

혼합용매/Poly(vinylchloride)계의 팽윤평형에 대한 UNIFAC 모델 적용

김성준 · 유진성 · 최중소[†]

광운대학교 신기술연구소, 화학공학과
(1997년 11월 22일 접수, 1998년 2월 14일 채택)

Application of UNIFAC Model for Swelling Equilibria of Mixed Solvent/Poly(vinylchloride) Systems

Sung Jun Kim, Jin Sung Yoo and Joong So Choi[†]

Department of Chemical Engineering, Institute of New Technology,
Kwangwoon University, Seoul 139-701, Korea

(Received 22 November 1997; accepted 14 February 1998)

요 약

가교결합구조를 갖는 poly(vinylchloride)를 포함한 solvent(1)/solvent(2)/PVC(3)계의 팽윤평형을 측정하기 위하여 PVC[poly(vinylchloride)]는 가교결합된 상태로 사용하였고, 유기용매는 acetone, trichloroethylene, ethanol 등의 3종류를 선택하여 2성분계의 acetone(1)/PVC(2), trichloroethylene(1)/PVC(2), ethanol(1)/PVC(2)계와 3성분계인 acetone(1)/trichloroethylene(2)/PVC(3), acetone(1)/ethanol(2)/PVC(3)계에 대하여 온도영역 298.15-318.15 K 범위에서 팽윤평형실험이 측정되었다. 측정된 팽윤데이터로부터 혼합용매계인 acetone(1)/trichloroethylene(2)/PVC(3)인 경우 acetone의 함량이 증가할수록 가교결합된 PVC의 팽윤비가 증가되다 감소하는 결과로 나타났고, acetone(1)/ethanol(2)/PVC(3)인 경우는 acetone의 함량이 증가함에 따라 팽윤비는 계속 증가하는 결과로 나타났다. 이로부터 acetone이 팽윤촉진제(good solvent)로 작용하고, trichloroethylene이나 ethanol은 팽윤억제제(poor solvent)로 작용하는 결과로 나타났다. 또한 acetone(1)/trichloroethylene(2)/PVC(3), acetone(1)/ethanol(2)/PVC(3)계의 팽윤평형을 계산하기 위하여 혼합에너지항과 탄성변형에너지항의 합으로 된 팽윤평형이론에 의하여 혼합에너지항에 UNIFAC모델[1]을, 탄성변형에너지항은 Flory[2], James와 Guth[3], Wall과 White[4]모델을 적용하였다. 측정된 팽윤평형데이터는 팽윤평형모델에 상호연관되어 상호작용파라미터들과 가교결합된 PVC의 주쇄를 연결하는 사슬들의 평균분자량이 추산되어 제공되었다. 또한 계산된 각 성분의 부피분율은 실험치와 비교하여 거의 오차가 없는 범위에서 일치하였다.

Abstract—The crosslinked PVC[poly(vinylchloride)]s were used to measure the swelling equilibria for solvent(1)/solvent(2)/PVC(3) systems. Trichloroethylene, acetone and ethanol were chosen as the organic solvent for swelling the crosslinked PVCs. The measurement of swelling equilibria was carried out within 298.15 K to 318.15 K for the binary acetone(1)/PVC(2), trichloroethylene(1)/PVC(2) and ethanol(1)/PVC(2) systems, the ternary acetone(1)/trichloroethylene(2)/PVC(3), acetone(1)/ethanol(2)/PVC(3) systems. The swelling ratios of PVC were decreased after the increase of theirs for the acetone(1)/trichloroethylene(2)/PVC(3) systems and continuously increased for the acetone(1)/ethanol(2)/PVC(3) systems according to a increase of the content of acetone in their systems from the measured swelling data. Their results described that the acetone had a role of the good solvent and the trichloroethylene or the ethanol did the poor solvent. The theory of swelling equilibria was used to calculate swelling equilibria of acetone(1)/trichloroethylene(2)/PVC(3) and acetone(1)/ethanol(2)/PVC(3) systems. It consisted of a mixing energy term and an elastic deformation energy term that described the changes of the chemical potentials of each term, and the UNIFAC was chosen for a mixing energy term and each expression equation of the Flory, James and Guth, and Wall and White done for a elastic deformation term. The experimental swelling equilibria data for the acetone(1)/trichloroethylene(2)/PVC(3) systems and acetone(1)/ethanol(2)/PVC(3) systems were correlated to estimate the interaction parameters and the average molecular weights of branch chains between the main chains of cross-linked PVCs, and to calculate the volume fractions of PVCs in swelling equilibria with the swelling models. As a result, the experimental data were almost agreed with the calculated values within the experimental errors.

Key words: Swelling Equilibria, Swelling Ratios, Mixing Energy, Elastic Deformation Energy, UNIFAC

[†]E-mail : jschoi@daisy.kwangwoon.ac.kr

1. 서 론

가교결합구조를 갖는 고분자(cross-linked polymer)는 용매에 함침되어 적당량의 용매를 흡수하여 용이하게 용매를 탈착시키지 않고 대기 중에서 서서히 용매를 방출시켜 되돌아가는 특성이 있다. 이를 팽윤평형이라 하고, 이러한 성질을 이용하여 가교결합고분자가 용매를 흡수하는 정도를 측정하고 예측하는 능력은 포장재질(Richards [5]), 약품확산 제어제(Ashley[6]), 플라스틱파이프 등과 같은 여러 가지 고분자용용면에서 중요하다. 가교결합된 고분자의 팽윤평형을 측정하기 위하여 Gee 등[7]은 진공상태에서 가교결합고분자에 흡수될 용매의 증기압을 조절하면서 흡수된 용매의 양을 microbalance를 이용하여 측정하는 증기흡수법(vapor sorption techniques)을 제안하였고, Yen과 Eichinger[8, 9]에 의하여 이는 개량되었다. Badiger 등[10]은 in situ 조건하에서 고흡수성 겔의 팽윤정도를 측정할 수 있는 새로운 측정기술을 제안한 바 있다. 팽윤정도를 측정하기 위하여 새로운 기술이 개발되고 있음에도 불구하고 중량법(gravimetric method)은 장치의 단순성, 측정데이터의 현장응용성의 수월성 신뢰도 때문에 많은 연구자들(Errede[11], Mark[12], Liu 등[13], Hooper 등[14])에 의하여 사용되어 왔다. 팽윤평형을 측정하는 방법과 함께 가교결합구조를 갖는 고분자의 팽윤평형을 해석할 수 있도록 몇 가지 형태의 모델들이 제안되어 왔으나 일반적으로 고분자의 swelling을 표현해 왔던 모델은 Flory와 Rehner[15, 16]의 이론에 기초한 것이었다.

본 연구에서는 혼합용매로 이루어진 acetone(1)/trichloroethylene(2)/poly(vinylchloride)(3)과 acetone(1)/ethanol(2)/poly(vinylchloride)(3)의 3성분계에 대한 팽윤평형실험을 행하여 팽윤데이터로부터 가교결합된 poly(vinylchloride)(PVC)의 팽윤거동을 고찰하고, 팽윤평형데이터는 팽윤평형모델에 상호연관시키고자 한다. 팽윤평형모델은 혼합에 의한 화학포텐셜 변화량과 탄성변형에 의한 화학포텐셜 변화량의 합으로 구성되어 있으며, 혼합화학포텐셜량으로 UNIFAC모델[1]을 사용하고, 탄성변형에너지항으로는 고분자의 사슬길이에 대하여 Gaussian distribution에 기초한 Flory[2], James와 Guth[3]모델과 non-Gaussian distribution에 기초한 Wall과 White[4]에 의하여 제안된 각각의 모델을 팽윤평형모델에 조합하여 사용하고자 한다. 2성분계 및 3성분계의 팽윤평형데이터를 이 모델들에 적용시키므로써 i, j 성분간의 interchange energy(ω_{ij})와 가교결합고분자의 주쇄(backbone)간의 평균가교결합분자량(M_c)을 추산하여 제공하고, 각 모델들에 의한 계산치는 실험치와 비교하고자 한다.

2. 실험

2-1. 실험장치 및 방법

팽윤평형장치는 항온조와 시편을 넣을 수 있는 삼각플라스크(100 ml)와 용매의 휘발을 방지하기 위한 마개가 필요하다. 항온조는 $\pm 0.01^\circ\text{C}$ 까지 제어할 수 있도록 정밀온도제어기를 부착하여 제작하였다. 시편은 상업적으로 이용할 수 있는 가교결합된 직경 1.0 cm인 튜브형 PVC를 주문하여 가교결합되지 않은 PVC를 추출해내는 전처

리과정을 거쳤다. 전처리하는 시편을 20 vol% cyclohexanone으로 구성된 ethanol 용액에 잠기게 한 후 2-3일 경과 후에 시편을 꺼내어 대기 중에서 1차 건조시킨 후 진공건조기에서 2차 건조시켰다. 전처리된 PVC는 1.0 cm 간격으로 절단되어 실험에 사용되었다. 중량법(gravimetric method)으로 팽윤전의 PVC 시편의 최초질량을 평량하고, 항온이 유지된 삼각플라스크내의 용매에 함침시켜 팽윤평형에 도달하기까지 처음은 30분 간격으로 용매로부터 꺼내어 질량을 평량하였고, 평형에 가까워지는 것이 확인된 후에는 12시간 간격으로 다시 꺼내어 질량을 평량하여 질량변화가 없을 때를 팽윤평형에 도달한 것으로 간주하였다. 질량을 평량하는 동안 용매가 휘발되는 양은 전체질량에 비하여 적은 양이므로 팽윤평형에 미치는 효과가 없을 것으로 간주되어 무시하였다. 팽윤평형 상태의 가교결합고분자의 부피분율은 고분자와 용매의 질량과 비중계로 측정된 각 성분의 비체적(specific volume)으로부터 각 온도에서 결정되었다. 이때 측정된 각각의 용매 및 가교결합된 PVC의 비체적은 Table 1에 나타내었다.

2-2. 팽윤평형데이터

2-2-1. 2성분계

2성분계인 acetone(1)/PVC(2), trichloroethylene(1)/PVC(2), ethanol(1)/PVC(2)에 대하여 팽윤평형을 측정하기 위하여 용매는 특급시약인 acetone, trichloroethylene, ethanol 등을 선택하였고, 정제없이 그대로 사용하였다. 또한 PVC가 유연성을 갖게 하기 위하여 가소제(plasticizer)로서 DOP(dioctylphthalate)를 사용하였다. 항온이 유지된 항온조속의 용매에 PVC 시편을 함침시키고, DOP를 10 ml씩 증가시켜 가며 각각의 용매로 이루어진 계에 대하여 팽윤평형에 도달한 각 성분의 부피분율을 결정하였다. 이를 도식적으로 설명하기 위하여 대표적으로 DOP=10 ml로 일정한 경우에 acetone(1)/PVC(2), trichloroethylene(1)/PVC(2), ethanol(1)/PVC(2)계에 대하여 온도범위 298.15-318.15 K에서 5°C 간격으로 등온하에서 PVC의 팽윤비(팽윤전·후의 질량비)를 측정하여 3성분계 acetone(1)/trichloroethylene(2)/PVC(3) 및 acetone(1)/ethanol(2)/PVC(3)계의 측정치와 함께 Fig. 1-8에 도시하였다. 그림으로부터 팽윤평형에 도달된 PVC의 팽윤평형비와 측정된 Table 1의 비체적(specific volume)으로부터 식 (1)을 이용하여 부피분율을 산출하여 acetone(1)/trichloroethylene(2)/PVC(3) 및 acetone(1)/ethanol(2)/PVC(3)계의 실험데이터와 함께 Table 2-3에 나타내었다.

$$\phi_i = \frac{\frac{m_i}{\rho_i}}{\sum_j \frac{m_j}{\rho_j}} = \frac{v_i}{\sum_j v_j} \quad (1)$$

여기서, v_i 는 각 성분의 부피이다.

2-2-2. 3성분계

가교결합된 PVC는 자신을 팽윤촉진시키는 정용매(good solvent)와 팽윤을 억제시키는 부용매(poor solvent)로 된 혼합용매속에서 자신의 팽윤정도를 조절하는 기능을 가지고 있다. 이러한 특성을 측정하기 위하여 acetone, trichloroethylene, ethanol을 선택한 후 acetone

Table 1. Characteristics of poly(vinylchloride) and solvents used

Materials	Specific volume(cm^3/g)					b.p(K)	Company
	298.15(K)	303.15(K)	308.15(K)	313.15(K)	318.15(K)		
Cross-linked PVC	0.1784	0.1784	0.1784	0.1784	0.1784	-	Seil Chem., LTD
Trichloroethylene	0.6901	0.6944	0.6983	0.7003	0.7032	362.16	Aldrich
Ethanol	1.2257	1.2376	1.2469	0.2531	1.2563	351.65	Aldrich
Acetone	1.2662	1.2704	1.2755	1.2821	1.2937	329.39	Aldrich

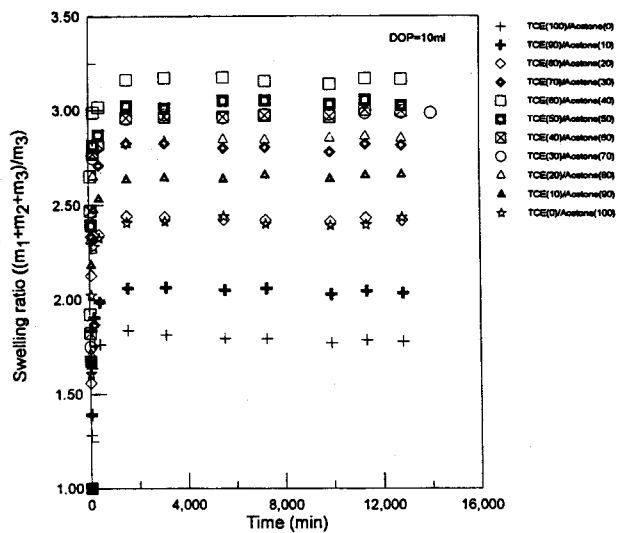


Fig. 1. Swelling equilibria for acetone(1)/trichloroethylene(2)/PVC(3) systems at 298.15 K.

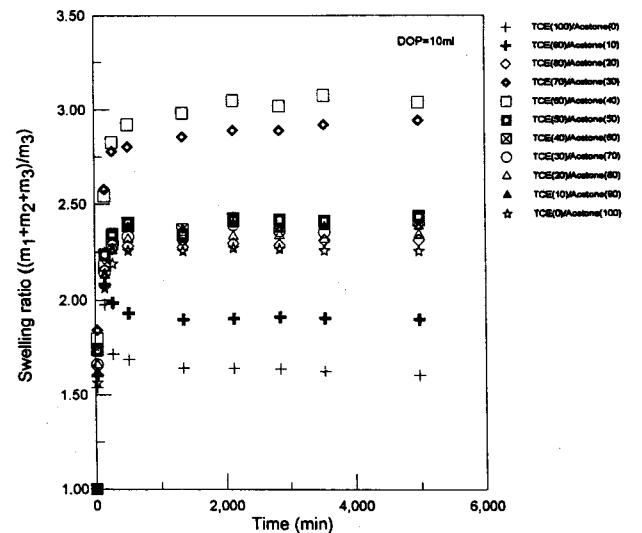


Fig. 4. Swelling equilibria for acetone(1)/trichloroethylene(2)/PVC(3) systems at 313.15 K.

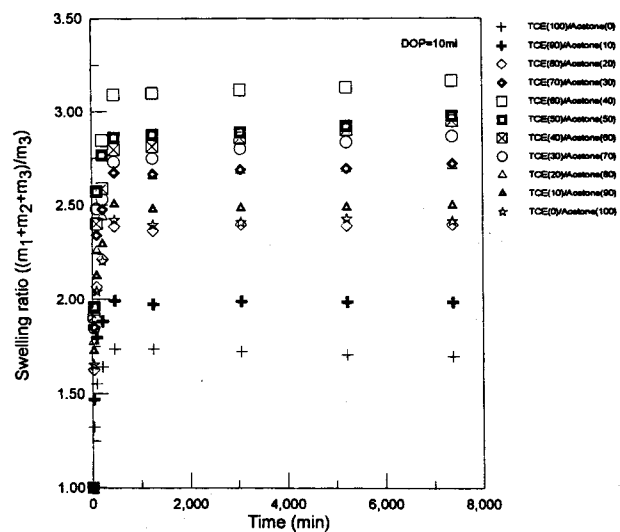


Fig. 2. Swelling equilibria for acetone(1)/trichloroethylene(2)/PVC(3) systems at 303.15 K.

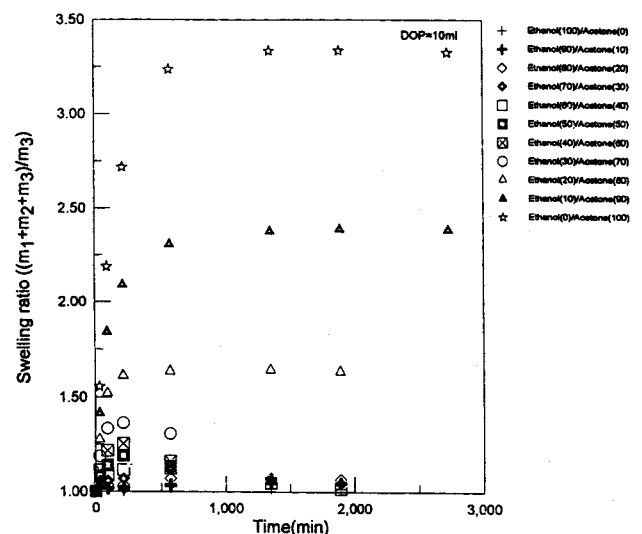


Fig. 5. Swelling equilibria for acetone(1)/ethanol(2)/PVC(3) systems at 303.15 K.

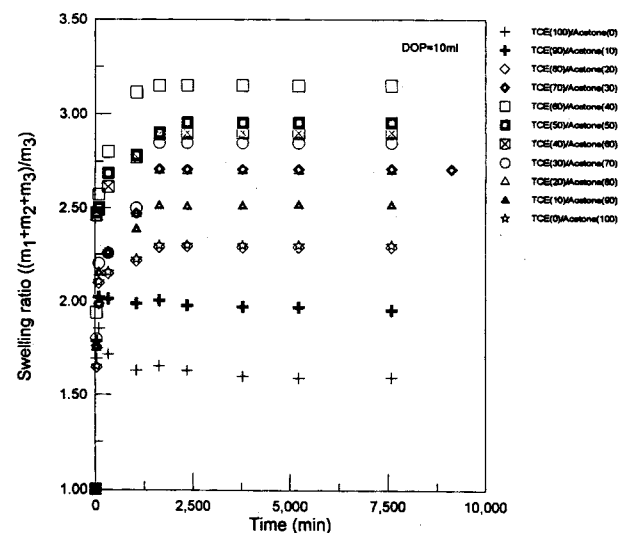


Fig. 3. Swelling equilibria for acetone(1)/trichloroethylene(2)/PVC(3) systems at 308.15 K.

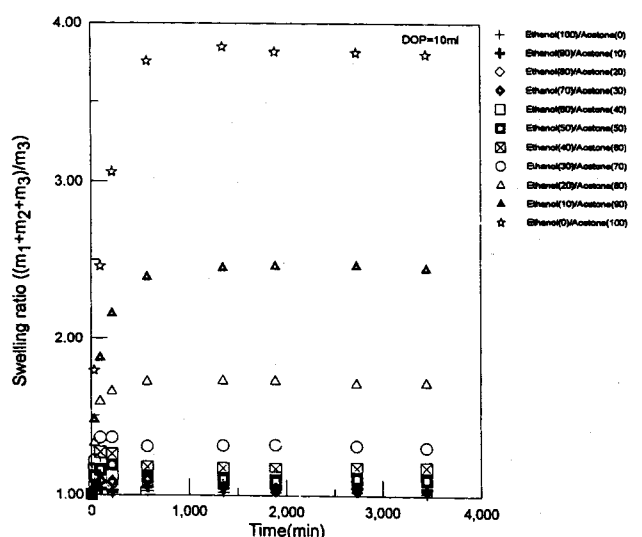


Fig. 6. Swelling equilibria for acetone(1)/ethanol(2)/PVC(3) systems at 308.15 K.

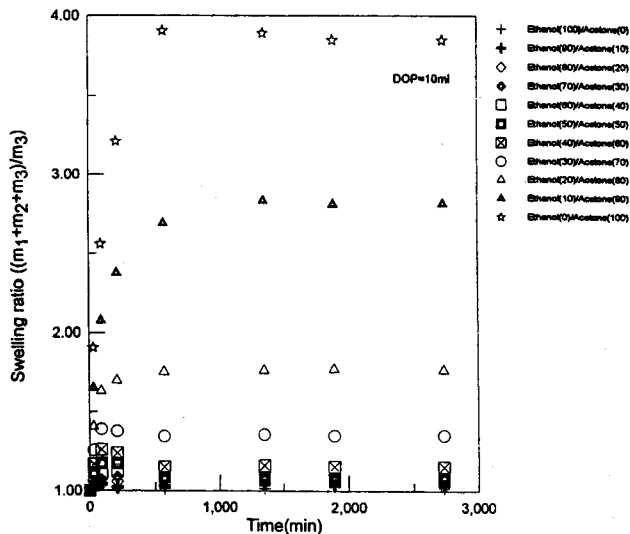


Fig. 7. Swelling equilibria for acetone(1)/ethanol(2)/PVC(3) systems at 313.15 K.

(1)/trichloroethylene(2), acetone(1)/ethanol(2)계로 이루어진 혼합용매로 제조하여 trichloroethylene이나 ethanol의 함량을 감소시켜가며(반대로 acetone의 농도는 증가) 2성분계의 실험방법과 동일하게 acetone(1)/trichloroethylene(2)/PVC(3), acetone(1)/ethanol(2)/PVC(3)계에 대하여 가소제(DOP)를 10 ml간격으로 증가시켜가며, 온도범위 298.15-318.15 K에서 5 °C간격으로 등온하에서 PVC의 팽윤비를 측정하여, 그 결과를 대표적으로 Fig. 1-8에 나타내었다. 그림들로부터 평형에 도달된 팽윤평형비와 측정된 Table 1의 비체적으로부터 2성분계와 마찬가지로 부피분율을 산출한 후 Table 2-3에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 혼합용매계에서의 PVC의 팽윤거동

혼합용매계에서의 가교결합된 PVC의 팽윤거동을 고찰하기 위하여 가소제인 DOP를 DOP=10 ml로 첨가했을 때의 acetone(1)/trichloroethylene(2)/PVC(3), acetone(1)/ethanol(2)/PVC(3)계에 대한 팽윤비 (swelling ratio)의 측정결과를 대표적으로 Fig. 1-8에 도시하였고, 각 계의 팽윤비와 각 성분의 비체적을 이용하여 팽윤계의 부피분율은 Table 2-3에 나타내었다. 이때 가소제로 첨가한 DOP는 PVC가 유연성을 가지게 할 뿐 부피분율을 결정할 때는 이에 영향을 미치지 않는다고 가정하였다. 가교결합된 고분자는 자신을 팽윤축진시키는 정용매(good solvent)와 팽윤을 억제시키는 부용매(poor solvent)의 혼합용매계에 합침되면 자신의 팽윤을 조절하는 특성을 갖고 있으므로 Fig. 1-4에 나타난 바와 같이 acetone(1)/trichloroethylene(2)/PVC(3)계에 대하여 trichloroethylene을 10 wt%씩 감소시켜가며(역으로 acetone은 10 wt%씩 증가) 팽윤비를 도정한 결과, trichloroethylene의 함량이 감소하고 acetone의 함량이 증가할수록 PVC의 팽윤정도는 증가하다가 acetone이 일정농도에 도달하면 팽윤비는 다시 감소하는 경향을 보이고 있다. 또한 Fig. 5-8에서 보는 바와 같이 acetone(1)/ethanol(2)/PVC(3)계에 ethanol을 10 wt%씩 감소시켜가고 acetone의 함량을 증가시켜 가면 PVC의 팽윤비는 계속 증가하였다. 이러한 현상은 acetone이 가교결합된 PVC에 대하여 팽윤축진제인 정용매 역할을 하고 있음을 보이고 있으며, trichloroethylene 또는 ethanol은 팽윤억제제인 부용매 역할을 하고 있음을 알 수 있었다. 이를 정량적으로 고찰하면, acetone(1)/trichloroethylene(2)/PVC(3)계에 대하여 trichloroethylene을 10 wt%씩 감소시켜가며 팽윤평형비를 측정하고, 결과,

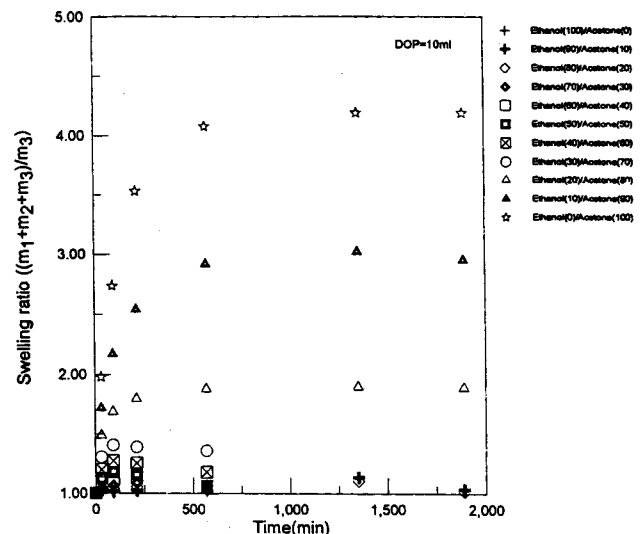


Fig. 8. Swelling equilibria for acetone(1)/ethanol(2)/PVC(3) systems at 318.15 K.

trichloroethylene의 농도가 60 wt% 미만일 때는 평균팽윤비를 증가시키는 경향을 보이고 있으며, 60 wt% 이상이 되면 팽윤평형비가 감소하면서 팽윤평형이 이루어지고 있었다. 이러한 경향은 acetone(1)/ethanol(2)/PVC(3)계에 대해서는 ethanol의 함량이 감소하고, acetone의 함량이 증가함에 따라 팽윤비는 계속 증가하는 경향으로 나타났다.

3-2. 팽윤평형 이론

팽윤평형에 대한 표현식은 용해고분자상(bulk phase)에서의 용매의 화학포텐셜 변화량과 팽윤 고분자상(가교결합고분자가 용매를 흡수하여 평형이 이루어진 상태)에서의 용매의 화학포텐셜변화량을 합하므로써 나타낼 수 있다고 Flory[2]에 의하여 설명된 바 있다. 이는 Gibbs자유에너지 변화로 나타낼 수 있으며, 용매와 고분자간의 용해에 따른 혼합자유에너지(ΔG_{mix} , free energy of mixing)항과 가교결합되어 망상구조를 형성하고 있는 고분자의 망상구조의 팽창에 의하여 생겨나는 탄성변형자유에너지(ΔG_{el} , free energy of elastic deformation)항의 합으로 표현된다. 따라서 일정 온도와 압력에서 가교결합 고분자가 팽윤할 때 용매의 화학포텐셜과 Gibbs자유에너지 변화와의 관계식은 열역학적으로 Flory와 Rehner[15, 16]의 가정에 의하여 다음과식

$$\mu_i - \mu_i^0 = \Delta\mu_i = \Delta\mu_{i,mix} + \Delta\mu_{i,el} = \frac{\partial(\Delta G_{mix})}{\partial n_i} + \frac{\partial(\Delta G_{el})}{\partial n_i} \quad (2)$$

으로 나타낼 수 있다. 용매에 가교결합고분자가 합침되어 팽윤평형을 이룰 때 (2) 식은

$$\Delta\mu_{i,mix} + \Delta\mu_{i,el} = \frac{\partial}{\partial n_i} (\Delta G_{i,mix} + \Delta G_{i,el}) = 0 \quad (3)$$

으로 표현할 수 있다. 여기서 혼합에 의한 화학포텐셜의 변화량과 탄성변형에 의한 화학포텐셜의 변화량을 각각 설명하기 위하여 혼합화학포텐셜변화항에 대하여 Flory-Huggins식(Flory[17], Huggins[18])이 고분자와 용매가 혼합(Mckenna 등[19])될 때 일반적으로 많이 사용되어져 왔으나 Flory-Huggins식을 대체할 수 있는 모델이 저분자 혼합물에 일반적으로 사용되어져 온 Guggenheim[20]의 quasi-chemical 표현식이다.

본 연구에서는 acetone(1)/trichloroethylene(2)/PVC(3)계와 acetone(1)/ethanol(2)/PVC(3)계에 대한 팽윤평형을 설명하기 위하여 혼합화학포텐셜변화항은 group contribution 모델인 UNIFAC을 사용하였다.

Table 2. The experimental volume fractions for swelling equilibria of acetone(1)/trichloroethylene(2)/PVC(3) systems according to an increase of content of plasticizer

Acetone :TCE	DOP	298.15 K			303.15 K		
		ϕ_1	ϕ_2	ϕ_3	ϕ_1	ϕ_2	ϕ_3
0:10	0 ml		0.5629	0.4371		0.5937	0.4063
2:8		0.1347	0.5388	0.3264	0.1326	0.5305	0.3368
4:6		0.3002	0.4502	0.2496	0.2981	0.4472	0.2547
6:4		0.4618	0.3079	0.2304	0.4587	0.3058	0.2356
8:2		0.5907	0.1477	0.2616	0.5939	0.1485	0.2576
10:0		0.6798		0.3202	0.6732		0.3268
0:10	10 ml		0.4296	0.5704		0.4103	0.5897
2:8		0.1203	0.4814	0.3983	0.1102	0.4407	0.4492
4:6		0.2871	0.4307	0.2822	0.2865	0.4298	0.2836
6:4		0.4346	0.2897	0.2757	0.4290	0.2860	0.2850
8:2		0.5898	0.1474	0.2628	0.5758	0.1440	0.2802
10:0		0.7125		0.2875	0.7145		0.2855
0:10	20 ml		0.4742	0.5258		0.4820	0.5180
2:8		0.1210	0.4838	0.3952	0.1186	0.4744	0.4070
4:6		0.2649	0.3973	0.3378	0.2628	0.3942	0.3429
6:4		0.4273	0.2849	0.2879	0.4380	0.2920	0.2700
8:2		0.5837	0.1459	0.2703	0.6194	0.1549	0.2257
10:0		0.7106		0.2894	0.8051		0.1949
0:10	30 ml		0.2967	0.7033		0.3238	0.6762
2:8		0.0946	0.3783	0.5271	0.0937	0.3747	0.5316
4:6		0.2554	0.3832	0.3614	0.2368	0.3552	0.4081
6:4		0.4438	0.2959	0.2604	0.4032	0.2688	0.3280
8:2		0.6358	0.1590	0.2052	0.5770	0.1443	0.2787
10:0		0.8237		0.1763	0.7149		0.2851
0:10	40 ml		0.3277	0.6723		0.7865	0.2135
2:8		0.0973	0.3891	0.5136	0.0949	0.3797	0.5253
4:6		0.2541	0.3811	0.3648	0.2449	0.3673	0.3878
6:4		0.4487	0.2991	0.2521	0.4114	0.2742	0.3144
8:2		0.6309	0.1577	0.2114	0.5822	0.1456	0.2722
10:0		0.7893		0.2107	0.8203		0.1797
		308.15 K			313.15 K		
0:10	0 ml		0.4254	0.5746		0.5251	0.4749
2:8		0.1285	0.5141	0.3574	0.1264	0.5056	0.3680
4:6		0.3098	0.4647	0.2254	0.2802	0.4203	0.2996
6:4		0.4940	0.3293	0.1764	0.4314	0.2876	0.2810
8:2		0.6558	0.1639	0.1803	0.5352	0.1338	0.3310
10:0		0.7723		0.2277	0.5611		0.4389
0:10	10 ml		0.3708	0.6292		0.3802	0.6198
2:8		0.1192	0.4767	0.4042	0.1166	0.4666	0.4168
4:6		0.3108	0.4662	0.2230	0.2840	0.4261	0.2899
6:4		0.5046	0.3364	0.1590	0.3934	0.2623	0.3443
8:2		0.6778	0.1694	0.1528	0.5376	0.1344	0.3280
10:0		0.8059		0.1941	0.6940		0.3060
0:10	20 ml		0.2895	0.7105		0.5593	0.4407
2:8		0.1188	0.4754	0.4058	0.1183	0.4731	0.4087
4:6		0.3179	0.4769	0.2052	0.2480	0.3720	0.3800
6:4		0.5205	0.3470	0.1326	0.4499	0.2999	0.2502
8:2		0.6899	0.1725	0.1376	0.6211	0.1553	0.2236
10:0		0.8694		0.1306	0.7695		0.2305
0:10	30 ml		0.3696	0.6304		0.2772	0.7228
2:8		0.1180	0.4722	0.4098	0.1000	0.4001	0.4998
4:6		0.3166	0.4750	0.2084	0.2914	0.4372	0.2714
6:4		0.4947	0.3298	0.1756	0.5024	0.3349	0.1627
8:2		0.6779	0.1695	0.1526	0.6961	0.1740	0.1299
10:0		0.8914		0.1086	0.8791		0.1209
0:10	40 ml		0.3333	0.6667		0.6414	0.3586
2:8		0.1175	0.4699	0.4126	0.1020	0.4082	0.4898
4:6		0.3105	0.4658	0.2237	0.2807	0.4211	0.2982
6:4		0.5186	0.3458	0.1356	0.4976	0.3317	0.1707
8:2		0.6795	0.1699	0.1506	0.6993	0.1748	0.1259
10:0		0.8990		0.1010	0.8961		0.1039

Panayiotou와 Vera[21]는 여러 성분이 포함된 혼합물에 대한 활동도 계수를 다음식

$$\ln \gamma_i = (\ln \gamma_i)^0 + \frac{zq_i}{2} \ln \Gamma_{ii} \quad (4)$$

으로 나타내었다. 순수용매와 가교결합고분자에 대한 혼합화학포텐셜변화를 구하기 위하여 활동도와 화학포텐셜변화에 대한 다음과 같은 열역학 관계식이 사용되었다.

$$RT \ln a_i = \mu_i - \mu_i^0 \quad (5)$$

따라서, (4) 식과 (5) 식을 결합시키면 다음식으로 나타낼 수 있다(Prange 등[22]).

$$(\mu_i - \mu_i^0)/RT = \ln a_i = (\ln \gamma_i)^0 + \frac{zq_i}{2} \ln \Gamma_{ii} + \ln x_i \quad (6)$$

저분자 용액에 적용되어온 UNIFAC 모델은 혼합용액을 이루는 성분간의 잠재엔트로피 기여도(dominant entropic contribution)를 설명해주는 combinatorial항과 혼합엔탈피(entropy of mixing)에 의한 functional group 간의 상호작용을 설명해주는 residual항으로 구성되어 있다. 따라서 본 연구에서는 solvent(1)/solvent(2)/PVC(3)계에 대하여 혼합엔탈피항에 따른 group 간의 상호작용이 없는 무열용액이라 가정하였고, 이 가정에 따라 UNIFAC 모델은 combinatorial항만 남게 되어 (6) 식의 $(\ln \gamma_i)^0$ 는 다음 (7)식으로 나타낼 수 있었다.

$$(\ln \gamma_i)^0 = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + 1 - \frac{\phi_i}{x_i} \quad (7)$$

따라서 solvent(1)/solvent(2)/PVC(3)계에 대하여 혼합에 의한 화학포텐셜변화식은 식 (7)을 식 (6)과 결합시켜 다음 (8)-(13)식으로 나타낼 수 있었다.

$$\Delta \mu_{i,mix} = RT \left[\ln \phi_i + 1 - \frac{\phi_i}{x_i} - \frac{1}{2} zq_i \left(\ln \frac{\phi_i}{\theta_i} + 1 - \frac{\phi_i}{\theta_i} - \ln \Gamma_{ii} \right) \right] \quad (8)$$

$$r_i = \sum_k v_{k,i} R_k \quad (9)$$

$$q_i = \sum_k v_{k,i} Q_k \quad (10)$$

$$x_i = \frac{\frac{w_i}{M_i}}{\sum_j \frac{w_j}{M_j}} \quad (11)$$

$$\phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j} \quad (12)$$

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_j x_j q_j} \quad (13)$$

한편 탄성변형에 의한 화학포텐셜변화항은 기존에 발표된 3종류의 모델을 사용하였다. Flory[2]는 고무탄성(rubber elasticity)에 대한 통계열역학적 유도에 의하여 화학포텐셜변화식을 표현하였고, solvent (1)/solvent(2)/PVC(3)계에 적용하기 위한 일반식은 다음과 같았다.

$$\Delta \mu_{i,el} = RT \left[\frac{V_i}{v_3 M_c} \left(1 - \frac{2M_c}{M} \right) \left(\phi_3^{1/3} - \frac{\phi_3}{2} \right) \right] \quad (14)$$

또한, James와 Guth[3]는 가교결합고분자의 탄성변형에 대하여 내부에너지는 부피에 의존하지 않고, 엔트로피는 열용량(thermal capac-

ity)에 따른 회합과 분자의 배치수(number of configuration)에 따른 회합의 두 부분으로 나눈다는 가정하에서 화학포텐셜변화식을 제안하여 "phantom network 이론"이라 하였고, 본 연구의 3성분계에 적용하기 위한 일반식은 다음과 같았다.

$$\Delta \mu_{i,el} = RT \left[\left(\frac{V_i}{v_3 M_c} \right) \left(1 - \frac{2M_c}{M} \right) \phi_3^{1/3} \right] \quad (15)$$

위와 같은 (14)식과 (15)식은 모두 가교결합 고분자 사슬길이의 Gauss 확률분포(Gaussian probability distributions)에 기초한 것이었으며, non-Gaussian 분포에 근거하여 Wall과 White[14]의 제안식을 본 연구의 3성분계에 적용시키면 다음 (16)식으로 나타낼 수 있었다.

$$\Delta \mu_{i,el} = RT \left[\left(\frac{V_i}{v_3 M_c} \right) \left(1 - \frac{2M_c}{M} \right) \left(\frac{5}{3} \phi_3^{1/3} - \frac{7}{6} \phi_3 \right) \right] \quad (16)$$

(14)-(16) 식은 모두 보정항 $\left(1 - \frac{2M_c}{M} \right)$ 을 포함하고 있다. 이는 고분자의 주쇄(backbone)에 달려있는 사슬을 나타내거나 완전한 구조망(Flory[2])과 실제 가교결합된 고분자의 구조망과의 편차를 나타내고 있는 것으로서, 완전가교결합고분자에 대해서는 $2M_c/M \ll 1$ 로 간주한다. 본 연구에 사용된 PVC는 이 법칙을 적용하기 위하여 완전가교결합되었다고 가정하였다.

3.3. 팽윤평형의 계산

Solvent(1)/PVC(2)계가 팽윤평형을 이룰 때 용매에 대한 화학포텐셜의 변화식은 (3)식으로 정의된다. 혼합에 의한 임의용매의 화학포텐셜변화항($\Delta \mu_{i,mix}$)으로 UNIFAC의 변형식인 (8)식을 (3)식에 대입하면 다음식으로 표현할 수 있다.

$$RT \left[\ln \phi_i + 1 - \frac{\phi_i}{x_i} - \frac{1}{2} zq_i \left(\ln \frac{\phi_i}{\theta_i} + 1 - \frac{\phi_i}{\theta_i} - \ln \Gamma_{ii} \right) \right] + \Delta \mu_{i,el} = 0 \quad (18)$$

$$\exp \left(-\frac{2\omega_{ij}}{kT} \right) - \frac{\Gamma_{ij}}{\Gamma_{ii}\Gamma_{jj}} = 0 \quad (19)$$

$$1 - \sum_{j \neq i} \theta_j \Gamma_{ij} - \theta_i \Gamma_{ii} = 0 \quad (20)$$

이 식의 탄성변형(elastic deformation)에 의한 임의용매의 화학포텐셜변화항($\Delta \mu_{i,el}$)은 (14)-(16)식을 각각 사용하였고, 각각의 UNIFAC 모델과 조합된 식을 약자로 UNIFAC-GF(UNIFAC-Gaussian Flory), UNIFAC-GPN(UNIFAC-Gaussian Phantom Network), UNIFAC-NGN(UNIFAC-Non Gaussian Network)으로 표현하였다. Acetone(1)/trichloroethylene(2)/PVC(3)과 acetone(1)/ethanol(2)/PVC(3)계에 대한 팽윤평형데이터인 Table 2-3의 각 성분의 부피분율을 (18)-(20)식에 상관시켜 i, j , i, j 성분간의 상호작용을 나타내주는 각 성분간의 interchange energy(ω_{ij})와 가교결합고분자의 주쇄(back bone)간에 연결되어 있는 사슬의 평균분자량(M)을 추산하였다. 컴퓨터 계산도중 탄성변형포텐셜변화항의 보정인자($1 - 2M_c/M$)은 본 연구에서 사용된 PVC가 완전히 가교결합되었다는 가정하에 1로 치환하였다. 3성분계의 각 성분간의 파라미터를 추산하기 위하여 acetone(1)/trichloroethylene(2)/PVC(3), acetone(1)/ethanol(2)/PVC(3)를 구성하고 있는 2성분계인 trichloroethylene(2)/PVC(3), ethanol(1)/PVC(2), acetone(1)/PVC(3)의 팽윤평형시의 부피분율인 Table 2-3의 실험데이터를 식

Table 3. The experimental volume fractions for swelling equilibria of acetone(1)/ethanol(2)/PVC(3) systems according to an increase of content of plasticizer

		303.15 K			308.15 K		
Acetone : Ethanol	DOP	ϕ_1	ϕ_2	ϕ_3	ϕ_1	ϕ_2	ϕ_3
0:10	0 ml		0.0284	0.9716		0.0313	0.9687
2: 8		0.0217	0.0869	0.8914	0.0214	0.0857	0.8929
4: 6		0.0671	0.1006	0.8323	0.0649	0.0973	0.8379
6: 4		0.1568	0.1045	0.7387	0.1505	0.1003	0.7492
8: 2		0.3589	0.0897	0.5514	0.3457	0.0864	0.5678
10: 0		0.6798		0.3202	0.6732		0.3268
0:10	10 ml		0.0283	0.9717		0.0323	0.9677
2: 8		0.0189	0.0757	0.9053	0.0193	0.0771	0.9036
4: 6		0.0565	0.0847	0.8588	0.0614	0.0922	0.8464
6: 4		0.1721	0.1147	0.7132	0.1767	0.1178	0.7055
8: 2		0.4213	0.1053	0.4734	0.4483	0.1121	0.4397
10: 0		0.7125		0.2875	0.7145		0.2855
0:10	20 ml		0.0209	0.9791		0.0016	0.9984
2: 8		0.0171	0.0685	0.9144	0.0128	0.0513	0.9359
4: 6		0.1634	0.2452	0.5914	0.0380	0.0569	0.9051
6: 4		0.1807	0.1204	0.6989	0.2431	0.1620	0.5949
8: 2		0.6311	0.1578	0.2112	0.5372	0.1343	0.3285
10: 0		0.7106		0.2894	0.8051		0.1949
0:10	30 ml		0.0270	0.9730		0.0180	0.9892
2: 8		0.0160	0.0641	0.9198	0.0013	0.0051	0.9937
4: 6		0.0677	0.1016	0.8307	0.1121	0.1682	0.7197
6: 4		0.3913	0.2608	0.3479	0.3122	0.2081	0.4797
8: 2		0.5343	0.1336	0.3322	0.5776	0.1444	0.2780
10: 0		0.8237		0.1763	0.7149		0.2851
0:10	40 ml		0.0768	0.9232		0.0658	0.9342
2: 8		0.0859	0.1141	0.8573	0.0162	0.0647	0.9191
4: 6		0.1426	0.2139	0.6435	0.1222	0.1834	0.6944
6: 4		0.3021	0.2014	0.4965	0.3458	0.2305	0.4237
8: 2		0.5926	0.1481	0.2593	0.5652	0.1413	0.2935
10: 0		0.7893		0.2107	0.8203		0.1797
		313.15 K			318.15 K		
0:10	0 ml		0.0350	0.9650		0.1337	0.8663
2: 8		0.0194	0.0774	0.9032	0.0187	0.0747	0.9066
4: 6		0.0534	0.0801	0.8665	0.1337	0.2005	0.6658
6: 4		0.1433	0.0955	0.7612	0.1600	0.1067	0.7333
8: 2		0.3653	0.0913	0.5434	0.3798	0.0950	0.5252
10: 0		0.7723		0.2277	0.5611		0.4389
0:10	10 ml		0.0305	0.9695		0.0180	0.9820
2: 8		0.0186	0.0744	0.9071	0.0240	0.0961	0.8799
4: 6		0.0623	0.0935	0.8442	0.0649	0.0973	0.8378
6: 4		0.1741	0.1161	0.7098	0.1833	0.1222	0.6945
8: 2		0.4605	0.1151	0.4244	0.4896	0.1224	0.3880
10: 0		0.8059		0.1941	0.6940		0.3060
0:10	20 ml		0.0213	0.9787		0.0091	0.9809
2: 8		0.0008	0.0031	0.9961	0.0015	0.0060	0.9926
4: 6		0.0531	0.0797	0.8671	0.0569	0.0854	0.8577
6: 4		0.3418	0.2278	0.4304	0.2716	0.1811	0.5473
8: 2		0.5523	0.1381	0.3096	0.6053	0.1513	0.2433
10: 0		0.8694		0.1306	0.7695		0.2305
0:10	30 ml		0.0290	0.9710		0.0530	0.9470
2: 8		0.0106	0.0425	0.9468	0.0114	0.0456	0.9430
4: 6		0.0814	0.1221	0.7966	0.0822	0.1233	0.7944
6: 4		0.2767	0.1845	0.5388	0.2913	0.1942	0.5145
8: 2		0.5745	0.1436	0.2818	0.5464	0.1366	0.3170
10: 0		0.8914		0.1086	0.8791		0.1209
0:10	40 ml		0.0734	0.9266		0.0415	0.9585
2: 8		0.0358	0.1432	0.8210	0.0141	0.0564	0.9295
4: 6		0.1473	0.2210	0.6317	0.0981	0.1472	0.7547
6: 4		0.3310	0.2207	0.4484	0.3273	0.2182	0.4546
8: 2		0.6261	0.1565	0.2174	0.6253	0.1563	0.2184
10: 0		0.8990		0.1010	0.8961		0.1039

Table 4. Interchange energies estimated by UNIFAC-Gaussian Flory model for acetone(1)/trichloroethylene(2)/PVC(3) systems according to an increase of content of plasticizer

Acetone :TCE	DOP	298.15 K			303.15 K		
		ω_{12}	ω_{23}	ω_{13}	ω_{12}	ω_{23}	ω_{13}
0:10	0 ml			47.9482			44.3647
2:8		1.7729	47.9482	30.1860	0.1778	44.3647	54.2724
4:6		3.6267	47.9482	24.0655	0.5916	44.3647	32.7109
6:4		2.3044	47.9482	28.1791	0.6544	44.3647	33.0968
8:2		1.0064	47.9482	34.2192	0.3235	44.3647	36.3072
10:0				32.7959			33.8921
0:10	10 ml		87.1331			98.5204	
2:8		177.3898	87.1331	10.2587	100.4805	98.5204	0.3301
4:6		84.2664	87.1331	0.0541	119.8863	98.5204	0.8118
6:4		33.7820	87.1331	10.3113	48.2039	98.5204	7.0951
8:2		15.9025	87.1331	25.1176	21.4656	98.5204	23.9483
10:0				30.8234			31.2742
0:10	20 ml		69.7373			68.8293	
2:8		77.0849	69.7373	0.2799	69.6294	68.8293	0.0693
4:6		27.3392	69.7373	8.4516	26.5108	68.8293	8.5535
6:4		20.5221	69.7373	12.8491	22.6255	68.8293	10.9570
8:2		9.3908	69.7373	25.5901	11.5777	68.8293	21.7494
10:0				30.9247			29.2425
0:10	30 ml		193.0167			165.2824	
2:8		525.5235	193.0167	90.4264	1255.4251	165.2824	68.4725
4:6		529.5352	193.0167	22.6472	360.0182	165.2824	14.9674
6:4		243.5806	193.0167	1.2808	188.1385	165.2824	0.4304
8:2		105.5041	193.0167	7.8153	85.7917	165.2824	8.5377
10:0				29.0211			210.4065
0:10	40 ml		159.3200			30.5811	
2:8		978.5613	159.3200	56.6774	118.0899	30.5811	364.2612
4:6		280.8797	159.3200	7.7454	29.1771	30.5811	134.0218
6:4		172.6792	159.3200	0.1306	8.9733	30.5811	77.1727
8:2		69.6484	159.3200	12.5569	3.4224	30.5811	56.4869
10:0				28.7561			29.4260
		308.15 K			313.15 K		
		ω_{12}	ω_{23}	ω_{13}	ω_{12}	ω_{23}	ω_{13}
0:10	0 ml		88.6818			59.1394	
2:8		187.9069	88.6818	11.9404	22.0252	59.1394	6.6299
4:6		100.4149	88.6818	0.3384	12.0917	59.1394	15.8298
6:4		49.7074	88.6818	4.5345	6.5889	59.1394	24.3716
8:2		19.2781	88.6818	22.0117	2.8840	59.1394	34.2309
10:0				29.8863			50.0935
0:10	10 ml		126.1922			122.0507	
2:8		447.1235	126.1922	39.3756	535.5759	122.0507	53.2992
4:6		269.5129	126.1922	13.9451	209.0720	122.0507	6.7160
6:4		181.9672	126.1922	3.0611	63.3555	122.0507	7.1196
8:2		64.1275	126.1922	7.7108	31.5042	122.0507	23.9826
10:0				29.2788			33.6842
0:10	20 ml		211.8728			51.5194	
2:8		384.5294	211.8728	123.4689	0.8788	51.5194	42.2946
4:6		612.6886	211.8728	77.6156	1.0761	51.5194	37.5185
6:4		830.3847	211.8728	34.8353	4.2220	51.5194	25.1728
8:2		207.1071	211.8728	0.0508	2.1356	51.5194	31.6702
10:0				31.7680			30.4374
0:10	30 ml		68.1969			235.7436	
2:8		64.7879	68.1969	368.6940	440.4077	235.7436	99.4568
4:6		85.5909	68.1969	465.2398	910.6975	235.7436	31.8240
6:4		117.2137	68.1969	659.2596	409.2642	235.7436	7.5621
8:2		251.0885	68.1969	554.2389	151.7941	235.7436	4.7774
10:0				33.4891			32.8761
0:10	40 ml		158.7342			27.2553	
2:8		1209.4944	158.7342	65.6703	75.8069	27.2553	233.9725
4:6		573.7248	158.7342	38.4680	13.4521	27.2553	84.3024
6:4		317.7207	158.7342	12.0222	2.8320	27.2553	48.9479
8:2		126.1407	158.7342	1.1415	0.7863	27.2553	37.7546
10:0				34.2610			34.4153

Table 5. Interchange energies estimated by UNIFAC-Gaussian Flory model for acetone(1)/ethanol(2)/PVC(3) systems according to an increase of content of plasticizer

Acetone : Ethanol	DOP	303.15 K			308.15 K		
		ω_{12}	ω_{23}	ω_{13}	ω_{12}	ω_{23}	ω_{13}
0:10	0 ml		387.3862			400.0136	
2: 8		0.3345	40.2187	32.7903	0.2345	40.4337	33.9121
4: 6		0.8913	45.3534	32.7903	0.7237	45.5531	33.9121
6: 4		2.3881	54.5705	32.7903	2.1457	55.0183	33.9121
8: 2		6.6109	72.6418	32.7903	8.0967	80.3640	33.9121
10: 0				32.7903			33.9121
0:10	10 ml		379.9859			403.8444	
2: 8		0.5855	41.0858	31.3228	0.8579	43.2847	31.2864
4: 6		1.3958	47.0254	31.3228	1.8938	49.9035	31.2864
6: 4		3.4350	57.5917	31.3228	4.8548	63.5033	31.2864
8: 2		8.7215	77.6457	31.3228	9.4770	80.0712	31.2864
10: 0				31.3228			31.2864
0:10	20 ml		352.4022			709.9747	
2: 8		0.7821	42.3254	30.9428	3.2610	53.8670	29.2144
4: 6		1.5318	47.4263	30.9428	6.2488	65.6211	29.2144
6: 4		4.3980	61.2263	30.9428	13.1314	87.6412	29.2144
8: 2		0.4529	40.6021	30.9428	34.2749	143.7379	29.2144
10: 0				30.9428			29.2144
0:10	30 ml		377.9511			332.8908	
2: 8		4.1656	57.4071	29.0435	62.2534	29.3213	211.9155
4: 6		7.6995	70.3429	29.0435	113.8824	8.6370	211.9155
6: 4		13.9413	89.6450	29.0435	440.2790	12.6236	211.9155
8: 2		42.5780	163.6221	29.0435	273.5378	167.3308	211.9155
10: 0				29.0435			211.9155
0:10	40 ml		621.7961			550.0141	
2: 8		2.7619	50.8985	28.7723	3.9035	56.7695	29.3718
4: 6		5.1526	60.8129	28.7723	7.0471	68.5916	29.3718
6: 4		10.6573	79.2775	28.7723	13.9786	90.2666	29.3718
8: 2		22.7722	112.9171	28.7723	40.1854	158.2438	29.3718
10: 0				28.7723			29.3718
		313.15 K			318.15 K		
0:10	0 ml		418.7675			904.9056	
2: 8		2.2665	49.9953	29.8945	0.7736	37.7108	50.0887
4: 6		4.5206	60.0073	29.8945	0.9303	36.6573	50.0887
6: 4		10.5529	80.8610	29.8945	1.0098	36.2659	50.0887
8: 2		33.4284	142.6108	29.8945	11.2321	13.1771	50.0887
10: 0				29.8945			50.0887
0:10	10 ml		404.8088			333.2463	
2: 8		3.7145	55.7906	29.2776	0.4718	42.7682	33.6942
4: 6		6.9435	68.0024	29.2776	1.1947	48.6656	33.6942
6: 4		15.1593	93.3133	29.2776	2.9337	58.5368	33.6942
8: 2		42.4095	162.9153	29.2776	2.9227	58.8686	33.6942
10: 0				29.2776			33.6942
0:10	20 ml		343.2650			289.0964	
2: 8		5.6992	64.9012	30.1530	2.1755	50.2682	30.4425
4: 6		10.3170	80.5396	30.1530	4.2854	59.8669	30.4425
6: 4		20.9795	111.0853	30.1530	9.3860	78.1022	30.4425
8: 2		61.1138	211.0159	30.1530	11.3145	84.4020	30.4425
10: 0				30.1530			30.4425
0:10	30 ml		396.3497			498.5707	
2: 8		6.8516	70.5210	31.0260	4.9677	61.8141	29.9602
4: 6		12.2049	88.0199	31.0260	9.0043	75.9707	29.9602
6: 4		25.2621	124.5465	31.0260	18.6344	104.2184	29.9602
8: 2		65.3260	224.9273	31.0260	47.8195	177.6099	29.9602
10: 0				31.0260			29.9602
0:10	40 ml		609.3601			449.2354	
2: 8		7.3016	72.6908	31.3560	5.4909	64.0904	30.1487
4: 6		12.7932	90.4779	31.3560	9.8959	79.1476	30.1487
6: 4		26.7034	129.2087	31.3560	20.4067	109.4171	30.1487
8: 2		69.1868	236.2282	31.3560	49.1885	181.4483	30.1487
10: 0				31.3560			30.1487

Table 6. Interchange energies estimated by UNIFAC-Gaussian Phantom Network for acetone(1)/trichloroethylene(2)/PVC(3) systems according to an increase of content of plasticizer

Acetone :TCE	DOP	298.15 K			303.15 K		
		ω_{12}	ω_{23}	ω_{13}	ω_{12}	ω_{23}	ω_{13}
0:10	0 ml		48.0230			44.4406	
2:8		2.1671	48.0230	30.7202	0.2004	44.4406	54.8011
4:6		3.7182	48.0230	24.2339	0.6835	44.4406	32.8820
6:4		2.3388	48.0230	28.2818	0.6891	44.4406	33.2018
8:2		1.0211	48.0230	34.3044	0.3386	44.4406	36.3937
10:0				32.8477			33.9461
0:10	10 ml		87.2427			98.7075	
2:8		177.1491	87.2427	9.8838	100.4734	98.7075	0.2258
4:6		84.2255	87.2427	0.0641	120.0283	98.7075	0.7782
6:4		33.7661	87.2427	10.2785	48.2554	98.7075	7.1013
8:2		15.9859	87.2427	25.1291	21.4863	98.7075	23.9950
10:0				30.8713			31.3229
0:10	20 ml		69.7853			68.8917	
2:8		76.5572	69.7853	0.0680	69.6525	68.8917	0.0013
4:6		27.2059	68.7853	8.4057	26.5215	68.8917	8.5707
6:4		20.4623	68.7853	12.8481	22.6371	68.8917	10.9732
8:2		9.3650	68.7853	25.6165	11.5835	68.8917	21.7746
10:0				30.9727			29.2812
0:10	30 ml		193.1588			165.4275	
2:8		524.9842	193.1588	90.4781	1246.5499	165.4275	68.5618
4:6		530.1491	193.1588	22.6773	360.4952	165.4275	15.0086
6:4		243.7715	193.1588	1.2956	188.3430	165.4275	0.4472
8:2		105.5700	193.1588	7.8307	85.8714	165.4275	8.5517
10:0				29.0570			210.2071
0:10	40 ml		159.4529			30.5948	
2:8		981.0568	159.4529	56.6804	118.2265	30.5948	364.6941
4:6		281.1011	159.4529	7.7460	29.2337	30.5948	134.1781
6:4		172.8026	159.4529	0.1308	8.9970	30.5948	77.2564
8:2		69.6887	159.4529	12.5705	3.4332	30.5948	56.5407
10:0				28.7956			29.4631
		308.15 K			313.15 K		
0:10	0 ml		88.8587			59.2327	
2:8		187.6872	88.8587	11.5662	23.0934	59.2327	7.6598
4:6		100.4079	88.8587	0.2215	12.3514	59.2327	16.0890
6:4		49.7137	88.8587	4.5028	6.6897	59.2327	24.4988
8:2		19.2769	88.8587	22.0465	2.9267	59.2327	34.3233
10:0				29.9295			50.1683
0:10	10 ml		126.3302			122.1790	
2:8		447.9260	126.3302	39.4180	536.0855	122.1790	53.1992
4:6		269.9041	126.3302	13.9641	209.2216	122.1790	6.6704
6:4		182.2098	126.3302	3.0673	63.3877	122.1790	7.1083
8:2		64.2028	126.3302	7.7153	31.5190	122.1790	23.9999
10:0				29.3173			33.7381
0:10	20 ml		212.0054			51.6325	
2:8		384.1970	212.0054	123.3377	0.3563	51.6325	41.9259
4:6		612.0015	212.0054	77.5579	0.9586	51.6325	37.5106
6:4		831.7922	212.0054	34.7959	4.1698	51.6325	25.1876
8:2		207.2284	212.0054	0.0116	2.1131	51.6325	31.7258
10:0				31.8040			30.4820
0:10	30 ml		68.1811			235.9098	
2:8		64.8239	68.1811	368.8023	439.9238	235.9098	99.5965
4:6		85.6406	68.1811	465.4226	913.2917	235.9098	31.9032
6:4		117.2846	68.1811	659.6779	409.7470	235.9098	7.6054
8:2		251.2541	68.1811	553.8421	151.9215	235.9098	4.7999
10:0				33.5194			32.9143
0:10	40 ml		158.8716			27.3030	
2:8		1214.8305	158.8716	65.6770	75.5725	27.3030	233.9514
4:6		574.4539	158.8716	38.4761	13.3460	27.3030	84.2953
6:4		318.0147	158.8716	12.0256	2.7771	27.3030	48.9587
8:2		126.2340	158.8716	1.1434	0.7582	27.3030	37.7811
10:0				34.2904			34.4457

Table 7. Interchange energies estimated by UNIFAC-Gaussian Phantom Network for acetone(1)/ethanol(2)/PVC(3) systems according to an increase of content of plasticizer

Acetone : Ethanol	DOP	303.15 K			308.15 K		
		ω_{12}	ω_{23}	ω_{13}	ω_{12}	ω_{23}	ω_{13}
0:10	0 ml		387.3730			399.9975	
2:8		0.3373	40.2556	32.8507	0.2626	40.4799	33.9411
4:6		0.8947	45.3883	32.8507	0.7681	45.6157	33.9411
6:4		2.3940	54.9588	32.8507	2.2363	55.1263	33.9411
8:2		6.6430	72.6419	32.8507	8.4314	80.7112	33.9411
10:0				32.8507			33.9411
0:10	10 ml		379.9718			403.8277	
2:8		0.5883	41.1227	31.3832	0.8404	43.3220	31.3326
4:6		1.3992	47.0605	31.3832	1.8661	49.9363	31.3326
6:4		3.4412	57.6195	31.3832	4.7992	63.5182	31.3326
8:2		8.7613	77.6422	31.3832	9.2085	79.8663	31.3326
10:0				31.3832			31.3326
0:10	20 ml		352.3921			712.3708	
2:8		0.7975	42.4156	30.7903	3.2968	53.9593	29.2571
4:6		1.5585	47.5440	30.7903	6.3057	65.7441	29.2571
6:4		4.4552	61.4082	30.7903	13.2539	87.8452	29.2571
8:2		0.6924	41.0549	30.7903	34.7972	144.3755	29.2571
10:0				30.7903			29.2571
0:10	30 ml		377.9381			332.8864	
2:8		4.1732	57.4523	29.0569	61.2937	28.6908	207.0633
4:6		7.7123	70.4023	29.0569	111.7599	8.5005	207.0633
6:4		13.9684	89.7367	29.0569	426.7480	12.5291	207.0633
8:2		42.6629	163.8361	29.0569	279.7688	167.5147	207.0633
10:0				29.0569			207.0633
0:10	40 ml		621.6895			549.9455	
2:8		2.7772	50.9889	28.7993	3.9112	56.8155	29.3855
4:6		5.1787	60.9311	28.7993	7.0603	68.6519	29.3855
6:4		10.7125	79.4602	28.7993	14.0063	90.3599	29.3855
8:2		22.9684	113.3522	28.7993	40.2740	158.1933	29.3855
10:0				28.7993			29.3855
		313.15 K			318.15 K		
0:10	0 ml		418.7480			905.4921	
2:8		2.2823	50.0887	29.9226	0.7506	37.7410	50.1872
4:6		4.5478	60.1295	29.9226	0.8907	36.6630	50.1872
6:4		10.6100	81.0499	29.9226	0.9250	36.2148	50.1872
8:2		33.6144	143.0531	29.9226	10.8652	12.7522	50.1872
10:0				29.9226			50.1872
0:10	10 ml		404.7933			333.2362	
2:8		3.6966	55.8285	29.3239	0.4879	42.8628	33.7232
4:6		6.9152	68.0362	29.3239	1.2227	48.7889	33.7232
6:4		15.1010	93.3252	29.3239	2.9944	58.7272	33.7232
8:2		42.1679	162.7277	29.3239	3.1623	59.3377	33.7232
10:0				29.3239			33.7232
0:10	20 ml		343.2531			289.0993	
2:8		5.7069	64.9480	30.1667	2.1575	50.3069	30.4898
4:6		10.3302	80.6012	30.1667	4.2571	59.9016	30.4898
6:4		21.0065	111.1807	30.1667	9.3262	78.1128	30.4898
8:2		61.1928	211.2377	30.1667	10.9224	84.0225	30.4898
10:0				30.1667			30.4898
0:10	30 ml		396.3497			498.5279	
2:8		6.8593	70.5679	31.0396	4.9835	61.9090	29.9882
4:6		12.2179	88.0817	31.0396	9.0312	76.0592	29.9882
6:4		25.2884	124.6425	31.0396	18.6896	104.4108	29.9882
8:2		65.4034	225.1512	31.0396	47.9945	178.0578	29.9882
10:0				31.0396			29.9882
0:10	40 ml		609.2219			449.2085	
2:8		7.3121	72.7756	31.4307	5.4806	64.1765	30.2093
4:6		12.8104	90.5735	31.4307	9.8804	79.2439	30.2093
6:4		26.7395	129.3266	31.4307	20.3737	109.5168	30.2093
8:2		69.3948	236.4064	31.4307	48.9576	181.3533	30.2093
10:0				31.4307			30.2093

Table 8. Interchange energies estimated by UNIFAC-Non Gaussian Network for acetone(1)/trichloroethylene(2)/PVC(3) systems according to an increase of content of plasticizer

Acetone :TCE	DOP	298.15 K			303.15 K		
		ω_{12}	ω_{23}	ω_{13}	ω_{12}	ω_{23}	ω_{13}
0:10	0 ml		47.8734			44.2556	
2:8		1.3778	47.8734	29.6510	0.3464	44.2556	54.6860
4:6		3.5352	47.8734	23.8971	0.7207	44.2556	32.7697
6:4		2.2699	47.8734	28.0763	0.7020	44.2556	33.0702
8:2		0.9918	47.8734	34.1340	0.3440	44.2556	36.2432
10:0				32.7268			33.8202
0:10	10 ml		86.9970			98.2580	
2:8		176.8834	86.9970	9.9674	100.1347	98.2580	0.1661
4:6		84.0759	86.9970	0.0424	119.5644	98.2580	0.7645
6:4		33.7106	86.9970	10.2483	48.0842	98.2580	7.0490
8:2		15.8714	86.9970	25.0516	21.4167	98.2580	23.8668
10:0				30.7597			31.2092
0:10	20 ml		69.6149			68.6909	
2:8		76.8260	69.6149	0.3846	69.0136	68.6909	0.4616
4:6		27.2535	69.6149	8.5039	26.3400	68.6909	8.4501
6:4		20.4623	69.6149	12.8704	22.5258	68.6909	10.9006
8:2		9.3648	69.6149	25.5805	11.5309	68.6909	21.6942
10:0				30.8606			1.3755
0:10	30 ml		192.8149			165.1272	
2:8		526.2823	192.8149	90.4787	1268.1083	165.1272	68.2948
4:6		528.7549	192.8149	22.6729	359.3629	165.1272	14.8863
6:4		243.3417	192.8149	1.3010	187.8594	165.1272	0.3968
8:2		105.4244	192.8149	7.8188	85.6817	165.1272	8.5199
10:0				28.9731			210.2071
0:10	40 ml		159.1275			30.5217	
2:8		974.9230	159.1275	56.8025	118.1729	30.5217	363.8478
4:6		280.5753	159.1275	7.8071	29.2248	30.5217	133.8785
6:4		172.5059	159.1275	0.1667	9.0024	30.5217	77.0790
8:2		69.5936	159.1275	12.5621	3.4383	30.5217	56.4067
10:0				28.7035			29.3765
		308.15 K			313.15 K		
0:10	0 ml		88.4645			59.0402	
2:8		186.8392	88.4645	11.3493	23.0007	59.0402	7.6368
4:6		99.9871	88.4645	0.1489	12.3066	59.0402	16.0465
6:4		49.5166	88.4645	4.4373	6.6666	59.0402	24.4270
8:2		19.2061	88.4645	21.9166	2.9169	59.0402	34.2178
10:0				29.8287			49.9937
0:10	10 ml		126.0400			121.9104	
2:8		446.1367	126.0400	36.0172	534.4192	121.9104	53.2380
4:6		269.0695	126.0400	13.8026	208.7414	121.9104	6.6990
6:4		181.7027	126.0400	2.9828	63.2662	121.9104	7.1172
8:2		64.0405	126.0400	7.6540	31.4642	121.9104	23.9632
10:0				29.2275			33.6124
0:10	20 ml		211.6413			51.4405	
2:8		384.9449	211.6413	123.3071	0.3018	51.4405	41.8924
4:6		613.7759	211.6413	77.5202	0.9361	51.4405	37.4347
6:4		828.0481	211.6413	34.7661	4.1358	51.4405	25.1314
8:2		206.8808	211.6413	0.0077	2.0969	51.4405	31.6370
10:0				31.7200			30.3779
0:10	30 ml		68.1997			235.5227	
2:8		64.7373	68.1997	368.4749	440.9140	235.5227	99.4747
4:6		85.5209	68.1997	464.8875	908.2748	235.5227	31.8286
6:4		117.1133	68.1997	658.4877	408.8084	235.5227	7.5683
8:2		250.8473	68.1997	554.9440	151.6821	235.5227	4.7784
10:0				33.4486			32.8254
0:10	40 ml		158.5353			27.2260	
2:8		1201.7164	158.5353	65.7873	75.4152	27.2260	233.1051
4:6		572.6522	158.5353	38.5077	13.3189	27.2260	83.9772
6:4		317.2893	158.5353	12.0506	2.7800	27.2260	48.7755
8:2		126.0062	158.5353	1.1638	0.7633	27.2260	37.6438
10:0				34.2218			34.3748

Table 9. Interchange energies estimated by UNIFAC-Non Gaussian Network for acetone(1)/ethanol(2)/PVC(3) systems according to an increase of content of plasticizer

Acetone : Ethanol	DOP	303.15 K			308.15 K		
		ω_{12}	ω_{23}	ω_{13}	ω_{12}	ω_{23}	ω_{13}
0:10	0 ml		387.4038			400.0351	
2:8		0.3439	40.1372	32.7308	0.2693	40.3596	33.8191
4:6		0.9050	45.2624	32.7308	0.7784	45.4870	33.8191
6:4		2.4148	54.4673	32.7308	2.2567	54.9886	33.8191
8:2		6.7304	72.5699	32.7308	8.5073	80.5924	33.8191
10:0				32.7308			33.8191
0:10	10 ml		380.0046			403.8667	
2:8		0.5949	41.0042	31.2635	0.8674	43.2016	31.2262
4:6		1.4095	46.9342	31.2635	1.9079	49.8108	31.2262
6:4		3.4624	57.4893	31.2635	4.8812	63.3957	31.2262
8:2		8.8538	77.5919	31.2635	9.6356	80.0506	31.2262
10:0				31.2635			31.2262
0:10	20 ml		352.4155			707.3831	
2:8		0.7716	42.2432	30.8687	3.2708	53.7836	29.1551
4:6		1.5143	47.3349	30.8687	6.2629	65.5265	29.1551
6:4		4.3637	61.1064	30.8687	13.1632	87.5403	29.1551
8:2		0.1647	40.3570	30.8687	34.4459	143.7381	29.1551
10:0				30.8687			29.1551
0:10	30 ml		377.9685			332.8966	
2:8		4.1678	57.2798	28.9721	62.2804	29.3518	212.0601
4:6		7.7010	70.1914	28.9721	113.9419	8.6554	212.0601
6:4		13.9584	89.4791	28.9721	440.6569	12.6409	212.0601
8:2		42.6663	163.4185	28.9721	273.3714	167.3354	212.0601
10:0				28.9721			212.0601
0:10	40 ml		621.9383			550.1054	
2:8		2.7514	50.8167	28.6988	3.9058	56.6402	29.2991
4:6		5.1357	60.7201	28.6988	7.0497	68.4404	29.2991
6:4		10.6198	79.1656	28.6988	13.9909	90.0878	29.2991
8:2		22.5532	112.7120	28.6988	40.2738	158.0670	29.2991
10:0				28.6988			29.2991
		313.15 K			318.15 K		
0:10	0 ml		418.7935			904.1251	
2:8		2.2764	49.9107	29.8339	0.7629	37.6247	50.0102
4:6		4.5348	59.9115	29.8339	0.9124	36.5608	50.0102
6:4		10.5794	80.7486	29.8339	0.9726	36.1408	50.0102
8:2		33.5381	142.5093	29.8339	11.0616	12.9407	50.0102
10:0				29.8339			50.0102
0:10	10 ml		404.8296			333.2599	
2:8		3.6909	55.6504	29.2359	0.4607	42.6822	33.6163
4:6		6.9033	67.8187	29.2359	1.1771	48.5671	33.6163
6:4		15.0758	93.0290	29.2359	2.8967	58.4130	33.6163
8:2		42.1428	162.2521	29.2359	2.7277	58.6404	33.6163
10:0				29.2359			33.6163
0:10	20 ml		343.2807			289.0927	
2:8		5.6553	64.7604	30.0963	2.1854	50.1821	30.3809
4:6		10.2462	80.3524	30.0963	4.2999	59.7704	30.3809
6:4		20.8249	110.7789	30.0963	9.4166	77.9961	30.3809
8:2		60.5691	210.1829	30.0963	11.5934	84.5491	30.3809
10:0				30.0963			30.3809
0:10	30 ml		396.3696			47.1679	
2:8		6.8619	70.4360	30.9668	4.9519	61.7191	29.9321
4:6		12.2205	87.9247	30.9668	8.9775	75.8462	29.9321
6:4		25.2976	124.4458	30.9668	18.5792	104.0260	29.9321
8:2		65.5286	224.9845	30.9668	47.6443	177.1620	29.9321
10:0				30.9668			29.9321
0:10	40 ml		609.4881			449.2715	
2:8		7.8262	72.5970	31.3290	5.4751	63.9954	30.1208
4:6		12.7672	90.3543	31.3290	9.8692	79.0230	30.1208
6:4		26.6513	129.0163	31.3290	20.3551	109.2244	30.1208
8:2		69.0354	235.7781	31.3290	49.0141	180.9992	30.1208
10:0				31.3290			30.1208

Table 10. The estimated average molecular weight of the chains between the cross-linked polymers for solvents(1)/PVC(2) systems

Solvents	Plasticizer (DOP)	UNIFAC-GF				
		298.15 K	303.15 K	308.15 K	313.15 K	318.15 K
Acetone	0 ml	10597.9	10447.4	10313.6	10593.3	
	10 ml	10599.2	10452.2	10475.0	10599.0	
	20 ml	10601.6	10623.2	10643.5	10462.4	
	30 ml	10482.4	1758.69	9905.3	10635.4	
	40 ml	10619.0	10479.3	9160.21	10640.0	
Ethanol	0 ml		10064.1	9974.2	10064.1	10067.9
	10 ml		10064.6	10064.1	10064.3	10067.4
	20 ml		10065.2	11020.4	10052.9	10066.6
	30 ml		10019.4	10077.7	10064.9	10063.3
	40 ml		10063.3	10063.8	9838.4	9944.0
Trichloroethylene	0 ml	10059.4	10044.5	6054.8	10059.5	
	10 ml	10059.6	5589.9	10045.7	10060.4	
	20 ml	10059.3	10059.8	10031.5	10044.4	
	30 ml	10060.2	10045.8	10069.2	9836.1	
	40 ml	10045.1	10062.8	10060.1	10058.9	

Solvents	Plasticizer (DOP)	UNIFAC-GPN				
		298.15 K	303.15 K	308.15 K	313.15 K	318.15 K
Acetone	0 ml	10598.1	10447.4	10613.7	10593.5	
	10 ml	10599.8	10452.7	10625.1	10599.1	
	20 ml	10301.1	10623.9	10643.3	10462.2	
	30 ml	10482.0	1758.60	9455.5	10635.5	
	40 ml	10619.7	10479.4	10360.5	10640.4	
Ethanol	0 ml		10064.1	9974.26	10064.1	10068.0
	10 ml		10064.7	10064.1	10064.4	10067.5
	20 ml		10065.5	10020.4	10052.0	10066.5
	30 ml		10019.0	10077.8	10064.1	10063.5
	40 ml		10063.7	10063.8	10063.7	9944.2
Trichloroethylene	0 ml	10059.5	10029.5	6054.8	10059.5	
	10 ml	10059.9	5590.0	10060.7	10060.4	
	20 ml	8439.6	10059.9	10031.3	10059.8	
	30 ml	10060.0	10045.7	10069.9	9836.1	
	40 ml	10060.9	10062.5	10045.0	10058.5	

Solvents	Plasticizer (DOP)	UNIFAC-NGN				
		298.15 K	303.15 K	308.15 K	313.15 K	318.15 K
Acetone	0 ml	10597.7	10447.0	10613.4	10593.1	
	10 ml	10599.8	10451.5	10474.8	10598.6	
	20 ml	10451.5	10622.4	10643.8	10612.3	
	30 ml	10482.9	14589.5	9905.1	10635.9	
	40 ml	10618.5	10478.2	9159.9	10639.9	
Ethanol	0 ml		10064.1	9974.2	10064.1	10067.9
	10 ml		10064.4	10064.1	10064.1	10067.3
	20 ml		10065.3	10020.4	10052.7	10066.6
	30 ml		10019.7	10077.9	10064.9	10063.1
	40 ml		10063.2	10063.5	9838.4	9944.0
Trichloroethylene	0 ml	10059.4	10044.5	6039.8	10059.5	
	10 ml	10059.3	5589.9	10045.4	10045.1	
	20 ml	10059.7	10059.1	10030.5	10044.6	
	30 ml	10060.2	10060.6	10069.8	9836.1	
	40 ml	10045.9	10062.5	10045.9	10057.0	

Abbreviation; GF: Gaussian Flory, GPN: Gaussian Phantom Network, NGN: Non Gaussian Network

(18)-(20)에 상호연관시켜 목적함수 $\sum(\phi_i^{cal} - \phi_i^{exp})^2$ 를 최소화하는 2 성분계의 상호작용에너지 파라미터를 각 모델에 의하여 Marquardt

방법으로 추산하였고, 가교결합된 PVC의 주쇄(main chain)간의 연결된 사슬의 평균분자량을 각 모델에 의하여 추산하여 Table 10에 나타내었다. 추산된 2성분계의 파라미터들은 3성분계인 acetone(1)/trichloroethylene(2)/PVC(3)에 대하여 trichloroethylene(2)/PVC(3)의 interchange energy parameter를, acetone(1)/ethanol(2)/PVC(3)계에 대하여 acetone(1)/PVC(3)의 interchange energy parameter를 고정시켜 각각의 3성분계에 확장하여 2성분계에서 추산되지 않은 각 성분간의 상호작용에너지 파라미터를 추산하는데 사용되었고, 추산된 파라미터는 2성분계의 추산파라미터와 함께 Table 4-9에 나타내었다. Table 4-9에서 보는 바와 같이 acetone(1)/trichloroethylene(2)/PVC(3)계에 대하여 DOP 첨가량이 일정할 때 정용매(acetone)의 농도증가에 따라 acetone(1)/trichloroethylene(2)의 상호작용에너지는 감소하였고, acetone(1)/PVC(3)계는 증가하는 경향을 보였고, acetone(1)/ethanol(2)/PVC(3)계에 대해서는 acetone(1)/ethanol(2)계 및 ethanol(2)/PVC(3)계 모두가 증가하는 경향을 보였다. 또한 계산치와 실험치는 오차가 거의 없는 범위에서 일치하는 결과를 얻었다.

4. 결 론

온도범위 298.15-318.15 K에서 일정량의 DOP를 포함하고 있는 solvent(1)/solvent(2)/PVC(3)계에 대한 평운평형 거동을 고찰하기 위하여 용매는 acetone, trichloroethylene, ethanol 등의 3종류를 선택하여 2성분계인 acetone(1)/PVC(3), ethanol(2)/PVC(3), trichloroethylene(2)/PVC(3)에 대하여 평운평형비를 측정하여 부피분율을 결정하였고, 3성분계인 acetone(1)/trichloroethylene(2)/PVC(3), acetone(1)/ethanol(2)/PVC(3)계에 대하여 가소제로서 DOP를 10 ml씩 증가시켜가고, solvent(1)/solvent(2)계의 조성비를 변화시키며 평운평형비를 반복측정하여 각 성분의 부피분율을 결정하였다. 실험결과로부터 혼합용매인 acetone(1)/trichloroethylene(2), acetone(1)/ethanol(2)계의 조성비를 변화시키므로써 acetone의 조성비가 증가할수록 acetone(1)/trichloroethylene(2)/PVC(3)계에 대해서는 PVC의 평운비는 증가하다가 acetone의 조성비가 일정량에 도달하면 평운비는 다시 감소하는 경향으로 나타났고, acetone(1)/ethanol(2)/PVC(3)계에 대해서는 PVC의 평운비는 계속 증가하는 경향으로 나타났다. 이는 acetone이 PVC를 팽윤촉진시키는 정용매로 작용하고 있고, trichloroethylene 이나 ethanol은 팽윤을 억제시키는 부용매로 작용하고 있었다는 결과로 나타났다.

한편 solvent(1)/PVC(2) 및 solvent(1)/solvent(2)/PVC(3)계의 평운평형을 설명할 수 있는 평운평형모델은 혼합에 의한 화학포텐셜변화항으로 UNIFAC 모델[1]로 선정하고, 탄성변형에 의한 화학포텐셜변화항으로 가교결합 고분자의 사슬길이에 대한 Gaussian distribution에 근거한 Flory모델[2] 및 James와 Guth[3]의 Phantom Network 모델과 Non-Gaussian distribution에 근거한 Wall과 White[4]의 모델을 각각 선정하여 조합시켰다. 이 모델에 측정된 2성분계 및 3성분계의 부피분율을 상호연관시켜 각 성분간의 interchange energy(ω_{ij})와 가교결합한 사슬의 평균분자량(M_c)을 추산하여 제공하였고, 실험치에 대한 계산치를 비교한 결과는 거의 오차가 없는 것으로 나타났다.

감 사

본 연구는 1996년도 산학협동 과제로서 재단법인 산학협동재단과 세일화학(주)의 재정지원으로 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

사용기호

a_i : the activity of component i

ΔG_{mix} , ΔG_{el} : change of Gibbs energy of mixing, change of Gibbs energy of elastic deformation [J/kg]

M_c : average molecular weight of the chains between cross-links [g/mole]

M_i : average molecular weight of component i [kg/mole]

m_i : mass of component i [g]

n_i : mole number of component i

q_i : the surface area parameter for component i

R : gas constant [8.314 J/kg · K]

T : absolute temperature [K]

V_i : molar volume of component i [cm³/mole]

v_i : specific volume of component i [cm³/g]

w_i : weight fraction of component i

x_i : mole fraction of component i

z_i : coordination number i

그리스 문자

Γ_i : nonrandom factor i

γ_i : the activity coefficient of component i

ϕ_i : volume fraction of component i

$\Delta\mu_i$: change of chemical potential of component i

ρ_i : density of component i [g/cm³]

ω_{ij} : nonrandom interchange energy i, j

참고문헌

1. Fredenslund, Aa., Gmehling, J. and Rasmussen, P.: "Vapor-Liquid Equilibria Using UNIFAC", Elsevier, Amsterdam(1977).
2. Flory, P. J.: "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University Press, Ithaca, NY, London(1953).
3. James, H. M. and Guth, E.: *J. Chem. Phys.*, **11**(10), 455(1943).
4. Wall, F. T. and White, R. A.: *Macromolecules*, **7**(6), 849(1974).
5. Richards, S. L.: "The Role of Polymer Permeability in the Control of Drug Release", "Polymer Permeability", Elsevier Applied Science Publishers: London and New York(1985).
6. Ashley, R. J.: "Permeability and Plastics Packaging", "Polymer Permeability", Elsevier Applied Science Publishers: London and New York(1985).
7. Gee, G., Herbert, J. B. M. and Roberts, R. C.: *Polymer*, **6**, 541 (1965).
8. Yen, L. Y. and Eichinger, B. E.: *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **16**, 117(1978).
9. Yen, L. Y. and Eichinger, B. E.: *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **16**, 121(1978).
10. Badiger, M. V., Lele, A. K., Kulkarni, M. G. and Mashelkar, R. A.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33**, 2426(1990).
11. Errede, L. A.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **31**, 1749(1986).
12. Mark, J. E.: *J. Phys. Chem.*, **68**(5), 1092(1964).
13. Liu, X., Tong, Z. and Hu, O.: *Macromolecules*, **28**, 3814(1995).
14. Hooper, H. H., Baker, J. P., Blanch, H. W. and Prausnitz, J. M.: *Macromolecules*, **23**, 1096(1990).
15. Flory, P. J. and Rehner, J., Jr.: *J. Chem. Phys.*, **11**(11), 512(1943a).
16. Flory, P. J. and Rehner, J., Jr.: *J. Chem. Phys.*, **11**(11), 521(1943b).
17. Flory, P. J.: *J. Chem. Phys.*, **10**, 51(1942).
18. Huggins, H. L.: *J. Chem. Phys.*, **46**, 151(1942).
19. McKenna, G. B., Flynn, K. M. and Chen, Y.: *Polymer*, **31**, 1937 (1990).
20. Guggenheim, E. A.: *Proc. R. Soc. London*, **A183**, 213(1994).
21. Panayiotou, C. and Vera, J. H.: *Fluid Phase Equilib.*, **5**, 55(1989).
22. Prange, M. M., Hooper, H. H. and Prausnitz, J. M.: *AIChE J.*, **35**(5), 803(1989).