

Poly(4-vinylphenol)/Ketone 용액계의 상평형

김미경 · 김기창[†]

강원대학교 화학공학과
200-701 강원도 춘천시 효자2동 192-1
(2005년 6월 20일 접수, 2005년 8월 26일 채택)

Phase Equilibria of the Poly(4-vinylphenol)/Ketone Solutions

Mi Kyung Kim and Ki-Chang Kim[†]

Department of Chemical Engineering, Kangwon National University,
192-1, Hyoja-2 dong, Chuncheon 200-701, Korea
(Received 20 June 2005; accepted 26 August 2005)

요 약

본 연구에서는 Poly(4-vinylphenol)(PVPh)/acetone 및 PVPh/methyl ethyl ketone 용액계의 액-액 상분리 실험을 TOA(thermal optical analysis)방법으로 실행하였다. 실험을 수행한 PVPh/acetone 및 PVPh/MEK 용액계의 상분리 거동은 두 용액 계 모두 LCST 형태의 거동을 보였고 상분리 온도는 고분자의 분자량이 증가함에 따라 낮아지는 경향을 보였다. 또한, 용매의 분자량이 상분리에 미치는 영향으로는 용매의 분자량이 큰 PVPh/MEK 용액의 상분리 온도가 PVPh/acetone 용액의 경우보다 높은 온도 영역에 분포하는 경향을 보였다. 실험에서 측정된 상분리 데이터를 PVPh와 ketone 분자간의 교차회합과 PVPh의 자기회합을 고려한 PC-SAFT 상태방정식 관계를 이용하여 액-액 상평형 관점에서 검토하여 보았다. PVPh의 PC-SAFT 상태방정식 파라미터와 교차회합 파라미터는 PVPh의 용융상태의 밀도 데이터와 PVPh/acetone 용액의 기-액 평형 데이터를 동시에 고려하여 추산하였다. 추산된 파라미터를 이용하여 각 고분자 용액계의 spinodal curve와 binodal curve를 계산하였으며, 계산된 binodal curve는 실험에서 측정된 상분리 온도와 일치하는 경향을 보였다.

Abstract – Phase separations of Poly(4-vinylphenol)(PVPh)/acetone and PVPh/methyl ethyl ketone solutions were measured using the thermal optical analysis (TOA) method. The phase separations of these system showed the behaviors of LCST-type (lower critical solution temperature). The measured cloud temperatures were lowered with increasing molecular weight of PVPh, and cloud temperatures of PVPh/MEK solutions shifted to higher temperature regions, compared to the PVPh/acetone solutions. Phase equilibria of PVPh/ketone solutions were described with taking account of self-associations of PVPh and cross-associations between PVPh and solvent, by using the PC-SAFT equation of state. PC-SAFT EoS parameters of PVPh and cross-association parameters were determined by simultaneously fitting liquid density data of PVPh and VLE data of the PVPh/acetone system. The estimated parameters of PVPh and cross-association parameters were utilized to calculations of the binodal and spinodal curves, and the calculated binodal curves were in good agreements with the experimental cloud temperatures.

Key words: Poly(4-vinylphenol), Phase Separations, PC-SAFT, Cloud Temperature, Association

1. 서 론

고분자 용액의 온도와 압력에 따른 상의 거동 및 상평형에 관한 열역학적 관계는 고분자의 중합 및 정제, 또는 여러 가지 목적으로 고분자 용액을 다루는 화학공정 등의 설계에 필요한 매우 중요한 관계이다. 따라서 그동안 많은 연구자에 의하여 용융 고분자의 PVT 관계, 고분자 용액의 기-액 평형 및 액-액 평형 등에

관한 실험적 연구가 진행되어 왔으며 또한 이러한 실험적 연구와 더불어 유체의 상태방정식에 관한 연구 분야에서도 저분자량 유체 계뿐만 아니라 고분자와 같은 거대분자 계에도 적용될 수 있는 상태방정식을 개발하고자 하는 연구들이 진행되어 왔다[1]. 고분자계에 적용될 수 있는 대표적인 상태방정식으로는 격자유체 이론에 의한 상태방정식, 섭동이론에 의한 상태방정식, 열역학적 섭동이론(TPT)에 의한 SAFT계통의 상태방정식 등이 있으며 이들 상태방정식을 이용하여 고분자 용액 및 고분자 브랜드의 상평형 관계를 모델링하기 위한 많은 노력이 있어 왔다. 격자유체 이

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

론은 1976년 Sanchez와 Lacombe[2,3]에 의하여 처음 제안된 후 여러 연구자에 의하여 빈자리 격자 및 격자에 위치한 분자들의 비무질서(nonrandom) 분포를 고려한 여러 형태의 nonrandom-lattice fluid 상태방정식들이 제안 되었으며[4, 5] 이들 상태방정식은 지난 20여 년간 고분자계 뿐만 아니라 비 이상성이 큰 유체 혼합물의 상평형 계산에도 응용되어 왔다. 또한, Song 등[6]이 제안한 Perturbed-Hard Sphere Chain(PHSC) 상태방정식에서는 Chiew[7]의 연구 결과에 근거한 HSC 상태방정식[8]을 기준항으로 하고 섭동항을 van der Waals의 분자간 인력항으로 하였으며 이 PHSC 상태방정식은 동종고분자 용액뿐만 아니라 공중합체 용액의 상평형 연구에도 응용되고 있다. 한편, SAFT 이론에 의한 상태방정식은 Huang과 Radosz[9, 10]의 상태방정식이 제안된 후 많은 연구자에 의하여 여러 형태의 상태방정식으로 변형되었으며 최근에는 분자간의 분산력항이 수정된 PC(perturbed chain)-SAFT 상태방정식이 발표된바 있다[11]. 이러한 SAFT 계통의 상태방정식들에서는 분자의 구조를 시그멘트가 연결된 사슬형태로 가정하므로 분자크기가 작은 분자에서부터 고분자와 같은 거대 분자에까지 적용 가능하며 또한 분자간의 회합현상도 고려할 수 있는 특성이 있어 지난 10여 년간 고분자계를 포함한 여러 종류의 유체계의 상평형 모델링에 응용되어 왔으며[12, 13], 이와 같은 상태방정식 중 가장 최근에 발표된 PC-SAFT 상태방정식은 현재 고분자의 용액을 포함한 유체 혼합물의 상평형 연구에 자주 응용되고 있다[14, 15].

본 연구에서는 고분자 용액에서 수소결합에 의한 회합현상에 관심을 갖고, 회합현상이 일어나는 고분자 용액계의 상평형 관계를 PC-SAFT 상태방정식으로 해석하여 보고자 하였다. Polyether 계통의 고분자 용액에서 용매가 물 또는 알코올류인 경우에는 polyether의 반복단위에 존재하는 산소원자 -O-와 용매분자의 H원자와 수소결합이 일어날 수 있으며, 이러한 회합현상은 Poly(ethylene oxide)(PEO)/water, Poly(propylene oxide)(PPO)/water 용액의 액-액 상분리에 영향을 미쳐 상분리 거동이 LCST(lower critical solution temperature)형태 또는 폐환(closed loop)형태를 보이는 것으로 알려져 있다[16, 17]. 또한, polyalcohol, polyamide 및 polyurethane 계통의 고분자는 벌크상태에서 반복단위에 존재하는 기능기(functional group)간의 회합현상(수소결합)이 일어나는 자기 회합성(self associating) 고분자로, 용매가 물 또는 알코올인 용액상태에서는 고분자의 작용기 간의 자기회합 뿐만 아니라 고분자의 기능기와 용매 분자간의 수소결합에 의한 교차회합(cross association)이 동시에 일어난다. 본 연구에서는 이와 같이 벌크상태에서 자기회합성이 있는 고분자로 알려진 Poly(4-vinyl phenol)(PVPh)[18]를 택하여 PVPh 용액의 상평형 관계를 검토하고자 하였다. PVPh는 유리전이온도가 비교적 높고 열팽창계수 값이 적어 열안정성 양호하며 또 전기절연성도 우수하여 전자회로 제작 시 절연체 및 기판인쇄에 사용되며, 또한, PEO, Poly(methyl methacrylate)(PMMA) 및 Poly(vinyl acetate)(PVAc) 계통의 고분자 등과는 수소결합에 의한 교차 회합성이 있어 상용성이 매우 우수하므로 이들 고분자와의 브랜드(miscible blend)에 사용되는 등[19, 20] 공업적인 응용성이 많은 고분자이다. 본 연구에서는 용매로는 케톤 화합물을 택하였으며 PVPh/ketone 용액 계에서 PVPh의 반복단위에 존재하는 하이드록시 페닐기(-C₆H₄-OH)의 -OH와 용매의 카르보닐기 -C=O와의 교차회합(수소결합)을 고려한 열역학적 상평형 관계에 의하여 액-액 상분리 현상을 검토하였다.

2. 이론적 관계

본 연구에서는 perturbed-chain SAFT(PC-SAFT) 상태방정식[11]을 사용하여 고분자 용액의 상평형 관계를 검토하고자 하였다. PC-SAFT 상태방정식 및 SAFT 계통의 상태방정식에는 화학분자를 강체구(hard sphere)로 가정되는 시그멘트가 사슬(chain)형태로 결합한 사슬분자로 가정하고 유체계의 Helmholtz 자유에너지를 다음과 같이 가정한다.

$$\tilde{A}^{res} = \tilde{A}^{ref} + \tilde{A}^{disp} + \tilde{A}^{assoc} \quad (1)$$

이때 \tilde{A}^{ref} 는 강체구인 시그멘트의 기여항과 사슬형성의 기여항의 합으로 가정하고

$$\tilde{A}^{ref} = \tilde{A}^{hs} + \tilde{A}^{chain} \quad (2)$$

\tilde{A}^{hs} 및 \tilde{A}^{chain} 항은 혼합물에서 다음과 같은 관계식을 사용한 다[9, 10].

$$\tilde{A}^{hs}/RT = \frac{6}{\pi\rho} \left[\frac{\zeta_2^3 + 3\zeta_1\zeta_2\zeta_3 - 3\zeta_1\zeta_2\zeta_3^2}{\zeta_3(1-\zeta_3)^2} - \left(\zeta_0 - \frac{\zeta_2^3}{\zeta_3^2} \right) \ln(1-\zeta_3) \right] \quad (3)$$

$$\tilde{A}^{chain}/RT = \sum_i x_i (1-m_i) \ln g_{ii}^{hs} \quad (4)$$

한편 분자간의 인력(attractive) 기여항 즉, 분산(dispersion) 기여항 \tilde{A}^{disp} 는 Huang과 Radosz[9]의 SAFT 모델에서는 시그멘트 간의 분산 기여항의 합으로 정의되었으나, Gross와 Sadowski의 PC-SAFT 모델에서는 사슬분자의 분자 간 인력을 2차 섭동이론으로 해석하여 Barker와 Henderson[21]의 연구를 토대로 하여 유도되는 아래와 같은 관계[22]를 사용하였다.

$$\tilde{A}^{disp} = \tilde{A}_1^{disp} + \tilde{A}_2^{disp} \quad (5)$$

$$\tilde{A}_1^{disp}/RT = -2\pi\rho I_1(\eta, \bar{m}) \sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j \left(\frac{\epsilon_{ij}}{kT} \right) \sigma_{ij}^3 \quad (6)$$

$$\tilde{A}_2^{disp}/RT = -\pi\rho \bar{m} C_1 I_2(\eta, \bar{m}) \sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j \left(\frac{\epsilon_{ij}}{kT} \right)^2 \sigma_{ij}^3 \quad (7)$$

위 식에 포함된 I_1 및 I_2 는 다음과 같은 관계를 가지며

$$I_1(\eta, \bar{m}) = \sum_{i=0}^6 a_i(\bar{m}) \eta^i \quad (8)$$

$$I_2(\eta, \bar{m}) = \sum_{i=0}^6 b_i(\bar{m}) \eta^i \quad (9)$$

$a_i(\bar{m})$ 및 $b_i(\bar{m})$ 는 아래와 같은 관계를 갖는다.

$$a_i(\bar{m}) = a_{0i} + \frac{\bar{m}-1}{\bar{m}} a_{1i} + \frac{\bar{m}-1}{\bar{m}} \frac{\bar{m}-2}{\bar{m}} a_{2i} \quad (10)$$

$$b_i(\bar{m}) = b_{0i} + \frac{\bar{m}-1}{\bar{m}} b_{1i} + \frac{\bar{m}-1}{\bar{m}} \frac{\bar{m}-2}{\bar{m}} b_{2i} \quad (11)$$

이때 혼합물에서 화학성분이 다른 시그멘트 간의 파라미터 σ_{ij} 및 ϵ_{ij} 는 다음과 같은 결합법칙(Berthelot-Lorentz)이 적용된다.

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_{ii} + \sigma_{jj}) \quad (12)$$

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_{ii}\varepsilon_{jj}}(1 - k_{ij}) \quad (13)$$

한편 분자간의 회합현상에 의한 Helmholtz 자유에너지는 SAFT에서 다음과 같이 정의되며

$$\tilde{A}^{assoc}/RT = \sum_i x_i \left[\sum_{A_i} \left[\ln X^{A_i} - \frac{X^{A_i}}{2} \right] + \frac{M_i}{2} \right] \quad (14)$$

위 식의 X^{A_i} 는 혼합물에서 i 성분의 회합자리 A_i 가 회합되지 않은 분자의 몰분율로 다음과 같은 관계를 갖는다.

$$X^{A_i} = \left[1 + \rho \sum_j x_j \sum_{B_j} X^{B_j} \Delta^{A_i B_j} \right]^{-1} \quad (15)$$

$$\Delta^{A_i B_j} = g_{ij}^{hs} \left[\exp \left(\frac{\varepsilon_{ij}^{A_i B_j}}{kT} \right) - 1 \right] \sigma_{ij}^3 \kappa^{A_i B_j} \quad (16)$$

이때 위의 식 (15)의 X^{A_i} 의 관계식은 분자에 존재하는 회합자리의 종류와 같은 수의 대수식으로 이루어지는 연립방정식 관계이다. 회합성 유체인 알코올, 아민 및 유기산 등과 같이 회합자리를 가지고 있는 기능기 -OH, -NH₂ 및 -COOH 등이 1개 존재하는 경우, 각 기능기의 회합자리가 1-3개이므로 이들 회합성 유체를 포함하는 혼합물에서 식 (15)의 관계는 수개 대수방정식의 연립방정식 관계가 된다(특별한 경우에는 X^{A_i} 에 관한 대수식의 관계를 얻을 수도 있다). 그러나 화합분자에 -OH, -NH₂, -COOH 등의 기능기가 2개 이상 존재하는 경우나, 또는 고분자와 같이 회합자리가 존재하는 기능기의 수가 반복단위(repeating unit) 개수만큼 되는 경우는 회합자리의 수가 많아지게 되어 혼합물에서의 X^{A_i} 의 관계식은 많은 개수의 대수식으로 이루어지는 연립방정식의 관계가 된다. Gross 등[23]은 이와 같이 연립방정식 관계에서 대수식의 개수가 많아지는 문제점을 해결하기 위하여, 공중합체 용액에서 공중합체에 존재하는 기능기의 개수를 고려하여 회합현상에 동반되는 Helmholtz 자유에너지의 관계식을 정의한 바 있다. 또한, Gross 등[24]은 SAFT 상태방정식을 그룹(group) 기여 상태방정식으로 확장한 논문에서 회합자리를 갖고 있는 기능기의 개수를 고려하여 Helmholtz 자유에너지를 정의하였으며, 이들 연구의 개념은 앞에서의 Gross 등에 의한 연구 개념과 같다고 할 수 있다. 본 연구에서는 이들의 연구 결과에 근거하여 혼합물의 각 화학성분 분자에 회합자리(A, B, C... 종류)를 갖고 있는 기능기가 여러 형태($\alpha, \beta, \gamma \dots$ 등)로 존재하고 또한 각 기능기의 개수가 다수 존재하는 경우, 동일 화학성분(i 성분) 분자에서 같은 종류의 기능기(α 형태)에 존재하는 같은 종류의 회합자리(회합자리의 종류 A)의 X^{A_w} 는 모두 같다고 가정하면, 회합현상에 동반되는 Helmholtz 자유에너지의 관계식을 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$\tilde{A}^{assoc}/RT = \sum_i x_i \sum_{\alpha i} N_{G_{\alpha i}} \left[\sum_{A_{\alpha i}} \left(\ln X^{A_{\alpha i}} - \frac{X^{A_{\alpha i}}}{2} \right) + \frac{M_{\alpha i}}{2} \right] \quad (17)$$

$$X^{A_w} = \left[1 + \rho \sum_j x_j \sum_{\beta j} N_{G_{\beta j}} \sum_{B_{\beta j}} X^{B_{\beta j}} \Delta^{A_w B_{\beta j}} \right]^{-1} \quad (18)$$

이때 $\sum_{\alpha i}$ 및 $\sum_{\beta j}$ 는 각각 화학성분 i 및 j 에 존재하는 모든 기능

기 ($\alpha, \beta, \gamma \dots$ 등)에 대한 합을 의미하며, 또한 $\sum_{A_{\alpha i}}$ 는 i 성분의 α 기능기에 존재하는 모든 회합자리(A, B, C... 등)에 대한 합을 의미하며 $\sum_{B_{\beta j}}$ 는 같은 의미로 j 성분의 β 기능기에 존재하는 모든 회합자리에 대한 합을 의미한다. 압축계수에 관한 식은 위의 관계로부터 다음과 같이 얻을 수 있다.

$$Z^{assoc} = \rho \sum_i x_i \sum_{\alpha i} N_{G_{\alpha i}} \left[\sum_{A_{\alpha i}} \left(\frac{1}{X^{A_{\alpha i}}} - \frac{1}{2} \right) \left(\frac{\partial X^{A_{\alpha i}}}{\partial \rho} \right) \right] \quad (19)$$

한편, 위와 같은 관계에서 화학성분 중에 존재하는 기능기의 형태가 한 종류만 존재하는 경우는 다음과 같이 변형될 수 있다.

$$\tilde{A}^{assoc}/RT = \sum_i x_i N_{G_i} \left[\sum_{A_i} \left[\ln X^{A_i} - \frac{X^{A_i}}{2} \right] + \frac{M_i}{2} \right] \quad (20)$$

$$X^{A_i} = \left[1 + \rho \sum_j x_j N_{G_j} \sum_{B_j} X^{B_j} \Delta^{A_i B_j} \right]^{-1} \quad (21)$$

$$Z^{assoc} = \rho \sum_i x_i N_{G_i} \left[\sum_{A_i} \left(\frac{1}{X^{A_i}} - \frac{1}{2} \right) \left(\frac{\partial X^{A_i}}{\partial \rho} \right) \right] \quad (22)$$

이상과 같은 PC-SAFT 상태방정식의 관계에서 순수한 화학성분의 파라미터는 m_p , σ_{ij} 및 ε_{ij}/k 3개와 회합성 유체인 경우는 회합 파라미터 $\kappa^{A_i B_j}$, $\varepsilon^{A_i B_j}/k$ 등이 된다. 한편 위의 관계식에 포함되어 있는 분자에 존재하는 기능기(회합자리를 갖고 있는)의 개수 N_G 는 고분자(homo polymer)의 경우는 고분자의 분자량(\bar{M}_w)과 반복단위의 분자량으로부터 다음과 같이 가정할 수 있다.

$$N_G = \frac{\bar{M}_w}{\text{M.W. of repeating unit}} \quad (23)$$

본 연구에서는 식 (1)-(13)의 관계와 식 (17)-(22)의 회합 기여 항의 관계로 정의되는 상태방정식을 이용하여 고분자 용액의 상평형 관계를 해석하고자 하였다.

3. 실험

본 연구에서는 PVPh/Ketone 용액의 액-액 상분리 실험을 수행하였으며, 상분리가 일어나는 흐림온도(cloud temperature)를 TOA(thermal optical analysis)법으로 측정하였다. TOA법에 의한 용액의 상분리 실험에 대하여는 Bae[25], Saraiva[26] 등의 논문에서 상세히 고찰된 바 있으며 본 연구의 실험에서는 이들의 실험 방법을 참조하였다. 본 연구에 사용된 시료와 실험장치 및 방법의 개요는 다음과 같다.

3-1. 시료

본 실험에서 사용된 고분자는 분자량이 각기 다른 3종류의 시판용 poly(4-vinylphenol)(PVPh)(Polysciences, Inc.)였으며, 용매로는 acetone과 methyl ethyl ketone(MEK)을 택하였고 순도 99.9% 이상의 시약용(Aldrich Chem. Co.)을 사용하였다. 실험에 사용된 PVPh의 분자량을 측정하기 위하여 GPC(Waters, 510 모델)분석을 하였으며 용매는 Tetrahydrofuran(THF)을 사용하였고 검출기는 굴절계(Waters, 410 differential refractometer)를 사용하였다. 그 결

과는 Table 1과 같으며 각 고분자의 중량평균 분자량 \bar{M}_w 는 약 6912, 14378, 24267이었다.

3-2. 실험장치 및 방법

본 실험에서 고분자용액의 액-액 상분리 온도를 측정하기 위하여 사용한 TOA법의 실험장치는 Fig. 1과 같으며, 장치의 구성은 편광현미경(동원광학, DTM-400P), hot-stage(Mettler, FP-82), 광센서(photodiode), 데이터 프로세서(Mettler, FP-80) 및 PC로 이루어져 있다. 실험방법은 고분자 용액이 담긴 시료튜브를 hot-stage에 장착하고 hot-stage의 온도를 일정한 속도로 상승시키면서 시료튜브를 통과하는 광의 세기를 광센서를 이용하여 측정하였으며, 이때 온도센서와 광센서의 신호는 A/D 변환기를 통하여 PC에 저장되게 하였으며 광원으로는 할로겐 램프(20 watt)를 사용하였다. 온도변화에 따른 광의 세기는 어느 온도 범위까지 일정한 값을 유지하다 급격히 감소하는 경향을 보였으며, 광의 세기가 급격히 감소할 때의 온도를 상분리가 시작되는 온도 즉 흐림온도(cloud temperature)로 하였다. 이와 같은 방법으로 용액의 상분리에 의한 흐림온도를 측정하는 TOA법에서는 일반적으로 시료의 온도를 상승시키는 속도에 따라 측정되는 흐림온도 값이 달라진다. 본 연구에서는 PVPh/acetone 용액과 PVPh/MEK 용액에 대하여 예비실험을 수행하여 시료의 승온율(heating rate)이 약 0.5 K/min ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)이하인 범위에서는 측정되는 흐림온도의 편차가 ± 0.3 K 이하가 되는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 본 실험에서는 모든 용액에 대하여 시료온도(즉 hot-stage의 온도)의 승온율을 0.5 K/min로 일정하게 유지한 조건에서 실험하였다. 시료튜브는 외경 3mm, 길이 약 6-7 cm인 pyrex 유리관을 사용하였으며, 한쪽 끝이 봉해진 상태에서 고분자용액을 주입하고 액체질소를 이용하여 동결시킨 후 다른 한쪽을 도시가스 불꽃으로 밀봉하였다. 한편, 고분자

용액의 농도는 PVPh/acetone 용액은 PVPh의 무게 분율을 약 0.05-0.26 범위, PVPh/MEK 용액은 약 0.02-0.25 범위로 하였다. 이상과 같은 방법으로 용액의 상분리 온도 즉 흐림온도를 측정하는 TOA법에서는 상분리가 일어나는 용액의 압력은 상분리 온도에서의 용매의 포화 증기압과 같다고 본다[25].

3-3. 고분자 및 고분자 용액의 회합현상 관찰

본 연구에서 실험의 대상으로 택한 고분자 PVPh의 자기 회합성(self-association)을 관찰하기 위하여 PVPh 벌크상태의 FT-IR 스펙트럼(Bio-Rad, FT-3000 모델)을 상온에서 Fig. 2와 같이 얻었다. 이 스펙트럼에서 보면 파수 $3,330\text{ cm}^{-1}$ 근처에서 폭넓은 흡수 피이크를 확인 할 수 있으며 이와 같이 $3,330\text{ cm}^{-1}$ 근처에서 폭넓은 흡수띠를 나타내는 현상은 고분자 반복단위 중의 하이드록시 페닐기에 존재하는 -OH 기가 서로 수소 결합하는 회합현상에 의한 것으로 생각된다. 또한, 본 연구에서 상분리 실험을 수행한 PVPh/ketone 용액에서의 회합현상을 관찰하기 위하여 상온에서 농도를 달리한 PVPh/MEK 용액의 FT-IR 스펙트럼을 Fig. 3과 같이 얻었으며, 이 스펙트럼에서 보면 파수 $3,380\text{ cm}^{-1}$ 근처에서 폭넓은 흡수 피이크를 보이고 있으며 이는 PVPh의 벌크 상태와 같이 고분자의 -OH 기간의 수소결합에 의한 것으로 생각된다. 한편, $1,715\text{ cm}^{-1}$ 부근의 카르보닐기의 흡수 피이크는 고분자의 농도에

Table 1. GPC analysis results of PVPh

Polymer	\bar{M}_w	\bar{M}_n	\bar{M}_w/\bar{M}_n	density[g/cm ³]
PVPh #1	6912	3645	1.89	1.2
PVPh #2	14378	5335	2.69	1.2
PVPh #3	24267	6839	3.54	1.2

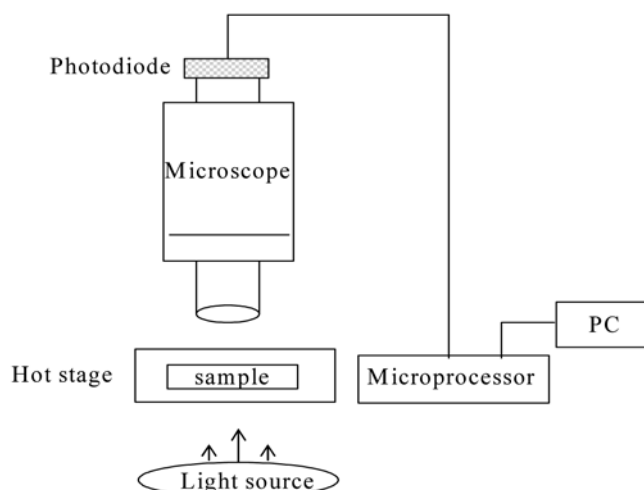


Fig. 1. Schematic diagram of experimental equipment.

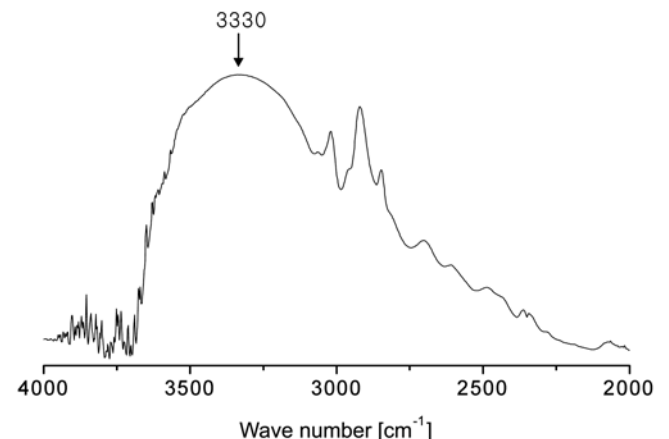


Fig. 2. FT-IR spectra of the bulk state of PVPh.

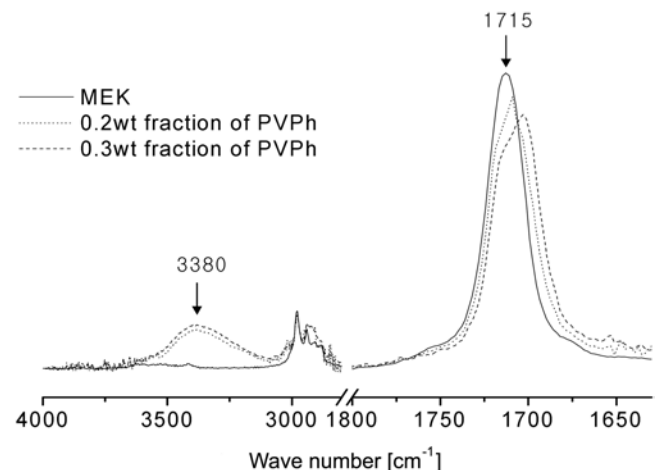


Fig. 3. FT-IR spectra of the PVPh/MEK solutions.

따라 저 에너지 쪽으로 이동하는 경향을 보이고 있으며, 이러한 경향은 용매의 $-C=O$ 가 고분자의 $-OH$ 기와 수소 결합하는 교차회합(cross-association)현상에 기인되는 것으로 고분자의 농도가 증가할수록 용매분자와 고분자 간의 교차회합 정도가 증가하여 흡수 피크가 저에너지 쪽으로 이동하는 것으로 추측된다. 이와 같이 카르보닐기 $-C=O$ 가 $-OH$ 기와 교차 회합하는 현상은 고분자 용액뿐 만 아니라 고분자 브랜드에서도 일어나는 현상으로, Moskala 등[18]은 PVPh와 PVAc의 브랜드에서 회합현상을 FT-IR 스펙트럼을 이용하여 고찰한 논문에서 PVAc의 $-C=O$ 기의 흡수 피크가 $1,700-1,800\text{ cm}^{-1}$ 범위에서 PVPh의 농도에 따라 저 에너지 쪽으로 이동한다고 언급한 바 있다.

4. 실험결과 및 상평형 계산

4.1. 고분자 용액의 상분리실험 결과

본 연구에서 실험한 PVPh/acetone 용액 및 PVPh/MEK 용액의 상분리는 LCST(lower critical solution temperature)형태의 거동을 보였다. 고분자 용액 및 액체혼합물에서 LCST 형태의 상분리 현상은 용질분자와 용매 분자간의 부피팽창계수 차이가 매우 큰 경우, 또는 수소결합과 같은 분자간의 근거리(short range) 상호작용이 존재하는 경우 등에 나타나는 현상으로 알려져 있는 바, 본 연구에서 PVPh/ketone 용액이 LCST 거동을 보이는 것은 앞서 확인된 바와 같은 고분자와 용매 분자간의 수소결합에 의한 교차회합 현상에 기인하는 것으로 생각된다. PVPh/acetone 및 PVPh/MEK 용액에서 고분자의 농도에 따른 상 분리온도(흐림온도) 측정 결과는 Fig. 4와 같다. 본 실험의 조건에서 측정된 상분리 온도는 용매의 임계온도에 근접하는 온도로 용매의 임계온도를 기준으로 한 환산온도 Tr 이 약 0.85-0.98의 영역이었다. 이들 그림에서 보면 고분자의 분자량이 클수록 흐림온도 값이 감소하는 경향을 알 수 있다. 이러한 경향은 고분자의 분자량이 클수록 용매 분자와 크기 차가 커져 상용성이 저하되어 흐림온도가 감소하는 것으로 생각된다. 또한, 같은 분자량의 고분자에서는 용매가 acetone인 경우가 MEK인 경우보다 흐림온도가 낮은 경향을 보이고 있으며, 이러한 경향 또한 분자의 크기 면에서 acetone의 고분자와의 상용성이 MEK보다 적으므로 acetone의 흐림온도가 MEK의 경우보다 낮아지는 것으로 생각된다.

4.2. PC-SAFT 상태방정식의 파라미터 추산 및 기액 평형의 계산

본 연구에서 수행한 상분리 실험의 데이터를 PC-SAFT 상태방정식으로 해석하기 위해서는 실험에 사용된 PVPh, acetone 및

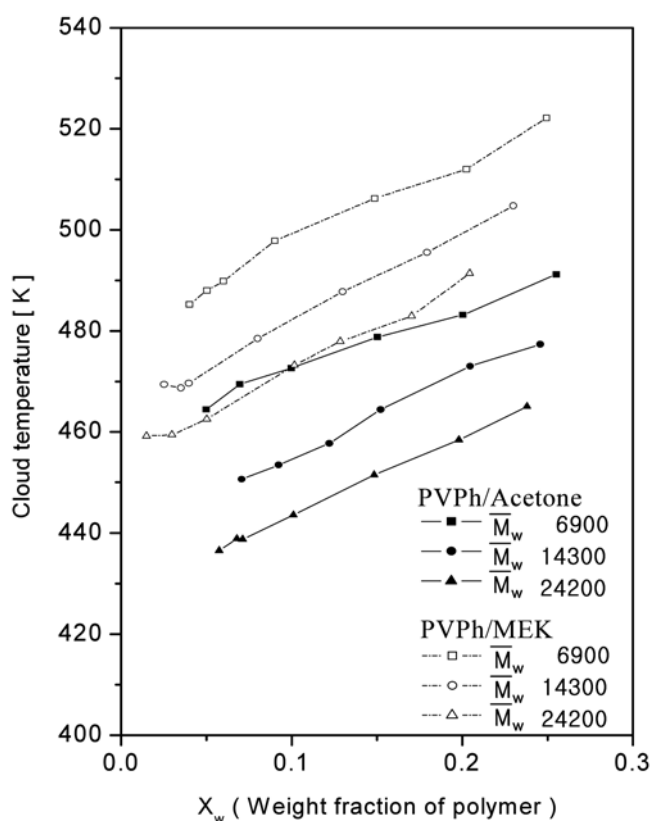
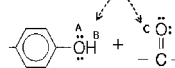


Fig. 4. Cloud temperatures of the PVPh/Ketone solutions.

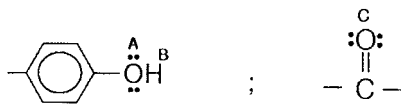
MEK의 상태방정식 파라미터가 필요하다. 용매로 사용된 acetone 및 MEK의 파라미터는 Kouskoumvekaki[14]의 논문에 발표되어 있으나, PVPh/acetone 및 PVPh/MEK 용액의 상분리 온도가 용매의 임계점에 근접하는 점을 고려하여 온도의 범위가 $0.6 < Tr < 0.95$ 인 조건에서 포화액체의 몰부피와 포화증기압 데이터[27]를 이용하여 다시 추산하였으며 결과는 Table 2와 같다. 한편, 고분자인 PVPh의 경우는 파라미터 추산에 앞서 문헌적 검토를 하였다. 고분자의 상태방정식 파라미터는 일반적으로 용융상태의 밀도 데이터, 열팽창계수 또는 등온압축계수의 데이터를 이용하여 추산할 수 있으며, 격자유체 모델에 의한 상태방정식에서는 고분자의 파라미터를 주로 용융상태의 밀도 데이터만으로 추산하고 있다. 그러나 SAFT 모델의 상태방정식에서는 고분자의 파라미터를 밀도 데이터만으로 추산하는 경우 추산된 파라미터로부터 계산되는 고분자 용액의 상평형 예측은 좋은 결과를 보이지 못하는

Table 2. Estimated parameters of PC-SAFT EoS and cross-association parameters

Chemicals	PC-SAFT parameters						AAD(%)**		k_{12} of Equation[13] & Cross-association parameters in PVPh/Acetone
	m/\bar{M}_w^*	$\sigma[\text{\AA}]$	$\epsilon/k [K]$	$\kappa^{AB} [-]$	$\epsilon^{AB}/k [K]$		V^l	P^s	
Acetone	0.0488	3.2420	250.06	-	-		0.663	2.008	$k_{12} = 0.0325$  $\kappa^{BC} [-] = 0.038831$ $\epsilon^{BC}/k [K] = 2960.68$
MEK	0.0412	3.4266	256.66	-	-		1.100	1.675	
PVPh	0.027	3.6	256.34	0.040508	2505.95		V^l	P	
							0.192	0.365	

* \bar{M}_w = Molecular Weight : for solvent, ** AAD(%) = $(1/N) \sum_i^n |(X^{\text{exp}} - X^{\text{cal}})/X^{\text{exp}}| \times 100$; $X = V^l, P^s$ or P

사례가 있을 수 있다고 지적된바 있으며[28, 29], 이러한 사례는 SAFT 모델과 같은 hard-chain형 상태방정식에서 분자간의 상호작용 에너지 파라미터가 액체의 밀도에 미치는 영향이 예민하지 못하여 발생하는 것으로 알려져 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 Gross와 Sadowski[30] 및 Tumakaka 등[31]은 고분자의 파라미터를 밀도 데이터와 고분자 용액의 상평형 데이터를 동시에 고려하여 추산하는 방법을 제안하였으며, 이와 같은 방법으로 추산되는 고분자의 파라미터는 용매가 다른 고분자 용액계의 기-액 및 액-액 평형 예측에 적용될 수 있으며 상평형 예측 결과가 양호하다고 밝힌 바 있다. 따라서 본 연구에서는 PVPh의 용융상태의 밀도 데이터와 PVPh 용액의 기-액 평형 데이터를 동시에 고려하여 PVPh의 파라미터를 추산하고자 하였다. PVPh의 밀도 데이터는 Luengo 등[32]의 실험 데이터 중에서 압력은 100-400 bar 범위, 온도는 404-524 K 범위의 밀도 데이터를 취하였으며, 기-액 평형 데이터는 PVPh/acetone 용액의 318.15 K에서의 증기압 문헌 데이터[33]를 이용하였다. 고분자의 파라미터 추산에 이용되는 상평형 데이터는 고분자와 용매 분자간의 교차회합이 일어나지 않는 용액계의 상평형 데이터를 선택하는 것이 좋으나 본 연구에서는 PVPh/acetone계 이외의 기-액 평형 데이터를 입수할 수 없었다. PVPh/acetone 용액에서는 앞서의 3-3에서 검토된 바와 같이 PVPh와 acetone 분자간의 교차회합이 일어나므로 PVPh/acetone 용액의 기-액평형 데이터와 PVPh의 용융상태의 밀도 데이터를 이용하여 PVPh의 파라미터를 추산하기 위해서는 교차회합의 파라미터 값이 필요하나 본 연구에서는 이에 대한 문헌적 근거를 찾기가 어려웠으며, 따라서 본 연구에서는 PVPh의 파라미터와 교차회합 파라미터를 동시에 추산하고자 하였다. 한편, PVPh/acetone 용액에서 SAFT에 의한 회합 파라미터는 PVPh 및 acetone의 회합자리를 각각 아래와 같이 A, B 및 C가 가정하면



교차 회합상수 $\epsilon^{BC}/k, \kappa^{BC}$ 와 PVPh의 자기회합 상수 $\epsilon^{AB}/k, \kappa^{AB}$ 등 4개가 된다. 이상과 같은 방법에 의하여 PVPh의 파라미터를 추산하는 과정에 필요한 PC-SAFT 상태방정식의 열역학적 관계에는, PVPh의 파라미터 $m/\bar{M}_w, \sigma, \epsilon/k, \epsilon^{AB}/k, \kappa^{AB}$ 5개와 PVPh와 acetone 분자간의 교차회합 파라미터 $\epsilon^{BC}/k, \kappa^{BC}$ 2개 및 상호작용 파라미터 k_{12} 등 8개의 파라미터가 미지 변수가 된다. 이들 8개의 파라미터 값을 다음과 같은 두 단계의 계산 과정을 거쳐 추산하였다. 우선 PVPh의 용융상태의 밀도 데이터만을 사용하여 PVPh의 5개 파라미터를 추산하여 보았으며, 분자의 크기와 관련된 $m/\bar{M}_w, \sigma[\text{\AA}]$ 값은 각각 0.026-0.029, 3.4-3.7 범위에 분포하고 분자간의 상호작용 에너지 $\epsilon/k[\text{K}]$ 와 회합에너지 $\epsilon^{AB}/k[\text{K}]$ 값은 각기 250-315, 3,000-4,500 범위로 $m/\bar{M}_w, \sigma$ 값의 분포에 비하여 비교적 넓은 값의 범위에서 분포하는 경향을 알 수 있었다. 이러한 점을 고려하여 다음 단계에서는 m/\bar{M}_w 값은 0.027, σ 값은 3.6 으로 고정된 상태에서 나머지 6개의 파라미터를 PVPh/acetone용액의 기-액 평형 데이터와 PVPh의 밀도 데이터를 이용하여 추산하였다. 추산된 PVPh의 파라미터 값과 교차회합 파라미터의 값은 Table 2와 같다. Table 2에서 보면 추산된 파라미터 조건에서 계산되는 PVPh 밀도 값의

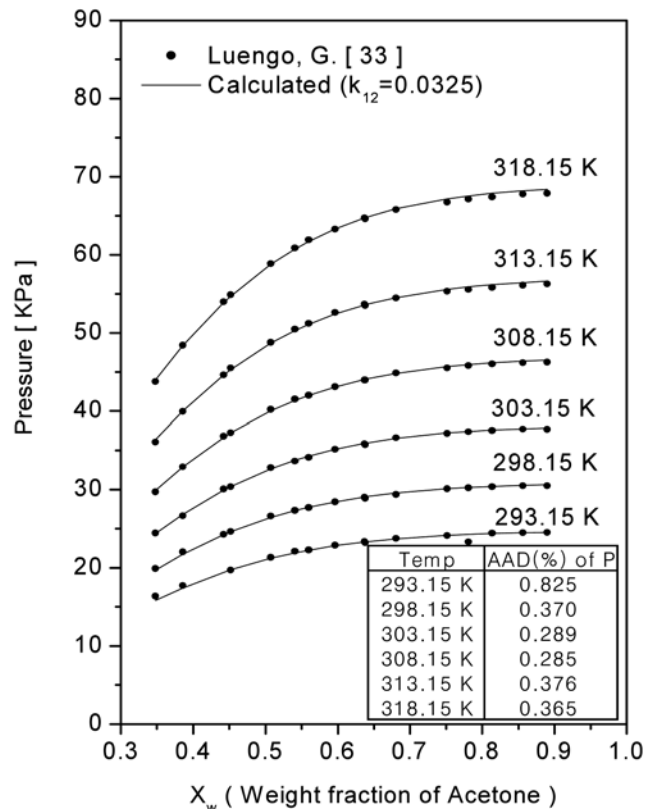


Fig. 5. Vapour-liquid equilibria of the PVPh/Acetone solutions.

AAAD(%)는 0.192이고, 기-액 평형관계에 의하여 계산된 증기압의 AAAD(%) 값은 0.365으로 매우 좋은 결과를 보이고 있다. 또한, Table 2와 같이 추산된 파라미터 값을 이용하여 파라미터 추산에 사용된 기-액 평형(318.15 K)과 다른 온도 조건에서의 기-액 평형을 계산하였다. 기-액 평형 계산 과정에서는 각 온도에서 상호작용 파라미터 k_{12} 을 추산하였으며 추산된 k_{12} 값은 0.0325-0.0348 범위 내에서 온도에 따라 미세한 차이를 보였고, 기-액 평형의 계산 결과는 별로 큰 차이를 보이지 않았다. 따라서 기-액 평형 관계에서는 각 온도에서의 k_{12} 값을 일정한 값으로 가정할 수 있다고 생각되어, PVPh 파라미터 추산과정에서 얻어진 값, $k_{12}=0.0325$ (Table 2)로 일정하게 가정하고 각 온도에서의 기-액 평형을 계산하여 보았으며 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 이 그림에서 보면 각 온도에서의 기-액 평형 계산 결과는 증기압의 AAAD(%)가 약 0.8 이하로 매우 양호함을 알 수 있었다. 본 연구에서는 PVPh의 용액의 기-액 평형 데이터를 PVPh/acetone계 이외의 입수할 수가 없어 기-액 평형의 검토를 PVPh/acetone 용액에 한 하였으나, 앞의 검토를 통해서 볼 때 Table 2와 같이 추산된 PVPh의 5개의 파라미터는 다른 용액계의 기-액 평형의 계산에도 유효할 것으로 생각된다.

4-3. 액-액 상평형의 계산

앞서의 실험에서 측정된 상분리 실험 데이터를 PC-SAFT 상태방정식으로 해석하여 보고자 하였다. 고분자 용액 또는 액체혼합물이 상분리가 일어나는 조건에서는 다음과 같은 상 평형 관계를 만족한다.

$$\Delta\mu'_i(P, T, x'_i) = \Delta\mu''_i(P, T, x''_i), \quad \text{for } i = 1, 2 \quad (24)$$

또한, spinodal 조건은 다음과 같이 된다.

$$\left[\frac{\partial \Delta\mu'_i(P, T, x'_i)}{\partial x'_i} \right]_{P, T} = \left[\frac{\partial \Delta\mu''_i(P, T, x''_i)}{\partial x''_i} \right]_{P, T} = 0, \quad \text{for } i = 1 \text{ or } 2 \quad (25)$$

위의 식 (24)과 같은 액-액 상평형 관계를 계산하는 방법에는 여러 가지 알고리즘이 있으나[34], 본 연구에서는 고분자 용액의 액-액 평형 계산에 널리 사용되는 Lee와 Danner[35]의 계산 방법을 사용하였으며 이들의 방법에서는 spinodal점과 binodal점을 동시에 계산할 수 있는 장점이 있다. Table 2와 같은 PVPh 및 용매의 PC-SAFT 상태방정식 파라미터와 PVPh의 -OH기와 용매의 -C=O기간 교차회합 파라미터 값을 이용하여 PVPh/acetone 및 PVPh/MEK 용액의 binodal curve와 spinodal curve를 계산하였다. 계산결과를 Fig. 6, 7에 나타내었다. Fig. 6은 PVPh/acetone 용액에서 측정된 상분리 온도와 계산된 binodal curve와의 비교이며 계산된 binodal curve는 실험에서 측정된 상분리 온도와 잘 일치하였다. 또한 계산된 LCST는 PVPh의 분자량이 $\bar{M}_w=6912$ 인 경우는 462.9 K, $\bar{M}_w=14378$ 인 경우는 448.8 K, $\bar{M}_w=24267$ 인 경우는 435.6 K 이었다. 한편, 상호작용 파라미터 k_{12} 값은 고분자의 분자량에 따라 증가하는 경향을 보였으며, k_{12} 값에 대한 고분자 분자량(\bar{M}_w)의 의존성을 Chen 등[36]의 논문에서와 같이 아래의 식으로 표현하면

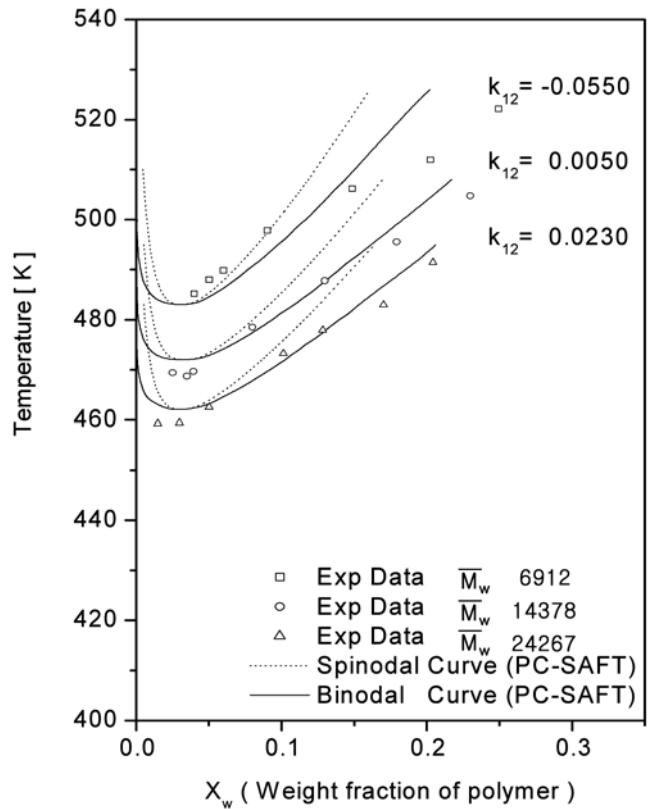


Fig. 7. Phase diagram of the PVPh/MEK solutions.

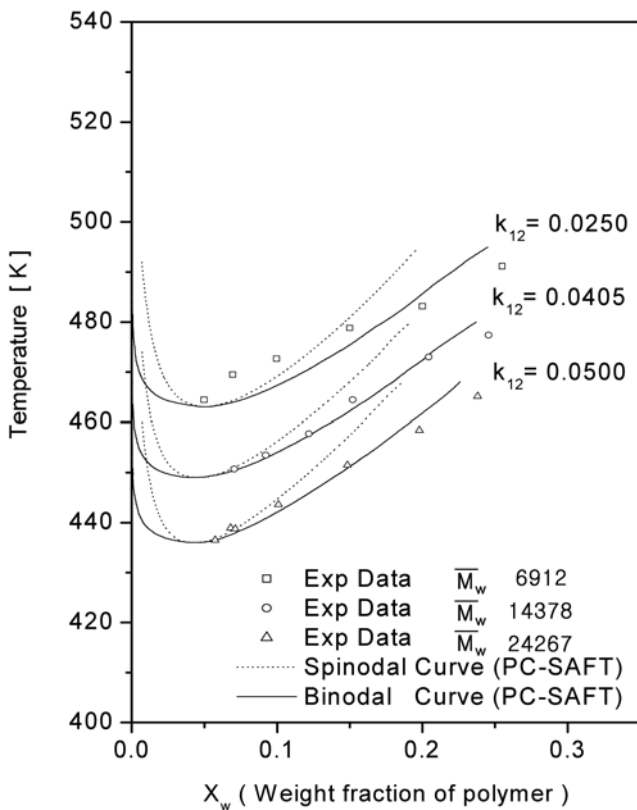


Fig. 6. Phase diagram of the PVPh/Acetone solutions.

$$k_{12} = A^{(1)} + A^{(2)} \exp(A^{(3)} \bar{M}_w) \quad (26)$$

상수 값이 $A^{(1)} = 0.0566$, $A^{(2)} = -0.0590$, $A^{(3)} = -9.0440 \times 10^{-5}$ 되는 관계를 얻을 수 있었다. Fig. 7은 PVPh/MEK용액의 경우이며 계산된 binodal curve는 PVPh의 분자량(\bar{M}_w)이 6912인 경우는 측정된 상분리 온도에 다소 벗어나는 경향을 보였으나, PVPh의 분자량이 14378 및 24267인 경우는 측정된 상분리 온도와 어느 정도 일치하는 경향을 보였다. 한편, 계산된 LCST는 PVPh의 분자량이 $\bar{M}_w=6912$ 인 경우는 482.6 K, $\bar{M}_w=14378$ 인 경우는 471.5 K, $\bar{M}_w=24267$ 인 경우는 461.8 K이었으며 acetone 용액의 경우에 비하여 약 20-26 K 정도 높았다. 또한, 상호작용 파라미터 k_{12} 값은 앞의 PVPh/acetone 용액에서와 같이 고분자의 분자량에 따라 증가하는 경향을 보였으며 위의 식 (26)과 같은 k_{12} 값에 대한 고분자 분자량의 의존성은 $A^{(1)}=0.0268$, $A^{(2)}=-0.2784$, $A^{(3)}=-1.7724 \times 10^{-4}$ 이었다. 이상과 같은 검토를 통하여 볼 때 Table 2와 같이 추산된 PVPh의 파라미터 및 교차회합 파라미터 값은 PVPh/ketone 용액의 액-액 상평형 및 기-액 상평형에 사용될 수 있을 것으로 생각된다. 한편, 본 연구에서는 고분자 용액의 액-액 상분리 현상에 동반되는 spinodal 점을 측정하는 별도의 실험을 수행하지 않았고 또한 PVPh/acetone 및 PVPh/MEK 용액의 spinodal 점에 대한 문헌적 자료가 발표된 바 없어, 본 연구에서 계산된 spinodal curve를 실험적 데이터와 비교할 수는 없었으나 PVPh/acetone 및 PVPh/MEK 용액의 액-액 상분리에 동반되는 spinodal curve는 Fig. 6 및 Fig. 7과 같은 것으로 예측된다.

5. 결 론

본 연구에서는 TOA법을 이용하여 PVPh/acetone 및 PVPh/MEK 용액의 상분리 실험을 수행하였으며, 상분리 거동은 LCST 현상을 나타내었다. 상분리 온도 즉 흐림 온도는 고분자의 분자량이 증가함에 따라 감소하였으며 PVPh/MEK 용액의 상분리 온도가 PVPh/acetone 용액의 경우보다 높은 경향을 보였다. 상분리 현상을 액-액 평형 관점에서 검토하기 위하여 PC-SAFT 상태방정식을 이용하여 액-액 상평형을 계산하여 binodal curves와 spinodal curves를 얻었으며, PC-SAFT 상태방정식 관계에서는 PVPh와 ketone 분자간의 교차회합과 PVPh의 자기회합 현상을 고려하였다. PVPh의 PC-SAFT 상태방정식 파라미터 및 교차회합 파라미터는 PVPh의 용융상태의 밀도 데이터와 PVPh/acetone 용액의 기-액 평형 데이터를 동시에 고려하여 추산하였으며, 추산된 파라미터를 사용하여 계산된 binodal curves는 실험에서 측정된 흐림 온도와 잘 일치하였다. 액-액 상평형 과정에서 추산된 분자간의 상호작용 파라미터 k_{12} 는 PVPh/acetone 및 PVPh/MEK 용액 모두 PVPh의 분자량에 따라 증가하는 경향을 보였다.

사용기호

AAD(%)	: average of absolute deviation
\tilde{A}	: molar Helmholtz free energy
$a_{0i}-a_{2i}$: PC-SAFT universal dispersion constants
$b_{0i}-b_{2i}$: PC-SAFT universal dispersion constants
C_1	: $\left[1 + \frac{8\eta-2\eta^2}{(1-\eta)^4} + (1-\bar{m}) \frac{20\eta-27\eta^2+12\eta^3-2\eta^4}{[(1-\eta)(2-\eta)]^2} \right]^{-1}$
d_{ii}	: temperature-dependent segment diameter of chemical component i $d_{ii} = \sigma_{ii} \left[1 - 0.12 \exp\left(-3 \frac{\epsilon_{ii}}{kT}\right) \right]$
g_{ij}^{hs}	: radial distribution function for a mixture $\frac{1}{(1-\zeta_3)} + \left(\frac{d_{ii}d_{jj}}{d_{ii}+d_{jj}} \right) \frac{3\zeta_2}{(1-\zeta_3)^2} + \left(\frac{d_{ii}d_{jj}}{d_{ii}+d_{jj}} \right)^2 \frac{2\zeta_2^2}{(1-\zeta_3)^3}$
k	: Boltzman constant
k_{12}	: binary interaction parameter used to adjust ϵ_{ij}
m_i	: number of segments per chain of chemical component i
\bar{m}	: $\sum_i x_i m_i$
$M_{\alpha i}$: number of association site of α functional group on chemical component i
M_i	: number of association site on chemical component i
\bar{M}_w	: weight-average molecular weight of polymer
N_{G_i}	: number of functional group on chemical component i
R	: gas constant
T	: temperature [K]
x_i	: mole fraction of chemical component i
x_w	: weight fraction of polymer
X^{A_i}	: fraction of molecules of component i not bonded at association site [A]
Z	: compressibility factor

그리스 문자

ϵ_{ii}/k : dispersion energy parameter between chains of pure

$\epsilon^{A,B_i}/k$: energy parameter of association between site A on chemical species i and site B on chemical species j
ζ_n	: $\frac{\pi}{6} \rho \sum x_i m_i d_{ii}^n$ $n \in 0, 1, 2, 3$
η	: packing fraction, ζ_3
κ^{A,B_j}	: volume parameter of association between association site A on chemical species i and B site on chemical species j
ρ	: total number density of molecules
σ_{ii}	: segment diameter of chemical component i

위첨자

assoc	: association term
disp	: dispersion term
chain	: chain term
hs	: hard sphere term
res	: residual property
ref	: reference term

아래첨자

i, j	: chemical component i, j
α, β	: functional group containing association sites

참고문헌

1. Wei, Y. S. and Sadus, R. J., "Equation of State for the Calculation of Fluid-Phase Equilibria," *AIChE J.*, **46**(1), 169-196(2000).
2. Sanchez, I. C. and Lacombe, R. H., "An Elementary Molecular Theory of Classical Fluids: Pure Fluids," *J. of Phys. Chem.*, **80**(21), 2352-2362(1976).
3. Lacombe, R. H. and Sanchez, I. C., "Statistical Thermodynamics of Fluid Mixtures," *J. of Phys. Chem.*, **80**(23), 2568-2580(1976).
4. Kumar, S. K. and Suter, U. W. and Reid, R. C., "A Statistical Mechanics Based Lattice Model Equation of State," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**(12), 2532-2542(1987).
5. Yoo, K.-P., Shin, M. S., Yoo, S. J., You, S.-S. and Lee, C. S., "A New Equation of State based on Nonrandom Two-Fluid Lattice Theory for Complex Mixtures," *Fluid Phase Equilibria*, **111**, 175-201(1995).
6. Song, Y., Lambert, S. M. and Prausnitz, J. M., "A Perturbed Hard-Sphere-Chain Equation of State for Normal Fluids and Polymers," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33**(4), 1047-1057(1994).
7. Chiew, Y., "Percus-Yevick Integral-Equation Theory for Athermal Hard-Sphere Chains," *Mol. Phys.*, **70**(1), 129-143(1990).
8. Song, Y., Lambert, S. M. and Prausnitz, J. M., "Equation of State for Mixtures of Hard-Sphere Chains Including Copolymers," *Macromolecules*, **27**(2), 441-448(1994).
9. Huang, S. H. and Radosz, M., "Equation of State for Small, Large, Polydisperse and Associating Molecules," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **29**(11), 2284-2294(1990).
10. Huang, S. H. and Radosz, M., "Equation of State for Small, Large, Polydisperse and Associating Molecules: Extension to Fluid Mixtures," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**(8), 1994-2005(1991).
11. Gross, J. and Sadowski, G., "Perturbed-Chain SAFT: an Equation of State Based on a Perturbation Theory for Chain Molecules," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**(4), 1244-1260(2001).

12. Muller, E. A. and Gubbins, K. E., "Molecular Based Equations of State for Associating Fluids: A Review of SAFT and Related Approaches," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**(10), 2193-2211(2001).
13. Economou, I. G., "Statistical Associating Fluid Theory: A Successful Model for the Calculation of Thermodynamic and Phase Equilibrium Properties of Complex Fluid Mixtures," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**(5), 953-962(2002).
14. Kouskoumvekaki, I. A., von Solms, N., Michelsen, M. L. and Kontogeorgis, G. M., "Application of the Perturbed Chain SAFT Equation of State to Complex Polymer Systems using Simplified Mixing Rules," *Fluid Phase Equilibria*, **215**, 71-78(2004).
15. Yarrison, M. and Chapman, W. G., "A Systematic Study of Methanol+n-Alkan Vapour-Liquid and Liquid-Liquid Equilibria using the CK-SAFT and PC-SAFT Equation of State," *Fluid Phase Equilibria*, **226**, 195-205(2004).
16. Freeman, P. I. and Rowlinson, J. S., "Lower Critical Points in Polymer Solutions," *Polymer*, **1**, 20-26(1960).
17. Prange, M. M., Hooper, H. H. and Prausnitz, J. M., "Thermodynamics of Aqueous Systems Containing Hydrophilic Polymers or Gels," *AIChE J.*, **35**(5), 803-813(1989).
18. Moskala, E. J., Howe, S. E., Painter, P. C. and Coleman, M. M., "On the Role of Intermolecular Hydrogen Bonding in Miscible Polymer Blends," *Macromolecules*, **17**(9), 1671-1678(1984).
19. Rinderknecht, S. and Brisson, J., "Orientation of a Miscible Polymer Blend with Strong Inter chain Hydrogen Bonds: Poly(vinylphenol)-Poly(ethylene oxide)," *Macromolecules*, **32**(25), 8509-8516(1999).
20. Li, D. and Brisson, J., "Orientation Behavior in Uniaxially Stretched Poly(methyl methacrylate)-Poly(4-vinylphenol)Blends," *Macromolecules*, **30**(26), 8425-8432(1997).
21. Barker, J. A. and Henderson, D., "Perturbation Theory and Equation of state for Fluids: The Square-Well Potential," *J. of Chem. Phys.*, **47**(8), 2856-2861(1967).
22. Gross, J. and Sadowski, G., "Application of Perturbation Theory to a Hard-Chain Reference Fluids: An Equation of State for Square-well Chains," *Fluid Phase Equilibria*, **168**, 183-199(2000).
23. Gross, J., Spuhl, O., Tumakaka, F. and Sadowski, G., "Modeling Copolymer Systems using the Perturbed-Chain SAFT Equation of State," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **42**(6), 1266-1274(2003).
24. Gros, H. P., Bottini, S. and Brignole, E. A., "A Group Contribution Equation of State for Associating Mixtures," *Fluid Phase Equilibria*, **116**, 537-544(1996).
25. Bae, Y. C., Lambert, S. M., Soane, D. S. and Prausnitz, J. M., "Cloud-Point Curves of Polymer Solutions from Thermo-optical Measurements," *Macromolecules*, **24**(15), 4403-4407(1991).
26. Saraiva, A., Persson, O. and Fredenslund, A., "An Experimental Investigation of Cloud-Point Curves for the Poly(ethylene glycol)/Water System at Varying Molecular Weight Distributions," *Fluid Phase Equilibria*, **91**, 291-311(1993).
27. Daubert, T. E., Danner, R. P., Sibul, H. M. and Stebbins, C. C., "Physical and Thermodynamic Properties of Pure Chemical Data Compilation," Taylor & Francis(1995).
28. Lee, S.-H., Hasch, B. M. and McHugh, M. A., "Calculating Copolymer Solution behavior with Statistical Associating Fluid Theory," *Fluid Phase Equilibria*, **117**, 61-68(1996).
29. Sadowski, G., Mokrushina, L. V. and Arlt, W., "Finite and Infinite Dilution Activity Coefficient in Polycarbonate Systems," *Fluid Phase Equilibria*, **139**, 391-403(1997).
30. Gross, J. and Sadowski, G., "Modeling Polymer Systems using the Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory Equation of State," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**(5), 1084-1093(2002).
31. Tumakaka, F., Gross, J. and Sadowski, G., "Modeling of Polymer Phase Equilibria using Perturbed-Chain SAFT," *Fluid Phase Equilibria*, **194-197**, 541-551(2002).
32. Luengo, G., Rubio, R. G. and Sanchez, I. C., "The System Poly(4-hydroxystyrene)/Poly(vinylacetate)/Acetone: An Experimental and Theoretical Study," *Macromol. Chem. Phys.*, **195**, 1043-1062(1994).
33. Luengo, G. and Rojo, G., "Polymer Solutions with Specific Interactions: χ Parameter for Poly(4-hydroxystyrene)+Acetone," *Macromolecules*, **24**(6), 1315-1320(1991).
34. Swank, D. J. and Mullins, J. C., "Evaluation of Methods for Calculating Liquid-Liquid Phase-Splitting," *Fluid Phase Equilibria*, **30**, 101-110(1986).
35. 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).
36. Chen, S.-J., Economou, I. G. and Radosz, M., "Density-Tuned Polyolefin Phase Equilibria. 2. Multicomponent Solutions of Alternating Poly(ethylene-propylene) in Subcritical and Supercritical Olefins. Experiment and SAFT Model," *Macromolecules*, **25**(19), 4987-4995(1992).