

무정형 고분자의 압력-부피-온도 거동과 상태방정식을 이용한 분석

박 성 준·차 국 현·강 은 아*·김 창 근*†

서울대학교 화학공학과, *중앙대학교 화학공학과

(1996년 1월 2일 접수)

Pressure-Volume-Temperature Behaviors of Amorphous Polymers and Their Interpretation with Equation of State

S. J. Park, K. H. Char, E. A. Kang*, and C. K. Kim*†

Dept. of Chemical Eng., Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

*Dept. of Chemical Eng., Chung Ang University, 221 Heuksuk-Dong, Dongjak-Gu, Seoul 156-756, Korea

(Received January 2, 1996)

요약: 무정형 고분자들 중에서 반복단위의 구조가 서로 다른 세 종류의 폴리카보네이트들 즉 bisphenol-A polycarbonate (BPA-PC), bischloral polycarbonate (BCPC), hexafluoropolycarbonate (HFPC)와 polymethylmethacrylate (PMMA)의 PVT 거동을 density gradient column과 dilatometer를 이용하여 측정하고 이들의 거동을 경험적 상태방정식인 Tait equation과 이론적으로 유도된 상태방정식들을 이용하여 분석하였다. 이들 네 가지 무정형 고분자들의 압력과 온도에 따른 비용적의 변화는 무정형 고분자에서 관찰되는 전형적인 압력-부피-온도 거동을 따랐다. 경험적 상태방정식과 이론적 상태방정식 중에 본 논문에서 이용한 Sanchez-Lacombe의 lattice fluid theory와 Flory의 cell theory 모두가 고분자 가공의 이전 과정을 반영하지 않는 유체 영역에서의 고분자 압력-부피-온도 거동을 비교적 정확하게 묘사하였다. 고분자 유체의 PVT 거동과 상 거동은 상압하에서 일어나는 것을 공학적으로 주로 응용하기 때문에 상압하의 고분자 혼합물들의 PVT 거동 및 상분리 현상을 정확하게 예측하기 위해 전체 압력 범위(0-200 MPa)는 물론 제한된 낮은 압력 범위(0-50 MPa)에서 characteristic properties를 구하였다. 이론적 상태방정식에 있는 characteristic properties는 항상 일정한 값을 갖고 있지 않고 이를 구한 압력의 범위에 따라 약간씩 변화를 보였다. 낮은 압력 범위에서 characteristic properties를 구하여 사용 압력 범위내의 PVT 거동을 예측하는 경우에 사용 압력 범위내의 PVT 거동을 정확하게 예측하였다. 이런 관점에서 볼 때 낮은 압력 범위에서 구한 characteristic properties를 구하여 고분자 혼합물의 상 거동을 예측하는 것이 보다 정확한 결과를 얻을 수 있다.

ABSTRACT: Pressure, temperature, and volume behaviors of three polycarbonates having different repeat unit and a polymethylmethacrylate were measured by density gradient column and dilatometer and analyzed by empirical and theoretical equations of state. Pressure-temperature-volume(PVT) behaviors of those four different polymers showed typical PVT behaviors of amorphous polymers. Among the various theoretical equations of state, the lattice fluid theory of Sanchez-Lacombe and the cell theory of Flory were used for data analysis. The empirical model of Tait and both theoretical equations of state were all found to provide good fits of polymer liquid PVT data. It is known that characteristic properties of polymers slightly depend on the pressure and temperature at which characteristic properties are determined. Since the data and thermodynamic functions at low pressure are need for engineering work, the characteristic properties were calculated over a pressure range of 0 to 50 MPa, as well as over the full available range of 0 to 200 MPa. The characteristic properties calculated at the different pressure ranges were not constant. The accuracy of the PVT

data fits was better over a restricted data range.

Keywords: equation of state, amorphous polymer, PVT behavior.

서론

열역학적 평형 상태에서의 비용적은 상태함수 즉 온도, 압력 등의 함수로서 열역학적으로 중요한 의미를 갖고있다. 고분자는 용융 상태 혹은 용액 상태에서 열역학적 평형 상태를 이루고 있고, 평형 상태에 있는 고분자의 압력-온도-부피(PVT 거동)에 관한 정보는 직접 측정이 불가능한 여러 상태 함수들 즉 엔탈피, 자유에너지 등을 열역학적 법칙으로 유도하는데 이용할 수 있다. PVT 거동으로부터 유도된 평형 상태에 있는 고분자 용액의 자유에너지, 엔탈피, 압축성 등은 고분자 혼합물에서 일어나는 상분리 현상을 이해할 수 있는 주요한 정보를 제공하기 때문에 온도와 압력의 변화에 따른 고분자 용액들의 비용적의 거동을 이해하는 것이 고분자 혼합물의 평형 상태 거동을 이해하는 데 필수적이다. 액체 상태에서의 여러 고분자들의 (결정성 고분자에서는 용융 온도 이상과 무정형 고분자에서 유리 전이 온도 이상) PVT 거동을 예측할 수 있는 여러 상태방정식이 이론적으로 유도되었다.¹⁻⁵ 이론적으로 유도된 여러 상태방정식의 효용성은 상태방정식이 액체 상태인 고분자들의 PVT 거동과 액체 상태 고분자 혼합물의 상거동의 정확한 묘사에 있다. 일반적으로 액체 상태의 고분자들의 PVT 거동을 묘사하는 상태방정식의 characteristic properties는 여러가지 방법 즉 평형 상태의 증기압을 측정하여 구하는 방법, 일정 압력하에서 온도에 따른 부피 변화 및 열팽창 계수로부터 구하는 방법, PVT 거동의 실험치를 상태방정식에 넣어 비선형 회귀분석 (nonlinear regression analysis)하는 방법 등으로부터 구할 수 있다.¹⁶⁻¹⁹ 이들 방법중 가장 신뢰성이 높은 방법은 PVT 거동으로부터 characteristic properties를 계산하는 것으로 알려져 있다.^{16,17} 상태방정식의 characteristic properties가 각각의 고분자에 대해 결정되어지면 이로부터 실험이 불가능한 영역에서의 PVT 거동은 물론 고분자 혼합물들의 PVT 거동의 예측이 가능하다. 또 이 결과를

이용하면 여러 열역학적 함수들이 계산되어 고분자 혼합물의 상거동을 예측하는데 응용할 수 있다. 이런 측면에서 볼 때 여러 고분자들의 액체 상태에서의 PVT 거동에 대한 정확한 이해는 고분자 혼합물의 상거동을 이해하고 이론적으로 유도된 상태방정식의 효용성을 실험하는데 필수적이다.

본 논문에서는 무정형 고분자들 중에서 세 종류의 폴리카보네이트들과 즉 bisphenol-A polycarbonate (BPA-PC), bischloral polycarbonate (BCPC), hexafluoropolycarbonate (HFPC)와 polymethylmethacrylate (PMMA)의 PVT 거동을 density gradient column과 밀라토미터를 이용하여 측정하고 이들의 거동을 상태방정식을 이용하여 분석하였다. 상태방정식은 액체 상태의 고분자의 거동을 주로 묘사하기 때문에 고분자를 가공한 이전의 과정에 (pre-history of polymer processing) 의해 좌우되는 유리 전이 온도 이하의 고체 영역 PVT 거동을 제외하고 유리 전이 온도 이상에서의 액체 상태 PVT 거동으로부터 cell model을 대표하는 Flory의 상태방정식과 lattice fluid model을 기초로한 Sanchez-Lacombe의 상태방정식 각각의 characteristic properties를 구하고 이를 이용하여 이론으로부터 유도된 상태방정식이 실험적으로 구한 PVT 거동을 잘 묘사하는지의 여부를 고찰하였다. 또 고분자 유체의 PVT 거동을 묘사하는 여러 경험식 중에서 가장 정확한 식으로 알려진 Tait equation의²⁰⁻²² 매개 변수들을 상기 고분자들의 PVT 값들로부터 구하였다.

재료 및 실험

본 실험에 사용된 고분자들의 특성을 Table 1에 나타내었다. BPA-PC는 General Electric의 상업적 grade인 Lexane 131-111이며, BCPC와 HFPC는 본 실험실에서 계면 중합법을 이용하여 제조하였다. 공급받은 비스페놀 당량체들은 승화 재결정법으로 정제하여 사용하였다. 또 수용액 상에 녹인 비스페놀과

Table 1. Polymers used in this Study

Abbreviation	Polymer	Molecular weight ^{a)}	Source
BPA-PC	bisphenol-A polycarbonate	$M_w=76,500$ $M_n=37,000$	General Electric Co. Lexane 131-111
BCPC	bisphenol-C polycarbonate	$M_w=118,500$ $M_n=51,100$	synthesized
HFPC	hexafluoro bisphenol-A polycarbonate	$M_w=107,000$ $M_n=41,100$	synthesized
PMMA	poly(methyl methacrylate)	$M_w=130,000$ $M_n=52,900$	Rohm & Haas Co. V-811

^{a)} Determined by GPC using polystyrene standards except where noted otherwise.

^{b)} $M_w=38,000$ determined by light scattering in this laboratory; Molecular weight information provided by supplier is $M_w=13,000$ and $M_n=4,200$.

계면 중합을 하는 methylene chloride 상에 녹인 bis(trichloromethyl) carbonate 즉 triphosgene은 Aldrich사로부터 공급받아 정제없이 사용하였다. 종래에 폴리카보네이트 중합에 주로 사용된 phosgene은 기체 상태에서 취급과 정량화가 어려운 반면 triphosgene은 액체의 결정상의 고체로 안정성이 좋고 취급이 용이하다. 또 반응상에 있어서 triphosgene은 1 mole이 phosgene 3 mole에 해당한다.²³⁻²⁵ 수용액 상에서 형성되는 염을 반응이 일어나는 유기용매상으로 전이시키는 상전이 촉매로는 triethylamine을 사용하였다.^{26,27} 중합이 끝나 만들어진 폴리카보네이트는 유기용매인 methylene chloride에 녹아있게 되고 이것을 메탄올에 침전시켜 진공 오븐에서 건조하였다. 본 실험에서 사용된 폴리카보네이트들의 분자량을 폴리스티렌 standard로 보정한 GPC를 사용하여 측정하였고 실제의 절대 분자량과 비교를 위해 BPA-PC의 분자량을 광산란 기법으로 측정하였다. 본 실험에서 사용된 PMMA는 Rohm & Haas Co. 의 상업용 grade인 Plexiglass V-811을 사용하였다.

달라토미터로 측정하는 것은 단지 온도와 압력의 변화에 따른 비용적의 변화만을 측정하기 때문에 비용적의 절대치를 구하기 위해서는 특정 압력과 온도에서의 비용적의 절대값이 필요하다. 이를 위하여 density gradient column을 사용하여 1기압 30 °C에서의 비용적을 측정하였다. 온도와 압력의 변화에

따른 비용적의 변화는 Gnomix PVT 기구를 사용하여 측정하였다. 비용적의 측정은 일정 온도에서 압력을 변화시키는 등온 측정법(isothermal operation)으로 행하였다. 즉 한 온도에서 압력을 10 MPa에서 200 MPa까지 10 MPa 간격으로 변화시키면서 비용적의 변화를 측정하였고 온도는 30 °C에서 약 290 °C까지 약 10 °C 간격으로 변화시켰다. 압력이 zero인 상태에서의 비용적을 구하기 위해 각각의 온도에서 얻어진 비용적 값들을 Tait equation에 넣어 외삽하여 구하였다.

결과 및 고찰

PVT 거동. Fig. 1-4에 세 종류의 폴리카보네이트와 PMMA에 대하여 등은 실험을 행해 등압(isobars)의 형식으로 30 MPa 간격으로 나타내었다. 그림에 나타낸 등압선 사이에는 두개의 등압선이 더 있지만 그림의 복잡성을 피하기 위해서 생략하였으나 분석을 위해서는 모든 비용적 값을 이용하였다. 그림들의 등압선들로부터 전이 지점 아래의 비용적 값들을 연결한 직선과 전이 지점 이상의 비용적 값들을 연결한 직선이 만나는 점을 유리 전이 온도(T_g)라고 정의하면 이들의 압력 의존성은 다음의 (1) 식과 같은 직선으로 (Fig. 1-4의 직선 A) 나타내진다.

$$T(p) = a + b \times p \tag{1}$$

여기에서 온도의 단위는 °C이며 압력의 단위는 MPa이다. 세가지 폴리카보네이트들과 PMMA에 대하여 각각 a 와 b 를 구하여 Table 2에 나타내었다. 높은 압력에서 비용적의 거동을 조사하면 유리 전이 온도 아래에서 작은 dip들이 나타나는데 이들은 다른 연구들에서 지정한 바와같이 시료의 형성 압력이 비용적을 측정하는 압력보다 낮을 때 나타나는 시험을 행하는 시간 간격동안의 부피 이완(volume relaxation)에 기인한다.²⁸⁻³⁰ 비용적을 측정하는 고체 상태의 시료들은 시료가 가공되어온 이전의 과정을 갖고 있어 같은 온도에서의 평형 상태의 비용적보다 항상 크다. 즉 그림에서 전이 온도 이하의 비용적 값은 평형 상태에서의 비용적 값이 아니다. 그러나 본 실험에서 행한 등은 실험에서 고압의 전이 온도 부근에서

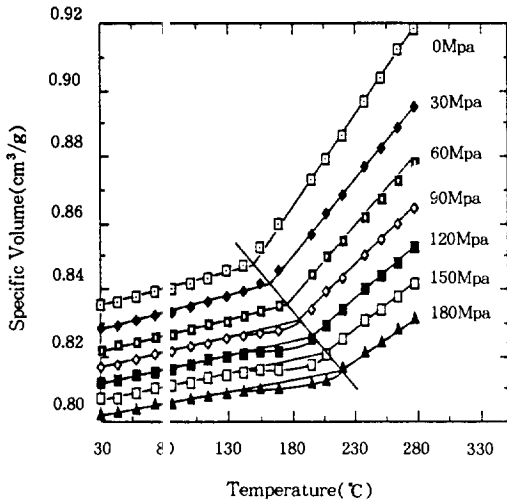


Fig. 1. Specific volume of BPA-PC as a function of temperature and pressure.

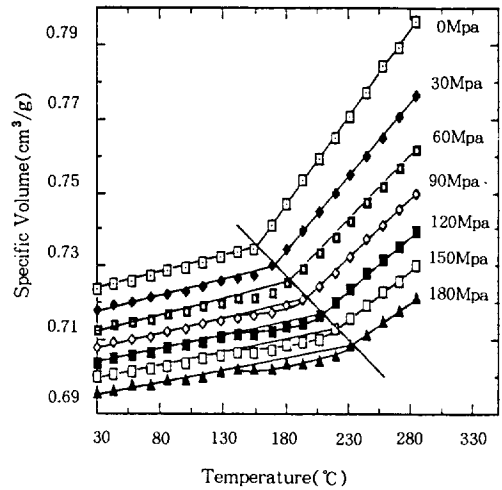


Fig. 2. Specific volume of BCPC as a function of temperature and pressure.

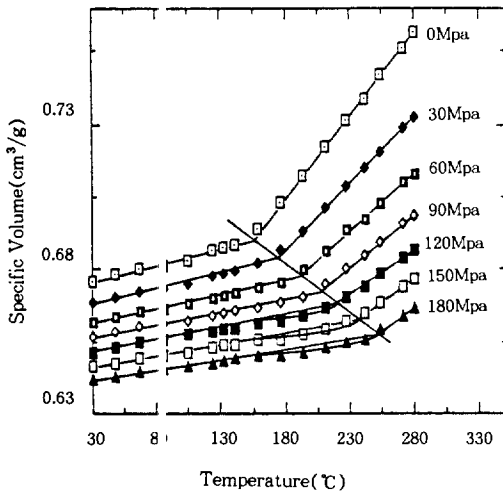


Fig. 3. Specific volume of HFPC as a function of temperature and pressure.

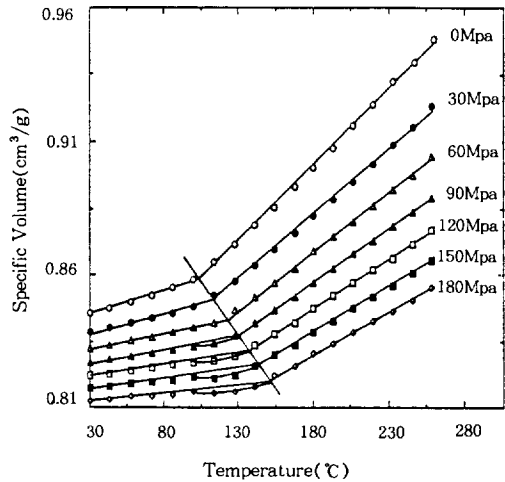


Fig. 4. Specific volume of PMMA as a function of temperature and pressure.

의 비용적은 이미 낮은 압력에서는 전이 온도를 지난 고무상 혹은 유체의 상태이므로 고압에서 다시 유리 전이 온도 이전의 고체 상태로 돌아가도 이전의 가공의 과정을 반영하지 않는다. 같은 온도와 압력에서 이전의 고정을 반영하는 비평형 상태의 비용적은 이전의 과정과 상관없는 평형 상태의 비용적보다 크기 때문에 고압하의 전이 온도 부근에서 dip들이 관찰된다.

경험적 상태방정식(Tait Equation). 고분자의 PVT 거동을 나타내는 경험식중 가장 널리 이용되는 식은 Tait equation이다. 이식은 여러 문헌에 나타난 것처럼 고분자의 PVT 거동을 아주 정확히 묘사하기 때문에 실험이 불가능한 영역에서의 비용적 및 실험을 행하지 않은 여러 온도와 압력에서의 비용적을 구하고 또 비용적의 값들로부터 유도될 수 있는 미분치들 즉 압축성, 열팽창 계수들을 구하는데 이용

Table 2. Values of a and b in the Equation of $T_g(p) = a + b \times p$

Polymers	a	b
BPA-PC	147.8	0.422
BCPC	156.0	0.467
HFPC	157.0	0.57
PMMA	105.1	0.287

되고 있다.^{16,31} Tait equation의 일반식은 다음의 (2) 식으로 나타낼 수 있다.

$$V(p, T) = V(0, T) \times \{1 - C \ln[1 + p/B(T)]\} \quad (2)$$

여기에서 상수 C 는 0.0894의 값을 갖는 universal constant이고 $V(0, T)$ 는 zero 압력에서의 비용적 거동을 나타내는 식으로 처음에는 지수함수의 형태였으나 정확도에 문제가 있어 최근에는 2차의 polynomial 식을 주로 사용하고 있다.

$$V(0, T) = a_0 - a_1 \times T + a_2 \times T^2 \quad (3)$$

또 $B(T)$ 는 Tait parameter로 다음의 (4) 식으로 주어진다.

$$B(T) = B_0 \exp(-B_1/T) \quad (4)$$

상기의 Tait equation은 고분자들의 고체 상태와 액체 상태 PVT 거동을 성공적으로 묘사할 수 있으며 이때 고체 상태와 액체 상태에서의 상수들 a_0, a_1, a_2, B_0, B_1 값은 다르다. Table 3에는 실험에 사용한 각 고분자들의 상수 값을 액체 상태에 대하여 나타내었다. 실험으로 결정이 불가능한 각 온도에서의 $V(0, T)$ 는 일정한 온도에서 압력을 10 MPa에서 200 MPa까지 10 MPa 간격으로 실험한 비용적 값들을 (2)식에 넣어 비선형 분석을 하여 구하였으며 이렇게 하여 각 온도에서 구한 $V(0, T)$ 를 (3)식에 넣어 상수 a_0, a_1, a_2 를 구하였다. 또 각 온도에서의 $B(T)$ 값을 (4)식에 넣으면 상수 B_0, B_1 를 구할 수 있다.

이론적 상태방정식, 경험식으로 고분자 용액의 PVT 거동을 나타내는 방법과 달리 고분자 용액을

Table 3. Tait Equation Parameters of Various Polymers in the Liquid State

Parameters	BPA-PC	BCPC	HFPC	PMMA
$a_0(\text{cm}^3/\text{g})$	0.78877	0.67373	0.61107	0.82184
$a_1(\text{cm}^3/\text{g } ^\circ\text{C})$	3.4318×10^{-4}	4.8975×10^{-4}	4.8975×10^{-4}	2.841×10^{-4}
$a_2(\text{cm}^3/\text{g } ^\circ\text{C}^2)$	4.5705×10^{-7}	2.3698×10^{-7}	1.7301×10^{-7}	8.1726×10^{-7}
$B_2(\text{bar})$	3489	3489	2366	3000
$B_1(^\circ\text{C}^{-1})$	4.9207×10^{-3}	4.9207×10^{-3}	5.1559×10^{-3}	5.082×10^{-3}

구성하는 분자들 사이에 작용하는 힘으로부터 분자간의 위치 에너지를 해석하는데서 출발한 이론적 상태 방정식이 있다.¹⁻¹⁵ 분자들간에 작용하는 힘들은 양자역학으로 계산이 가능하지만 이론적으로 유도된 상태방정식에서는 정확한 위치에너지 함수가 알려져 있지 않기 때문에 분자간의 힘은 Lennard-Jones의 6-12 potential 혹은 square-well potential 함수들을 가정하여 사용한다. 이론적 상태방정식을 유도하는 일반적 방법은 여러가지 ensemble들 중 canonical ensemble로부터 partition function을 구하고 이로부터 여러가지 열역학 함수들을 적절한 미분 방정식을 통해 구하는 것이다. 양자역학과 고전역학인 continuum mechanics 사이의 관계는 주로 통계역학을 통해서 연결이 가능한데 열역학에서 일반적으로 사용되는 측정 가능한 열역학적 함수(macroscopic thermodynamic variables)들은 분자들이 갖는 여러 변수(microscopic thermodynamic variables)들의 통계적 평균값으로부터 얻을 수 있다. 통계역학의 출발은 ensemble의 평균과 시간적 평균이 같다는 ergodic 가설과 시스템의 각 state에 분자들이 들어갈 수 있는 확률은 동일하다는 equal prior probability의 가설로부터 출발한다. 시스템의 모든 가능한 energy state들에 분자들이 있을 확률을 나타내는 Boltzman의 분포함수로부터 유도된 canonical partition function(Q)은 압력 (p) 및 Helmholtz 자유 에너지 (A)와 다음과 같은 관계를 갖고 있다.

$$p = (\partial A / \partial V)_T = kT (\partial \ln Q / \partial V)_T \quad (5)$$

현재까지 고분자 용액의 거동을 나타내는 여러가지 이론적 상태방정식이 유도되었는데 이들은 크게 세가지 분류 즉 cell theory,^{1-7,14,15} lattice-fluid the-

ory⁸⁻¹¹ 및 hole theory^{12,13} 나눌 수 있다. 이들 상태방정식에서는 고분자 용액의 PVT 거동을 무차원인 reduced properties로 나타낸다. 즉 열역학적 변수인 압력, 온도 및 부피를 이들과 같은 차원을 갖는 characteristic properties인 p^* , T^* , v^* (혹은 p^*) 로 나눈 reduced properties인 $\tilde{p}=p/p^*$, $\tilde{T}=T/T^*$, $\tilde{v}=v/v^*$ 로 나타낸다. 상태 방정식은 이들 세가지 reduced properties의 관계를 나타내는 식으로 모든 고분자 용액의 PVT 거동을 잘 묘사하는 universal function이 되어 corresponding state principle을 대체적으로 만족한다. Cohesive energy density와 상관있는 p^* , T^* 와 hard core volume에 해당하는 v^* 가 여러 가지의 알려진 실험 방법들로부터 정해지면 고분자 용액의 PVT 거동을 상태방정식으로부터 구할 수 있다.

고분자 용액의 PVT 거동을 나타내는 세가지 분류 중 cell theory ≡ partition function에 기여하는 mode를 분자들의 내부 운동에 의한 internal mode와 분자간의 인력에 의한 external mode의 두가지로 나눈 Prigogine의 cell theory에¹⁻³ 기초를 두고 있으며 최근에 가장 널리 사용되는 것은 Flory, Orwell, Vrij(FOV) 모델식으로 (6) 식으로 주어진다.⁴⁻⁷ 이 cell theory는 최근에 와서 Dee와 Walsh에^{14,15} 의해 포텐셜 에너지를 선택한 cell의 기하학적 형상으로부터 분리시킨 modified cell model (MCM)로 발전되었다. 이 이론에서는 단지 external mode만이 PVT 거동에 영향을 미치고 압축성이나 열팽창은 cell 부피의 변화에 의해 설명된다. (7) 식의 상태방정식으로 주어지는 Sanchez-Lacombe에 의해 제안된 lattice-fluid theory는 압력과 온도의 변화에 따른 부피의 변화는 고정되어 있는 lattice의 크기 (혹은 cell 크기)대신에 lattice에 존재하는 hole 혹은 vacant site로 설명한다. 즉 시스템내에서 일어나는 combinatorial entropy외의 extral entropy의 변화를 온도와 압력 변화에 따른 새로운 vacant site의 존재로 설명한다. Simha-Samcysky에 의해 제안된 hole theory는 고분자 용액의 PVT 거동은 열 팽창을 주로 좌우하는 lattice-fluid theory의 hole외에도 cell theory에서의 cell 부피 변화도 무시할 수 없다는데서 출발한다. 이 이론은 지금까지의 여러 이론적 상태방정식중 고분자 용액의 PVT 거동을 가장 정확

히 묘사한다고 알려져 있지만 다른 이론들에 비해 하나의 parameter를 더 가지고 있고 수학적으로도 아주 복잡하여 널리 사용되지 않는다.

$$(1/\tilde{v})^{1/3}/(\tilde{v}^{1/3}-1)-(1/\tilde{T})(\tilde{p}\tilde{v}+1/\tilde{v})=0 \quad (6)$$

$$(1/\tilde{v})^2+\tilde{p}+\tilde{T}[\ln(1-1/\tilde{v})+(1-1/r)(1/\tilde{v})]=0 \quad (7)$$

본 논문에서는 이론적 상태방정식들 중에서 액체 상태 고분자의 PVT 거동과 고분자 혼합물의 상거동을 묘사하는데 가장 널리 이용되는 Sanchez-Lacombe의 lattice-fluid theory와 Flory, Orwell, Vrij의 cell theory를 이용하여 PVT 실험값으로부터 각각의 고분자에 대한 characteristic properties를 구해 상태방정식이 묘사하는 액체 상태의 고분자들의 PVT 거동과 실험으로 측정된 여러 가지 폴리카보네이트들과 PMMA의 PVT 거동과 비교하고자 하였다. 실제의 PVT 실험값들로부터 세계의 characteristic properties를 동시에 구하기 위해 비선형 회기 분석법으로 $\sum(P_{exp}-P_{cal})^2$ 를 최소화하였다. 위의 두가지 상태방정식이 실험으로 측정된 PVT 거동의 정확한 묘사 여부를 조사하기 위해 평균 오차를 (8) 식을 이용하여 구하였다.

$$Error = \sum(EOS)^2/N \quad (8)$$

여기에서 lattice-fluid theory와 cell theory의 EOS는 (7) 식과 (6) 식으로 각각 주어지며 N 은 전체 실험값의 갯수이다.

이론적 상태방정식에 의하면 characteristic properties는 온도, 압력에 독립적인 것으로 알려져 있으나 실제의 고분자 계에서는 characteristic properties를 구하는 온도 및 압력 범위에 따라 약간씩 달라진다.¹⁶ 일반적으로 고분자 계의 상 변화 거동의 관찰은 낮은 압력에서 주로 행하고 있다. 그래서 0 MPa로부터 200 MPa의 넓은 압력 범위의 실험치로부터 characteristic properties를 계산한 것보다는 제한된 낮은 압력 부근의 실험치만을 이용하여 구한 characteristic properties를 이용하여 고분자의 PVT 거동과 상거동을 관찰한 것이 정확도가 높다. Table 4에

Table 4-a. Characteristic Parameters of Sanchez-Lacombe EOS and Flory EOS Obtained from the Full Pressure Range (0-200 MPa) Data and Errors in Predicting PVT Behavior of Various Polymers

	PC	BCPC	HFPC	PMMA
Sanchez-Lacombe				
P*(MPa)	489	512	461	512
T*(K)	748	752	673	690
ρ^* (g/cm ³)	1.2990	1.5038	1.6455	1.2795
Error ^{a)}	0.000094	0.000082	0.000076	0.000098
Flory				
P*(MPa)	574	606	544	594
T*(K)	8302	8294	7309	7699
ρ^* (g/cm ³)	1.4208	1.6479	1.8113	1.3972
Error ^{a)}	0.00004	0.000036	0.000007	0.000026

^{a)} Error = $\sum(\text{EOS})^2 / N$ where N is number of data. Note that Sanchez-Lacombe EOS and Flory EOS are given by equations (7) and (6) in the text.

Table 4-b. Characteristic Parameters of Sanchez-Lacombe EOS and Flory EOS Obtained from the Full Pressure Data (0-50 MPa) and Errors in Predicting PVT Behavior of Various Polymers

	PC	BCPC	HFPC	PMMA
Sanchez-Lacombe				
P*(MPa)	503	527	451	478
T*(K)	792	795	713	668
ρ^* (g/cm ³)	1.2817	1.4839	1.6212	1.2545
Error ^{a)}	0.000005	0.000004	0.000003	0.000003
Flory				
P*(MPa)	607	639	551	580
T*(K)	8582	8586	7609	8052
ρ^* (g/cm ³)	1.4115	1.6358	1.7943	1.3813
Error ^{a)}	0.0002	0.000002	0.000002	0.000001

^{a)} Error = $\sum(\text{EOS})^2 / N$ where N is number of data. Note that Sanchez-Lacombe EOS and Flory EOS are given by equations (7) and (6) in the text.

는 각 고분자들의 characteristic properties를 낮은 압력 범위 (0 MPa - 50 MPa)와 전체 압력 범위 (0 MPa- 200 MPa)에서 비선형 회귀 분석법으로 구하여 나타내었다. Lattice-fluid theory와 cell theory로부터 구한 characteristic properties는 계산에 이용된 실험치의 압력 범위에 따라 다른 값을 나타내었다. Table 4의 평균오차에 나타난 것처럼 lattice-fluid theory와 cell theory는 비교적 정확하게 액체 상태 고분자의 PVT 거동을 묘사하고 있음을 알 수

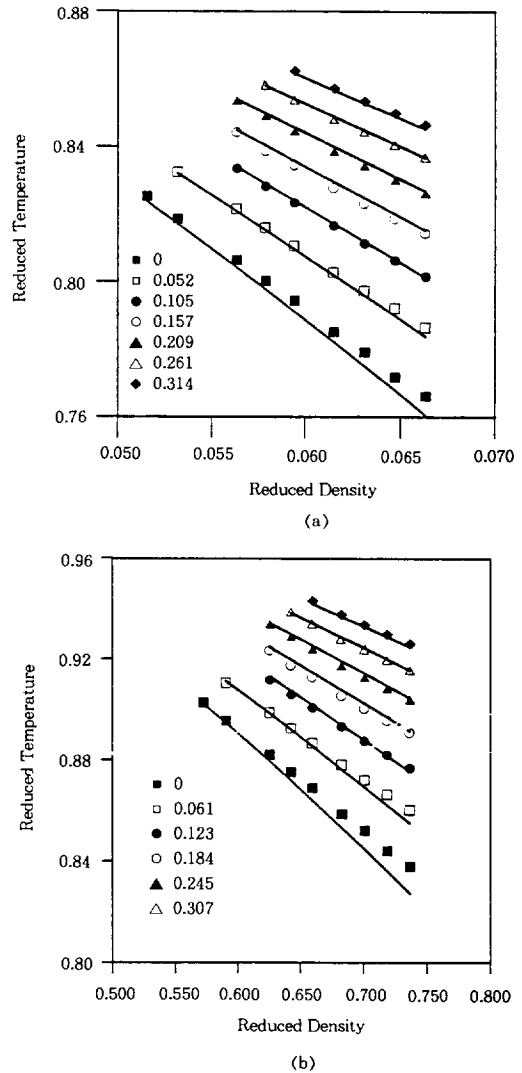
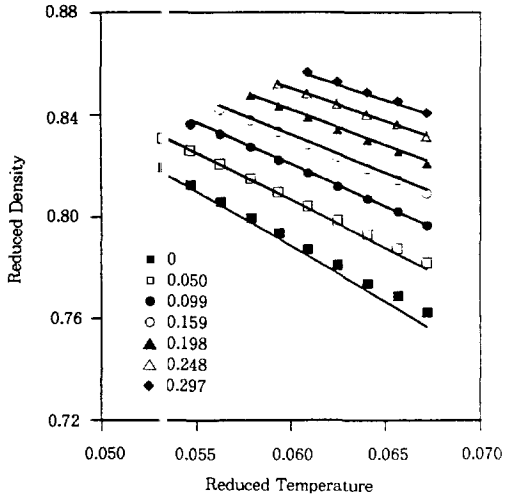
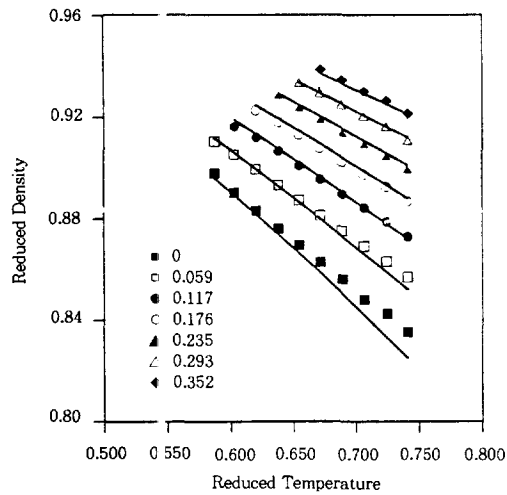


Fig. 5. Reduced density of BPA-PC as a function of reduced temperature and pressure. Experimental density data were reduced by the EOS parameters in Table 4-a. The lines in figure (a) are theoretical isobars calculated from the Sanchez EOS and those in figure (b) are theoretical isobars calculated from the Flory EOS. The numerical values in figure represent reduced pressures.

있다. 또 낮은 압력 범위로부터 구한 characteristic properties를 사용하여 그 범위 내의 고분자의 PVT 거동을 묘사한 경우가 전체 압력 범위로부터 구한



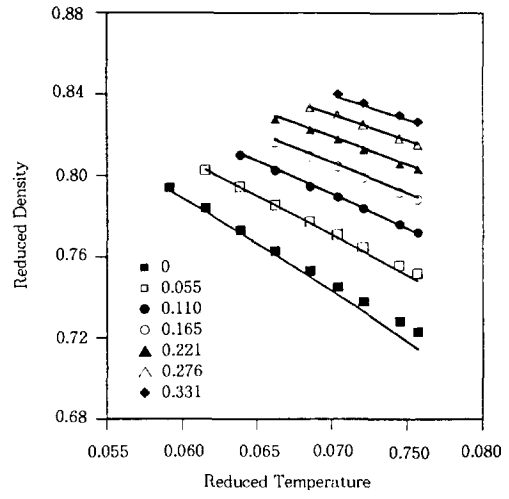
(a)



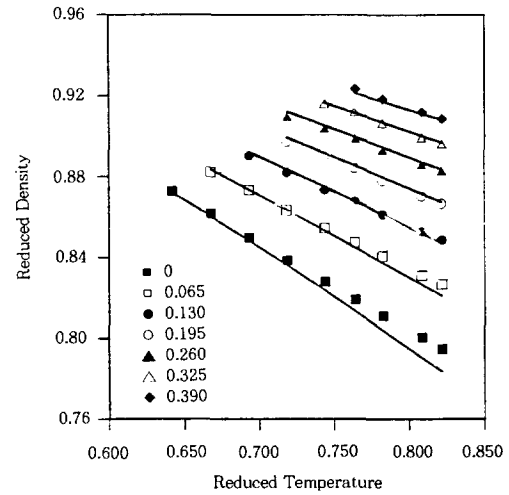
(b)

Fig. 6. Reduced density of BCPC as a function of reduced temperature and pressure. Experimental density data were reduced by the EOS parameters in Table 4-a. The lines in figure (a) are theoretical isobars calculated from the Sanchez EOS and those in figure (b) are theoretical isobars calculated from the Flory EOS. The numerical values in figure represent reduced pressures.

characteristic properties를 구해 그 범위내의 PVT 거동을 묘사한 경우보다 훨씬 정확하게 고분자의 거동을 묘사하고 있음을 알 수 있다. Lattice-fluid



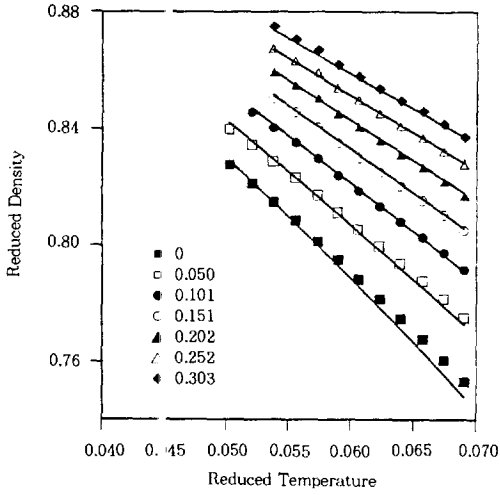
(a)



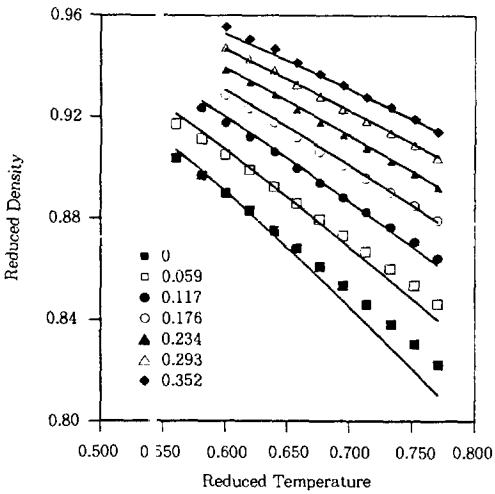
(b)

Fig. 7. Reduced density of HFPC as a function of reduced temperature and pressure. Experimental density data were reduced by the EOS parameters in Table 4-a. The lines in figure (a) are theoretical isobars calculated from the Sanchez EOS and those in figure (b) are theoretical isobars calculated from the Flory EOS. The numerical values in figure represent reduced pressures.

theory와 cell theory가 나타내는 평균 오차의 값을 비교하면 전체적으로 cell theory가 더 정확하게 PVT 거동을 예측하고 있다. 상태방정식의 효용성에



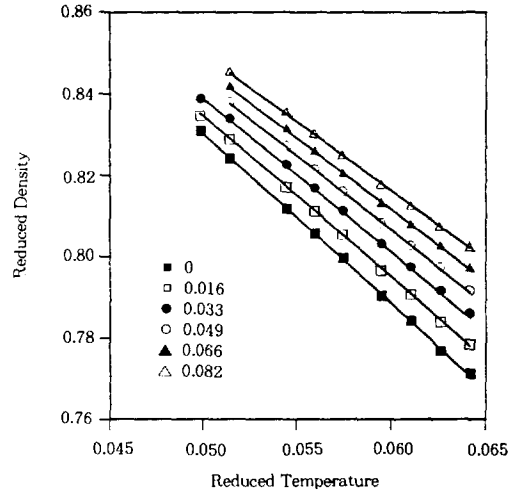
(a)



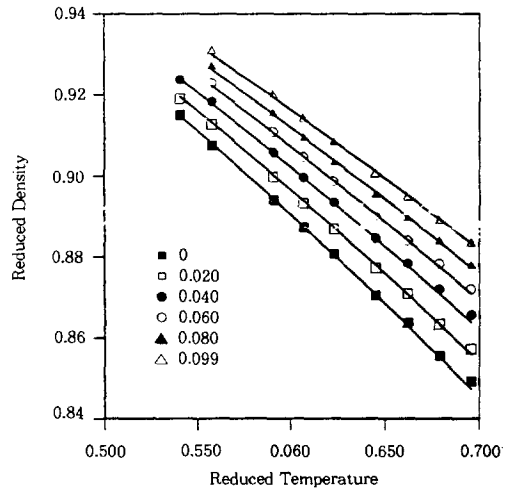
(b)

Fig. 8. Reduced density of PMMA as a function of reduced temperature and pressure. Experimental density data were reduced by the EOS parameters in Table 4-a. The lines in figure (a) are theoretical isobars calculated from the Sanchez EOS and those in figure (b) are theoretical isobars calculated from the Flory EOS. The numerical values in figure represent reduced pressures.

대한 판단은 정확한 PVT 거동의 묘사외에도 혼합물의 상거동에 대한 정확한 묘사에 있다. PVT 거동만으로는 cell theory가 보다 효용성이 높은 것처럼 보



(a)



(b)

Fig. 9. Reduced density of BPA-PC as a function of reduced temperature and pressure. Experimental density data were reduced by the EOS parameters in Table 4-b. The lines in figure (a) are theoretical isobars calculated from the Sanchez EOS and those in figure (b) are theoretical isobars calculated from the Flory EOS. The numerical values in figure represent reduced pressures.

이지만 일반적으로 고분자 혼합물의 상거동은 lattice-fluid theory가 보다 정확하게 묘사한다고 알려져 있어^{11,31} 여기에서는 어떤 상태방정식의 효용성이

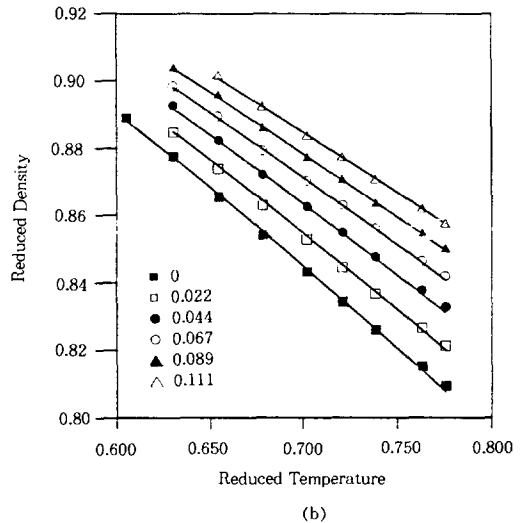
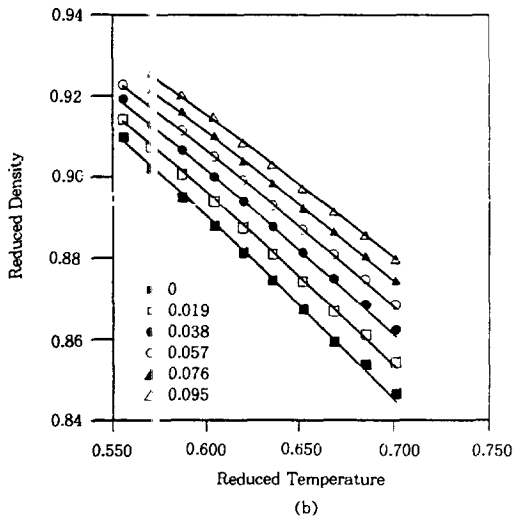
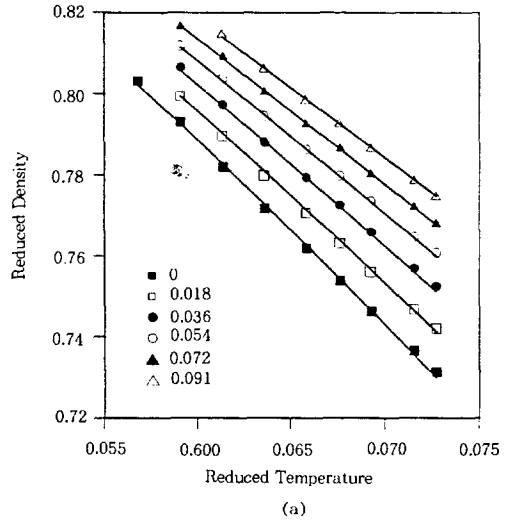
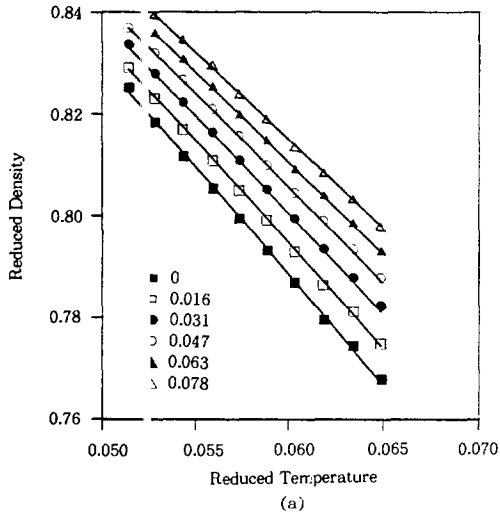


Fig. 10. Reduced density of BCPC as a function of reduced temperature and pressure. Experimental density data were reduced by the EOS parameters in Table 4-b. The lines in figure (a) are theoretical isobars calculated from the Sanchez EOS and those in figure (b) are theoretical isobars calculated from the Flory EOS. The numerical values in figure represent reduced pressures.

Fig. 11. Reduced density of HFPC as a function of reduced temperature and pressure. Experimental density data were reduced by the EOS parameters in Table 4-b. The lines in figure (a) are theoretical isobars calculated from the Sanchez EOS and those in figure (b) are theoretical isobars calculated from the Flory EOS. The numerical values in figure represent reduced pressures.

높다고 판단할 수는 없었다.

Fig. 5~8에는 서가지 폴리카보네이트들과 PMMA에 대하여 실험으로 구한 PVT 거동과 전체 압력 범위

(0 MPa - 200 MPa)에서 characteristic properties를 구해 lattice-fluid theory와 cell theory의 상태방정식으로부터 예측한 결과를 나타내었다. 결과에

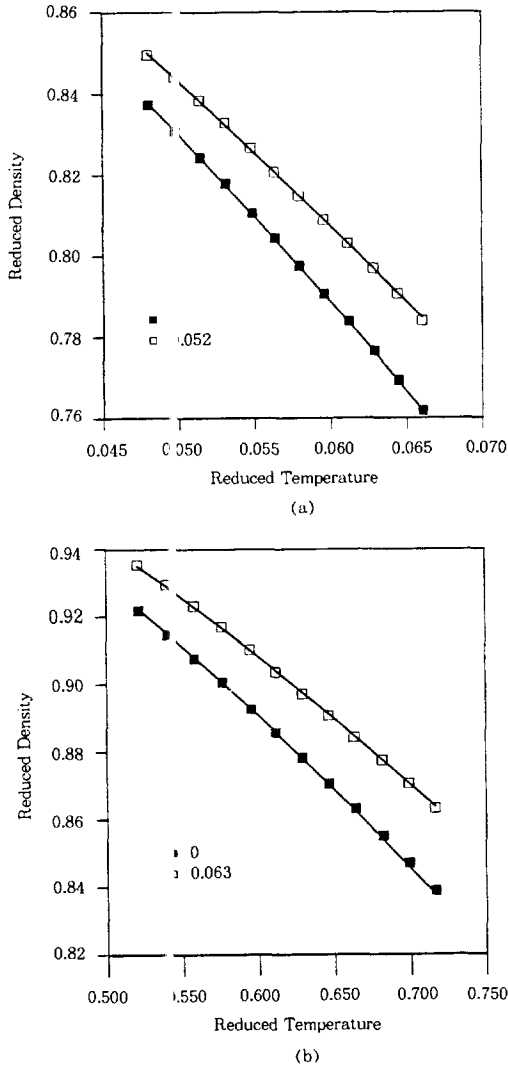


Fig. 12. Reduced density of PMMA as a function of reduced temperature and pressure. Experimental density data were reduced by the EOS parameters in Table 4-b. The lines in figure (a) are theoretical isobars calculated from the Sanchez EOS and those in figure (b) are theoretical isobars calculated from the Flory EOS. The numerical values in figure represent reduced pressures.

나타난 것처럼 전체 압력 범위에서 characteristic properties를 구할 경우 고압에서는 정확하게 고분자 액체들의 거동을 예측하지만 상압 부근에서는 두 상태방정식 모두 실험치와 편차를 보인다. Fig. 9~12

에는 위의 네가지 고분자들의 액체 상태 PVT 거동과 낮은 압력 범위(0 MPa - 50 MPa)에서 characteristic properties를 구하여 상태방정식을 이용하여 이들 고분자의 PVT 거동을 예측하여 나타내었다. 낮은 압력 범위에서 characteristic properties를 구하여 사용 압력 범위내의 PVT 거동을 예측하는 경우에는 lattice-fluid theory와 cell theory 모두 사용 압력 범위내의 PVT 거동을 정확하게 예측하였다. 일반적으로 고분자 혼합물의 상거동은 상압하에서 일어나는 것을 상업적으로 주로 응용하기 때문에 상압하의 고분자 혼합물들의 PVT 거동 및 상분리 현상을 정확하게 예측하는 것이 중요하다. 이런 관점에서 볼 때 낮은 압력 범위에서 구한 characteristic properties를 구하여 고분자 혼합물의 상거동을 예측하는 것이 보다 정확한 결과를 얻을 수 있다.

결론

상업적으로 이용 가능한 BPA-PC, PMMA와 BPA-PC와는 다른 반복단위를 갖는 새로운 폴리카보네이트인 BCPC 및 HFPC를 계면 중합하여 무정형 고분자들의 압력, 온도 및 부피 거동을 조사하고 이들의 거동을 경험적 상태방정식과 이론적으로 유도된 상태방정식을 이용하여 예측하였다. 즉 고분자들의 PVT 거동을 density gradient column과 밀라토미터를 이용하여 측정하였으며 이들의 거동을 경험적 상태방정식인 Tait equation과 이론적으로 유도된 상태방정식들중 가장 널리 이용되고 있는 Sanchez-Lacombe의 lattice fluid theory와 Flory의 cell theory를 이용하여 분석하였다. 이들 고분자들의 압력과 온도에 따른 비용적의 변화는 무정형 고분자에서 관찰되는 전형적인 압력-부피-온도 거동을 따랐으며 유리 전이 온도 부근의 높은 압력에서 고분자의 이전의 가공과정을 반영하는 “dip”이 관찰되었다. PVT 실험값으로부터 각각의 고분자에 대한 이론적 상태방정식에 있는 세계의 characteristic properties를 동시에 구하기 위해 비선형 회귀 분석법을 이용하였다. 일반적으로 characteristic properties는 온도와 압력에 따라 약간씩 변한다고 알려져 있다. 본 연구에서도 characteristic properties를 전체 압력 범위(0 - 200 MPa)에서와 제한된 낮은 압력 범위(0 -

500 MPa)에서 구한 결과도 같은 경향을 보였다. 전체 압력 범위에서 characteristic properties를 구하여 이론적 상태방정식으로 고분자 유체의 PVT 거동을 예측한 결과 두 상태방정식 모두 고압에서는 정확하게 PVT 거동을 예측하지만 상압 부근에서는 실험치와 편차를 보인다. 반면에 제한된 낮은 압력 범위에서 characteristic properties를 구하여 고분자 유체의 PVT 거동을 예측할 경우는 lattice-fluid theory와 cell theory 모두 사용 압력 범위내의 PVT 거동을 정확하게 예측하였다. 공학적으로는 상압 부근에서의 고분자 유체의 PVT 거동과 고분자 혼합물의 상거동을 예측하는데 필요한 열역학적 함수들을 주로 응용하기 때문에 상압하의 고분자 혼합물들의 PVT 거동 및 상분리 현상을 정확하게 예측할 수 있는 상태방정식이 요구된다. 이런 관점에서 볼 때 낮은 압력 범위에서 구한 characteristic properties를 구하여 고분자 혼합물의 상거동을 예측하는 것이 보다 정확한 결과를 얻을 수 있다.

감사의 글: 본 논문은 한국과학재단 1995년도 연구비(95-0330-7-02-3)에 의해 연구되었으므로 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. I. Prigogine, N. Trappeniers, and V. Mathot, *Discuss. Faraday Soc.*, **15**, 93 (1953).
2. I. Prigogine, N. Trappeniers, and V. Mathot, *J. Chem. Phys.*, **26**, 751 (1957).
3. I. Prigogine, "The Molecular Theory of Solutions", North-Holland, Amsterdam, 1957.
4. P. J. Flory, L. A. Orwell, and A. Vrij, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 3501 (1964).
5. P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 1833 (1965).
6. B. E. Eichinger and P. J. Flory, *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 2035 (1958).
7. P. J. Flory, *Discuss. Faraday Soc.*, **49**, 7 (1970).
8. I. C. Sanchez and R. H. Lacombe, *J. Phys. Chem.*, **80**, 2352 (1976).
9. I. C. Sanchez and R. H. Lacombe, *J. Phys. Chem.*, **80**, 2568 (1976).
10. I. C. Sanchez and R. H. Lacombe, *Macromolecules*, **11**, 1145 (1978).
11. I. C. Sanchez and A. C. Balazs, *Macromolecules*, **22**, 2325 (1989).
12. R. Simha and T. Somcynsky, *Macromolecules*, **2**, 342 (1969).
13. R. Simha, *Macromolecules*, **10**, 1025 (1977).
14. G. T. Dee and D. J. Walsh, *Macromolecules*, **21**, 811 (1988).
15. G. T. Dee and D. J. Walsh, *Macromolecules*, **21**, 815 (1988).
16. I. C. Sanchez, "Polymer Blends", vol. 1, chapter 3, D. R. Paul and S. Newman Eds., Academic Press, New York, 1978.
17. I. C. Sanchez and R. H. Lacombe, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **15**, 71 (1977).
18. P. J. Zoller, *Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **18**, 157 (1980).
19. P. J. Zoller, *Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **20**, 1453 (1982).
20. P. G. Tait, *Phys. Chem.*, **2**, 1 (1888).
21. V. S. Nanda and R. Simha, *J. Chem. Phys.*, **41**, 1884 and 3870 (1964).
22. A. Quach and R. Simha, *J. Appl. Phys.*, **42**, 4592 (1971).
23. Technical Information Bulletin No. AL-176, Aldrich Chemical Company, Inc.
24. H. Eckert and B. Forster, *Angew. Chem.*, **99**, 922 (1987).
25. W. H. Daly and D. Poche, *Tetrahedron Lett.*, **29**(10), 5859 (1988).
26. H. Vernaleken, "Interfacial Synthesis", F. Millich and C. E. Carraher Jr. Eds., vol. 11, p. 65, Marcel Dekker Inc., New York, 1977.
27. C. M. Starks and C. Liotta, "Phase transfer Catalysis, Principles and Techniques", Academic Press, New York, 1978.
28. A. Quach and R. Simha, *J. Phys. Chem.*, **76**, 416 (1972).
29. P. Zoller, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **16**, 1261 (1978).
30. C. K. Kim and D. R. Paul, *Polymer*, **33**, 1630 (1992).
31. I. C. Sanchez, "Encyclopedia of Physical Science and Technology" vol. XL, p. 1, Academic Press, New York, 1987.
32. P. A. Rodgers, Ph. D. Dissertation, University of Texas at Austin (1989).