 적용한 모델, 그리고 섭동법을 이용한 Cho-Sanchez의 이론 등으로 PVT를 계산하여 실험값과 비교하였다. 그리하여 고분자액체의 PVT를 계산할 때 사용하는 포텐셜의 유용성과 의미를 검토하여 보았다.

격자유체이론과 연속격자유체이론

Sanchez와 Lacombe은¹ N개의 r-mer(r은 매우 큼)로 구성된 고분자에 불연속적인 격자(격자점 하나에 단량체 한 개가 위치)의 개념을 도입하여 다음과 같은 상태방정식을 유도한 바 있다.

$$\tilde{p}^2 + \tilde{p} + \tilde{T} | \ln(1 - \tilde{\rho}) + \tilde{\rho} | - 0 \quad (1)$$

식 (1)에서

$$\tilde{T} = \frac{T}{T^*}, \quad \tilde{p} = \frac{P}{P^*}, \quad \tilde{v} = \frac{v}{v^*} \quad (2)$$

로 T^* : 절대온도, P^* : 압력, v^* : 부피를 나타내며, P^* , v^* , T^* : 매개변수로 인용분헌¹에서와 같은 의미를 가지고 있다. 식 (1)은 임의 격자와 인접한 격자간의 상호작용에너지는 일정하다고 가정하여 유도한 것이

다. 본 저자는⁹ 불연속인 격자를 고전적으로 연속적이라고 볼 수 있을 정도로 매우 미세한 격자(단량체 한 개가 부수히 많은 격자점을 차지)로까지 사용할 수 있게 확장한 연속격자유체이론을 제시한 바 있다. 연속격자유체이론에서는 N개의 r-mer로 구성된 고분자에 대하여 다음과 같은 형태의 통계역학적인 분배함수를 갖는다고 제안하였다.

$$Z(T, V) = W \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right) \quad (3)$$

식 (3)에서 W는 N개의 r-mer를 연속적이라고 볼 수 있을 정도로 아주 미세한 격자위에 올려 놓는 경우의 수로 인용분헌⁹의 식 (3)이며, k는 볼츠만상수, E_0 는 평균 intermolecular 에너지이며 다음과 같이 표시된다.

$$-E_0 = \frac{rNs}{2} \epsilon \phi(\tilde{v}) \quad (4)$$

식 (4)에서 ϵ 은 단량체간 상호작용에너지 매개변수, $\phi(\tilde{v})$ 는 환산된 포텐셜, s는 한 단량체에 대한 최근린 단량체의 수(the number of intermolecular contact sites per mer)이다. 상태방정식은 다음 식을 이용하여 구해진다.

$$P = kT \left(\frac{\partial \ln Z(T, V)}{\partial V} \right)_{T, N} \quad (5)$$

식 (4)에 van der Waals 포텐셜 $\phi(\tilde{v}) = 1/\tilde{v}$ 을 적용한 경우 상태방정식은 식 (1)과 같이 나온다. 본 저자는⁹ 연속격자유체이론에 cell의 개념에 Lennard-Jones 6-12 포텐셜을 적용한 식 (6)의 포텐셜을 사용하여 식 (7)의 상태방정식을 유도하였고 PVT 계산에 매우 정확하다는 것을 보인다.

$$\phi(\tilde{v}) = \frac{1.011}{\tilde{v}} - \frac{2.409}{\tilde{v}^2} \quad (6)$$

$$4(1.2045\tilde{p}^3 - 1.011\tilde{p}^5) \cdot \tilde{p} + \tilde{T} | \ln(1 - \tilde{\rho}) + \tilde{\rho} | - 0 \quad (7)$$

여기서 다음의 식 (8)과 같은 Mie(p, 6) 포텐셜을 적용하여 보기로 하겠다.

$$u(d) = \epsilon f_p \left[\left(\frac{\sigma}{d} \right)^p - \left(\frac{\sigma}{d} \right)^6 \right] \quad (8)$$

식 (8)에서 σ 와 ϵ 은 각각 단량체의 직경과 포텐셜깊이를 나타내며, 매개변수이며, d은 단량체간의 거리를 나타낸다. f는 다음의 식 (9)과 같이 정의된다.

$$f_p = \frac{1}{p-6} \left(\frac{p^p/6^p}{p-6} \right)^{p-6} \quad (9)$$

Lennard-Jones 6-12 포텐셜은 p 가 12 이고, f_p 가 4 인 경우에 해당한다. 즉, Mie(p-12, 6) 포텐셜이 Lennard-Jones 6-12 포텐셜이다. 식 (8)의 포텐셜에 면심입방격자로 분포하는 cell의 개념을 적용하면 식 (4)의 $\phi(\tilde{v})$ 는 다음의 식 (10) 형태로 표시된다.

$$\phi(\tilde{v}) = \frac{12 B_p}{p \tilde{v}^{p/3}} - \frac{2A_p}{\tilde{v}^2} \quad (10)$$

식 (10)의 A_p, B_p 는 다음과 같다.

$$A_p = \frac{C_p p}{24p-6} \\ B_p = \frac{C_p p}{24p-6} \quad (11)$$

식 (11)의 C_p 는 인용문헌¹⁴의 Table 13.9-2에서 cell이 면심입방격자로 분포할때의 값이다. 연속격자자유체에론에 식 (10)의 포텐셜을 적용하면 식 (12)의 상태방정식이 얻어진다.

$$4 \left(A_p \tilde{p}^3 - B_p \tilde{p}^{\frac{p}{3}+1} \right) \cdot \tilde{p}^{-1} \tilde{T} \ln(1 - \tilde{p}) - \tilde{p} = 0 \quad (12)$$

p 가 12 이면 식 (12)은 식 (7)으로 된다.

Flory 상태방정식이론과 Cell 이론

Flory와 공동연구자들은¹³ 고분자 사슬의 chain flexibility와 free volume의 개념을 도입하여 다음과 같은 상태방정식을 유도한 바 있다.

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

식 (13)의 변수는 인용문헌⁸에서와 같은 의미를 가지고 있다.

Dee와 Walsch는 van der Waals 포텐셜 대신 Lennard-Jones 6-12 포텐셜을 사용하고 cell의 개념을 도입하여 식 (13)을 개선한 다음의 상태방정식을 제시한 바 있다.

$$\frac{\tilde{P}\tilde{v}}{\tilde{T}} = \frac{\tilde{v}^{1/3}}{\tilde{v}^{1/3} - 0.89090} - \frac{2}{\tilde{T}} \left(\frac{1.2045}{\tilde{v}^2} - \frac{1.011}{\tilde{v}^1} \right) \quad (14)$$

식 (14)은 식 (13)보다 PVT 실험값과 더 잘 일치하는 것으로 알려져 있다. 본 저자는⁸ Flory의 이론에서 사용한 van der Waals 포텐셜을 Hilderbrand¹⁵가 제안한 $1/\tilde{v}^m$ 에 비례하는 형태의 포텐셜을 사용하여 다음과 같

은 상태방정식을 유도한 바가 있으며 PVT 계산에 있어서 식 (13-14) 보다 개선되었음을 보인 바 있다.

$$\frac{\tilde{P}\tilde{v}}{\tilde{T}} = \frac{\tilde{v}^{1/3}}{\tilde{v}^{1/3} - 1} - \frac{1}{\tilde{T}} \quad (15)$$

Dee-Walsch의 cell 모델에 Mie(p, 6)포텐셜을 적용하면 앞절에서와 유사한 방법으로 식 (16)의 상태방정식이 얻어진다.

$$\frac{\tilde{P}\tilde{v}}{\tilde{T}} = \frac{\tilde{v}^{1/3}}{\tilde{v}^{1/3} - 0.89090} - \frac{2}{\tilde{T}} \left(\frac{A_p}{\tilde{v}^2} - \frac{B_p}{\tilde{v}^{p/3}} \right) \quad (16)$$

p 가 12일 때 식 (16)은 식 (14)과 같게 된다.

Cho-Sanchez 이론

Cho와 Sanchez¹⁶는 N 개의 r -mer로 구성된 고분자체에 강체구형포텐셜을 기준체로 하고 Mie(p, 6)포텐셜을 섭동체로 하는 섭동법을 적용시켜서 1차의 섭동 자유에너지지만 취하여 해석적인 상태방정식을 얻어냈으며, r 이 매우 클 때 다음과 같이 표시된다.

$$\tilde{p} = \frac{3}{2} \tilde{T} \frac{\eta^2 - \eta^3}{(1 - \eta)^3} - \frac{f_p}{2} \left[\frac{p}{3} (\gamma/C)^{p/3} \eta^{p/3-1} - 2(\gamma/C)^2 \eta^3 \right] \quad (17)$$

식 (17)에서의 매개변수들은 인용문헌¹⁶에서와 같은 의미를 갖는다. Cho와 Sanchez는 식 (17)의 상태방정식을 이용하여 고분자 액체의 부피정질이 갖는 온도-압력 중첩원리¹¹⁻¹³에 대한 이론적인 해석을 하였으며 아울러 고분자액체에서 반발포텐셜함의 지수 p 가 변함에 따른 PVT 계산을 하여 좋은 결과를 얻은 바 있다.

계산결과에 의한 포텐셜의 비교

본 연구에서는 격자자유체이론 식 (1), Flory이론 식 (13), Mie(p, 6) 포텐셜을 적용한 연속격자자유체이론 식 (12), Mie(p, 6) 포텐셜을 적용한 Cell이론 식 (16), 그리고 Cho-Sanchez의 상태방정식 식 (17)을 이용하여 PVT값을 계산하여 비교하여 보았다. 데이터 fitting에는 8개 고분자 PMMA(poly methyl methacrylate)¹⁶, PCMA(poly cyclohexyl methacrylate)¹⁶, PhBMA(poly n-butyl methacrylate)¹⁶, BPE(branched polyethylene)¹⁶, LPE(linear polyethylene)¹⁶, PVA(poly vinyl acetate)¹⁷, PS(atatic polystyrene)¹⁸, POMS

Table 1. 격자자유체이론 식 (1)의 계산 결과

Material	T* [K]	P* [bar]	v* [cm ³ /g]	온도범위[°C]	압력범위[bar]	부피오차[cm ³ /g]
PMMA	698.0	4956	0.7885	124.5-159.0	1-2000	1.53E-03
PCMA	700.1	4176	0.8499	122.7-198.9	1-2000	2.54E-03
PnBMA	628.7	4272	0.8888	33.9-199.5	1-2000	3.57E-03
BPE	637.8	3782	1.1073	135.1-198.0	1-2000	4.12E-03
LPE	620.1	4561	1.0875	152.9-199.7	1-2000	2.87E-03
PVA	590.8	5024	0.7794	35.0-100.0	1- 800	7.61E-04
PS	753.8	3445	0.9102	115.4-195.6	1-2000	2.27E-03
POMS	769.6	3739	0.9272	139.4-197.7	1-2000	1.52E-03
					오차평균	2.40E-03

Table 2. Flory이론의 상태방정식 식 (13)의 계산 결과⁸

Material	T*[K]	P*[bar]	v*[cm ³ /g]	부피오차 [cm ³ /g]
PMMA	7971	5584	0.7253	1.03E-03
PCMA	7889	4759	0.7801	1.74E-03
PnBMA	6981	4947	0.8135	2.05E-03
BPE	7084	4218	1.0149	2.95E-03
LPE	6786	5151	0.9931	2.24E-03
PVA	6520	6002	0.7108	5.03E-04
PS	8615	4037	0.8368	1.42E-03
POMS	8733	4376	0.8510	9.11E-04
			오차평균	1.61E-03

Table 3. Mie(p=12, 6)포텐셜을 적용한 연속격자자유체이론 식 (12)의 계산 결과

Material	T*[K]	P*[bar]	v*[cm ³ /g]	부피오차 [cm ³ /g]
PMMA	349.6	3473	0.7386	2.67E-04
PCMA	346.1	2921	0.7952	8.60E-04
PnBMA	301.6	3006	0.8269	8.68E-04
BPE	308.5	2435	1.0353	8.18E-04
LPE	290.3	2838	1.0102	3.40E-04
PVA	276.7	3591	0.7188	1.80E-04
PS	376.3	2633	0.8508	4.22E-04
POMS	379.0	2790	0.8644	3.09E-04
			오차평균	5.08E-04

(poly ortho-methylstyrene)⁸의 PVT 실험값을 사용하였고, 매개변수 P*, v*, T*와 p 값은 비부피 v에 대한 근 평균제곱 부피오차 식 (18)을 최소화시키는 값으로 결정하였다.

$$\text{부피오차} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N_{data}} (v_{계산값} - v_{실험값})^2}{N_{data}}} \quad (18)$$

Table 4. Mie(p=16, 6)포텐셜을 적용한 Cell 이론 (16)식의 계산 결과

Material	T*[K]	P*[bar]	v*[cm ³ /g]	부피오차 [cm ³ /g]
PMMA	4318	7128	0.7825	1.29E-04
PCMA	4343	5978	0.8453	7.32E-04
PnBMA	3846	6148	0.8814	1.31E-03
BPE	4016	4775	1.1115	9.27E-04
LPE	3882	5321	1.0940	6.87E-04
PVA	3464	7159	0.7641	3.15E-04
PS	4608	5511	0.8994	3.70E-04
POMS	4670	5741	0.9153	4.23E-04
			오차평균	6.12E-04

Table 5. p=22 때 Cho-Sanchez의 상태방정식 식 (17)의 계산 결과

Material	T*[K]	P*[bar]	v*[cm ³ /g]	부피오차 [cm ³ /g]
PMMA	4556	14092	0.4106	2.29E-04
PCMA	4478	11909	0.4414	9.18E-04
PnBMA	3872	12265	0.4583	1.09E-03
BPE	3914	10084	0.5718	7.97E-04
LPE	3612	12022	0.5546	3.14E-04
PVA	3565	14637	0.3986	1.49E-04
PS	4925	10692	0.4734	3.96E-04
POMS	4920	11375	0.4801	3.50E-04
			오차평균	5.30E-04

Table 1-5와 Fig. 1에 계산결과를 나타내었다. 본 논문에서 PVT 실험값과 계산값에 대한 온도, 압력범위는 Table 1에 수록된 것과 같다. Table 1.2와 Fig. 1에서 보는 바와 같이 p=12 를 적용한 식 (12), (16)의 경우가 van der Waals 포텐셜을 사용한 식 (1), (13)의 경우보다 상당히 개선된다는 것을 알 수 있다. 즉 p=12 경우에 해당하듯 Lennard-Jones 6-12 포텐셜은 van der Waals 포텐셜보다 항상 더 좋은 결과를 준다는 것을 알 수 있

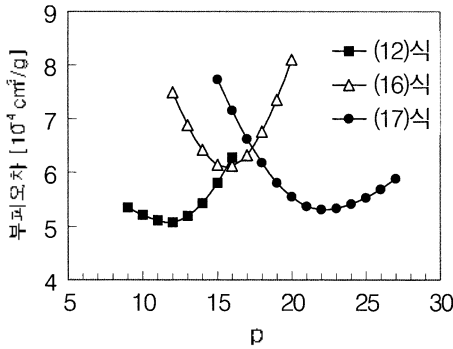


Fig. 1. p 에 따른 부피오차의 변화.

다. 그리고, Fig. 1에서 보는 바와 같이 PVT 계산결과:는 p 에 따라 달라짐을 알 수 있다. 연속격자유체이론식 (12)에서는 $p=12$ 일 때 즉 Lennard-Jones 6-12 포텐셜일 때, Cell이론식 (16)에서는 $p=16$ 일 때, Cho-Sanchez이론식 (17)에서는 $p=22$ 일 때 평균 부피오차가 가장 작음을 알 수 있으며 이 경우 각 이론의 계산오차는: 비슷한 수준이며 꽤 좋은 결과임을 알 수 있다. 최적의 p 값의 경우 고분자에 따른 매개변수와 부피오차를 Table 3-5에 수록하였다. 그런데 각 이론에서 최적의 p 값이 서로 꽤 차이가 나므로, 실제 고분자액체의 포텐셜을 Mie($p, 6$) 포텐셜로 근사할 때 민발 포텐셜함의 지수 p 가 실제 어느 값에 근사하는지는: PVT 계산만으로는: 판단하기 어려우며, 따라서 PVT계산에 사용되는: p 는: 본 연구에서는: 부피오차를 최소화시키는: 반실험적인 매개변수의 의미를 가진다고 할 수 있겠다. 다만, 고분자에 대한 포텐셜로 $p=12$ 인 Lennard-Jones 6-12 포텐셜을 사용한다고 한다면 본 연구에서 취급한 식 (12), (16), (17)의 세 이론 중 연속격자유체이론식 (12)이 PVT 값을 계산하는 데 가장 적합하다는: 것을 알 수 있다.

본 연구는: 2002 학년도 덕성여자대학교 연구비지원으로 이루어 졌음.

인용문헌

1. Flory, P.J.; Orwoll, R.A.; Vrij, A.J. *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. Sanchez, I.C.; Lacombe, R.II. *J. Phys. Chem.* **1976**, *80*, 2352.
5. Lacombe, R.II.; Sanchez, I.C. *J. Phys. Chem.* **1976**, *80*, 2568.
6. Sanchez, I.C.; Lacombe, R.II. *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* **1977**, *15*, 71.
7. Dec, G.T.; Walsh, D.J. *Macromolecules* **1988**, *21*, 811.
8. Jung, H.Y. *J. Korean. Chem. Soc.* **2000**, *44*, 587.
9. Jung, H.Y. *Polymer Journal* **1996**, *28*, 1048.
10. Cho, J.; Sanchez, I.C. *Macromolecules* **1998**, *31*, 6650.
11. Sanchez, I.C.; Cho, J.; Chen, W.-J. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 6120.
12. Sanchez, I.C.; Cho, J.; Chen, W.-J. *Macromolecules* **1993**, *26*, 4234.
13. Sanchez, I.C.; Cho, J. *Polymer* **1995**, *36*, 2929.
14. Hirschfelder, J.O.; Curtiss, C.F.; Bird, R.B. *Molecular Theory of Gases and Liquids*; John Wiley & Sons: New York, U.S.A., 1954; p. 1040.
15. Hildebrand, J.H.; Scott, R.L. *The Solubility of Nonelectrolytes*, 3rd Ed.; Reinhold Publishing Corporation: New York, U.S.A., 1950; p 97.
16. Olabisi, O.; Simha, R. *Macromolecules* **1975**, *8*, 206.
17. McKinney, J.E.; Goldstein, M. *J. Res. Natl. Bur. Stand. A* **1974**, *78*, 331.
18. Quach, A.; Simha, R. *J. Appl. Phys.* **1971**, *42*, 4592.