

## Poly( $\alpha$ -methylstyrene)/cis-Polyisoprene/Cyclohexane계의 상평형에 관한 연구

홍 준 성\* · 이 동 주

인하대학교 고분자 공학과 · \*SKC 중앙 연구소 가공 개발실  
(1992년 4월 13일 접수)

## Phase Equilibrium in Poly( $\alpha$ -methylstyrene)/cis-Polyisoprene/ Cyclohexane System

Joon-Sung Hong\* and Dong-Choo Lee

Dept. of Polymer Science and Technology, Inha Univ., Incheon, 402-751, Korea

\*R & D Center, SKC

(Received April 13, 1992)

**요 약 :** 본 연구는 서로 상용성이 좋지않은 poly( $\alpha$ -methylstyrene)(PaMS)과 cis-polyisoprene(PIP), 그리고 PaMS에는 poor solvent로 작용하고 PIP에는 good solvent로 작용하는 cyclohexane을 선정하여 상호 고분자의 조성 변화와 용매와의 친화력 차이에 따른 상의 변화를 면밀히 관찰함으로써 정확한 phase diagram을 그리고, 이를 토대로하여 온도와 조성의 함수인 interaction parameter  $\chi_{12}$ '를 산출하였다. PaMS은 metallic sodium을 개시제로 하는 음이온 중합법으로 중합하였다. 단분산성 및 분자량이 유사한 시료를 얻기위하여 PaMS과 PIP를 연속식 재침전법 및 column elution에 의한 연속 용해 분별법으로 분별하였다. 분별된 시료들의 수평균 분자량 범위는 PaMS인 경우는  $6.5 \times 10^5$ 에서  $5.2 \times 10^4$ g/mol이고, PIP는  $4.0 \times 10^5$ 에서  $2.7 \times 10^4$ g/mol이었다. 이들 분별된 시료중 분자량이 유사한 시료를 선정하여 사용하였다. 이들 시료의 cloud point는 turbidometer로 측정하였으며 측정 온도 범위는  $12^\circ \sim 45^\circ$ 였다. Binodal curve는 분리된 상의 농도 및 점도를 측정하여 구하였으며 측정 온도는  $20^\circ, 30^\circ, 40^\circ$ 였다. 이러한 data들을 이용하여 3성분계에서의 PaMS과 PIP간의 interaction parameter  $\chi_{12}$ '의 실험식을 산출하였다.

**Abstract :** Poly( $\alpha$ -methylstyrene)(PaMS) and polyisoprene(PIP) are immiscible with each other. Cyclohexane is a poor solvent for PaMS but a good one for PIP. A phase diagram of the ternary system consisting of these compounds was determined by observing the phase change arising from the different affinity to the solvent and the variation of polymer compositions. PaMS, synthesized by anionic bulk polymerization, was fractionated by successive reprecipitation and column elution methods to give a series of fractions having number average molar mass ( $\bar{M}_n$ ) range of  $6.5 \times 10^5$  to  $5.2 \times 10^4$ g/mol. The  $\bar{M}_n$  values found for the commercial PIP were ranged from  $4.0 \times 10^5$  to  $2.7 \times 10^4$ g/mol. Two fractions having similar  $\bar{M}_n$  were used for the phase equilibrium study. Cloud points were determined by turbidity titrations. Concentration determinations for the separated phases lead to the const-

ruction of coexistence curves. Temperature range observed was  $12^{\circ}\sim 45^{\circ}\text{C}$ . The  $\chi_{12}$  function of PaMS and PIP in the ternary system was determined by using the data of binodal.

## 서 론

## 실험방법

고분자 용액의 열역학적 이론은 Flory<sup>1,2</sup> 및 Huggins<sup>3</sup> 등이 lattice theory를 발표한 이래, 고분자와 고분자간 또는 고분자와 용매간의 interaction parameter의 결정, 삼투압을 이용하는 중합체 분자량의 측정과 상분리 현상등의 고분자 용액의 상평형에 관한 문제들을 규명하는데 이용되어 왔다.<sup>4~7</sup>

최근 화학적인 구조가 상이한 두 고분자와 용매로 구성된 3성분계에서의 상평형에 관한 많은 연구가 진행되어 왔고 그중에서도 상분리 data를 이용하여  $\chi$ 함수를 결정하는 연구가 많이 진행되어 왔다. Narasimhan<sup>8,9</sup>은 이성분계의  $\chi$ 가 삼성분계에서는 타성분의 조성에는 의존하지 않는다는 가정아래 고분자 1과 고분자 2의 interaction parameter를 농도에 대한 2차 함수로 표현한 바 있다. 그러나 이러한 가정에는 모순이 있다. 즉 고분자와 용매로 이루어진 2성분계에서의  $\chi$ 는 농도에 크게 의존하기 때문이다. 그러므로 이러한 형태의 3성분계에서의  $\chi$ 는 농도 의존성에 대한 가정이 없어야 한다.

Patterson<sup>10,11</sup>은 서로 상용성이 좋은 polystyrene과 poly(vinyl methyl ether), 그리고 chloroform으로 이루어진 3성분계에서의 상평형에 관한 연구에서 이러한 system에서의 상분리는 본질적으로 ' $\Delta\chi$  effect'의 영향 즉 고분자 각각에 대한 용매와의 상호작용이 서로 다르다는 것이 주요 원인을 밝힌 바 있다. 그러나 이러한 상평형의 정량적인 표현은 조성과 온도의 함수로 성립되어야 한다.

그러므로 본 연구는 Kurata<sup>12</sup>의 이론에 근거하여 서로 화학 구조가 상이한 PaMS과 PIP, 그리고 이들과의 친화력이 서로 다른 용매인 cyclohexane으로 이루어진 3성분계에서 상평형에 관한 실험을 통하여 온도와 조성의 함수로 표현되는 두 고분자간의 interaction parameter  $\chi_{12}$ 의 산출을 시도하였다.

### 중 합 체

PaMS은 감압하에서 metallic sodium을 개시제로 중합, 정제하였고 PIP는 Kuraray사 제품 IR-10(cis-1,4 97%, cis-3,4 3%)을 정제, 사용하였다.

### 중합체 시료들의 분별

각각의 단분산성 시료를 얻기 위하여 연속식 재침전법 및 column elution에 의한 연속 용해 분별법으로 분별하였다. 연속식 재침전법의 과정은 다음과 같다.

중합체를 toluene에 녹여 희박용액(0.5 wt%)으로 만든 다음 2l 용량의 분별 용기에 넣고  $25\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 로 온도를 조절하고, 교반하면서 침전제인 methanol을 서서히 주입한다. 용액에 turbidity가 나타나면 침전제의 주입을 중지하고 일정 시간이 지난 후 온도를 서서히 올려서 turbidity를 없앤다. 다시 서서히 처음의 분별 온도까지 냉각하고 침전이 일어날 때까지 방치한다. 이와같은 조작을 반복하여 분별물을 얻었다.

이들 분별물중 본 연구에 적합한 것을 선택하여, tailing effect를 제거하기 위하여 column elution에 의한 연속 용해 분별법으로 다시 분별하였으며, 그 과정은 다음과 같다.

중합체를 THF에 녹여 1.5 wt%의 희박용액으로 만든 후, 불활성 담체인 유리구에 균일하게 피복한 다음 column내에 충전시킨다. 용해능이 미리 조절된 good solvent와 non solvent 혼합용액을 일정한 유속으로 column하부에서 상부로 유출시키고 분별수집기에 일정량씩 수집한다. 이때 column내의 온도는 일정하도록 조절하였다. 수집된 각 분별용액은 용매를 증발시켜 농축시킨 후 침전제에 넣어 중합체를 얻었다. 두 종류 중합체 모두에 사용된 solvent는 toluene이었고, non solvent는 methanol이었다.

**본성점도의 측정**

희박용액의 본성점도는 온도가  $30 \pm 0.02^\circ\text{C}$ 로 유지되는 항온조 속에서 Ubbelohde suspended level type의 점도계를 이용하여 측정하였으며 순수용매의 유출 시간이 100초 이상이었다. 본성점도는 Huggins 식<sup>13</sup> 및 Kraemer 식<sup>14</sup>을 이용하여 구하였다.

**수평균 분자량의 측정**

수평균 분자량은 membrane osmometry로 결정하였다. 사용한 기기는 Wescan Model 310-104이었고, 사용한 용매는 toluene이었다. 측정온도는  $40^\circ\text{C}$ , 농도 범위는  $2\text{g}/\ell$ 에서  $10\text{g}/\ell$ 이었다. Membrane은 S & S Ac 61을 사용하였다.

**GPC**

선정된 시료들의 분자량 분포지수는 GPC로 측정하였으며 사용된 기기는 Waters model 150-C ALC로 Data Module M745가 장착된 것이었다. Pore size가  $10^3, 10^4, 10^5, 10^6 \text{ \AA}$ 인  $\mu$ -styragel이 충전된 4개의 column을 연결하여 사용하였으며, 용매로는 THF, flow rate는  $1\text{ ml}/\text{min}$ , 시료의 농도는  $0.5\text{g}/\text{dl}$ 이었다. 표준곡선은 분자량이 서로 다른 10종의 Waters사 제품의 단분산성 polystyrene을 사용하여 분자량과 retention volume의 관계로부터 얻었다.

**Cloud point의 측정**

고분자 용액의 cloud point는 turbidometer를 제작하여 측정하였다. Fig. 1은 turbidometer의 그림이다. Turbidometer 중앙에 있는 cell에는 cyclohexane을 용매로 하는 고분자 용액이 들어 있으며, 빛이 cell을 투과하여 photodiode에 전달되면 광의 세기는 전류의 세기로 바뀌고, 이는 다시 transmittance로 나타나게 된다. 따라서 고분자 용액의 turbidity에 따라 transmittance의 변화가 나타나게 된다. 수온이 균일하도록 교반하였으며 고분자 용액의 온도와 수온이 가능하면 평형에 도달하도록 냉각 속도를  $0.03^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 조절하였다.

Fig. 2는 온도 강하에 따른 transmittance의 변화를 나타낸 예이다. 그림에서 보듯이 온도를 낮춤에 따라 그 변화는 더욱 심화되었다. 이때 transmittance가 변화되기 시작하는 온도를 cloud tempera-

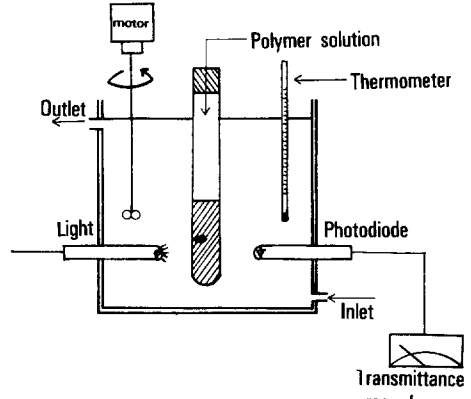


Fig. 1. Schematic diagram of turbidometer.

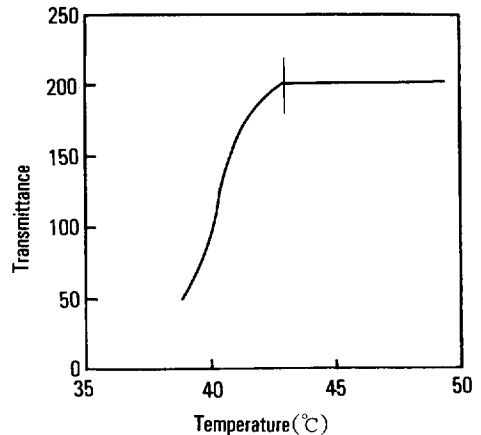


Fig. 2. Cloud point determination for  $\xi_1=0.1427, \phi=0.0356$  in cyclohexane.

ture로 정하였다.

**상분리 실험**

각 성분들의 조성을 알고있는 고분자 용액을 cloud point 이하의 온도에서 상분리시켰다. 상들의 경계면 높이의 변화가 없는 것으로 상평형에 도달되었음을 확인하고, 각 상에서의 용액을 주사기로 일정량을 채취한 후 용액 무게를 달고, 용매를 증발시킨다음 남은 중합체의 무게를 측정하여 3성분계 고분자 용액에서의 고분자 혼합물의 무게분율을 구하였다.

고분자 혼합물중 각 고분자들의 조성은  $30^\circ\text{C}$ , toluene으로 본성점도를 측정한 후 다음과 같은 관계식을 이용하여 산출하였다.<sup>15, 16</sup>

$$[\eta]_{\text{mix}} = [\eta]_1 w_1 + [\eta]_2 w_2$$

여기서  $[\eta]_{\text{mix}}$ ,  $[\eta]_1$ ,  $[\eta]_2$ 는 각각 고분자 혼합물, PaMS, PIP의 본성점도를 나타내며  $w_1$ ,  $w_2$ 는 각각 고분자 혼합물중 PaMS과 PIP의 무게분율을 나타낸다. 이때 각 본성점도는 동일한 조건에서 측정하였다.

### 결과 및 고찰

#### 중합체(PaMS)의 합성

PaMS은 ceiling temperature가 61°C이기 때문에 비교적 고온에서 수행되는 radical 중합법으로는 합성이 어려웠기 때문에 본실험에서는 저온 음이온 중합법으로 합성하였다. Metallic sodium을 개시제로 한 음이온 중합법을 이용한 결과, 적갈색을 띤 gel 상의 PaMS을 얻었다. 개시제로 사용된 metallic sodium은 induction period가 길기 때문에 비교적 긴 중합 시간이 요구되었다. 음이온 중합의 경우, 50% heterogeneous-40% syndiotactic 구조 이성질체의 PaMS이 합성된다는 것은 잘 알려져 있으므로,<sup>17</sup> 본 실험에서는 얻어진 중합체의 입체 규칙성에 대해서 확인하지 않았다.

#### 중합체의 분별

3성분계 용액에서 상평형에 관한 연구를 하기 위해서 두 고분자의 분자량이 비슷하고 분자량 분포가 좁은 시료가 요구된다. 그러므로 본 연구에서는 두 중합체의 용해성을 이용하는 연속식 재침전법으로 분별하여 분자량이 유사한 시료를 선정하였고, 선정된 시료들의 tailing effect를 제거하기 위하여 column elution에 의한 연속용해 분별법으로 다시 분별하였다. 먼저 중합체를 재침전법으로 분별하기 위해서 용매 및 침전제에 의한 용해성 및 침전상태를 예비실험으로 관찰 선정하였다. 이때의 선정 기준은 침전된 중합체의 상태가 투명한 gel 상태인 것으로 하였으며, 그 결과 PaMS과 PIP 모두 toluene-methanol일때 이들의 상태가 최적임을 확인하였다.

Table 1과 2에 분별된 결과들을 나타내었다. 분별

Table 1. Fractionation of Poly( $\alpha$ -methylstyrene)

Sample Code	Weight(g)	$[\eta]$ (dl/g) <sup>a</sup>	$\bar{M}_n$ (g/mol) <sup>b</sup> $\times 10^{-5}$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$
PaMS-1	0.15	1.542	6.50	
PaMS-2	0.379	1.236		
PaMS-3	0.440	1.001		
PaMS-4	1.54	0.854	2.05	
PaMS-5	1.11	0.655	1.62	
PaMS-6	0.65	0.525	1.10	
PaMS-7	0.52	0.378	0.756	1.16
PaMS-8	0.28	0.286	0.520	
PaMS-9	0.20			

a : Values of  $[\eta]$  in toluene at 30°C

b : Measurements of  $\bar{M}_n$  in toluene at 40°C

Table 2. Fractionation of cis-Polyisoprene

Sample Code	Weight(g)	$[\eta]$ (dl/g) <sup>a</sup>	$\bar{M}_n$ (g/mol) <sup>b</sup> $\times 10^{-5}$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$
PIP-1	0.8	1.741	4.00	
PIP-2	1.4	1.215		
PIP-3	1.72	0.732	1.40	
PIP-4	1.21	0.492	0.73	1.32
PIP-5	1.35	0.401	0.27	
PIP-6	1.11			
PIP-7	0.83			

a : Values of  $[\eta]$  in toluene at 30°C

b : Measurements of  $\bar{M}_n$  in toluene at 40°C

횃수는 각각 9회(PaMS) 및 7회(PIP)였으며, tables에서 보논바와 같이 각 중합체 분별물들의 본성점도 차이가 있는 것으로 보아 분별이 잘 되었음을 확인할 수 있었다. 이들 분별된 시료 중 분자량이 유사한 PaMS-7과 PIP-4를 선정하여 연속용해 분별법으로 분별하였으며 분자량 분포지수는 각각 1.16과 1.32이었다.

#### 수평균 분자량

분별된 시료들의 수평균 분자량은 membrane osmometer로 측정하였다. Fig. 3은 PaMS-7과 PIP-4의 측정 결과를 나타낸 그림이며 직선의 절편으로부터 수평균 분자량을 산출하였다. 다른 분별 시료들의 수평균 분자량의 측정 결과는 Table 1 및 2에 나타

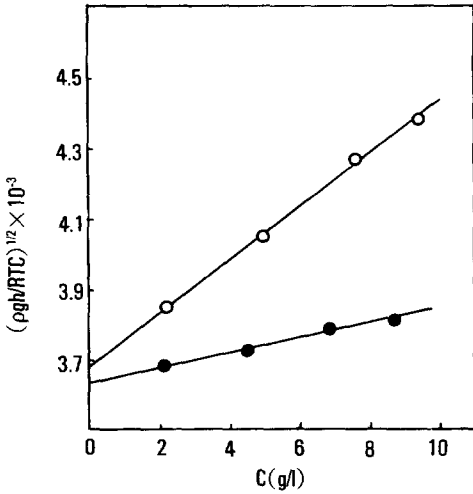


Fig. 3. Plot of  $(\rho gh/RTC)^{1/2}$  vs.  $C$  of PIP and PaMS in toluene at  $40^\circ\text{C}$ . (●), PaMS; (○), PIP.

내었으며 측정된 수평균 분자량의 범위는 PaMS은  $6.5 \times 10^5$ 에서  $0.52 \times 10^5 \text{g/mol}$ 이고 PIP는  $4.0 \times 10^5$ 에서  $0.27 \times 10^5 \text{g/mol}$ 이었다.

**Cloud Point Curve**

Fig. 4는 PaMS+PIP+cyclohexane으로 이루어진 3성분계에서의 cloud point curve를 나타낸 그림이다. 이 연구에서 사용한 부피 분율은 다음과 같은 방법으로 계산하였다.

3성분계 용액에서 고분자 혼합물(PaMS+PIP)의 전체부피 분율은 다음과 같이 정의된다.

$$\phi = \phi_1 + \phi_2 = [1 + v_o(w_1v_1 + w_2v_2)^{-1}(w^{-1} - 1)]^{-1} \quad (1)$$

여기서  $\phi_1$ 과  $\phi_2$ 는 각각 용액에서 PaMS과 PIP의 부피분율이고  $v_i(i=1, 2)$ 는 각 고분자의 비체적(specific volume),  $w_i$ 는 각 고분자의 무게분율,  $w$ 는 용액에서 고분자 혼합물의 무게분율이다.

고분자 혼합물에서 PaMS의 부피분율  $\xi_1$ 은 다음과 같다.

$$\xi_1 = \phi_1 / (\phi_1 + \phi_2) = [1 + (v_2/v_1)(w^{-1} - 1)]^{-1} \quad (2)$$

Cyclohexane의 비체적은  $25^\circ\text{C}$ 에서  $1.2923 \text{cm}^3/\text{g}$

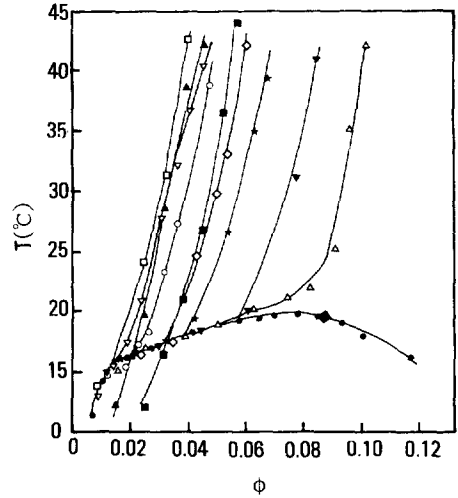


Fig. 4. Cloud point curves for PaMS+PIP mixture in cyclohexane. (●),  $\xi_1=1.00$ ; (△), 0.9903; (▼), 0.9701; (★), 0.9345; (◇), 0.9297; (○), 0.7941; (□), 0.5019; (▽), 0.3425; (▲), 0.1427; (■), 0.0316; (◆), critical point.

<sup>18</sup>이고 cyclohexane에서의 PaMS의 부분 비체적(partial specific volume)은  $0.886 \text{cm}^3/\text{g}$ <sup>19</sup>, PIP는  $1.0951 \text{cm}^3/\text{g}$ <sup>20</sup>이므로 이 값들을 이용하여 식(1)과 식(2)로부터 부피 분율을 산출하였다.

Fig. 4는  $\xi_1$ 을 1.00에서 0.0316까지 각기 조성이 다른 고분자 혼합물 시료 10개를 미리 조제하고, 용매와의 조성을 변화시켜 가면서 turbidimeter를 이용하여 측정한 cloud point를 연결한 cloud point curve이다.  $\xi_1=1.00$ 일때는 PaMS-7과 cyclohexane으로만 이루어진 2성분계이며, (◆)는 임계점을 나타낸 것이다. 임계점은 cloud point curve와 coexistence curve의 교점으로부터 구하였으며<sup>21,22</sup> 임계농도는 0.087이고 임계온도는  $19.4^\circ\text{C}$ 였다.  $\xi_1$ 의 변화에 따라  $25^\circ\text{C}$  이상의 영역에서는 모두 온도축을 따라 거의 평행하게 직선적으로 변함을 볼 수 있으며  $25^\circ\text{C}$ 를 기준으로 높은 온도에서와 낮은 온도에서의 상거동이 다름을 알 수 있다. 낮은 온도에서는 cloud point curve가 고분자 혼합물의 조성에 의존한다. 즉 3성분계 용액에서 cyclohexane이 good solvent로 작용하는 고분자가 주요 component일 경우 cloud

point curve가 demixing 영역으로 이동하며, 반면에 poor solvent로 작용하는 고분자가 주요 component 일 경우는 온도가 낮아짐에 따라 한 지점으로 모이는 것을 알 수 있다. 이는 용매와 고분자간의 친화력 차이에 기인되는 것으로 해석되었다. 또한  $\xi_1=1.00$  과 0.9903의 곡선에서 cloud point curve의 경향에 현격한 차이가 있음을 볼 수 있는데 이러한 현상은 PaMS-7과 cyclohexane 2성분계의 상분리 곡선에서도 미소량의 PIP를 첨가함에 따라 매우 급격한 변화를 나타내는 현상과 같은 것을 알 수 있었고, 이것은 두 고분자간의 비상용성에 기인하는 것으로 생각되었다.  $\xi_1=0.9903$ 에서  $\xi_1$ 이 감소함에 따라 일정한  $\phi$ 에서 cloud temperature가 증가하다가  $\xi_1=0.5019$ 를 기준으로해서 cloud temperature가 감소하는 경향이 보인다. 이러한 것은 두 고분자의 조성이 비슷한 비율로 섞였을때 반발 상호 작용이 가장 크게 나타나기 때문인 것으로 해석되었다. 한편 20°C이하의 영역에서 고분자 혼합물의 조성이  $\xi_1=0.5019$ 이상일 때 cloud point curve들이 PaMS-7과 cyclohexane의 2 성분계 곡선과 유사하게 나타남을 볼 수 있다. 이러한 현상은 상분리 현상이 고분자들간의 반발 상호 작용보다는 용매와의 친화력 차이 때문에 얻어진 결과라고 해석되었다.

Fig. 5는 binodal curve를 3차원적으로 도시한 것으로 이러한 현상을 잘 보여준다.  $\phi_1$ 과 T축이 이루는 면에서 20°C를 전후하여 턱을 이루는 현상을 볼 수 있다. 이것은 PaMS-7과 cyclohexane 2성분계에서의 임계온도가 19.4°C라는 것과 깊은 연관이 있는 것으로 생각되며 이것은 온도가 상승함에 따라 상용성이 증가했음을 뜻하는 것으로 해석되었다. 따라서 이러한 3성분계에서의 상분리 거동은 임계값에 크게 의존하는 것임을 알 수 있다.

### 고분자 용액의 상분리

Fig. 6은 40°, 30°, 20°C에서 측정한 binodal curve를 나타낸 그림이다. 온도가 상승함에 따라 안정한 영역이 넓어짐을 관찰할 수 있는데, 이는 서로 비상용성인 PaMS과 PIP의 반발 상호 작용이 온도가 증가함에 따라 완화 된다는 것으로 해석할 수 있다.

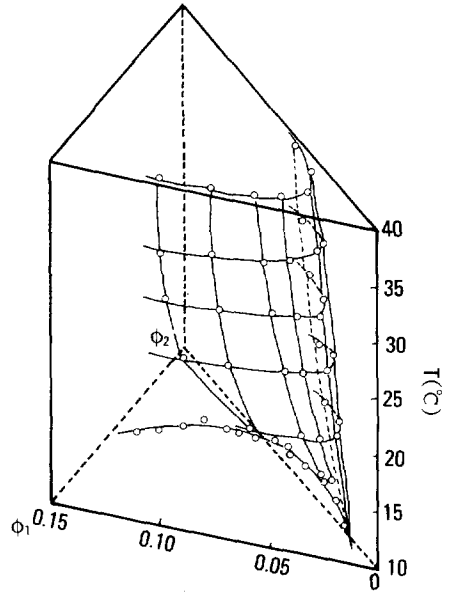


Fig. 5. Three dimensional representation of the binodal surface for the PaMS+PIP+CH ternary system.

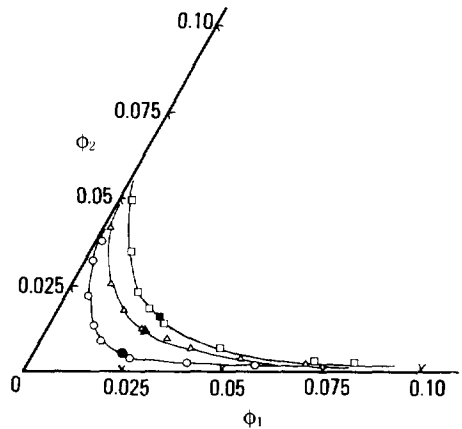


Fig. 6. Binodals for the PaMS+PIP+CH ternary system. ( $\square$ ), 40°C ; ( $\Delta$ ), 30°C ; ( $\circ$ ), 20°C ; ( $\blacksquare$ ), ( $\blacktriangle$ ), ( $\bullet$ ) ; critical points.

또한 binodal curve가 2성분계인 PIP+cyclohexane 계로 curve가 치우쳐져 있음을 알 수 있다. 이는 고분자와 용매와의 친화력의 차이 때문인 것으로 해석되었다.

이와 유사한 결과가 Tong 등<sup>23, 24</sup>의 polystyrene +

polyisoprene + cyclohexane계에서도 나타남바 있다.

**Interaction parameter  $\chi_{12}^t$**

3성분계 용액에서 chemical potential은 binodal일 때 0이된다. 그러므로 본 연구에서의 binodal data를 다음 식에 대입하여  $\chi$ 를 산출할 수 있었다.

$$\mu_0 - \mu_0^0 = RT[\ln(1 - \phi) + (1 - P_n^{-1})\phi + \chi(\phi_1, \phi_2, T, p)\phi^2]$$

여기서  $\mu_0^0$ 는 표준상태에서 용매의 chemical potential, R은 기체상수, T는 절대 온도, p는 압력,  $P_n$ 은 고분자 혼합물의 number-average relative chain length이며 다음과 같이 정의된다.

$$P_n^{-1} = \xi_1 P_1^{-1} + \xi_2 P_2^{-1}$$

$P_i$ 는 각 고분자와 용매와의 relative chain length이며  $\bar{M}_w v_i / M_0 v_0$ 로 표현된다.

한편 고분자 1 + 고분자 2 + 용매로 이루어진 3성분계에서의  $\chi$ 는 다음과 같이 표현될 수 있다.<sup>25</sup>

$$\chi = \xi_1^2 \chi_{11}^b(\phi_1) + \xi_2^2 \chi_{22}^b(\phi_2) + 2\xi_1 \xi_2 \chi_{12}^t(\phi_1, \phi_2)$$

여기서  $\chi_{11}^b(\phi_1)$ 는 Lee 등<sup>26</sup>의 결과를 이용하였고,  $\chi_{22}^b(\phi_2)$ 는 Tong 등<sup>23</sup>의 결과를 이용하였다. 즉

$$\chi_{11}^b(\phi_1) = 0.377 + 37.79/T + (-0.567 + 270.13/T)\phi_1$$

$$\chi_{22}^b(\phi_2) = 0.343 + (-0.293 + 226.7/T)\phi_2 + 0.17[1 - (1 + 47\phi_2)\exp(-47\phi_2)]/(47\phi_2)^2$$

이러한 data 및 2성분계에서의  $\chi$  함수값들을 이용하여 PaMS + PIP + cyclohexane 3성분계 용액에서 PaMS과 PIP간의 interaction parameter  $\chi_{12}^t$ 를 다음과 같이 산출하였다.

$$\chi_{12}^t = k_1 + (k_2 \xi_1 + k_3 \xi_2)$$

$$k_1 = 52.1$$

$$k_2 = 736.6 - 110534.4/T$$

$$k_3 = -1149.98 - 28553.5/T$$

이 값들은 2성분계에서의  $\chi$  함수 값에 영향을 많이

받고, 분자량이 한정된 상태(PaMS : 75600 g/mol, PIP : 73000 g/mol)에서의 값이긴 하지만, 이러한 system에서는 처음 시도되는 값으로 의의가 있다고 할 수 있다.

**결 론**

서로 상용성이 좋지않은 poly( $\alpha$ -methylstyrene)과 cis-polyisoprene, 그리고 cyclohexane으로된 3성분계의 상분리에 대한 연구결과는 다음과 같다.

1. 상분리의 주된 이유는 용매와의 친화력 차이와 고분자간의 반발 상호작용의 영향이나, 그 영향들이 critical point에 상당히 의존한다는 사실을 알 수 있었다.

2. 서로 incompatible한 poly( $\alpha$ -methylstyrene)과 cis-polyisoprene의 반발상호작용이 온도가 증가함에 따라 완화된다는 것을 알 수 있었다.

3. Poly( $\alpha$ -methylstyrene) + cis-polyisoprene + cyclohexane의 3성분계 용액에서 poly( $\alpha$ -methylstyrene)과 cis-polyisoprene간의 interaction parameter  $\chi_{12}^t$ 를 산출하여 다음과 같은 실험식을 얻었다.

$$\chi_{12}^t = 52.1 + (736.6 - 110534.4/T)\xi_1 - (1149.98 + 28553.5/T)\xi_2$$

**참 고 문 헌**

1. P. J. Flory, *J. Chem. Phys.*, **9**, 660 (1941).
2. P. J. Flory, *J. Chem. Phys.*, **10**, 51 (1942).
3. M. L. Huggins, *J. Chem. Phys.*, **9**, 440 (1941).
4. P. J. Flory, *J. Chem. Phys.*, **12**, 425 (1944).
5. B. H. Zimm, *J. Chem. Phys.*, **14**, 164 (1946).
6. A. R. Shultz and P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 4760 (1952).
7. W. H. Stockmayer, *Macromol. Chem.*, **35**, 54 (1960).
8. V. Narasimhan, D. R. Lloyd, and C. M. Burn, *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, 749 (1979).

9. V. Narasimhan, R. Y. M. Huang, and C. M. Burn, *J. Polym. Sci. Polym., Phys. Ed.*, **21**, 1993 (1983).
10. A. Robard, D. Patterson, and G. Delmas, *Macromolecules*, **10**, 706 (1977).
11. A. Robard and D. Patterson, *Macromolecules*, **10**, 1021 (1977).
12. M. Kurata, "Thermodynamics of Polymer Solutions ; Translated from the Japanese by H. Fujita", Harwood Academic Publishers, 1982.
13. M. L. Huggins, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 2716 (1942).
14. E. O. Kraemer, *Ind. Eng. Chem.*, **30**, 1200 (1938).
15. A. J. Rosenthal and B. B. White, *J. Polym. Sci.*, **14**, 159 (1954).
16. W. R. Krigbaum and F. T. Wall, *J. Polym. Sci.*, **16**, 177 (1955).
17. I. Noda, M. Kurata, T. Fujimoto, and M. Nagasawa, *Macromolecules*, **3**, 787 (1979).
18. B. L. Johnson and J. Smith, "Light Scattering from *Polymer Solutions*", Chapter 2, M. B. Huglin Ed., Academic Press, London, 1972.
19. I. Noda, *Macromolecules*, **10**, 618 (1979).
20. L. A. Wood and G. M. Martin, *J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. A*, **68**, 259 (1964).
21. R. Koningsveld, L. A. Kleintjens and A. R. Schultz, *J. Polym. Sci. ; A-2*, **8**, 1261 (1970).
22. R. Koningsveld and L. A. Kleintjens, *Macromolecules*, **4**, 637 (1971).
23. Z. Tong, Y. Einaga, H. Miyashita, and H. Fujita, *Macromolecules*, **20**, 1888 (1987).
24. Z. Tong, T. Einaga, H. Miyashita, and H. Fujita, *Macromolecules*, **22**, 450 (1989).
25. Y. Einaga and Z. Tong, *Macromolecules*, **20**, 2027 (1987).
26. K. D. Lee and D. C. Lee, *Polymer(Korea)*, **15**, 274 (1991).