

간단한 격자유체모델에 의한 고분자용액과 고분자 블렌드의 액체-액체 상거동 연구

신 현 용

서울산업대학교 화학공학과
139-743 서울시 노원구 공릉2동 172
(2003년 7월 2일 접수, 2003년 9월 2일 채택)

Liquid-Liquid Phase Equilibria of Polymer Solutions and Blends by Simplified Lattice Fluid Model

Hun Yong Shin

Department of Chemical Engineering, Seoul National University of Technology, 172, Kongneung-2-dong, Nowon-gu, Seoul 139-743, Korea
(Received 2 July 2003; accepted 2 September 2003)

요 약

간단한 형태의 격자유체모델인 MF-NLF(multi-fluid nonrandom lattice fluid) 상태방정식을 이용하여 고분자 용액과 블렌드의 액체-액체 평형(liquid-liquid equilibrium)을 계산하였다. MF-NLF 상태방정식은 비무질서 격자유체이론의 다유체 근사에 기초하여 유도되었으며 순수한 r-mer에 대하여 분자의 크기와 에너지를 나타내는 두 개의 분자 매개변수를 필요로 한다. 액-액 상분리 조성인 바이노달(binodal) 조성의 실험값 최적화를 통하여 구한 이성분 매개변수를 이용하여 액-액 상평형 계산을 하였다. 상대적으로 넓은 범위의 온도 영역에서 좋은 계산결과를 얻기 위하여 온도의존성을 가지는 이성분 매개변수를 이용하였으며, 고분자 용액과 블렌드의 액-액 상평형 실험데이터와 계산 결과가 잘 일치하였다.

Abstract – Simplified lattice model was extended to calculate LLE (liquid-liquid equilibrium) of polymer solutions and blend. The EOS (equation of state) was derived based on the multi-fluid approximation of the nonrandom lattice fluid theory. The EOS requires two molecular parameters for a pure r-mer which representing molecular sizes and energies. The liquid-liquid phase equilibria were calculated with the binary parameters which were obtained by optimization of experimental binodal compositions. Temperature dependent binary parameters were used for more good results for wide range of temperatures and pressures. The model gives good correlations for the selected LLE of polymer solutions and blend systems.

Key words: Lattice Theory, Equation of State, Polymer Solution, Liquid-Liquid Equilibria

1. 서 론

고분자와 고분자 혼합물의 열역학적 물성의 계산을 위한 신뢰할 수 있는 이론이나 계산 방법의 개발은 고분자중합 및 고분자 가공과 관련된 산업에서 제품생산을 위한 공정의 설계에 필수적이다. 상태방정식은 넓은 영역의 온도, 압력 그리고 다양한 분자크기의 물질에 적용이 가능하므로, 일부 연구자들은 액-액 상평형의 계산에 상태방정식을 적용하여 계산한 결과를 보고하고 있다[1-3]. 최근에, 고압 영역을 포함한 고분자 혼합물의 액-액 상평형의 계산에 적용 가능한 것으로 주목 받는 상태방정식의 한 유형이 격자 모델이다.

다양한 열역학적 이론들 가운데, 유체에 대한 격자의 통계역학적 기술방법은 복잡한 액상의 파인갭스함수의 표현에 널리 사용되어 왔다. Flory, Huggins[4-6] 와 UNIQUAC 모델[7]이 이러한 유형의 대표적인 예이다. 빈자리(hole)를 고려한 격자이론의 시초는 무질서 혼합을 가정한 Sanchez와 Lacombe[8, 9]의 LF 모델이며, 그 이후로 여러 연구자들에 의해서 몇 가지 모델이 제시되어 왔다[10-16]. You 등[14-16]이 제안한 NLF (nonrandom lattice fluid) 상태방정식은 Helmholtz 에너지를 무열용액(athermal solution)을 기준으로 에너지 매개변수에 관해 2차 항까지 취한 다차원 급수 전개를 통하여 다성분계까지 적용이 가능하도록 하였다. Yoo 등[17-21]은 NLF(nonrandom lattice fluid) 상태방정식을 무열항(athermal part)과 잔여항(residual part)으로 구분하였을 때, 복잡한 형태를 가지는 잔여항을 Wilson[22]이 제안한 2-유체근사에 의해 치환하여 간단한 형태를 가지는 MF-NLF(multi-fluid nonrandom lattice fluid) 상태방정식을 제안하였다. 정확한 상평형 계산 성능을 가지면서 간단한 형태의 모델은 엔지니어링 측면에서 유용하다. MF-NLF 상태방정식은 저분자량의 순수물질과 혼합물에 대한 기체-액체 상평형, 고체-기체 상평형, 고분자물질의 기-액 상평형에 적용하여 기존의 모델들과 비교하여 간단한 형태를 가지면서 대등한 계산 결과를 보여주었다. 본 연구에서는 MF-NLF 상태방정식의 적용범위를 확장하여 고분자-용매계의 액체-액체 상평형 및 고분자 블렌드의 액체-액체 상평형에 적용

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: hyshin@snut.ac.kr

하여 고분자 산업에 적용가능성을 검토하고자 한다.

2. 상태방정식 및 화학퍼텐셜

본 연구의 MF-NLF 상태방정식은 NLF(nonrandom lattice fluid) 상태방정식[14-16]의 잔여항(residual part)을 2-유체근사에 의해 치환하여 간단한 형태를 갖도록 하였다. 자세한 유도과정은 문헌[17-21]에서 찾을 수 있으며, 상태방정식과 화학퍼텐셜은 각각 다음과 같이 표현된다.

$$P = \frac{1}{\beta V_H} \left\{ \frac{Z}{2} \ln \left[1 + \left(\frac{q_M}{r_M} - 1 \right) \rho \right] - \ln(1 - \rho) + \frac{Z}{2} \sum_{i=1}^c \theta_i \left(\frac{\tau_{0i}}{\sum_{k=0}^c \theta_k \tau_{ki}} - 1 \right) \right\} \quad (1)$$

$$\frac{\mu_i}{RT} = \lambda_i(T) - r_i \ln(1 - \rho) + \ln \frac{\theta_i}{q_i} + r_i \ln \left[1 + \left(\frac{q_M}{r_M} - 1 \right) \rho \right] + \frac{z q_i \theta}{2} \left\{ 1 - \frac{r_i}{q_i} - \frac{1}{\theta} \left[\ln \sum_{k=0}^c \theta_k \tau_{ki} + \beta \varepsilon_{ii} + \sum_{l=1}^c \frac{\theta_l (\tau_{il} - \tau_{0l} (r_l / q_l))}{\sum_{k=0}^c \theta_k \tau_{kl}} \right] \right\} \quad (2)$$

여기서 $q_M = \sum x_i q_i$, $r_M = \sum x_i r_i$, $\rho = \sum \rho_i$, $\rho_i = V_i^* / V$, $V_i^* = N_A r_i V_H^0$ 이고, $\tau_{ji} = \exp\{\beta(\varepsilon_{ji} - \varepsilon_{ii})\}$ 이다.

3. 분자매개변수결정

MF-NLF 상태방정식은 4개의 분자 매개변수로써 배위수(z), 단위격자 크기(V_H), 크기매개변수(r_i) 그리고 에너지매개변수(ε_{ij})를 가진다. 배위수(z)는 10으로 결정하였고, 단위격자크기(V_H)는 $9.75 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ 의 값으로 상수로 두었다. 따라서 순수유체에 대하여, 두 개의 독립적인 분자매개변수 r_i 와 ε_{i1} 을 결정해야 한다. 매개변수 r_i 와 ε_{i1} 은 각 온도에서 회귀 분석 방법에 의하여 추산된 후, 다음의 온도에 관한 함수로써 표현된다.

$$\varepsilon_{i1}/k = E_a + E_b(T - T_0) + E_c[T \ln(T_0/T) + T - T_0] \quad (3)$$

$$r_i = R_a + R_b(T - T_0) + R_c[T \ln(T_0/T) + T - T_0] \quad (4)$$

여기서 T_0 는 기준온도로써 298.15 K이다. 저분자량 물질의 경우 각 온도의 증기압과 액체포화부피 데이터를 이용하여 주어진 온도의 분자매개변수를 결정한다. 고분자 물질의 경우는 순수한 고분자의 P-V-T 실험데이터를 이용하여 여러 온도에서 매개변수를 구한 후 온도에 관한 함수로써 나타낸다. 순수한 고분자의 P-V-T 실험데이터는 Zoller와 Walsh[23], Rodgers [24]의 문헌에 보고되고 있다.

또한, 이성분계에 적용하기 위해서는 다음식으로 정의되는 1개의 이성분 매개변수, λ_{12} 를 필요로 한다.

$$\varepsilon_{12} = (\varepsilon_{11}\varepsilon_{22})^{1/2}(1 - \lambda_{12}) \quad (5)$$

여기서 λ_{12} 는 순수성분의 상평형 실험데이터를 이용한 최적화 방법을 통하여 결정한다.

4. 액액 상평형 계산

일반적인 액-액 상평형의 문제는 상분리가 일어나는가를 결정하고, 각 상의 조성을 구하는 것에 있다. 본 연구에서 격자 유체 상태방정식을 이용한 고분자 용액의 액-액 상평형 계산과정은 Lee와 Danner[1]가 제안한 방법을 이용하였다. 주어진 온도와 압력에서, 두 액상에 대한 Gibbs 에너지가 단일상에 대한 Gibbs 에너지보다 작은 값을 가지면 상분리가 일어나게 된다. 상분리가 일어난 후 각 상의 조성인 바이노달(binodal) 조성의 조건은 아래와 같이 모든 화학종($i=1, 2, \dots, N$)에 대하여 두 액상 I과 II의 화학퍼텐셜(chemical potential)이 같은 것에 있다.

$$\mu_i^I = \mu_i^{II} \quad i=1, 2, \dots, N \quad (6)$$

혹은,

$$\Delta\mu_i^I = \Delta\mu_i^{II} \quad i=1, 2, \dots, N \quad (7)$$

여기서, $\Delta\mu_i$ 는 순수성분과 혼합물의 성분 i 의 화학퍼텐셜의 차이를 의미하며, 식 (2)를 통해서 얻을 수 있다.

스피노달 조성(spinodal composition)은 다음의 관계식을 이용하여 얻을 수 있다.

$$\left(\frac{\partial \Delta\mu_i}{\partial x} \right)_{T,P} = 0 \quad (8)$$

액-액 상평형 계산의 목적은 주어진 온도와 압력에서 평형상태에 있는 두 액상의 조성을 찾는 것에 있고, 상물에 따르면, 이성분계(binary system)의 경우 자유도는 2이다. 따라서 상평형조성은 액-액 상평형의 관계식인 식 (6)을 이용하여 구할 수 있다.

반복계산을 통하여 여러 조건의 온도에서 두 액상의 스피노달과 바이노달 조성을 구할 수 있다. 스피노달과 바이노달의 계산을 위한 알고리즘을 Fig. 1에 나타내었다.

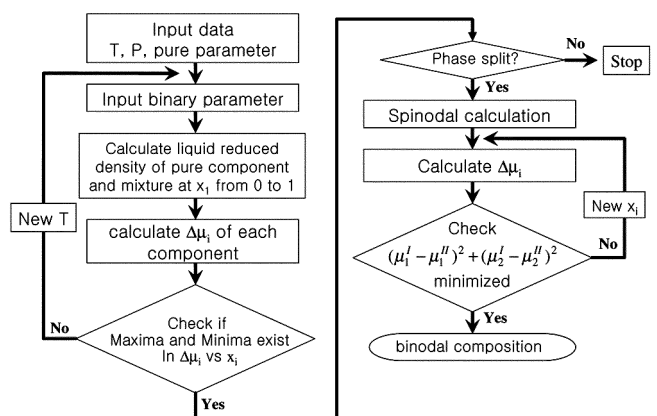


Fig. 1. Algorithm for spinodal and binodal compositions of polymer solutions.

Table 1. Energy and size parameters of MF-NLF EOS [25]

	E_a K	E_b -	E_c -	R_a cm^3/mol^* or, $\text{cm}^3/\text{g}^{**}$	R_b $\text{cm}^3/\text{mol K}$	R_c $\text{cm}^3/\text{mol K}$
Pentane	93.98580	0.00956	-0.04549	9.60920*	0.00007	0.00396
Hexane	96.84253	0.01474	-0.03550	11.07715*	-0.00017	0.00391
Polyisobutylene	125.80899	0.09884	-	0.10311**	-	-
Polyethylene	126.19111	0.07192	-	0.11320**	-	-
Polybutadiene	119.88012	0.16455	-	0.10344**	-	-
Polystyrene	130.90941	0.08278	-	0.06010**	-	-

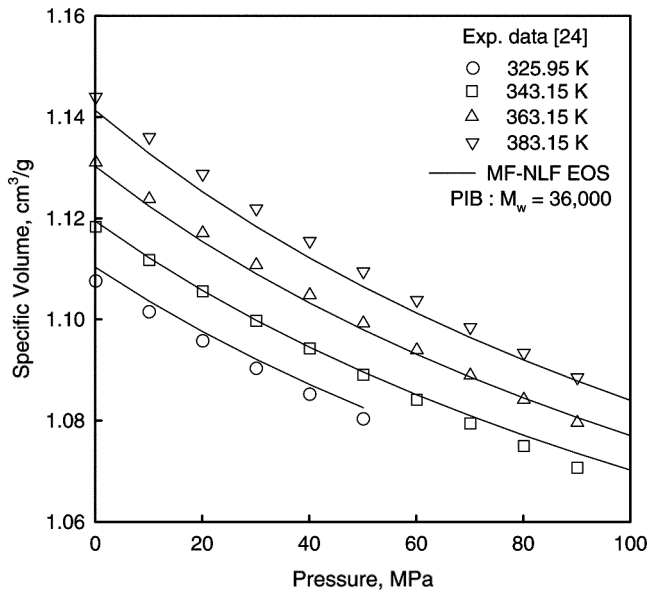


Fig. 2. Calculated and experimental temperature-pressure-volume relations of PIB.

5. 결과 및 고찰

본 연구의 계산에 사용된 저분자 물질 및 고분자 물질의 순수성분 에너지 및 부피 매개변수를 Table 1[25]에 나타내었다. PIB(polyisobutylene)의 PVT 계산결과를 실험데이터[24]와 비교한 Fig. 2에서 알 수 있듯이, 1-100 MPa의 압력범위와 325.95-385.15 K의 온도 범위에 대하여 신뢰할 수 있는 고분자의 순수성분 매개변수를 얻을 수 있었다. 4개의 고분자/용매 이성분계와 1개의 고분자/고분자 이성분계의 액-액 상평형 계산에 사용된 온도의존성을 가지는 이성분 매개변수의 파라미터와 평균 오차를 Table 2에 나타내었다.

Fig. 3은 PE(polyethylene)/Hexane 계[26]의 액-액 상평형 계산 결과이다. 상분리 조성인 바이노달선은 실선으로 나타내었고 안정성의 판별조성인 스피노달선은 점선으로 나타내었다. 고분자의 액-액 상평형 계산에서는 상대적으로 넓은 영역의 온도범위에서 만족스러운 결과를 얻기 위하여 이성분 매개변수에 온도 의존성을 부여하였다. 온도의존성을 가지는 이성분 매개변수를 사용하여 LCST(lower critical solution temperature) 거동을 보이는 계에 대하여 실험결과와 계산 결과가 잘 일치하는 것을 볼 수 있다. 고분자 혼합물의 액-액 상평형 계산에 널리 사용되고 있는 파인 깁스에너지 모델들을 사용할 경우에는 압력에 대한 의존성이 고려되지 않으므로, 고압계의 계산에는 압력의 영향을 적절히 고려해 줄 수 있는 상태방정식을 이용하는 것이 타당하다. Fig. 4는 PIB

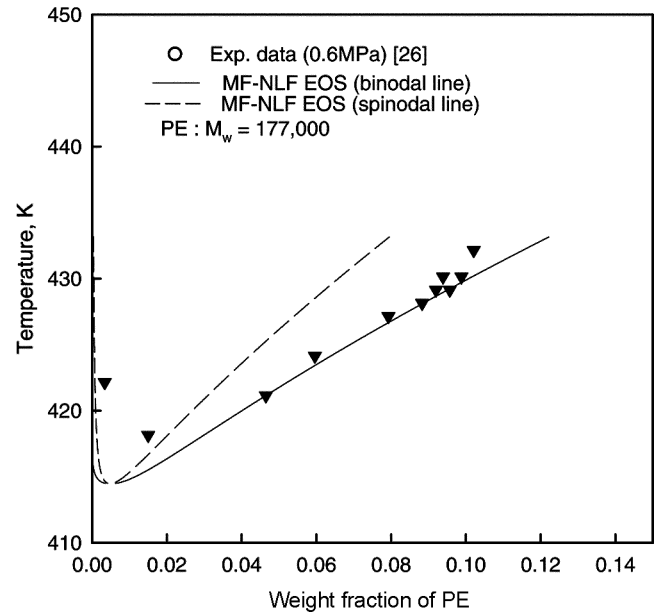


Fig. 3. LLE of PE (polyethylene)/hexane solution.

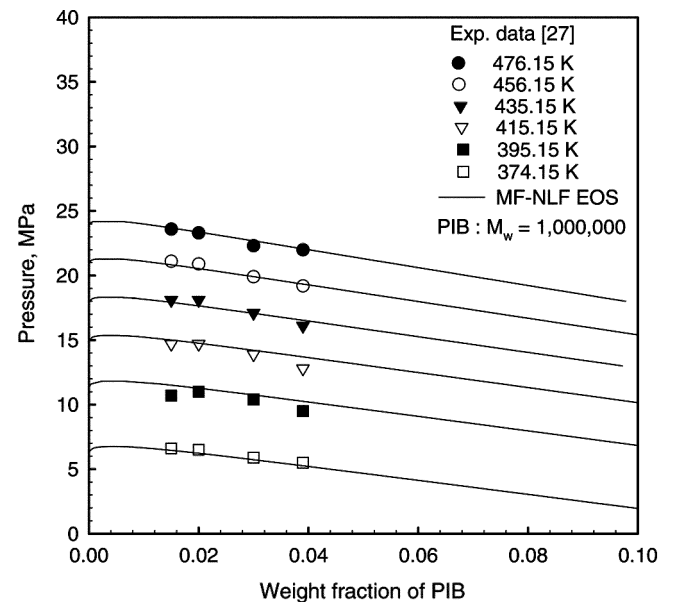


Fig. 4. LLE of PIB (polyisobutylene)/n-pentane system.

Table 2. Binary parameters and error % for liquid-liquid equilibria of polymer solution

System	Range		Fitting parameter for binary parameter ($\lambda_{12}=a+bT+cT^2$)			Error %		Ref.
	T(K)	P(MPa)	a	$b \times 10^5$	$c \times 10^7$	ΔP	ΔT	
PE/hexane	421.15-433.15	6.0	-4.64488	1939.28	-204.196	—	0.34	[26]
PIB/pentane	374.15-476.15	1.2-23.6	-0.96750	514.660	-71.8000	2.47	—	[27]
PIB/hexane	413.15-493.15	1.1-15.1	-0.85310	415.320	-54.2440	5.15	—	[27]
PE/pentane	393.15-493.15	6.9-22.3	-0.28190	184.780	-31.6960	2.48	—	[27]
PBD/PS	350.83-399.47	0.1-101.3	0.00944	-1.20430	0	—	1.42	[28]

$$\Delta P = \frac{1}{N}(|P^{exp} - P^{cal}|/P^{exp}) \times 100$$

$$\Delta T = \frac{1}{N}(|T^{exp} - T^{cal}|/T^{exp}) \times 100$$

(N: number of data)

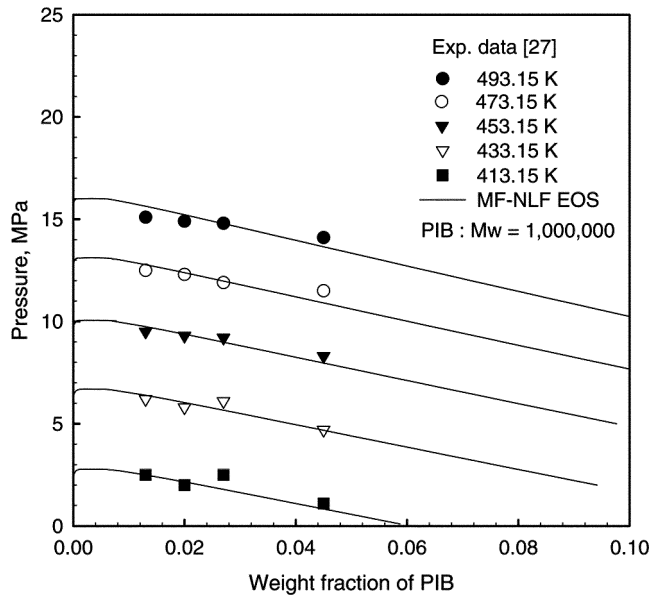


Fig. 5. LLE of PIB (polyisobutylene)/n-hexane system.

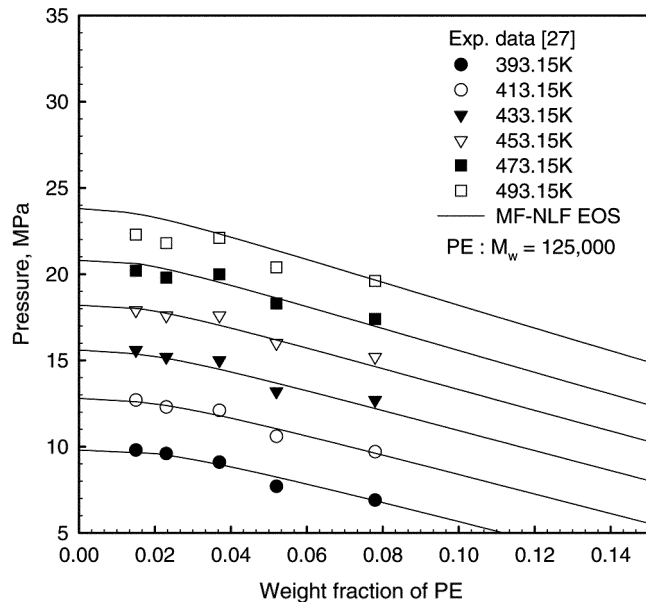


Fig. 6. LLE of PE (polyethylene)/n-pentane.

(polyisobutylene)/n-Pentane 계[27]의 액-액 상평형 계산결과이다. 374.15-476.15 K의 온도범위와 1.2-23.6 MPa의 압력범위의 영역의 액-액 상거동 데이터와 실험데이터가 잘 일치함을 확인할 수 있다. Fig. 5는 PIB (polyisobutylene)/n-hexane 계[27]에 대한 실험결과(온도범위: 413.15-493.15 K, 압력범위: 1.1-15.1 MPa)와 계산결과를 비교한 것이고, Fig. 6은 PE (polyethylene)/n-Pentane의 액-액 상평형 실험 결과[27](온도범위: 393.15-493.15 K, 압력범위: 6.9-22.3 MPa)와 계산결과를 비교하여 도시하였다. 실험결과와 상분리 조성과 계산된 바이노달 조성이 잘 일치함을 알 수 있다.

Fig. 7은 PBD(polybutadiene)/PS(polystyrene) 블렌드[28]의 액-액 상평형 계산결과를 실험결과와 비교한 것이다. UCST(upper critical solution temperature) 거동을 보이는 계에 대하여 바이노달 조성과 스피노달 조성을 계산하였다. 101.3 KPa의 압력과 101.3 MPa의 고압에 대하여 동일한 이성분 매개변수를 이용하여 만족할만한 바이노달 조성 계

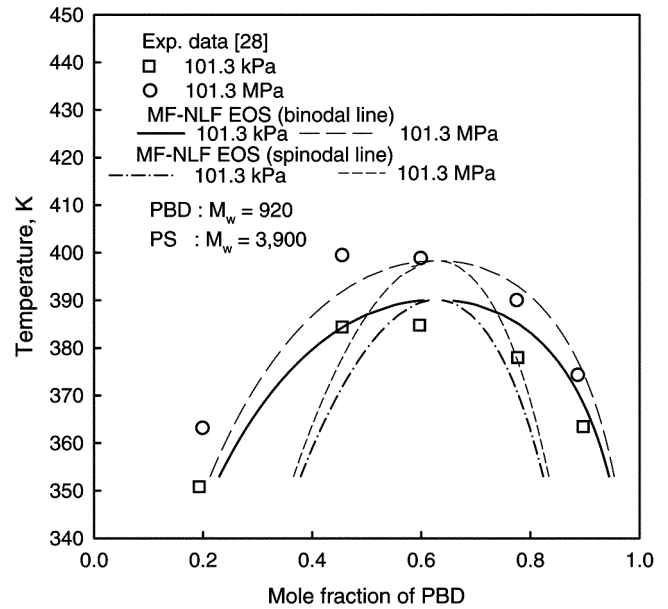


Fig. 7. LLE of PBD (polybutadiene)/PS(polystyrene) blend.

산 결과를 얻을 수 있었다.

6. 결 론

간단한 형태의 격자유체 상태방정식인 MF-NLF 상태방정식을 이용하여 고분자/용매 혼합물과 고분자 블렌드의 액-액 상평형을 계산하였다. 액-액 상평형의 UCST와 LCST 거동을 적절히 표현할 수 있었으며, 특히 고압을 포함한 고분자 혼합물의 액-액 상평형의 계산에 적용하여 압력의 영향을 적절히 표현할 수 있었다.

감 사

이 논문은 서울산업대학교 학술연구비 지원에 의하여 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

사용기호

N_a	: avogadro number
P	: pressure [Pa]
q_i	: surface area parameter
r_i	: segment number of molecule [i]
R	: universal gas constant [$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$]
T	: temperature [K]
V_H	: volume of unit cell, 9.75 [$cm^3 \cdot mol^{-1}$]
z	: lattice coordination number [$z=10$]

그리스 문자

β	: $1/kT$ [J^{-1}]
ϵ_{ij}	: interaction energy for i - j segment contacts [J]
λ_i	: part of chemical potential due to internal degrees of freedom of component [i]
λ_{ij}	: binary interaction parameter for i - j contacts
μ_i	: chemical potential for component i [$J \cdot mol^{-1}$]
θ	: surface area fraction

ρ : reduced density defined by $[\rho = \sum_{i=1}^c N_i r_i / N_r]$
 τ_{ij} : nonrandomness factor

하첨자

i, j, k, l : components i, j, k and l
 ij : interaction pairs, [i-j]
 M : property of mixture
 0 : hole

참고문헌

- Lee, B. C. and Danner, R. P., "Group-Contribution Lattice-Fluid EOS: Prediction of LLE in Polymer Solutions," *AIChE J.*, **42**(11), 3223-3230(1996).
- Wang, W., Tree, D. A. and High, M. S., "A Comparison of Lattice-Fluid Models for the Calculation of the Liquid-Liquid Equilibria of Polymer Solutions," *Fluid Phase Equilib.*, **114**, 47-62(1996).
- Folie, B. and Radosz, M., "Phase Equilibria in High-Pressure Polyethylene Technology," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 1501-1516(1995).
- Flory, P. J., "Thermodynamics of High Polymer Solutions," *J. Chem. Phys.*, **9**, 660-661(1941).
- Flory, P. J., "Thermodynamics of Polymer Solutions," *Disc. Faraday Soc.*, **49**, 7-29(1971).
- Huggins, M. L., "Thermodynamic Properties of Solutions of Long-Chain-Compounds," *J. Phys. Chem.*, **46**, 51(1942).
- Abrams, D. S. and Prausnitz, J. M., "Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures: A New Expression for the Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems," *AIChE J.*, **21**, 116-128(1975).
- Sanchez, I. C. and Lacombe, R. H., "An Elementary Molecular Theory of Classical Fluids. Pure Fluids," *J. Phys. Chem.*, **80**, 2352-2362(1976).
- Sanchez, I. C. and Lacombe, R. H., "Statistical Thermodynamics of Fluid Mixtures," *J. Phys. Chem.*, **80**, 2568-2580(1976).
- Okada, M. and Nose, T., "Quasi-Chemical Treatment of the Hole Theory for r-Mers. I. Pure Liquids," *Polymer J.*, **13**, 399-406(1981).
- Okada, M. and Nose, T., "Quasi-Chemical Treatment of the Hole Theory for r-Mers. II. Mixtures," *Polymer J.*, **13**, 591-598(1981).
- Panayiotou, C. and Vera, J. H., "Statistical Thermodynamics of r-Mer Fluids and Their Mixtures," *Polymer J.*, **14**, 681-694(1982).
- Kumar, S. K., Suter, U. W. and Reid, R. C., "A Statistical Mechanics Based Lattice Model Equation of State," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 2532-2542(1987).
- You, S. S., Yoo, K. -P. and Lee, C. S., "Modeling of Supercritical Fluid-Phase Equilibria using A new Nonrandom Lattice-Fluid Theory," *J. Supercrit. Fluids*, **6**, 69-84(1993).
- You, S. S., Yoo, K. -P. and Lee, C. S., "An Approximate Nonrandom Lattice Fluid Theory of Fluids. General Derivation and Application to Pure Fluids," *Fluid Phase Equilib.*, **93**, 193-213(1994).
- You, S. S., Yoo, K. -P. and Lee, C. S., "An Approximate Nonrandom Lattice Fluid Theory of Fluids. Mixtures," *Fluid Phase Equilib.*, **93**, 215-232(1994).
- Yoo, K.-P., Shin, H. Y. and Lee, C. S., "Approximate Nonrandom Two-Fluid Lattice Hole Theory. Thermodynamic Properties of Real Mixtures," *Bull. Korean Chem. Soc.*, **18**(8), 841-850(1997a).
- Yoo, K.-P., Shin, H. Y. and Lee, C. S., "Approximate Nonrandom Two-Fluid Lattice Hole Theory. General Derivation and Application of Pure Fluids," *Bull. Korean Chem. Soc.*, **18**(9), 965-972(1997b).
- Yoo, K.-P., Shin, H. Y. and Lee, C. S., "A New Two-Fluid Quasilattice Equation of State for Calculating Physical Properties and Supercritical Phase Equilibria," *J. Supercrit. Fluids*, **13**, 55-60(1998).
- Shin, H. Y., Yoo, K.-P., Lee, C. S., Tamura, K. and Arai, Y., "Rigorous and Simplified Lattice-Hole Equations of State for Calculating Specific Volumes of Common Pure Polymers," *Korean J. Chem. Eng.*, **15**(1), 15-19(1997).
- Yoo, K.-P. and Lee, C. S., "Rediscovering the Lattice-Fluid Theory for Phase Equilibria of Complex Mixtures Rediscovering the Lattice-Fluid Theory for Phase Equilibria of Complex Mixtures," *Korean J. Chem. Eng.*, **17**(3), 257-261(2000).
- Wilson, G. M., "Vapor-Liquid Equilibrium. XI. A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing," *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 127-130(1964).
- Zoller, P. and Walsh, D. J., *Standard Pressure-Volume-Temperature Data for Polymers*, Technomic Pub. Co. Inc. Basel(1995).
- Rodgers, P. A., "Pressure-Volume-Temperature Relationships for Polymeric Liquids: A Review of Equation of State and Their Characteristic Parameters for 56 Polymers," *J. Applied Polymer Science*, **48**, 1061-1080(1993).
- Shin, H. Y., "Generalized Formulation of New Lattice Theory for Phase Equilibria of Complex System," Ph.D. Dissertation, Sogang University, Seoul(1999).
- Kleintjens, L. A. and Koningsveld, R., "Liquid-Liquid Phase Separation in Multicomponent Polymer Systems XIX. Mean-field Lattice-gas Treatment of the System (n-alkane/linear-polyethylene)," *Colloid & Polymer Sci.*, **258**, 711-718(1980).
- Lee K. J., Shin, H. Y., Kim, H. S., Joung, S. N., Kim, S. Y. and K.-P., "Phase Behavior of Polymer in Supercritical Fluid," *Theories and Applications of Chem. Eng.*, **8**(2), 3633-3636(2002).
- Rostami, S. and Walsh, D. J., "Simulation of Upper and Lower Critical Phase Diagrams for Polymer Mixtures at Various Pressures," *Macromolecules*, **18**, 1228-1235(1985).