

Poly(4-vinylphenol)(PVPh)/Ethyl Acetate 및 PVPh/Butyl Acetate 용액계의 액-액 상평형

김미경 · 김기창[†]

강원대학교 화학공학과
200-701 강원도 춘천시 효자2동 192-1
(2005년 9월 2일 접수, 2005년 10월 31일 채택)

Liquid-Liquid Equilibria of Poly(4-vinylphenol)(PVPh)/Ethyl Acetate and PVPh/Butyl Acetate 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 2 September 2005; accepted 31 October 2005)

요 약

본 연구에서는 Poly(4-vinylphenol)(PVPh)/Ethyl Acetate 및 PVPh/Butyl Acetate 용액계의 액-액 상분리 거동을 TOA(thermal optical analysis)법으로 측정하고, 측정된 상분리 데이터를 PC-SAFT 상태방정식을 이용한 액-액 상평형 관계로 고찰하였다. 실험을 수행한 PVPh/Ethyl Acetate 및 PVPh/Butyl Acetate 용액계의 상분리 거동은 두 용액계 모두 LCST 형태의 거동을 보였고 상분리 온도는 고분자의 분자량이 증가함에 따라 낮아지는 경향을 보였으며 또한 용매의 분자량에 의한 영향으로는 용매의 분자량이 적은 PVPh/Ethyl Acetate 용액의 상분리 온도가 PVPh/Butyl Acetate 용액의 경우보다 낮은 온도 영역에 분포하는 경향을 보였다. 한편, PVPh/Ethyl Acetate 용액에서 PVPh와 용매 분자간의 수소결합에 의한 교차회합도를 FT-IR 스펙트럼 분석법으로 측정하고, 측정된 교차회합도로부터 PC-SAFT 모델의 교차회합 파라미터를 추산하였다. 추산된 교차회합 파라미터를 이용하여 PVPh/Ethyl Acetate 및 PVPh/Butyl Acetate 용액의 binodal curve와 spinodal curve를 계산하였으며, 계산된 binodal curve는 상분리 실험에서 측정된 상분리 온도(흐림온도) curve와 어느 정도 잘 일치하는 경향을 보였다.

Abstract – Phase separations of Poly(4-vinylphenol)(PVPh)/Ethyl Acetate and PVPh/Butyl Acetate solutions were measured using the thermal optical analysis (TOA) method. The experimental phase separation data were correlated with liquid-liquid equilibria relations based on PC-SAFT equation of state. The phase separations of these system showed the behaviors of LCST (lower critical solution temperature)-type. The measured cloud temperatures were lowered with increasing in molecular weights of polymer(PVPh), and cloud temperatures of PVPh/Ethyl Acetate solutions shifted to lower temperature regions, compared to the PVPh/Butyl Acetate solutions. Extents of cross-association between solvent molecule and polymer in the PVPh/Ethyl Acetate solutions were measured using the FT-IR spectrum analysis method, and cross-association parameters of PC-SAFT model were estimated from experimental extents of cross-association. By using the estimated cross-association parameters between PVPh and solvent molecule, binodal and spinodal curves of liquid-liquid equilibria in PVPh/Ethyl Acetate and PVPh/Butyl Acetate solutions were calculated from PC-SAFT equation of state. The calculated binodal curves of these system were shown to be well agreeable with the experimental cloud temperature curves.

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

1. 서 론

고분자용액 또는 고분자 브랜드에서 온도와 압력에 따른 상의 거동 및 상의 분리는 이들 고분자 계를 다루는 화학공정의 운전 및 설계 과정에서 매우 중요시되는 현상 중의 하나이다. 고분자계에서 상분리 현상은 계를 구성하는 성분 분자들의 크기 차이 및 성분 분

자간의 상호 작용력의 차이 등에 기인되는 현상으로, 고분자 계에 따라 UCST(upper critical solution temperature) 또는 LCST(lower critical solution temperature) 거동을 보이며 또한 UCST와 LCST 거동을 동시에 보이는 경우와 폐환(closed loop) 형태의 거동 등을 보이는 경우도 있다[1]. 고분자 용액에서 UCST 거동의 상분리 현상은 온도에 따른 성분 분자간 분산력(dispersion force)의 변화에 기인되는 것으로 설명이 가능하며, LCST 거동은 다음의 두 가지 요인, 즉 고분자와 용매 분자간의 열팽창 계수의 차이 및 수소결합

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

과 같은 회합현상 등에 기인된다. 용매의 열팽창계수가 고분자의 열팽창계수보다 매우 큰 경우 온도가 증가함에 따라 용매 분자가 고분자보다 더 크게 팽창되어 상분리가 일어나게 되며, 또한 용매와 고분자간의 수소결합과 같은 회합현상이 있는 경우는 혼합에 동반되는 엔트로피의 변화가 음(negative)의 값이 되어 음의 엔트로피 변화에 기인하여 온도가 증가함에 따라 상이 분리되는 것으로 알려져 있다[2]. 이와 같은 상분리 현상에 대한 이론적 접근은 상분리의 요인이 되는 성분 분자들의 크기, 성분 분자간의 상호 작용력 및 분자간의 회합현상 등을 고려할 수 있는 열역학적 관계에 의한 상평형적 해석으로 가능하다. 고분자계의 액-액 상 분리에 대한 열역학적 상평형 관계는 활동도계수의 관계 및 상태방정식의 관계로 가능하나 고압영역까지 적용 가능한 상태방정식을 이용한 상평형관계에 많은 연구자들이 관심을 가져 왔다[3]. 고분자 계의 상평형 관계에 주로 사용되어온 상태방정식으로는 격자유체(lattice-fluid)이론에 의한 상태방정식[4]과 Hung과 Radosz[5]가 열역학적 섭동이론(TPT)에 근거하여 제안한 SAFT 상태방정식이 있으며, 격자유체이론에 의한 상태방정식은 초기의 모델이 개선되어 회합성 유체(associating fluid)에도 적용 가능하도록 발전되었고[6], 또한 SAFT 상태방정식은 회합성 및 비-회합성 유체(non-associating fluid)에 적용 가능한 상태방정식으로 초기의 모델이 개선되어 여러 종류의 상태방정식으로 변형되었다[7]. 최근에는 Gross와 Sadowski[8]가 SAFT 상태방정식에서 분자간의 분산력항을 수정하여 PC(perturbed-chain)-SAFT 상태방정식을 발표하 바 있으며 현재 고분자 계의 상평형 해석에 많이 응용되고 있다[9-11].

위에서 언급된 LF 계통 및 SAFT 계통의 상태방정식은 비-회합성 유체의 경우에는 3개의 상태방정식 파라미터로 정의되나 회합성 유체에서는 분자간의 회합현상과 관련된 2개의 파라미터가 추가되어 상태방정식의 파라미터는 5개가 된다. 또한, 혼합물에서는 타 성분 분자간에 교차회합(cross-association) 현상이 일어나는 경우에는 교차회합 상수의 정의가 필요하다. 이와 같이 회합성 유체에서 회합과 관련된 상태방정식의 파라미터를 추산 방법으로는 순 성분 상태의 저 분자량 화합물의 경우는 밀도 및 증기압 데이터로부터 다른 파라미터와 함께 자기회합(self-association) 파라미터의 추산이 가능하며, 고분자의 경우에도 밀도 데이터와 상평형 데이터를 동시에 고려하여 자기회합 파라미터를 추산할 수 있다[9]. 그러나 이와 같은 방법에서는 파라미터의 수가 5개가 되므로 최적의 파라미터를 얻기 위해서는 많은 계산과정과 계산결과의 정밀한 분석이 필요하다. 또한, 고분자 용액에서 고분자와 용매 분자간에 교차회합이 일어나는 경우 고분자와 용매 분자간의 교차회합 파라미터는, 용매 분자와 고분자가 각기 회합성 분자인 경우는 결합법칙(combining rule)에 의하여 정의할 수 있으나, 고분자 또는 용매분자가 비-회합성(non-self associating) 분자인 경우는 상평형(기-액 및 액-액 평형)과 같은 별도의 데이터를 이용하여 추산하게 된다. 이러한 점들을 고려하여 회합과 관련된 파라미터를 별도의 다른 방법으로 추산하는 연구가 수행되었으며 분자제도함수의 계산에 의한 추산 방법, FT-IR 등을 이용한 분광학적 스펙트럼의 분석에 의한 방법 등이 연구되었다. Wolbach와 Sandler[12, 13]는 물, 알코올 및 유기산 등과 같은 화합물에 대하여 분자제도함수의 계산법에 의하여 분자간의 수소결합에 동반되는 열역학적 성질(ΔH , ΔS 및 ΔC_p)을 계산하고 이로부터 SAFT 상태방정식의 회합파라미터를 추산한 바 있다. 한편, 유체에서의 회합현상을 IR 스펙트럼의 분석

으로 해석하는 방법은 매우 오래된 연구 분야로 수소결합과 같은 회합현상에 동반되는 엔탈피 변화(ΔH^{assoc}) 및 엔트로피 변화(ΔS^{assoc})를 실험적으로 얻을 수 있으며[14], 1980년경 부터는 스펙트럼 데이터의 수치해석이 용이한 FT-IR 분광기의 상용화가 일반화되고 또한 스펙트럼 피크를 정량적으로 해석할 수 있는 알고리즘이 개발됨에 따라[15] 고분자 용액 및 고분자 브랜드에서의 회합현상을 정량적으로 해석하는 연구 분야에 현재까지 응용되어 오고 있다.

본 연구에서는 전번의 연구[16]와 같이 고분자 용액에서 고분자와 용매 분자간의 교차회합이 일어나는 경우의 액-액 상분리 현상에 관심을 갖고, 액-액 상분리 현상을 PC-SAFT 상태방정식을 이용한 액-액 상평형 관계로 해석하여 보고자 하였다. 고분자는 전번의 연구[16]에서와 같이 자기회합성(self-associating) 고분자인 Poly(4-vinyl phenol)(PVPh)을 택하였고 용매는 에스테르 화합물(ethyl acetate 및 butyl acetate)을 택하였으며, 고분자 용액의 상분리 실험은 TOA(thermal optical analysis)법으로 수행하였다. 또한, FT-IR 스펙트럼의 분석법으로 PVPh와 용매인 에스테르 간의 교차회합도(extents of cross-association)를 측정하였다. 측정된 고분자와 용매 분자간의 교차회합도로부터 PC-SAFT 상태방정식의 교차회합 파라미터를 추산하여 PVPh/Ethyl Acetate 및 PVPh/Butyl Acetate 용액의 액-액 상평형 관계를 해석하여 보고자 하였다.

2. 이론적 배경

본 연구에서는 Perturbed-Chain SAFT(PC-SAFT) 상태방정식[8]을 사용하여 고분자 용액의 액-액 상평형 관계를 검토하고자 하였다. PC-SAFT 상태방정식에서는 화학분자를 강체 구(hard sphere)인 시그멘트가 사슬(chain)형태로 결합된 사슬분자로 가정하고, 사슬분자간의 상호 작용력이 압축계수에 미치는 영향을 척력(repulsive) 및 인력(attractive)의 기여 항과 회합기여 항으로 구분하여 압축계수를 다음과 같이 정의하였다.

$$Z = 1 + Z^{hc} + Z^{disp} + Z^{assoc} \quad (1)$$

이때 Z^{hc} 는 사슬분자간의 척력에 의한 기여 항으로 혼합물에서는 다음과 같은 관계를 가지며

$$Z^{hs} = \bar{m}Z^{hs} + Z^{chain} \quad (2)$$

위의 Z^{hs} 및 Z^{chain} 항은 SAFT 모델에서와 같이 다음의 관계식으로 표현된다.

$$Z^{hs} = \frac{\zeta_3}{1-\zeta_3} + \frac{3\zeta_1\zeta_2}{\zeta_0(1-\zeta_3)^2} + \frac{3\zeta_2^3 - \zeta_3\zeta_2^3}{\zeta_0(1-\zeta_3)^3} \quad (3)$$

$$Z^{chain} = \sum_i x_i (1 - m_i) (g_{ii}^{hs})^{-1} \rho \left(\frac{\partial g_{ii}^{hs}}{\partial \rho} \right) \quad (4)$$

또한 사슬분자간의 인력 기여 항, 즉 분산(dispersion) 기여 항 Z^{disp} 는 사슬분자의 분자간 인력을 섭동이론으로 해석한 Barker와 Henderson[17]의 연구결과를 토대로 하여 정의되는 아래와 같은 관계[18]를 사용하였다.

$$Z^{disp} = Z_1^{disp} + Z_2^{disp} \quad (5)$$

$$Z_1^{disp} = -2\pi\rho \frac{\partial(\eta I_1)}{\partial\eta} \overline{m^2 \varepsilon \sigma^3} \quad (6)$$

$$Z_2^{disp} = -\pi\rho\overline{m} \left[C_1 \frac{\partial(\eta I_2)}{\partial\eta} + C_2 \eta I_2 \right] \overline{m^2 \varepsilon^2 \sigma^3} \quad (7)$$

위 관계식의 I_1 및 I_2 는 다음과 같은 관계를 가지며

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

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

$a_i(\overline{m})$ 및 $b_i(\overline{m})$ 는 아래와 같다.

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

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

또한 (6)식 및 (7)식의 $\overline{m^2 \varepsilon \sigma^3}$ 항, $\overline{m^2 \varepsilon^2 \sigma^3}$ 항은 다음과 같이 표현되며

$$\overline{m^2 \varepsilon \sigma^3} = \sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j \left(\frac{\varepsilon_{ij}}{kT}\right) \sigma_{ij}^3 \quad (12)$$

$$\overline{m^2 \varepsilon^2 \sigma^3} = \sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j \left(\frac{\varepsilon_{ij}}{kT}\right)^2 \sigma_{ij}^3 \quad (13)$$

이때 혼합물에서 화학성분이 다른 시그먼트 간의 파라미터 σ_{ij} 및 ε_{ij} 는 다음과 같은 결합법칙(Berthelot-Lorentz)에 의하여 정의될 수 있다.

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_{ii} + \sigma_{jj}) \quad (14)$$

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_{ii}\varepsilon_{jj}}(1 - k_{ij}) \quad (15)$$

한편 분자간의 회합현상에 의한 압축계수의 기여항 Z^{assoc} 은 SAFT에서 다음과 같이 정의되며

$$Z^{assoc} = \rho \sum_i x_i \sum_{A_i} \left(\frac{1}{X^{A_i}} - \frac{1}{2} \right) \left(\frac{\partial X^{A_i}}{\partial \rho} \right) \quad (16)$$

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

$$X^{A_i} = \left[1 + \rho \sum_i x_i \sum_{B_j} X^{B_j} \Delta^{A_i B_j} \right]^{-1} \quad (17)$$

$$\Delta^{A_i B_j} = g_{ij}^{hs} \left[\exp\left(\frac{\varepsilon_{ij}^{A_i B_j}}{kT}\right) - 1 \right] \sigma_{ij}^3 X^{A_i B_j} \quad (18)$$

이때 위 (16~18)식의 관계는, 혼합물을 구성하는 각 화학성분의 분자에 회합자리를 갖고 있는 기능기($-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$ 등)의 종류가 2종류 이상 존재하고 또한 각 기능기의 개수가 다수 존재하는 경우는 전번의 논문[16]에서와 같이 화학분자에 존재하는 기능기의 개수를 고려하여 다음과 같이 변형될 수 있다.

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

$$X^{A_{\alpha}} = \left[1 + \rho \sum_j x_j \sum_{\beta} N_{G_{\beta}} \sum_{B_{\beta}} X^{B_{\beta}} \Delta^{A_{\alpha} B_{\beta}} \right]^{-1} \quad (20)$$

이때 \sum_{α} 및 \sum_{β} 는 각각 화학성분 i 및 j 에 존재하는 모든 기능기의 종류($\alpha, \beta, \gamma \dots$ 등)에 대한 합을 의미하며, 또한, $\sum_{A_{\alpha}}$ 및 $\sum_{B_{\beta}}$ 는 각각 i 성분의 α 기능기 및 j 성분의 β 기능기에 존재하는 모든 회합자리($A, B, C \dots$ 등)에 대한 합을 의미한다. 또한, 위의 관계는 혼합물의 각 화학성분 분자에 한 종류의 기능기만 존재하고 기능기의 개수가 다수인 경우는 아래와 같이 쓸 수 있다.

$$Z^{assoc} = \rho \sum_i x_i N_{G_i} \sum_{A_i} \left(\frac{1}{X^{A_i}} - \frac{1}{2} \right) \left(\frac{\partial X^{A_i}}{\partial \rho} \right) \quad (21)$$

$$X^{A_i} = \left[1 + \rho \sum_j x_j N_{G_j} \sum_{B_j} X^{B_j} \Delta^{A_i B_j} \right]^{-1} \quad (22)$$

한편 위의 관계식에 포함되어 있는 분자에 존재하는 기능기(회합자리를 갖고 있는)의 개수 N_G 는 고분자(homo polymer)의 경우는 고분자의 중량평균 분자량(\overline{M}_w)과 반복단위의 분자량으로부터 다음과 같이 가정할 수 있다.

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

본 연구에서는 (1)~(15)식의 관계와 (18)~(20)식의 회합기여 항의 관계로 정의되는 상태방정식을 이용하여 고분자 용액의 상평형 관계를 해석하고자 하였다.

3. 실험

본 연구에서는 고분자-용액인 PVPh/Ethyl Acetate 및 PVPh/Butyl Acetate 용액의 액-액 상분리 실험을 수행하였으며 또한, 고분자-용액에서 FT-IR을 이용하여 고분자(PVPh)와 용매 분자간의 교차 회합도(extents of cross-association)를 측정하는 실험을 수행하였다. 각 실험에 대한 내용은 다음과 같다.

3-1. 액-액 상분리 실험

본 실험에서는 PVPh/Ethyl Acetate 및 PVPh/Butyl Acetate 용액의 액-액 상분리가 일어나는 온도(흐림온도, cloud temperature)를 TOA(thermal optical analysis)법을 이용하여 측정하였다. 실험에 사용된 고분자 PVPh는 분자량이 다른 3종류의 시판용(Polysciences, Inc.)을 사용하였으며 각 PVPh의 분자량은 GPC(Waters, 501 model)분석에 의한 \overline{M}_w 값이 각각 6,912, 14,378, 24,267 g/mole 이었다. 또한, 용매인 ethyl acetate 및 butyl acetate는 순도는 99.9% 이상의 시약용(Aldrich Chem. Co.)을 사용하였다. 상분리 실험을 수행한 고분자-용액의 농도는 PVPh/Ethyl Acetate 용액의 경우는 PVPh의 무게분율이 0.030~0.250 범위로 하였고, PVPh/Butyl Acetate 용액은 0.019~0.238 범위로 하였다. 한편, 본 실험에 사용된 실험장치 및 실험방법은 전번의 논문[16]과 동일하므로 본 논문에서는 자세한 내용의 설명은 생략하고자 한다.

3-2. FT-IR을 이용한 고분자와 용매 분자간의 교차회합도 측정실험

본 실험에서는 고분자 용액에서 고분자와 용매분자간의 교차 회합도를 분광 스펙트럼 분석법(spectroscopic spectrum analysis method)으로 측정하기 위하여 고분자 용액의 FT-IR 스펙트럼을 일정 온도 조건에서 얻었다. 실험에 사용된 고분자는 분자량(\bar{M}_w)이 6,912인 PVPh를 사용하였고 용매는 ethyl acetate를 택하여, PVPh의 무게 분율을 달리한 PVPh/Ethyl Acetate 용액의 스펙트럼을 검토하였다. PVPh/Ethyl Acetate 용액에서는 PVPh에 존재하는 하이드록시 페닐기($-C_6H_4-OH$) 중의 $-OH$ 기와 용매의 에스테르기 중의 $-C=O$ 기 간에 수소결합에 의한 교차회합이 일어나며 또한 PVPh의 하이드록시 페닐기의 $-OH$ 기간에 자기회합이 동시에 일어난다. 이와 같이 용질분자와 용매분자간의 교차회합이 용질분자의 자기회합과 경쟁적으로 일어나는 용액 계에서 용질분자와 용매분자간의 교차 회합도를 FT-IR 스펙트럼 분석법으로 측정하는 방법은 Walsh 등[19,20]의 논문에서 자세히 고찰된 바 있으며 이들의 논문에서는 용액에서의 회합현상을 3종류(type I, II, III)로 구분하여 검토하였다. 본 연구에서는 이들 연구의 type II의 용액에서와 같이, 용매인 ethyl acetate의 농도를 일정하게 유지한 상태에서 PVPh의 농도가 증가함에 따라 용매분자가 고분자와 회합하는 교차회합도가 증가되어 나타나는 변화, 즉 용매의 에스테르기 중의 $-C=O$ 의 신축 흡수 피크($1,738\text{ cm}^{-1}$ 근처)가 변화하는 경향을 검토하여 용매의 교차 회합도를 측정하고자 하였다. 이와 같이 용매의 교차 회합도를 FT-IR 스펙트럼으로 결정하기 위해서는 용매의 물 농도를 일정하게 유지하여야 할 필요가 있으며 본 연구에서는 불활성(inert) 용매로 벤젠을 사용하여 ethyl acetate의 물농도를 $C_s=5.676[\text{mole/liter}]$ 로 일정하게 유지하면서 PVPh와 ethyl acetate의 비율이 다른 용액을 제조하였다. 제조된 용액에서 PVPh의 무게분율(벤젠을 제외한 상태에서)은 0.07~0.35범위로 하였다. 본 연구의 실험에서 사용된 FT-IR은 In-situ FT-IR(ASI, React IRTM 1000)이며, Fig. 1과 같은 실험 장치를 이용하여 고분자 용액의 FT-IR 스펙트럼을 측정하였다. Fig. 1의 시료 셀은 본 실험의 목적에 맞게 제작된 초자(Pyrex) 제품으로 내경은 3 cm, 길이는 약 8 cm 이었다. 시료 셀 내에 약 10 cm^3 의 고분자 용액을 채우고 In-situ IR의 측정 probe(ATR probe, diamond sensor)를 그림과 같이 장착하고 시료 셀 외부에 부착된

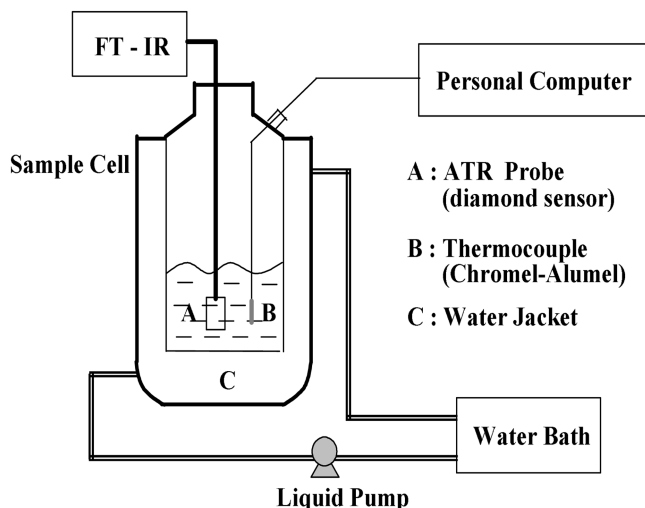


Fig. 1. Schematic diagram of experimental equipment.

자켓에 일정 온도로 유지된 항온수조(JEIO Tech., RBC-30)의 물을 순환시켜 시료 셀 내의 고분자 용액의 온도를 일정하게 유지하였다. 고분자 용액의 온도는 298.15, 308.15, 318.15 K로 유지하였으며 FT-IR 스펙트럼은 분해능이 2 cm^{-1} , 스캔 수는 128인 조건에서 측정하였다.

4. 실험결과 및 액-액 평형 계산

4-1. PVPh/Ethyl acetate 및 Butyl acetate 용액의 상분리 실험 결과

본 연구의 실험에서 TOA법에 의하여 측정된 PVPh/Ethyl acetate 및 PVPh/Butyl acetate 용액계의 상분리는 상온 이상의 온도 범위에서 LCST 형태의 거동을 보였다. 이러한 LCST 형태의 거동은 전번의 논문[16]에서 PVPh/Ketone 용액의 상분리 현상이 LCST 형태의 거동을 보이는 경우와 같이, PVPh의 하이드록시 페닐기의 $-OH$ 와 용매의 에스테르기 중의 $-C=O$ 와의 수소결합에 의한 교차 회합에 기인되는 것으로 생각된다. PVPh/Ethyl Acetate 및 Butyl Acetate 용액에서 고분자 농도에 따라 측정된 상분리 온도(cloud temperature)는 Fig. 2와 같으며 본 실험의 조건에서 측정된 상분리 온도는 용매의 임계온도에 근접하는 온도로 용매의 임계온도를 기준으로 한 환산온도 T_i 이 약 0.76~0.95의 영역이었다. Fig. 2에서 보면 고분자의 분자량이 클수록 상분리 온도가 감소하는 경향을 알 수 있다. 이러한 경향은 고분자의 분자량이 클수록 용매분자 크기와의 비대칭성의 증가로 인하여 용매에 대한 고분자의 용해성이 저하되어 상분리 온도가 감소하는 것으로 생각된다. 또한, 같은 분자

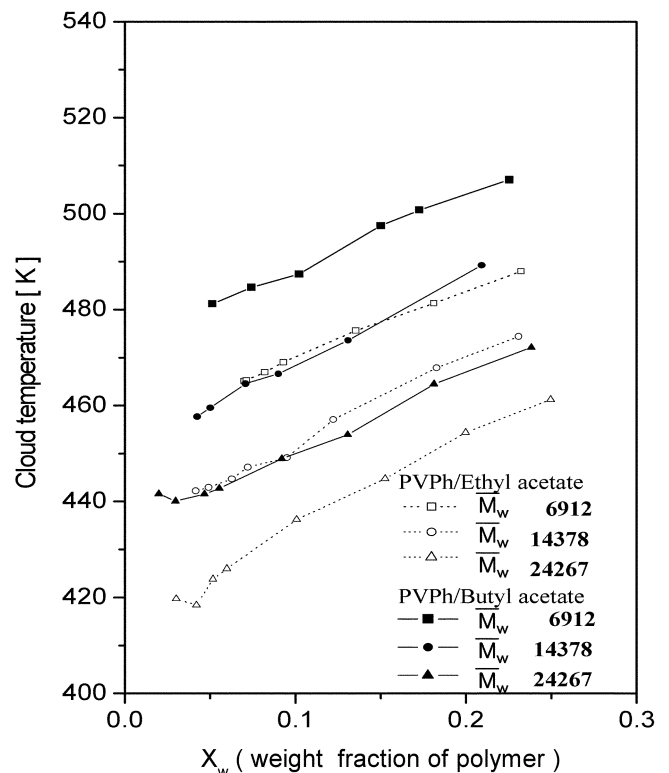


Fig. 2. Cloud temperatures of PVPh/Ethyl Acetate and PVPh/Butyl Acetate solutions.

량의 고분자에서는 용매가 ethyl acetate인 경우가 butyl acetate인 경우보다 흐름온도가 낮은 경향을 보이고 있으며 이러한 경향도 분자 크기 면에서 고분자와의 비대칭성이 증가되어 상분리 온도가 낮아지는 것으로 생각된다.

4.2. FT-IR 스펙트럼 분석 및 교차회합도

앞서의 실험 3-2에서와 같은 방법으로 PVPh/Ethyl acetate 용액의 농도에 따라 FT-IR 스펙트럼을 측정하였으며 측정된 스펙트럼의 중 $3,600\sim 3,200\text{ cm}^{-1}$ 및 $1,800\sim 1,650\text{ cm}^{-1}$ 범위의 스펙트럼은 Fig. 3과 같다. 이 그림에서 볼 수 있는 $3,400\text{ cm}^{-1}$ 근처의 폭 넓은 흡수 피이크는 PVPh에 존재하는 하이드록시 페닐기 중의 -OH 가 서로 수소 결합하는 자기회합에 의한 영향으로 생각된다. 또한, $1,800\sim 1,650\text{ cm}^{-1}$ 범위에서는 용매의 에스테르기에 의한 흡수 피이크가 약 $1,740\text{ cm}^{-1}$ 및 $1,720\text{ cm}^{-1}$ 근처의 2개 피이크로 나타나는 현상을 볼 수 있다. $1,740\text{ cm}^{-1}$ 근처의 흡수 피이크는, 순수한 ethyl acetate의 에스테르기 중의 -C=O 의 신축흡수 피이크가 $1,738\text{ cm}^{-1}$ 나타나는 점을 감안하면, 고분자 용액 상태에서 고분자와 교차회합되지 않은 용매 분자 중의 -C=O 의 흡수 피이크라 생각되며, $1,720\text{ cm}^{-1}$ 근처의 흡수 피이크는, 용매 분자의 -C=O 가 PVPh의 -OH 와 수소 결합에 의하여 교차회합하면 -C=O 의 흡수 피이크가 저 에너지 쪽으로 이동하므로, 용매 분자의 -C=O 가 PVPh의 -OH 와 수소 결합한 교차 회합체(cross-association complex) 중의 -C=O 의 흡수 피이크라 생각된다. 또한, PVPh의 농도가 증가되면 용매분자의 교차회합도가 증가되어 교차 회합체의 농도가 증가되므로 Fig. 3에서 볼 수 있듯이 PVPh의 농도가 증가함에 따라 $1,720\text{ cm}^{-1}$ 의 흡수 피이크의 세기(intensity)가 증가되는 것으로 추측된다. Fig. 3의 스펙트럼은 PVPh/Ethyl Acetate 용액에서 용매인 ethyl acetate의 물 농도($C_s=5.676\text{ mole/liter}$)를 일정하게 유지한 조건에서의 스펙트럼이므로, 교차회합되지 않은 용매의 -C=O 의 흡수 피이크(monomeric 피이크)인 $1,740\text{ cm}^{-1}$ 의 피이크의 면적 또는 교차 회합체의 -C=O 의 흡수 피이크(hydrogen bonded 피이크)인 $1,720\text{ cm}^{-1}$ 근처 피이크의 면적으로부터 용매의 교차회합도를 얻을 수 있다. FT-IR 스펙트럼에서 여러 가지 이유로 흡수 피이크들이 중첩되는 경우 중첩된 각 피이크를 분리하여 면적을 계산하는 수치해석 방법에 대

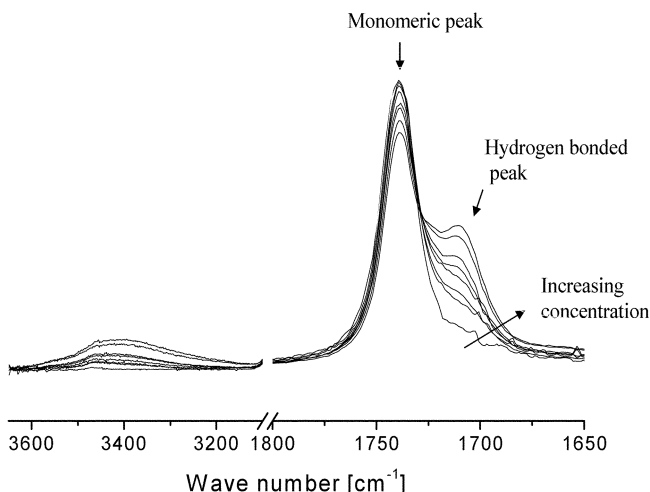


Fig. 3. FT-IR spectra of PVPh/Ethyl Acetate solutions.

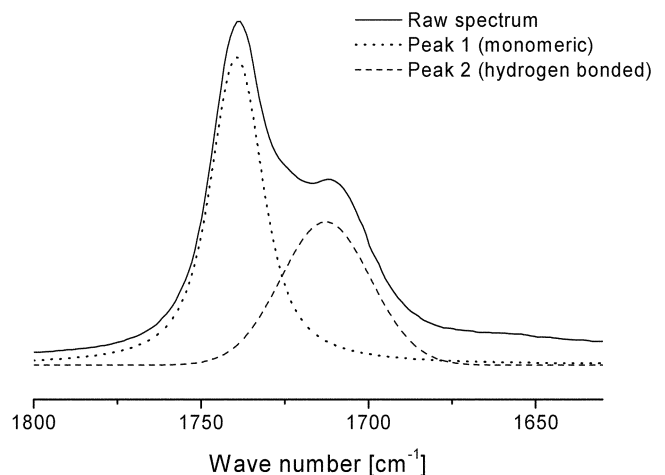


Fig. 4. Spectrum analysis of PVPh/Ethyl Acetate solution.

하여는 Reilly 등[15]의 논문에서 자세히 고찰된 바 있으며 스펙트럼을 해석하는 수치해석 방법은 두 단계의 과정으로 이루어진다. 우선 raw 스펙트럼으로부터 fourier self-deconvolution과 파수(wave number)에 대한 1차 미분(first derivative)을 얻어 중첩된 피이크의 개수와 각 피이크의 파수를 결정하여 피이크를 분리하고, 다음 단계에서는 최적화 과정을 통하여 분리된 각 피이크의 면적의 합과 raw 스펙트럼의 면적이 같게 되도록 각 피이크의 폭(width)과 높이를 정하여 최종적으로 중첩된 피이크를 분리하게 된다. 본 연구에서는 이러한 수치해석 알고리즘을 상용화한 software인 Curve fit(Bio-Rad Co.)을 이용하여 Fig. 3과 같은 $1,800\sim 1,650\text{ cm}^{-1}$ 범위의 스펙트럼을 해석하였다. Software를 이용한 스펙트럼 해석과정에서 FT-IR 스펙트럼 피이크의 함수는 Voigt 함수로 가정하였고, 측정된 FT-IR 스펙트럼을 이러한 조건에서 해석한 결과의 한 예를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에서 보면 피이크가 중첩된 스펙트럼(raw 스펙트럼)이 peak 1과 peak 2로 분리되며 peak 1은 회합되지 않은 에스테르기 중의 -C=O 의 흡수 피이크(monomeric peak)에 해당되며 peak 2는 PVPh의 하이드록시 페닐기 중의 -OH 와 수소 결합된 교차 회합체 중의 -C=O 의 흡수 피이크(hydrogen bonded peak)에 해당된다. 각 피이크의 면적은 software에 의하여 계산된다. PVPh/Ethyl acetate 용액에서 측정된 FT-IR 스펙트럼을 위와 같은 방법으로 해석하여 회합되지 않은 -C=O 의 흡수 피이크(monomeric 피이크)의 면적을 얻었으며 그 결과는 Fig. 5와 같다. 이 그림에서 보면 각 온도에서 -C=O 의 monomeric 피이크의 면적(임의의 scale로 표시됨)이 고분자의 농도에 따라 선형적으로 감소하는 경향을 보였으며, 고분자의 농도가 같은 조건에서는 온도가 증가됨에 따라 monomeric 피이크의 면적값은 증가되는 경향을 나타내나 물 분율이 약 0.20 이하에서는 그 차이가 근소하였고 반면 물 분율이 0.20 이상의 영역에서는 그 차이가 약간 커지는 경향을 보였다. Fig. 5와 같이 얻어진 -C=O 의 monomeric 피이크의 면적으로부터 다음과 같은 관계에 의하여 용매인 ethyl acetate의 교차회합도를 얻었다.

$$\Gamma = \frac{A_o - A}{A_o} \quad (24)$$

이때 A_o 는 혼합용매(Ethyl acetate/Benzene 용액, $C_s=5.676\text{ mole/}$

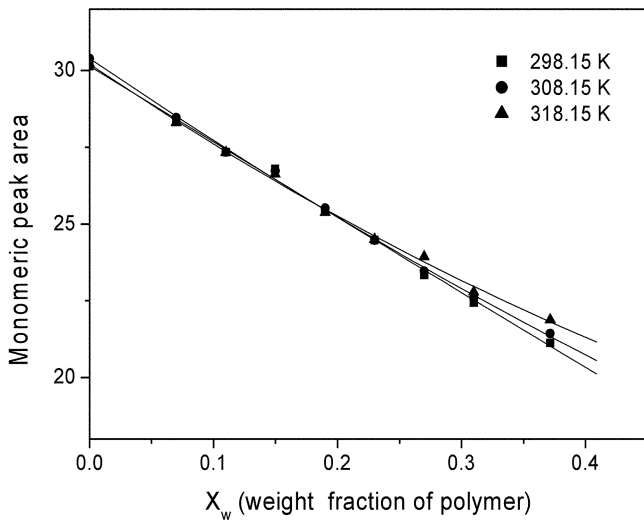


Fig. 5. Monomeric peak area of carbonyl group of solvent in PVPh/Ethyl Acetate solutions.

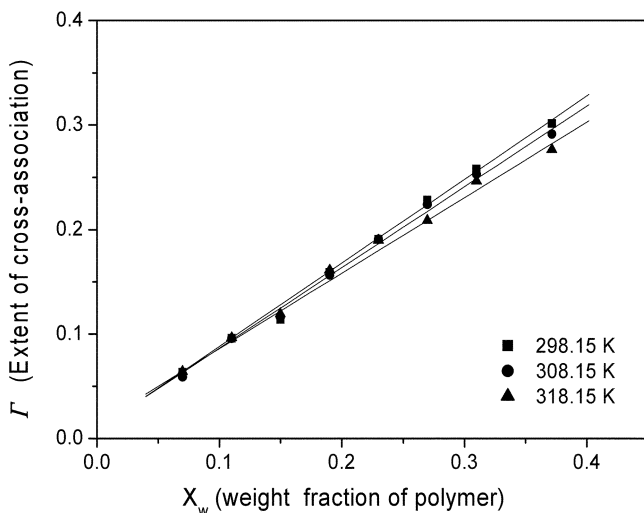


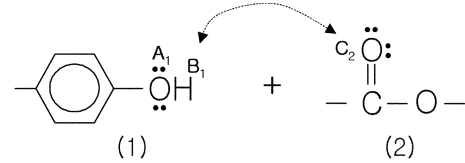
Fig. 6. Extents of cross-association in the PVPh/Ethyl Acetate solutions.

liter) 상태에서 -C=O 의 monomeric 피크의 면적이며, A는 각 고분자용액에서 회합되지 않은 ethyl acetate 중의 -C=O 의 흡수 피크 즉, monomeric 피크의 면적이다. 이와 같은 관계로부터 얻어진 용매인 ethyl acetate의 교차 회합도는 Fig. 6과 같다. 이 그림에서 보면 PVPh의 농도에 따라 교차 회합도는 증가하는 경향을 보였으며, 고분자의 농도가 같은 조건에서는 온도 증가에 따라 교차 회합도가 감소하는 경향을 보였다.

4.3. PC-SAFT 모델에 의한 교차회합 파라미터의 결정

알코올, 아민 및 유기산 등과 같은 회합성 화합물 또는 이러한 회합성 화합물을 포함하는 액체혼합물에서 성분 분자들 간의 회합 현상을 FT-IR 스펙트럼으로 해석하여 회합에 동반되는 enthalpy의 변화 및 entropy의 변화를 추산하는 연구는 1950년대부터 많은 연구가 진행되었다[13]. 이러한 연구에서는 화학적 이론에 의하여 ΔH^{assoc} 및 ΔS^{assoc} 을 추산하였으나, 본 연구에서는 Fig. 6과 같이 실

험적으로 얻어진 교차 회합도를 이용하여 PC-SAFT 모델의 교차 회합 파라미터를 추산하고자 하였다. PVPh/Ethyl acetate 용액에서 PVPh 및 ethyl acetate에 존재하는 회합자리를 아래와 같이 각각 A_1 , B_1 및 C_2 라 가정하면



PC-SAFT 모델의 교차회합 파라미터는 에너지 파라미터인 $\epsilon^{B_1C_2}/k$ 와 부피 파라미터인 $k^{B_1C_2}$ 등 두 개가 되며, 각 회합 자리가 회합되지 않은 분자의 몰 분률 X^{A_1} , X^{B_1} 및 X^{C_2} 는 식 (22)의 관계로부터 다음과 같이 표현된다.

$$X^{A_1} = \frac{1}{1 + \rho x_1 N_{G_1} X^{B_1} \Delta^{A_1 B_1}} \quad (25)$$

$$X^{B_1} = \frac{1}{1 + \rho x_1 N_{G_1} X^{A_1} \Delta^{A_1 B_1} + \rho x_2 N_{G_2} X^{C_2} \Delta^{B_1 C_2}} \quad (26)$$

$$X^{C_2} = \frac{1}{1 + \rho x_1 N_{G_1} X^{B_1} \Delta^{B_1 C_2}} \quad (27)$$

위의 (25)~(27)식의 관계는 X^{C_2} 에 대한 3차 방정식의 관계로 변형될 수 있으며, 수치해석 방법에 의하여 X^{C_2} 를 얻을 수 있다. 한편, 용매인 ethyl acetate의 교차 회합도 Γ 는 다음과 같이 정의될 수 있으며

$$\Gamma = \frac{(n_{C-O})_{\text{hydrogen}}}{(n_{C-O})_{\text{total}}} = \frac{(n_{C-O})_{\text{total}} - (n_{C-O})_{\text{non-hydrogen}}}{(n_{C-O})_{\text{total}}}$$

또한, 용매분자 중 회합자리 C_2 가 회합되지 않은 분자의 몰분율 X^{C_2} 는 아래와 같은 관계를 가지므로

$$X^{C_2} = \frac{(n_{C-O})_{\text{non-hydrogen}}}{(n_{C-O})_{\text{total}}}$$

교차 회합도 Γ 는 다음과 같은 관계를 갖는다.

$$\Gamma = 1 - X^{C_2} \quad (28)$$

앞서의 4.2에서 Fig. 6과 같이 실험적으로 측정된 교차회합도 Γ_{exp} 와 위의 (28)식과 같이 PC-SAFT 모델에 의하여 정의되는 Γ_{cal} 을 이용하여 아래와 같은 목적함수 δ 가 최소가 되는 조건에서

$$\delta = \sum \left(\frac{\Gamma_{\text{exp}} - \Gamma_{\text{cal}}}{\Gamma_{\text{exp}}} \right)_i^2 \quad (29)$$

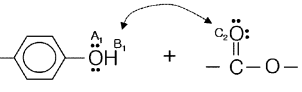
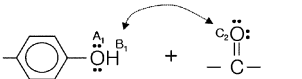
교차회합에 따른 에너지 파라미터 $\epsilon^{B_1C_2}/k$ 와 부피 파라미터 $k^{B_1C_2}$ 를 추산하였다. 파라미터 추산 과정에 필요한 PVPh의 PC-SAFT 상태 방정식 파라미터는 전번의 논문[16]에서 추산된 값을 사용하였고 (Table 1참조), ethyl acetate(및 butyl acetate)의 파라미터는 온도의 범위가 $0.55 < \text{Tr} < 0.95$ 인 조건에서 포화액체의 몰부피와 포화증기압 데이터[21]를 이용하여 Table 1과 같이 추산하였다. 또한, 회합자리가 존재하는 기능기의 개수는 고분자의 경우 N_{G_1} 은 (23)식의 관계

Table 1. Parameters of PC-SAFT equation of state for pure chemicals

Chemicals	Parameters					ADD(%)**		Remark
	m/M_w^*	$\sigma[\text{\AA}]$	$\varepsilon/k[\text{K}]$	$k^{AB}[-]$	$\varepsilon^{AB}/k[\text{K}]$	V^l	P^s	
Ethyl acetate	0.0407	3.2793	229.25	—	—	0.685	0.624	This work
Butyl acetate	0.0350	3.1553	240.05	—	—	0.726	0.846	This work
PVPh	0.027	3.6	256.34	0.040508	2505.95	—	—	Previous work [16]

* M_w = Molecular weight; for solvent; ** $\text{AAD}(\%) = (1/N) \sum_i |(X^{\text{exp}} - X^{\text{cal}})/X^{\text{exp}}| \times 100$; $X = V^l, P^s$

Table 2. Parameters of cross-association between polymer and solvent molecule

Systems	PC-SAFT		Remark	Chemical Theory
	$k^{B_1C_2}[-]$	$\varepsilon^{B_1C_2}/k[\text{K}]$		$-\Delta H^{\text{assoc}}/R[\text{K}]$
	0.054326	2553.98	This work	2566.4 : PVPh/PVAc blend [24] 2868.4 : Phenol/Ethyl Acetate [14]
	0.038831	2960.68	Previous work [16]	3522.5 : Phenol/Acetone [25]

로 정의하였고 용매의 경우는 $N_{G2} = 1$ 로 하였다. 이상과 같은 방법으로 추산된 회합 에너지 파라미터 $\varepsilon^{B_1C_2}/k$ 와 부피 파라미터 $k^{B_1C_2}$ 값은 Table 2와 같다. Table 2에는 전번의 논문[16]에서 PVPh와 ketone 용매분자간의 교차회합 파라미터를 기-액 평형 데이터를 이용하여 추산한 결과를 함께 수록하였다. 이 표에서 보면 본 연구의 에스테르 용매인 경우의 교차 회합 에너지는 ketone 용매의 경우보다 작은 값을 보이고 있으며, 회합 부피 파라미터는 ketone 용매보다 큰 값을 보이고 있다. 이와 같은 각 용매에 대한 교차회합 파라미터 값을 화학적 이론에 근거한 몇 개의 연구결과를 이용하여 고찰하여 보았다. Gupta 등[22] 및 Kontogeorgis 등[23]은 회합현상에 대한 SAFT 모델과 화학적 이론을 비교-검토하여 SAFT 모델에 의한 회합 에너지 파라미터 $\varepsilon^{A_1B_1}/k$ 는 화학적 회합이론에 의한 엔탈피 변화($-\Delta H^{\text{assoc}}/R$)와 정량적으로 비교가 가능하다는 근거를 제시한 바 있으므로, 혼합물에서 일어나는 성분이 다른 화학 분자간의 교차회합이 본 연구의 PVPh/Ethyl Acetate 용액과 유사성이 있다고 생각되는 몇 개의 혼합물에 대하여 회합에 동반되는 엔탈피 변화의 문헌자료를 검토하였다. Moskala 등[24]은 PVPh/PVAc의 브랜드에서 PVPh의 하이드록시 페닐기 중의 -OH와 PVAc의 에스테르기와 교차회합도를 FT-IR 분광법으로 측정하여 화학적 이론에 의한 엔탈피 변화($-\Delta H^{\text{assoc}}$)를 5.1 [kcal/mole]로 보고한 바 있다. 또한, Pimentel 등의 자료[14]에 의하면 Phenol/Ethyl Acetate 용액에서 페놀의 -OH기와 에스테르기 간의 교차 회합에 의한 엔탈피 변화는 5.7 [kcal/mole]이며, Widom 등[25]은 Phenol/Acetone 용액에서 FT-IR 분광법에 의하여 페놀의 -OH기와 ketone의 -C=O 기간의 교차회합에 동반되는 엔탈피 변화 값을 7.0 [kcal/mole]로 얻은 바 있다. 이와 같은 문헌적 자료를 $-\Delta H^{\text{assoc}}/R$ 값으로 환산하여 Table 2에 정리하였다. Table 2에서 보면 PVPh/PVAc 브랜드의 $-\Delta H^{\text{assoc}}/R$ 값은 본 연구에서 추산된 PVPh/Ethyl acetate 용액의 $\varepsilon^{B_1C_2}/k$ 값과 매우 근사함을 알 수 있다. 또한, Phenol/Ethyl Acetate 용액 및 Phenol/Acetone 용액의 $-\Delta H^{\text{assoc}}/R$ 값은 고분자 용액의 $\varepsilon^{B_1C_2}/k$ 값과 수치적으로 비교하기는 어려우나, Phenol/Ethyl Acetate 용액의 $-\Delta H^{\text{assoc}}/R$ 이 Phenol/Acetone 용액의 값보다 적은 것은 에

스테르기 중의 -C=O의 양성자 수용능력(proton-accepting power)이 acetone의 -C=O 보다 적기 때문에 기인되는 것임을 고려할 때, 고분자 용액에서도 같은 이유로 본 연구에서 추산된 PVPh/Ethyl Acetate 용액의 $\varepsilon^{B_1C_2}/k$ 값이 전번의 논문[16]에서 추산된 PVPh/Acetone의 값보다 적은 것으로 생각된다. SAFT 모델에서 회합에 동반되는 부피 파라미터($k^{A_1B_1}$)는 화학적 이론에 의한 엔트로피의 변화(ΔS^{assoc})와 정성적 관계는 있으나 정량적으로 직접 비교가 가능한 이론적 근거는 아직까지는 발표된 바 없으므로 본 연구에서는 회합에 동반되는 에너지 파라미터에 한하여 고찰하였으나, 상기와 같은 검토를 통하여 볼 때 본 연구에서 추산된 PVPh/Ethyl Acetate 용액계의 교차회합 파라미터는 어느 정도 타당한 값이라 생각된다.

4-4. 액-액 상평형의 계산

고분자 용액(또는 액체혼합물)에서 액-액 상분리가 일어나는 binodal 조건에서는 다음과 같은 상평형 관계를 만족하며

$$\Delta\mu_i'(P, T, x_i') = \Delta\mu_i''(P, T, x_i'') \quad \text{for } i = 1, 2 \quad (30)$$

일정 압력상태에서 위의 관계를 만족하는 binodal curve($T-x_i'-x_i''$)는 상분리 온도(흐림온도) curve를 의미한다. 또한, 액체용액의 준안정(metastable) 영역과 불안정(unstable) 영역과의 경계를 의미하는 spinodal 조건은 다음의 관계를 만족한다.

$$\left[\frac{\partial \Delta\mu_i'(P, T, \{x_i'\})}{\partial x_i'} \right]_{P, T} = \left[\frac{\partial \Delta\mu_i''(P, T, \{x_i''\})}{\partial x_i''} \right]_{P, T} = 0 \quad \text{for } i = 1 \text{ or } 2 \quad (31)$$

한편 상분리의 임계점에서는 아래와 같은 조건을 만족한다.

$$\left[\frac{\partial \Delta\mu_i(P, T, \{x_i\})}{\partial x_i} \right]_{T, P} = \left[\frac{\partial^2 \Delta\mu_i(P, T, \{x_i\})}{\partial x_i^2} \right]_{T, P} = 0 \quad \text{for } i = 1 \text{ or } 2 \quad (32)$$

본 연구에서는 앞서의 이론적 배경에서와 같은 PC-SAFT 상태 방정식으로부터 정의되는 chemical potential의 관계식을 이용하여 위의 (30)~(32)식의 액-액 상평형 관계를 계산하였다. 액-액 상평형 계산 방법은 Lee와 Danner[26]의 계산방법을 사용하였으며, 이 방법은 (30)식의 관계인 binodal 점과 (31)식을 만족하는 spinodal 점을 동시에 계산할 수 있는 장점이 있다. 본 연구에서는 PVPh/Ethyl Acetate 및 PVPh/Butyl Acetate 용액의 액-액 상평형 관계의 계산을 다음과 같은 두 가지 방법으로 수행하였다. 첫 번째 방법에서는 PVPh와 용매인 에스테르 분자간의 교차회합 파라미터를 앞서의 Table 2와 같이 FT-IR 스펙트럼 분석법에 의하여 추산된 교차회합 파라미터 값으로 사용하여 액-액 상평형을 계산하였다. FT-IR 스펙트럼 분석법에 의하여 추산된 교차회합 파라미터 값은 PVPh/Ethyl Acetate 용액의 낮은 온도(상분리 온도에 비하여) 범위에서 측정된 교차회합도로부터 추산된 값이므로, 이들 교차회합 파라미터 값이 높은 온도 범위에서 일어나는 액-액 상분리 현상에 적용가능 한지의 여부, 또 용매가 다른 PVPh/Butyl Acetate 용액에도 적용 가능 한지의 여부 등을 검토하고자 하였다. 두 번째 방법에서는 교차회합 파라미터를 미지변수로 가정하고 액-액 상평형 데이터를 만족 하는 교차회합 파라미터를 추산하는 방법으로 액-액 상평형을 계산하였다. 이 방법은 고분자 용액의 상평형 계산에서 교차회합 파라미터에 대한 별도의 자료가 없을 시 통상적으로 사용되는 상평형 계산 방법이며, 이 방법에 의하여 추산된 교차회합 파라미터 값을 FT-IR 스펙트럼 분석법으로 추산된 파라미터 값과 비교 검토하고자 하였다.

첫 번째 방법의 계산과정에서는 PVPh 및 ethyl acetate와 butyl acetate의 PC-SAFT 상태방정식 파라미터는 Table 1의 값을 사용하였고, PVPh와 용매인 에스테르 분자간의 교차회합 파라미터는 FT-IR 스펙트럼 분석법으로 추산된 Table 2의 값을 사용하였다. 이와 같은 방법의 경우는 (30)식의 액-액 상평형 관계의 미지변수는 (15)식의 상호작용 파라미터 k_{12} 한 개가 된다. 앞서의 실험 3-1에서 TOA법으로 측정된 Fig. 2의 상분리 데이터를 만족하는 k_{12} 값을 추산하였으며, 추산된 k_{12} 값의 조건에서 계산된 binodal curve 및 spinodal curve를 Fig. 7 및 Fig. 8에 도시하였다. Fig. 7은 PVPh/Ethyl Acetate 용액의 계산 결과이며, 계산된 binodal curve는 PVPh의 분자량(\bar{M}_w)이 6,912인 경우는 측정된 상분리 온도에 다소 벗어나는 경향을 보였으나 PVPh의 분자량이 14,378 및 24,267인 경우는 측정된 상분리 온도와 어느 정도 잘 일치하는 경향을 보였다. 또한, 추산된 상호작용 파라미터 k_{12} 값은 고분자의 분자량에 따라 증가하는 경향을 보였다. 한편, Fig. 8은 PVPh/Butyl Acetate 용액의 액-액 상평형 계산 결과이며, 계산된 binodal curve는 분자량이 각기 다른 고분자(PVPh) 3종류의 용액 모두 상분리 온도의 실험값과 어느 정도 잘 일치하는 경향을 보였다. 또한, 상호작용 파라미터 k_{12} 값은 앞서의 PVPh/Ethyl Acetate 용액에서와 같이 고분자의 분자량에 따라 증가하는 경향을 보였다.

두 번째 방법에 의한 액-액 상평형 계산에서는, 액-액 상평형 관계인 (30)식의 미지변수는 교차회합 파라미터($\epsilon^{B_1C_2}$ 및 $\kappa^{B_1C_2}$) 2개와 (15)식의 상호작용 파라미터 k_{12} 등 3개가 된다. 계산 수행과정에서는 PVPh의 하이드록시 페닐기의 -OH와 용매의 에스테르기의 -C=O와 교차회합파라미터는 용매에 따라서는 다른 값을 가질 수 있으나, 같은 용매의 PVPh 용액에서는 PVPh의 분자량에는 무관하게 일정한 값을 갖는다고 가정하였다. 이와 같은 가정에 의하여

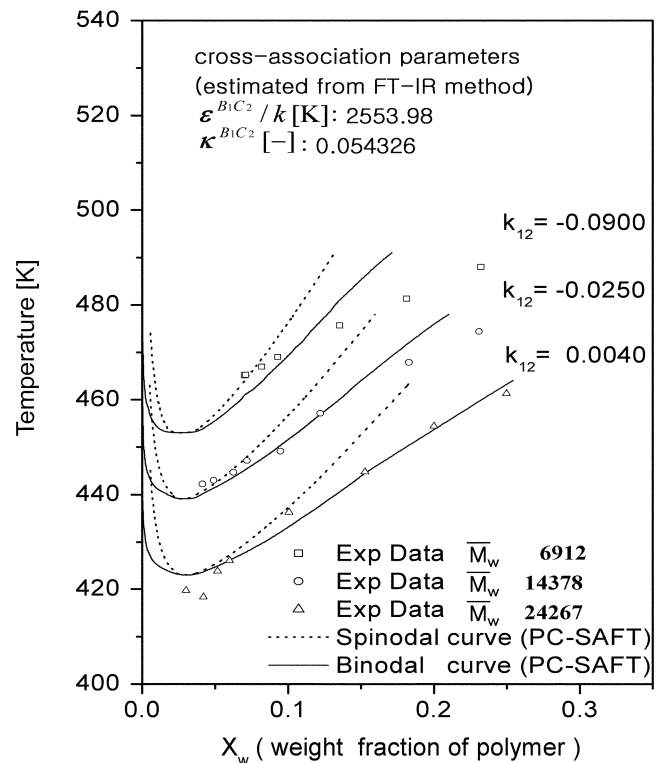


Fig. 7. Phase diagram for PVPh/Ethyl Acetate solutions.

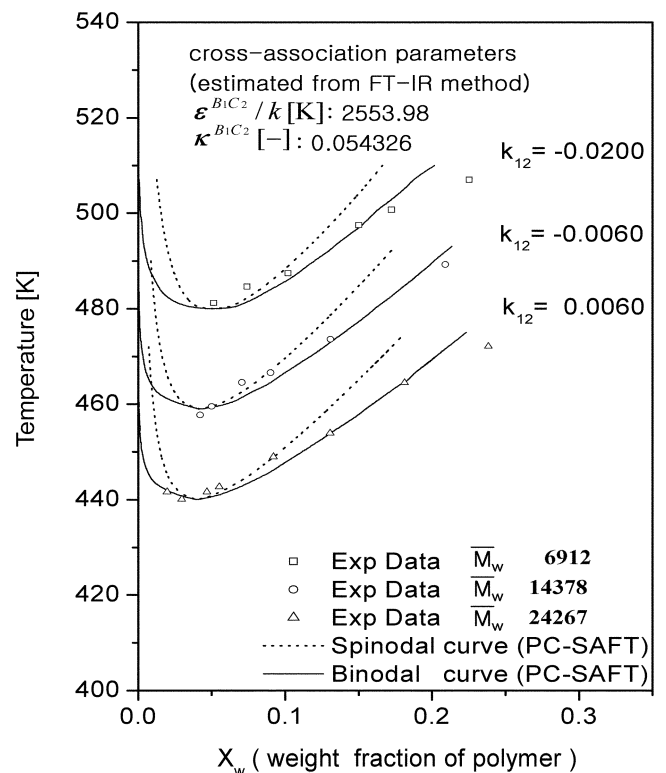


Fig. 8. Phase diagram for PVPh/Butyl Acetate solutions.

액-액 상평형을 계산한 결과를 Fig. 9 및 10에 수록하였다. Fig. 9는 PVPh/Ethyl Acetate 용액계의 계산 결과이며 추산된 교차회합

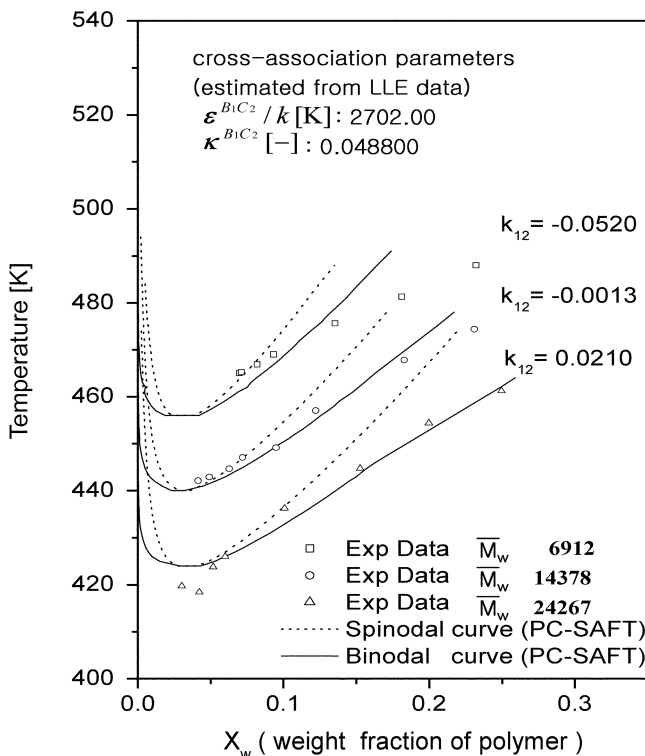


Fig. 9. Phase diagram for PVPh/Ethyl Acetate solutions.

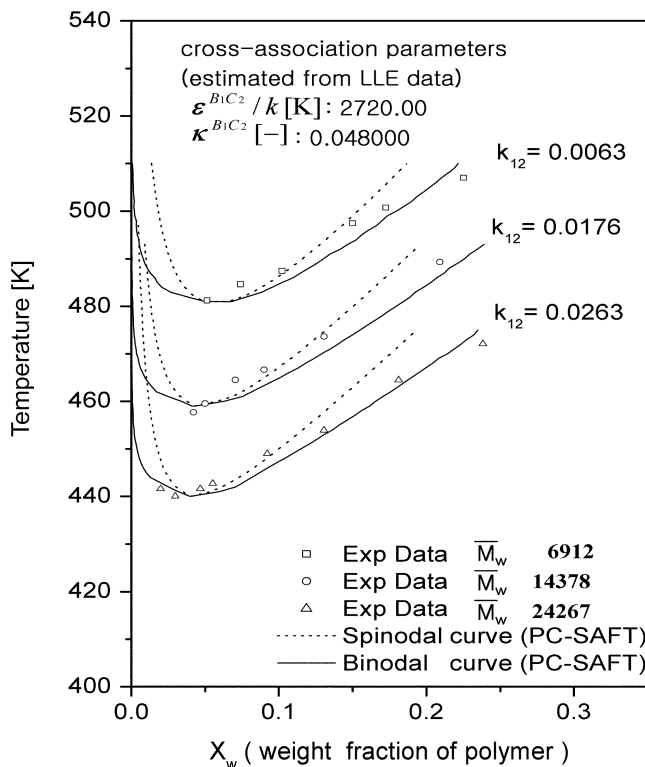


Fig. 10. Phase diagram for PVPh/Butyl Acetate solution.

파라미터 값은 $\epsilon^{B_1C_2}=2702.0$, $\kappa^{B_1C_2}=0.0488$ 이었고, 추산된 상호작용 파라미터 k_{12} 는 그림에서 볼 수 있듯이 PVPh의 분자량에 따라

증가하는 경향을 보였다. 계산된 binodal curve는 PVPh의 분자량이 6912인 경우는 첫 번째 계산방법의 계산결과(Fig. 7)와 같이 측정된 상분리 데이터에 다소 벗어나는 경향을 보였으나 분자량이 다른 PVPh의 경우는 상분리 실험 데이터와 어느 정도 근사하는 경향을 보였다. 한편, Fig. 10은 PVPh/Butyl Acetate 용액계의 계산 결과이며 추산된 교차회합 파라미터 값은 $\epsilon^{B_1C_2}/k=2720.0$, $\kappa^{B_1C_2}=0.0480$ 이었고 상호작용 파라미터 k_{12} 는 PVPh의 분자량에 따라 증가하는 경향을 보였으며, 또한 계산된 binodal curve는 분자량이 다른 3종류의 PVPh 용액 모두 상분리 실험 데이터와 근사하는 경향을 보였다. 이상과 같이 두 가지 방법으로 계산된 액-액 상평형 관계의 계산 결과를 비교하여 보면, 각 방법에 의한 binodal curve의 계산 값은 상분리 실험 데이터와의 근사성은 비슷한 경향을 보이고 있으나 두 번째 방법에 의하여 추산된 PVPh와 용매 분자간의 교차회합 파라미터 값은 FT-IR 스펙트럼 분석법에 의하여 추산된 값(Table 2참조)과는 수치적인 차이가 있다. 이러한 점을 고려하여 볼 때 교차회합 파라미터 값이 약 $\epsilon^{B_1C_2}/k=2554.0\sim 2720.0$ 및 $\kappa^{B_1C_2}=0.0543\sim 0.0480$ 인 범위에서는 교차회합 파라미터 값이 binodal curve의 계산 값에 미치는 영향이 매우 적은 것으로 추측된다. 또한, FT-IR 스펙트럼 분석법에 의하여 추산된 교차회합 파라미터 값이 두 번째 계산 방법에서 액-액 상평형 데이터를 이용하여 추산된 값과 차이를 보이는 것은, 교차회합 파라미터 중 회합에너지 파라미터 값의 차이(약 $\epsilon^{B_1C_2}/k=166$)를 회합 에너지 값으로 환산하면 약 $\Delta H^{assoc}=0.33$ kcal/mole인 점을 감안 할 때, FT-IR 스펙트럼 분석법의 실험적 오차 또는 상분리 데이터의 실험적 오차 등에 기인되는 수치적 차이로 추측된다.

이상과 같은 검토를 통하여 볼 때, 본 연구에서 FT-IR 스펙트럼의 분석에 의하여 추산된 PC-SAFT 상태방정식의 교차회합 파라미터 즉, PVPh의 하이드록시 페닐기의 -OH와 용매의 에스테르기의 -C=O와 교차회합 파라미터 값은 PVPh/Ethyl Acetate 및 PVPh/Butyl Acetate 용액의 액-액 상평형 계산에 사용 가능한 값이라 생각되며, 또한 본 연구에서는 문헌적 자료가 없어 용매가 ethyl acetate 및 butyl acetate 이외의 다른 에스테르 화합물인 경우는 검토하지 못하였으나 ethyl acetate 및 butyl acetate 이외의 다른 에스테르 화합물을 용매로 한 PVPh/Ester 용액의 액-액 상평형 계산에도 사용될 수 있을 것으로 기대된다.

한편 앞서의 액-액 상평형 계산 과정에서 추산되는 상호작용 파라미터 k_{12} ((15)식의 관계) 값은 고분자의 분자량에 따라 증가하는 경향을 보였으며, k_{12} 값에 대한 고분자 분자량(\bar{M}_w)의 의존성은 Chen 등[27]의 논문에서 아래와 같은 식으로 표현된 바 있다.

$$k_{12} = A^{(1)} + A^{(2)} \exp(A^{(3)} \bar{M}_w) \quad (33)$$

본 논문에서는 액-액 상평형계산 방법 첫 번째 방법에 의하여 추산된 k_{12} (Fig. 7 및 8) 값에 대한 고분자 분자량의 의존성만 기술하면, PVPh/Ethyl Acetate 용액의 경우는 위 식의 상수 값이 $A^{(1)}=0.0153$, $A^{(2)}=-0.2562$, $A^{(3)}=-1.2867 \times 10^{-4}$ 이었으며, PVPh/Butyl Acetate 용액에서는 상수 값이 $A^{(1)}=0.0245$, $A^{(2)}=-0.0631$, $A^{(3)}=-5.0671 \times 10^{-5}$ 이었다. 또한, 액-액 상평형 계산 과정에서는 (32)식의 조건을 만족하는 상분리 임계온도 즉, LCST 값을 계산할 수 있으며 상평형 계산 방법(첫 번째 및 두 번째 방법)에 따른 계산 값의 차이는 미미하였다. 첫 번째 방법에 의한 계산 값만 기술하면, PVPh/Ethyl

Acetate 용액의 경우에는 PVPPh의 분자량이 6912 경우 452.2 K, 14378인 경우는 439.3 K, 24267인 경우는 423.1 K 이었고, PVPPh/Butyl Acetate 용액에서는 PVPPh의 분자량이 6912인 경우 479.5 K, 14378인 경우 458.9 K, 24267인 경우 440.0 K 이었으며, PVPPh/Ethyl Acetate 용액의 임계온도가 PVPPh/Butyl Acetate 용액에 비하여 약 17~27 K 정도 낮은 경향을 보였다.

5. 결 론

본 연구에서는 고분자 용액에서의 고분자와 용매분자간의 교차 회합 현상에 관심을 갖고 PVPPh/Ethyl Acetate 및 PVPPh/Butyl Acetate 용액의 액-액 상분리 현상을 PC-SAFT 상태방정식을 이용한 액-액 상평형 관계로 고찰하여 보았다. TOA법으로 측정된 PVPPh/Ethyl Acetate 및 PVPPh/Butyl Acetate 용액의 상분리 거동은 두 용액계 모두 LCST 형태를 나타내었으며 이러한 LCST 형태의 상분리 거동은 PVPPh와 용매 분자간의 교차회합에 의한 것으로 추측된다. 측정된 상분리 온도(즉 흐림온도)는 고분자의 분자량이 증가됨에 따라 감소하였으며 용매의 분자량에 의한 영향으로는 용매의 분자량이 적은 PVPPh/Ethyl Acetate 용액의 상분리 온도가 PVPPh/Butyl Acetate 용액의 경우보다 낮은 경향을 보였다. 이러한 경향들은 용매와 고분자간의 크기의 비대칭성이 클수록 용매에 대한 고분자의 용해성이 저하되어 기인되는 경향으로 생각된다. 한편, PVPPh/Ethyl Acetate 용액에서 PVPPh의 하이드록시 페닐기 중의 -OH기와 용매의 에스테르기 중의 -C=O기와의 교차 회합도를 FT-IR 스펙트럼 분석법으로 측정하였으며, 측정된 교차회합도로부터 PC-SAFT 상태방정식의 교차회합 파라미터를 추산하였다. 추산된 교차회합 파라미터를 이용하여 PVPPh/Ethyl Acetate 및 PVPPh/Butyl Acetate 용액의 액-액 상평형을 계산하였으며 계산된 binodal curve는 상분리 실험에서 측정된 상분리 온도와 어느 정도 잘 일치하는 경향을 보였다. 본 연구에서 FT-IR 스펙트럼 분석법에 의하여 추산된 PC-SAFT 상태방정식의 교차회합 파라미터 값은 PVPPh/Ethyl Acetate 및 PVPPh/Butyl Acetate 용액의 액-액 상평형 계산에 사용 가능한 값이라 생각되며, 또한 용매가 ethyl acetate 및 butyl acetate 이외의 에스테르 화합물인 PVPPh/Ester 용액 계에도 적용가능 할 것으로 기대된다.

사용기호

AAD(%) : average of absolute deviation

a_{0i} - a_{2i} : PC-SAFT universal dispersion constants

b_{0i} - b_{2i} : PC-SAFT universal dispersion constants

$$C_1 : \left[1 + \frac{8\eta - 2\eta^2}{(1-\eta)^4} + (1-\bar{m}) \frac{20\eta - 27\eta^2 + 12\eta^3 - 2\eta^4}{[(1-\eta)(2-\eta)]^2} \right]^{-1}$$

$$C_2 : -C_1^2 \left[\frac{\bar{m} - 4\eta^2 + 20\eta + 8}{(1-\eta)^5} + (1-\bar{m}) \frac{2\eta^3 + 12\eta^2 - 48\eta + 40}{[(1-\eta)(2-\eta)]^3} \right]$$

C_s : mole concentration of ethyl acetate in the mixed solvent [mole/liter]

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

$$\frac{1}{(1-\zeta_3)} + \left(\frac{d_{ii}d_{jj}}{d_{ii}+d_{jj}} \right) \frac{3\zeta_2}{(1-\zeta_3)^2} + \left(\frac{d_{ii}d_{jj}}{d_{ii}+d_{jj}} \right)^2 \frac{2\zeta_2^2}{(1-\zeta_3)^3}$$

H : enthalpy

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} : $\sum x_i m_i$

\bar{M}_w : weight-average molecular weight of polymer

N_{Gi} : number of functional group on chemical component i

$(n_{C=O})_{total}$: total number of ester molecule

$(n_{C=O})_{hydrogen}$: number of ester molecule hydrogen bonded with PVPPh

$(n_{C=O})_{non-hydrogen}$: number of ester molecule non-hydrogen bonded

R : gas constant

S : entropy

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

그리스문자

Γ : extents of cross-association

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

$\epsilon^{A,B}/k$: 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

k^{A,B_j} : volume parameter of association between association site A on chemical species i and B site on chemical species j

μ_i : chemical potential of chemical component i

ρ : total number density of molecules

σ_{ii} : segment diameter of chemical component i

위첨자

chain : chain term

disp : dispersion term

hc : hard chain term

hs : hard sphere term

assoc : association term

아래첨자

i, j : chemical component i, j

1, 2 : polymer, solvent

참고문헌

1. Olabisi, O., Robenson, L. M. and Shaw, M. T., "Polymer-Polymer Miscibility," Academic Press, New York(1979).

2. Van Dijk, M. A. and Wakker, A., "Concepts of Polymer Thermodynamics," Technomic, Lancaster(1997).
3. Sandler, S. I., "Models for Thermodynamic and Phase Equilibria Calculations," Marcel Dekker, Inc., New York(1994).
4. Lacombe, R. H. and Sanchez, I. C., "Statistical Thermodynamics of Fluid Mixtures," *J. of Phys. Chem.*, **80**(23), 2568-2580(1976).
5. Huang, S. H. and Radosz, M., "Equation of State for Small, Large, Polydisperse, and Associating," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **29**(11), 2284-2294(1990).
6. 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).
7. 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).
8. 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).
9. 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).
10. 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).
11. 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).
12. Wolbach, J. P. and Sandler, S. I., "Thermodynamics of Hydrogen Bonding from Molecular Orbital Theory: 2. Organics," *AIChE J.*, **43**(6), 1597-1604(1997).
13. Wolbach, J. P. and Sandler, S. I., "Using Molecular Orbital Calculations to Describe the Phase Behavior of Hydrogen-Bonding Fluids," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**(10), 4041-4051(1997).
14. Pimentel, G. C. and McClellan, A. L., "The Hydrogen Bond," Freeman Co., San Francisco(1960).
15. Reilly, J. T., Walsh, J. M., Greenfield, M. L. and Donohue, M. D., "Analysis of FT-IR Spectroscopic Data: the Voigt Profile," *Spectrochimica Acta*, **48A**(10), 1459-1479(1992).
16. Kim, M. K. and Kim, K.-C., "Phase Equilibria of the Poly(4-vinylphenol)/ketone Solutions," *Korean Chem. Eng. Res.*, **43**(5), 579-587(2005).
17. 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).
18. Gross, J. and Sadowski, G., "Application of Perturbation Theory to a Hard-Chain Reference Fluid: An Equation of State for Square-Well Chains," *Fluid Phase Equilibria*, **168**, 183-199(2000).
19. Walsh, J. M., Greenfield, M. L., Ikononou, G. D. and Donohue, M. D., "Hydrogen-Bonding Competition in Entrainer Cosolvent Mixtures," *Chem. Eng. Comm.*, **86**, 125-144(1989).
20. Walsh, J. M., Greenfield, M. L., Ikononou, G. D. and Donohue, M. D., "An FTIR Spectroscopic Study of Hydrogen-Bonding Competition in Entrainer-Cosolvent Mixtures," *International J. of Thermophysics*, **11**(1), 119-132(1990).
21. Daubert, T. E., Danner, R. P., Sibul, H. M. and Stebbins, C. C., "Physical and Thermodynamic Properties of Pure Chemical Data Compilation," Taylor & Francis, Washington, DC(1989).
22. Gupta, R. B. and Johnston, K. P., "Lattice Fluid Hydrogen Bonding Model with a Local segment Density," *Fluid Phase Equilibria*, **99**, 135-151(1994).
23. Kontogeorgis, G. M., Voutsas, E. C., Yakoumis, I. V. and Tassios, D. P., "An Equation of State for Associating Fluids," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**(11), 4310-4318(1996).
24. 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).
25. Widom, J. M., Philippe, R. J. and Hobbs, M. E., "A Study of the Association of Phenol with several Ketones by Infrared Absorption Measurements," *J. of Amer. Chem. Soc.*, **79**(6), 1383-1386(1957).
26. 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).
27. 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).