Journal of the Korean Chemical Society 2005, Vol. 49, No. 2 Printed in the Republic of Korea

# 고분자용액의 부분 섞임성에 대한 셀이론과 격자유체이론의 비교

**정 해 영\*** 덕성여자대학교 화학과 (2004. 11. 10 접수)

## Comparison of a Cell Theory with a Lattice Fluid Theory for Partial Miscibility of a Polymer Solution

Hae-Young Jung\*

Department of Chemistry, DukSung Women's University Seoul 132-714, Korea (Received November 10, 2004)

**요 약.** 고분자액체에 대한 이론들은 많은 경우 셀, hole, free volume 또는 격자 등의 개념에 근거를 두고 있다. 여기에 van der Waals 포텐셜이나 Lennard-Jones 6-12 포텐셜 또는 이를 개선한 형태의 포텐셜을 보통 사용하고 있다. Flory의 상태방정식 이론, Sanchez와 Lacombe의 격자유체이론, Dee와 Walsch의 셀이론 등이 성공적인 이론으로 알려져 있다. 본 연구에서는 Dee와 Walsch의 셀이론, Mie(p,6) 포텐셜을 사용하여 개선한 셀이론, 격자유체이론, Lennard-Jones 6-12 포텐셜을 사용하여 개선한 연속격자유체이론을 이용하여 LCST 현상을 보이는 PS+PVME[(polystyrene)+poly(vinyl methyl ether)] 혼합물의 부분 섞임성을 계산하여 실험값과 비교 하여 보았다. 그 결과 개선된 셀이론이 가장 좋은 결과를 보여주었다.

주제어: 고분자, 부분 섞임성

**ABSTRACT.** Many theories for polymeric liquids are based on the concepts of cell, hole, free volume or lattice etc. In the theories, van der Waals potential, Lennard-Jones 6-12 potential and their modified potentials are commonly used. An equation of state theory of Flory & his coworkers, a cell theory of Dee & Walsch and a lattice fluid theory of Sanchez & Lacombe are known to be successful for polymeric liquids. In this work, the cell theory, its modified theory using Mie (p,6) potential, the lattice fluid theroy and its modified theory using Lennard-Jones 6-12 potential were used to calculate the partial miscibility of PS+PVME[(polystyrene)+poly(vinyl methyl ether)] system showing LCST (lower critical solution temperature) and the calculated values were compared with the experimental values. The result showed that the modified cell theory gave the best agreement with the experimental values among the theories.

Keywords: Polymer, Partial miscibility

## 서 론

고분자액체의 열역학적인 성질을 설명하기 위하여 많은 연구가 진행되어 오고 있다. 고분자에 대한 이 론들은 셀, hole, free volume 또는 격자의 개념들을 많이 사용하고 있다. 이러한 이론으로서 고분자액체 및 혼합물을 설명하는데 가장 성공적인 이론의 하나 로 고분자 사슬의 chain flexiblity 와 free volume의 개 념을 도입한 Flory<sup>1.3</sup>의 상태방정식이론과 고분자사슬 이 불연속적인 격자에 위치함을 가정한 Sanchez와 Lacombe<sup>4.6</sup>의 격자유체이론(Lattice Fluid Theory)을 들 수 있다. 이 이론들은 고분자 혼합물에서 흔히 나타 나는 LCST(lower critical solution temperature) 현상등 을 설명하는 등 성공적인 것으로 평가받고 있다. 여 기에 Dee와 Walsch는<sup>7</sup> Flory의 이론에 셀의 개념과 Lennard-Jones 6-12 포텐셜을 도입하여 새로운 상태방 정식을 만든 바 있는데 Flory의 이론보다 정량적으로 개선된 결과를 보여주고 있다. 본 연구자는<sup>8</sup> 격자유 체이론에서의 불연속적인 격자를 고전적으로 연속적 이라고 볼 수 있을 정도의 아주 미세한 격자로 확장 한 연속격자유체이론을 제시하여 기존의 격자유체이 론에 van der Waals 포텐셜, Lennard-Jones 6-12 포텐 셜 등 임의 포텐셜을 사용할 수 있음을 보인 바 있다.

본 연구자는<sup>9</sup> 연속격자유체이론과 셀이론에 Mie(p,6) 포텐셜을 적용하여 고분자액체에서 반발포텐셜항에 서의 지수 p에 따른 포텐셜 변화가 PVT 계산값에 어 떠한 영향을 미치는지 연구한 바 연속격자유체이론 의 경우는 Lennard-Jones 6-12 포텐셜, 셀이론의 경우 는 Mie(p=16,6) 포텐셜이 가장 좋은 결과를 보여 주 었다. 본 연구에서는 이 결과를 혼합물에 확장 적용시 켜 보았다. 즉, Mie(p=16,6) 포텐셜을 사용한 개선된 셀이론,<sup>9</sup> Sanchez와 Lacombe의 격자유체이론, Lennard-Jones 6-12 포텐셜을 사용한 개선된 연속격자유체이 론<sup>8</sup>을 이용하여 LCST 현상을 보이는 PS+PVME 혼합 물의 부분 섞임성을 계산하여 Dee와 Walsch의 셀이론 에 의한 계산값,<sup>10</sup> 실험값과 비교하여 보았다.

#### 셀 이론

Flory와 공동연구자들은<sup>13</sup> 고분자 사슬의 chain flexibility 와 free volume의 개념을 도입하고 van der Waals 포 텐셜을 적용하여 *N*개의 *r*-mer (*r*은 매우 큼)로 구성된 고분자액체에 대하여 다음과 같은 분배함수를 제안 하였다.

$$Z = const \cdot (v^*)^{crN} (\tilde{v}^{1/3} - 1)^{3crN} \exp\left(\frac{-E_0}{kT}\right)$$
(1)

식 (1)에서 Ec는 평균 intermolecular 에너지이며 다음과 같이 표시된다.

$$-E_0 = \frac{rNs}{2}\varepsilon\psi(\tilde{v}) \tag{2}$$

식 (2)에서  $\epsilon$ 은 단량체간 상호작용에너지 변수,  $\psi(\tilde{v}) =$  환산 포텐셜로 van der Waals 포텐셜  $-\frac{1}{\delta}$ , s는 한 단량 체에 대한 최근린 단량체의 수(the number of intermolecular contact sites per mer) 이다. 식 (1)의 나머지 변수들은

2005, Vol. 49, No. 2

인용문헌<sup>11</sup>에서와 같은 의미를 갖는다. 식 (1), (2)로부터 다음 식이 나온다.

$$Z = const \cdot (v^*)^{crN} (\tilde{v}^{1/3} - 1)^{3crN} \exp\left(\frac{crN}{\tilde{v}\tilde{T}}\right)$$
(3)

식 (3)으로부터 다음의 상태방정식이 얻어진다.

$$\frac{\tilde{P}\tilde{v}}{\tilde{T}} = \frac{\tilde{v}^{1/3}}{\tilde{v}^{1/3} - 1} - \frac{1}{\tilde{T}\tilde{v}}$$
(4)

Dee와 Walsch는<sup>7</sup> 면심입방격자점에 위치한 셀의 개념 을 도입하고 van der Waals 포텐셜 대신 Lennard-Jones 6-12 포텐셜을 적용하여 식 (3)을 개선한 다음의 분배함 수를 제안하였다.

$$Z = const \cdot (v^*)^{crN} (\tilde{v}^{1/3} - \gamma)^{3crN} \exp\left[\frac{crN}{\tilde{T}}\right] \psi(\tilde{v})$$
  
;  $\gamma = 0.8908987$  (5)

식 (5)에서

$$\psi(\tilde{v}) = -\frac{1}{2} \left( \frac{1.011}{\tilde{v}^4} - \frac{2.409}{\tilde{v}^2} \right) \tag{6}$$

식 (6) 우변의 인수 -1/2는 -1로 하여도 무방하나, 단 이 경우 다음 식 (7) 우변 마지막항의 인수 2를 4로 고쳐 써야 한다.

식 (5), (6)으로부터 다음과 같은 상태방정식이 나온다.

$$\frac{\tilde{P}\tilde{v}}{\tilde{T}} = \frac{\tilde{v}^{1/3}}{\tilde{v}^{1/3} - \gamma} - \frac{2}{\tilde{T}} \left( \frac{1.2045}{\tilde{v}^2} - \frac{1.011}{\tilde{v}^4} \right)$$
(7)

식 (5)의 Z를 혼합물에 적용하면 다음과 같다.10

$$Z = const \cdot Z_{comb}(v^*)^{crN} (\tilde{v}^{1/3} - \gamma)^{3crN} \exp\left[\frac{crN}{\tilde{T}} \psi(\tilde{v})\right]$$
(8)

식 (8)에서 Z<sub>comb</sub>는 Flory-Huggins의 combinatorial entropy 로 이성분계의 경우 다음과 같이 표시된다.

$$\ln Z_{comb} = N_1 \ln \phi_1 + N_2 \ln \phi_2 \tag{9}$$

그리고,

$$-E_0 = rNv^*P^*\psi(\tilde{v}) \tag{10}$$

식 (10)에서 P'는 혼합물에서의 평균값으로 다음과 같다.

$$P^{*} = \phi_{1}P_{1}^{*} + \phi_{2}P_{2}^{*} - \phi_{1}\theta_{2}X_{12}$$
  
;  $\theta_{1} = \phi_{1}/(\phi_{1} + \phi_{1}s_{2}/s_{1}), \ \theta_{2} = \theta_{1} - 1$  (11)

식 (5-11)에 나오는 변수들은 인용문헌<sup>16</sup>에서와 같은 의 미를 갖고 있다.

식 (8)로부터 다음과 같이 화학포텐셜이 계산된다.

$$\frac{\Delta \mu_1}{kT} = \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial N_1}\right)_{T, V, N_2} - \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial N_1}\right)_{T, V, N_2 = 0}$$
$$= \ln \phi_1 + \left(1 - \frac{r_1}{r_2}\right) \phi_2 + \frac{P_1^* V_1^*}{RT} \left[-3 \tilde{T}_1 \ln \left(\frac{\tilde{\nu}^{1/3} - \gamma}{\tilde{\nu}_1^{1/3} - \gamma}\right)\right]$$
$$+ P_1(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_1) - \psi(\tilde{\nu}) + \psi(\tilde{\nu}_1) + \frac{V_1^*}{RT} X_{12} \theta_2^2 \psi(\tilde{\nu}) \quad (12)$$

성분-2에 대해서도 식 (12)과 유사하게  $\frac{\Delta \mu_2}{kT}$ 가 표 시된다.

이성분계에서 spinodal은 열역학적으로 다음과 같 이 표시된다.<sup>12</sup>

$$\frac{d}{d\phi_2} \left( \frac{\Delta \mu_1}{kT} \right) = 0 \tag{13}$$

binodal은 다음과 같이 표시된다.12

$$\Delta \mu_1^I(\phi_1) = \Delta \mu_1^{II}(\phi_1')$$
  
$$\Delta \mu_2^I(\phi_1) = \Delta \mu_2^{II}(\phi_1')$$
(14)

식 (14)에서 I, II는 두 상을 나타내며 ∳₁, ∳₁는 각 상에 서 성분-1의 조성을 뜻한다.

식 (12),(13)으로부터 셀이론에 대한 spinodal은 다 음과 같이 표시된다.

$$-\frac{1}{\phi_{1}} + \left(1 - \frac{r_{1}}{r_{2}}\right) + \frac{d\tilde{\nu}}{d\phi_{2}} \frac{P_{1}^{*}V_{1}^{*}}{RT}$$

$$\left[-\frac{\tilde{T}_{1}\tilde{\rho}}{1 - \tilde{\rho}^{1/3}\gamma} + \tilde{P}_{1} - \psi'(\tilde{\nu}) + \frac{X_{12}}{P_{1}^{*}} \theta_{2}^{2}\psi'(\tilde{\nu})\right]$$

$$+ 2\frac{P_{1}^{*}V_{1}^{*}X_{12}}{RT} \frac{\psi'(\tilde{\nu})}{\rho_{1}^{*}} \frac{\phi_{1}\theta_{2}^{2}}{\phi_{1}\phi_{2}} = 0 \qquad (15)$$

본 연구에서는 식 (11)의 *s*<sub>2</sub>/*s*<sub>1</sub>을 간단하게 1로 놓았다. 즉, θ,=φ,인 셈이다.

식 (15)의 변수들은 인용문헌<sup>10</sup>에서와 같은 의미를 가지고 있다.

본 연구에서는 식 (15)에 다음 식 (16)의 Mie(p,6) 포 텐셜을 적용하였다.

$$u(d) = \varepsilon f_p \left[ \left( \frac{\sigma}{d} \right)^p - \left( \frac{\sigma}{d} \right)^6 \right]$$
(16)

식 (16)의 변수들은 인용문헌<sup>®</sup>에서와 같은 의미를 가지고 있다.

식 (16)의 Mie-포텐셜에 면심입방격자로 분포하는 셀의 개념을 적용하면 ψ(ν)는 다음과 같이 표시된다.<sup>9</sup>

$$\psi(\tilde{v}) = -\frac{1}{2} \left( \frac{12}{p} \frac{B_p}{\tilde{v}^{p/3}} - \frac{2A_p}{\tilde{v}^2} \right)$$
(17)

식 (17) 우변 인수 -1/2를 -1로 하여도 무방하다. Lennard-Jones 6-12 포텐셜은 *p*가 12인 경우이다. 식 (17)의 *A<sub>p</sub>*, *B<sub>p</sub>*는 다음과 같다.

$$A_p = \frac{C_6}{24p-6} \qquad (18)$$
$$B_p = \frac{C_p}{24p-6}$$

식 (18)의 C<sub>p</sub>는 인용문헌<sup>13</sup>의 Table 13.9-2에서 셀이 면 심입방격자로 분포할때의 값이다.

식 (5), (17)으로부터 다음의 상태방정식이 얻어진다.

$$\frac{\tilde{P}\tilde{v}}{\tilde{T}} = \frac{\tilde{v}^{p/3}}{\tilde{v}^{p/3} - \gamma} - \frac{2}{\tilde{T}} \left( \frac{A_p}{\tilde{v}^2} - \frac{B_p}{\tilde{v}^{p/3}} \right)$$
(19)

즉, Dee와 Walsch의 셀이론 식 (7)은 식 (19)에서 p=12인 경우이다.

본 연구자<sup>9</sup>는 식 (19)를 이용하여 고분자액체의 PVT 를 계산해본 결과 p=16일때가 최적값임을 보여준 바 있다. 본 연구에서 PS+PVME에 대한 부분 섞임성을 계산할 때 Mie(p=16,6)을 사용하였다.

#### 격자유체이론

Sanchez와 Lacombe은<sup>4</sup> N개의 r-mer (r은 매우 큼) 로 구성된 고분자에 불연속적인 격자(격자점 하나에 단량체 한 개가 위치)의 개념을 도입하여 다음과 같 은 Gibbs에너지를 제안하였다.

$$\frac{G}{rN\varepsilon^*} \equiv \tilde{G} = -\tilde{\rho} + \tilde{P}\tilde{\nu} + \tilde{T}\left[ (\tilde{\nu} - 1)\ln(1 - \tilde{\rho}) + \frac{1}{r}\ln\frac{\tilde{\rho}}{\omega} \right]$$
(20)

식 (20)로부터 다음의 상태방정식이 얻어진다. 단, 식 (20)에서 r은 매우 큼을 가정한다.

$$\rho^{2} + \tilde{P} + \tilde{T}[\ln(1-\rho) + \rho] = 0$$
 (21)

2성분계 혼합물의 경우는

Journal of the Korean Chemical Society

$$\tilde{G} = \tilde{\rho} + \tilde{P}\tilde{v} + \tilde{T}\left[(\tilde{v}-1)\ln(1-\tilde{\rho}) + \frac{1}{r}\ln\tilde{\rho}\frac{\phi_1}{r_1}\ln\frac{\phi_1}{\omega_1} + \frac{\phi_2}{r_2}\ln\frac{\phi_2}{\omega_2}\right]$$
  
;  $\tilde{v} = v/v^*, \ v^* = v_1^*\phi_1 + v_2^*\phi_1$  (22)

식 (20-22)에서의 변수들은 인용문헌<sup>5</sup>에서와 같은 의미를 가지고 있다.

본 연구자는<sup>8</sup> 불연속인 격자를 고전적으로 연속적 이라고 볼 수 있을 정도로 매우 미세한 격자(단량체 한 개가 무수히 많은 격자점을 차지) 로까지 사용할 수 있게 확장한 연속격자유체이론을 제시한 바 있다. 연속격자유체이론의 관점에서 보면 식 (20),(22)는 환 산 포텐셜 ψ(ρ)에 van der Waals 포텐셜 -ρ을 적용 한 경우와 같으며, 식 (22)를 연속격자유체이론의 관 점에서 본다면 다음과 같이 써진다.

$$G = \psi \tilde{\rho} + \tilde{P} \tilde{v} + \tilde{T} \Big[ (\tilde{v} - 1) \ln(1 - \rho) + \frac{1}{r} \ln \tilde{\rho} + \frac{\phi_1}{r_1} \ln \frac{\phi_1}{\omega_1} + \frac{\phi_2}{r_2} \ln \frac{\phi_2}{\omega_2} \Big] ; \psi \tilde{\rho} = 1.01099 \tilde{\rho}^4 - 2.4090 \tilde{\rho}^2, \ \frac{1}{R} = \frac{\phi_1}{r_1} + \frac{\phi_2}{r_2}$$
(23)

식 (23)으로부터 다음의 상태방정식이 얻어진다. 단, 식 (23)에서 *r*<sub>1</sub>, *r*<sub>2</sub>, *r*은 매우 큼을 가정한다.

 $4(1.2045\tilde{\rho}^{3} - 1.01099\tilde{\rho}^{5}) + \tilde{P} + \tilde{T}[\ln(1-\tilde{\rho}) + \tilde{\rho}] = 0$ (24)

식 (23)로부터 성분-1의 화학포텐셜은 다음과 같이 표시된다.

$$\frac{\mu_1}{kT} = \left[\frac{\partial G}{\partial N_1}\right]_{T,P,N_2}$$
$$= r_1^0 \psi(\tilde{\nu}) \left[\frac{\varepsilon^*}{kT} + \phi_2^0 \frac{d}{d\phi_1^0} \left(\frac{\varepsilon^*}{kT}\right)\right] + r_1^0 \frac{\tilde{p}_1 \tilde{\nu}}{\tilde{T}_1}$$
$$+ \left[r_1^0 (\tilde{\nu} - 1) \ln(1 - \tilde{\rho}) + \ln\tilde{\rho} + \ln\frac{\phi_1}{\omega_1} + \left(1 - \frac{r_1}{r_2}\right) \phi_2\right] (25)$$

식 (25)에서

$$\varepsilon = \varepsilon_{11}\phi_1^2 + \varepsilon_{22}\phi_2^2 + 2\zeta\sqrt{\varepsilon_{11}\varepsilon_{22}}$$
(26)

식 (25),(26)에 나타나는 변수들은 인용문헌<sup>5</sup>에서와 같은 의미를 가지고 있다.

성분-2에 대한 화학포텐셜도 식 (25)와 유사하게 표 시된다.

식 (13), (25)로부터 spinodal은 다음과 같이 표시된다.

2005, Vol. 49, No. 2

$$\frac{1}{\phi_1^0 \phi_2^0} \left( \frac{\phi_2^2}{r_1^0 \phi_2^0} + \frac{\phi_1^2}{r_2^0 \phi_2^0} \right) + \psi(\tilde{v}) \frac{d_2}{d\phi_1^{02}} \left( \frac{1}{\tilde{T}} \right) + \frac{d\tilde{v}}{d\phi_1^0} \left[ \left( -\frac{1}{r_1^0} + \frac{1}{r_2^0} \right) \tilde{\rho} + \frac{\tilde{P}_1 - \tilde{P}_2}{\tilde{T}} + \psi(\tilde{v}) \frac{d}{d\phi_1^0} \left( \frac{1}{\tilde{T}} \right) \right] = 0 \quad (27)$$

그런데, 혼합전후 r<sub>1</sub>, r<sub>2</sub>의 변화가 없을 경우에는 즉 r<sub>i</sub><sup>0</sup>=r<sub>i</sub> 일 경우 식 (27)은 다음과 같이 표시된다.

$$\frac{1}{r_1\phi_1} + \frac{1}{r_2\phi_2} + \psi(\tilde{v})\frac{d^2}{d\phi_1^2} \left(\frac{1}{\tilde{T}}\right) + \frac{d\tilde{v}}{d\phi_1} \left[ \left( -\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \tilde{\rho} + \frac{\tilde{P}_1 - \tilde{P}_2}{\tilde{T}} + \psi(\tilde{v})\frac{d}{d\phi_1} \left(\frac{1}{\tilde{T}}\right) \right] = 0 \quad (28)$$

#### 계산 결과

본 연구에서는 Mie(p=16,6) 포텐셜을 사용하여 개 선한 셀이론, 격자유체이론, Lennard-Jones 6-12 포텐 셜을 사용한 연속격자유체이론을 이용하여 LCST 현 상을 보이는 PS+PVME 혼합물의 부분 섞임성을 계 산하여 Dee와 Walsch의 셀이론에 의한 계산값<sup>10</sup>, 실 험값과 비교하여 보았다.

PS, PVME에 대한 매개변수 *P*<sup>\*</sup>, *v*<sup>\*</sup>, *T*<sup>\*</sup>는 PVT 실 험값에 fitting하여 비부피*v*에 대한 근평균제곱 부피오 차 식 (29)를 최소화시키는 값으로 결정하였다.

부피오치 = 
$$\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N_{data}} (v_{  $\mathbb{N} \to \mathbb{K}} - v_{ \oplus \overline{\mathbb{R}}, \mathbb{K}})^2}{N_{data}}}$  (29)$$

Table 1. Parameters of equation (19) for the cell theory using Mie (p=16,6)

Material	T* [K]	<i>P</i> * [bar]	v* [cm <sup>3</sup> /g]
PS	4608	5511	0.8994
PVME	3803	4991	0.8829

Table 2. Parameters of equation (21) for the lattice fluid theory

Material	<i>T</i> *[K]	$P^*$ [bar]	$v^{*}$ [cm <sup>3</sup> /g]
PS	761.0	4063	0.9196
PVME	666.3	4467	0.9202

*Table* 3. Parameters of equation (24) for the continuous lattice fluid theory

Material	<i>T</i> *[K]	$P^*$ [bar]	$v^{*}$ [cm <sup>3</sup> /g]
PS	376.3	2633	0.8508
PVME	295.5	2616	0.8243

185



Fig. 1. The experimental phase diagram<sup>10</sup> (a) PVME M.W. (molecular weight): 95 Kg/mol, (b) PS M.W.: 106 Kg/mol

PVT 실험값으로는 인용문헌<sup>10</sup>의 *P*<sup>\*</sup>, *v*<sup>\*</sup>, *T*값과 식 (7)로 계산한 값을 사용하였다. 이렇게 하여 결정된 매개변수들을 *Table* 1~3에 수록하였다.

Fig. 1은 PS+PVME계의 부분 섞임성을 나타내는 실 험값<sup>10</sup> 상도이다. Fig. 2~5은 각 이론을 이용하여 계 산한 spinodal과 binodal이다. Fig. 2~5에서 보는 바와 같이 셀이론은 격자유체이론에 비해 상당히 좋은 결 과를 보여 주고 있으며, Fig. 2와 Fig. 3에서 보는 바 와 같이 Lennard-Jones 6-12 포텐셜을 사용한 Dee와 Walsch의 셀이론보다 Mie(p=16,6) 포텐셜을 사용한 셀 이론이 PVT 계산°에서와 마찬가지로 약간 더 좋은 결 과를 보여주고 있다.

Fig. 4,5은 Sanchez와 Lacombe의 제안'과는 다르게



*Fig.* 2. The calculated diagram using Dee & Walsch's cell theory<sup>10</sup>,  $X_{12} = -1.76$  J/cm<sup>3</sup> Dashed lines with symbols denote the experimental data of *Fig.* 1. (a) PVME M.W.: 95 Kg/mol, (b) PS M.W.: 106 Kg/mol.

혼합전후 r<sub>i</sub>, ø를 같게 놓고 계산한 상도이다. 혼합전 후 r<sub>i</sub>, ø를 다르게 놓은 경우 오차가 상당히 크게 나 왔기 때문에 본 논문에서 그 계산 결과는 나타내지 않았다. *Fig.* 4,5에서 보는 바와 같이 혼합물의 부분 섞임성의 계산에 있어서는 연속격자유체이론은 PVT 계산의 결과<sup>8</sup>와는 다르게 Sanchez와 Lacombe의 격자 유체이론에 비해 부정확하게 나왔다.

## 결 론

단일 고분자 액체의 PVT 계산에 있어서는 Lennard-Jones 6-12 포텐셜을 사용한 연속격자유체이론은 매

Journal of the Korean Chemical Society



*Fig.* 3. The calculated diagram using Mie (p=16,6) potential,  $X_{12} = -1.26$  J/cm<sup>3</sup> Dashed lines with symbols denote the experimental data of *Fig.* 1. (a) PVME M.W.: 95 Kg/mol, (b) PS M.W.: 106 Kg/mol.



*Fig.* 4. The calculated diagram using equation (22) of the lattice fluid theroy,  $\xi$ =1.0033 (a) PVME M.W.: 95 Kg/mol, (b) PS M.W.: 106 Kg/mol.



*Fig.* 5. The calculated diagram using equation (23) of the continuous lattice fluid theroy,  $\xi$ =1.008 (a) PVME M.W.: 95 Kg/mol, (b) PS M.W.: 106 Kg/mol.

2005, Vol. 49, No. 2

우 좋은 결과를 보여 주고 있으나 혼합물의 부분 섞 임성의 계산에 있어서는 격자유체이론보다 만족스럽 지 못함을 알 수 있었다. 반면에 Dee와 Walsch의 셀 이론은 단일 고분자 액체의 PVT 계산의 경우도 좋은 결과를 보여 주고 있고, 혼합물의 부분 섞임성을 계 산함에 있어서는 연속격자유체이론보다 상당히 좋은 결과를 보여 주고 있다. 특히 셀이론의 경우는 PVT 계산 에서와 마찬가지로 Lennard-Jones 6-12 포텐셜을 사용한 경우 보다는 Mie(p=16,6) 포텐셜을 사용한 경 우가 혼합물의 부분 섞임성을 계산하는 데 약간 더 좋은 결과를 보여주고 있음을 알 수 있었다. 즉, 고분 자액체 단일 성분이나 혼합물의 열역학적인 계산을 하는 데 있어서는 Mie(p=16.6) 포텐셜을 사용한 셀이 론이 가장 만족스럽고 셀 개념에 의한 이론이 격자 개념에 의한 것보다 고분자액체를 설명하는데 더 적 합한 이론이라는 것을 알 수 있었다.

본 연구는 2004학년도 덕성여자대학교 교내연구비 지원으로 이루어졌음.

### 인 용 문 헌

- Flory, P. J.; Orwoll, R. A.; Vrij, A. J. J. Am. Chem. Soc. 1964, 86, 3507.
- 2. Flory, P. J. J. Am. Chem. Soc. 1965, 87, 1833.
- Eichinger, E.; Flory, P. J. Trans. Faraday. Soc, 1968, 64, 2035.
- 4. Sanchez, I. C.; Lacombe, R. H. J. Phys. Chem. 1976, 80, 2352.
- 5. Lacombe, R. H.; Sanchez, I. C. J. Phys. Chem. 1976, 80, 2568.
- Sanchez, I. C.; Lacombe, R. H. J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed. 1977, 15, 71.
- 7. Dee, G. T.; Walsh, D. J. Macromolecules 1988, 21, 811.
- 8. Jung, H. Y. Polymer Journal 1996, 28, 1048.
- 9. Jung, H. Y. J. Korean. Chem. Soc. 2002, 46, 545.
- 10. Dee, G. T.; Walsh, D. J. Macromolecules 1989, 22, 3395.
- 11. Jung, H. Y. J. Korean. Chem. Soc. 2000, 44, 587.
- Olabisi, O.; Robeson, L.M.; Shaw, M.T. Polymer-Polymer Miscibility; Academic Press; New York, U.S.A., 1979.
- Hirschfelder, J. O.; Curtiss, C. F.; Bird, R. B Molecular Theory of Gases and Liquids; John Wiley & Sons; New York, U.S.A., 1954; p. 1040.

Journal of the Korean Chemical Society